

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA



INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN

**“DETOXIFICACION DE UNA SOLUCION MODELO DE
COLORANTE TEXTIL REACTIVO MEDIANTE RADIACION
SOLAR”.**

AUTOR: Luis Américo Carrasco Venegas

COLABORADOR: Julio César Calderón Cruz

PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 01 de abril de 2023 al 31 de marzo de
2024

(Resolución de aprobación Nro. 411-2023-R)

Callao, 2024

PERÚ

DEDICATORIA

A mi amada familia:
quienes son la fuerza impulsora para
seguir esforzándome en mi desarrollo
personal y contribución a la ciencia.



AGRADECIMIENTO

A todos los colaboradores que participaron en el desarrollo de este proyecto, en especial a Julio Calderón Cruz, Luz Castañeda Pérez, Juan Medina Collana, Daril Martínez Hilario, Cesar Gutiérrez Cuba, Héctor Cuba Torre, Alex Pilco Núñez. Sonia Herrera Sánchez.



INDICE

INDICE DE TABLAS	3
INDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN	8
I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	9
1.1 Descripción de la realidad problemática	9
1.2 Formulación del del problema	9
1.3 Objetivos	10
1.4 Limitaciones de la investigación	10
II MARCO TEORICO	11
2.1 Antecedentes	11
2.1.1 Antecedentes nacionales	11
2.1.2 Antecedentes internacionales	12
2.2 Bases teóricas	13
2.2.1 Fotocatálisis solar homogénea (proceso foto-Fenton)	13
2.2.2 Fotocatálisis solar heterogéneo	14
2.3 Conceptual	16
2.3.1 <i>La huella hídrica de la industria textil</i>	16
2.3.2 <i>Colorantes en la industria textil</i>	17
2.3.3 <i>Clasificación de los colorantes textiles</i>	18
2.3.4 <i>Colorantes reactivos</i>	18
2.3.5 <i>El espectro electromagnético</i>	19
2.3.6 <i>Las nanopartículas de dióxido de titanio</i>	20
2.3.7 <i>Principales procesos de tratamiento de aguas residuales</i>	22
2.3.8 <i>Procesos avanzados de oxidación</i>	23
2.3.9 <i>Los procesos fotoquímicos</i>	24
2.3.10 <i>Parámetros que influyen en la fotocatalisis homogénea</i>	24
2.3.11 <i>Factor principal de la fotocatalisis heterogénea</i>	25
2.4 Definición de términos básicos	26



III	HIPOTESIS Y VARIABLES	27
3.1	Hipótesis	27
3.2	Definición conceptual de variables	27
3.3	Operacionalización de variables	28
IV	DISEÑO METODOLOGICO	30
4.1	Tipo y diseño de la investigación	30
4.2	Método de investigación	30
4.3	Población y muestra	30
4.4	Lugar de estudio y periodo desarrollado	30
4.5	Técnicas e instrumentos de recolección de datos	30
4.6	Análisis y procesamiento de datos	34
V	RESULTADOS	35
5.1	Resultados descriptivos	35
5.2	Resultados inferenciales	44
VI	DISCUSION DE RESULTADOS	48
6.1	6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	48
6.2	6.2 Contrastación de los resultados con otros estudios similares	48
6.3	Responsabilidad ética	49
	Conclusiones	50
	Recomendaciones	52
VII	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	53
	ANEXO: Matriz de consistencia	56



INDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Clasificación de los colorantes textiles</i>	18
Tabla 2	<i>Operacionalización de variables</i>	29
Tabla 3	<i>Dosificación de TiO₂ a las muestras de colorante textil reactivo sumireact supra yellow s-hbu y sumifix supra lemon yellow e-xf en los reactores</i>	31
Tabla 4	<i>Reporte de las soluciones tratadas</i>	36
Tabla 5	<i>Reporte de las soluciones tratadas</i>	38
Tabla 6	<i>Coefficientes de correlación para el colorante rojo</i>	40
Tabla 7	<i>Coefficientes de correlación para el colorante amarillo</i>	41
Tabla 8	<i>Resumen del diseño experimental para el tratamiento del colorante amarillo en términos de la constante de velocidad de reacción</i>	45
Tabla 9	<i>Análisis de varianza</i>	45



INDICE DE FIGURAS

Figura 1	<i>Diagrama esquemático de energía de la división foto catalítica del agua para una foto excitación para un sistema de un solo paso. C.B., banda de conducción; Eg., banda prohibida; V.B., banda de valencia. (dióxido de titanio como anatasa)</i>	16
Figura 2	<i>Principales tipos de colorantes reactivos</i>	19
Figura 3	<i>Irradiancia espectral del sol en W/m²/nm</i>	20
Figura 4	<i>Principio básico de la división general del agua utilizando dos semiconductores diferentes fotocatalizadores y un mediador redox reversible mediante foto excitación en dos pasos. CB, banda de conducción; Eg1, Eg2, banda prohibida; V.B., banda de valencia. (Actividad fotolítica del dióxido de titanio como rutilo).</i>	22
Figura 5	<i>Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales</i>	23
Figura 6	<i>Potenciales redox de algunos oxidantes utilizados en el tratamiento de aguas residuales</i>	23
Figura 7	<i>Tipos de radiación solar</i>	28
Figura 8	<i>Equipo experimental del tratamiento de las muestras</i>	32
Figura 9	<i>Reporte de la intensidad de radiación solar durante los meses de julio y agosto del 2023</i>	35
Figura 10	<i>Tasa de disminución de la concentración (ppm) en función al tiempo (h) para el colorante “rojo”</i>	37
Figura 11	<i>Tasa de disminución de la concentración (ppm) en función al tiempo (h) para el colorante “amarillo”</i>	38
Figura 12	<i>Resultado final del tratamiento del colorante textil</i>	39
Figura 13	<i>Muestras de solución acuosa de colorante (R13 y A13) y muestras de solución acuosa tratadas solo con la modificación de pH (R10, R11, R12, A10, A11 y A12)</i>	40
Figura 14	<i>Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores R6 y R9</i>	42
Figura 15	<i>Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A1, A2 y A3</i>	43
Figura 16	<i>Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A4, A5 y A6</i>	43
Figura 17	<i>Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A7, A8 y A9</i>	44

Figura 18	<i>Diagrama de Pareto de efectos estandarizados en función de la constante k</i>	46
Figura 19	<i>Prueba de normalidad de los residuales</i>	47
Figura 20	<i>Efectos principales para la constante k</i>	47



RESUMEN

Considerando que la industria textil es una de las industrias más intensivas en uso de agua, y a la vez, más contaminantes por la cantidad de insumos utilizados, entre ellos los colorantes en sus diversas presentaciones tales como directos, reactivos o dispersos; se ha desarrollado la presente investigación que tuvo como objetivo estudiar la cinética de la decoloración de los colorantes reactivo rojo (*sumireact supra yellow shbu*) y amarillo (*sumifix supra lemon yellow e-xf*) ambos de tipo cuyo proceso de degradación se realizó mediante la modificación del pH de la solución acuosa de colorante recientemente preparada, la adición de diferentes dosis de TiO₂ P-25, exposición a la radiación solar y la agitación de las muestras impulsada por la energía eólica. Se preparó 9 formulaciones de cada color, considerando los pH de 2.25, 3.15 y 4.13 y concentraciones de nanopartícula de TiO₂ de 200, 400 y 800 ppm respectivamente; la concentración de colorante fue de 1000 ppm. En todos los casos. Las pruebas expuestas al ambiente tuvieron una duración de 67 días; sin embargo, en el proceso de tratamiento de datos no fue contabilizada las horas de las noches, haciendo un total de 780 horas efectivas durante el periodo de invierno con niveles bajos de radiación solar bajos. Durante este periodo los reactores conteniendo el colorante rojo con las etiquetas R6 y R9 y el colorante amarillo con las etiquetas A2, A3, A5, A6, A8 y A9, llegaron a decolorarse totalmente en diferentes periodos de tiempo, cuyas concentraciones fueron determinadas con la ayuda de un espectrofotómetro. El resto de las soluciones no lograron ser decoloradas. El orden de reacción de las soluciones contenidas en los reactores R6 y R9 es de 0.5 y sus constantes son: R6=0.06898954, R9=0.06683374 ppm^{-0.5}h⁻¹. El resto de las soluciones de color rojo no fueron analizadas debido a que en el periodo de tratamiento no tuvieron una clara tendencia a degradarse. En el caso de las soluciones de color amarillo, las soluciones que no lograron decolorarse en el tiempo, tienen una clara tendencia a hacerlo en un tiempo mayor; por tal motivo, el análisis se realizó de todas las soluciones cuyo orden de reacción es 0.5 y las constantes de velocidad de reacción: A1= 0.0457, A2 = 0.0673, A3 = 0.089, A4 = 0.0417, A5 = 0.0777, A6 = 0.0935, A7 = 0.0045, A8=0.0559, A9=0.0918, expresado en ppm^{0.5}h⁻¹

Palabras clave: aguas residuales, colorante textil, radiación solar decoloración



ABSTRACT

Considering that the textile industry is one of the most water-intensive industries, and at the same time, the most polluting due to the amount of inputs used, including dyes in their various presentations such as direct, reactive or dispersed; The present research has been developed, which had the objective of studying the kinetics of the discoloration of the red reactive dyes (sumireact supra yellow shbu) and yellow (sumifix supra lemon yellow e-xf), both of the type whose degradation process was carried out by means of modification of the pH of the freshly prepared aqueous dye solution, the addition of different doses of TiO₂ P-25, exposure to solar radiation and agitation of the samples driven by wind energy. 9 formulations of each color were prepared, considering pHs of 2.25, 3.15 and 4.13 and TiO₂ nanoparticle concentrations of 200, 400 and 800 ppm respectively; the dye concentration was 1000 ppm. In all cases. The tests exposed to the environment lasted 67 days; However, in the data processing process, nighttime hours were not counted, making a total of 780 effective hours during the winter period with low levels of solar radiation. During this period, the reactors containing the red dye with labels R6 and R9 and the yellow dye with labels A2, A3, A5, A6, A8 and A9, became completely discolored in different periods of time, whose concentrations were determined with the help of a spectrophotometer. The rest of the solutions failed to be decolorized. The reaction order of the solutions contained in reactors R6 and R9 is 0.5 and its constants are: R6=0.06898954, R9=0.06683374 ppm^{-0.5h-1}. The rest of the red solutions were not analyzed because during the treatment period they did not have a clear tendency to degrade. In the case of yellow solutions, the solutions that did not manage to discolor over time have a clear tendency to do so over a longer time; For this reason, the analysis was carried out on all solutions whose reaction order is 0.5 and the reaction rate constants: A1 = 0.0457, A2 = 0.0673, A3 = 0.089, A4 = 0.0417, A5 = 0.0777, A6 = 0.0935, A7 = 0.0045, A8=0.0559, A9=0.0918, expressed in ppm^{0.5h-1}

Keywords: wastewater, textile dye, solar radiation discoloration



INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico a nivel mundial trae como consecuencia el mayor empleo de recursos naturales para suplir una serie de necesidades primarias como la alimentación, vivienda y vestimenta; precisamente este último rubro ha alcanzado un desarrollo industrial muy grande, siendo el área de colorantes y tintorería uno de sus etapas más importantes en el proceso de confección de prendas de vestir; en este sentido se ha desarrollado una serie de familias de colorantes que generalmente se agrupan en tres grandes grupos como son los directos, los dispersos y los reactivos que por lo general usan denominaciones comerciales. Durante el teñido de las prendas de vestir se utiliza una solución acuosa que luego del proceso de aplicación contiene aun una gran cantidad de colorante que no ha podido ser agotado debido al equilibrio químico que se alcanza durante el proceso. Las aguas residuales provenientes del proceso deben ser tratadas adecuadamente antes de su vertido, pues las moléculas contenidas en la solución remanente son altamente contaminantes para la diversidad del ecosistema acuoso y además son altamente resistentes o refractarios y en el área ambiental se los conoce como COPs (compuestos altamente persistentes); por tanto su tratamiento debe ser tal que sea muy efectivo y de bajo costo. Uno de estos tratamientos implica el uso de la radiación solar visible que con la ayuda de un colector parabólico compuesto puede concentrar la radiación solar en un número de veces la radiación solar actual, el mismo que dependerá del diseño del colector, que también se encuentra asociado a las dificultades de construcción y sus costos asociados. Por tanto se pretende degradar ciertos colorantes reactivos hasta convertirlos en compuestos inocuos y en el mejor de los casos mineralizarlos hasta la obtención de dióxido de carbono, nitrógeno y otros componentes minoritarios. Este tipo de tratamientos tiene la ventaja de no incrementar el uso de otros reactivos, excepto el ajuste del pH con un ácido mineral; sin embargo, es probable que se requiera un tiempo elevado, lo cual se puede superar incrementando el tiempo de residencia y/o una recirculación adecuada. Finalmente la eficiencia de detoxificación se puede intensificar con el uso de nanopartículas de dióxido de titanio que es un promotor de la formación de radicales hidroxilo, elemento necesario para el rompimiento de las moléculas de gran estabilidad.



I.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1.- Descripción de la realidad problemática

La industria textil, principalmente se desarrolla en nuestro país de manera artesanal debido a los elevados costos de los insumos y por ser intensiva en mano de obra y uso de agua, lo que reduce considerablemente los márgenes de utilidad, dificultando el empleo de recursos financieros para la implementación de una planta de tratamiento de aguas residuales, por lo que estas aguas con elevados contenidos de colorantes y otros aditivos se convierten en un gran problema tanto para la empresa pues esta sujeta a multas, y para el ecosistema en general por medio de la cadena trófica; este último aspecto relacionado con la gran estabilidad química que presentan los reactivos; por tanto, se buscan una serie de tecnologías que desde el punto de vista tecnológico y económico sean viables; una de estas tecnologías que se pretende implementar es mediante el uso de la radiación solar y una oxidación con radicales libres que se generan in situ.

1.2.- Formulación del problema

Los colorantes textiles reactivos son una variedad de colorantes más difíciles de tratar por su gran estabilidad química; durante esta investigación conoceremos si es posible mineralizarlos parcial o totalmente los colorantes preparados con una determinada concentración inicial, mediante un proceso oxidativo de generación de radicales oxidrilo por descomposición del peróxido de hidrógeno, intensificado con el uso de radiación en el rango visible canalizados adecuadamente mediante un colector parabólico compuesto; de esta manera, se requiere conocer los niveles de concentración remanente luego del proceso de oxidación y tener la certeza de su vertimiento seguro a los cuerpos de agua, evitando el deterioro del ecosistema acuático.

Problema general

¿En qué medida las condiciones experimentales influyen en la detoxificación una solución acuosa modelo de colorante textil reactivo?

Problemas específicos

¿Como influye la intensidad de radiación solar utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?



¿Como influye el pH utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?

¿Como influye la concentración de NP de TiO₂ utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?

1.3.- Objetivos general y específicos

Objetivo general

Determinar el nivel de detoxificación de una solución acuosa de colorante textil reactivo sujeto a condiciones experimentales específicas

Objetivos específicos

Determinar la influencia de la radiación solar utilizada en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo

Determinar la influencia del pH utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo

Determinar la influencia de la concentración de dióxido de titanio en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo

1.4.- Limitaciones de la investigación

Las limitaciones de la investigación se deben fundamentalmente a la carencia de equipos y materiales para los fines propuestos en esta investigación y a los altos costos de diseño y construcción; también los elevados costos de reactivos y los análisis fisicoquímicos respectivos que implican determinar la concentración instantánea del principio activo y sus transformaciones durante el proceso. Otra limitación importante es la estación del año, donde los experimentos solo se pueden llevar a cabo en verano; sin embargo, a pesar de estas condiciones adversas, se ha podido llevar a cabo el desarrollo experimental.



II.- MARCO TEÓRICO

2.1.- Antecedentes

2.1.1.- Antecedentes nacionales

Aquino (2017) en su investigación: *Tratamiento de aguas residuales de la industria textil artesanal por fotocatalisis homogénea y heterogénea*. Su estudio lo realizó a un pH de 3, un tiempo de exposición de 2 y 4 horas; además, catálisis homogénea (sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno), catálisis heterogénea (dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno), obteniendo una remoción entre 57% y 93% para un tiempo de 4 horas.

Medina (2015) en su investigación: *Propuesta de un sistema de tratamiento de las aguas residuales de la hilandería la immaculada S.A.C. para su reutilización*, utilizó ozono oxidante para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil ubicada en Lambayeque. Con el tratamiento del efluente mediante ozonización, alcanzó una reducción del consumo de agua, superior al 80%, además indica que el agua tratada puede ser reutilizada hasta seis veces.

Davalos et . al. (2017) en su investigación denominada: *Investigación tecnológica para la simulación y tratamiento de aguas residuales en fibras orgánicas*, realizaron el tratamiento de aguas residuales en fibras orgánicas en la industria textil, determinando la dosis óptima de floculante y coagulante en el tratamiento de efluentes con los cuales cumplieron con las exigencias de los Valores Máximos Admisibles (VMA), para tal efecto utilizaron el método de Prueba de Jarras (JAR TEST), a nivel de laboratorio.

Salas (2010) desarrolló la investigación denominada: *Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil*; realizó el estudio de degradación de un efluente textil bajo ciertas condiciones de pH, concentración de peróxido de hidrógeno y ion ferroso, logrando una degradación de 97% en un tiempo de 40 minutos

Bernardo (2021) en su investigación: *Tratamiento de aguas residuales en una fábrica textil por oxidación avanzada (Fenton), Lima-Perú*, realizó diversas formulaciones de los componentes del reactivo Fenton con la finalidad de observar diversos parámetros de calidad de agua como son sólidos totales en suspensión, demanda química de oxígeno (DQO), turbidez, conductividad eléctrica, concluyendo sobre las ventajas de utilización



de este reactivo para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

2.1.2.- Antecedentes internacionales

Terán (2016) estudió el proceso de degradación de sulfamidas en aguas residuales mediante la aplicación de un proceso de fotocatalisis denominado Foto-Fenton, realizó diferentes experimentos para determinar las condiciones más favorables, a escala laboratorio y planta piloto, para obtener la mayor reducción y/o biodegradabilidad del agua contaminada con cantidades mínimas de sulfamidas.

Bandala (2004) realizó el estudio comparativo de cuatro geometrías diferentes de captación de radiación solar, en las cuales se midió la eficiencia y el flujo de radiación, considerando además las pérdidas por radiación: Identificó que la geometría que corresponde al colector parabólico compuesto es la que posee mayor eficiencia de captación de la radiación solar.

Castillo (2006) realizó el estudio de la degradación fotoquímica del carbofurán utilizando tres diferentes dispositivos de captación de radiación solar, tres diferentes concentraciones de plaguicida y tres dosis diferentes de dióxido de titanio. El seguimiento de la degradación fotocatalítica llevó a cabo utilizando la espectrofotometría UV-vis y la demanda química de oxígeno (DQO). Determinó el colector solar mas adecuado (CPC), la concentración mas apropiada de carburan y la dosis mas adecuada de dióxido de titanio,

Hernández (2012) realizó el estudio de captación y tratamiento de agua de lluvia utilizando catálisis solar heterogénea con nano partículas de dióxido de titanio, para lo cual utilizó seis colectores solares provisto de 06 tubos de vidrio de borosilicato. El dióxido de titanio fue impregnado en la pared del tubo por donde circula el agua y actúa como fotocatalizador. A las muestras de agua obtenida sometió a pruebas fisicoquímicas y microbiológicas, encontrando que el agua final tratada es apta para el consumo humano y que el sistema propuesto no requiere energía eléctrica puesto que solo se utilizó la radiación solar,

Sivalingam et al (2013) presentan el estudio denominado Degradación fotocatalítica de varios colorantes por nano anatasa TiO_2 sintetizada por combustión, para lo cual preparó titania en fase anatasa pura de 8–10 nm con 156 m²/g de área de superficie BET mediante el método de combustión en solución y caracterizado por difracción de rayos X (XRD),



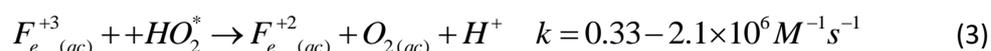
microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), y superficie BET. Este catalizador se utilizó para la degradación fotocatalítica de varios colorantes como el heteropoliaromático colorante (azul de metileno), colorante antraquinónico (alizarina S) y colorantes azoicos (rojo de metilo, rojo congo y naranja G). Se investigó el efecto la carga del catalizador, las concentraciones iniciales de los tintes, el pH y el dopaje con metales de transición en TiO₂. La sustitución de TiO₂ con metal de transición tuvo un efecto perjudicial sobre la actividad fotocatalítica. Sin embargo, este efecto inhibitor no fue observado con TiO₂ impregnado con Pt. Esto se atribuyó a que los metales estaban en estado iónico en el TiO₂ sustituido con metal sintetizado por método de combustión y estado cero de metal en catalizadores impregnados como lo demuestra el estudio XPS. La degradación de los tintes también investigó en la exposición solar. La fotoactividad de la titania sintetizada por combustión fue superior a la comercial.

2.2.- Bases teóricas

2.2.1.- Fotocatálisis solar homogénea (proceso foto-Fenton)

El proceso Fenton fue descrito por primera vez por Henry Fenton en 1894 en un estudio de la degradación del ácido tartárico con H₂O₂ en presencia de sales Fe⁺². (Fenton, 1894). En 1934, Haber y Weiss (1934) propusieron el radical HO* como la especie oxidante activa producida "in situ" de la reacción Fenton. Las primeras aplicaciones del método Fenton para la destrucción y degradación de sustancias orgánicas tóxicas se desarrollaron en la década de 1960. (Brown et al. 1964), y desde entonces el método Fenton se ha aplicado para la eliminación eficiente de contaminantes como un proceso independiente (Pignatello et al, 2006). La reacción de Fenton del Fe⁺² con H₂O₂ en medio acuoso a pH ácido en ausencia de otras sustancias orgánicas se puede ver en reacción (1). El paso limitante de la velocidad en el ciclo catalítico es la regeneración de hierro ferroso a partir de hierro férrico (reacciones (2) y (4))

Las principales semirreacciones son:





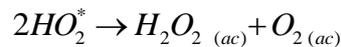
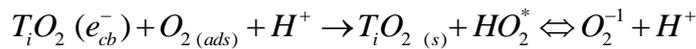
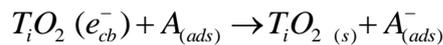
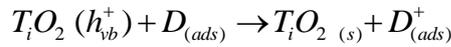
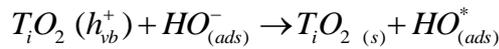
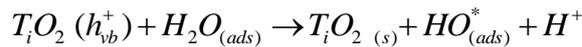
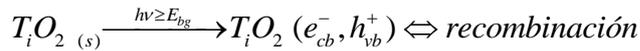
En presencia de sustancias inorgánicas y orgánicas (HCO_3^{-1} y CO_3^{-2} o contaminantes orgánicos), las vías de reacción son múltiples y más complicadas ya que las sustancias orgánicas reaccionan de muchas formas con los radicales HO^* generados (Reacción (5)). El ataque oxidativo es electrofílico en todos los casos, con constantes de velocidad cercanas al límite de difusión controlada. Los radicales orgánicos generados continúan reaccionando y prolongan la reacción en cadena. Pueden tener lugar varias reacciones (Reacciones (5)–(6)), dependiendo del potencial de oxidación-reducción de las especies generadas



2.2.2.- Fotocatálisis solar heterogéneo

Las primeras investigaciones en este campo comenzaron con la demostración de la fotoelectroquímica división del agua utilizando TiO_2 monocristalino (foto ánodo) con Pt como cátodo y un sesgo final. Este es el conocido efecto Honda-Fujishima (Fujishima et al, 1972). La primera aplicación para el tratamiento de contaminantes orgánicos describió (Carey et al, 1976). La fotocatálisis, como el término implica, es la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador (Hoffmann et al, 1995). Cuando un semiconductor en contacto con el agua se ilumina con luz a una longitud de onda igual o mayor que su banda prohibida, la energía radiante es absorbida y los electrones son promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la formación de pares electrón-hueco (e^- y h^+). Estos portadores de carga pueden recombinarse con energía y volver a emitirse como luz o calor, o pueden migrar a la superficie del catalizador. Si sobreviven el tiempo suficiente para llegar al semiconductor/interfase con el agua, pueden participar en reacciones redox. Si un aceptor de electrones (A, generalmente oxígeno) y el donante de electrones (D, contaminante inorgánico) se adsorben sobre o cerca de la superficie de la partícula semiconductor, reacciones (1)–(8) puede ocurrir.



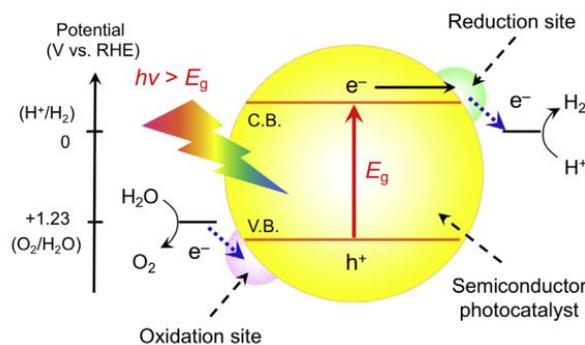


Mecanismos de oxidación de un proceso foto catalítico, Los fotocatalizadores de semiconductores se han investigado en el campo de la producción de energía. y remediación ambiental. En tales sistemas, los electrones en la banda de valencia de un semiconductor se excitan en la banda de conducción por absorción de fotones con energías mayor que la banda prohibida del semiconductor, dejando huecos en la banda de valencia. Estos electrones excitados y los huecos impulsan las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, para completar reacciones foto catalíticas. Para que los portadores de carga fotogenerados impulsen reacciones foto catalíticas, las posiciones de la banda deben ubicarse en posiciones adecuadas para cumplir criterios termodinámicos. La Fig. 1 muestra el diagrama de energía esquemático de la reacción foto catalítica utilizando partículas semiconductoras en la reacción de división del agua (Maeda, 2010). Para lograr la división total del agua en H₂ y O₂, el mínimo de la banda de conducción (CBM) debe ser ubicado en una posición más negativa en comparación con el potencial de reducción de H⁺ a H₂ (0 V frente a RHE), mientras que el máximo de la banda de valencia (VBM) tiene que estar en un valor más positivo que el potencial de oxidación de H₂O a O₂ (1,23 V frente a RHE). Esto significa que la energía fotónica mínima requerida termodinámicamente para impulsar el agua fotocatalítica la división es de 1,23 eV, lo que corresponde a una longitud de onda de alrededor de 1000 nm. Sin embargo, existe una barrera de

activación en el proceso de transferencia de carga entre el fotocatalizador sólido y moléculas de agua, que requiere una energía fotónica mayor que la banda prohibida del fotocatalizador para dividir el agua pura a un ritmo razonable. Cargas de co catalizadores, que son típicamente nanopartículas de metal u óxidos metálicos, en fotocatalizadores se sabe que reducen la barrera de activación de tales reacciones de oxidación/reducción superficial. Además, la reacción inversa, es decir, la formación de agua a partir de H_2 y O_2 , debe inhibirse estrictamente, y los propios fotocatalizadores deben ser estables durante la reacción. Si uno considera división total del agua bajo luz visible ($400 << 8 \lambda 00 \text{ nm}$) hacia una energía solar de conversión eficiente; un fotocatalizador debe cumplir los siguientes tres requisitos: (1) una brecha de banda más estrecha que 3 eV, (2) potenciales de borde de banda adecuados para la división general del agua, y (3) estabilidad durante la reacción fotocatalítica.

Figura 1

Diagrama esquemático de energía de la división fotocatalítica del agua para una foto excitación para un sistema de un solo paso. C.B., banda de conducción; Eg., banda prohibida; V.B., banda de valencia. (dióxido de titanio como anatasa)



Fuente: Maeda, 2010

2.3.- Conceptual

2.3.1 . La huella hídrica de la industria textil

Según Xicota (2011), el algodón representa el 90% de todas las fibras naturales utilizadas en la industria textil y está presente en el 40% de las prendas de ropa producidas globalmente. El cultivo de algodón es también el cultivo más intensivo en uso de agua de toda la cadena de valor textil. El algodón es también un cultivo muy intensivo en pesticidas por lo que el agua utilizada para el riego arrastra también gran cantidad de

pesticidas y herbicidas que se acumulan en el suelo o viajan a los cuerpos de agua como son los ríos y el mar y los contaminan.

En promedio, el 14,4% de la huella hídrica de la industria está relacionada con la producción industrial de ropa. Además, la industria consume el 25% de los químicos. Para transformar la materia prima en telas o para el acabado de las prendas se utilizan alrededor de 8,000 químicos sintéticos, muchos de los cuales acaban en los cuerpos de agua, contaminándola y limitando el acceso de la población a agua potable. Un ejemplo de esto es la lana que requiere que se lave la misma para quitarle la grasa, o el bambú que requiere de un gran consumo de agua y químicos para transformar la planta en tejido. Además, para lavar un par de jeans en la fase industrial se utilizan alrededor de 70 litros de agua y 150 gramos de químicos. Se estima que en 2015, solo la industria textil China (donde se consume el 65% de los textiles del mundo) generó 1840 millones de toneladas de aguas residuales, lo que representa el 10,1% de las aguas residuales del sector industrial chino Xicota (2018)

2.3.2 Colorantes en la industria textil

Los primeros colorantes sintéticos se asemejaban en su comportamiento a los colorantes naturales; a medida que aumentó la comprensión de los fenómenos involucrados en la coloración de materiales textiles, fueron surgiendo productos con mejores características de tono y solidez y se mejoraron las técnicas de aplicación. Una vez que se empezó a entender la forma en que los colorantes se enlazan a la fibra para colorearla de manera permanente, quedó claro que las uniones más fuertes se pueden lograr a través de reacciones químicas formadoras de enlaces covalentes. En 1895 C.F. Cross y E.J. Bevan, consiguieron formar este tipo de enlaces mediante un método de varias etapas, bastante más complejo que el mordentado. Fue hasta 1953 que I.D. Rattee y W.E. Stephen consiguieron llevar a cabo este tipo de reacción entre una fibra y un colorante de manera simple; lo cual llevó al desarrollo, a partir de 1954, de un nuevo grupo de colorantes, llamados colorantes reactivos (Ingamells, 1993; Christie, 2009)

La mayor parte de los colorantes empleados actualmente son sintéticos y su producción mundial supera el millón de toneladas por año, de los cuales 50% son colorantes textiles (Christie, 2009). Los principales centros geográficos de producción se encuentran en Europa y Asia. Países como Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón, Korea Taiwán, China,



India, Brasil y México son productores de colorantes textiles (Hunger, 2003). Los colorantes naturales, presentan la ventaja de provenir por lo general de fuentes renovables, son poco contaminantes; sin embargo, la tasa de producción es muy baja y de baja competitividad con los colorantes sintéticos. Este último tiene una gran desventaja cuando sus soluciones son agotadas; sus componentes son químicamente estables lo cual provoca una baja degradabilidad siendo este aspecto su efecto más negativo. (Colindres, 2010)

2.3.3.- Clasificación de los colorantes textiles

La Tabla 1 resume la clasificación química y la clasificación de uso, basada en las categorías del Colour Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists (1971)). A continuación de la tabla se da una breve descripción de algunas de las más importantes de las categorías tintóreas (Hunger, 2003).

Tabla 1

Clasificación de los colorantes textiles

Clasificación química	Clasificación de uso o tintorería
Azoicos	Ácidos
Antraquinónicos	Básicos
Heterocíclicos	Dispersos
Indigoides	<i>Reactivos</i>
Derivados de la ftalocianina	A la cuba
Polimetánicos	Sulfurosos
Esibénicos	Azoicos sobre fibra
Sulfurosos	Pigmentos
Trifenilmetánicos	Directos

Fuente: (Colindres, 2010)

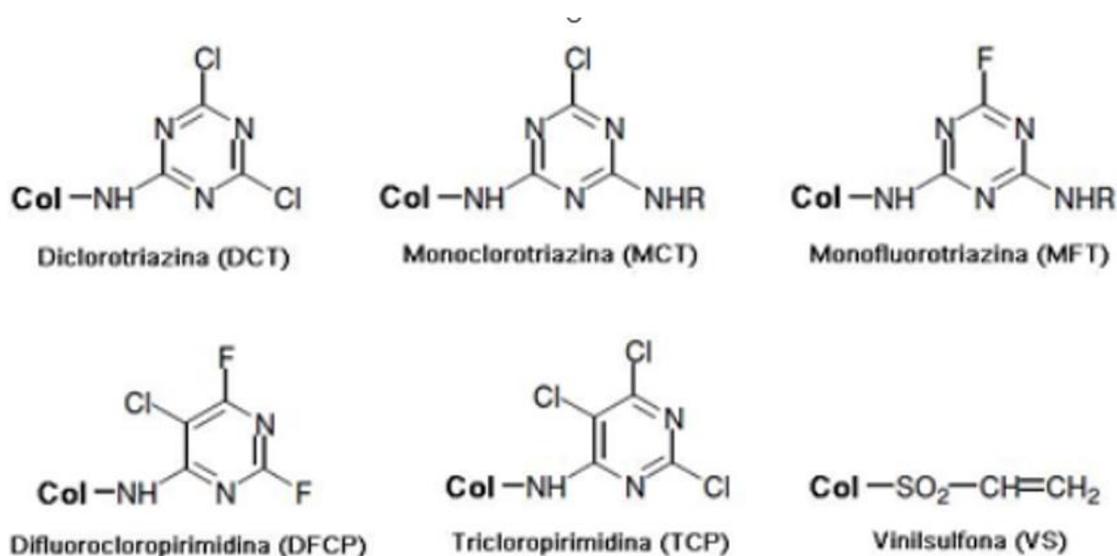
2.3.4.- Colorantes reactivos

Según Colindres (2010) estos colorantes forman 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. Al igual, que los colorantes directos, se trata de colorantes aniónicos, solubles en agua; no obstante, sus estructuras químicas son relativamente más simples, por lo que sus bandas de absorción

son más estrechas y, en consecuencia, se trata de colorantes de mayor brillantez que aquellos. Las diferencias en reactividad, en su mayor parte, resultan de incorporar diferentes grupos químicamente reactivos en las moléculas de colorante. La forma más común de clasificar a los colorantes reactivos se basa en el grupo o sistema reactivo presente en la estructura, tal como se muestra en la Figura 2.

Figura 2

Principales tipos de colorantes reactivos



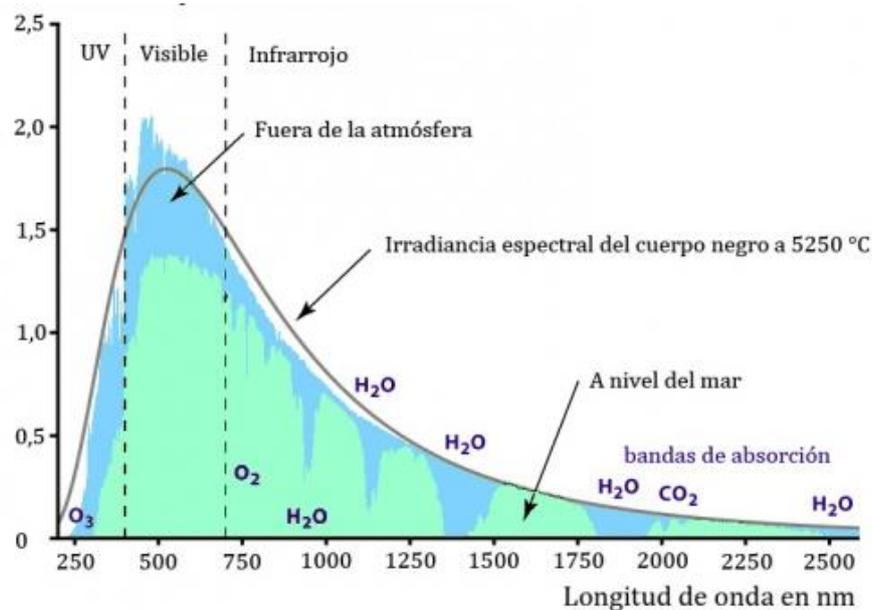
Fuente: Colindres, 2010

2.3.5.- El espectro electromagnético

La radiación solar es la energía electromagnética que reciben los planetas y se propaga en forma de ondas que fluctúan entre 300 y 2500 nm. (Twidell y Weir, 2006), la región visible se encuentra entre **400 y 700 nm**, representando casi un 50% de la radiación. tal como se observa en la Figura 3.

Figura 3

Irradiancia espectral del sol en $W/m^2/nm$



Fuente: (Vuerich, 2012)

Al mismo tiempo, la superficie de la tierra recibe en una hora el equivalente al total de la energía consumida en un año por todo el planeta (CER, 2014).

2.3.6.- Las nanopartículas de dióxido de titanio

El óxido de titanio es un mineral que se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales) y la brookita (romboédrica). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable y es la forma más común de TiO_2 que se encuentra en la naturaleza. El TiO_2 es un anfótero, muy estable químicamente, no tóxico (para el medio ambiente o los seres humanos), posee un fuerte poder oxidante y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, además es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región Ultravioleta Visible (Singh, 2013).

Durante las últimas décadas el uso de los nanomateriales de TiO_2 ha sido un área fuerte de investigación, sus aplicaciones se pueden clasificar en cuatro tipos según las propiedades del material. Sus propiedades ópticas por ejemplo, permiten que sea un buen

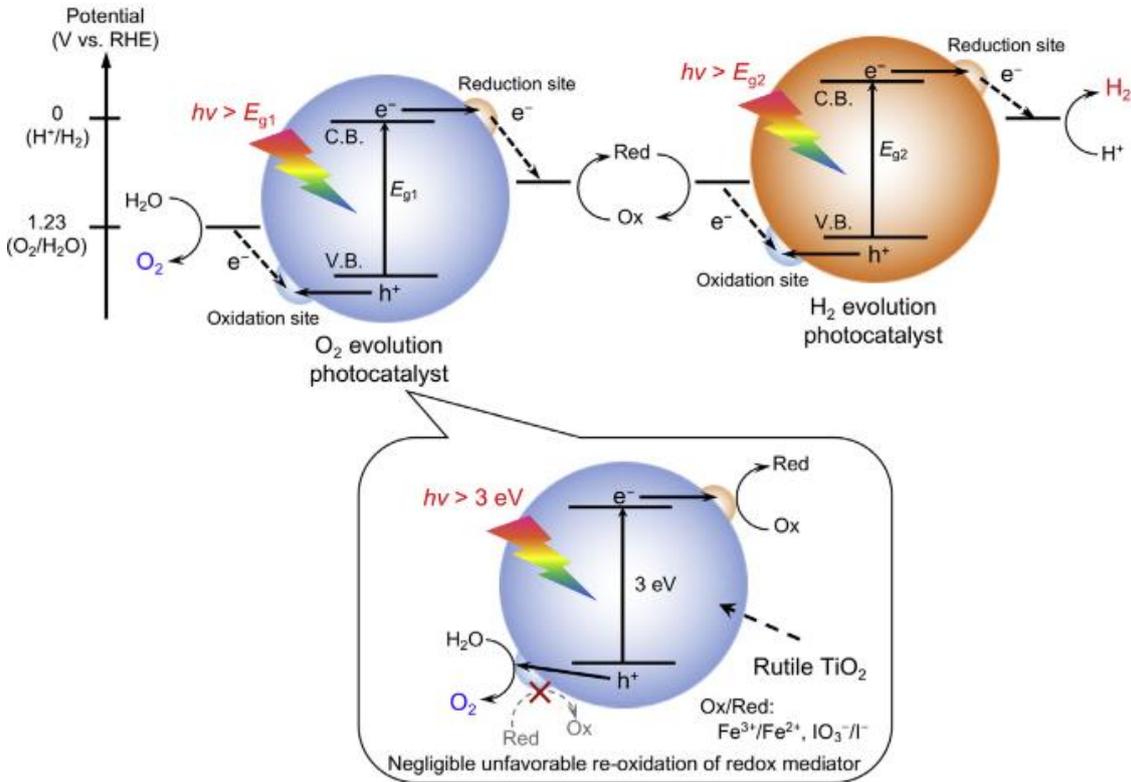
candidato para la protección UV, en tanto su propiedad fotocatalítica lo hace un material prometedor para la descomposición de contaminantes ambientales. También por lo común es usado para matar las bacterias como la *E. coli* y las células tumorales en el cáncer. Por otro lado las propiedades eléctricas le confieren la características de superhidrofilicidad o superhidrofobicidad por lo que pueden ser destinados para materiales de autolimpieza o anti-empañamiento. (Chen et. al., 2006; Chen et. al., 2007)

La sensibilidad a la luz UV o actividad fotocatalítica del TiO_2 se describe como una reacción electroquímica y fotoelectroquímica que inicia cuando la radiación es capaz de excitar a un semiconductor, al grado de hacer que se comporte como un conductor. Cuando la radiación incide, los fotones de la banda de valencia del óxido de titanio se desplazan a la banda de conducción generándose reacciones de óxido- -reducción. En la Figura 4 se describe los principales pasos: Paso1: inicia con la excitación de una partícula semiconductor por rayos UV; paso 2: dadas estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuyo promedio de vida está en el rango de los picosegundos; Paso 3: En este lapso deben migrar a la superficie y generar radicales libres muy reactivos que reaccionan con las especies alrededor mediante procesos de oxidación-reducción; paso (4) rompimiento de algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Los pares electrón hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. (Pencheva, 2012; Ashkarran, 2014).

Figura 4



Principio básico de la división general del agua utilizando dos semiconductores diferentes fotocatalizadores y un mediador redox reversible mediante foto excitación en dos pasos. CB, banda de conducción; E_{g1} , E_{g2} , banda prohibida; V.B., banda de valencia. (Actividad fotocatalítica del dióxido de titanio como rutilo).



Fuente: (Pencheva, 2012; Ashkarran, 2014)

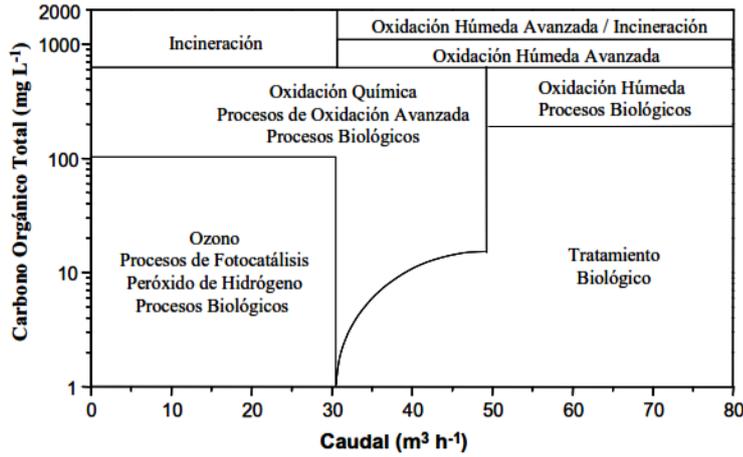
2.3.7.- Principales procesos de tratamiento de aguas residuales

La Figura 8 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis. En la actualidad, la degradación fotocatalítica de la práctica mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua ha sido extensamente estudiada. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

Las principales tecnologías a aplicar, dependen fundamentalmente del tipo de contaminante y el flujo volumétrico a tratar, tal como se observa en la Figura 5.

Figura 5

Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales



Fuente: (Villamil, 2010)

En la figura 6 se muestra las principales semirreacciones que se producen con generación de radicales oxidrilos cuyos valores de longitud de onda se encuentran en el rango UV muy cercana a la radiación visibles.

Figura 6

Potenciales redox de algunos oxidantes utilizados en el tratamiento de aguas residuales

AOP	Key Reaction	Wavelength
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (aq) + hν → 2HO•	λ < 300 nm
UV/O ₃	O ₃ (aq) + hν → O ₂ (aq) + O(¹ D)O(¹ D) + H ₂ O → 2HO•	λ < 310 nm
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	O ₃ (aq) + H ₂ O ₂ + hν → O ₂ (aq) + HO• + HO ₂ •	λ < 310 nm
	TiO ₂ (s) + hν → TiO ₂ (e ⁻ + h ⁺)	
UV/TiO ₂	TiO ₂ (h ⁺) + HO _{ad} ⁻ → TiO ₂ (s) + HO _{ad} •	
Fenton	Fe ²⁺ (aq) + H ₂ O ₂ (aq) → Fe ³⁺ (aq) + HO• + HO ⁻	λ < 390 nm
Photo-Fenton	Fe ³⁺ (aq) + H ₂ O + hν → Fe ²⁺ (aq) + H ⁺ + HO•	λ < 580 nm

Fuente: Malato et. al 2004

2.3.8.- Procesos avanzados de oxidación

Rodríguez Fernández-Alba et. al. (s. f.) presentan una serie de tecnologías emergentes de tratamiento de aguas residuales como *oxidación química* (incineración, oxidación húmeda no catalítica, oxidación húmeda catalítica, oxidación húmeda supercrítica),

procesos avanzados de oxidación (Ozonización en medio alcalino; ozonización con peróxido de oxígeno; peróxido de oxígeno y catalizador; energía de radiación ultravioleta, ozonización y radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta; ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta; foto-Fenton; ozonización y ultrasonidos; peróxido de hidrógeno y ultrasonidos; ozonización catalítica; ozonización foto catalítica; fotocátalisis heterogénea y otras)

2.3.9.- Los procesos fotoquímicos

Según Bes-Monge, S. et. al. (s. f.) los procesos fotoquímicos consisten en el empleo preferentemente de luz, solar . Esta radiación puede actuar directamente en el sistema, o funcionar como la fuerza impulsora detrás de la activación de un fotocatalizador. Las principales ventajas de las tecnologías foto catalíticas son:

- ✓ Posibilidad de degradación directa (normalmente con UV), sin agregar un reactivo químico.
- ✓ Evita el uso de reactivos como agentes oxidantes, o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- ✓ Puede ser evitado el uso de tanques de grandes dimensiones, llevando a sistemas de tratamiento más compactos.
- ✓ Evita cambios de drásticos de pH en comparación con otros POA, como el proceso de Fenton.
- ✓ Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una amplia variedad de oxidantes y condiciones de operación.

Una de las principales desventajas de estos procesos es su elevado consumo energético, fundamentalmente eléctrico, que los hace económicamente muy exigentes. Esta es la principal razón por su escasa aplicación. Una de las estrategias para reducir estos costes es la aplicación de luz solar, la utilización de LEDs o su combinación con otras tecnologías. Los principales procesos fotoquímicos consisten en la aplicación de rayos UV y en la combinación con H_2O_2 , O_3 o el empleo de un fotocatalizador. (Bes-Monge, S. et. al., s. f.).

2.3.10.- Parámetros que influyen en la fotocátalisis homogénea (foto-Fenton)



La fotocatalisis homogénea del tipo foto-Fenton hace referencia a la reacción del H_2O_2 con sales ferrosas, generando radicales $HO\bullet$ en condiciones de pH normalmente ácido a temperaturas moderadas y la descomposición foto-asistida del H_2O_2 con sales ferrosas. (Bes-Monge, S. et. al., s. f.). El proceso foto-Fenton ha mostrado ser una de las técnicas más eficientes que se pueden realizar bajo luz UVA-visible. (Bes-Monge, S. et. al., s. f.).

Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton

Efecto del pH. El pH influye en la generación de radicales $HO\bullet$ y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, apareciendo precipitados de hidróxido de hierro, como en el caso del proceso de Fenton tradicional.

Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 . La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de H_2O_2 , debido a la mayor producción de radicales $HO\bullet$. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H_2O_2 , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido a la posible y esperada auto descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, por recombinación con $HO\bullet$.

Efecto de la cantidad de sal de hierro. Como en el caso del H_2O_2 , la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. En parte, esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton.

2.3.11 Factor principal de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea emplea un material sólido, el fotocatalizador, que cuando se expone a una fuente de luz adecuada puede generar especies reactivas (como los radicales $HO\bullet$) que promueven reacciones de reducción u oxidación. El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, estable a corrosión fotoquímica y química, relativamente abundante y económico. El TiO_2 se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo las dos últimas las más efectivas en tratamientos de aguas residuales. La foto activación conduce a la formación de especies reactivas como huecos en la banda de valencia y electrones que migraron a la banda de conducción. Los huecos fotogenerados dan lugar a las



reacciones de fotooxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción. (Bes-Monge, S. et. al., s. f.).

2.4.- Definición de términos básicos

Dióxido de titanio.- El dióxido de titanio tiene una importancia destacada como pigmento blanco debido a sus propiedades de dispersión (que son superiores a las de todos los demás pigmentos blancos) y su estabilidad química, no toxicidad.

Anatasa.- es un producto químico inorgánico importante, contiene principalmente pigmento blanco. Generalmente hay dos tipos de TiO₂: Rutilo R y Anatasa A. Ampliamente utilizado en industrias de cerámica, pinturas, tintas, recubrimientos, fabricación de papel, plásticos, fibras, etc.

Fotocatalizador: Es un material que absorbe la luz para llevarla a un nivel de energía más alto y proporciona esa energía a una sustancia que reacciona para hacer un producto químico.

Colector solar.- Un colector solar es un dispositivo que recoge y/o concentra la radiación solar procedente del sol. Estos dispositivos se utilizan principalmente para la calefacción solar activa.] Estos colectores generalmente se montan en el techo y deben ser muy resistentes, ya que están expuestos a una variedad de condiciones climáticas diferentes.

Materiales refractarios.- En la ciencia de los materiales, un refractario (o material refractario) es un material que es resistente a la descomposición por calor, presión o ataque químico, y retiene la fuerza y la forma a altas temperaturas.

Radiación solar visible.- El espectro de luz visible es el segmento del espectro electromagnético que el ojo humano puede ver. Más simplemente, este rango de longitudes de onda se llama luz visible. Por lo general, el ojo humano puede detectar longitudes de onda de 380 a 700 nanómetros.



III.- HIPOTESIS Y VARIABLES

3.1.- Hipótesis

3.1.1.- Hipótesis general

Las condiciones experimentales tienen influencia significativa en el proceso de detoxificación del colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo.

3.1.2.- Hipótesis específicas

La intensidad de radiación solar utilizado tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo.

El pH de tratamiento utilizado tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo.

La concentración de nanopartícula utilizado tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo.

3.2.- Definición conceptual de variables

Radiación solar

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

La radiación directa: es aquella que proviene directamente del sol. (Arquitectura eficiente, 2014.)

La radiación difusa: es aquella que proviene de la atmósfera, por dispersión de parte de la radiación solar en ella. En los días más soleados sin presencia de nubes 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.

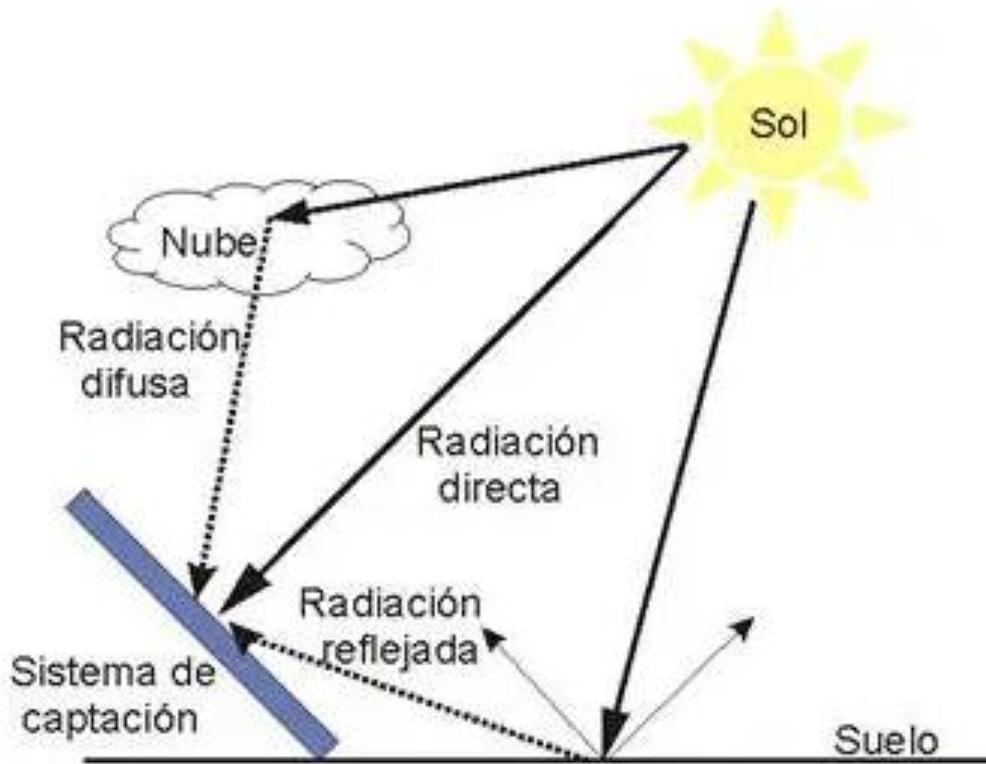
La radiación reflejada es aquella que proviene “rebotada” de la superficie terrestre. La cantidad de este tipo de radiación depende del llamado coeficiente de reflexión de la superficie o “albedo”. Son únicamente las superficies verticales (perpendiculares a la superficie terrestre) las que reciben esta radiación. (Arquitectura eficiente, 2014.)



En la **figura 7** se muestra de manera esquemática los tres tipos de radiación solar, las mismas que tienen diferentes efectos sobre la superficie terrestre.

Figura 7

Tipos de radiación solar



Fuente: PJ. Arquitectura eficiente

Detoxificación de aguas contaminadas.- La detoxificación de las aguas residuales con contenido de colorantes consiste en la aplicación de una serie de procesos fisicoquímicos consistente en la mineralización parcial o total del principio activo del colorante reactivo.

3.3.- Operacionalización de variables

Se presenta la matriz de operacionalización de variables del proceso de detoxificación de colorantes reactivos mediante el uso de radiación solar, y su intensificación mediante la adición de NP de dióxido de titanio.

Tabla 2*Operacionalización de variables*

Variables	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores	Método
VI: Intensidad de la radiación solar	La intensidad de la radiación solar se mide con un piranómetro	Watts/m ²	Niveles máximos y mínimos	Lectura directa del piranómetro
pH	Esta variable se mide con un potenciómetro	Concentración de iones hidrógeno	Rangos de pH	Lectura directa
Concentración de NP de dióxido de titanio	Es la relación entre el peso de la NP y el volumen de solución de colorante		Rango máximo y mínimo	Determinación directa
VD: Detoxificación	La detoxificación se verifica por los cambios de coloración experimentada por los colorantes	Degradación de la intensidad de coloración	Variación de los rangos de absorbancia	Lectura directa en el espectrofotómetro



IV.- DISEÑO METODOLOGICO

4.1.- Tipo y diseño de la investigación

Tipo de investigación: Aplicada, cuantitativa e inductiva

Nivel de investigación: Explicativa

Diseño de la investigación: Experimental

4.2.- Método de investigación

El procedimiento consiste en los siguientes pasos

- ✓ Preparación de una curva patrón de las diversas soluciones de colorante reactivo
- ✓ Preparación de una solución modelo en el rango de trabajo de una planta textil
- ✓ Adición NP de dióxido de titanio
- ✓ Ajustar el pH hasta un medio ácido conveniente
- ✓ Introducir en los frascos respectivos
- ✓ Exponer a la radiación solar mediante agitación eólica
- ✓ Periódicamente tomar las muestras para obtener lectura de absorbancia y concentración del colorante.
- ✓ Realizar el procesamiento de los datos

4.3.- Población y muestra

Población: No aplica en este caso

Muestra: Cuatro litros de solución modelo de colorante reactivo “rojo” y cuatro litros de solución modelo de colorante reactivo “amarillo” para aplicaciones en industria textil

4.4.- Lugar de estudio

Laboratorio de Operaciones y Procesos Unitarios e Investigación II de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC, en el periodo de abril de 2023 a febrero de 2024

4.5.- Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Procedimiento experimental

Se preparó 400 mL. de solución de colorante textil reactivo *sumireact supra yellow s-hbu*, cuya apariencia es de color rojo y *sumifix supra lemon yellow e-xf* de apariencia amarillo, para cada reactor a una concentración de colorante de 1000 ppm. a los cuales se



les modificó el pH y se agregó diversas cantidades de nanopartículas de dióxido de titanio, tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 3

Dosificación de TiO₂ a las muestras de colorante textil reactivo sumireact supra yellow s-hbu y sumifix supra lemon yellow e-xf en los reactores

Codificación		pH	ppm ¹
R1	A1	2.25	200
R2	A2	2.25	400
R3	A3	2.25	800
R4	A4	3.15	200
R5	A5	3.15	400
R6	A6	3.15	800
R7	A7	4.13	200
R8	A8	4.13	400
R9	A9	4.13	800
R10	A10	2.25	0
R11	A11	3.15	0
R12	A12	4.13	0
R13	A13	7.31 ² / 7.75 ³	0

¹ concentración de nanopartícula de TiO₂ en la solución colorante

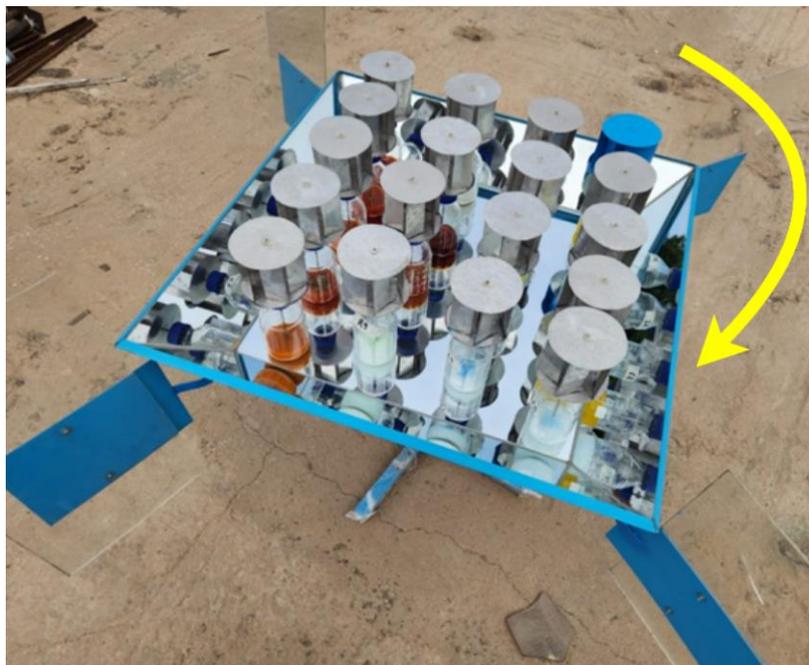
² pH inicial de la solución de colorante sumireact supra yellow s-hbu (R)

³ pH inicial de la solución de colorante sumifix supra lemon yellow e-xf (A)

Una vez hecha la dosificación en los respectivos reactores, se colocan en el contenedor y se exponen a la radiación solar ambiental, el desarrollo experimental se llevó a cabo entre los meses de julio a agosto de 2023, periodo en el cual se registra los índices de radiación más bajos en la costa peruana, especialmente en la ciudad de Lima y cuyos valores fueron detectados con el piranómetro Hukseflux Thermal Sensor; el equipo experimental dado en la Figura 8 muestra el contenedor y los 18 reactores provisto de agitadores impulsados por una mini turbina; además de las 6 muestras solo con modificación del pH y 2 muestras compuesta por una solución de colorante disuelto en agua; estos últimos 8 frascos no requirió agitación debido a que no se les añadió nano partículas.

Figura 8

Equipo experimental del tratamiento de las muestras



La exposición de las muestras se realizó en forma ininterrumpida durante 65 días; sin embargo, para los cálculos han sido considerados solo la mitad del tiempo donde prevalece la radiación solar equivalente a 780 horas. Las muestras fueron tomadas en periodos variables debido a la incertidumbre y lentitud de los cambios observados. Para determinar la velocidad de decoloración se extrajeron muestras de 2 mL, los mismos que fueron acondicionados por dilución para la determinación de la absorbancia utilizando el UV1600PC UV Vis Spectrophotometer procedente de China y su transformación en términos de concentración a través de una curva patrón. Las muestras de colorante “rojo” fueron leídas a 426 nm y las muestras de color amarillo a 427 nm previa calibración en el espectrofotómetro; estos espectros de longitud de onda cercanos para ambos colorantes se deben a que el colorante *sumireact supra yellow s-hbu* visualmente tiene una apariencia roja; sin embargo, cuando está sometido a las condiciones del proceso, tiñe de color amarillo.



Tratamiento y análisis de datos

Las muestras tomadas previamente fueron sometidas a dilución; 2 mL de muestra se enrazó a 50 mL agregando agua destilada. Se tomó la lectura de la absorbancia correspondiente y con la ayuda de la curva patrón y los factores de dilución se obtuvo los datos mostrados en las

Tabla y

Tabla .

La cinética de la decoloración considerando un proceso heterogéneo se ajustó al modelo de Langmuir-Hinshelwood y a modelos pseudo homogéneos de diferentes ordenes de reacción: orden $\frac{1}{2}$, orden 1, orden $\frac{3}{2}$ y orden 2, cuyas expresiones para el cálculo de la constante de velocidad de reacción y adsorción, según el caso son:

Modelo de Langmuir-Hinshelwood

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+kKC} \quad (24)$$

La gráfica de la inversa de la velocidad de reacción y la inversa de la concentración permite obtener las constantes de velocidad de reacción y de adsorción.

$$-\frac{1}{r} = \frac{1}{kKC} + \frac{1}{k} \quad (25)$$

k : Constante de velocidad de reacción (ppm/s)

K : Constante de velocidad de adsorción (ppm⁻¹)

C : Concentración del colorante (ppm)

r : Velocidad de reacción (ppm/s)

Modelos pseudo homogéneos: Los modelos integrados para las cinéticas de orden $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ y 2 respectivamente son:

$$\sqrt{C} = -\frac{k}{2}t + \sqrt{C_0} \quad (26)$$

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (27)$$



$$\frac{1}{\sqrt{c}} - \frac{1}{\sqrt{c_0}} = \frac{k}{2}t \quad (28)$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (29)$$

El tratamiento estadístico de las ecuaciones (25 – 29) permite determinar el orden de reacción, así como las constantes de velocidad de reacción cuyas unidades dependen del modelo utilizado que a su vez depende de las unidades de concentración y tiempo; en este caso, la concentración está expresada en ppm y el tiempo en h.

4.6.- Análisis y procesamiento de datos

Los datos de campo fueron acondicionados en una hoja Excel y a su vez fueron tratados en Minitab, tanto la parte descriptiva como la parte inferencial; principalmente se centró en la presentación gráfica de los resultados como son el análisis de regresión de la cinética, prueba de normalidad, análisis de varianza y las pruebas de optimización.



V.- RESULTADOS

5.1 Resultados descriptivos

A pesar de que los colorantes textiles “rojo” y “amarillo” son de la misma categoría y clasificados como reactivos, en presencia de la radiación solar tiene comportamiento distinto; siendo el colorante “rojo” más recalcitrante respecto en comparación con el colorante “amarillo”; ambos son sensibles a los cambios de pH y concentración de nanopartículas de dióxido de titanio.

También se observó la importancia del contacto de la solución con el aire atmosférico y la agitación para el mantenimiento de las NP de TiO₂ en suspensión.

Se ha diseñado un agitador eólico con la finalidad de utilizar la fuerza del viento como energía disponible, evitando el uso de energía eléctrica de la red. Como resultado de ello se ha generado dos patentes de utilidad (una que ya se ingresó al sistema de Indecopi y las otras dos que se encuentran en proceso de redacción en la Dirección de Patentes de la UNAC)

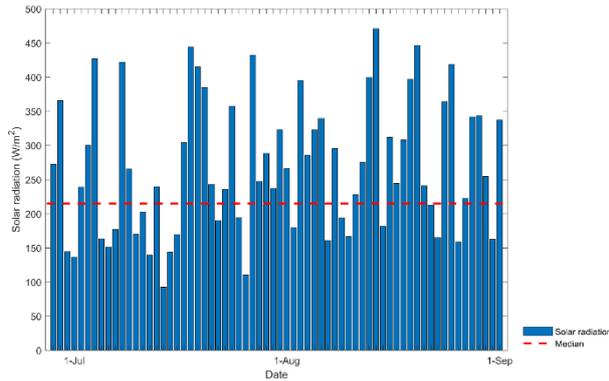
Registro de la radiación solar

La experimentación se llevó a cabo durante los meses de julio y agosto de 2023, donde los niveles de radiación solar visible suelen ser bajos debido a la alta nubosidad; estos datos se muestran en la Figura 9; el análisis de los datos señala que la intensidad de radiación solar no presenta una distribución normal por lo que el valor medio se toma como la mediana cuyo valor es de 215 W/m².

Figura 9



Reporte de la intensidad de radiación solar durante los meses de julio y agosto del 2023



Registro de los datos de tratamiento del colorante

Al analizar los datos de forma visual, las soluciones que no contenían nano partículas, correspondiente a los reactores (R10, R11, R12, R13, A10, A11, A12, A13) permanecían con la misma apariencia e intensidad de color durante todo el tiempo de exposición lo cual fue corroborado con la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro; por tanto el análisis de datos se centró en los reactores R1 a R9 y A1 a A10 los mismos que se muestran en las tablas y figuras correspondientes.

Reporte de datos del tratamiento del colorante sumireact supra yellow s-hbu

Durante el proceso de exposición a la radiación solar de los reactores que contenían el colorante “rojo”, se obtuvieron los datos de concentración del colorante expresados en ppm los mismos que son mostrados en la 3, donde solo dos muestras (R6 y R9) llegaron a decolorarse totalmente.

Tabla 4

Reporte de las soluciones tratadas

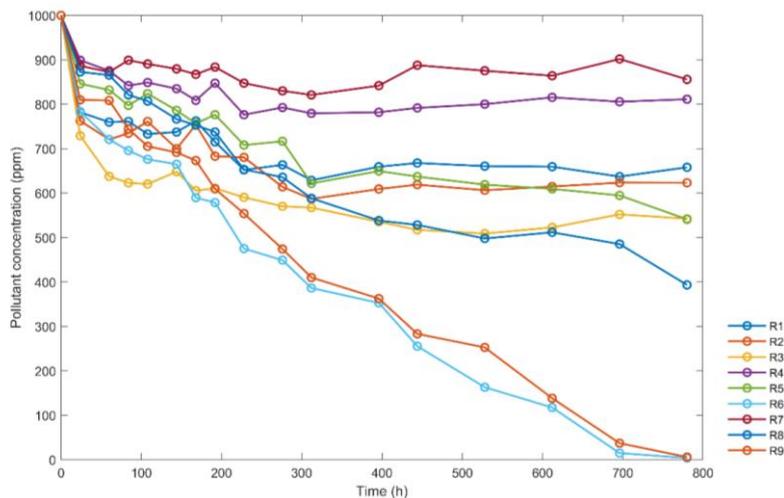
t(h)	Concentración de las soluciones de colorante <i>sumireact supra yellow s-hbu</i> (ppm)								
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
24	782	762.5	729.1	899.1	846.1	783.4	886.5	872.6	809.9
60	759.8	720.8	637.7	875.4	832.2	720.8	872.6	865.6	808.5
84	761.2	734.7	623.2	842	797.4	695.7	899.1	821.1	744.4
108	733	761.2	620.5	848.9	823.8	676.2	890.7	807.1	705.4
144	737.5	699.9	648.3	835	786.2	665	879.6	766.7	691.5

168	762.5	753.8	605.7	808.8	756.6	589.8	867.4	752.8	673.4
192	715.2	683.1	610.7	847.5	776.5	578.7	883.7	737.5	609.5
228	652.3	680.4	590.6	776.5	708.2	475.2	847.5	653.1	554
276	663.6	614.1	570.3	792.7	716.6	449.1	830.2	635.8	474.2
312	628.8	587	567.5	779.6	621.8	386.4	821	588.4	410.1
396	659.5	609.3	535.5	782	649.7	353	842	538.3	362.7
444	667.8	619.1	517.4	791.8	637.2	255.5	887.9	528.5	283.3
528	660.8	606.5	509	800.2	619.1	163.1	875.4	497.9	252.7
612	659.5	614.9	522.8	815.5	609.5	117.5	864.2	511.8	138.4
696	637.2	623.6	552.2	805.7	594.8	14.9	901.9	485.3	37.2
780	658.1	623.2	542.4	811.3	541	3.9	855.9	393.4	6

Los datos de la Tabla 3 son mostrados en forma gráfica en la Figura 10, donde se observa la variación de concentración de las muestras contenidas en los 9 reactores.

Figura 10

Tasa de disminución de la concentración (ppm) en función al tiempo (h)



En base a la información mostrada en la Figura 10, la decoloración del colorante rojo contenido en los reactores R6 y R9, se debe principalmente a la concentración más alta de TiO₂ empleada durante el proceso (800 ppm) y en segundo lugar los niveles de pH que están entre 3 y 4. Concentraciones menores a 800 ppm y un pH inferior a 3 no tuvieron mayor efecto sobre la decoloración, aun en periodos largos de exposición a la energía radiante, debido en primer lugar a los niveles bajos de radiación potenciado por la recombinación del electrón de la banda de conducción y la banda de valencia, y en segundo lugar al limitado contacto de la solución con el oxígeno ambiental.

Reporte de datos del tratamiento del colorante sumifix supra lemon yellow e-xf

Durante el proceso de exposición a la radiación solar de los reactores que contenían el colorante amarillo se obtuvieron los datos de concentración del colorante expresados en ppm los mismos que son mostrados en la Tabla 4, donde seis muestras (A2, A3, A5, A6, A8, A9) llegaron a decolorarse totalmente.

Tabla 5

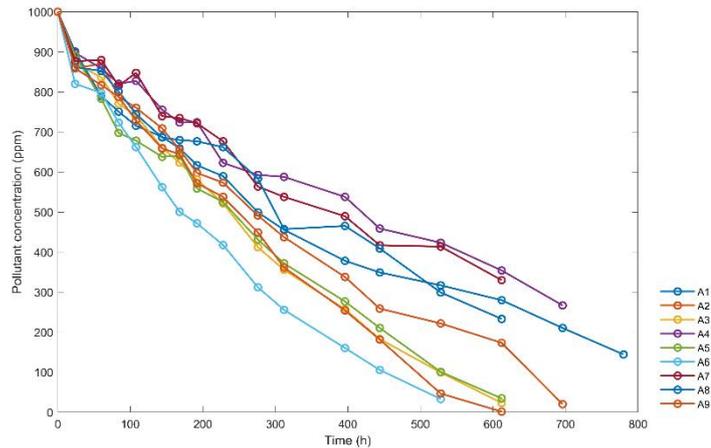
Reporte de las soluciones tratadas

t(h)	Concentración de las soluciones de colorante <i>sumifix supra lemon yellow e-xf</i> (ppm)								
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
24	900.6	858.7	871.6	897.4	891	820	876.4	861.9	858.7
60	789.3	870	836.1	858.7	782.9	797.4	879.7	852.2	816.8
84	750.6	787.7	770	820	697.4	723.2	815.1	800.6	787.7
108	715.2	760.3	741	827.4	678.1	661.9	847.4	744.2	728.1
144	687.7	708.7	660.3	755.5	637.7	561.9	739.3	686.1	658.7
168	658.7	655.5	623.2	723.2	641	500.6	734.5	679.7	644.2
192	616.8	597.4	581.3	723.9	558.7	471.6	721.6	676.4	571.6
228	589.3	573.2	521.6	622.6	524.8	417.4	676.4	661.9	537.7
276	499	491	411.9	592.6	431.3	311.9	563.5	582.9	449
312	455.5	437.1	355.5	587.7	371.6	255.5	537.7	457.1	361.3
396	378.1	337.7	257.1	537.7	276.5	160.3	489.4	465.2	253.9
444	349	258.7	182.9	458.7	210.3	105.5	416.8	408.7	181.3
528	316.8	221.6	99	423.2	100.7	32.9	413.5	299	46.5
612	279.7	173.2	23.2	353.9	34.5	0	329.7	232.9	1.4
696	210.3	20	0	266.8	0		253.9	63.6	0
780	144.2	0		176.5			147.4	0	

Los datos de la 4 son mostrados en forma gráfica en la Figura 10 donde se observa la variación de concentración de las muestras contenidas en los 9 reactores.

Figura 11

Tasa de disminución de la concentración (ppm) en función al tiempo (h)



En base a la información mostrada en la Figura 11, las soluciones con concentraciones de nanopartículas equivalente a 800 ppm con pH de 3.15, 4.13 y 2.25 que corresponde a los reactores A6, A9 y A3 respectivamente muestra mayor reducción de la concentración de colorante; los niveles de pH también tienen un rol importante, destacando el valor de pH 3.15 como la mejor opción. Las otras soluciones que lograron decolorarse en un periodo mayor corresponden a los reactores A2, A5 y A8 cuyas concentraciones de NP son de 400 ppm; cuyo pH de 3.15 correspondiente al reactor A5 ha tenido mayor influencia en la decoloración en condiciones similares de tratamiento respecto a las soluciones contenidas en los reactores A2 y A8. Finalmente, las soluciones de los reactores A1, A4 y A7 cuya concentración de NP fue de 200 ppm, no lograron ser decolorados en el periodo de tratamiento; sin embargo, los resultados de la figura 8 muestran una tendencia a la decoloración y claramente los niveles de concentración final alcanzado durante este periodo son bastante similares en los tres reactores, de tal manera que no es posible señalar con claridad la relevancia del nivel de pH.

En la Figura 12 se observa el resultado final del tratamiento de las 18 muestras utilizando diversas dosis de nanopartícula de dióxido de titanio por radiación solar.

Figura 12

Resultado final del tratamiento del colorante textil



En la Figura 12 se observa las soluciones en los las soluciones contenidas en los reactores R10, R11, R12 y A10, A11, A12, cuya dosificación se realizó en base a un diseño. Las soluciones contenidas en los reactores R13 y A13 contiene solo la solución acuosa de ambos colorantes a la concentración de 1000 ppm de colorante.

Figura 13

Muestras de solución acuosa de colorante (R13 y A13) y muestras de solución acuosa tratadas solo con la modificación de pH (R10, R11, R12, A10, A11 y A12)



Al tomar la lectura de absorbancia en función del tiempo de cada una de estas muestras contenidas en los frascos, se evidenció que no se producían cambios observables en la absorbancia; por tanto, se puede concluir que ambos colorantes no pueden ser decolorados solo con la modificación del pH y exposición a la radiación solar, dado que no se producen las condiciones que generan los radicales OH^* que son uno de los precursores de las reacciones de oxidación del colorante. (Figura 13)

Orden de reacción

Los datos mostrados de las Tablas 3 y 4 fueron sometidos al tratamiento respectivo, considerando un proceso heterogéneo (modelo de Langmuir Hinshelwood) y proceso pseudo homogéneo de ordenes de reacción $\frac{1}{2}$, 1, 1.5 y 2, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 6

Coefficientes de correlación para el colorante rojo

Reactor	Orden 0.5	Orden 1	Orden 1.5	Orden 2	Langmuir-Hinshelwood
R6	0.978	0.818	0.5568	0.4003	0.7365
R9	0.977	0.818	0.5286	0.3631	0.5989

Al observar los coeficientes de correlación de los órdenes de reacción aplicados a los datos obtenidos para los reactores R6 y R9, se deduce que su comportamiento es pseudo homogéneo con una cinética de orden $\frac{1}{2}$.

Tabla 7

Coefficientes de correlación para el colorante amarillo

Reactor	Orden 0.5	Orden 1	Orden 1.5	Orden 2	Langmuir-Hinshelwood
A1	0.977	0.9862	0.9531	0.8809	0.8417
A2	0.977	0.9862	0.9531	0.8809	0.6292
A3	0.9939	0.8943	0.6796	0.4914	0.7486
A4	0.9851	0.9613	0.9028	0.8177	0.932
A5	0.9884	0.9061	0.7327	0.5602	0.8037
A6	0.9962	0.9391	0.7692	0.5838	0.9579
A7	0.9821	0.9546	0.8828	0.7778	0.9166
A8	0.9527	0.8449	0.6717	0.5111	0.5797
A9	0.9737	0.7248	0.414	0.3243	0.4768

La cinética de la degradación de compuestos orgánicos en presencia de un catalizador heterogéneo sigue el esquema de Langmuir-Hinshelwood, con adsorción de oxígeno en la superficie del catalizador; sin embargo, en el experimento los reactores tuvieron contacto limitado con el oxígeno del ambiente, de tal forma que la tasa de adsorción fue baja, hecho que condujo a la escasa formación de O_2^- de tal forma que las reacciones paralelas no se desarrollaron a una velocidad adecuada. Cuando el producto KC del

modelo de Langmuir-Hinshelwood es menor en comparación a la unidad, entonces, dicha ecuación se reduce al modelo de primer orden con una constante aparente que viene a ser el producto de la constante de velocidad de reacción y la constante de adsorción. En concordancia con estos hechos la cinética de la degradación no corresponde al modelo de Langmuir-Hinshelwood tanto para el colorante rojo como para el amarillo y se hace el análisis correspondiente considerando una cinética de un proceso pseudo homogéneo. (Tabla 6)

Constante de velocidad de reacción

Las constantes de velocidad de reacción fueron determinadas a la temperatura media de 30 °C, valor medio dentro de los reactores, fue superior a la temperatura ambiente, valor incrementado por la transformación de parte de la radiación solar en energía térmica, intensificada por el uso de espejos con reflexión de la radiación.

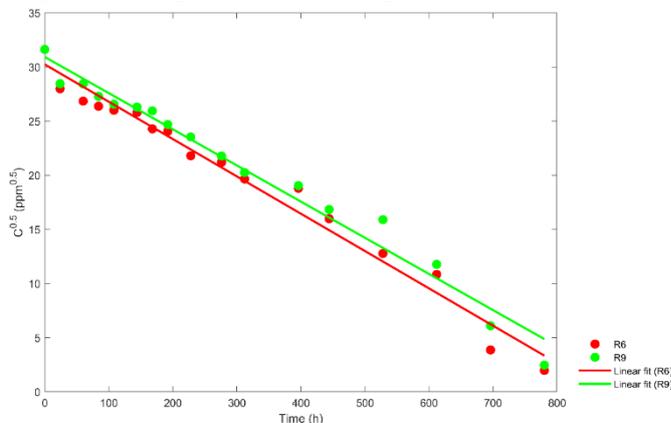
✓ *Colorante sumireact supra yellow s-hbu*

A partir de los datos de la Tabla 3 y Figura 9, se hace el ajuste estadístico respectivo para las muestras contenidas en los reactores R6 y R9 obteniendo la constante cinética respectiva, tal como se observa en la Figura 13.

Figura 14

Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores R6 y R9

A partir de la Figura 14, la pendiente correspondiente al reactor R6 es igual a -0.03449477



de donde se obtiene $k=0.06898954 \text{ ppm}^{0.5} \text{ h}^{-1}$ y para el reactor R9, la pendiente es igual a -0.03341687 de donde se obtiene $k=0.06683374 \text{ ppm}^{0.5} \text{ h}^{-1}$. Los coeficientes de correlación son mostrados en la Tabla 6

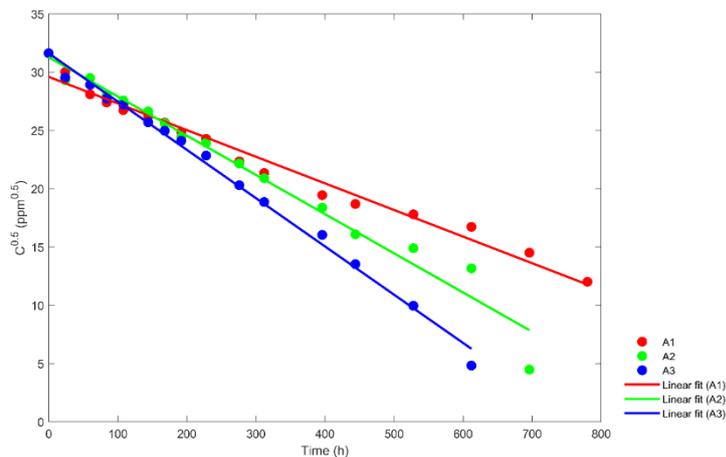
En base a la dosificación se puede afirmar que las concentraciones más altas de nanopartícula (800 ppm), así como el pH relativamente más alto ($3.15 < \text{pH} < 4.13$) han favorecido la descomposición del colorante *sumireact supra yellow s-hbu*; por otro lado, un pH demasiado bajo (2.25) y concentraciones bajas de nanopartícula (< 400 ppm) son desfavorables para generar la decoloración. Por otro lado, la constante de la decoloración de la muestra contenida en el reactor R6, es ligeramente mayor al del reactor R9; habiendo sido sometida todas las muestras a los mismos tratamientos, excepto el pH, entonces se afirma que el tratamiento más eficiente corresponde a un pH de 3.15 y una concentración de TiO_2 de 800 ppm.

✓ *Colorante sumifix supra lemon yellow e-xf*

A partir de los datos de la Tabla 4 y Figura 10, se hace el ajuste estadístico de los datos reportados de los respectivos reactores, lo cual permite obtener la constante cinética respectiva, tal como se observa en las Figuras 14, 15 y 16.

Figura 15

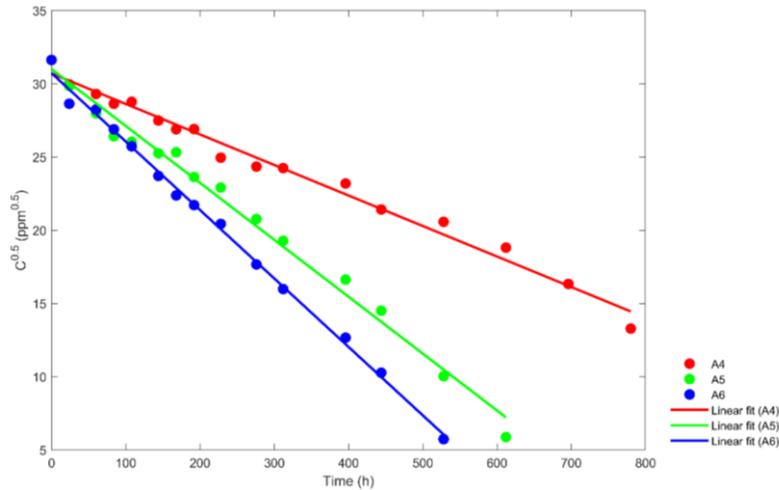
Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A1, A2 y A3



A partir de la Figura 15, la pendiente correspondiente al reactor A1 es de -0.0229, de donde la constante de velocidad de reacción igual $k = 0.0457 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$; y para el reactor A2, se obtiene una pendiente de -0.0337, de donde la constante de velocidad de reacción igual $k = 0.0673 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$; para el reactor A3, se obtiene una pendiente de -0.0414, de donde la constante de velocidad de reacción igual $k=0.0829 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$. Los coeficientes de correlación son mostrados en la Tabla 6.

Figura 16

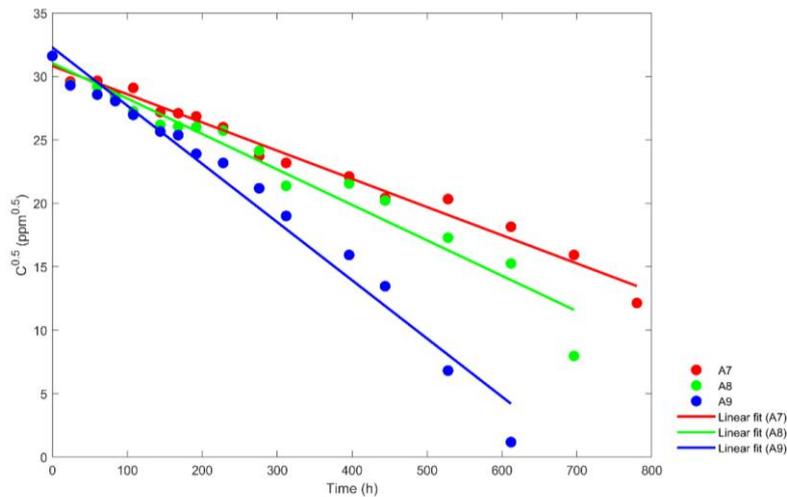
Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A4, A5 y A6



A partir de la Figura 16 para el reactor A4 se obtiene una pendiente de -0.0208 , de donde se obtiene la constante de velocidad de reacción $k=0.0417 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$; para el reactor A5 una pendiente de -0.0389 , de donde la constante de velocidad de reacción $k=0.0777 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$ y para el reactor A6 una pendiente de -0.0467 , de donde se obtiene la constante de velocidad de reacción $k = 0.0935 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$. Los coeficientes de correlación son mostrados en la Tabla 6

Figura 17

Tratamiento estadístico de los datos reportados en los reactores A7, A8 y A9



A partir de la Figura 17 para el reactor A7 se obtiene una pendiente de -0.0222, de donde la constante de velocidad de reacción $k = 0.0445 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$; para el reactor A8 se obtiene una pendiente de -0.0280, de donde la constante de velocidad de reacción $k = 0.0559 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$ y para el reactor A9 se obtiene una pendiente de -0.0459, de donde la constante de velocidad de reacción $k = 0.0918 \text{ ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$. Los coeficientes de correlación son mostrados en la Tabla 6.

5.2.- Resultados inferenciales

Dado que el colorante rojo no produjo suficientes datos, se procede a realizar el análisis inferencial del colorante amarillo, donde ha sido posible encontrar las constantes de velocidad de reacción para todas las soluciones contenidas en los 9 reactores; en la Tabla se muestra el resumen del diseño experimental correspondiente, donde se observa que el valor más alto de la constante de velocidad de reacción corresponde a la concentración de NP igual a 800 ppm y un pH de 3.15; por otro lado los valores más bajos de la constante corresponden a la concentración de 200 ppm de NP y a un pH, cuya influencia no es concluyente.

Tabla 8

Resumen del diseño experimental para el tratamiento del colorante amarillo en términos de la constante de velocidad de reacción.

Reactor	pH	C(ppm)	k ($\text{ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$)
A1	2.25	200	0.0457
A2	2.25	400	0.0673
A3	2.25	800	0.0829
A4	3.15	200	0.0417
A5	3.15	400	0.0777
A6	3.15	800	0.0935
A7	4.13	200	0.0445
A8	4.13	400	0.0559
A9	4.13	800	0.0918

En la Tabla 8 se presentan los resultados del análisis de varianza del diseño experimental, el cual se aplicó a los ensayos con diversas concentraciones de nanopartículas (ppm) y ajuste del nivel de pH con respecto al valor de la constante cinética k ($\text{ppm}^{0.5}\text{h}^{-1}$). El valor de p ($p = 0.042 < 0.05$) indica la presencia de diferencias significativas entre los ensayos realizados, atribuyendo a la concentración de nanopartículas como el factor que genera el cambio más significativo en la respuesta de los ensayos.

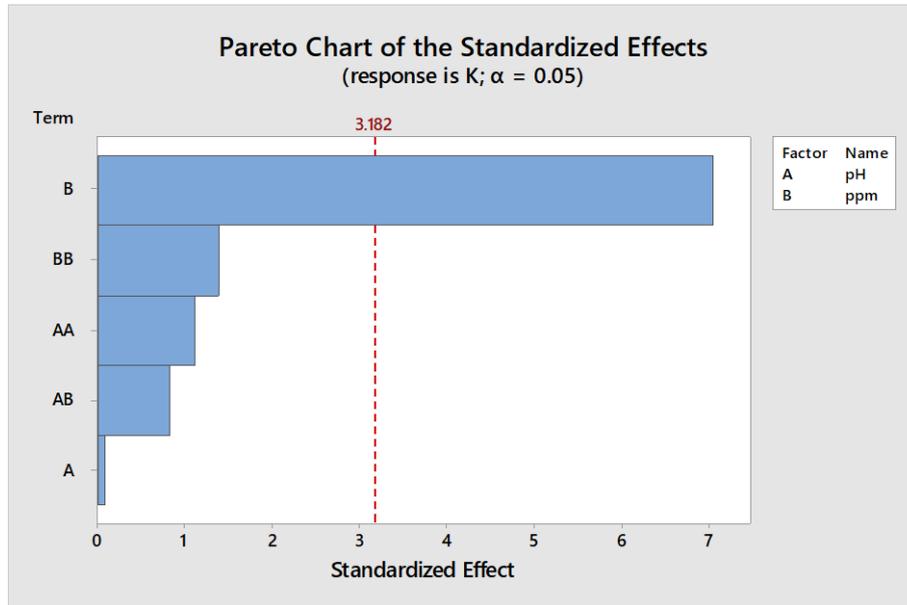
Tabla 9*Análisis de varianza*

<i>Source</i>	<i>DF</i>	<i>Adj SS</i>	<i>Adj MS</i>	<i>F-Value</i>	<i>P-Value</i>
Model	5	0.003220	0.000644	10.29	0.042
Linear	2	0.003107	0.001554	24.84	0.014
pH	1	0.000000	0.000000	0.01	0.942
ppm	1	0.003107	0.003107	49.66	0.006
Square	2	0.000198	0.000099	1.58	0.339
pH*pH	1	0.000078	0.000078	1.25	0.345
ppm*ppm	1	0.000120	0.000120	1.92	0.260
2-Way Interaction	1	0.000043	0.000043	0.69	0.468
pH*ppm	1	0.000043	0.000043	0.69	0.468
Error	3	0.000188	0.000063		
Total	8	0.003407			

En la Figura 18 se muestra el diagrama de Pareto que muestra que el factor más importante en la degradación del colorante textil *sumifix supra lemon yellow e-xf* es la concentración de nanopartículas de TiO₂. Indica además que, en el rango de experimentación, desde el punto de vista estadístico, el pH no tiene una influencia significativa; sin embargo, este parámetro si tiene importancia pues se ha observado que a un pH de 3.15 se obtiene un valor más alto de la constante de velocidad de reacción, indicativo de una mayor tasa de degradación.

Figura 18

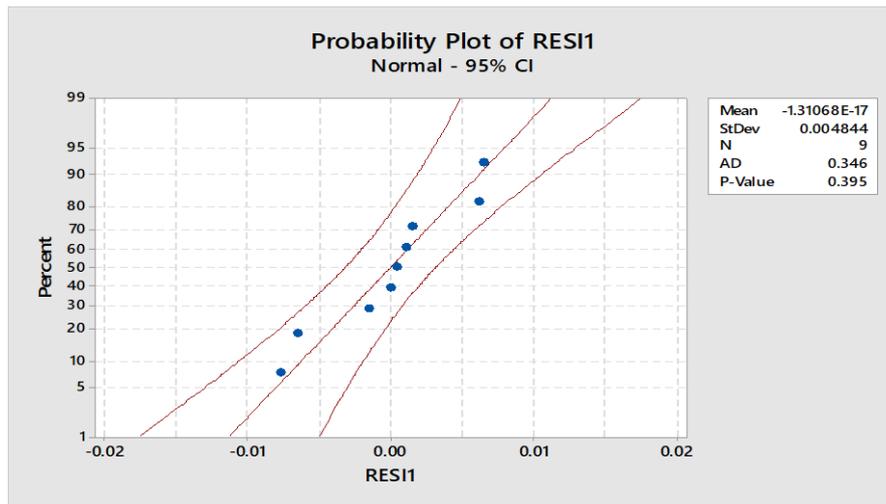
Diagrama de Pareto de efectos estandarizados en función de la constante k



En la Figura 19, se presenta la prueba de normalidad aplicada a los residuos del análisis de varianza del diseño experimental. El valor de p ($p=0.395 > 0.05$) indica que la prueba es satisfactoria, confirmando que los residuos siguen una distribución normal. Por lo tanto, se cumple y valida el supuesto de normalidad del análisis de varianza.

Figura 19

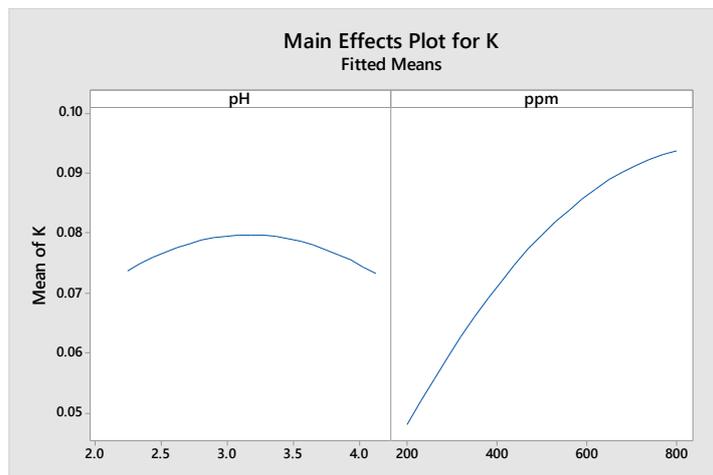
Prueba de normalidad de los residuales



La Figura 20 presenta el gráfico de efectos principales de los factores estudiados sobre la constante cinética (k). Se observa que, en relación con el pH, hay una magnitud mayor en la media de la respuesta para un valor intermedio de pH. Además, en lo que respecta a la concentración, el factor significativo, se evidencia un aumento en la media de la respuesta a medida que se incrementa el valor de concentración en ppm.

Figura 20

Efectos principales para la constante k



La Figura 20 de efectos muestra que el pH tiene un punto de máximo aprovechamiento a pH 3; mientras que en el caso de la concentración de las nano partículas de TiO₂, es de 800 ppm.

VI.- DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

Durante el desarrollo experimental, se ha demostrado que la detoxificación (expresada en términos de cambio de color) de los colorantes reactivo utilizado en la presente investigación tienen fuerte dependencia con los factores indicados en la hipótesis

Dependencia con la radiación solar: El procedimiento de irradiación de las muestras se realizó en el periodo de julio y agosto donde la intensidad de radiación es bastante baja; para ver si dicha intensidad afecta, se realizó un nuevo experimento en diciembre de 2024 y se logró decolorar en un tiempo menor; en algunas muestras se redujo de 780 horas a 450 horas.

Dependencia con el pH: Se comprobó que el proceso de tratamiento de los colorantes reactivo tiene una fuerte dependencia con el pH aunque estadísticamente no tiene influencia significativa, desde el punto de vista experimental si se ha observado dicha dependencia.

Dependencia con la concentración de NP de dióxido de titanio: Este es uno de los factores más importantes que tienen influencia significativa en la detoxificación; concentraciones por encima de 400 ppm son las más apropiadas para el tratamiento.

6.2 Contrastación de los resultados con otros estudios similares

Dependencia con la radiación solar respecto a la cinética de la reacción: Los sistemas solares para el tratamiento de agua se basan firmemente en dos factores, primero, el alto porcentaje de fotones UV en el componente difuso de la radiación solar y, segundo, la dependencia de la baja tasa de intensidad de la luz. Las mediciones experimentales muestran que por encima de un cierto flujo de fotones UV, la dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad cambia de orden 1 a orden 0.5. (Sun et al 1996; Pichat 2003). Este cambio no parece ocurrir con una intensidad de radiación específica, ya que diferentes investigadores obtienen resultados diferentes. Es de suponer que esto se ve afectado significativamente por las condiciones experimentales (Romero et al 1999)

Kormann et al. 1991 atribuye la transición del orden de reacción 1 a 0.5 al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y HO^\cdot). A intensidades de radiación más altas se produce otra transición de orden 0.5 a orden 1. En este momento, la reacción foto catalítica se vuelve independiente de la radiación recibida, para depender únicamente de la transferencia de masa dentro de la reacción; entonces, aunque la radiación aumenta, la tasa es constante. Esto podría deberse a varias razones, como la falta de atractores de



electrones (es decir, O_2), o moléculas orgánicas en las proximidades de la superficie de TiO_2 y/o exceso de productos que ocupan los centros activos del catalizador, etc. Estos fenómenos realmente aparecen con mayor frecuencia cuando se trabaja con catalizadores soportados, y/o con agitación lenta, lo que implica que la superficie del catalizador en contacto con el líquido es pequeña y hay menos turbulencia. Esto no favorece el contacto del reactivo con el catalizador ni la difusión de productos desde la proximidad del catalizador al líquido.

El colorante rojo se evidencia la fuerte dependencia de la concentración de NP (800 ppm) en la solución y el pH entre 3 y 4 correspondiente a los reactores R6 y R9, lo cual favoreció el contacto entre el colorante y la nanopartícula, en contraste con las concentraciones de 400 y 200 ppm; por otro lado, el bajo contacto con el oxígeno (aceptor de electrones) también influyó de manera negativa en su degradación; implica que en los reactores R1, R2, R3, R4, R5, R7 y R8 tanto la intensidad de radiación como los procesos de transferencia de masa no tuvieron influencia alguna, probablemente por la estructura química más estable de este colorante rojo respecto al colorante amarillo, dado que todas las soluciones fueron sometidas a las mismas condiciones experimentales.

Respecto al colorante amarillo, en base a los resultados de la

Tabla se observa una cinética de orden 0.5 lo cual indica una alta tasa de recombinación entre los electrones de la banda de conducción y la banda de valencia, de tal forma que el flujo neto de electrones para la decoloración es baja lo que indica que la radiación solar controla el proceso, dado que, en el periodo de las pruebas experimentales, su nivel de 215 W/m^2 es bastante bajo.

6.3 Responsabilidad ética

El presente trabajo de investigación es inédito por cuanto estudios similares específicos referidos a los colorantes reactivo, no han sido reportados en la literatura; por otro lado, en todo momento se ha respetado los derechos de autor referenciando en forma apropiada la información utilizada en este trabajo.

CONCLUSIONES



Es posible decolorar los colorantes textiles reactivo *sumireact supra yellow s-hbu* y *sumifix supra lemon yellow e-xf* solo con la modificación del pH cercano a 3 y adición de nanopartículas de dióxido de titanio de 800 ppm y exposición a la radiación solar; sin embargo, el tiempo para lograr dicha decoloración fue de 780 horas efectivas en el periodo de invierno comprendido entre julio y agosto de 2023.

El colorante “rojo” *sumireact supra yellow s-hbu* resultó ser más recalcitrante respecto del amarillo *sumifix supra lemon yellow e-xf*, dado que en el primer caso solo se degradaron dos soluciones correspondientes a los reactores R6 y R9; mientras que en el segundo caso lograron decolorarse seis soluciones correspondientes a los reactores A2, A3, A5, A6, A8 y A9 (y las soluciones contenidas en los reactores A1, A4, A7 con tendencia a decolorarse) a pesar de que se aplicó la misma dosis y las mismas condiciones de tratamiento.

Los datos de concentración en función al tiempo fueron sometidos a regresión considerando el modelo de Langmuir-Hinshelwood y diferentes ordenes de reacción pseudo homogénea y en base a los coeficientes de correlación se determinó que el orden de reacción de las soluciones analizadas es de 0.5 considerados como proceso pseudo homogéneo, lo que indica que hay una recombinación entre los electrones de la banda de valencia y los “huecos” generados en la banda de conducción.

Utilizando la recta de regresión se obtuvo el valor de la pendiente para cada solución analizada y se obtuvo las constantes de velocidad de reacción que evidenció que a un pH cercano a 3 y una concentración de nanopartícula de 800 ppm se obtiene un valor mayor de las constantes, lo que implica la mayor tasa de decoloración para estos casos; asimismo con el análisis estadístico se pudo determinar que la concentración de nanopartícula en la solución tiene influencia significativa en el tratamiento de decoloración.

Finalmente se puede señalar que la tasa de degradación depende de varios factores tales como la intensidad de la radiación solar, la concentración de nanopartículas de dióxido de titanio, el oxígeno disuelto en la solución, el pH, la velocidad de agitación y la estructura química de las sustancias a tratar; este último factor parece ser el determinante en la tasa de decoloración entre los colorantes rojo y amarillo comparado entre sí. Considerando ambos colorantes, el tiempo requerido para la degradación es bastante



elevado lo que sugiere una fuerte dependencia de la intensidad de la radiación solar y la concentración de oxígeno en la solución principalmente, además de la concentración de las NP y el pH.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'C. A. S.', located at the bottom left of the page.

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un nuevo estudio para ver la influencia del oxígeno disuelto en la solución pues numerosos esquemas de reacción química plantean el inicio de las reacciones de detoxificación en presencia de oxígeno, dado que nuestro proceso utilizó una limitada cantidad de oxígeno.



VII.- REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Asencio, D. (2011). Análisis de flujo de un concentrador parabólico compuesto con esferas para fotocatalisis en la planta solar del instituto de ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Mexico
- Aquino-Tacza, A. (2017). *Tratamiento de aguas residuales de la industria textil artesanal por fotocatalisis homogénea y heterogénea*. Escuela de Posgrado, Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo
- Ashkarran A.; Hamidinezhad, H; Haddadi H.; Mahmoudi, M. (2014). *Double-doped TiO₂ nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light*. Appl Surf Sci. May; 301:338-45.
- Bes-Monge, S. et. al. (s. f.). *Manual Técnico sobre Procesos de Oxidación Avanzada Aplicados al Tratamiento de Aguas Residuales Industriales*. Red de Tratamiento y reciclaje de aguas industriales mediante soluciones sostenibles fundamentadas en procesos biológicos. CYTED
- Bernardo, A. (2021). *Tratamiento de aguas residuales en una fábrica textil por oxidación avanzada (Fenton), Lima-Perú*. Facultad de Ciencias Ambientales. Universidad Científica del Sur.
- Blanco, J. (2002). “*Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones foto químicas de degradación de contaminantes persistentes en el agua*” CIEMAT
- Bandala, E. (2004). *Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatalisis de plaguicidas*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Blake, D. M. (1999). *National Renewable Energy Laboratory*. Technical Report NREL/TP-570-26797.
- Blake, D. M. (1994). *National Renewable Energy Laboratory*. Technical Report NREL/TP-430-6084.
- Brown, R. F. Jamison, S.E. Pandit, U.K., Pinkus, J. White, G.R. Braendlin, H.P. (1964) *The reaction of Fenton's reagent with phenoxyacetic acid and some halogen substituted phenoxyacetic acids*, J. Org. Chem. 29,146–153.
- Castillo, D. (2006). *Degradación fotocatalítica de carbofurán en diferentes sistemas opticos de colección solar*. Universidad Autónoma de México.
- Chen X, Mao SS (2007). *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications*. Chem Rev. 2007;107(7):2891-959.
- Chen X, Mao SS. (2006). *Synthesis of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials*. J. Nanosci Nanotechnol; 6(4):906-25
- Christie, R. (2009). *Environmental aspects of textile dyeing*; (Woodhead Publishing in Textiles, England).
- Carey, J. H., Lawrence, L., Tosine, H.M., (1976). *Photodechlorination of PCBs in the presence of TiO₂ in aqueous suspensions*, Bull. Environ. Contamination Toxicol. 16 (1976) 697–701.



- Davalos-Oviedo, E; Barreto-Alarcón, M. (2017). *Investigación tecnológica para la simulación y tratamiento de aguas residuales en fibras orgánicas*. Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa.
- Fenton, J. H. (1894). *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*, J. Chem. Soc. 65 889–910.
- Fujishima, A., Honda, K., (1972). *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature 238, 37–38
- Hernández, R. (2012). *Diseño de un Sistema de captación y purificación de agua de lluvia mediante fotocatalisis solar*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Application*; (WILEYVCH, Germany).
- Haber, J., Weiss, J. (1934). *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*, Proc. Roy. Soc. Ser. A 147, 332–351
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995) *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev. 95, 69–96.
- Ingamells, W. (1993). *Colour for Textiles*; (Society of Dyers and Colourists, England).
- Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R. (1991) “Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 494–500. doi: 10.1021/es00015a018.
- Maeda, K. Domen, K. (2010). *Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges*, J. Phys. Chem. Lett. 1 2655-2661
- Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M., y Oller, I. (2013). *Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Disinfection*. Solar Photocatalysis. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00017-0>
- Medina-Rivera, P. (2015). *Propuesta de un sistema de tratamiento de las aguas residuales de la hilandería la inmaculada S.A.C. para su reutilización*. Universidad Católica Santo Toribio de Mogrovejo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Industrial.
- PJ Arquitectura (2014). *Arquitectura, conceptos, diseño bioclimático. Radiación difusa, directa y reflejada*. <https://pedrojhernandez.com/2014/03/08/radiacion-directa-difusa-y-reflejada/>
- Pencheva D, Bryaskova R, Kantardjiev T. (2012). *Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA/AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles*. Mater Sci Eng C. Elsevier B.V. ;32(7):2048-51.
- Pichat, P. (2003). “Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications,” *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.*, pp. 77–120.
- Pignatello, J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36 1–84.
- Romero, M. *et al.*, (1999.) “Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives,” *Sol. energy*, vol. 66, no. 2, pp. 169–182.

- Rodríguez Fernández-Alba et. al. (s.f.). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Informe de vigilancia tecnológica. Circulo de Innovación Tecnológica Medioambiental y Energía (CITME). Comunidad de Madrid.
- Salas, G. (2010). *Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil*. Rev. Per. Quím. Ing. Quím. Vol. 13 Nro. 01, 2010. Págs. 30-38
- Salgado, I. (2007). *Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea.*, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Silvalingam, G., Nagaveni, K., Hegde, M., Madras, G. (2003). Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental 45 (2003) 23–38
- Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists (1971); *Colour Index*, Third Edition; (S.D.C. and A.A.T.C.C., England)
- Sun, L. and Bolton, J. R. (1996). “Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 10, pp. 4127–4134
- Terán, M. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas*. Universidad Politécnica de Cataluña. España.
- Twidell, J., Weir A. (2006). *Renewable energy resources*. 2nd Edition. Taylor and Francis Group. Abingdon, Reino Unido. 601p.
- Villamil, P., Ruiz, G. (2010). *Transferencia de calor en un concentrador solar.*, Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 4, Suppl. 1.
- Vuerich, E & Morel J P & Mevel S & Olivieri, J., (2012). *Updating and development of methods for worldwide accurate measurements of sunshine duration* (Actualización y desarrollo de métodos precisos para la medición mundial de la heliofanía); TECO-2012; Bruselas (Bélgica)
- Xicota, E. (2018). *La industria de la moda y la contaminación del agua*. <https://www.esterxicota.com/impactos-moda>



ANEXO: Matriz de consistencia

**“DETOXIFICACION DE UNA SOLUCION MODELO DE COLORANTE
TEXTIL REACTIVO MEDIANTE RADIACION SOLAR”.**

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
Problema general	Objetivo general	Hipótesis general	Variable independiente	Tipo de investigación: Cuantitativa Aplicada Nivel: Correlacional Causa-efecto Diseño: De laboratorio, Experimental Transversal
¿En qué medida las condiciones experimentales influyen en la detoxificación de una solución acuosa modelo de colorante textil reactivo?	Determinar el nivel de la influencia de las condiciones experimentales en la detoxificación de un colorante textil reactivo	Las condiciones experimentales tienen influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo	Detoxificación Dimensiones Nivel de detoxificación	
Problemas específicos	Objetivos específicos	Hipótesis específicas	Variable dependiente	
¿Como influye la intensidad de la radiación solar en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?	Determinar la influencia del la intensidad de la radiación solar en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo	La intensidad de la radiación solar utilizada tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo	Condiciones experimentales Dimensiones Intensidad de la radiación solar	
Como influye el pH de tratamiento utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?	Determinar la influencia del pH de tratamiento utilizado en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo	El pH de tratamiento utilizado tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo	pH de tratamiento Concentración de NP de TiO2	
Como influye la concentración de NP de TiO2 utilizada en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo?	Determinar la influencia de la concentración de NP de TiO2 utilizada en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenido en una solución acuosa modelo	La concentración de NP de TiO2 utilizado tiene influencia significativa en la detoxificación de un colorante textil reactivo contenida en una solución acuosa modelo		