

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL DE
HUAMANGA**

ESCUELA DE POSGRADO

**UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y METALURGIA**



TESIS DE MAESTRÍA

**“DEPURACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS UTILIZADAS
EN TEÑIDO TEXTIL ARTESANAL MEDIANTE EL PROCESO
FOTO-FENTON SOLAR EN AYACUCHO”**

PRESENTADO POR: ABEL GILMER GUTIÉRREZ CUBA

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

AYACUCHO – PERU

2021

DEDICATORIA

A mi madre, hermanos y esposa que hacen posible
experimentar este mundo holográfico
para alcanzar la maestría.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CAREC (Comité de Administración de los Recursos para Capacitación-sub sector hidrocarburos), por el apoyo económico que ha hecho posible los estudios de la maestría en Ingeniería Ambiental.

Agradezco a mi Alma Mater Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga que me forjó.

Agradecimiento muy especial a mi hermano César, por su asesoría.

Gracias al Dr. Raúl Véliz Flores, por haber aceptado la asesoría del presente trabajo.

RESUMEN

En la presente investigación se ha estudiado la degradación de 15 L de solución sintética tricromática, con DQO de 1574 g/L, por el método foto-Fenton. La solución sintética tricromática contenía los tres colores básicos (Erionyl® Rojo A-3G: 0,492 g/L; Lanaset® Amarillo 4GN: 0,099 g/L; Lanaset® Marino R: 0,009 g/L) y dos auxiliares (Albaflow: 0,15 g/L y albegal: 0,30 g/L). Se utilizó un reactor solar fotoquímico de aproximadamente 8 L de capacidad conformado por ocho tubos de vidrio borosilicato (1,5 m de longitud, 32 mm de diámetro exterior, 28 mm de diámetro interior) y colectores semicilíndricos para cada tubo, durante 4 horas diarias, en días soleados. La variable dependiente o de respuesta fue el contenido de DQO en el agua sintética tratada. Las variables independientes fueron pH (2, 3 y 4), relación de reactivos Fenton (8,75; 17,5 y 26,25) y flujo volumétrico (1, 2 y 3 L/min). Se aplicó un diseño experimental de cribado definitivo de tres niveles y metodología de superficie de respuesta para optimizar las variables experimentales. Un polinomio de segundo orden ha sido hallado para hacer previsiones estadísticas en una región pequeña de la superficie de respuesta. Se encontró DQO óptimo de 0,35 mg O₂/L utilizando la herramienta perfilador de predicción de SAS JMP v11 para pH=2,54; relación de reactivos Fenton = 8,75 y flujo volumétrico = 1 L/min.

Palabras clave: Método Foto químico. Diseño experimental de cribado definitivo.

Demanda Química de Oxígeno. Agua residual textil.

ABSTRACT

In the present investigation, the degradation of 15 L of trichromatic synthetic solution, with COD of 1574g / L, was studied by the Photo-Fenton method. The trichromatic synthetic solution contained the three basic colors (Erionyl® Red A-3G: 0,492 g / L; Lanaset® Yellow 4GN: 0,099 g / L; Lanaset® Marino R: 0,009 g / L) and two auxiliaries (Albaflow: 0,15 g / L and albegal: 0,30 g / L). A photochemical solar reactor of approximately 8 L capacity consisting of eight borosilicate glass tubes (1,5 m long, 32 mm outer diameter, 28 mm inner diameter) and semi-cylindrical collectors was used for each tube, for 4 hours daily, on sunny days. The dependent or response variable was the COD content in the treated synthetic water. The independent variables were pH (2, 3 and 4), Fenton Reagent Ratio (8,75; 17,5 and 26,25) and Volume Flow (1, 2 and 3 L / min). A definitive three-level screening design and response surface methodology were applied to optimize the experimental variables. A second-order polynomial has been found to make statistical predictions over a small region of the response surface. An optimal COD of 0,35 mg O₂ / L was found using the SAS JMP v11 Prediction Profiler tool for pH = 2,54; Fenton Reagent Ratio = 8,75 and Volumetric Flow = 1 L / min.

Key words: Chemical photo method. Definitive screening experimental design. Chemical Oxygen Demand. Textile waste water.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE ANEXOS	xiii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	3
1.2.1. Problema principal	4
1.2.2. Problemas secundarios	4
1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.3.1. Objetivo general	4
1.3.2. Objetivos específicos	4
1.4. HIPÓTESIS E IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES	5
1.4.1. Hipótesis general	5
1.4.2. Hipótesis específicas	5
1.4.3. Variables	5
Variable independiente	5
Variable dependiente	6
1.5. IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	6
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO	
2.1. ANTECEDENTES	8
2.2. PROCESO DE TEÑIDO	12
2.2.1 Preparación	13
2.2.2 Teñido	13

2.2.3 Acabado	14
2.3. AGUAS RESIDUALES TEXTILES	14
2.4. COLORANTES TEXTILES	16
2.4.1 Clasificación de colorantes textiles	18
2.4.2 Colorantes utilizados	21
2.5. RADIACIÓN SOLAR	25
2.6. COLECTORES PARABÓLICOS	31
2.6.1. Colectores solares	31
2.6.2. Geometría de colectores semicilíndricos	31
2.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA's)	34
2.8. PROCESO FOTO FENTON SOLAR	36
2.8.1. Fotocatálisis Homogénea	39
2.8.2. Mecanismo de la Catálisis Homogénea	40
2.8.3. Parámetros que influyen en el proceso Foto Fenton	51
2.9. DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE)	57
2.9.1 Modelos de proceso para el DOE	58
2.9.2 Optimización de un proceso	60
2.10 METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)	61
2.10.1 Selección de variables independientes	62
2.10.2 Elección del diseño experimental	63
2.10.3 Diseño de cribado definitivo	64
2.11 TRATAMIENTO MATEMÁTICO-ESTADÍSTICO DE DATOS	68
2.11.1 Evaluación del modelo	68
2.11.2 Determinación de las condiciones óptimas	72
2.12 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	75

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS	77
3.1.1 Materiales	77
3.1.2 Equipos	77
3.1.3 Reactivos	79

3.2.	PARTE EXPERIMENTAL	80
3.3.	REGISTRO DE DATOS DE RADIACIÓN SOLAR	80
3.4.	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR FOTOQUÍMICO SOLAR	80
	3.4.1 Diseño del reactor fotoquímico solar	80
	3.4.2 Construcción del reactor fotoquímico solar	81
3.5.	PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN SINTÉTICA	82
3.6	PREPARACIÓN DE REACTIVO FENTON	84
3.7	FACTORES Y VARIABLE DE RESPUESTA	86
	3.7.1 pH	86
	3.7.2 Relación de reactivos Fenton	86
	3.7.3 Flujo Volumétrico	86
3.8	DISEÑO EXPERIMENTAL	86
3.9	CORRIDAS EXPERIMENTALES	87
3.10	DETERMINACIÓN DE DQO	88
	3.10.1 Curva de calibración	88
	3.10.2 Determinación de DQO	89
CAPÍTULO IV		
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
	CONCLUSIONES	102
	RECOMENDACIONES	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	106
ANEXOS		

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Estructura molecular del colorante Lanaset Amarillo 4GN	22
FIGURA 2: Estructura química de Erionyl	23
FIGURA 3: Estructura química de Acid Blue 225 y Acid Blue 317	24
FIGURA 4: Espectro Solar	26
FIGURA 5: componentes de la radiación solar terrestre	27
FIGURA 6: Distribución horaria de la irradiancia solar en un día sin nubes	28
FIGURA 7: Piranómetro de primera clase SR11	30
FIGURA 8: Mapa de radiación Solar Mundial	30
FIGURA 9: Longitud del colector semicilíndrico (l) y longitud del arco (s)	31
FIGURA 10: Diámetro de apertura (d) y altura (h) del colector solar Semicilíndrico	32
FIGURA 11: Definición de Plano de Curvatura	33
FIGURA 12: Formación de líneas a través de un semicilindro	33
FIGURA 13: Circuito de detoxificación de aguas residuales. Almería	38
FIGURA 14: Especiación de Fe(II) en agua como una función del pH Para una fuerza iónica 1M	43
FIGURA 15: Especiación de especies Fe(III) como función del pH en agua a 1×10^{-3} M, fuerza iónica 0,1 M y 25 °C	44
FIGURA 16: Mecanismo de degradación de Fármaco Paracetamol por radicales hidroxilo	49

FIGURA 17: Mecanismo de degradación de colorante Amarillo ácido	42	50
FIGURA 18: Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L a 20 °C		53
FIGURA 19: La “caja negra” de un modelo esquemático de proceso		59
FIGURA 20: Algunos perfiles de superficie de respuesta generados desde un modelo cuadrático en la optimización de dos variables		74
FIGURA 21: Colector solar fotoquímico en funcionamiento		82
FIGURA 22: Fibra textil lana		84
FIGURA 23: Fibra textil lana teñida		84
FIGURA 24: Solución sintética		84
FIGURA 25: Curva de calibración de solución patrón de biftalato de potasio		89
FIGURA 26: A la izquierda, la solución sintética sin tratamiento, a la Derecha, la solución sintética luego del tratamiento		91
FIGURA 27: Reactor fotoquímico tratando la solución sintética		92
FIGURA 28: DQO experimentales y previstas mediante software estadístico		93
FIGURA 29: Expresión de predicción para DQO		94
FIGURA 30: Coeficiente de determinación y análisis de varianza		95
FIGURA 31: DQO observados frente a previstos		96
FIGURA 32: Gráfica de residuales de DQO y previstos DQO		96
FIGURA 33: Prueba de efectos del modelo		97
FIGURA 34: Gráfico de contorno de pH vs Relación de Reactivos Fenton		98
FIGURA 35: Gráfico de superficie de respuesta de pH vs Relación de Reactivos Fenton		98
FIGURA 36: Gráfico de contorno de pH vs Flujo Volumétrico		99

FIGURA 37: Gráfico de superficie de respuesta de pH vs Flujo Volumétrico	99
FIGURA 38: Escenarios del perfilador de predicción	101

LISTA DE TABLAS

	Página
TABLA 1: Clasificación de colorantes según la constitución química y el uso	18
TABLA 2: Proporción de colorantes de Lanaset Marino R	23
TABLA 3: Poder de oxidación de especies oxidantes seleccionadas	34
TABLA 4: Compuestos oxidables por Radicales Hidroxilo	35
TABLA 5: Procesos de Oxidación Avanzada más utilizados	36
TABLA 6: Estructura general del diseño de cribado definitivo para m Factores	65
TABLA 7: Diseño experimental definitivo a tres niveles para seis factores con una variable de respuesta (y_i)	66
TABLA 8: Análisis de varianza para el modelo matemático ajustado a datos experimentales empleando regresión múltiple	70
TABLA 9: Formulación de la solución sintética	83
TABLA 10: Características Físicoquímicas de la solución sintética	84
TABLA 11: Diseño experimental para 3 factores ($m=3$), con orden de Ejecución de izquierda a derecha	87
TABLA 12: Absorción de soluciones patrón de biftalato de potasio	88
TABLA 13: Importancia de las fuentes de variación	97

LISTA DE ANEXOS

	Página
TABLA 14: Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de Aguas Residuales No Domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario	112
FIGURA 39: Variables de un proceso	113
FIGURA 40: Procedimiento para análisis DOE	114
TABLA 15: Número de pruebas requeridas para un diseño factorial completo 2^k	115
FIGURA 41: Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3	115
TABLA 16: Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, Mostrando el orden de pruebas experimentales	116
FIGURA 42: Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3	116
TABLA 17: Estructura de Diseño General para m factores	117
TABLA 18: Diseño para 4 factores (m=4)	117
TABLA 19: Diseño para 5 factores (m=5)	118
FIGURA 43: Radiación solar promedio mes de enero 2017	119
FIGURA 44: Radiación solar promedio mes de febrero 2017	119
FIGURA 45: Radiación solar promedio mes de marzo 2017	120
FIGURA 46: Radiación solar promedio mes de abril 2017	120
FIGURA 47: Radiación solar promedio mes de mayo 2017	121
FIGURA 48: Radiación solar promedio mes de junio 2017	121

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La actividad económica en el Perú, especialmente en el área textil, en el lavado y teñido de prendas, está en un crecimiento permanente; como consecuencia del aumento de la demanda generada por los acuerdos comerciales firmados con la Unión Europea, EE.UU., China, Corea del Sur, Japón, Canadá, México, Singapur, Tailandia y otros países. Actualmente el país tiene firmados veintiún tratados de libre comercio, seis tratados por entrar en vigencia y en negociación, que han traído un aumento espectacular en cuanto a mercados disponibles para nuestras exportaciones. Así, mientras en el año 2005 las exportaciones llegaron a US\$ 17 mil millones, el año 2018 sumó US\$ 51 mil millones (MINCETUR, s.f.).

La contaminación de las aguas residuales por tintes no fijados es un problema ambiental grave, no solo debido al peligro potencial que representa para la salud humana, sino también por el cambio de color muy notorio. En la tintura ordinaria se logra una fijación de 90% del tinte, pero en la estampación con tintes reactivos es habitual alcanzar un valor de solo 60% o menos. Esto significa que más de la tercera parte de los tintes reactivos entran en las aguas residuales cuando se lava el tejido una vez teñido

(Ivester y Neefus, 2005).

Estas aguas residuales llegan a ser un problema que puede igualar o superar a las aguas negras domésticas. El teñido en general, tiene altos consumos de agua, ya que gran parte del proceso productivo es vía húmeda, el agua residual generado presenta características particulares como: almidones, dextrinas, gomas, ácidos grasos, jabones, detergentes, hidróxido de sodio, cloruros, colorantes, pigmentos, etc., con un pH que puede variar de 5 a 10 y con un predominio en el color del colorante usado.

La contaminación en el proceso de teñido se debe al uso de colorantes y a los auxiliares de teñido que constituyen una parte integral de los procesos de teñido (por ejemplo, los siguientes agentes: hidrotrópicos y solubilizantes del color, protectores por la reducción por calor, humectantes, dispersantes y coloides, complejos, anti-espumantes, sequestradores, niveladores o igualadores) mejorando las propiedades de los productos terminados y la calidad de la tinción, la suavidad y resistencia a la luz, al lavado. Además, los colorantes y auxiliares químicos utilizados son mejorados para ser más resistentes a las condiciones ambientales para mejor performance. Como resultado son difíciles de ser removidos desde las aguas residuales generados en el proceso de teñido.

Las aguas residuales textiles tienen alta demanda química de oxígeno, color fuerte, gran cantidad de sólidos suspendidos, pH variable, contenido de sales y alta temperatura. Por ello los tratamientos son ineficientes debido a estas características de variabilidad. Es por estas características que se propone en esta tesis un método fotoquímico como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales de teñido artesanal cuyos componentes orgánicos no son fácilmente biodegradables y por ello requerirían pre tratamientos físicos y fisicoquímicos de

alto costo.

Existen diversos métodos para tratar estos efluentes líquidos como son los procesos de precipitación por coagulación, tratamiento electroquímico, adsorción en lechos de carbón activado, procesos de oxidación química, procesos de oxidación fotoquímica en fase homogénea, procesos de oxidación fotoquímica en fase heterogénea, etc. Todas estas soluciones presentan ventajas y desventajas entre sí; sin embargo, los procesos de foto degradación solar poseen características únicas que pueden considerarse ventajas comparativas como presentar una oxidación alta de sustancias orgánicas, ser efectivos en sustancias no biodegradables, uso de la radiación UV y visible como fuente de energía (muy abundante en nuestra zona), además de no generar residuos que posteriormente deban ser desechados.

Es fundamental en el proceso de tratamiento de aguas residuales que contengan sustancias orgánicas provenientes del teñido, agroquímica, etc., el diseño de un reactor solar que permita captar en lo posible la mayor cantidad de la radiación UV y Visible.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Como consecuencia de los tratados de libre comercio y el incremento de las exportaciones del país, la artesanía textil en Ayacucho es una actividad productiva en crecimiento, que beneficia económicamente a muchas familias, sin embargo, los colorantes sintéticos e insumos que se utilizan en el proceso de teñido de la lana provocan descargas de agua residual con contenido de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos que son desechados sin ningún tratamiento previo al alcantarillado. Esto ha motivado el presente trabajo, para degradar los componentes tóxicos de las aguas residuales mediante proceso foto Fenton,

aprovechando la energía solar que disponemos en gran parte del año en la ciudad de Ayacucho y conservar el ambiente.

1.2.1 Problema principal

¿Cómo depurar la solución sintética utilizada en teñido textil artesanal mediante el proceso Foto-Fenton Solar en Ayacucho?

1.2.2 Problemas secundarios

- a. ¿Cuáles son las características principales de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal en Ayacucho?
- b. ¿Cuál es el diseño y construcción de un reactor solar para la oxidación de la solución sintética utilizada en teñido textil artesanal en Ayacucho?
- c. ¿Cuál es el modelo matemático que permita predecir el comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) de la solución sintética utilizada en teñido textil artesanal mediante el método Foto- Fenton Solar en Ayacucho?
- d. ¿Cuáles son las variables óptimas en la depuración de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal con el método foto-Fenton solar en Ayacucho?

1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1 Objetivo general

Depurar soluciones sintéticas utilizadas en teñido artesanal textil mediante el proceso Foto-Fenton Solar en Ayacucho.

1.3.2 Objetivos específicos

- a. Caracterizar la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal en Ayacucho.
- b. Diseñar y construir un reactor solar para la oxidación de la solución sintética

utilizada en teñido textil artesanal en Ayacucho.

- c. Determinar el modelo matemático que permita predecir el comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) de la solución sintética utilizada en teñido textil artesanal mediante el método Foto- Fenton Solar en Ayacucho.
- d. Optimizar las variables en la depuración de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal con el método foto-Fenton solar en Ayacucho.

1.4 HIPÓTESIS E IDENTIFICACIÓN DE LAS VARIABLES

1.4.1 Hipótesis general

La aplicación del proceso foto-Fenton solar permite la depuración de la solución sintética utilizada en teñido artesanal textil mediante el proceso Foto-Fenton Solar en Ayacucho.

1.4.2 Hipótesis específicas

- a. La caracterización de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal en Ayacucho contribuye a determinar el grado de depuración.
- b. El diseño y construcción de un reactor solar promueve la oxidación de la solución sintética utilizada en teñido textil artesanal en Ayacucho.
- c. El modelo matemático permite predecir el comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal mediante el método Foto- Fenton Solar en Ayacucho.
- d. La optimización de variables influye en la depuración de la solución sintética utilizada en el teñido textil artesanal con el método foto-Fenton solar en Ayacucho.

1.4.3 Variables

VARIABLE INDEPENDIENTE:

(X): Proceso foto-Fenton solar

Indicadores:

X₁: pH

X₂: Relación de Reactivos Fenton: H₂O₂/Fe⁺²

X₃: Flujo Volumétrico (L/min)

VARIABLE DEPENDIENTE

(Y): Carga orgánica persistente de la solución sintética utilizada en teñido

Indicadores:

Y: DQO (mg O₂/L): Concentración de la carga orgánica persistente

1.5 IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN

En la actualidad es necesario promover sistemas de producción más limpia, que consiste en la aplicación de una estrategia ambiental integrada a los procesos, con el fin de minimizar los efectos negativos en los sistemas acuosos debido a la alta carga de contaminantes que se genera en los procesos productivos y que tienen alta toxicidad, generando problemas de salud y ambientales.

Actualmente se encuentran registrados en el MICTI (Ministerio de Industria Comercio Turismo e Integración), 250 artesanos que se dedican a la actividad textil en las ciudades de Ayacucho y Huanta. En el proceso de teñido de la lana generalmente utilizan colorantes sintéticos y auxiliares químicos provistos por la empresa "Química Suiza". Los colorantes naturales tienen el inconveniente de no ser durables, implica mayor tiempo de teñido y mayores costos. Sus efluentes son directamente descargados al suelo o en la red de alcantarillado.

La Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNASS), informó:

Las empresas que descarguen a la red de alcantarillado factores

contaminantes cuya concentración de descargas superen los Valores Máximos Permisibles (VMA) pagarían hasta 20 veces más del valor actual de su facturación por alcantarillado.

Esta decisión del regulador es en cumplimiento del D.S. 001-2015-VIVIENDA que aprueba los VMA de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado. El D.S. en mención establece que los usuarios que superen ciertos parámetros (demanda bioquímica de oxígeno, demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos totales, aceites y grasas, aguas residuales ácidas, metales pesados) deberán pagar por dicho exceso y que la SUNASS deberá establecer el pago adicional. El Consejo Directivo de la SUNASS aprobará normas complementarias referidas al procedimiento de reclamos, supervisión y fiscalización sobre la materia.

La presente investigación trata de solucionar los problemas ambientales en el rubro de aguas residuales generadas en el teñido artesanal.

Al final del estudio, se logrará tener un proceso adecuado de degradación de compuestos orgánicos persistentes y las condiciones de operación adecuadas.

Con el desarrollo del proceso y su implementación posterior se beneficiará en general a los ecosistemas de la zona de influencia, asimismo otros ecosistemas que se verían afectados como consecuencia de los flujos de agua (ríos, riachuelos, canales de regadío, sistema de alcantarillado y otros), pues antes de que estos efluentes entren en contacto con los cuerpos de agua, serán degradados previamente por el tratamiento que se desarrollará en este trabajo.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES

- a. Gilpavas et al. (2018) evaluaron un proceso de electro-Fenton fotoeléctrico (SPEF) con energía solar como una alternativa para la degradación efectiva de una muestra de aguas residuales de textiles industriales. Los experimentos lo llevaron a cabo en un reactor de células por lotes a escala de laboratorio, utilizando electrodos de diamante (ánodo) y titanio (cátodo) dopados con boro en configuración monopolar. El efecto de los principales parámetros operativos (pH, densidad de corriente (j), conductividad (σ), concentración de Fe^{2+} y área del ánodo a volumen de efluente (razón(A/V)) en la eliminación de DQO y el consumo de energía lo estudiaron mediante diseño experimental Box-Behnken. El proceso SPEF lo optimizaron utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta. En condiciones operativas óptimas (pH = 4, $j = 40 \text{ mA/cm}^2$, $\sigma = 5768 \text{ }\mu\text{S/cm}$ y $\text{Fe}^{2+} = 0,3 \text{ mM}$), lograron la decoloración total, el proceso fue impulsado por energía solar, reducción de DQO del 83% y mineralización de TOC del 70%, después de 15 minutos de electrólisis. El proceso produjo un efluente altamente oxidado (AOS = 2,24) y biocompatible ($\text{DBO5/DQO} > 0,4$).

Además, se determinaron el área de la superficie efectiva más adecuada de los electrodos (relación A/V) (3,75/m). También realizaron el análisis de los costos operacionales. Demostraron que el proceso SPEF es una alternativa eficiente para el tratamiento de efluentes de aguas residuales industriales, lo que permite lograr los límites permisibles de descarga colombiana.

b. Simion et al. (2015) utilizaron uno de los tratamientos de aguas residuales más eficientes y avanzados, la reacción de Fenton y su versión asistida por foto. El peróxido de hidrógeno fue el oxidante; a pesar de su costo relativamente alto, su alta actividad en la oxidación de una gran variedad de contaminantes orgánicos persistentes en presencia de iones Fe^{3+} como catalizador. La oxidación de Fenton y de foto-Fenton lo realizaron utilizando un colorante sintético, la rodamina 6G de tipo xanteno. Determinaron los parámetros operativos óptimos (el valor de pH, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración de catalizador de hierro). La degradación oxidativa de la rodamina 6G por la reacción de Fenton fue más efectiva cuando combinaron con la radiación UV. Los valores óptimos que encontraron para la degradación total del color y la mineralización del colorante fueron los siguientes: 16 ppm de Fe^{3+} , 100 ppm de H_2O_2 y pH de 4,5.

c. Bouchareb et al. (2014) lograron la decoloración fotocatalítica de C.I. El azul básico (BB41) en suspensiones de catalizador acuoso de dióxido de titanio (TiO_2), en un fotorreactor solar prototipo de escala semipiloto equipado con colectores parabólicos compuestos (CPC). Los experimentos en el reactor solar lo realizaron con y sin colectores. Aplicaron la metodología de superficie de respuesta (RSM) para evaluar los efectos individuales e interactivos de los cuatro parámetros independientes principales (concentración de colorante

inicial, concentración de TiO₂, caudal y pH inicial) en la eficiencia de la decoloración, utilizaron el diseño compuesto central (CCD) para la optimización de Proceso UV / TiO₂. La presencia de los colectores aumentó la tasa de decoloración del 50% para una concentración inicial de tinte de 40 mg/L y después de 80 kJ/L de energía visible acumulada. Los valores que pronosticaron de la eficiencia de decoloración según RSM estuvieron en estrecha concordancia con los valores experimentales ($R^2 = 0,9626$, $\text{Adj-}R^2 = 0,9252$). Encontraron que la máxima eficiencia de decoloración lo lograron en las condiciones óptimas de concentración de catalizador 0,577 g/L, concentración inicial de colorante 17,933 mg/L, tasa de flujo 1446,8 L/h y pH inicial 4,6 para 60 kJ/L de energía VIS acumulada. Así mismo optimizaron la decoloración fotocatalítica de un tinte textil, C.I. Basic Blue 41, en un prototipo tubular de fotorreactor solar.

- d. Eslami et al. (2013) estudiaron los procesos electroquímicos de Fenton (EF) y químicos de Fenton (CF) y compararon para el tratamiento de aguas residuales textiles reales. Investigaron los efectos de la corriente eléctrica, el ion ferroso, la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo de reacción en las eficiencias de eliminación de DQO y color. Todos los experimentos lo llevaron a cabo a pH =3. Los procesos EF y CF fueron en su mayoría eficientes en una concentración de peróxido de hidrógeno de 1978 mg/L (H₂O₂: DQO ~ 1.1). Las eficiencias de eliminación de DQO y color más altas fueron 70,6% y 72,9% respectivamente, que lo obtuvieron mediante el proceso EF en una corriente eléctrica de 350 mA, 1978 mg/L de peróxido de hidrógeno y 60 minutos de tiempo de reacción. Los costos operativos de los procesos de EF y CF fueron de 17,56 y 8,6 US \$ por kilogramo de la DQO eliminada, respectivamente. Se concluyó que el proceso electroquímico de Fenton era más eficiente que el

proceso químico de Fenton en la degradación de las aguas residuales textiles, aunque el proceso de EF impuso mayores costos operativos que la CF; disminuyó dramáticamente el tiempo de reacción para obtener la mayor eficiencia de degradación.

- e. Ganesan y Thanasekaran (2011) estudiaron la decoloración de las aguas residuales de teñido de textiles reales mediante el proceso foto-Fenton solar modificado (chatarra de acero/H₂O₂) bajo irradiación con luz solar. Realizaron experimentos por lotes para determinar las condiciones operativas óptimas. Las dosis óptimas de H₂O₂ y desperdicios de acero fueron de 15 mL/L y 1 g/L, respectivamente a pH 3. Obtuvieron una eliminación de color del 89% en condiciones óptimas, demostrando que el proceso de foto-Fenton solar modificado demostró ser eficiente para la decoloración de las aguas residuales de teñido de textiles reales. Propusieron un mecanismo simplificado de producción de radicales hidroxilo en presencia de chatarra de acero como catalizador. El análisis morfológico y el mapeo de la composición elemental de la chatarra de acero utilizada como catalizador lo determinaron mediante microscopía electrónica de barrido.

- f. Uribe et al. (2020) trataron efluentes de textiles con colorantes negros reactivos, Corafix Black SD (Black SD) y Corazol Black B 133% (Black 5), por el método de oxidación avanzada Fenton. Los efluentes fueron reales y simulados. Determinaron las proporciones óptimas de reactivo Fenton, con un tiempo de reacción de 90 minutos y pH óptimos de 3,70 y 3,88. Concluyeron que el tratamiento Fenton es viable para el tipo de colorantes negros usados.

- g. Gamarra y La Rosa-Toro (2014) decoloraron el anaranjado de metilo, colorante azoico, mediante el método Fenton. Lograron optimizar el tiempo de

decoloración variando la cantidad del colorante anaranjado de metilo, H_2O_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, encontraron que a 120 minutos de tratamiento lograron una reducción de DQO del 86,9%, para una proporción óptima de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,28.

- h.** Rosales (2017) determinó la eficiencia del proceso Fenton en la reducción de colorantes y carga orgánica en efluentes de industrias textiles a un pH de 2,6; 12,17 mL/L de H_2O_2 al 30%, 0,2 g/L de Fe y 24 horas de reposo del sistema a temperatura ambiente, tiempo de mezcla de 60 min, velocidad de mezcla de 300 rpm. Logró reducir un DQO inicial de 1390 mg/L a 470,5 mg/L.
- i.** Anaya (2019) realizó tratamiento de colorante reactivo Sunfix Yellow S4GL (RAS) mediante proceso de oxidación avanzada Fenton y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Los valores óptimos que encontró fueron $[\text{Fe}^{+2}] = 3,52 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=2,51$ y 2 lámparas UVC, obteniendo una decoloración del 100% en 30 min de exposición a la luz UV-C, para una concentración de 20 ppm de colorante reactivo Sunfix Yellow S4GL (RAS).
- j.** Alegre, Y. y Rosales, S. (2017) las pruebas la realizaron sobre efluente real y simulado. El efluente real de color rojo, con pH 3,75 y DQO 981,1 mg/L; el efluente simulado, con pH 3 y DQO de 1000 mg/L. Lograron una degradación de materia orgánica de 83,47% en el efluente simulado y de 47,80% en el efluente real. El efluente simulado lo prepararon con 0,02 g/L de colorante (anilina), 0,57 g/L de biftalato de potasio y HCl para alcanzar el pH de 3.

2.2. PROCESO DE TEÑIDO

Las técnicas de teñido no han variado con el tiempo. El agua es utilizada para la limpieza, el teñido y aplicar productos químicos auxiliares a las telas; así mismo en

el enjuague de las fibras o telas tratadas. Según Chequer et al. (2013), “el proceso de teñido consta de tres pasos: preparación, teñido y acabado”.

2.2.1 Preparación

Es el paso en el cual las impurezas no deseadas se eliminan de las telas antes de teñirlas. Esto se puede llevar a cabo limpiando con detergentes y sustancias alcalinas acuosas o aplicando enzimas.

2.2.2 Teñido

El teñido es la aplicación acuosa de color a los sustratos textiles, principalmente utilizando tintes orgánicos sintéticos y, con frecuencia, a temperaturas y presiones elevadas en algunos de los pasos. Es importante señalar que no existe un colorante que tiñe todas las fibras existentes y ninguna fibra que pueda teñirse con todos los tintes conocidos. Durante esta etapa, los tintes y los auxiliares se aplican al textil para obtener una profundidad de color uniforme con las propiedades de solidez del color adecuadas para el uso final del tejido. Este proceso incluye la difusión del colorante en la fase líquida seguida de la adsorción en la superficie exterior de las fibras, y finalmente la difusión y adsorción en la superficie interna de las fibras. Se utilizan diferentes tipos de colorantes y aditivos químicos para obtener estas propiedades, que se llevan a cabo durante el paso de acabado

Las fibras utilizadas en la industria textil pueden dividirse en dos grupos principales denominados fibras naturales y fibras sintéticas. Las fibras naturales se derivan del medio ambiente (plantas o animales), como la lana, el algodón, el lino, la seda, el yute, el cáñamo y el sisal, la mayoría de los cuales se basan en celulosa y proteínas. Por otro lado, las fibras sintéticas son polímeros orgánicos, en su mayoría derivados de fuentes de petróleo,

por ejemplo, poliéster, poliamida, rayón, acetato y acrílico.

El tinte puede fijarse a la fibra por varios mecanismos, generalmente en solución acuosa, y puede implicar principalmente cuatro tipos de interacción: interacciones iónicas, de Van Der Waals e hidrógeno, y enlaces covalentes.

El papel de los productos auxiliares es muy importante en el teñido de textiles con tintes dispersos. Estos compuestos muestran una solubilidad extremadamente baja en agua y se necesitan agentes dispersantes para mantener una dispersión fina y estable durante todo el proceso de teñido a las diferentes temperaturas (Chequer et al., 2013).

2.2.3 Acabado

En el acabado se aplica tratamientos con compuestos químicos que mejoran la calidad del tejido como la impermeabilización al agua, el ablandamiento, protección antiestática, resistencia al suelo, liberación de manchas y la protección fúngica, entre otros tratamientos.

2.3 AGUAS RESIDUALES TEXTILES

La industria textil consume grandes volúmenes de agua durante el proceso de fabricación. El agua que se emplea principalmente en las operaciones de teñido y acabado finalmente termina como agua residual caracterizada por alta temperatura, alta DQO, una gran cantidad de sólidos suspendidos y color intenso debido al uso extensivo de tintes sintéticos. La descarga directa de estos compuestos coloreados en el medio ambiente provoca una considerable contaminación no estética y graves factores de riesgo para la salud (Dogan y Turkdemir, 2012).

Los tintes terminan en los cuerpos de agua debido principalmente al uso del

tratamiento con lodos activados en las plantas de tratamiento de efluentes, que ha demostrado ser ineficaz para eliminar la toxicidad y coloración de algunos tipos de tintes. Además, la reducción de los colorantes azoicos por el hidrosulfito de sodio y las etapas sucesivas de cloración con ácido hipocloroso, pueden formar derivados de 2-benzotriazoles fenilbenzotriazol (PBTA) y aminas aromáticas altamente mutagénicas, a menudo más mutagénicas que el tinte original.

Por lo tanto, la liberación de efluentes textiles tratados inadecuadamente en el medio ambiente puede convertirse en una fuente importante de problemas para la salud humana y ambiental. La principal fuente de pérdida de colorante corresponde a la fijación incompleta de los colorantes durante la etapa de teñido de la fibra textil. Además del problema causado por la pérdida de tinte durante el proceso de teñido, en el contexto de la contaminación ambiental, la industria textil también se enfoca debido a los grandes volúmenes de agua utilizados por su parque industrial, lo que genera grandes volúmenes de efluentes. Estos efluentes son mezclas complejas de muchos contaminantes, que van desde los colores originales perdidos durante el proceso de teñido hasta los pesticidas y metales pesados asociados, y cuando no se tratan adecuadamente, pueden causar una contaminación grave de las fuentes de agua. Por lo tanto, los materiales que terminan en los cuerpos de agua son los efluentes que contienen una alta carga orgánica y una demanda bioquímica de oxígeno, bajas concentraciones de oxígeno disuelto, color fuerte y baja biodegradabilidad. Además de la contaminación visual, la contaminación de los cuerpos de agua con estos compuestos provoca cambios en los ciclos biológicos de la biota acuática, afectando particularmente los procesos de fotosíntesis y

oxigenación del cuerpo de agua, por ejemplo, impidiendo el paso de la luz solar a través del agua (Chequer et al., 2013).

Los procesos de oxidación avanzada (AOP), actualmente se consideran un posible método de tratamiento para la eliminación del color que se caracteriza por la producción del radical hidroxilo (OH^*) como un oxidante primario. Entre los diversos AOP, el uso de reactivo de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+}) es uno de los métodos más efectivos de oxidación de contaminantes orgánicos. Se ha encontrado que el reactivo de Fenton es eficaz en el tratamiento de diversos componentes de aguas residuales industriales que incluyen aminas aromáticas y una amplia variedad de colorantes, así como muchas otras sustancias, por ejemplo, pesticidas y surfactantes. Por lo tanto, el reactivo de Fenton se ha aplicado para tratar una variedad de desechos como los asociados con el tejido e Industrias químicas (Ganesan y Thanasekaran, 2011).

2.4. COLORANTES TEXTILES

Un colorante es una sustancia capaz de impartir su color a un sustrato dado, como pintura, papel o algodón, en el que está presente. No todos los colorantes son tintes. Un colorante debe ser soluble en el medio de aplicación, generalmente agua, en algún momento durante el proceso de coloración. También generalmente exhibirá cierta sustantividad para el material que se tiñe y se absorberá de la solución acuosa. Por otro lado, los pigmentos son colorantes compuestos de partículas que son insolubles en el medio de aplicación. No tienen sustantividad para el material. Como las partículas son demasiado grandes para penetrar en el sustrato, generalmente están presentes en la superficie del sustrato. Por lo tanto, el pigmento se elimina fácilmente a menos que se lo fije con un adhesivo.

Handbook of textile and industrial dyeing (2011), sobre el teñido textil:

En el teñido por agotamiento, el tinte, que es total o parcialmente soluble en el baño de teñido, es transportado a la superficie de la fibra por el movimiento del licor de teñido o por el movimiento del sustrato que se tiñe. El tinte se adsorbe sobre la superficie de la fibra e idealmente se difunde en toda la fibra. Según el tinte que se utilice, las interacciones entre el tinte y la fibra pueden ser químicas o físicas. El teñido por agotamiento generalmente se lleva a cabo usando soluciones diluidas de tintes, normalmente denominados teñidos en baño largo, y puede involucrar proporciones de baño a sustrato desde 8:1 hasta 30:1. Como se describió anteriormente, hay dos fases principales para agotar el teñido, la fase de adsorción y la fase de difusión. La mayoría de escape el teñido implica un gradiente de temperatura mediante el cual el teñido comienza a una temperatura bastante ambiente y la temperatura se incrementa lentamente hasta una temperatura final que depende de los tintes que se utilicen. Dependiendo de los tintes que se utilicen, durante la fase de difusión, se pueden realizar cambios en el pH del baño de tinte para facilitar la fijación covalente del tinte que se ha difundido en el sustrato.

Las recetas de teñido por agotamiento, incluidos los auxiliares junto con los tintes, se componen tradicionalmente por porcentaje en peso con respecto al peso del sustrato que se va a teñir. Los auxiliares se introducen primero en el baño de tintura y se les permite circular para permitir una concentración uniforme en todo el baño de tintura y en la superficie del sustrato. Luego, los tintes se introducen en el baño de tinte y se les permite circular nuevamente antes de que se eleve la temperatura para obtener una concentración

uniforme en todo el baño de tinte. Obtener concentraciones uniformes tanto de auxiliares como de colorantes es primordial ya que las concentraciones no uniformes en la superficie del sustrato puede provocar una absorción despareja del tinte. La velocidad La absorción (agotamiento) del colorante de los colorantes individuales puede variar y dependerá de sus propiedades químicas y físicas junto con el tipo y la construcción del sustrato que se va a teñir.

2.4.1 Clasificación de colorantes textiles

La siguiente tabla muestra la clasificación de los colorantes según la estructura química y el uso.

Tabla 1

Clasificación de colorantes según la constitución química y el uso

Clasificación química	Clasificación de uso o tintórea
Azoicos	Ácidos
Antraquinónicos	Básicos
Heterocíclicos	Dispersos
Indigoides	Directo
Derivados de ftalocianina	Reactivos
Polimetínicos	A la cuba
Estilbénicos	Sulfurosos
Sulfurosos	Azoicos sobre fibra
Trifenilmetánicos	Pigmentos

Nota. (Colindres, 2010)

Colorantes Ácidos

Colorantes no metalizados, son fácilmente disueltos en agua. “Son colorantes aniónicos, es decir, que portan carga negativa en solución acuosa. Son aplicados sobre nylon, lana, seda y fibras acrílicas modificadas” (Colindres, 2010), en el rango

de pH 3,0 - 7,0 (Handbook of textile and industrial dyeing, 2011).

Colorantes Básicos

“Se trata de colorantes catiónicos, solubles en agua; aplicables sobre papel, poliacrilonitrilo, poliamidas modificadas y poliésteres modificados” (Colindres, 2010).

“Los colorantes básicos son solubles en agua y producen cationes coloreados en solución; estos cationes son atraídos electrostáticamente a sustratos con una carga negativa” (Handbook of textile and industrial dyeing, 2011).

Colorantes Dispersos

Colindres (2010), sobre los colorantes dispersos:

Son colorantes no iónicos, insolubles en agua; que se aplican desde una suspensión acuosa fina en presencia de un agente dispersante sobre fibras hidrofóbicas. Las fibras hidrofóbicas luego absorben el tinte de la solución. Su principal uso hoy es para la coloración de poliésteres, el grupo más importante de fibras sintéticas y, en menor medida, sobre nylon, acetato de celulosa y fibras acrílicas.

Colorantes Directos

“Son colorantes aniónicos, solubles en agua; que tienen sustantividad hacia la celulosa en presencia de electrolitos. Su uso principal es el teñido de algodón y fibras de celulosa regenerada” (Colindres, 2010).

Handbook of textile and industrial dyeing (2011), sobre colorantes directos:

Los colorantes directos se clasifican según muchos parámetros, como el cromóforo, las propiedades de solidez o las características de aplicación. Los

principales tipos cromóforos son los siguientes: azo, estilbena, ftalocianina, dioxazina y otras clases químicas más pequeñas como formazán, antraquinona, quinolina y tiazol. Aunque estos tintes son fáciles de aplicar y tienen una amplia gama de tonos, su resistencia al lavado es solo moderada; esto ha llevado a su sustitución en cierta medida por colorantes reactivos que tienen una humedad mucho mayor y propiedades de solidez al lavado sobre sustratos celulósicos.

Colorantes Reactivos

Son colorantes aniónicos, solubles en agua; el grupo reactivo del colorante forma “un enlace covalente con la fibra, lo cual hace que sus propiedades de solidez al lavado sean muy buenas. Son aplicados sobre algodón principalmente y, en menor proporción, sobre lana y nylon” (Colindres, 2010).

Colorantes a la tina

“Son colorantes insolubles en agua. Se aplican principalmente sobre algodón. La preparación del colorante se hace en una tina” (Colindres, 2010).

Colorantes Sulfurosos

“Los tintes de azufre se utilizan para teñir tonos apagados profundos y ofrecen una buena solidez a la humedad y una solidez a la luz de moderada a buena. Estos tintes tienen una estructura muy compleja y en su mayor parte son desconocidos; la mayoría se preparan por tioración de varios intermediarios aromáticos.” (Handbook of textile and industrial dyeing, 2011).

“Son colorantes insolubles en agua, de estructura química desconocida. Se aplican sobre algodón de forma similar a los colorantes a la cuba, es decir, en forma reducida y posteriormente se reoxidan” (Colindres, 2010).

Colorantes Azoicos sobre fibra

Química Orgánica Aplicada. (s.f.) sobre colorantes azoicos:

Grupo de colorantes artificiales muy amplio. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por $-N=N-$. En esta clase destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada uno de ellos con diferentes propiedades. Así encontramos los colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos y pigmentos, siendo los colorantes monoazo dispersos los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico.

Pigmentos

Son materiales colorantes, su aspecto a temperatura ambiente es el de un polvo coloreado e insoluble en agua, por esta característica de insolubilidad, los pigmentos son empleados para ser depositados sobre el sustrato textil y adheridos a él por medio de un ligante, en la técnica de estampación.

2.4.2 Colorantes utilizados

Huntsman (s.f.) sobre colorants LANASET®:

Los tintes LANASET® es un sistema versátil y completo para teñir e imprimir lana, poliamida y seda. Los colorantes LANASET® incluyen colorantes ácidos premetalizados 1: 2 y colorantes reactivos que reaccionan con la lana en condiciones ácidas, con alta resistencia a la humedad y la luz. Para todas las profundidades de sombra, los tintes LANASET® se aplican a pH 4,5, la región isoeléctrica de la lana, lo que deja la fibra en excelentes condiciones físicas. Los tintes LANASET® son adecuados para teñir lana en todas las formas, especialmente en material suelto, lijado e hilado. Además, la gama LANASET® es muy adecuada para mezclas de lana con muchas otras fibras, como poliéster, poliamida, seda, acrílicos y celulosa.

LANASET AMARILLO 4GN

Es un colorante complejo metálico 1:2 reactivo.

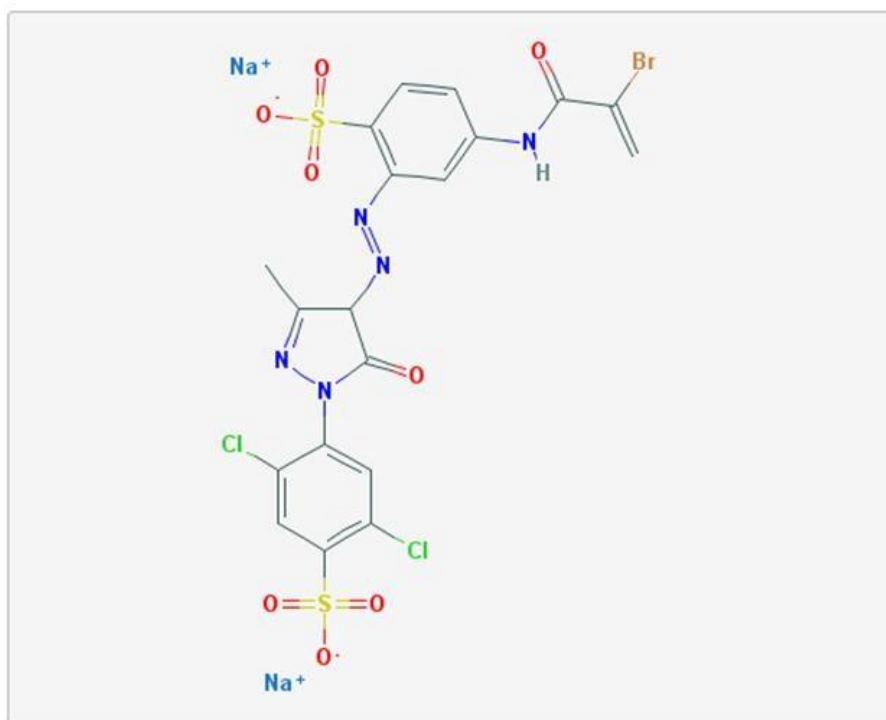
Nombre químico: disodium 4-[4-[[5-2(-bromoprop-2-enoylamino)-2-sulfonatophenyl]diazenyl]-3-methyl-5-oxo-4h-pyrazol-1-yl]-2,5-dichlorobenzenesulfonato.

Formula molecular: $C_{19}H_{12}BrCl_2N_5Na_2O_8S_2$

Peso molecular: 699,2360 g/mol

Figura 1

Estructura molecular del colorante Lanaset Amarillo 4GN



Nota. NCBI (s.f.)

ERIONYL ROJO A-3G

Huntsman (s.f.) sobre Acid Red 447:

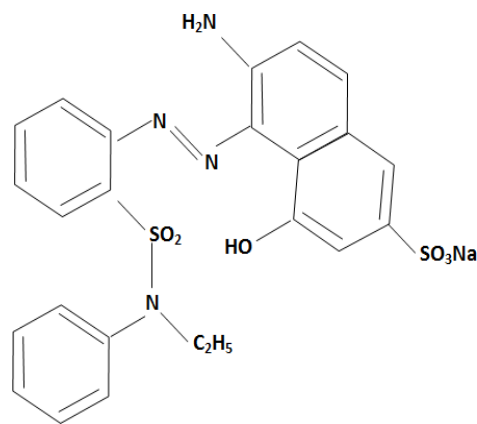
Acid Red 447; Cas No: 141880-36-6; Molecular Formula: $C_{32}H_{23}N_5O_9S_3$.

ERIONYL® A son colorantes ácidos mono-sulfonados y di-sulfonados con

propiedades de nivelación y migración de medio a bueno. En la lana, estos tintes se caracterizan por una alta intensidad de tono y se utilizan principalmente para tonos brillantes donde NEOLAN® P y LANASET® tienen limitaciones. Se aplican sobre lana de un baño de ácido débil. Para una buena nivelación, se recomienda ALBEGAL®A.

Figura 2

Estructura química de Erionyl



Nota. (Fontalvo et al. 2014)

LANASET MARINO R:

Colorante complejo metálico 1:2, reactivo)

Tabla 2

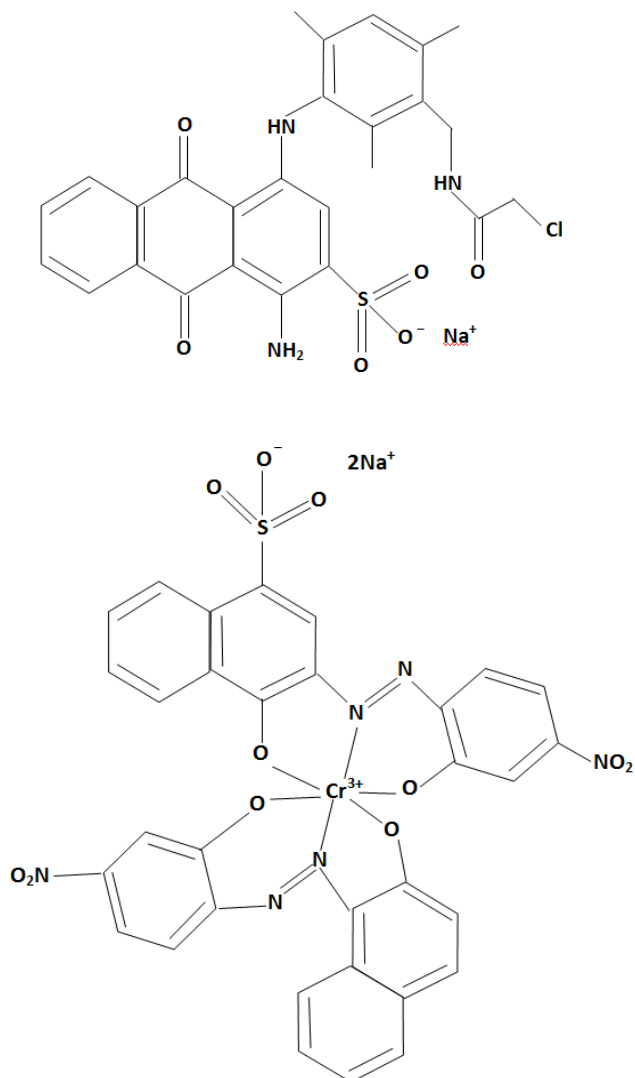
Proporción de colorantes de Lanaset Marino R

Sustancia	Proporción (%)
Química	
C.I. Acid Blue 225	1-5
C.I Acid Blue 317	15-24

Nota. (Demirci et al. 2011)

Figura 3

Estructura química de Acid Blue 225 y Acid Blue 317, respectivamente.



Nota. (Demirci et al. 2011)

Auxiliares para teñido

Huntsman (s.f.). sobre ALBAFLOW® CIR (anión):

es un acelerador de penetración aniónico. Esto se logra al extraer aire de todos los licores utilizados en el procesamiento húmedo textil, al extraer aire de conjuntos de fibra y materiales densamente empaquetados o tejidos. Previene la formación de espuma o destruye la espuma existente incluso en

máquinas con circulación vigorosa de licor, permitiendo humedecer rápidamente los productos, garantizando teñido seguro y nivelado.

Paula Burch's Site. (s.f.) sobre ALBEGAL® SET:

es un agente inhibidor de precipitación, anfótero. Previene la aglomeración y promueve la migración y difusión del tinte. Ayuda en la nivelación, para obtener un color sólido uniforme. Omitirlo hace que sea más probable que su color se divida en diferentes tonos.

2.5. RADIACIÓN SOLAR

Ladival (s.f.). sobre la radiación solar:

La radiación solar es el conjunto de radiaciones electromagnéticas emitidas por el sol. Los tipos de radiaciones del espectro solar (ver figura 2.4) son:

La **radiación ultravioleta (UV)**; que a su vez se descompone en: La **radiación UV-A** es la de mayor longitud de onda, por ello penetra en mayor cantidad hasta la dermis. Su alto nivel de energía aumenta la formación de radicales libres, produciendo un envejecimiento prematuro y daños permanentes en la dermis, la **radiación UV-B** es la responsable tanto del bronceado como de las quemaduras solares, sólo llega hasta la epidermis y la **radiación UV-C**, es la que contiene mayor energía, pero es a la vez la menos peligrosa, ya que no llega a la superficie terrestre gracias a la capa de ozono.

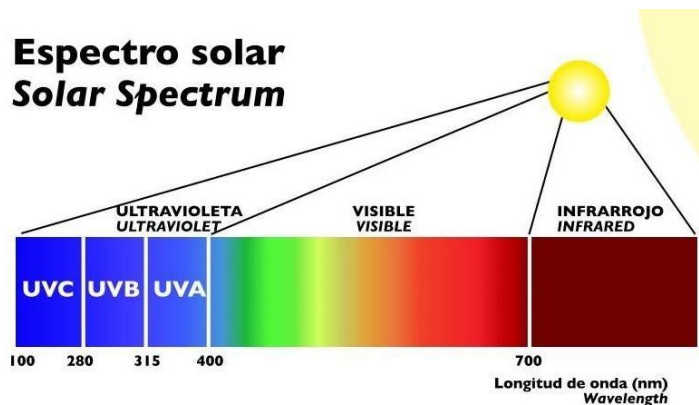
La **radiación visible**, es una pequeña región del espectro electromagnético cuyas ondas tienen una longitud que va desde los 780 nanómetros de la luz roja a unos 380 en la violeta. Esta pequeña región del espectro es la luz que

percibe el ojo humano y nos permite ver los objetos.

La **radiación Infrarroja A (IR-A)** tienen efectos nocivos sobre la piel, principalmente por su capacidad de penetrar hasta la capa más profunda de la piel: la hipodermis. Las consecuencias visibles son una piel con arrugas profundas, debido a un envejecimiento prematuro y deshidratación cutánea.

Figura 4

Espectro Solar



Nota. (Brainly, s.f.)

Arquitectur a Eficiente (8 marzo, 2014), sobre energía solar, ver figura 5:

La energía solar que incide sobre la superficie de nuestro planeta se manifiesta de las siguientes maneras:

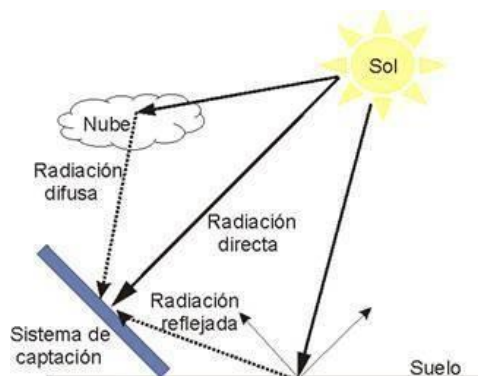
- k. La radiación directa:** es aquella que proviene directamente del sol.
- l. La radiación difusa:** es aquella que proviene de la atmosfera, por dispersión de parte de la radiación solar en ella. En los días más soleados sin presencia de nubosidades este tipo de radiación puede suponer aproximadamente el 15% del global, pero en los días nublados en los que se reduce la cantidad de radiación directa este tipo de radiación aumenta

de manera considerable.

m. La radiación reflejada es aquella que proviene “rebotada” de la superficie terrestre. La cantidad de este tipo de radiación depende del llamado coeficiente de reflexión de la superficie o “albedo”. Son únicamente las superficies verticales (perpendiculares a la superficie terrestre) las que reciben esta radiación.

Figura 5

Componentes de la radiación solar terrestre



Nota. (Arquitectur a Eficiente, 2014)

La radiación extraterrestre (Gernjak, 2006) tiene una intensidad de 1367 W m^2 y una longitud de onda de entre $0,2 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, que se reduce a entre $0,28 \mu\text{m}$ y $4,0 \mu\text{m}$ al llegar a la superficie del planeta debido a los diferentes componentes atmosféricos (principalmente ozono, oxígeno, dióxido de carbono, aerosoles, vapor, nubes).

Arquitectur a Eficiente (8 marzo, 2014), sobre los componentes de la radiación solar:

La radiación solar que llega al suelo sin ser absorbida o dispersa se llama

radiación de haz directo; la radiación que llega al suelo, pero se ha dispersado antes se llama radiación difusa, y la suma de ambas se denomina radiación global.

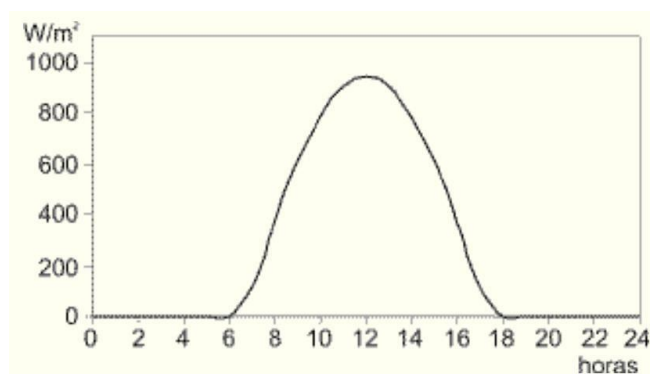
La radiación que llega efectivamente al nivel del suelo varía mucho debido a varios factores, como la latitud geográfica, la fecha, la hora del día, las condiciones atmosféricas (aerosoles, humedad, etc.) o simplemente la nubosidad.

Cubasolar (s.f.), sobre la irradiancia solar:

La irradiancia solar sobre la superficie terrestre en un día cualquiera puede tener un comportamiento como el mostrado en la figura 6. La presencia de las nubes modifica esta distribución. La característica de esta distribución cambia según el verano o el invierno.

Figura 6

Distribución horaria de la irradiancia solar en un día sin nubes



Nota. Cubasolar (s.f.)

Universidad de Castilla-La Mancha(s.f.), sobre medición de radiación solar:

se emplean los siguientes aparatos:

1. Para medir la radiación directa

Se denominan pirheliómetros y deben enfocarse al disco solar. El mayor problema que presenta es el de la orientación, lo que precisa una atención muy superior y por lo tanto resultan más escasos que los siguientes aparatos.

2. Para medir la radiación global

El piranómetro (ver fig. 7), tiene la gran ventaja de no precisar seguir el movimiento del sol por lo que son mucho más cómodos de manejo que los anteriores y se han generalizado mucho más.

Para conocer la componente difusa se pueden emplear dos métodos:

Conociendo la radiación directa y la global, empleando la fórmula:

$$G = I \text{ sen } (\gamma) + D$$

donde "G" es la radiación global, " γ " es la altura solar, "I" la radiación directa y "D" la radiación difusa.

- a. Mediante el empleo de un piranómetro al que se le acopla una banda parasol que elimina la componente directa de la radiación total. Este procedimiento es el más empleado a pesar de sus evidentes deficiencias.

Figura 7

Piranómetro de primera clase SR11



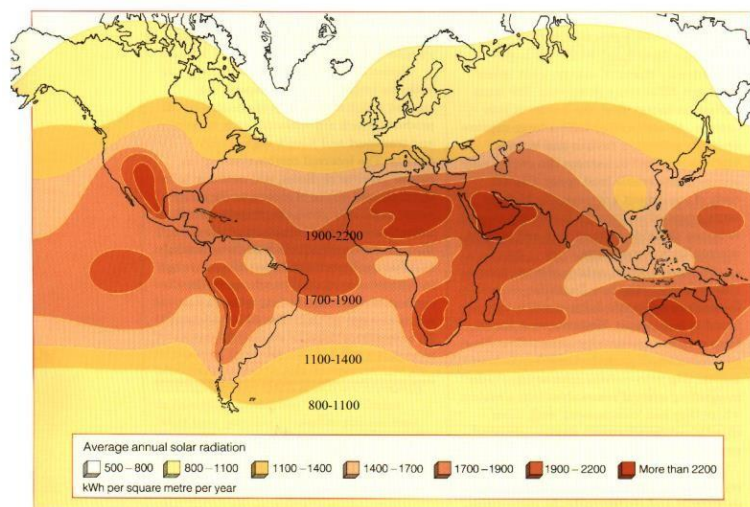
Nota. (Sensovant, s.f.)

Para juzgar la viabilidad y la rentabilidad de una aplicación solar en un sitio específico, se deben realizar estudios para medir o estimar la cantidad de radiación realmente disponible en el sitio en cuestión a lo largo del año.

La Figura 8 (Gernjak, 2006) da una idea de cómo se distribuyen los recursos solares del mundo, aunque la irradiación solar puede variar mucho a nivel local debido a los microclimas, etc.

Figura 8

Mapa de radiación Solar Mundial.



Nota. (Gernjak, 2006)

2.6. COLECTORES PARABOLICOS

2.6.1 Colectores solares

Los colectores solares “concentran” la energía solar incidente reflejando la luz incidente sobre pequeñas superficies absorbentes. El objetivo principal para el caso de tratamiento de aguas residuales es captar la radiación UV contenida en el espectro solar y facilitar procesos de degradación.

2.6.2 Geometría de colectores semicilíndricos

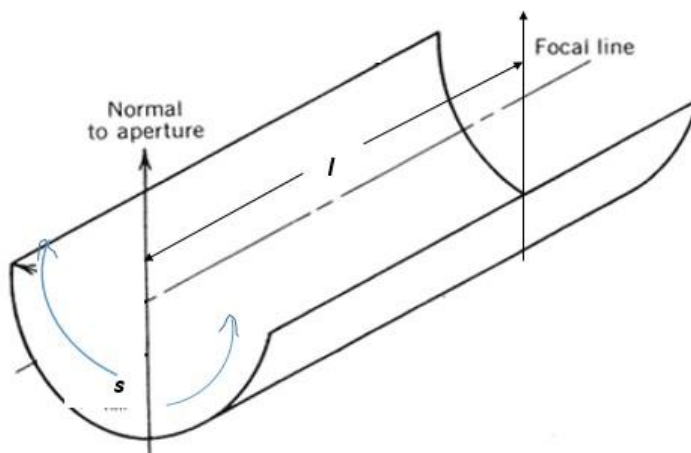
El área reflexiva de un colector semicilíndrico está dada por:

$$A_r = l * s$$

Donde l es la longitud del colector y s es la longitud del arco (ver figura 9).

Figura 9

Longitud del colector solar semicilíndrico (l) y longitud del arco (s).



Nota. (Power from The Sun, s.f.)

La longitud de arco está dada por la ecuación:

$$s = \pi * r$$

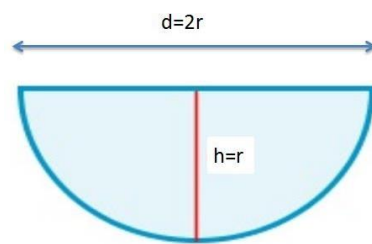
El diámetro de apertura (d) y la altura del semicilindro (h) están dados por (ver figura 10):

$$d = 2 * r$$

$$h = r$$

Figura 10

Diámetro de apertura (d) y altura (h) del colector solar semicilíndrico

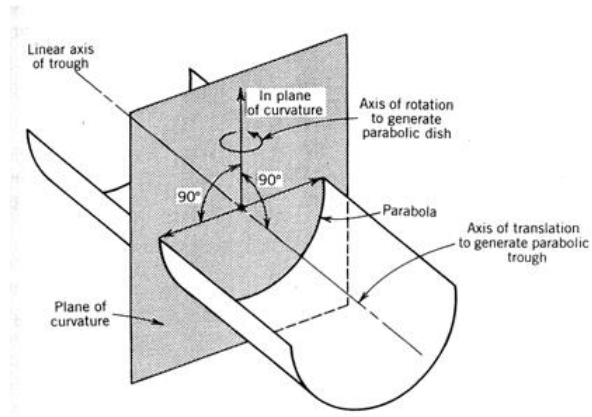


Con el fin de facilitar una discusión de la óptica esférica, es conveniente definir el término "plano de curvatura", como se ilustra para un canal parabólico en la figura 11.

El plano de curvatura (es decir, sección transversal) puede considerarse como un corte bidimensional normal, en el caso de un canal semicilíndrico, al eje lineal del concentrador.

Figura 11

Definición de Plano de Curvatura

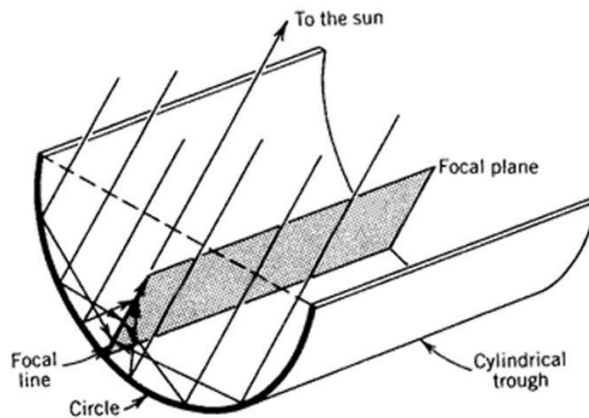


Nota. (Power from The Sun, s.f.)

Los principios ópticos de los espejos esféricos se examinan a través de diagramas de trazas de rayos. Las características de estos espejos al concentrar rayos paralelos de luz incidente que son normales a la abertura del reflector son todos los rayos paralelos reflejados desde un espejo circular pasan a través de una línea trazada a través del centro del círculo y paralela a los rayos incidentes (véase la figura 12).

Figura 12

Formación de líneas a través de un semicilindro



Nota. (Power from The Sun, s.f.)

2.7 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

Los POAs (Rodríguez, 2003) fueron definidos como procesos de tratamiento de agua a temperatura ambiente y presión cercana que implican la generación de radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo) en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua. Estos procesos de tratamiento se consideran como métodos muy prometedores para la remediación de suelos, superficies y aguas residuales contaminadas que contienen contaminantes orgánicos no biodegradables. Los radicales hidroxilo son especies extraordinariamente reactivas que atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas. Como puede verse en la Tabla 3, los radicales hidroxilo son oxidantes más potentes que los agentes químicos utilizados en los procesos químicos tradicionales.

Tabla 3

Poder de oxidación de especies oxidantes seleccionadas

Especies de oxidación	Potencia de oxidación (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,77
Permanganato	1,67
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoyodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromuro	1,09
Yodo	0,54

Nota. Rodríguez, 2003

Varios y diferentes compuestos orgánicos (Rodríguez, 2003) son susceptibles de ser eliminados o degradados por medio de radicales hidroxilo, como se muestra en la Tabla 4. Sin embargo, algunos de los compuestos orgánicos más simples, como los ácidos acético, maleico y oxálico, acetona o derivados simples del cloruro como cloroformo o tetracloroetano, no pueden ser atacados por radicales OH^{\bullet} .

Tabla 4

Compuestos oxidables por Radicales Hidroxilo

Compuestos	
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	bencilo, ter-butilo, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propanodiol
Aldehídos	Acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, glioxal, isobutiraldehído, tricloroacetaldehído
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenol, creosota, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Tintes	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metil etil cetona

Nota. (Rodríguez, 2003)

La versatilidad de los MOAs también se ve reforzada por el hecho de que ofrecen

diferentes formas de producción de radicales OH^{\bullet} , lo que permite un mejor cumplimiento de los requisitos de tratamiento específicos. Como los radicales hidroxilo son tan reactivos e inestables, deben ser continuamente producidos por medio de reacciones fotoquímicas o químicas.

Los MOAs (Pey, 2008) “se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 5 se indican algunos de los más utilizados actualmente”.

Tabla 5

Procesos de oxidación avanzada más utilizados

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
• Ozonización	• Ultravioleta de vacío
• Ozonización con H_2O_2/O_2	• UV/ H_2O_2
• Procesos Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2) y relacionados	• UV/ O_3
• Oxidación electroquímica	• Foto-Fenton y relacionadas
• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	• Fotocatálisis heterogénea:
• Plasma no térmico	○ Con semiconductores
• Descarga electrohidráulica y ultrasonidos	○ Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición
• Oxidación en agua sub y supercrítica	

Nota. (Pey, 2008)

2.8 PROCESO FOTO FENTON SOLAR

En el futuro (Spasiano et al., 2015), la energía solar, junto con otros recursos renovables, podría desempeñar un papel clave en la producción masiva de productos químicos finos. También podría resolver problemas ambientales, como

lo demuestran los recientes desarrollos en el uso de la energía solar, como la fotocatalisis solar. La tecnología fotocatalítica solar tiene demostrado ser efectivo para:

- Tratamiento de aguas subterráneas, agua potable, aguas residuales industriales y contaminación del aire y del suelo.
- Desinfección del agua, y
- Producción industrial de productos químicos finos.

Dado que los recursos energéticos (Spasiano et al., 2015) no renovables se están agotando, las fuentes alternativas, como la energía solar, eólica y geotérmica, adquirirán un papel cada vez más importante en el futuro cercano. Esto es particularmente cierto en el caso de la energía solar, que puede convertirse en energía química mediante reacciones fotoasistentes solares naturales.

Entre las fotorreacciones solares, la fotocatalisis es la más estudiada y se aplica en diferentes niveles y en industrias tan diferentes como la producción química, la arquitectura y la construcción, el tratamiento del agua y el aire, la higiene y el saneamiento, la protección del medio ambiente y la industria automotriz.

El uso de la energía solar (Spasiano et al., 2015) en la síntesis química no se había explorado hasta principios del siglo 20 cuando Ciamician, llamado el "padre de la fotoquímica moderna", comenzó a estudiar el comportamiento químico de los compuestos orgánicos bajo irradiación solar. Uno de los primeros hitos en el uso de la fotoquímica solar fue la producción a escala técnica de ascaridole (un fármaco antihelmíntico) por Schenck en 1943, por irradiación solar de α -terpineno.

La primera planta química solar, una planta piloto para producir ascaridole, se

construyó después de la Segunda Guerra Mundial. En la segunda mitad del siglo XX, con el desarrollo de lámparas artificiales, la fotoquímica se trasladó al interior de los laboratorios. Durante la década de 1970, después de la crisis del petróleo, e influidos por la creciente conciencia del calentamiento global, se intensificó la investigación sobre la posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de energía. Durante estos años, Fujishima y Honda demostraron el potencial de mercado de la fotocatalisis heterogénea. A raíz del resurgimiento del interés en la producción solar, se diseñaron y construyeron nuevos reactores pilotos solares no concentradores y de concentración. Varios experimentos en detoxificación solar de efluentes acuosos se llevaron a cabo durante la década de 1990. La primera planta piloto fotocatalítica solar experimental, ubicada en Albuquerque (Nuevo México, EE. UU.), se diseñó y construyó en 1989. Inmediatamente después, en 1990, se diseñó y construyó una instalación similar en la Plataforma Solar de Almería (Almería, España), ver figura 13.

Figura 13

Circuito de detoxificación de aguas residuales. Almería, España



Nota. (Sollab, s.f.)

2.8.1 Fotocatálisis Homogénea

Zapata (2011), sobre fotocatalisis:

Se aplica a la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador. En la fotocatalisis homogénea, tanto el catalizador como las especies reactivas están en el mismo estado físico, por lo que en el tratamiento de aguas el catalizador se encuentra disuelto. De entre todos los MOA, los procesos de Fenton y foto-Fenton (fotocatalítico homogéneo) se encuentran entre los más empleados para el tratamiento de aguas residuales dada su elevada eficiencia en la degradación de contaminantes.

Zapata (2011), sobre el proceso Fenton:

implica la reacción entre peróxido de hidrógeno y iones de hierro para formar especies reactivas capaces de oxidar compuestos orgánicos. El reactivo de Fenton (peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferrosos), fue descrito por primera vez por Henry J. Fenton, quien demostró que el H_2O_2 podía activarse en presencia de iones ferrosos para oxidar ácido tartárico. No obstante, las primeras aplicaciones al tratamiento de aguas datan de mediados de 1960. Desde ese momento, el interés por el proceso de Fenton ha ido creciendo, debido tanto a su avalada capacidad para degradar diversos compuestos orgánicos e inorgánicos como a su aplicabilidad al tratamiento de efluentes reales provenientes de refinerías, industria química, metalúrgica, etc.

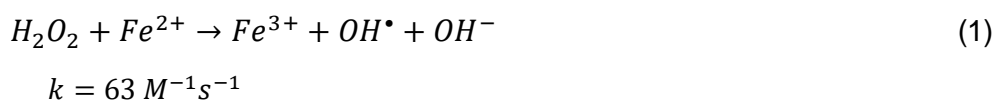
Las reacciones de Fenton (Zapata, 2011) se ven claramente aceleradas en presencia de luz, debido a la regeneración catalítica de los iones ferrosos. Una ventaja añadida es que el proceso de foto Fenton es el MOA más apto para emplear la luz solar como fuente de radiación, ya que ciertos complejos

que intervienen en la reacción (ferro-hidroxi y ferro-ácidos orgánicos) absorben parte de la luz visible, aprovechándose no sólo la región UV del espectro solar. Esto aumenta de manera considerable la generación de radicales OH^\bullet y por tanto la eficiencia de la reacción.

2.8.2 Mecanismo de la catálisis homogénea

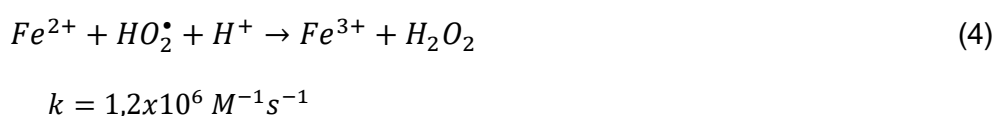
La oxidación Foto Fenton Solar (Pignatello et al., 2006; Gutiérrez-Mata et al., 2017; Matavos-Aramyan y Monssavi, 2017) implica las siguientes reacciones:

1. El proceso de oxidación Fenton consiste en la reacción entre H_2O_2 y Fe^{2+} en solución ácida para producir radicales hidroxilo (OH^\bullet), especie altamente reactiva que es la responsable para la degradación de los contaminantes orgánicos persistentes:



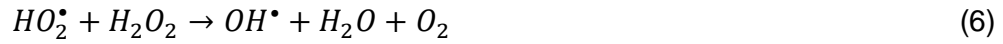
Reacción de Iniciación de Cadena

2. Sigue una secuencia de reacciones compleja luego de la generación del radical hidroxilo:





$$k = 8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

El Fe^{3+} producido reacciona con H_2O_2 y con el radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) mediante las reacciones:



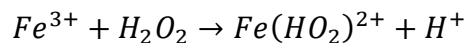
$$k = 3,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k = 1 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

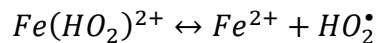
En la reacción (8) se produce el radical (HO_2^\bullet) con menor poder oxidante. Las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} están presentes simultáneamente en la cadena de reacciones.

El H_2O_2 puede ser descompuesta catalíticamente por Fe^{3+}/Fe^{2+} para formar radicales oxidantes. La descomposición catalítica homogénea de H_2O_2 por iones férricos se representa por las ecuaciones:



$$k = 3,1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(9)

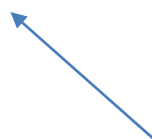
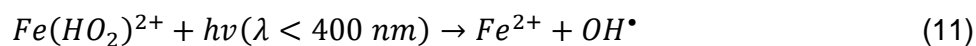


$$k = 2,7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

El proceso Foto Fenton incrementa la cantidad de radicales OH^\bullet con generación de Fe^{2+} por fotoreducción de $Fe(OH)^{2+}$, producido por las siguientes reacciones a pH=3:



$$k = 2,89 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Fuente de radiación

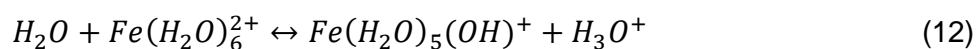


Luz solar

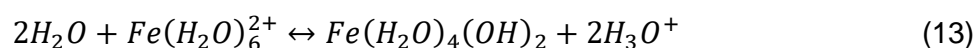
La radiación de la luz solar (radiación visible y UV), origina reacciones fotoquímicas con $Fe(OH)^{2+}$ que es una especie intermedia activa a la luz.

La reacción (11) forma radicales OH^{\bullet} y regenera el Fe^{2+} mediante un ciclo cerrado catalítico de generación de OH^{\bullet} vía la reacción (1).

En solución acida (Pignatello et al., 2006) sin ligandos acomplejantes el Fe(II) existe predominantemente como ión $Fe(H_2O)_6^{2+}$. Esta especie hidroliza de acuerdo a las reacciones:



$$k = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M a fuerza iónica } 1\text{M y } 25^\circ\text{C}$$

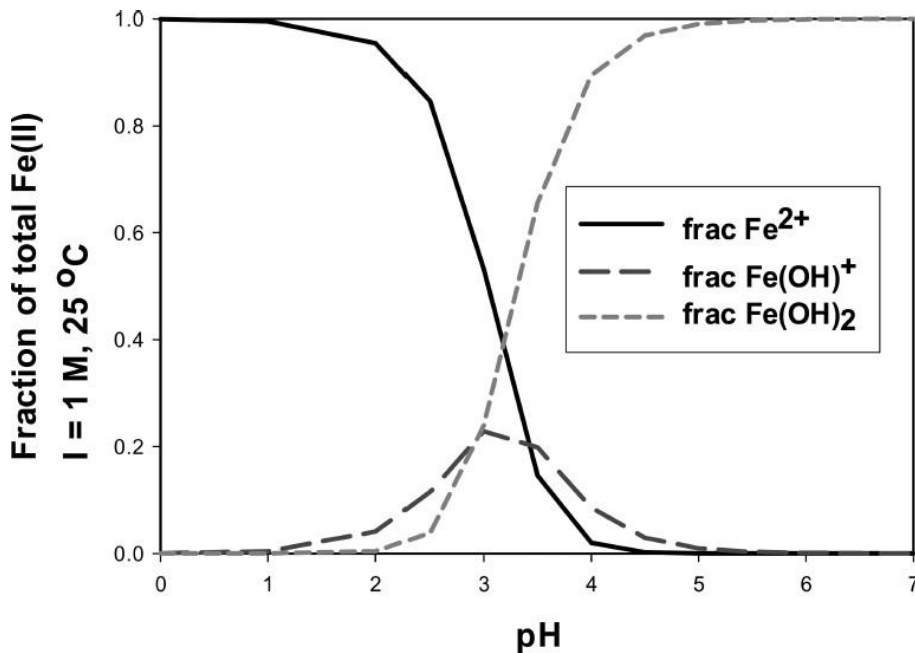


$$k = 4,5 \times 10^{-7} \text{ M}^2$$

La especiación de Fe(II) en agua como una función del pH se da en la figura 14.

Figura 14

Especiación de Fe(II) en agua como una función del pH para una fuerza iónica 1M.



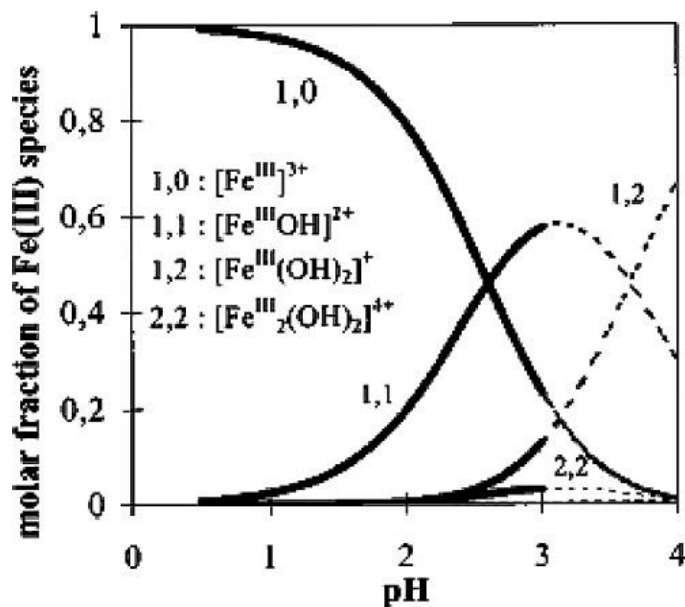
Nota. (Pignatello et al., 2006)

A menudo (Pignatello et al., 2006) es incorrectamente establecido que la reacción (1) es óptima a pH=3. Mejor se puede decir que la reacción (1) para Fe(II)=Fe²⁺ es independiente del pH por debajo de pH=3 e incrementa su velocidad con pH sobre 3 hasta un máximo alrededor de pH=4, correspondiente a un valor de alrededor 7 veces mayor que a pH=3. Esto se atribuye a la formación de Fe(OH)₂ que es 10 veces más reactivo que el Fe²⁺ ($K_{Fe(OH)_2}=586 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a fuerza iónica 0,1 M y 25 °C).

El pH óptimo (Pignatello et al., 2006) de la reacción foto Fenton es debido a efectos de la especiación sobre Fe(III), especialmente respecto a Fe(OH)²⁺ que por reacción (11) y acción de la luz genera radicales OH[•] y en el valor de pH=3, este alcanza su máxima concentración como puede verse en la figura 15.

Figura 15

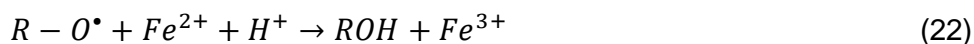
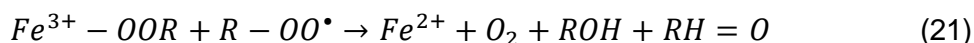
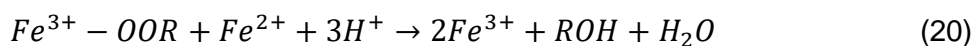
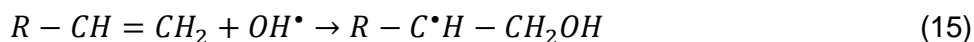
Especiación de especies Fe(III) como función del pH en agua a 1×10^{-3} M, fuerza iónica 0,1 M y 25 °C.



Nota. (Pignatello et al., 2006)

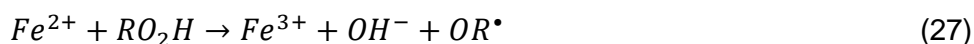
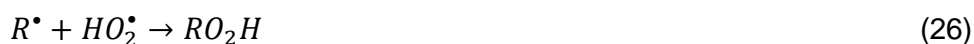
3. Una vez que el radical OH^\bullet (Zapata, 2011) es generado por las reacciones descritas previamente, reacciona con los contaminantes orgánicos persistentes a través de los siguientes mecanismos:

- abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, N -H u O-H (reacción 14)
- adición electrofílica a enlaces dobles C=C o a anillos aromáticos (reacciones 15-16)
- transferencia de electrones (reacción 17), (vía minoritaria)



Zapata (2011) señala que “los radicales orgánicos que se forman (R^\bullet , $R-O^\bullet$, $R-OO^\bullet$) siguen reaccionando, continuando así el mecanismo radicalario en cadena. Los radicales organo-oxilo consumen Fe^{2+} de acuerdo con las reacciones” (reacciones 18 –22):

Según Zapata (2011), “el potencial de oxidación-reducción de los radicales R^\bullet generados, también pueden tener lugar” (reacciones 23-27):



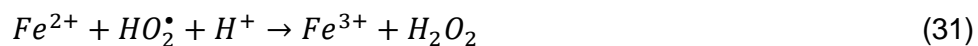
Zapata (2011), indica que:

En la reacción (23), los radicales más reactivos son los alquílicos terciarios y los α unidos a grupos -OH, -OR o -amidas. Los radicales alílicos y benzílicos presentan una reactividad intermedia; y los alquílicos secundarios son inertes. La reacción (24) suele darse en presencia de radicales vinilo o radicales α unidos a un grupo carbonilo, y supone un consumo ineficiente de H_2O_2 , ya que el radical se reduce dando lugar al compuesto original. Algunos compuestos que presentan este comportamiento incluyen la acetona, los ácidos acético, succínico y malónico y el diurón. El peróxido orgánico generado en la reacción (26) puede reaccionar con los iones ferrosos de una manera similar a la iniciación del proceso de Fenton, según la reacción (27).

Asimismo, Zapata (2011), señala que:

en presencia de O_2 disuelto, éste puede reaccionar con los radicales R^\bullet de acuerdo con el mecanismo de Dorfman (reacciones 28-29) compitiendo con las reacciones (23-26). En este caso, las constantes de velocidad descritas para la reacción entre los radicales R^\bullet y el O_2 son superiores a las de las reacciones entre R^\bullet y los iones hierro, por lo que este mecanismo se daría como vía preferente. Estas reacciones favorecen el proceso global ya que aceleran la velocidad del sistema y contribuyen a la disminución del consumo total de H_2O_2 en los procesos de Fenton y foto-Fenton. Esto se debe a que el radical peroxilo generado en la reacción (29) conduce bien al aumento de la concentración de Fe^{2+} (reacción 30) bien a la regeneración del peróxido de hidrógeno (reacción 31).

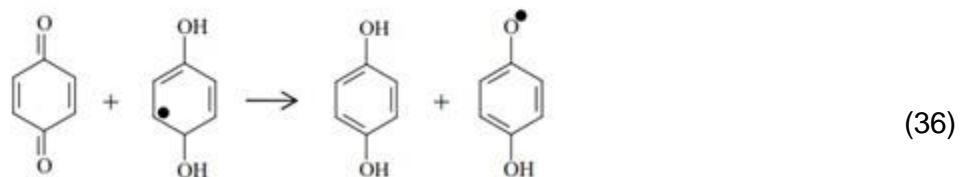
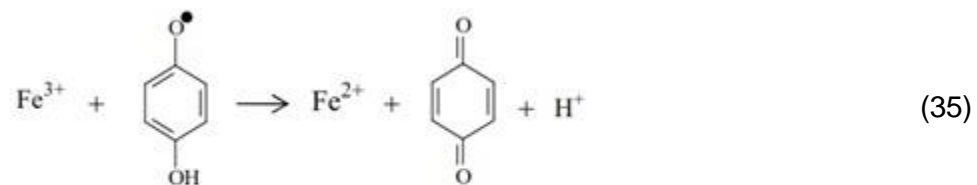
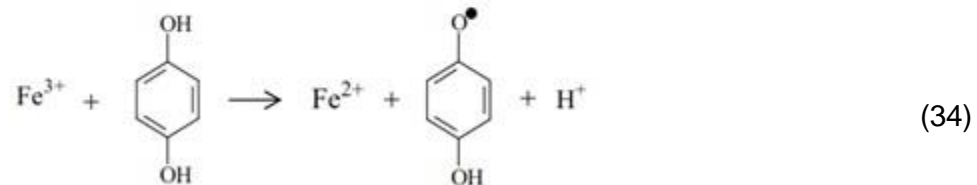
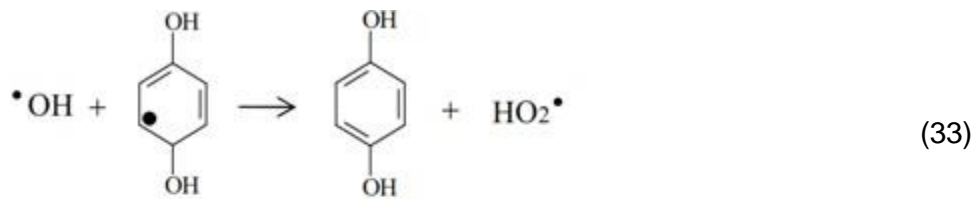




Zapata (2011), manifiesta que:

en presencia de radicales OH^{\bullet} , los anillos aromáticos suelen sufrir hidroxilación antes de que se produzca la rotura oxidativa del anillo. Como consecuencia, los compuestos tipo quinonas o hidroquinonas suelen aparecer como intermedios de degradación generados en reacciones del tipo (32-33). La formación de estos compuestos acelera la regeneración de los iones ferrosos a través de las reacciones (34-35), y por tanto se favorece el proceso global. Además, las benzoquinonas formadas pueden reducirse según la reacción (36), participando en el ciclo catalítico de regeneración de hierro. No obstante, este ciclo queda interrumpido en el momento en que se produce la apertura del anillo como consecuencia del ataque de los radicales OH^{\bullet} .



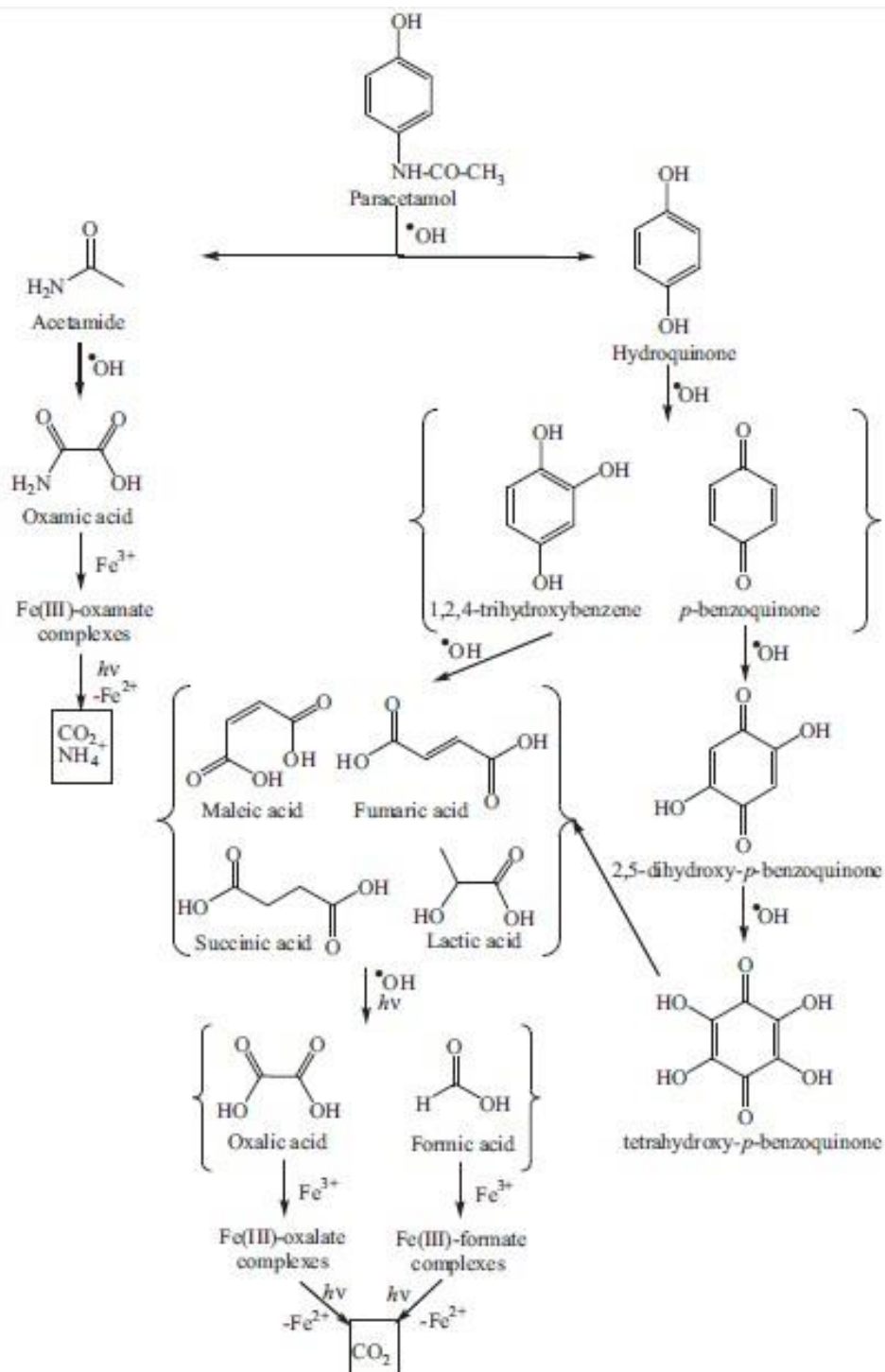


Una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales $\text{OH}\bullet$ y deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa.

Ejemplos de una serie de reacciones que implica la participación activa del radical hidroxilo en degradar material orgánico persistente se da en las figuras 16 y 17.

Figura 16

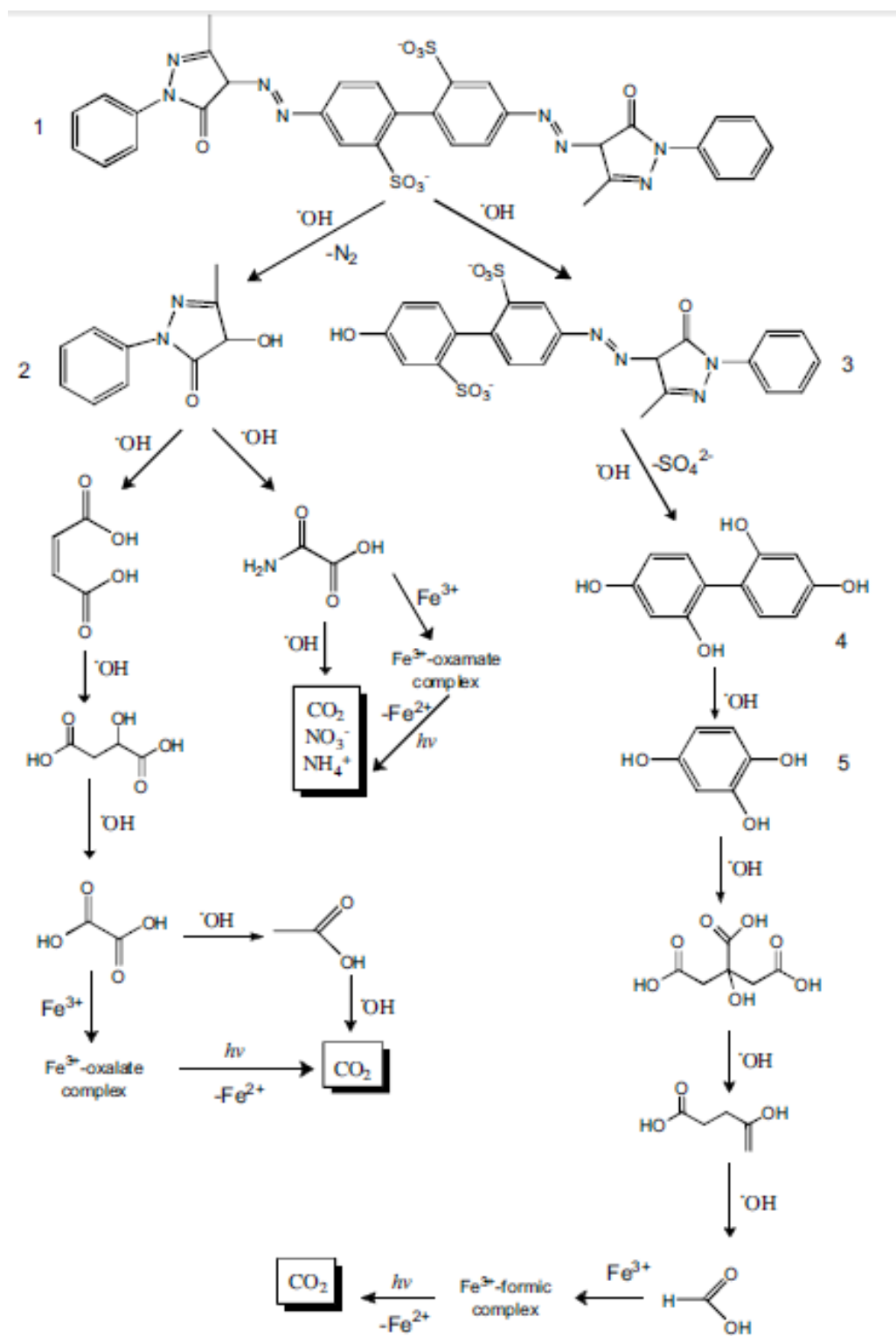
Mecanismo de degradación de Fármaco Paracetamol por radicales hidroxilo



Nota. (Almeida et al., 2011)

Figura 17

Mecanismo de degradación de colorante Amarillo ácido 42



Nota. (Espinoza et al., 2016)

2.8.3 Variables que influyen en el proceso Foto Fenton

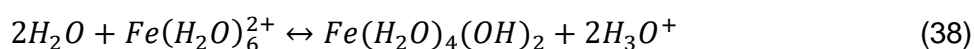
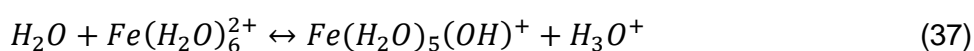
2.8.3.1 pH

Según Zapata (2011):

el pH juega un papel fundamental en los procesos de Fenton y foto-Fenton ya que determina los equilibrios ácido-base de los complejos de hierro presentes en disolución acuosa. Es por tanto necesario conocer estos equilibrios para trabajar a un pH que evite la precipitación de hierro y garantice la presencia de catalizador en el ciclo. La degradación oxidativa de contaminantes orgánicos mediante los procesos de Fenton presenta mayor eficiencia a un pH ligeramente por debajo de 3 como consecuencia de la distribución de las especies de hierro.

2.8.3.2 Distribución de las especies de Fe²⁺

Zapata (2011), señala que “en disolución acuosa, en ausencia de otros ligandos y a un pH por debajo de 3, el complejo ferroso mayoritario es el Fe(H₂O)₆²⁺. Esta especie se hidroliza de acuerdo con las reacciones” (37-38):



Zapata (2011), indica con respecto al pH:

a pesar de que se ha postulado que la reacción entre los iones ferrosos y el H₂O₂ (reacción (1)) se ve favorecida a un valor de pH cercano 3, la máxima velocidad de esta reacción se registra a pH = 4. La cinética de la reacción es independiente del pH del medio a valores de pH menores de 3 y a partir de ese momento la velocidad aumenta hasta 7 veces, estabilizándose a pH

= 4. Esto se debe a que entre pH 3 y 4 se forma el complejo $Fe(H_2O)_4(OH)_2$, 10 veces más reactivo que el $Fe(H_2O)_6^{2+}$ (k , $Fe(H_2O)_4(OH)_2 = 586 M^{-1}s^{-1}$ a 0,1 M y 25 °C).

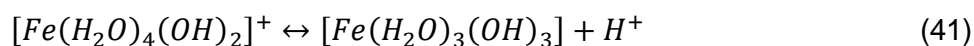
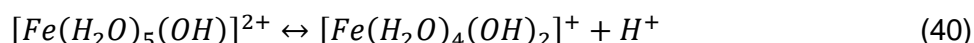
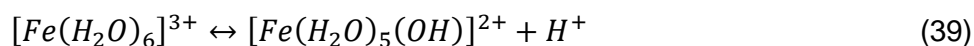
Zapata (2011), indica que:

las sales ferrosas son muy solubles en agua incluso a pH cercanos a la neutralidad, ya que los hidróxidos ferrosos comienzan a precipitar a valores de pH superiores a 6. Las especies que determinan el pH óptimo del proceso de Fenton son pues las férricas, ya que los oxihidróxidos y los hidróxidos férricos precipitan a un pH más bajo que los ferrosos. No obstante, y debido a que las sustancias férricas amorfas poseen un fuerte carácter catiónico, puede producirse la coprecipitación de los iones ferrosos en disolución a un pH por encima de 3 cuando ambas especies están presentes en el medio.

2.8.3.3 Distribución de las especies de Fe^{3+}

Zapata (2011), con respecto a las especies férricas:

la distribución de las especies férricas en función del pH del medio es un factor crítico a considerar en los procesos de Fenton y foto-Fenton. Los equilibrios ácido-base de los complejos férricos en disolución acuosa se describen en las ecuaciones (39-41), siendo también posible la formación de dímeros, ecuación (42), y oligómeros.

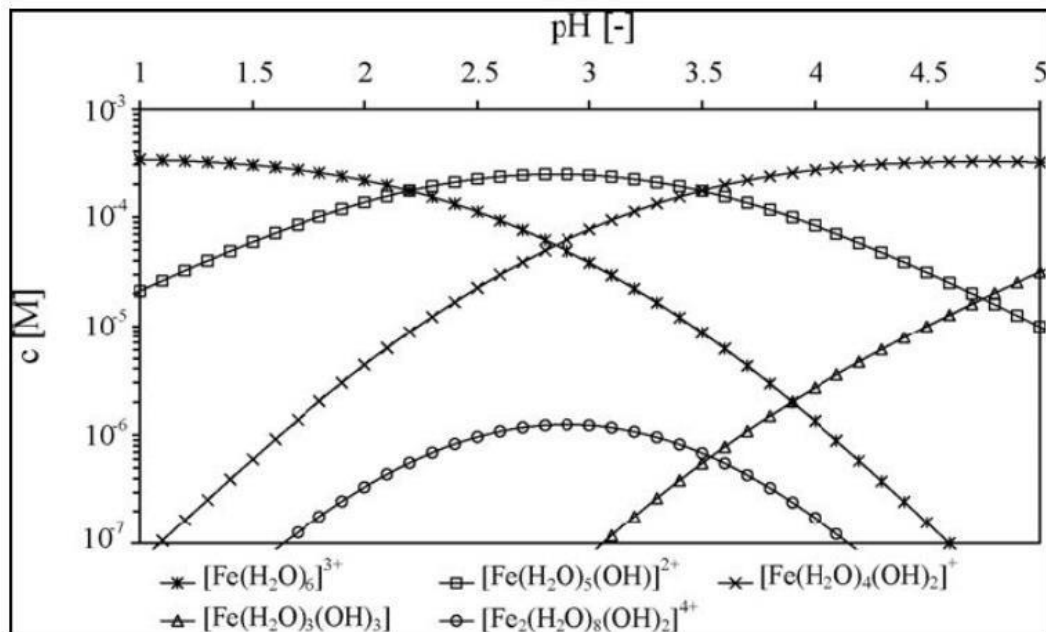


Según Zapata (2011), la figura 18:

muestra la distribución de especies férricas en disolución en función del valor del pH del medio a 20 mg/L de hierro y 20 °C. Como puede observarse la especie mayoritaria a un pH de entre 2,5 y 3 es $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$.

Figura 18

Distribución de especies férricas en disolución acuosa a diferentes pH a una concentración de 20 mg/L a 20 °C

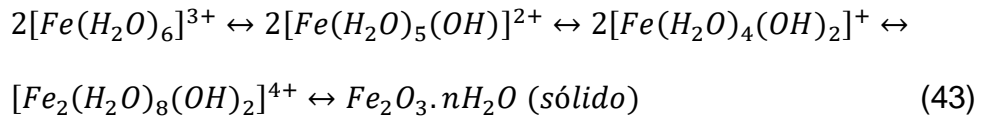


Nota. (Zapata, 2011)

Zapata (2011), afirma:

dado que el producto de solubilidad del hidróxido férrico es muy bajo ($K_{S, \text{Fe}(\text{OH})_3} \sim 10^{-37}$), la precipitación de los hidróxidos puede comenzar a un pH entre 2,5 y 3,5, dependiendo de la concentración de Fe presente y de la temperatura. A pH fuertemente ácido, los iones férricos se encuentran mayoritariamente como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y a medida que aumenta el pH, se va favoreciendo la hidrólisis de las especies pudiendo dar como resultado la precipitación de oxihidróxidos amorfos dependiendo de la fuerza iónica del

medio y de la concentración de hierro presente, según la serie de reacciones representadas en la reacción (43).



Zapata (2011), afirma:

el proceso de precipitación comienza con la formación de dímeros y oligómeros, especies que polimerizan de manera gradual produciéndose la pérdida de las moléculas de agua, dando como resultado la formación de hidróxidos de hierro insolubles (como hematita o goetita). Tanto la precipitación como el envejecimiento del precipitado dependen de la temperatura del medio, viéndose acelerados a medida que aumenta la temperatura. El precipitado de hidróxido férrico presenta un color marrón rojizo, absorbe por encima del rango espectral UV/VIS y posee un alto contenido en agua. Su fuerte carácter catiónico promueve la coprecipitación de otras sustancias presentes en disolución, tanto iones inorgánicos como moléculas orgánicas; por lo que puede ser empleado como coagulante en el tratamiento de aguas. Este precipitado es difícil de redisolverse mediante acidificación (insoluble a pH mayor de 1 – 1,5), pero puede redisolverse fácilmente mediante la adición de sustancias complejantes, tales como el ácido oxálico, o mediante fotorreducción de los iones férricos presentes, dando lugar a iones ferrosos más solubles.

2.8.3.4 Concentración y especie de Hierro

Zapata (2011), indica:

El hierro actúa como catalizador en la reacción de foto-Fenton, la velocidad de degradación de las moléculas orgánicas suele ser mayor a medida que aumenta la concentración de hierro. No obstante, la concentración de hierro que maximiza la eficiencia del proceso depende del diseño del fotorreactor (geometría) y de la absorción de luz por parte de otras especies fotoactivas. Una de las principales consideraciones en el diseño de un fotorreactor es que la mayor parte del volumen de reacción debe estar iluminado para que los fotones tengan acceso a las especies fotoactivas. Es evidente que la luz puede atenuarse a lo largo del camino óptico dependiendo del coeficiente de extinción molar de la disolución, determinado en gran parte por la concentración de hierro disuelto. La presencia de una concentración de hierro demasiado elevada puede generar zonas no iluminadas en las que la fotocatalisis no tiene lugar.

Asimismo, Zapata (2011), indica:

En los procesos de foto-Fenton aplicados al tratamiento de aguas residuales se suelen emplear concentraciones de hasta 0,001 M de hierro ya que concentraciones mayores provocarían la absorción total de fotones en solo unos mm de camino óptico, teniendo en cuenta que los fotorreactores suelen tener unos cm de diámetro. Otro aspecto a considerar es la presencia de moléculas orgánicas capaces de absorber parte de los fotones disponibles, compitiendo con las especies de hierro y reduciendo así la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Zapata (2011), añade:

Dada la naturaleza fotocatalítica del proceso de foto-Fenton, el sistema debería presentar el mismo comportamiento independientemente de que se parta de una especie ferrosa o férrica, ya que ambas forman parte del ciclo catalítico de manera simultánea. En presencia de un exceso de H_2O_2 en el medio, todos los iones ferrosos se oxidan rápidamente a férricos, y por tanto el proceso es independiente del estado de oxidación inicial del hierro.

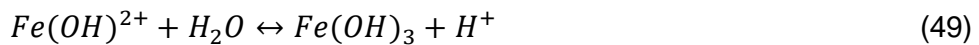
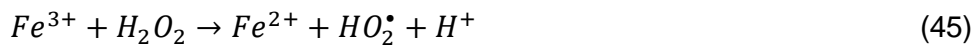
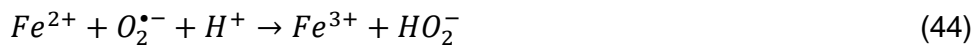
No obstante, pueden apreciarse algunas diferencias en la velocidad de degradación inicial de los compuestos orgánicos. Cuando se utiliza una sal de Fe^{2+} , el primer paso tras la adición de H_2O_2 es la generación inmediata de radicales OH^* , que degradan los contaminantes de manera significativa dependiendo del ratio molar inicial hierro/contaminante.

2.8.3.5 Temperatura

Zapata (2011), indica:

La temperatura acelera la velocidad de algunas de las reacciones que intervienen en el mecanismo de foto-Fenton, el proceso de degradación será más eficiente cuanto mayor sea la temperatura de operación. Cabe destacar que la regeneración de los iones ferrosos a partir de los férricos (etapa que limita la cinética del proceso global) así como otras reacciones implicadas (ecuaciones 44– 46) se ven aceleradas a elevadas temperaturas. Este efecto positivo se ha observado en diversos estudios de degradación de contaminantes en un rango de temperaturas de entre 20 y 70 °C. No obstante, hay que tener en cuenta algunos factores que pueden influir de manera adversa en el proceso de foto-Fenton cuando se opera a elevadas temperaturas. En primer lugar, esto implica también un mayor consumo de H_2O_2 , ya que en las reacciones térmicas indicadas (ecuaciones 45 – 47) se

consume reactivo sin generación de radicales OH^\bullet asociada, por lo que el H_2O_2 se emplea de manera menos eficiente. Otro aspecto a considerar es que los procesos de precipitación también se ven acelerados a medida que aumenta la temperatura, por lo que una temperatura muy alta podría producir pérdidas significativas de catalizador, lo que supondría un perjuicio para la cinética del proceso fotocatalítico. Esto se asocia principalmente a la precipitación de una parte del hierro disuelto en forma de hidróxidos férricos, según el mecanismo descrito en las reacciones (48-49).



2.9 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE)

En un experimento, (Engineering Statistics Handbook, chapter 5: Process Improvement) deliberadamente cambiamos una o más variables de proceso (o factores) para observar el efecto que los cambios tienen sobre una o más variables de respuesta. El diseño (estadístico) de experimentos (DOE) es un procedimiento eficiente para la planificación de experimentos para que los datos obtenidos puedan ser analizados para obtener conclusiones válidas y objetivas.

El DOE comienza con la determinación de los objetivos de un experimento y la

selección de los factores del proceso para el estudio. Un diseño experimental es la preparación de un plan experimental detallado antes de realizar el experimento. Los diseños experimentales bien escogidos maximizan la cantidad de "información" que se puede obtener para una cantidad dada de esfuerzo experimental.

La teoría estadística que subyace al DOE generalmente comienza con el concepto de modelos de proceso.

2.9.1. Modelos de proceso para el DOE

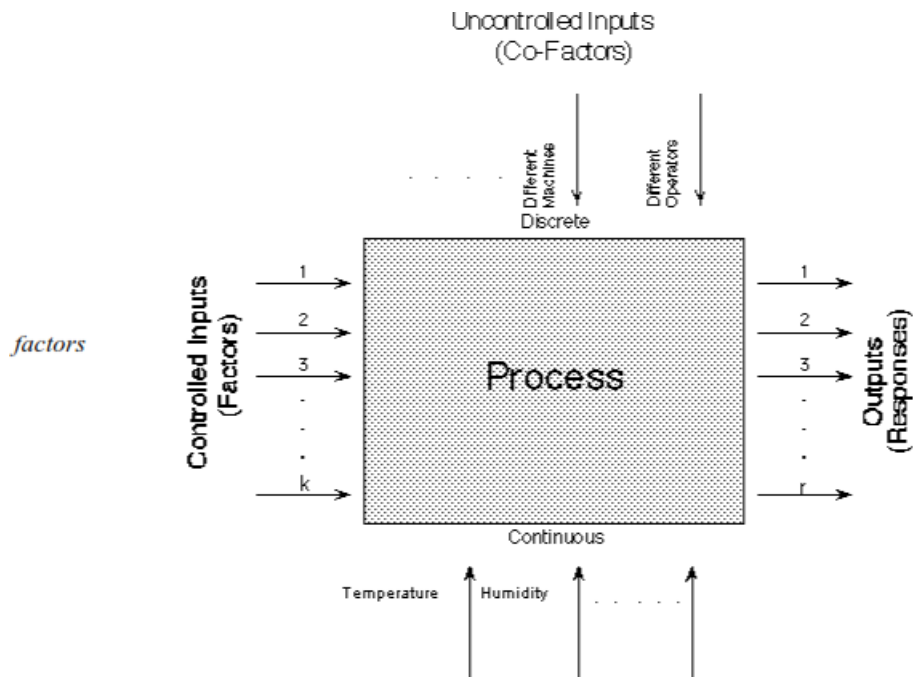
National Institute of Standards and Technology (U.S.), & International SEMATECH. (2003), capítulo 5: Process Improvement:

Es común comenzar con un modelo de proceso del tipo "caja negra", con varios factores de entrada discretos o continuos que pueden ser controlados - es decir, variados a voluntad por el experimentador - y una o más respuestas de salida medidas. Las respuestas de salida se asumen continuas. Los datos experimentales se utilizan para derivar un modelo empírico (aproximación) que vincula las salidas y los insumos. Estos modelos empíricos generalmente contienen términos de primer y segundo orden.

A menudo, el experimento tiene que tener en cuenta una serie de factores incontrolados que pueden ser discretos, como diferentes tipos de máquinas u operadores, y / o continuos, como la temperatura ambiente o la humedad. La figura 19 ilustra esta situación.

Figura 19

La “caja negra” de un modelo esquemático de proceso



Antes de comenzar la discusión sobre la aplicación de la superficie de respuesta (Bezerra et al., 2008) en la optimización de un proceso, es pertinente introducir y definir algunos términos clave.

El dominio experimental: Es el campo experimental que debe investigarse. Se define por los límites mínimo y máximo de las variables experimentales estudiadas.

El diseño experimental: Es un conjunto específico de experimentos definidos por una matriz compuesta por las diferentes combinaciones de niveles de las variables estudiadas. Doehlert es un ejemplo de un diseño experimental de segundo orden. Este diseño define un conjunto específico de combinaciones para los niveles de

variables que deben aplicarse experimentalmente para obtener las respuestas.

Factores o variables independientes: Son variables experimentales que pueden ser cambiadas independientemente entre sí. Las variables independientes típicas comprenden el pH, la temperatura, la concentración de reactivos, el tiempo de irradiación de microondas, la velocidad de flujo, la temperatura de atomización y la fuerza de elución, entre otros.

Los niveles de una variable: Son valores diferentes de una variable en la que deben realizarse los experimentos. La variable pH, por ejemplo, se puede investigar a cinco niveles: 4, 5, 6, 7 y 8 en la optimización de un método espectrofotométrico.

Las respuestas o variables dependientes: Son los valores medidos de los resultados de los experimentos. Las respuestas típicas son una señal analítica (absorbancia, intensidad neta de emisión, señal eléctrica, etc.), recuperación de un analito, resolución entre picos cromatográficos, porcentaje de carbono residual y acidez final, entre otros.

Residual: Es la diferencia entre el resultado calculado y experimental para un conjunto determinado de condiciones. Un buen modelo matemático adaptado a los datos experimentales debe presentar valores de residuos bajos.

2.9.2. Optimización de un Proceso

La optimización (Bezerra et al., 2008) se refiere a mejorar el rendimiento de un sistema, proceso o un producto para obtener el máximo beneficio de él. El término optimización se ha utilizado comúnmente como un medio para descubrir las

condiciones en las que aplicar un procedimiento para producir la mejor respuesta posible. Tradicionalmente, la optimización se ha llevado a cabo mediante el control de la influencia de un factor a la vez en una respuesta experimental. Mientras que sólo se cambia un parámetro, otros se mantienen a un nivel constante. Esta técnica de optimización se llama de una variable a la vez. Su principal desventaja es que no incluye los efectos interactivos entre las variables estudiadas. Como consecuencia, esta técnica no representa los efectos completos del parámetro sobre la respuesta. Otra desventaja de la optimización de un factor a la vez, es el aumento en el número de experimentos necesarios para llevar a cabo la investigación, lo que conduce a un aumento de tiempo y gastos, así como un aumento en el consumo de reactivos y materiales.

Con el fin de superar este problema, la optimización se ha llevado a cabo utilizando técnicas estadísticas multivariantes. Entre las técnicas multivariadas más relevantes utilizadas en la optimización se encuentra la metodología de superficie de respuesta (MSR).

2.10 METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)

Bezerra et al. (2008), sobre metodología de superficie de respuesta:

La metodología de superficie de respuesta es una recopilación de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en la ecuación polinomial de los datos experimentales, que debe describir el comportamiento de un conjunto de datos con el objetivo de hacer previsiones estadísticas. Puede aplicarse bien cuando una respuesta o un conjunto de respuestas de interés están influenciados por varias variables. El objetivo es optimizar simultáneamente los niveles de estas variables para lograr el mejor rendimiento del sistema.

Antes de aplicar la metodología MSR, es necesario primero elegir un diseño experimental que defina qué experimentos deben realizarse en la región experimental estudiada.

Etapas en la aplicación de la RSM como técnica de optimización son:

- (1) La selección de variables independientes de efectos mayores en el sistema a través de estudios de selección y la delimitación de la región experimental, de acuerdo con el objetivo del estudio y la experiencia del investigador;
- (2) La elección del diseño experimental y la realización de los experimentos de acuerdo con la matriz experimental seleccionada;
- (3) El tratamiento matemático-estadístico de los datos experimentales obtenidos mediante el establecimiento de una función polinomial;
- (4) La evaluación de la aptitud del modelo;
- (5) La verificación de la necesidad y posibilidad de realizar un desplazamiento en dirección a la región óptima; y
- (6) obtener los valores óptimos para cada variable estudiada.

2.10.1 Selección de variables independientes

Numerosas variables pueden afectar la respuesta del sistema estudiado, y es prácticamente imposible identificar y controlar las pequeñas aportaciones de cada uno. Por lo tanto, es necesario seleccionar las variables con efectos mayores. Se

deben realizar diseños de tamizaje para determinar cuáles de las varias variables experimentales y sus interacciones presentan efectos más significativos.

2.10.2 Elección del diseño experimental

La relación entre la variable respuesta (y) y las variables independientes (x_1, x_2, \dots, x_k) es desconocida. En general, modelos polinomiales de orden bajo son empleados para describir la superficie de respuesta. Los modelos polinomiales son una aproximación suficiente en una región pequeña de la superficie de respuesta. Por consiguiente, dependiendo de la aproximación de la función desconocida f , modelos de primer orden y de segundo orden son empleados.

El modelo más sencillo que se puede utilizar en MSR se basa en una función lineal. Para su aplicación, es necesario que las respuestas obtenidas estén bien ajustadas a la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

Donde k es el número de variables, β_0 es el término constante, β_i representa los coeficientes de los parámetros lineales, x_i representa las variables y ε es el residual asociado a los experimentos.

En el modelo dado por la ecuación (1) no debe haber curvatura. En orden a evaluar curvatura un modelo de segundo orden debe ser empleado. El siguiente nivel de modelo polinomial debe contener términos adicionales que describa la interacción entre las diferentes variables experimentales:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Donde β_{ij} representa los coeficientes de los parámetros de interacción.

En orden a determinar un punto crítico (máximo, mínimo) es necesario una función polinomial que incluya términos cuadráticos:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

En la ecuación (3) β_{ii} representa los coeficientes de los parámetros cuadráticos.

Para estimar los parámetros en la ecuación (3), el diseño experimental debe asegurar que todas las variables estudiadas se realicen en al menos tres niveles de factor. Así, están disponibles diseños de superficie de respuesta simétrica y de modelado. Entre los diseños simétricos de segundo orden más conocidos están el diseño factorial de tres niveles, el diseño Box-Behnken, el diseño compuesto central, el diseño Doehlert y últimamente el diseño de cribado definitivo. Estos diseños simétricos difieren unos de otros con respecto a su selección de puntos experimentales, número de niveles para variables y número de ejecuciones.

2.10.3. Diseño de cribado definitivo

Jones y Nachtsheim (2011), sobre el diseño de cribado definitivo:

Los diseños de cribado son atractivos para evaluar el impacto relativo de un gran número de factores en una respuesta de interés. Los experimentadores a menudo prefieren factores cuantitativos con tres niveles sobre dos factores de nivel porque tener tres niveles permite una cierta evaluación de la curvatura en la relación factor-respuesta. Sin embargo, los diseños de

cribado más familiares limitan cada factor a sólo dos niveles, proponen una nueva clase de diseños que tienen tres niveles.

La estructura de esta nueva clase de diseños de tamizado de tres niveles se ilustra en la Tabla 1. Se emplea x_{ij} para denotar el ajuste del j -ésimo factor para la i -ésima prueba. Para m factores hay $2(m+1)$ pruebas. Cada prueba (excluyendo el punto central) tiene los niveles de un factor en su punto central y los demás niveles en los puntos extremos.

En la tabla 6 se da la estructura general del diseño de cribado definitivo para m factores y en la tabla 7 se da un ejemplo de una tabla de diseño experimental para 6 factores.

Tabla 6

Estructura general del diseño de cribado definitivo para m factores

Par Foldover	Prueba (i)	Niveles de Factor				
		$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$...	$x_{i,m}$
1	1	0	± 1	± 1	...	± 1
	2	0	± 1	± 1	...	± 1
2	3	± 1	0	± 1	...	± 1
	4	± 1	0	± 1	...	± 1
3	5	± 1	± 1	0	...	± 1
	6	± 1	± 1	0	...	± 1
.
.
.
m	2m-1	± 1	± 1	± 1	...	0
	2m	± 1	± 1	± 1	...	0
Punto Central	2m+1	0	0	0	...	0

Nota. (Jones y Nachtsheim, 2011)

Tabla 7*Diseño experimental definitivo a tres niveles para seis factores**con una variable de respuesta (y_i)*

Prueba (i)	Niveles de Factor				y_i
	$X_{i,1}X_{i,2}$	$X_{i,3}X_{i,4}$	$X_{i,5}$	$X_{i,6}$	
1	0+1	-1-1	-1	-1	1
2	0-1	+1+1	+1	+1	2
3	+10	-1+1	+1	-1	3
4	-10	+1-1	-1	+1	4
5	-1-1	0+1	-1	-1	5
6	+1+1	0-1	+1	+1	6
7	-1+1	+10	+1	-1	7
8	+1-1	-10	-1	+1	8
9	+1-1	+1-1	0	-1	9
10	-1+1	-1+1	0	+1	10
11	+1+1	+1+1	-1	0	11
12	-1-1	-1-1	+1	0	12
13	00	00	0	0	13

Nota. (Jones y Nachtsheim, 2011)

Estos diseños, (Jones y Nachtsheim, 2011) tienen las siguientes propiedades deseables:

1. El número de pruebas requeridas es sólo uno más del doble del número de factores.
2. A diferencia de los diseños de resolución III, los efectos principales son completamente independientes de las interacciones de dos factores. Como resultado, las estimaciones de los efectos principales no están sesgadas por la presencia de interacciones activas de dos factores, independientemente de si las interacciones se incluyen en el modelo.
3. A diferencia de los diseños de resolución IV, las interacciones de dos factores no se confunden completamente con otras interacciones de dos factores, aunque pueden estar correlacionadas.

4. A diferencia de los diseños de las resoluciones III, IV y V con puntos centrales añadidos, todos los efectos cuadráticos son estimables en modelos compuestos por cualquier número de términos de eje principal y cuadrático.
5. Los efectos cuadráticos son ortogonales a los efectos principales y no están completamente confundidos (aunque correlacionados) con los efectos de la interacción.

Usamos el término "screening definitive" debido a que en los puntos uno a cinco anteriores se trata de diseños pequeños que, a diferencia de los diseños factoriales de resoluciones III y IV, permiten la identificación inequívoca de efectos primarios activos, efectos cuadráticos activos y, en presencia de un nivel moderado de escasez de efectos, interacciones activas de dos factores.

En las etapas de un estudio, los investigadores con frecuencia tienen una opinión sobre los "mejores" niveles de cada factor para optimizar una respuesta. Su región experimental, entonces, cubre estos niveles.

Si los valores de respuesta son comparables en cualquier extremo de un rango, pero diferentes en el medio un diseño de dos niveles podría eliminar un factor importante. Añadir centros a un diseño de dos niveles es un procedimiento muy popular porque permite una prueba de curvatura.

Sin embargo, en el caso de que la curvatura sustancial esté presente, el investigador no puede determinar qué factor o factores son los causantes de esto y tendrá que hacer seguimiento de la experimentación para resolver la ambigüedad. Los diseños de cribado definitivo evitan esto al permitir identificar de

forma única la fuente de cualquier curvatura.

2.11 TRATAMIENTO MATEMÁTICO-ESTADÍSTICO DE DATOS

Bezerra et al. (2008), sobre adquisición de datos:

Después de adquirir datos relacionados con cada prueba experimental de un diseño elegido, es necesario establecer una ecuación matemática para describir el comportamiento de la respuesta de acuerdo con los niveles de valores estudiados. En otras palabras, debe haber estimaciones de los parámetros β de la ecuación (3).

La ecuación (3) se resuelve mediante un enfoque estadístico denominado método de mínimos cuadrados (**MMC**). **MMC** es una técnica de regresión múltiple usada para ajustar un modelo matemático a un conjunto de datos experimentales generando el residual más bajo posible. Después de las transformaciones matemáticas de la ecuación (3), se puede obtener un vector β que contiene los parámetros de la ecuación.

La ecuación (3) se utiliza en la construcción de la superficie de respuesta que describe el comportamiento de la respuesta en el dominio experimental.

2.11.1 Evaluación del modelo

Bezerra et al. (2008), sobre evaluación del modelo:

La manera más confiable de evaluar la calidad del modelo aplicado es mediante la aplicación del análisis de varianza (ANOVA).

La idea central de ANOVA es comparar la variación debida al tratamiento (cambio en la combinación de niveles de variables) con la variación debida

a errores aleatorios inherentes a las mediciones de las respuestas generadas. A partir de esta comparación, es posible evaluar la significación de la regresión utilizada para prever las respuestas considerando las fuentes de varianza experimental.

En ANOVA, la evaluación de la variación del conjunto de datos se realiza estudiando su dispersión. La evaluación de la desviación (d_i^2) que cada observación (y_i) o sus réplicas (y_{ij}) presentes en relación con la media o, más precisamente, el cuadrado de esta desviación:

$$d_i^2 = (y_{ij} - \bar{y})^2 \quad (4)$$

La suma del cuadrado para todas las desviaciones observadas en relación a la media se denomina suma total de cuadrados (SS_{tot}). La suma total de cuadrados puede ser dividida en la suma del cuadrado debido al modelo matemático ajustado, es decir, debido a la regresión (SS_{reg}) y en la suma de los cuadrados debido a los Residuales generados por el modelo (SS_{res}), como se muestra a continuación:

$$SS_{tot} = SS_{reg} + SS_{res} \quad (5)$$

A medida que se realizan repeticiones del punto central, es posible estimar el error puro asociado con las repeticiones. Así, la suma del cuadrado de los residuos puede dividirse en dos partes: la suma del cuadrado debido al error puro (SS_{pe}) y la suma del cuadrado debido a la falta de ajuste (SS_{lof}), como se muestra a continuación:

$$SS_{res} = SS_{pe} + SS_{lof} \quad (6)$$

Cuando la división de la suma de cuadrados de cada fuente de variación (total, regresión, residual, falta de ajusta y error puro) es realizado por sus respectivos grados de libertad (*df*) la “media de cuadrados” (*MS*) son obtenidos.

Los números de grado de libertad para estas fuentes de variación se calculan mediante las expresiones presentadas en la tercera columna de la Tabla 3, donde *p* representa el número de coeficientes del modelo matemático, *n* representa el número total de observaciones y *m* representa los números de los niveles utilizados en la investigación. Las ecuaciones relacionadas con la fuente de variaciones para el cálculo de **SS** y **MS** también se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

Análisis de varianza para el modelo matemático ajustado a datos experimentales empleando regresión múltiple.

Variation source	Sum of the square	Degree of freedom	Media of the square
Regression	$SS_{reg} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MS_{reg} = \frac{SS_{reg}}{p-1}$
Residuals	$SS_{res} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MS_{reg} = \frac{SS_{res}}{n-p}$
Lack of fit	$SS_{lof} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MS_{lof} = \frac{SQ_{lof}}{m-p}$
Pure error	$SS_{pe} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MS_{pe} = \frac{SS_{pe}}{n-m}$
Total	$SS_{tot} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	

Nota. (Bezerra et al., 2008)

Donde:

n_i : número de observaciones

m: número total de niveles en el diseño

p : número de parámetros del modelo

\hat{y}_i : valor estimado por el modelo para el nivel *i*

\bar{y} : media general

y_{ij} : réplicas realizadas en cada nivel individual

\bar{y}_i : media de réplicas realizadas en el mismo conjunto de condiciones experimentales

Bezerra et al. (2008) sobre la evaluación de la regresión:

La importancia de la regresión puede evaluarse por la razón entre la media del cuadrado de regresión (MS_{reg}) y la Media del cuadrado de residuos (MS_{res}) y comparando estas fuentes de variación utilizando la distribución de Fisher (prueba F), tomando en cuenta sus respectivos grados de libertad asociados a la regresión (v_{reg}) y a las varianzas residuales (v_{res}):

$$\frac{MS_{reg}}{MS_{res}} \approx F_{v_{reg}, v_{res}} \quad (7)$$

Por lo tanto, un valor estadísticamente significativo para esta relación debe ser mayor que el valor tabulado para F . Esto es una indicación de que el modelo matemático está bien ajustado a los datos experimentales. Otra forma de evaluar el modelo es la falta de prueba de ajuste (lack of fit test). Si el modelo matemático está bien ajustado a los datos experimentales, MS_{lof} debe reflejar sólo los errores aleatorios inherentes al sistema. Además, MS_{pe} es también una estimación de estos errores aleatorios, y se supone que estos dos valores no son estadísticamente diferentes. Esta es la idea clave de la prueba de falta de ajuste. Es posible utilizar la distribución F para evaluar si existe alguna diferencia estadística entre estos dos medios, de la misma manera como se verificó el significado de la regresión de la forma:

$$\frac{MS_{lof}}{MS_{pe}} \approx F_{v_{lof}, v_{pe}} \quad (8)$$

Donde v_{lof} y v_{pe} son, respectivamente, el grado de libertad asociado con la falta

de ajuste y las varianzas de error puro. Si esta relación es mayor que el valor tabulado de F , se concluye que hay evidencia de una falta de ajuste y que el modelo necesita ser mejorado.

Sin embargo, si el valor es menor que el valor tabulado, la capacidad del modelo puede considerarse satisfactoria. Para aplicar una prueba de falta de ajuste, el diseño experimental debe realizarse con repeticiones o réplicas auténticas.

En resumen, un modelo estará bien ajustado a los datos experimentales si presenta una regresión significativa y una falta de ajuste no significativa. En otras palabras, la mayor parte de la observación de la variación debe ser descrita por la ecuación de la regresión, y el resto de la variación se debe ciertamente a los residuos. La mayor parte de la variación relacionada con los residuos se debe al error puro (fluctuación aleatoria de las mediciones) y no a la falta de ajuste, que está directamente relacionada con la calidad del modelo.

La inspección visual de los gráficos residuales también puede generar información valiosa sobre la idoneidad del modelo. Por lo tanto, si el modelo matemático está bien ajustado, su gráfico de residuos presenta un comportamiento que sugiere una distribución normal.

2.11.2 Determinación de las condiciones óptimas

La investigación debe encontrar la mejor condición operacional dentro de la condición experimental estudiada mediante inspección visual.

Para los modelos cuadráticos, el punto crítico se puede caracterizar como máximo, mínimo o silla de montar. Es posible calcular las coordenadas del punto crítico a

través de la primera derivada de la función matemática, que describe la superficie de respuesta y su igualdad a cero. Por ejemplo, la función cuadrática obtenida para dos variables se utiliza para ilustrar el ejemplo de optimización:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$
$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + b_{12}x_2 = 0 \quad (9)$$
$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2 + 2b_{22}x_2 + b_{12}x_1 = 0$$

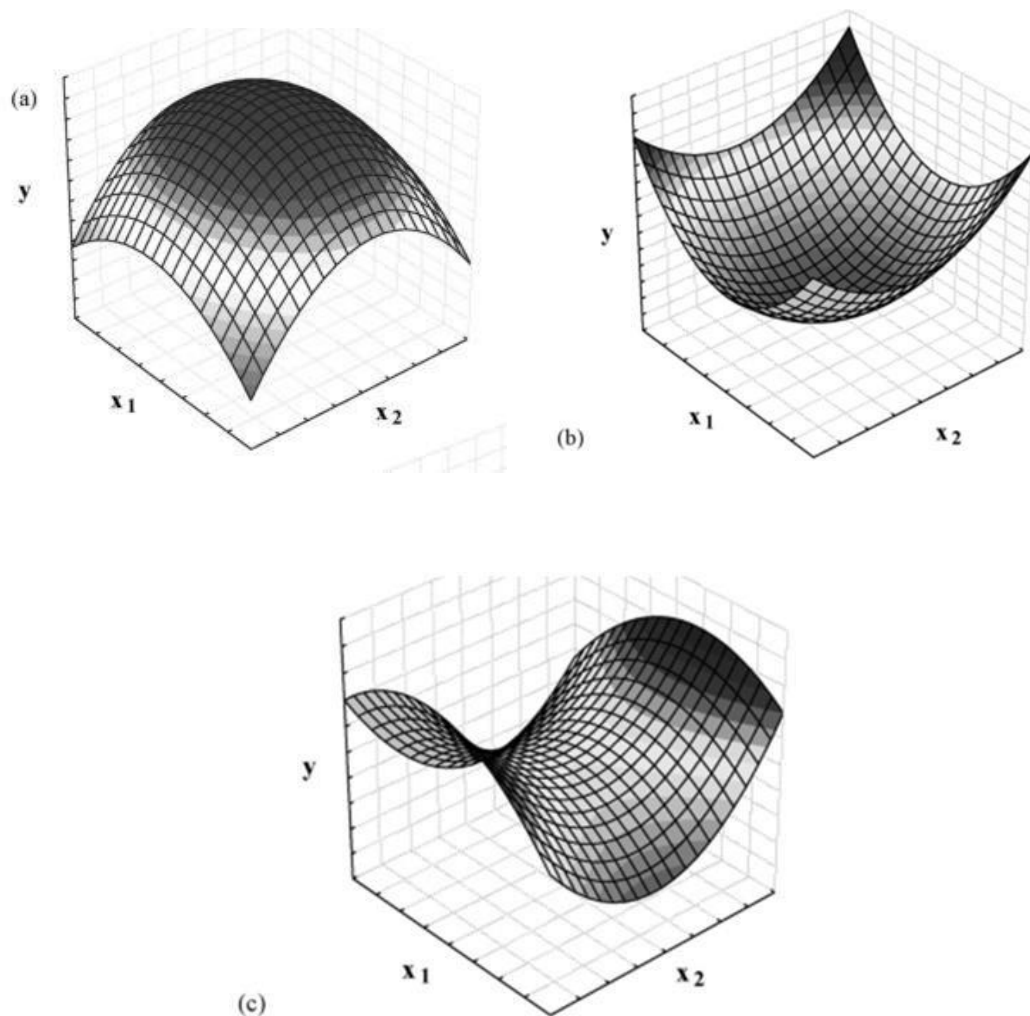
Así, para calcular la coordenada del punto crítico (óptimo), es necesario resolver el sistema de primer grado formado por las ecuaciones en (9) y encontrar los valores x_1 y x_2 .

La visualización de la ecuación del modelo predicho puede obtenerse mediante el gráfico de respuesta superficial. Esta representación gráfica es una superficie n -dimensional en el espacio $(n+1)$ -dimensional.

Usualmente, se puede dibujar una representación bidimensional de un diagrama tridimensional. Si hay tres o más variables, la visualización del gráfico sólo es posible si una o más variables se establecen en un valor constante. La figura 20 ilustra perfiles para el gráfico de superficie de respuesta cuadrática en la optimización de dos variables.

Figura 20

Algunos perfiles de superficie de respuesta generados desde un modelo cuadrático en la optimización de dos variables: a) máximo, b) mínimo y c) silla de montar.



Nota. (Bezerra et al., 2008)

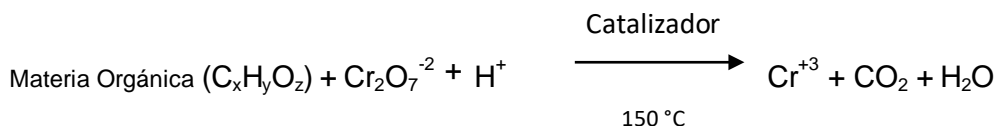
La aplicación de la metodología de superficie de respuesta en la optimización de los procedimientos se difunde hoy en gran parte y se consolida principalmente debido a sus ventajas a la optimización clásica de una variable a la vez, con generación de grandes cantidades de información a partir de un pequeño número de experimentos y la posibilidad de evaluar el efecto de interacción entre las

variables en la respuesta.

Para emplear esta metodología en la optimización experimental, es necesario elegir un diseño experimental, establecer una función matemática adecuada y evaluar la calidad del modelo aplicado y su precisión para hacer predicciones en relación con los datos experimentales obtenidos.

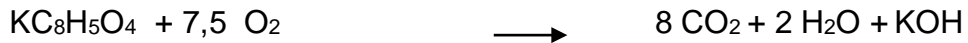
2.12 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Parámetro que determina la cantidad de contaminante orgánico en el agua. Se tienen tres métodos para determinar la demanda de oxígeno: demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (TOC). La DBO y DQO miden la demanda de oxígeno directamente, mientras que TOC mide la demanda de oxígeno indirectamente. La DBO mide la demanda de oxígeno biodegradable a CO_2 y H_2O . En la DQO, todo el material orgánico, biodegradable y no biodegradable, es oxidado químicamente por una mezcla de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y ácido sulfúrico el cual se puede leer mediante un espectrofotómetro a 600 nm para determinar la desaparición del color amarillo. Una digestión de dos horas reduce la materia orgánica. La materia orgánica es oxidada según la reacción:



Gutiérrez, C. (2020) sobre el método colorimétrico:

En el método colorimétrico para la demanda de oxígeno teórica y el test de calibración de DQO, se emplea como estándar de prueba al Biftalato de Potasio (KHP). La demanda de oxígeno teórica de KHP está dada por la ecuación:



Una molécula de KHP consume siete moléculas y media de oxígeno. En base a peso:

$$\text{mg KHP} = 1 \text{ mol} * \frac{204,22 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 204220 \text{ mg KHP}$$

$$\text{mg O}_2 = 7,5 \text{ mol} * \frac{32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 240000 \text{ mg O}_2$$

$$\frac{240000 \text{ mg O}_2}{204220} = \frac{1,1752 \text{ mg O}_2}{\text{mg KHP}}$$

Por ejemplo, para preparar una solución DQO estándar de 3 200 mg/L, la concentración estándar es dividida por la demanda teórica de oxígeno, resultando en la cantidad de KHP a ser disuelta en un litro de agua desionizada:

$$\frac{3200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ DQO (O}_2)}{1,1752 \text{ mg O}_2 / \text{mg KHP}} = \frac{2722,9408 \text{ mg KHP}}{\text{L}} = \frac{2,7229 \text{ g KHP}}{\text{L}}$$

Estándares adicionales pueden ser preparados por dilución de esta solución stock. Los resultados son expresados como mg/L DQO o mg/L O₂.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1. Materiales

- Vasos de precipitado de 250 mL, 500 mL, 1 L.
- Pipetas volumétricas de 0,1 mL, 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL.
- Fiolas de 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1 L
- Gradillas para tubos
- Picetas
- Lunas de reloj
- Espátulas
- Varillas de vidrio

3.1.2. Equipos

- Balanza Analítica BOECO BBI-31, capacidad 230 g, d=0,1 mg
- Estufa MM-Venticell, 25-250 °C
- Conductímetro de Mesa Hanna Instruments modelo HI-992.

- Potenciómetro de mesa Hanna Instruments pH meter 300.
- Espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50. Con capacidad para realizar barridos, curvas de calibración. Rango de uso: 190 – 1100 nm.
- Digestor de muestras para análisis de DQO Hach DRB 200. Rango de temperatura del instrumento: 37 a 165 °C. Tiempo de Digestión: 0 a 480 minutos. Velocidad de calentamiento: de 20 a 150 °C en 10 minutos.
- Reactor solar fotoquímico.
- Pyranometer Hunseflux:
 - Type: SR12-T1-TR Sensitivity: 12.52 μV [W/m^2]
 - Transmitted: 4 mA \rightarrow 0 [W/m^2]
 - Range: 20 mA \rightarrow 1600 [W/m^2]
- Fuente de alimentación DC POWER SUPPLY HY3003
 - Voltaje de salida regulado: 0 – 30 V
 - Corriente de salida regulado: 0 – 2 A
- Registrador de datos Data Logger EL-USB-4
 - 4 – 20 Ma
 - Mide y almacena más de 32 000 lecturas en un rango de 4 – 20 mA, los datos pueden graficarse, imprimirse y exportarse a otras aplicaciones.

3.1.3 Reactivos

- Peróxido de hidrógeno al 50 % w/V
- Sulfato de hierro hexahidratado
- Ácido sulfúrico concentrado 98%
- Hidróxido de sodio en perlas, 99%
- Kits Hach para determinación de DQO

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental del estudio se dividió en ocho etapas:

1. Construcción del módulo experimental.
2. Caracterización y preparación de la solución sintética.
3. Selección de los Factores de entrada y sus niveles, y la variable de salida para cada proceso.
4. Determinación del diseño experimental a ser aplicado para la obtención de datos.
5. Llevar a cabo las pruebas experimentales.
6. Analizar estadísticamente los resultados para evaluar que variables, sus interacciones o términos cuadráticos son importantes en la depuración foto Fenton.
7. Optimización de variables del proceso de depuración mediante uso de software estadístico.
8. Validación del proceso de depuración.

3.3 REGISTRO DE DATOS DE RADIACION SOLAR

La radiación solar global en la ciudad de Ayacucho fue registrada entre noviembre y diciembre 2015, entre las seis de la mañana y las seis de la tarde, mediante un piranómetro Hunseflux y una fuente de alimentación.

3.4. DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL REACTOR FOTOQUIMICO SOLAR

3.4.1. Diseño del reactor fotoquímico solar

Reactor solar fotoquímico, conformado por ocho tubos de vidrio borosilicato de 1,5 m de longitud, 32 mm de diámetro exterior, 28 mm de diámetro interior, 2 mm de

espesor de pared y 630 g de peso por tubo y colectores semicilíndricos para cada tubo con las siguientes características:

$$\text{Radio } (r) = 4,6 \text{ cm}$$

$$\text{Diámetro de apertura } (d) = 2 * r = 9,2 \text{ cm}$$

$$\text{Altura } (h) = r = 4,6 \text{ cm}$$

$$\text{Longitud de arco } (s) = \pi * r = \pi * 4,6 \text{ cm} = 14,5 \text{ cm}$$

$$\text{Área lateral reflexiva} = \pi * r * l = \pi * 4,6 \text{ cm} * 150 \text{ cm} = 2167,7 \text{ cm}^2$$

por colector

$$\text{Área lateral reflexiva total} = 8 * 2167,7 \text{ cm}^2 = 17341,6 \text{ cm}^2$$

3.4.2. Construcción del reactor fotoquímico solar

Los colectores semicilíndricos fueron construidos empleando planchas metálicas en el taller mecánico de la UNSCH. La superficie lateral reflexiva de los colectores semicilíndricos fue recubierta con papel de aluminio para maximizar los haces incidentes de la radiación solar. Posteriormente se procedió a construir la base del reactor utilizando tubos de aluminio. Sobre esta base se instaló los colectores semicilíndricos, luego fueron ubicados los ocho tubos de borosilicato y acoplados mediante accesorios de PVC como codos, uniones y válvulas de globo para control de flujo y descarga del agua sintética tratada. Para impulsar el agua sintética se empleó una bomba de lavadora doméstica de 35 watts de potencia y capacidad de flujo volumétrico de 20 L/min. En la figura 21 se muestra una imagen del reactor fotoquímico solar.

Figura 21

Colector solar fotoquímico en funcionamiento



3.5. PREPARACION DE SOLUCIÓN SINTÉTICA

Se preparó 15 litros de solución sintética para las pruebas experimentales, siguiendo las recomendaciones del proveedor de colorantes, Química Suiza. Se utilizó los tres colores básicos: rojo (Erionyl® Rojo A-3G), amarillo (Lanaset® Amarillo 4GN) y azul (Lanaset® Marino R), y auxiliares. Se tomó como referencia el teñido realizado en un taller artesanal, ubicado en el distrito de San Juan Bautista. De acuerdo a la información consultada, se asumió que el 70% del colorante es retenido por la fibra y el restante 30% del colorante se elimina como contaminante en el agua residual. Se ha tenido las siguientes consideraciones:

- a. Relación baño a peso de lana 10:1** (por ejemplo, por cada 10 kg de baño, 1 kg de lana)
- b. % de colorante respecto a peso de lana:** 2% (1,64% rojo, 0,33% amarillo y 0,03% azul).
- c. Cantidad de colorante a utilizar por litro de solución sintética:** 2 g/L (Rojo 1,64 g/L; Amarillo 0,33 g/L; azul 0,03 g/L).

Erionyl® Rojo A-3G : $1,64 \text{ g/L} * 15 \text{ L} * 0,30 = 7,38 \text{ g Lanaset®}$

Amarillo 4GN : $0,33 \text{ g/L} * 15 \text{ L} * 0,30 = 1,4850 \text{ g Lanaset®}$

Marino R : $0,03 \text{ g/L} * 15 \text{ L} * 0,30 = 0,1350 \text{ g}$

d. Cantidad de Auxiliares a utilizar por litro de solución sintética:

(Albaflow: 0,5 g/L; Albegal: 1 g/L)

Albaflow : $0,5 \text{ g/L} * 15 \text{ L} * 0,30 = 2,25 \text{ g}$

Albegal : $1 \text{ g/L} * 15 \text{ L} * 0,30 = 4,50 \text{ g}$

Tabla 9

Formulación de la solución sintética

Ingrediente	Concentración (g/L)	Solución sintética: 15 L (g)
Colorante		
Erionyl® Rojo A-3G	$1,64 * 0,30 = 0,492$	7,38
Lanaset® Amarillo 4GN	$0,33 * 0,30 = 0,099$	1,4850
Lanaset® Marino R	$0,03 * 0,30 = 0,009$	0,1350
Auxiliar		
Albaflow	$0,50 * 0,30 = 0,15$	2,25
Albegal	$1 * 0,30 = 0,30$	4,50

Figura 22

Fibra textil lana



Figura 23

Fibra textil lana teñida



Figura 24

Solución sintética



Tabla 10

Características Físicoquímicas de la solución sintética

Parámetro	Valor
DQO	1574 mg/L
Salinidad	0,25 sal
Oxígeno disuelto	45,2 %
pH	7,35
SST	256 mg/L
Conductividad	512 μ S/cm
Turbiedad	21,29 NTU
T	21,38 °C
P	541,8 mmHg

3.6 PREPARACION DE REACTIVO FENTON

Para 15 L de solución sintética, La relación de reactivos Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) estudiadas fueron 8,75; 17,5 y 26,25.

Cálculo de la cantidad de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99% de pureza)

Para $[Fe^{2+}] = 200 \text{ mg de } Fe^{2+}/L$:

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{200 \text{ mg } Fe^{2+}}{L} * 15 \text{ L} * \frac{278,05 \text{ mg } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{55,8450 \text{ mg } Fe^{2+}} * \frac{100}{99} = 15,0878 \text{ g}$$

Cantidad de sal ferrosa se utilizó en las tres proporciones de reactivo Fenton.

Cálculo de volumen de H_2O_2 (50%w/v) para relación de reactivo Fenton 8,75

$$\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 8,75 \Rightarrow \frac{\frac{\text{mg } H_2O_2}{L}}{200 \text{ mg } Fe^{2+}} = 8,75 \Rightarrow \frac{\text{mg } H_2O_2}{200 \text{ mg } Fe^{2+}} = 8,75$$
$$mL H_2O_2 = \left(8,75 * \frac{200 \text{ mg } H_2O_2}{L} \right) * 15 \text{ L} * \frac{1 \text{ g } H_2O_2}{1000 \text{ mg } H_2O_2} * \frac{100 \text{ mL } H_2O_2}{50 \text{ g } H_2O_2}$$
$$mL H_2O_2 = 52,5 \text{ mL } H_2O_2$$

Cálculo de volumen de H_2O_2 (50%w/v) para relación de reactivo Fenton 17,5

$$mL H_2O_2 = 52,5 \text{ mL } H_2O_2 * 2 = 105 \text{ mL } H_2O_2$$

Cálculo de volumen de H_2O_2 (50%w/v) para relación de reactivo Fenton 26,25

$$mL H_2O_2 = 52,5 \text{ mL } H_2O_2 * 3 = 157,5 \text{ mL } H_2O_2$$

3.7. FACTORES Y VARIABLE DE RESPUESTA

3.7.1 pH

Tres niveles de pH: 2, 3, 4. El pH de la solución sintética se consigue por adición de ácido sulfúrico.

3.7.2 Relación de reactivos Fenton

Para $[Fe^{2+}] = 200$ mg de Fe^{2+}/L :

Tres dosis de reactivo Fenton:

$$\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} = 8,75; \quad 17,5; \quad 26,25$$

3.7.3 Flujo volumétrico

Tres niveles de flujo $[L/min]$: 1, 2, 3

3.8. DISEÑO EXPERIMENTAL

Delimitación del presente trabajo de investigación:

- Según el enfoque, es cuantitativa
- Según la intervención del investigador, es experimental
- Según la planificación de la toma de datos, es prospectivo
- Según el número de ocasiones en que se mide la variable de estudio es longitudinal
- Según el número variables de interés, es analítico

El diseño experimental elegido fue el Diseño de Cribado Definitivo de Jones y Natschein (2011) para tres factores continuos y tres niveles por cada factor, aplicado al presente trabajo de investigación, se muestra en la tabla 11. Este diseño experimental fue elegido porque es muy eficiente y requiere el menor

número de pruebas experimentales para varios factores.

Tabla 11

Diseño experimental para 3 factores (m=3), con orden de ejecución de

Prueba (i)	Niveles de Factor		
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$
	pH	Relación reactivos Fenton	Flujo Volumétrico
1	-1(2)	-1(8,75)	+1(3)
2	-1(2)	0(17,5)	-1(1)
3	-1(2)	1(26,25)	0(2)
4	0(3)	-1(8,75)	-1(1)
5	0(3)	0(17,5)	0(2)
6	0(3)	1(26,25)	+1(3)
7	+1(4)	-1(8,75)	0(2)
8	+1(4)	0(17,5)	+1(3)
9	+1(4)	1(26,25)	-1(1)

izquierda a derecha

3.9 CORRIDAS EXPERIMENTALES

En el reactor fotoquímico se trabajó tres factores a tres niveles, relación de reactivos Fenton: 8,75; 17,5 y 26,25; pH: 2, 3 y 4; flujo volumétrico: 1, 2 y 3 L/min y su efecto sobre el contenido de materia orgánica persistente en la solución sintética (contenido de DQO).

Se realizaron 27 pruebas experimentales (9 diseños experimentales y tres repeticiones) entre los meses de noviembre y diciembre 2015. Se eligieron 27 días soleados. Las pruebas se iniciaban a las 10 de la mañana y culminaban cuatro horas después, a las dos de la tarde, que son las horas de mayor radiación solar.

En un recipiente de 20 L se preparó la solución sintética, se añadió el reactivo

Fenton y se enrazó a 15 L. Se carga al reactor fotoquímico solar y se enciende la bomba que impulsa a la solución sintética recorrer todo el circuito de tubería del reactor durante 4 horas. Durante este tiempo se monitoreó el pH y el flujo volumétrico al valor indicado en el diseño experimental. Al culminar la prueba, se toma una muestra para determinar la DQO.

3.10 DETERMINACIÓN DE DQO

3.10.1 Curva de calibración

Para la determinación de la concentración de demanda química de oxígeno (DQO), se preparó soluciones patrón de biftalato de potasio con concentraciones de DQO en ppm que se muestran en la tabla 12. Las lecturas con el espectrofotómetro se realizaron a una longitud de onda de 620 nanómetros. Estos datos graficados dieron origen a la curva de calibración.

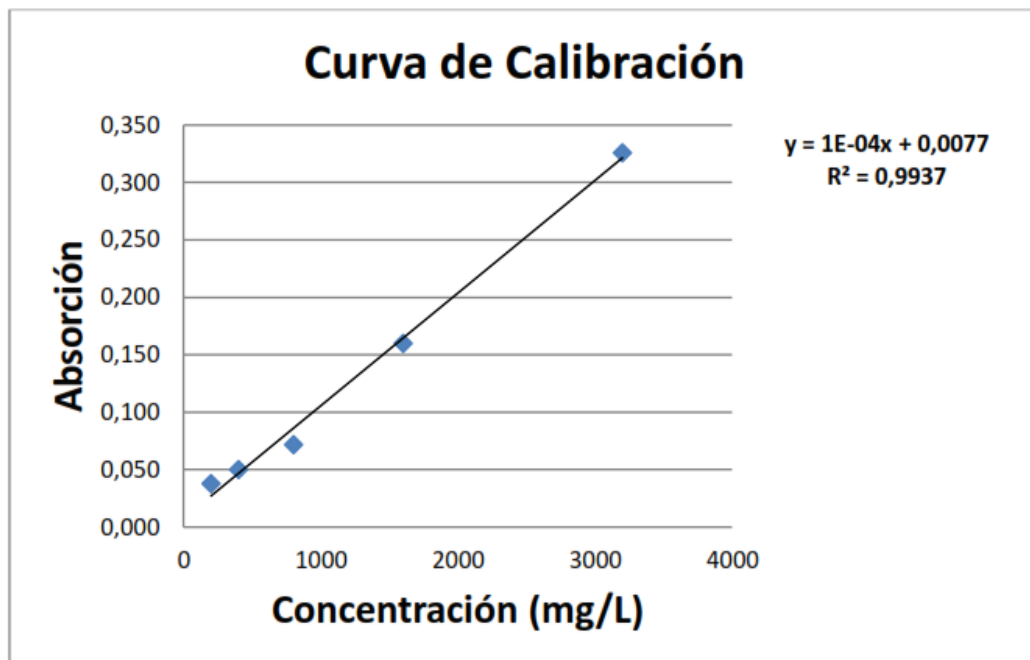
Tabla 12

Absorción de soluciones patrón de biftalato de potasio

Patrón	DQO (mg O ₂ /L) X	Concentración de KHP (mg/L)	Absorción Y
1	200	170,1834	0,038
2	400	340,3676	0,050
3	800	680,7352	0,072
4	1600	1361,4704	0,160
5	3200	2722,9408	0,326

Figura 25

Curva de calibración de solución patrón de biftalato de potasio



Aplicando a los datos un ajuste mediante regresión por mínimos cuadrados, la ecuación que permite determinar DQO en el rango 200 a 3200 mg O₂/L, con un coeficiente de correlación de 0,99 corresponde a:

$$\text{DQO (mg/L)} = (A - 0,0077)/0,0001$$

3.10.2 Determinación de DQO

Luego que la solución sintética ha recibido el tratamiento durante cuatro horas en el reactor fotoquímico, se toma una muestra de aproximadamente 500 mL que se dividen en dos muestras A y B de aproximadamente 250 mL cada uno. La muestra A se lleva a pH 10 a fin de provocar la formación y precipitación de Fe(OH)₃. Ambas muestras A y B (no ha sufrido ningún añadido) se guardan en reposo hasta el día siguiente. El siguiente día, del sobrenadante de la muestra A se toma 0,2 mL y se

deposita en un vial de Hach rango 0 – 15000 mg O₂/L, conteniendo solución de dicromato de potasio en medio ácido. A continuación, se procede a la digestión de la muestra por dos horas a 150 °C y su posterior medición de absorbancia utilizando espectrofotómetro UV-Vis. Mediante la curva de calibración se relaciona la absorbancia con la DQO.

Digestión (método 410.4 Revisión 2 EPA)

1. Encender el reactor DQO y precalentar a 150 °C
2. Remover la tapa del vial DQO y transferir la cantidad de muestra apropiada dentro del vial: para rango ultra bajo (0-40 mg O₂/L), rango bajo (0-150 mg O₂/L) y rango alto (0-1500 O₂ mg/L) tomar 2 mL de muestra. Para rango alto plus (0-15000 O₂ mg/L) tomar 0,2 mL de muestra.
3. Poner los viales en el reactor precalentado. Calentar los viales por dos horas.
4. Remover los viales desde el reactor y enfriar a temperatura ambiente.
5. Determinar los resultados de DQO colorimétricamente a 620 nm.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Figura 26

A la izquierda, la solución sintética sin tratamiento, a la derecha, la solución sintética luego del tratamiento



Figura 27

Reactor fotoquímico tratando la solución sintética



Se realizaron las corridas experimentales en el reactor fotoquímico según el diseño experimental de cribado definitivo de Jones y Nachtsheim (2011), con tres factores y orden de ejecución aleatoria. A continuación, se muestran los resultados de demanda química de oxígeno experimentales, ordenados por pH y Relación de Reactivos Fenton; así mismo se incluyen las columnas de previsto y residuo DQO:

Figura 28

DQO experimentales y previstas mediante software estadístico

Archivo Editar Tablas Filas Cols Diseño de experimentos Análisis Gráficos Herramientas Vista									
Diseño de cribado defi...									
Diseño	Diseño aumentado	pH	Relac React Fenton	Flujo Volumetrico	Bloque	DQO	Previsto DQO	Residuo DQO	
<input checked="" type="checkbox"/>	Cribado	1	2	8,75	3	1	70	82,66666	-12,66666
<input checked="" type="checkbox"/>	Modelo	2	2	17,5	1	1	70	41,77777	28,22222
<input checked="" type="checkbox"/>	Cuadro de diálogo DOE	3	2	26,25	2	1	209	218,2222	-9,22222
		4	3	8,75	1	1	20	46,22222	-26,2222
		5	3	17,5	2	1	122	124	-2
		6	3	26,25	3	1	76	47,77777	28,22222
		7	4	8,75	2	1	272	243,1111	28,88888
		8	4	17,5	3	1	50	68,22222	-18,2222
		9	4	26,25	1	1	240	252,3333	-12,3333
		10	2	8,75	3	2	98	82,66666	15,33333
		11	2	17,5	1	2	52	41,77777	10,22222
		12	2	26,25	2	2	201	218,2222	-17,2222
		13	3	8,75	1	2	27	46,22222	-19,2222
		14	3	17,5	2	2	130	124	6
		15	3	26,25	3	2	65	47,77777	17,22222
		16	4	8,75	2	2	262	243,1111	18,88888
		17	4	17,5	3	2	52	68,22222	-16,2222
		18	4	26,25	1	2	252	252,3333	-0,33333
		19	2	8,75	3	2	80	82,66666	-2,66666
		20	2	17,5	1	2	58	41,77777	16,22222
		21	2	26,25	2	2	190	218,2222	-28,2222
		22	3	8,75	1	2	37	46,22222	-9,22222
		23	3	17,5	2	2	120	124	-4
		24	3	26,25	3	2	57	47,77777	9,222222
		25	4	8,75	2	2	250	243,1111	6,888888
		26	4	17,5	3	2	48	68,22222	-20,2222
		27	4	26,25	1	2	265	252,3333	12,66666

La relación matemática entre DQO y los factores determinados por SAS JMP está dada por la ecuación que se muestra en la figura 29:

Figura 29

Expresión matemática para predecir DQO

Expresión de predicción

$$\begin{aligned}
 &124 \\
 &+ 36,8333333333333 * (\text{pH} - 3) \\
 &+ 24,3888888888889 * \left[\frac{(\text{Relac React Fenton} - 17,5)}{8,75} \right] \\
 &+ -23,6111111111111 * (\text{Flujo Volumetrico} - 2) \\
 &+ (\text{pH} - 3) * \left[(\text{pH} - 3) * 78,3888888888889 \right] \\
 &+ (\text{pH} - 3) * \left[\left[\frac{(\text{Relac React Fenton} - 17,5)}{8,75} \right] * -28,2777777777778 \right] \\
 &+ (\text{pH} - 3) * \left[(\text{Flujo Volumetrico} - 2) * -70,3888888888889 \right] \\
 &+ (\text{Flujo Volumetrico} - 2) * \left[(\text{Flujo Volumetrico} - 2) * -77 \right]
 \end{aligned}$$

El modelo matemático es cuadrático y adecuado con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,96$ (el modelo puede explicar el 96% del proceso fotoquímico); muy próximo a la unidad, a un nivel de confianza de 95%, que refleja la bondad de ajuste del modelo a la variable de respuesta DQO para predecir futuros resultados. El análisis de varianza del modelo matemático con $\text{Prob}=0,0001$, (menor a 0,05) es el error que podría cometer el modelo, nos indica que existe una relación no lineal entre los factores y la variable dependiente. En la estimación de parámetros, las fuentes de variación que son los tres factores (pH, Relación de Reactivos Fenton y Flujo Volumétrico) y las interacciones

(pH*Relación de Reactivos Fenton, pH*Flujo Volumétrico) son significativas porque las probabilidades son menores a 0,05 en todos los casos. Los resultados estadísticos se muestran en la figura 30.

Figura 30

Coefficiente de determinación y análisis de varianza

Resumen del ajuste	
R cuadrado	0,960947
R cuadrado ajustado	0,948559
Raíz del error cuadrático medio	20,10091
Media de respuesta	124,9259
Observaciones (o suma de pesos)	27

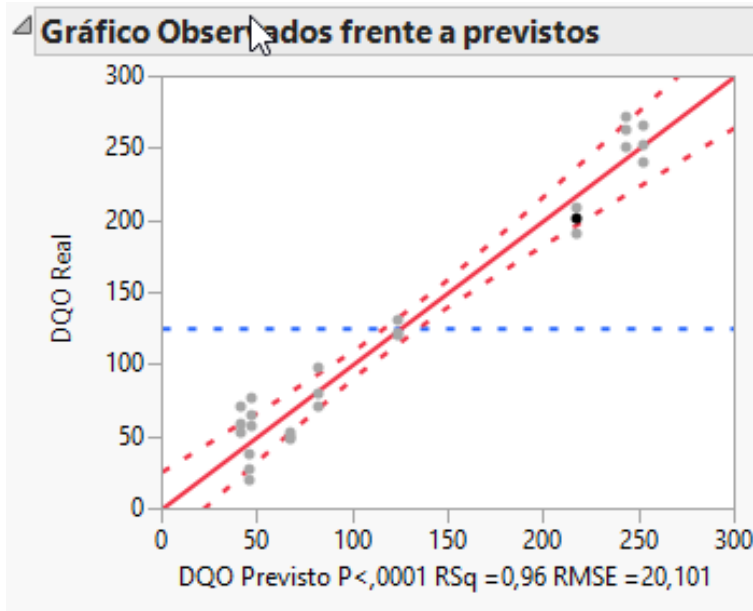
Análisis de varianza				
Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F
Modelo	7	188898,96	26985,6	66,7882
Error	19	7676,89	404,0	Prob > F
C. Total	26	196575,85		<,0001*

Estimaciones de los parámetros						
Término	Estimación	Error estándar	Razón t	Prob > t	Extremo inferior del IC al 95%	Extremo superior del IC al 95%
Constante del modelo	124	1,60527	10,68	<,0001*	99,709893	148,29011
pH(2,4)	36,833333	4,737831	7,77	<,0001*	26,916939	46,749728
Relac React Fenton(8,75,26,25)	24,388889	4,737831	5,15	<,0001*	14,472494	34,305283
Flujo Volumetrico(1,3)	-23,61111	4,737831	-4,98	<,0001*	-33,52751	-13,69472
pH*pH	78,388889	8,206164	9,55	<,0001*	61,21319	95,564588
pH*Relac React Fenton	-28,27778	1,60527	-2,44	0,0248*	-52,56788	-3,987671
pH*Flujo Volumetrico	-70,38889	8,206164	-8,58	<,0001*	-87,56459	-53,21319
Flujo Volumetrico*Flujo Volumetrico	-77	14,21349	-5,42	<,0001*	-106,7492	-47,25082

El buen valor del coeficiente de determinación es confirmado por la gráfica de la figura 31, de valores de DQO observados frente a los previstos. Puede notarse que la banda de confianza al 95%, que son las líneas entrecortadas, cubre gran parte de los datos DQO observados.

Figura 31

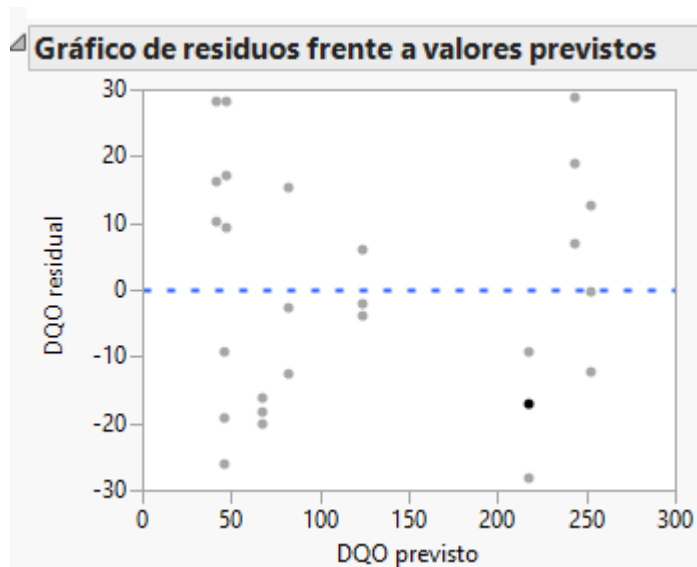
DQO observados frente a previstos



La figura 32 muestra gráfica de residuales de DQO frente a previstos DQO, aleatoriamente distribuidos.

Figura 32

Gráfica de residuales de DQO y previstos DQO



Mediante la columna *Suma de cuadrados* de la figura 33 puede determinarse el porcentaje de contribución de cada uno de los factores de variación en el modelo que se muestra en la tabla 13

Figura 33

Prueba de efectos del modelo

Pruebas de los efectos						
Fuente	N parámetros	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Razón F	Prob > F	
pH(2,4)	1	1	24420,500	60,4398	<,0001*	
Relac React Fenton(8,75,26,25)	1	1	10706,722	26,4987	<,0001*	
Flujo Volumetrico(1,3)	1	1	10034,722	24,8355	<,0001*	
pH*pH	1	1	36868,907	91,2491	<,0001*	
pH*Relac React Fenton	1	1	2398,898	5,9372	0,0248*	
pH*Flujo Volumetrico	1	1	29727,574	73,5746	<,0001*	
Flujo Volumetrico*Flujo Volumetrico	1	1	11858,000	29,3481	<,0001*	

Tabla 13

Importancia de las fuentes de variación

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Importancia (%)
pH (2,4)	24 420,5000	19,38
Relac React Fenton	10 706,7220	8,50
Flujo Volumetrico (1,3)	10 034,7220	7,96
pH*pH	36 868,9070	29,26
pH*Relac React Fenton	2 398,8980	1,90
pH*Flujo Volumetrico	29 727,5740	23,59
Flujo Volumetrico*Flujo volumetrico	11 858,0000	9,41
Total Suma de cuadrados	126 015,3230	

Las figuras 34 y 35 muestran un gráfico de contorno y un gráfico de superficie para las variables pH y Relación de Reactivos Fenton. Se puede observar mínimos de DQO de 91 mg O₂/L para pH=2,75 y Relación de Reactivos Fenton=9,57

aproximadamente, para un flujo volumétrico de 2 L/min.

Figura 34

Gráfico de contorno de pH vs Relación de Reactivos Fenton

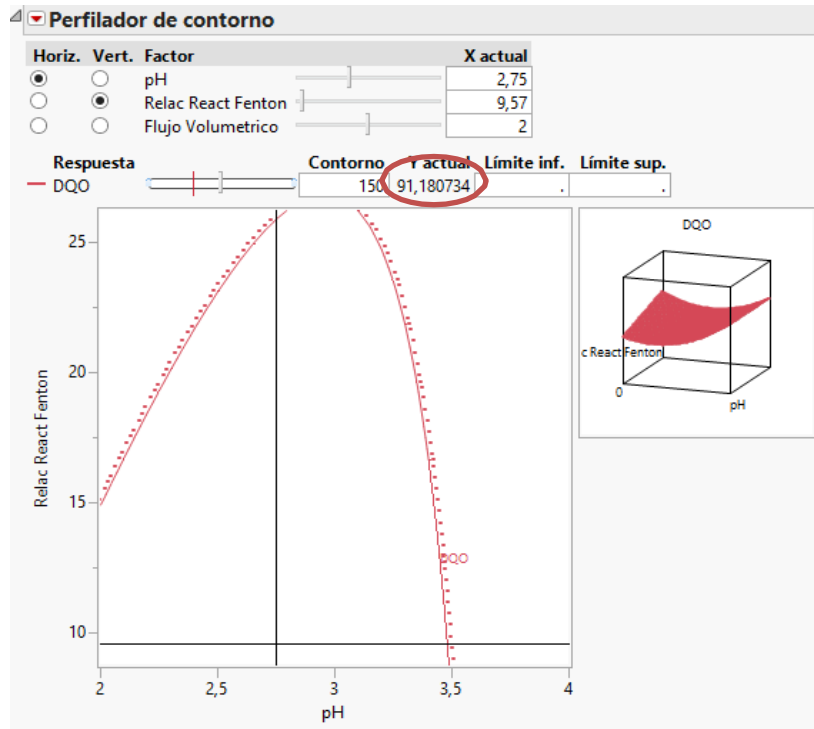
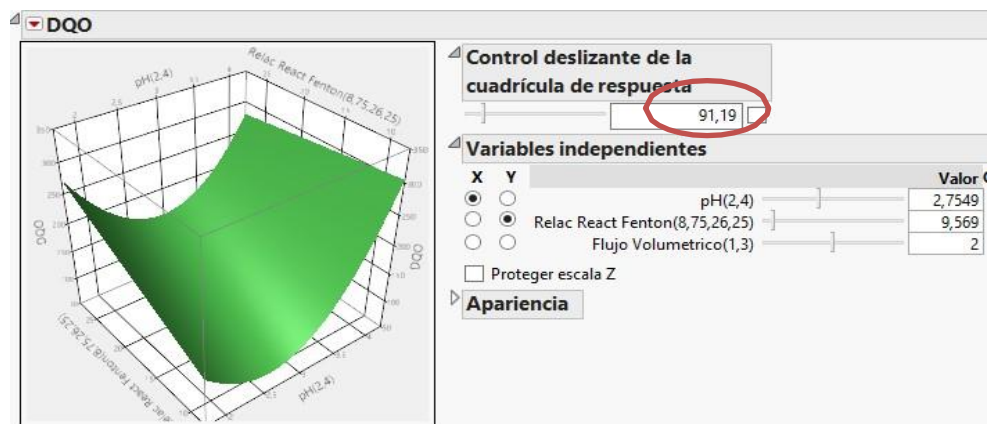


Figura 35

Gráfico de superficie de respuesta de pH vs Relación de Reactivos Fenton



Las figuras 36 y 37 muestran un gráfico de contorno y un gráfico de superficie para

las variables pH y Flujo Volumétrico. Se puede observar mínimos de DQO de cercanos a 0 mg O₂/L para pH=2,54 y Flujo Volumétrico=1 L/min aproximadamente, para una Relación de Reactivos Fenton de 8,75.

Figura 36

Gráfico de contorno de pH vs Flujo Volumétrico

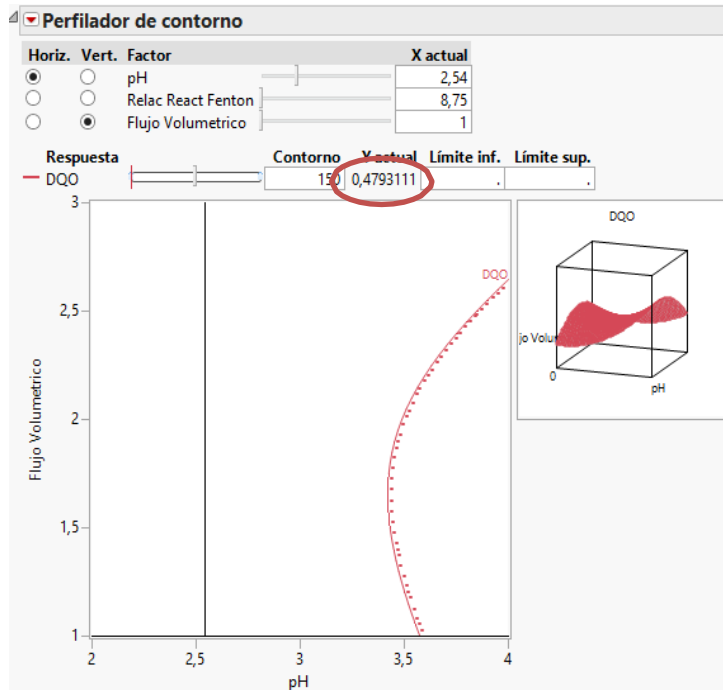
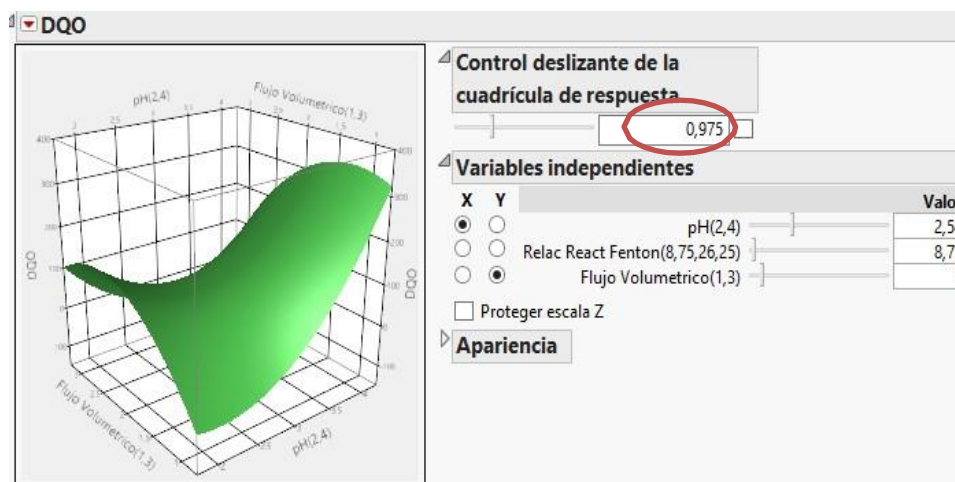


Figura 37

Gráfico de superficie de respuesta de pH vs Flujo Volumétrico



La aplicación estadística SAS JMP v11 dispone de la herramienta **Perfilador de predicción** que permite ver gráficamente la interacción de los factores de manera simultánea sobre la variable de respuesta y encontrar las condiciones óptimas. En la figura 38 se simulan tres escenarios para el perfilador de predicción:

Escenario 1:

e. pH: 3

- Relación de reactivos Fenton: 17,5
- Flujo volumétrico: 2 L/min

Para estas condiciones, se logra una DQO final de 124 mg O₂/L y una deseabilidad de 0,58. Este tratamiento no ofrece condiciones adecuadas.

Escenario 2:

f. pH: 2,785

- Relación de reactivos Fenton: 8,75
- Flujo volumétrico: 1 L/min

Para estas condiciones, se logra una DQO final de 20,71 mg O₂/L y una deseabilidad de 0,92. Este tratamiento ofrece mejores condiciones que la anterior.

Escenario 3:

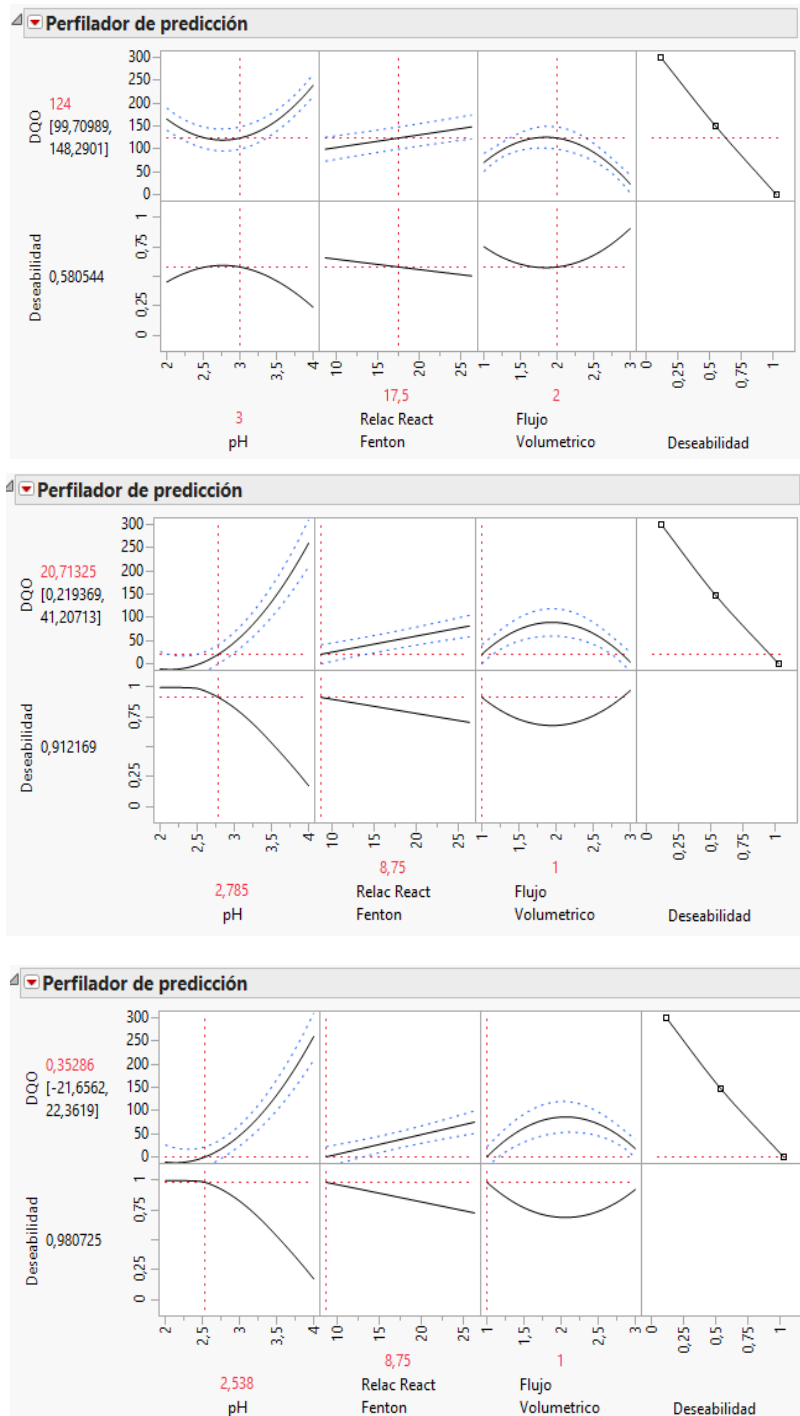
- pH: 2,54
- Relación de reactivos Fenton: 8,75
- Flujo volumétrico: 1 L/min

Para estas condiciones, se logra una DQO final de 0,35 mg O₂/L y una deseabilidad de 0,98, muy próximo al ideal 1. Este tratamiento ofrece condiciones muy favorables e ideales que las dos anteriores. Puede notarse que se obtienen

mejores resultados de valores finales de DQO a menores relación de reactivos Fenton, menor Relación de Reactivos Fenton y menor flujo volumétrico.

Figura 38

Escenarios del perfilador de predicción



CONCLUSIONES

- a. Para las pruebas experimentales se preparó una solución sintética de tonalidad rojiza para teñir lana como se indica en la figura 26, constituido por los tres colores básicos: rojo (Erionyl® Rojo A-3G; 0,492 g/L), amarillo (Lanaset® Amarillo 4GN; 0,099 g/L) y azul (Lanaset® Marino R; 0,009 g/L); así mismo los auxiliares Albaflow 0,15 g/L y Albegal 0,30 g/L. Las características fisicoquímicas de la solución sintética se indica a continuación:

DQO	: 1574 mg/L
Salinidad Oxígeno disuelto	: 0,25 sal : 45,2%
pH	: 7,35
SST	: 256 mg/L
Conductividad	: 512 μ S/cm
Turbiedad	: 21,29 NTU
T	: 21,38 °C
P	: 541,8 mmHg

- b. Se diseñó y construyó un reactor solar fotoquímico para la oxidación de la solución sintética coloreada de aproximadamente 8 L de volumen, conformado por ocho tubos de vidrio borosilicato de 1,5 m de longitud, 32 mm de diámetro exterior, 28 mm de diámetro interior y colectores semicilíndricos para cada tubo con las siguientes características:

Radio (r)= 4,6 cm

Diámetro de apertura (d)= $2*r$ = 9,2 cm

Altura (h)= r = 4,6 cm

$$\text{Longitud de arco (s)} = \pi * r = \pi * 4,6 \text{ cm} = 14,5 \text{ cm}$$

$$\text{Área lateral reflexiva} = \pi * r * l = \pi * 4,6 \text{ cm} * 150 \text{ cm} = 2167,7 \text{ cm}^2$$

por colector

$$\text{Área lateral reflexiva total} = 8 * 2167,7 \text{ cm}^2 = 17341,6 \text{ cm}^2$$

Con éste reactor fotoquímico y mediante el método foto-Fenton solar, a las condiciones de pH=3, Relación Reactivos Fenton=8,25 y flujo Volumétrico=1 L/min, se logró reducir la DQO de la solución sintética coloreada desde 1574 hasta 20 mg O₂/L, una reducción muy sustancial, teniendo en cuenta que la legislación peruana admite hasta una DQO de 1000 (anexo 01).

- c. Con los datos obtenidos en las pruebas experimentales según el diseño experimental de cribado definitivo de Jones y Nachtsheim (2011) con tres factores a tres niveles (**pH**: 2, 3, 4; **Relación Reactivos Fenton**: 8,75; 17,5; 26,25; **Flujo Volumétrico**: 1, 2, 3 L/min) y una variable de respuesta (DQO final de la solución sintética coloreada), procesados con la aplicación estadística SAS JMP v11, se ha obtenido el modelo matemático de un polinomio de segundo orden: con buena capacidad para hacer previsiones estadísticas que responde a la función:

$$\begin{aligned} DQO = & 124 + 36,83[pH - 3] + 24,39 \left[\frac{\text{Relac React Fenton} - 17,5}{8,75} \right] \\ & - 23,61[\text{Flujo Volumetrico} - 2] \\ & + [pH - 3][[pH - 3]78,39] + [pH - 3] \left[\left[\frac{\text{Relac React Fenton} - 17,5}{8,75} \right] * -28,28 \right] \\ & + [pH - 3][[\text{Flujo Volumetrico} - 2] * -77] \end{aligned}$$

con buena capacidad para hacer previsiones estadísticas puesto que tiene un coeficiente de determinación que puede explicar el 96% del proceso fotoquímico. Según el análisis de varianza, la probabilidad de que el modelo matemático cometa un error es del 0,0001. Las fuentes de variación son los

tres factores (pH, Relación de Reactivos Fenton y Flujo Volumétrico) y las interacciones (pH*Relación de Reactivos Fenton, pH*Flujo Volumétrico, pH*pH, Flujo Volumétrico* Flujo Volumétrico) son significativas porque las probabilidades son menores a 0,05 en todos los casos.

- d.** Utilizando la herramienta predictiva de la aplicación estadística SAS JMP v11, se logró optimizar las variables y se alcanzó una reducción de DQO a un valor de 0,35 mg O₂/L a las condiciones de pH = 2,54; Relación de Reactivos Fenton = 8,75 y Flujo Volumétrico = 1 L/min.

RECOMENDACIONES

- a. Los ensayos experimentales se realizaron en días soleados, durante cuatro horas cada día. Sería conveniente conocer la eficiencia del método haciendo los ensayos experimentales en días nublados y por más de cuatro horas para mejorar la demanda de DQO.
- b. Según la bibliografía, en el presente estudio se ha utilizado una de las concentraciones más bajas de $[\text{Fe}^{2+}] = 200 \text{ mg de Fe}^{2+}/\text{L}$. Se puede investigar la eficiencia del método con concentraciones de 250, 300, 350 y 400 mg de Fe^{2+}/L .
- c. Se recomienda filtrar las aguas residuales coloreadas antes de su tratamiento con el método foto-Fenton Solar.
- d. Debe considerarse algún sistema de lavado de los tubos de borosilicato, luego de un tiempo de uso, el colorante se adhiere en las paredes de los tubos disminuyendo la eficiencia del proceso.
- e. El reactor fotoquímico solar debe ser movable, a fin de seguir la posición del sol de forma automática, así como el control de pH y flujo volumétrico.
- f. Se recomienda hacer el estudio de la reducción de la DQO del agua sintética

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alegre, Y. y Rosales, S. (2017) *Influencia del tipo de fotocatalisis y tiempo en el tratamiento de aguas residuales textiles* (Tesis). Huancayo: Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Almeida, L., García-Segura, S., Boscchi, N. and Brillas, E. (2011) Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011), 21–30.
- Anaya, F. (2019) Tratamiento de aguas residuales con colorantes reactivos mediante proceso de oxidación avanzada Fenton y variantes. *Revista de Investigación en Agroproducción Sustentable*, 1 (3).
- Arquitectura Eficiente (8 marzo, 2014). *Radiación directa, difusa y reflejada*.
<https://pedrojhernandez.com/2014/03/08/radiacion-directa-difusa-y-reflejada/>
- Brainly (s.f.). *Espectro solar*. <https://brainly.lat/tarea/5735586>
- Bezerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L. and Escalera, L. (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76 (2008) 965-977. Brazil: Universidad Federal Fluminense.
- Bouchareb, M., Bouhelassa, M. and Berkani, M. (2014) Optimization of photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in semi-pilot scale prototype solar photoreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology SCI*, (89).

Colindres, P (2010) *Tratamiento de residuales líquidos textiles mediante oxidación con ozono*. Tesis. México: Instituto Politécnico Nacional CICATA-Legaria.

Chequer, F., Rodrigues de Olivera, G.; Ferraz, E., Cardoso, J., Zaroni, M. and Palma de Olivera, D. (2013) Chapter 6 Textile Dyes: dyeing Process and Environmental Impact. **En:** *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Brasil: Published by INTECH (<https://www.intechopen.com/chapters/41411>).

Cubasolar (s.f.). Redsolar.

<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia22/HTML/articulo03.htm>

Demirci, A., Mutlu, M., Güven, A., Korcan, E. and Güven, K. (2011) Decolorization of Textile Azo-metal Complex Dyes by a Halophilic Bacterium Isolated from Camalti Saltern in Turkey. *CLEAN – Soil Air Water*,39 (2).

Dogan, D. y Turkdemir, H. (2012) Electrochemical Treatment of Actual Textile Indigo Dye Effluent. *Pol. J. Environ. Stud.* 21 (5).

Eslami, A., Moradi, M. and Mehdipour, F. (2013) Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study. *Journal Environ Health Sci Engineer of Water Process Engineering*, 11(1).

Espinoza, C., Romero, J., Villegas, L., Cornejo-Ponce, L. y Salazar, R. (2016) Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solarphotoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, 319 ().

Fontalvo, M., Gonzáles, L., Álvarez, C. y Restrepo, A. (2014) Estudio de la tintura de seda orgánica colombiana con colorantes certificados por la norma GOTS. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 8 (1),39.

Gamarra, C. y La Rosa-Toro, A. (2014) Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el Sistema Fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, (80).

Ganesan, R. y Thanasekaran, K. (2011) Decolourisation of textile dyeing Wastewater by modified solar Photo-Fenton Oxidation. *International Journal of Environmental Sciences*, 1 (6).

Gernjak, W. (2006) *Solar Photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances* (Tesis doctoral). Vienna: Universitat Bodenkultur Wien.

Gilpavas, E., Dobrosz-Gómez, I y Gómez-García, M. (2018) Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, (24).

Gutiérrez, C. (2020). *Depuración fotoquímica- electroquímica de compuestos orgánicos persistentes en agua residual sintética de la industria textil Puente PiedraLima*. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Unidad de Posgrado, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Gutiérrez-Mata, A. G., Velazquez-Martínez, S., Álvarez-Gallegos, A., Ahmadi, M. Hernández-Pérez, J. A., Ghanbari, F. and Silva-Martínez, S. (2017) Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2017.

Gutiérrez, H. y De la Vara, R. (2012) *Análisis y diseño de experimentos*. 3ra ed. México: Mc Graw Hill.

Handbook of textile and industrial dyeing (2011) Volume 1: Principles, processes

and types of dyes. Number 116. **En:** D.P. Chattopadhyay. (Ed.), *Chemistry of dyeing*. Reino unido: Woodhead Publishing Limited.

Huntsman (s.f.). *Textile Effects*. www.huntsman.com/about/textile-effects

Ivester, L. y Neefus, D. (2005) Industria de productos textiles: Industrias textiles y de la confección. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. España.

Jones, B. y Nachtsheim, C. (2011) A Class of Three-Level Designs for Definitive Screening in the Presence of Second-Order Effects. *Journal of Quality Technology*, 43 (1).

Ladival (s.f.). *Que es la radiación solar*. <http://ladival.es/que-es-la-radiacion-solar/>

Matavos-Aramyan, S. and Monssavi, M. (2017). Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of environmental Sciences & Natural Resources*, 2 (4).

MINCETUR (s.f.). *Acuerdos Comerciales del Perú*.
https://www.acuerdoscomerciales.gob.pe/acuerdos_comerciales.html

National Institute of Standards and Technology (U.S.), & International SEMATECH. (2003). *Engineering statistics handbook*. Gaithersburg, Md.: NIST.

NCBI (s.f.). *PubChem*.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/#query=Lanasol%20Yellow%204G>

Paula Burch's Site (s.f.). All About Hand Dyeing.

<http://www.pburch.net/dyeing/lanasetdyes.shtml>

Pey, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles* (Tesis). Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

Pignatello, J.; Oliveros, E. and MacKay A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84.

Power from The Sun (s.f.). *Concentrator Optics*.

<http://www.powerfromthesun.net/Book/chapter08/chapter08.html>

Química Orgánica Aplicada. (s.f.). *Análisis de Tejidos y Textiles*.
www.aplicadaorganica.blogspot.com.

Rodríguez, M. (2003) *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement* (Tesis doctoral). Barcelona: Universitat de Barcelona.

Rosales, R. (2017) *Reducción del contenido de colorantes en efluentes de la industria textil usando el proceso fenton, Zarate, 2017* (Tesis). Lima: Universidad César Vallejo.

Sensovant (s.f.). *Instrumentos de medida y control*.www.sensovant.com

Simion, V., Cretescu, I., Litic, D., Luca C. y Poulios, I. (2015) ENHANCING THE FENTON PROCESS BY UV LIGHT APPLIED IN TEXTILE WASTEWATER TREATMENT. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(3).

Sollab (s.f.). *Plataforma Solar de Almería-PSA*.

<https://www.sollab.eu/psa.html>

Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P. and Di somma, I.

(2015) Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170 (2015), 90.

Uribe, C., Caballero, M., Cárdenas, P. y Hermoza, E. (2020) Reuso en procesos de blanqueo textil de los efluentes provenientes de tinturas con colorantes reactivos negros decolorados mediante el método de fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, (86).

Urquiaga, J. (2020) *Proceso fenton en sistema continuo para degradar el colorante TRUPOCOR RT* (Tesis). Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo.

Zapata, A. (2011) *Descontaminación de aguas biocalcitrantes mediante Foto-Fenton solar y oxidación biológica a escala industrial. Efecto de las variables del proceso fotocatalítico sobre la eficiencia del tratamiento combinado* (Tesis doctoral). Almería: Universidad de Almería.

ANEXO No. A

Tabla 14:

Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de Aguas Residuales No Domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario

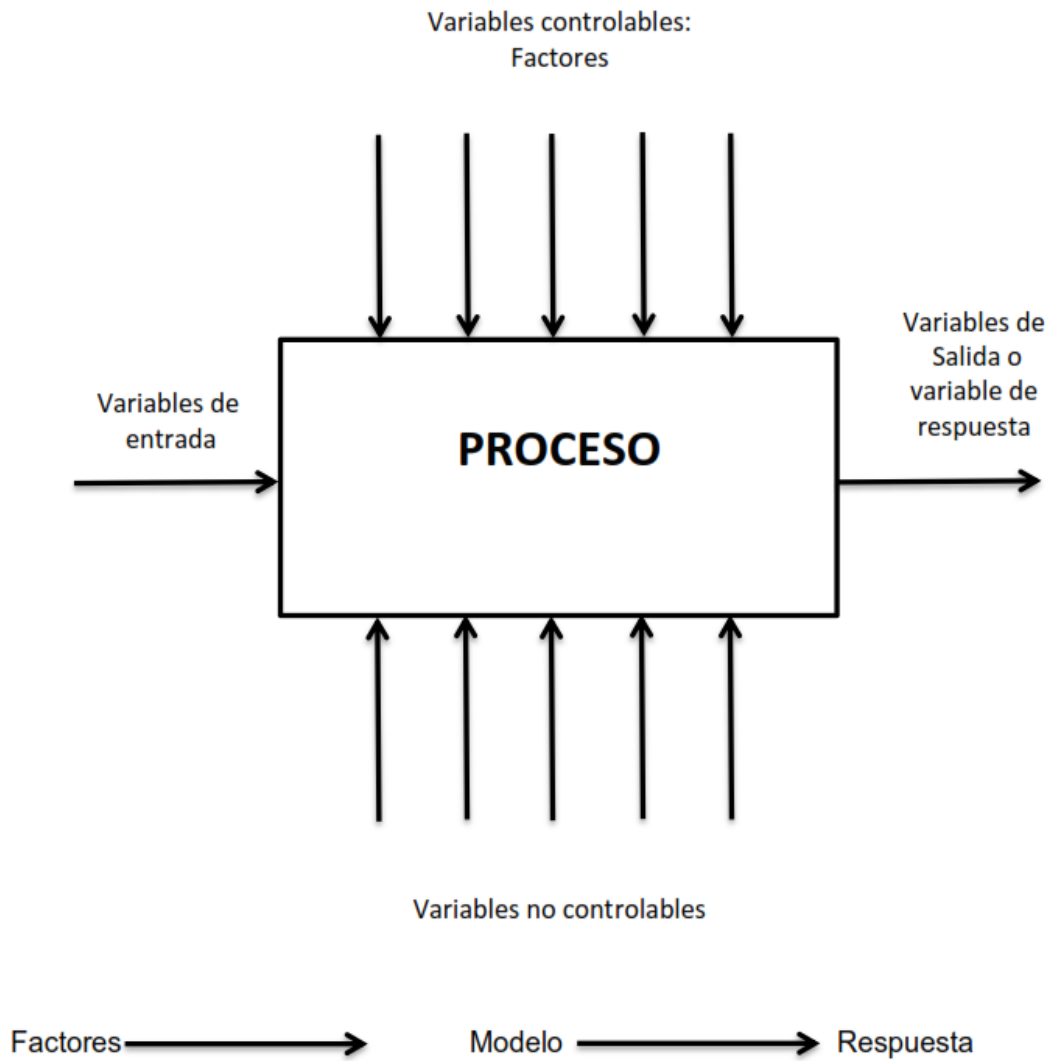
PARÁMETRO	UNIDAD	SIMBOLOGÍA	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	DQO	1000
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	100

Nota. D.S. Nro.010-2019-VIVIENDA

PARÁMETRO	UNIDAD	SIMBOLOGÍA	VMA PARA DESCARGAS AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0,5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0,2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0,5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0,02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0,5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	1000
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
Potencial Hidrógeno	Unidad	pH	6-9
Sólidos Sedimentables	mL/L/h	S.S.	8,5
Temperatura	°C	T	<35

Figura 39

Variables de un proceso



Nota. (Gutiérrez y De la Vara, 2012)

Figura 40

Procedimiento para análisis DOE

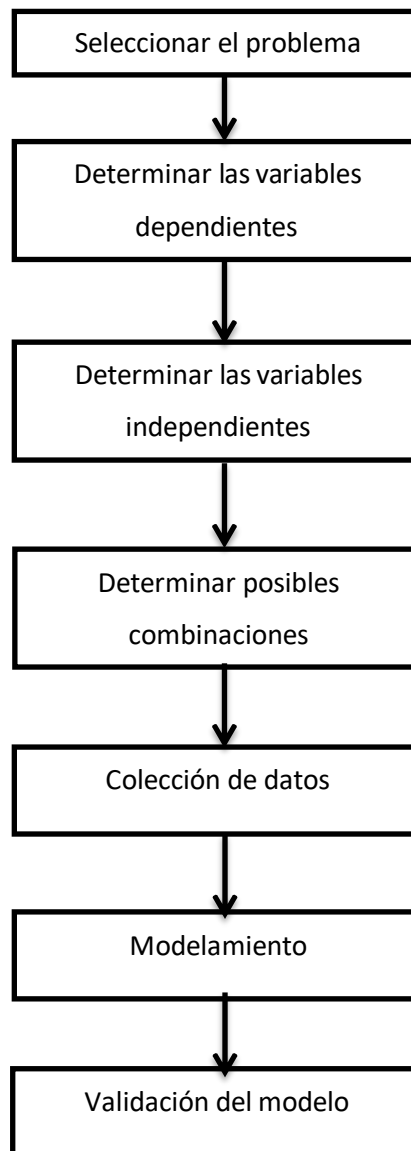


Tabla 15

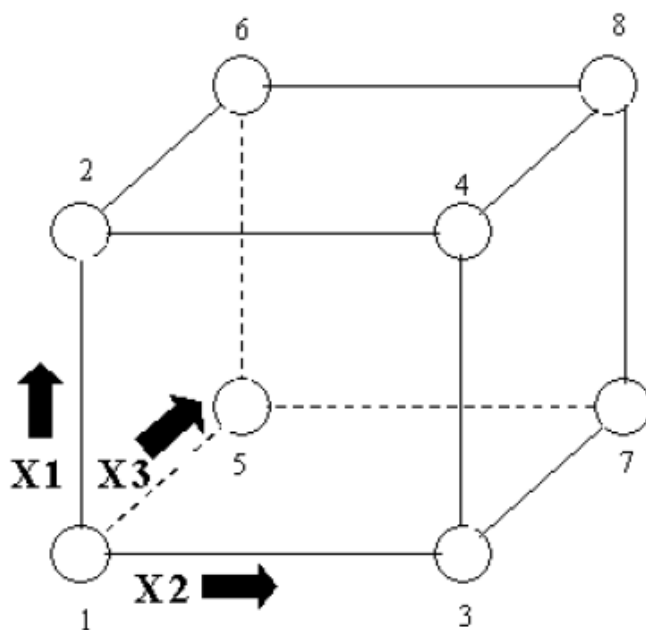
Número de pruebas requeridas para un diseño factorial completo 2^k

Número de factores	Número de pruebas
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
7	128

Nota. Engineering Statistics HandBook

Figura 41

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3



Nota. Engineering Statistics HandBook

Tabla 16

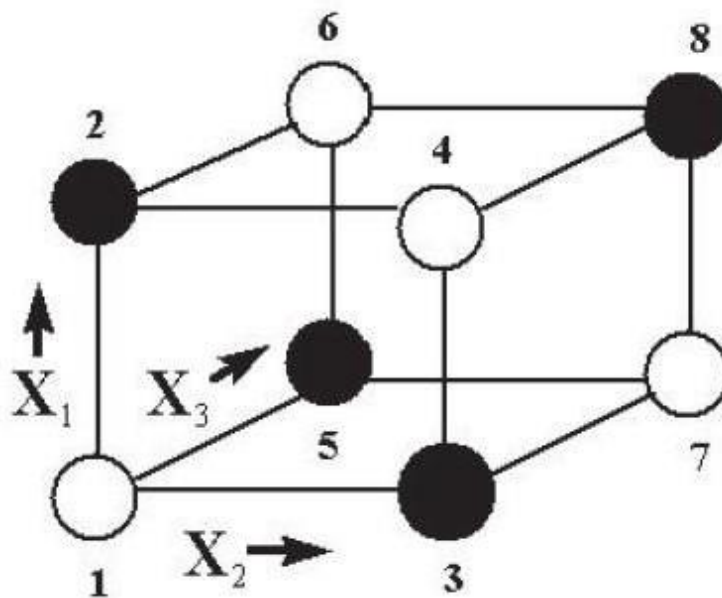
Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, Mostrando el orden de pruebas experimentales

Prueba Experimental	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Nota. Engineering Statistics HandBook

Figura 42

Diseño factorial completo 2^3 a dos niveles, factores X_1 , X_2 y X_3



Nota. Engineering Statistics HandBook

Tabla 17

Estructura de Diseño General para m factores

Par Foldover	Prueba (i)	Niveles de Factor				
		$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$X_{i,m}$
1	1	0	± 1	± 1	± 1
	2	0	± 1	± 1	± 1
2	3	± 1	0	± 1	± 1
	4	± 1	0	± 1	± 1
3	5	± 1	± 1	0	± 1
	6	± 1	± 1	0	± 1
.
.
.
M	2m-1	± 1	± 1	± 1	0
	m	± 1	± 1	± 1	0
Punto Central	2m+1	0	0	0	0

Nota. (Jones y Natschein, 2011)

Tabla 18

Diseño para 4 factores (m=4)

Prueba (i)	Niveles de Factor			
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$X_{i,4}$
1	0	+1	-1	-1
2	0	-1	+1	+1
3	-1	0	-1	+1
4	+1	0	+1	-1
5	-1	-1	0	-1
6	+1	+1	0	+1
7	-1	+1	+1	0
8	+1	-1	-1	0
9	0	0	0	0

Nota. (Jones y Natschein, 2011)

Tabla 19*Diseño para 5 factores (m=5)*

Prueba (i)	Niveles de Factor				
	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	$X_{i,4}$	$X_{i,5}$
1	0	+1	+1	-1	-1
2	0	-1	-1	+1	+1
3	+1	0	-1	-1	+1
4	-1	0	+1	+1	-1
5	+1	-1	0	+1	-1
6	-1	+1	0	-1	+1
7	+1	-1	+1	0	+1
8	-1	+1	-1	0	-1
9	+1	+1	+1	+1	0
10	-1	-1	-1	-1	0
11	0	0	0	0	0

Nota. (Jones y Natscheim, 2011)

ANEXO No. B: Radiación Solar

Figura 43

Radiación solar promedio mes de enero 2017

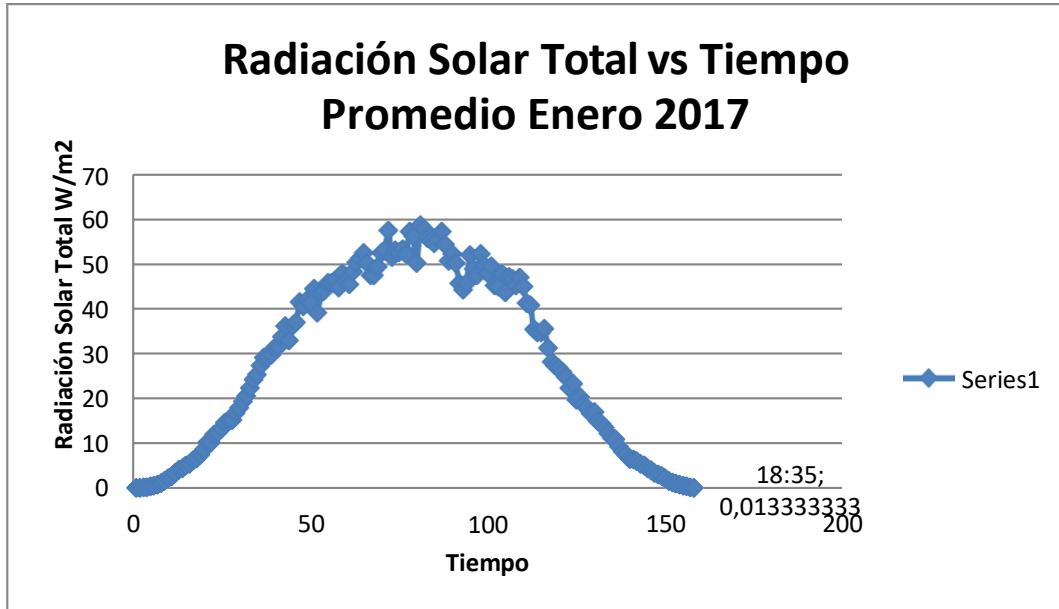


Figura 44

Radiación solar promedio mes de febrero 2017

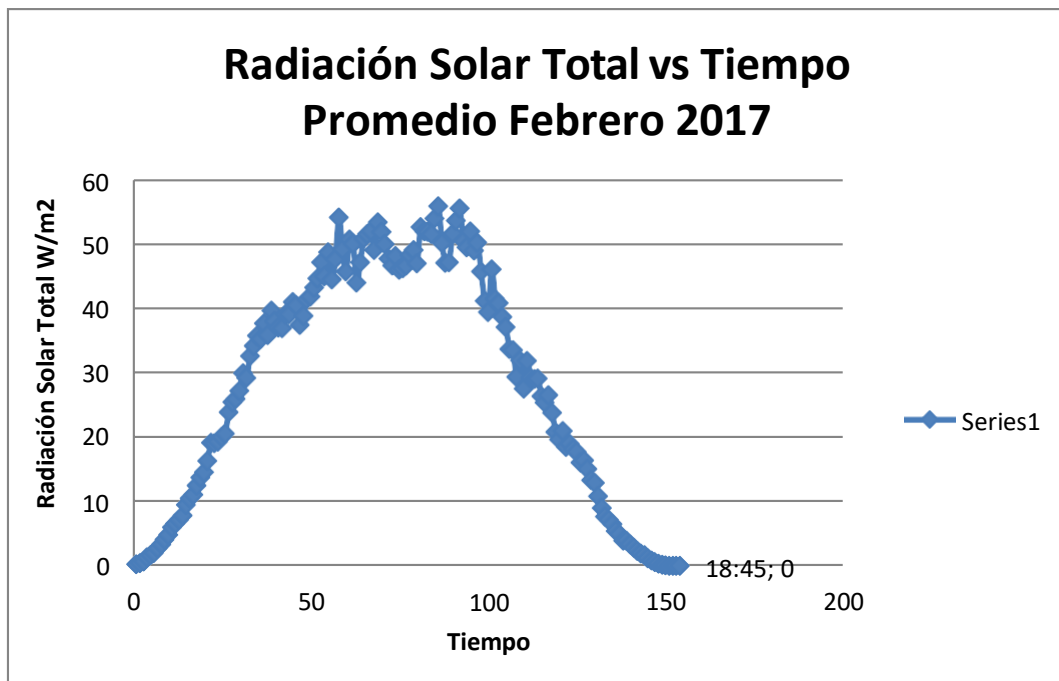


Figura 45

Radiación solar promedio mes de marzo 2017

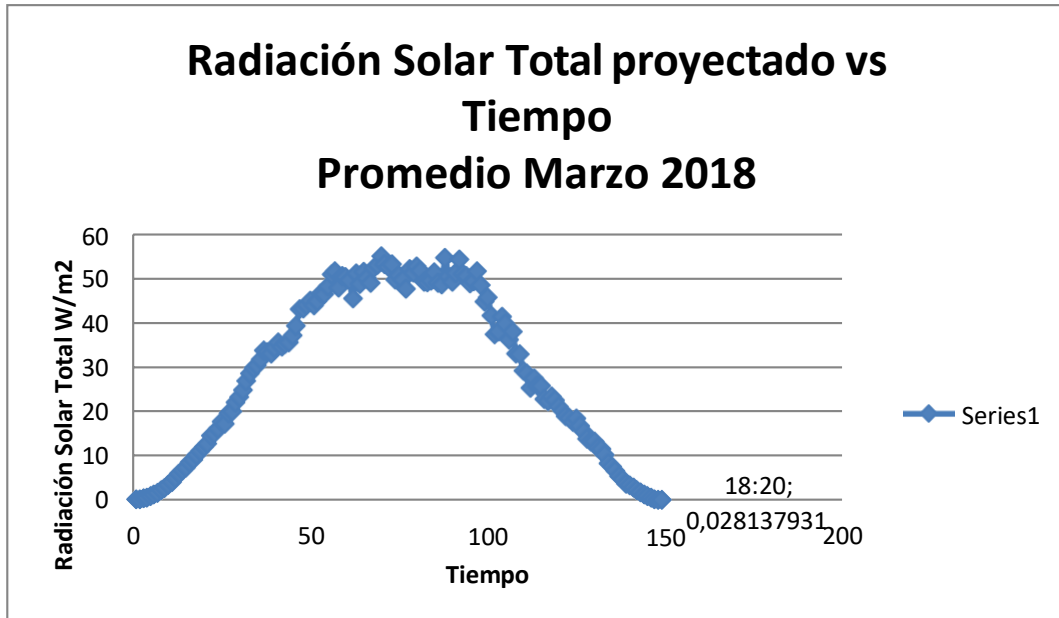


Figura 46

Radiación solar promedio mes de abril 2017

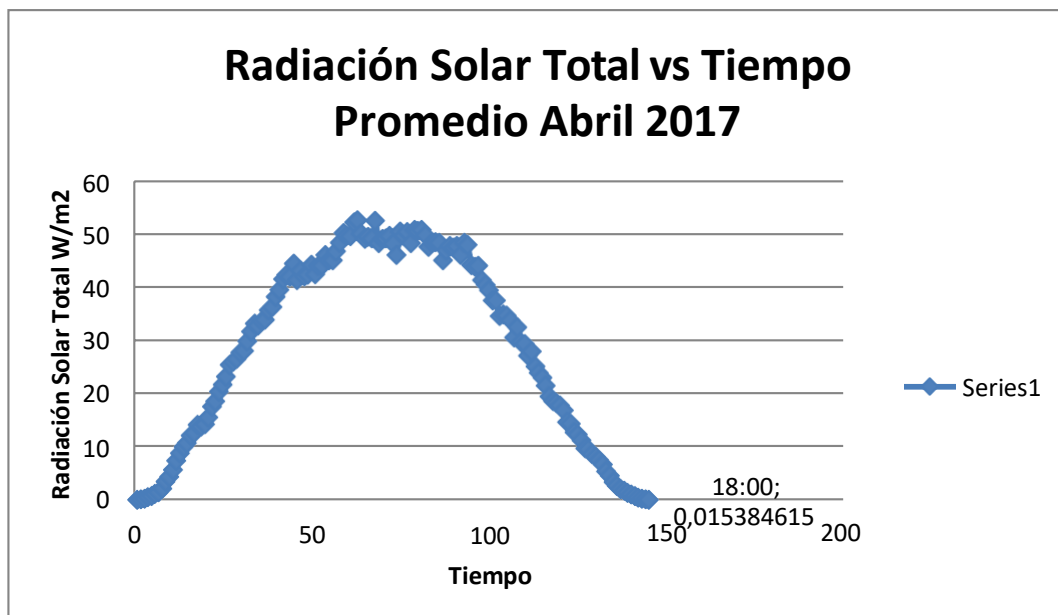


Figura 47

Radiación solar promedio mes de mayo 2017

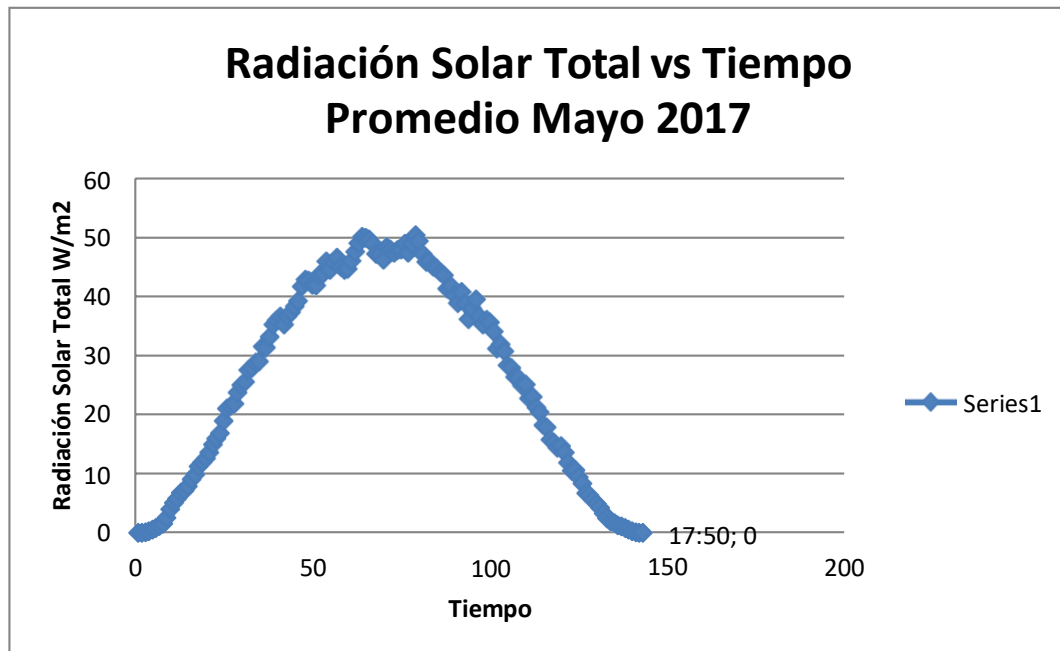
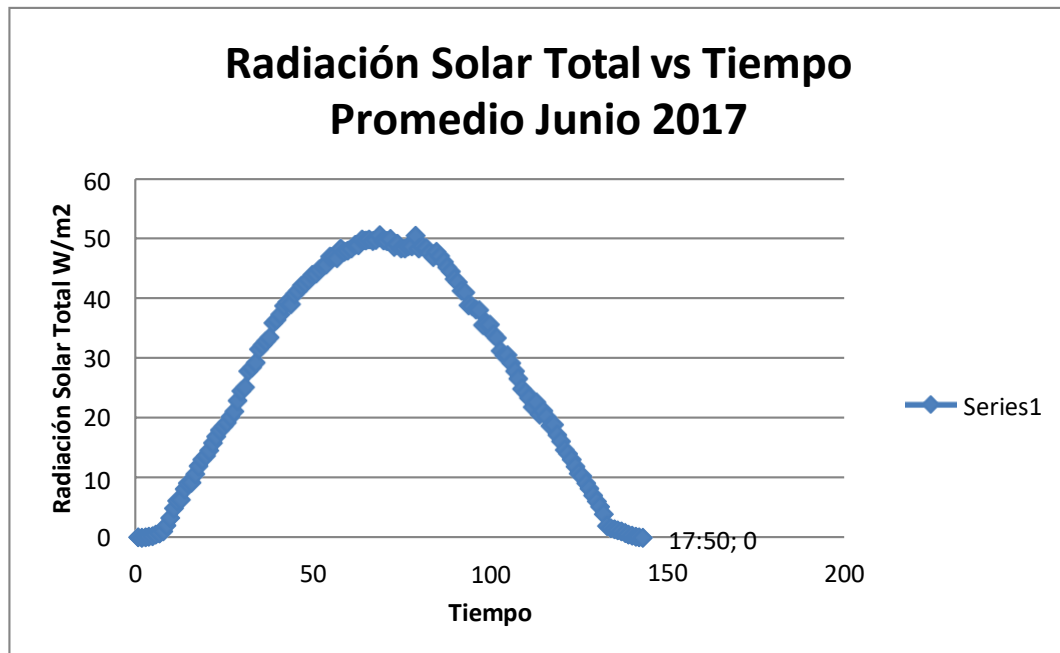


Figura 48

Radiación solar promedio mes de junio 2017



**UNSCH**ESCUELA DE
POSGRADO**CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD 007-2022-UNSCH-EPG/EGAP**

El que suscribe; responsable verificador de originalidad de trabajo de tesis de Posgrado en segunda instancia para la **Escuela de Posgrado - UNSCH**; en cumplimiento a la Resolución Directoral N° 198-2021-UNSCH-EPG/D, Reglamento de Originalidad de trabajos de Investigación de la UNSCH, otorga lo siguiente:

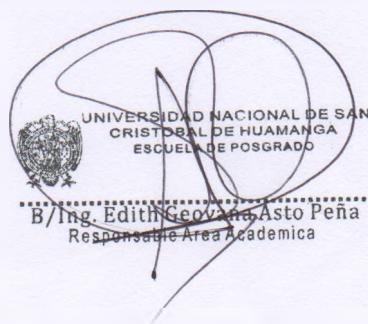
CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD

Autor:	Bach. ABEL GILMER GUTIÉRREZ CUBA
Maestría:	INGENIERIA AMBIENTAL
TÍTULO DE TESIS:	DEPURACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TEÑIDO TEXTIL ARTESANAL MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON SOLAR EN AYACUCHO
Evaluación de originalidad:	17%
N° de trabajo:	1758469369
Fecha:	09-feb.-2022

Por tanto, según los artículos 12, 13 y 17 del Reglamento de Originalidad de Trabajos de Investigación, es procedente otorgar la constancia de originalidad con depósito.

Se expide la presente constancia, a solicitud del interesado para los fines que crea conveniente.

Ayacucho, 09 de febrero del 2022.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN
CRISTÓBAL DE HUAMANGA
ESCUELA DE POSGRADO

B/Ing. Edith Geovana Asto Peña
Responsable Área Académica

DEPURACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TEÑIDO TEXTIL ARTESANAL MEDIANTE EL PROCESO FOTO- FENTON SOLAR EN AYACUCHO

por Abel Gilmer Gutiérrez Cuba

Fecha de entrega: 09-feb-2022 08:45a.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 1758469369

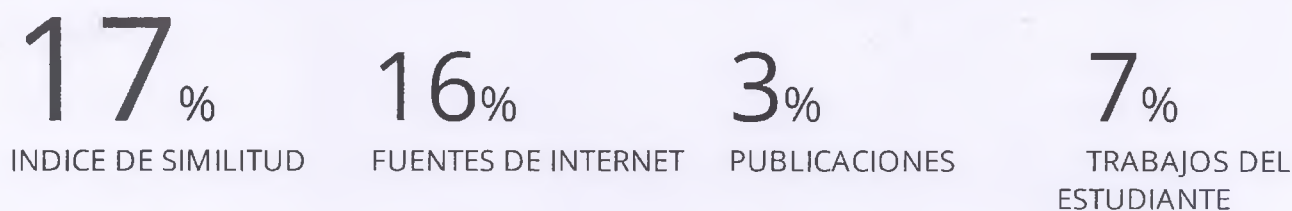
Nombre del archivo: 01_Tesis_Abel_Gilmer_Gutierrez_Cuba_final_final.pdf (2.5M)

Total de palabras: 22632

Total de caracteres: 115440

DEPURACIÓN DE SOLUCIONES SINTÉTICAS UTILIZADAS EN TEÑIDO TEXTIL ARTESANAL MEDIANTE EL PROCESO FOTOFENTON SOLAR EN AYACUCHO

INFORME DE ORIGINALIDAD



FUENTES PRIMARIAS

1	repositorio.unac.edu.pe Fuente de Internet	3%
2	cybertesis.unmsm.edu.pe Fuente de Internet	3%
3	docplayer.es Fuente de Internet	2%
4	eprints.uanl.mx Fuente de Internet	1%
5	Submitted to Universidad Católica de Santa María Trabajo del estudiante	1%
6	Submitted to Universidad Nacional del Centro del Peru Trabajo del estudiante	1%
7	dgsa.uaeh.edu.mx:8080 Fuente de Internet	1%
8	acervodigital.ufpr.br	

Fuente de Internet

1 %

9 repositorio.unican.es
Fuente de Internet

1 %

10 Submitted to Consorcio CIXUG
Trabajo del estudiante

<1 %

11 Submitted to Universidad de Almeria
Trabajo del estudiante

<1 %

12 Submitted to ipn
Trabajo del estudiante

<1 %

13 Submitted to Universidad Autónoma
Metropolitana-Xochimilco
Trabajo del estudiante

<1 %

14 ruja.ujaen.es
Fuente de Internet

<1 %

15 repositorio.unap.edu.pe
Fuente de Internet

<1 %

16 hdl.handle.net
Fuente de Internet

<1 %

17 web10.unl.edu.ar:8080
Fuente de Internet

<1 %

18 Submitted to BENEMERITA UNIVERSIDAD
AUTONOMA DE PUEBLA BIBLIOTECA
Trabajo del estudiante

<1 %

19	Submitted to Universidad Santo Tomas Trabajo del estudiante	<1 %
20	dokumen.pub Fuente de Internet	<1 %
21	zaloamati.azc.uam.mx Fuente de Internet	<1 %
22	revistas.untrm.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
23	dev.scielo.org.pe Fuente de Internet	<1 %
24	repositorio.upagu.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
25	Submitted to Universidad Nacional de Trujillo Trabajo del estudiante	<1 %
26	www.dspace.uce.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
27	tesis.ucsm.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
28	repositorio.uns.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
29	Submitted to Universidad Autónoma de Nuevo León Trabajo del estudiante	<1 %

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias < 30 words

Excluir bibliografía

Activo