



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE
INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL, UNIDAD DURANGO.**

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA
PRODUCCIÓN DE TEQUILA MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA: FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS
SOLAR.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL**

PRESENTA:

SARA ALICIA ABARCA BOTELLO

DIRECTORES:

DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA

DR. ISAÍAS CHAIREZ HERNÁNDEZ



Victoria de Durango, Dgo., Mayo de 2017



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 16:00 horas del día 25 del mes de mayo del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

Tratamiento de aguas residuales de la producción de tequila mediante procesos de oxidación avanzada: Fotólisis y Fotocatálisis solar

Presentada por el alumno:

ABARCA

BOTELLO

SARA ALICIA

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	5	0	9	8	9
---	---	---	---	---	---	---

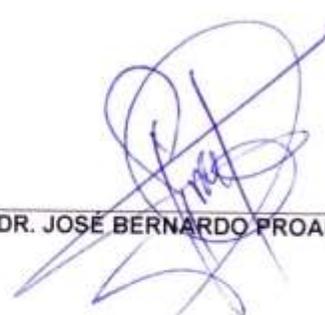
aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN GESTIÓN AMBIENTAL

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA


DR. ISAIÁS CHÁIREZ HERNÁNDEZ


DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO


DR. JOSÉ ISMAEL ANTONIO LARES ASEF


DR. J. NATIVIDAD GURROLA REYES

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


DR. JOSÉ ANTONIO ÁVILA REYES


CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 29 de febrero del 2016

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión ordinaria No. 2 celebrada el día 03 del mes de febrero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

ABARCA
Apellido paterno

BOTELLO
Apellido materno

SARA ALICIA
Nombre (s)

Con registro:

B	1	5	0	9	8	9
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Tratamiento de aguas residuales de la producción de tequila mediante procesos de oxidación avanzada: Fotolisis y Fotocatálisis Solar

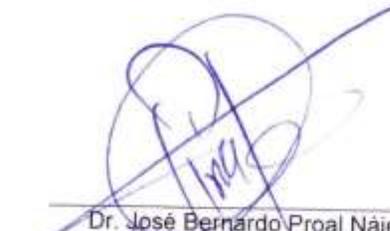
De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:
Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dr. Isaías Chairez Hernández

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
El CIIDIR-IPN Unidad Durango
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

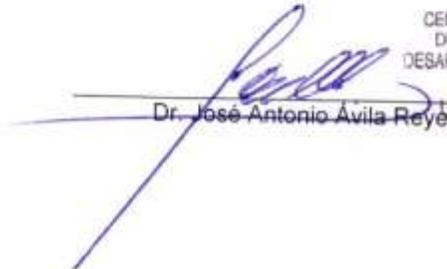
4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis


Dr. José Bernardo Proal Nájera
Aspirante

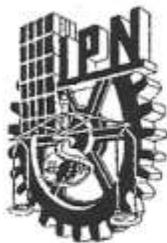

Ing. Sara Alicia Abarca Botello


Dr. Isaías Chairez Hernández
Presidente del Colegio


Dr. José Antonio Ávila Reyes



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R
UNIDAD DURANGO
I.P.N.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día **25** del mes de **mayo** del año **2017**, la que suscribe **Sara Alicia Abarca Botello** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental**, con número de registro **B150989**, adscrita al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dr. José Bernardo Proal Nájera** y del **Dr. Isaías Chairez Hernández** y cede los derechos del trabajo titulado **“Tratamiento de aguas residuales de la producción de tequila mediante procesos de oxidación avanzada: Fotólisis y Fotocatálisis solar”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones madisa84@hotmail.com, joseproal@hotmail.com y ichairez@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



SARA ALICIA ABARCA BOTELLO

El presente trabajo se realizó en:

Laboratorio de análisis fisicoquímicos de la planta tratadora de aguas residuales (PTAR) Oriente en Victoria de Durango, Durango, en el Laboratorio de Fisicoquímica del CIIDIR- Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional y en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España.

A MI FAMILIA POR SU APOYO DURANTE CADA RETO EMPRENDIDO.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca nacional y mixta durante los estudios del Doctorado en Ciencias en Biotecnología del IPN.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo financiero mediante la beca BEIFI.

A mi director de tesis, el Dr. José B. Proal Nájera, por ser un ejemplo de persona y compartirme sus conocimientos y experiencia siendo mi guía y por su apoyo en todo momento con paciencia.

A mi codirector de tesis, el Dr. Isaías Cháirez Hernández por su apoyo siempre, por su paciencia y su tiempo; y a mis asesores: Dr. Ignacio Villanueva Fierro y el Dr. Ismael Lares Aset.

Al Ing. Tirso Ramirez, Jefe del Dpto. de Saneamiento de Aguas Municipales de Dgo y al Ing. Gamaliel Andrade, Jefe de Laboratorio de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) ubicada en la parte Oriente de la Cd. de Durango, México. Gracias por su confianza y apoyo.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España, especialmente al Dr. Manuel García Roig, Dr. Felipe Bello, L.Q. Juan Carlos García Prieto y al equipo técnico del laboratorio por su apoyo y facilidades brindadas durante la estancia de investigación.

A mis compañeros y amigos; Cynthia Nuñez, Claudia Gurrola y Arlette Cruz, gracias por su apoyo siempre.

A mi familia hermosa por sus porras y su cariño. A mi mama Licha por cuidar a mis más grandes amores y por tus desvelos y sacrificios con nosotros. A mis hijos Mariana y Diego y mi hermanita Isabela, gracias por su ejemplo, su amor y su paciencia, los amo. A Santiago por impulsarme a seguir adelante siempre, gracias por tu apoyo.

Gracias a todas las personas que me ayudaron de una u otra manera para lograr esta meta. Que Dios les bendiga infinitamente.

ÍNDICE DE CONTENIDO

GLOSARIO.....	I
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	II
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCCIÓN	1
I. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. Contaminación del agua.....	3
1.1.1. Aguas residuales	3
1.1.2. Clasificación de las aguas residuales	3
1.2. Vinazas	4
1.2.1. Métodos de disposición y tratamiento de vinazas de la destilación del tequila.....	4
1.3. Fotólisis como proceso de oxidación avanzado	7
1.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).....	8
1.3.2. UV/ H ₂ O ₂	8
1.4. Fotocatálisis como proceso de oxidación avanzado	9
1.4.1. Fotocatalizadores	9
1.4.2. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	9
1.4.3. Fundamentos teóricos de la fotocatalisis.....	12
1.4.4. Mecanismos de fotocatalisis.....	15
1.4.4.1 Ventajas y desventajas de los reactores con catalizador suspendido en la solución y luz concentrada (SDP).....	21
1.5 Influencia de la Magnitud del pH	22
1.6 Influencia de la Intensidad de la Luz	25
1.7 Influencia de la Temperatura.....	26
II. JUSTIFICACION	28
III. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo general.....	29

3.2 Objetivos específicos.....	29
IV. HIPÓTESIS.....	30
V. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
5.1 Área de estudio.....	31
5.2 Materiales.....	31
5.2.1 Reactivos.....	31
5.2.2 Otros Materiales.....	32
5.3 Equipo.....	32
5.4 Métodos.....	34
5.4.1 Caracterización microbiológica.....	34
5.4.2 Limpieza del reactor y soporte.....	34
5.4.3 Impregnación de TiO ₂ sobre el soporte.....	35
5.4.4 Determinación de degradación.....	35
5.4.4.1 Fase experimental.....	35
5.4.5 Análisis estadístico.....	37
5.4.6 Análisis de la radiación solar durante 2015 y 2016 en Durango, Dgo.	38
5.4.7 Fotoreactor solar.....	38
5.4.8 Conteo de colonias en VTB, posterior al proceso de degradación por fotocatalisis solar.....	39
5.4.9 Determinación de k_{op} y τ_{12}	40
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
6.1 Determinación de la degradación de materia orgánica, posterior a los procesos biológicos (anaerobio y aerobio), por Fotólisis/H ₂ O ₂ y por Fotocatalisis/H ₂ O ₂ en aguas residuales de la producción de tequila.....	41
6.2 Análisis pretratamiento.....	42
6.2.1 Análisis Físicoquímico y Microbiológico.....	42
6.2.1.2 Coliformes totales.....	44
6.3 Degradación de MO en VTB de la producción de tequila por fotocatalisis solar.....	44
6.3.1 ANCOVA.....	44
6.4. Análisis Post- tratamiento por fotocatalisis solar.....	54
6.5. Pruebas preliminares con VTB- Brandy- Salamanca, España.....	57
VII. CONCLUSIONES.....	60

VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS.....	63
IX. ANEXOS	71

GLOSARIO

Estado excitado: estado de mayor energía que el estado fundamental de una entidad química. En fotoquímica habitualmente significa estado electrónico excitado.

K_{op} (Constante operacional) Calculada mediante la ecuación:

$$\ln \left(\frac{DQO_0}{DQO_t} \right) = k_{op} t$$

Donde k_{op} es la constante operacional ($k_{op} = k \text{ KAds}$), dada por la pendiente al graficar (DQO_0/DQO_t) contra el tiempo t , DQO_t es la Demanda Química de Oxígeno a cada tiempo y DQO_0 es la Demanda Química de Oxígeno inicial del contaminante, respectivamente.

ANCOVA: es un modelo lineal general con una variable cuantitativa y uno o más factores. El ANCOVA es una fusión del ANOVA y de la regresión lineal múltiple. Es un procedimiento estadístico que permite eliminar la heterogeneidad causada en la variable de interés (variable dependiente) por la influencia de una o más variables cuantitativas (covariables).

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

TiO₂	Dióxido de titanio
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
OH⁻	Ion hidroxilo
[·]OH	Radical hidroxilo
K_{op}	Constante operacional
HNO₃	Ácido nítrico
NaOH	Hidróxido de sodio
DQO	Demanda química de oxígeno
DBO₅	Demanda bioquímica de oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
UV	Ultravioleta
τ_{1/2}	Tiempo de vida media
N	Normalidad
ppm	Partes por millón
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
mM	Milimol
ANCOVA	Análisis de covarianza
h⁺	Hueco

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ventajas y desventajas de un reactor SDP	22
Tabla 2 Bacterias aerobias en placa	43
Tabla 3 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra en VTB U. Guadalajara, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).	46
Tabla 4 Constantes operacionales determinadas para el proceso de degradación de MO en VTB-U. Guadalajara, por fotocátalisis solar, a pH=3.5 y distintas dosis de H ₂ O ₂ , en diferentes tiempos de reacción (60, 120 y 180 min).	52
Tabla 5 Conteo bacteriano en el análisis post- tratamiento por fotocátalisis solar, en muestras VTB-U. Guadalajara.	54
Tabla 6 Comparativo de parámetros fisicoquímicos en el análisis post- tratamiento por fotocátalisis solar, en muestras VTB-U. Guadalajara.	56
Tabla 7 DBO ₅ de VTB U. Guadalajara después de los experimentos	57
Tabla 8 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra en VB - Salamanca, España, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Contacto Semiconductor – Electrolito (Como ejemplo de un semiconductor normal)	13
Figura 2 Posición Energética de la Apertura de Banda en la superficie de algunos semiconductores en solución acuosa, bajo magnitud de pH = 1.	15
Figura 3 Esquema del desarrollo de las reacciones por Fotocatálisis.	16
Figura 4 Reactor de cama dura 1m ² .	33
Figura 5 Reactor comercial modelo AOP1 80W	33
Figura 6 Comportamiento mensual de la radiación solar en la Cd. de Durango, México, durante 2016.	42
Figura 7 Comparación de las eficiencias de degradación de MO presente en VTB- U. Guadalajara mediante los procesos de fotólisis solar y fotocátalisis solar a distintas magnitudes de pH (3.5, 7-8, 9.5).	47
Figura 8 Comportamiento de la disminución en la concentración de materia orgánica en Fotocatálisis solar bajo condiciones de pH de 3.5, 7-8 y 9.5	48
Figura 9 Variación del DQO (mg/L) con el tiempo en la degradación de VTB- U. Guadalajara en función de la adición de H ₂ O ₂ por fotocátalisis solar.	49
Figura 10 Superficie de respuesta pH vs. H ₂ O ₂ concentración final de DQO	51
Figura 11 Degradación de MO en VB- Salamanca – España, bajo la aplicación de los óptimos valores de las magnitudes de pH (3.5) y dosis de H ₂ O ₂ (10 mM), por fotocátalisis uv.	50
Figura 12 Población bacteriana posterior a fotocátalisis solar	55
Figura 13 Análisis post-tratamiento de las muestras sometidas al conteo bacteriológico en muestras VTB- U. Guadalajara)	56

RESUMEN

Se llevó a cabo la optimización en la degradación de materia orgánica recalcitrante presente en vinazas en el tratamiento de aguas residuales de la industria tequilera, sometidas previamente a un tratamiento secundario por fotocátalisis solar heterogénea utilizando TiO_2 (2 g/m^2), en un reactor de cama dura de 1 m^2 de superficie, bajo condiciones de flujo laminar (4.783 L/min y 20° de inclinación) y $\text{Re} < 1000$. Se utilizó un diseño de efectos principales de $3 \times 3 \times 2$ con covariables y mediciones repetidas, pH (3.5, 7-8, 9.5), H_2O_2 (10, 20 y 30 mM), proceso (Fotólisis solar y Fotocatálisis solar) y covariables (temperatura ambiente, radiación solar y DQO inicial). Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales similares. Se determinó que las condiciones óptimas para la degradación de Materia Orgánica recalcitrante presente en vinazas, sometidas previamente a un tratamiento secundario son: pH=3.5 y 10 mM de H_2O_2 , mientras que en condiciones de pH neutro y básico no existe actividad fotocatalítica. Además, se encontró que por Fotólisis no ocurre degradación bajo ningún pH, incluso adicionando distintas dosis de H_2O_2 . Adicionalmente, en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España, se realizaron experimentos con vinazas de brandy, encontrando que con una DQO inicial de 450 mM y bajo las condiciones óptimas antes mencionadas, se logra disminuir un 64% la DQO en 120 min de tratamiento.

Palabras clave: vinazas, fotólisis solar, fotocátalisis solar, TiO_2 , DQO.

ABSTRACT

The purpose of this study is to optimize the degradation of recalcitrant organic matter that is present in waste water treatment in vinasses from the Tequila industry, through solar Photolysis and Photocatalysis, previously submitted in a biological secondary treatment.

Experiments were done through Solar Photolysis and Photocatalysis, in a flat plate solar photo reactor, under laminar flow rate. A 3 * 3 * 2 main effects design with covariates and repeated measurements, 3 levels of pH (3.5, 7-8 and 9.5), 3 Hydrogen peroxide doses (10, 20 and 30 mM) and 2 processes (Solar Photolysis and Photocatalysis) and the following covariables were considered: Environmental temperature, solar radiation and initial Chemical Oxygen Demand (COD). Seventy two experiments were done under the same environmental conditions. The operational constant could only be calculated in the degradation on acid pH. In addition, eight experiments were done with brandy vinasses in a commercial reactor in the Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDTA) in the University of Salamanca, Spain.

On the basis of the results of this research, it can be concluded that the optimum conditions of degradation of recalcitrant organic matter present in vinasses by Solar Photocatalysis, previously submitted in a biological secondary treatment are: pH = 3.5 and 10 mM of H₂O₂, whereas in neutral and basic pH conditions no photoactivity was found. It was also demonstrated that no degradation occurs by solar Photolysis, under any pH evaluated and H₂O₂.

Keywords: vinasses, solar Photolysis, solar Photocatalysis, TiO₂, COD

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable para la vida y el agua dulce es de magnitudes finitas, por ello es necesario un uso, aprovechamiento y vertido responsable de la misma para seguir contando con disponibilidad de la misma.

La industria genera contaminantes acuosos muy diversos, por ello, es necesaria la aplicación de diferentes métodos en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en sus aguas residuales, sin lograr, en muchos casos, una solución adecuada al problema, debido a que los contaminantes suelen ser recalcitrantes y no biodegradables por esto se buscan nuevos métodos que nos permitan llegar a la calidad deseada.

Existen diferentes normas, leyes y reglamentos que indican el control de la calidad de agua y para lograr una calidad dentro de los límites permisibles que nos marcan se está recurriendo a los procesos de oxidación avanzada (POA). Entre ellos se encuentra la fotocatálisis heterogénea, donde se lleva a cabo la degradación de contaminantes a través de una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato y si éste es un semiconductor de banda ancha sensible a la luz, como TiO_2 , se originan fotorreacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial líquido-sólido.

De manera general, el TiO_2 es el fotocatalizador con mayor relevancia en la fotocatálisis solar heterogénea debido a que es estable a la fotocorrosión, no es tóxico, su producción se estima de bajo costo y puede activarse con radiación $\text{UV} < 400 \text{ nm}$ por acción solar.

Los reactores solares de placa plana utilizados en fotocatálisis heterogénea son una alternativa de aplicación, debido a su bajo costo de manufactura y mantenimiento, el reto principal de estos reactores radica en contar con suficiente radiación solar que penetre y se distribuya sobre una gran superficie de contacto del fotocatalizador. De ahí que, los países con gran potencial de radiación solar a nivel mundial, como

México, debido a su localización geográfica favorable en el cinturón solar del planeta, que presenta un promedio de irradiación solar anual mayor a $5.5 \text{ kW h/m}^2 \text{ día}$ y, en particular, en los estados del noroeste, como Durango, la radiación puede llegar cerca de los $6.5 \text{ kW h/m}^2 \text{ día}$, se constituyen en potenciales usuarios de tecnologías que utilicen la radiación solar en el tratamiento de aguas residuales.

En el estado de Jalisco se localizan la mayoría de las empresas certificadas para la fabricación de tequila. En 2008, el Consejo Regulador del Tequila (CRT) tenía reportadas 146 destilerías de tequila entre grandes, medianas, pequeñas y micros. Debido al incremento en la producción de tequila se ha aumentado la generación de subproductos como el bagazo y las vinazas. De acuerdo a Cedeño (1995), se generan 1200 g de bagazo y entre 7 y 10 L de vinazas por litro de tequila. De acuerdo a lo anterior, en ese año se generaron entre 1618 y 2312 millones de litros de vinazas.

Las vinazas son un subproducto que resulta de la fermentación de los azúcares y remoción de etanol por destilación. Se caracterizan por ser un líquido color marrón y olor a miel. Este residuo presenta un pH bajo, altos contenidos de sólidos totales. Tiene valores altos de DQO y DBO_5 . Se considera que es un residuo que impacta negativamente al ambiente, principalmente al agua debido a que disminuye la luminosidad del agua, la actividad fotosintética y el oxígeno disuelto, produciendo también eutrofización del agua, contribuye al aumento de poblaciones de insectos y al desarrollo de enfermedades.

Por la problemática que representa el descargar las vinazas en cuerpos de agua sin el tratamiento adecuado, en este trabajo se estudia la optimización de la degradación de materia orgánica recalcitrante presente en vinazas en el tratamiento de aguas residuales de la industria tequilera, sometidas previamente a un tratamiento secundario.

I. MARCO TEÓRICO

1.1. Contaminación del agua

1.1.1. Aguas residuales

En la Ley de Aguas Nacionales se define a las aguas residuales como: “Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas” (Artículo 3°, Fracc VI, LAN, 2016).

Para su reúso o para ser vertidas a un cuerpo natural o al sistema de alcantarillado, requieren de un tratamiento ya que sus características originales han sido modificadas (OEFA, 2015).

1.1.2. Clasificación de las aguas residuales

De acuerdo a su origen, las aguas residuales se pueden clasificar en:

Aguas residuales domésticas: Son aquellas de origen residencial y comercial, que contienen desechos fisiológicos, entre otros, provenientes de la actividad humana.

Aguas residuales municipales: Son aquellas aguas residuales domésticas que pueden estar mezcladas con agua de drenaje pluvial, o con aguas residuales industriales previamente tratadas.

Aguas residuales industriales: Son aquellas que resultan del desarrollo de un proceso productivo (OEFA, 2015).

En el estado de Jalisco se localiza la mayoría de las empresas certificadas para la fabricación de tequila. En 2008, el Consejo Regulador del Tequila (CTR 2008) tenía reportadas 146 destilerías de tequila entre grandes, medianas, pequeñas y micros. Debido al incremento en la producción de tequila se ha aumentado la generación de subproductos como el bagazo y las vinazas. De acuerdo a Cedeño (1995), se

generan 1200 g de bagazo y entre 7 y 10 L de vinazas por litro de tequila. De acuerdo a lo anterior, para septiembre de 2008 se generaron entre 1618 y 2312 millones de litros de vinazas.

1.2. Vinazas

Las vinazas son un subproducto que resulta de la fermentación de los azúcares y remoción de etanol por destilación. Se caracterizan por ser un líquido color marrón y olor a miel. Este residuo presenta un pH bajo, altos contenidos de sólidos totales (entre 2-4% si se obtiene de los jugos de caña de azúcar y entre 5-10% cuando se utiliza miel final en el proceso fermentativo). Tiene valores altos de DQO y DBO₅. Se considera que es un residuo que impacta negativamente al ambiente, principalmente al agua debido a que disminuye la luminosidad del agua, la actividad fotosintética, y el oxígeno disuelto producen también eutrofización del agua, contribuye al aumento de poblaciones de insectos, desarrollo de enfermedades (Tecnicaña, 2009).

1.2.1. Métodos de disposición y tratamiento de vinazas de la destilación del tequila

Lagunas de Estabilización

Las lagunas de estabilización son sistemas de tratamiento de residuales líquidos con estructura muy simple, en las que se llevan a cabo procesos de depuración natural altamente eficientes y muy complejos, aún no muy bien comprendidos; entre los que se encuentran : sedimentación, digestión, estabilización aeróbica y anaeróbica de parte de la carga suspendida y disuelta, fotosíntesis, floculación biológica ; procesos afectados por la temperatura, radiación solar, viento, lluvia, infiltración del agua del subsuelo hacia las lagunas y la percolación de agua de las lagunas hacia el subsuelo (Sáenz, 1985; Gloryna, 1973).

Valdés (1979), propone las lagunas anaeróbicas como la solución de tratamiento económicamente más acertada para el residual de destilería en nuestro país, dadas las altas concentraciones orgánicas del mismo.

Fertirriego

Para su uso como fertilizante, la vinaza puede ser utilizada de diferentes formas (Pande, 1997):

1. Como composta, con bagazo, cascarilla de arroz y cachaza,
2. Convertida en humus,
3. Mezclada con residuos vegetales de alto contenido de celulosa (ej. Bagazo),
4. Tratada en lagunas, seguido de su aplicación al suelo como agua de riego, y
5. Desalinizada con ácido sulfúrico y etanol, seguido por centrifugación, con el fin de producir un precipitado de potasio que se mezcla con componentes de nitrógeno y fósforo.

Castro (1984) y Paneque (1995), aconsejan la utilización de vinazas “in natura” por los beneficios que se logran. La estabilidad en la composición de las vinazas es otra ventaja del procedimiento analizado, si se compara con el efluente de laguna, dependiente de un sistema de autopurificación natural y, por otro lado, la dilución con residual azucarero, inestable en su composición, pero con buenos resultados reportados en la literatura (Shukla, 1995; Paneque 1995; MINAZ 1995).

Biogás

La producción de metano a partir de desechos orgánicos (animales y vegetales) mediante fermentación anaeróbica ha proporcionado una serie de ventajas adicionales a la producción misma del recurso energético (Valderrama, 1990) conocido como biogás. Entre estas cabe mencionar las siguientes:

- Reduce olores en la utilización de los desechos.
- Evita la contaminación ambiental y la propagación de malos olores.
- Reduce la población de elementos portadores de enfermedades (tales como moscas y otros insectos).
- Deja un residuo sólido inodoro de excelentes características fertilizantes.

Biodiscos

El reactor biológico rotatorio (RBR) es uno de los más usados para el tratamiento de pulimento de aguas residuales. El RBR original consiste en una serie de discos con diámetros que varían entre 2,5 y 3,5 m con un espaciamiento entre 2 y 5 cm.

Investigadores de la Facultad de Química de la Universidad de México evaluaron la factibilidad de utilizar un reactor de biodiscos como segundo tratamiento de vinazas en un ingenio azucarero alcoholero. Se lograron remociones del 50 % de DQO sin cumplirse aún con la Normas Oficiales Mexicanas que plantean una DQO de 300 mg/l, por lo que es necesario la búsqueda de usos alternativos como disposición al suelo (Zamudio, 1993; Pompa, 1993).

Concentración - Incineración

Concentrar la vinaza a 60 % de sólidos totales, por medio de evaporadores de efectos múltiples requiere de grandes volúmenes de vapor o de necesitar de algún combustible extra, en general, se requieren 0,22 Kg de vapor para evaporar un litro de agua. Este uso de la vinaza tiene limitaciones económicas, además de que el concentrado puede seguir siendo una fuente de contaminación del medio ambiente (Campos, 1995).

Torula

La alternativa del uso de las vinazas de destilería o mostos presenta las mayores ventajas económicas al revalorizar este residual como complemento de sustrato, consumiendo menos miel final, para producir levadura a la vez que evita su vertimiento. Sin embargo, solamente en unas pocas centrales coinciden destilerías de alcohol y plantas de levadura por lo cual se requiere de la transportación en la mayoría de los casos, los gastos por este concepto afectan la factibilidad de la alternativa (Santiesteban, 1988; Santiesteban 1990). Shukla (1995), obtiene una remoción del 50 % de BOD, bajo condiciones de una fuerte aereación de acuerdo con un proceso francés.

Recientemente ha cobrado importancia invertir en destilerías donde ya existe Torula, de esta forma quedaría resuelto la problemática de sus desechos, con la posibilidad de fertilizar con el residual de la torula.

Fluidizante para pastas crudas de cemento.

Una alternativa efectiva en la disminución del porcentaje de humedad en las pastas crudas de cemento consiste en la utilización de aditivos denominados fluidizantes, los cuales permiten alcanzar la fluidez necesaria para su transportación, con un menor contenido de agua. El empleo de estos aditivos es rentable solamente si la economía lograda en el consumo de combustible (menos agua para evaporar), es superior al gasto de compra y transportación del fluidizante.

Eliminación de color

La literatura recoge métodos para la eliminación de color de la vinaza mediante el uso de bacterias y agentes oxidantes. Ecological Laboratories, por ejemplo, obtuvo una mezcla especial de bacterias, que aplicadas durante sólo dos meses reducen olor, contenido de materia orgánica y sólidos suspendidos entre otros. El efecto del peróxido de hidrógeno en vinazas de destilería se aplicó con resultados satisfactorios por Dhamankar, 1993; la reducción de color dependió del pH de la reacción: entre 68 y 92 % para un pH entre 7 y 10, respectivamente, para 1,2 % de H₂O₂. La reducción total del color y la DQO (considerando el efecto de dilución) fue 98 y 85 % respectivamente.

Recirculación

La recirculación de la vinaza al proceso es una alternativa que está aplicada en Brasil, Europa y Australia. En nuestro país ya se encuentra como investigación básica. El punto limitante es el nivel de recirculación de sólidos sedimentables en la fermentación, por el aporte de azúcares fermentables a la etapa de fermentación alcohólica y por el cambio tecnológico que implica en la producción de alcohol con los consiguientes cambios que introduce en los parámetros de operación, así como en los requerimientos de inversión para llevar a cabo este nuevo proyecto (Pérez 1995; Biostil, 1991).

1.3. Fotólisis como proceso de oxidación avanzado

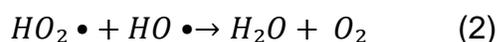
1.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y clorados) (Legrini, 1993, US/EPA, 1998). Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua (ecuación (29)) en presencia de luz), que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente) (González, 1996).

1.3.2. UV/ H₂O₂

La fotólisis del H₂O₂ se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H₂O₂ es máxima a 220 nm, es más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm. (Baxendale, 1957).

En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO[•], tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO[•] son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema (Baxendale, 1957):



Las reacciones (1) y (2) consumen HO[•] y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂, para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

El método UV/H₂O₂ es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas (Legrini, 1993).

1.4. Fotocatálisis como proceso de oxidación avanzado

La fotocatálisis es un proceso para degradar, utilizando luz y un catalizador. Éste proceso presenta ventajas sobre otros métodos de degradación, entre ellas, los catalizadores que se usan, son baratos, estables y recuperables. Al utilizar la luz solar se disminuyen los costos de operación (Leyva et. al, 1998).

1.4.1. Fotocatalizadores

1.4.2. Dióxido de Titanio (TiO₂)

El catalizador más efectivo hasta ahora conocido para la descomposición fotocatalítica de sustancias orgánicas, contenidas en aguas residuales, es el dióxido de titanio (TiO₂).

El TiO₂ es un n-semiconductor, el cual se encuentra presente en la naturaleza en 3 modificaciones cristalinas, como Rutilo, Anatas y Brookita. En todas las modificaciones el Titanio (Ti⁴⁺) es deformado hacia una estructura octaédrica, rodeado por 6 átomos de oxígeno y por tanto, cada átomo de oxígeno corresponde a 3 átomos de Titanio.

Las formas Rutilo y Anatas cristalizan tetragonalmente, mientras que la Brookita ocupa una estructura ortogonal. El TiO₂ es térmicamente estable, manteniéndose con esa propiedad hasta su punto de fusión de 1855 °C, bajo calentamiento continuo las formas Anatas y Brookita cambian a la estructura termodinámicamente más estable, Rutilo, a los 700 °C y 900 °C, respectivamente. Como fotocatalizadores se utilizan

ambas formas Rutilo y Anatas, en general, presentando el segundo una mayor actividad.

Las distintas redes cristalinas de las diferentes estructuras de TiO_2 influyen no sólo en su densidad ($\rho_{\text{RUTILO}} = 4.250 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{ANATAS}} = 3.894 \text{ g/cm}^3$), sino que modifican, en todo caso, la posición y el tamaño de las Bandas de Energía (Lindner, 1995 y 1997) de ahí las distintas Aperturas de Banda para Rutilo ($E_g = 3.0 \text{ eV}$) y para Anatas ($E_g = 3.2 \text{ eV}$).

De acuerdo con la ecuación (3), se calcula la máxima longitud de onda que las distintas estructuras de TiO_2 pueden inducir hacia una reacción fotoquímica, 413 nm para Rutilo y 388 nm para Anatas.

$$E_F = E_{\text{Redox}} \quad (3)$$

Ese margen en la longitud de onda corresponde sólo alrededor del 5% de la radiación incidente de la energía solar. Es debido a esto que otros semiconductores se muestren más apropiados en su utilización como fotocatalizadores, por ejemplo el sulfuro de cadmio (CaS) o el óxido de hierro (Fe_2O_3), sin embargo, en el proceso de descomposición fotocatalítica el TiO_2 presenta los mejores resultados, debido a la mayor apertura de la banda de energía, la que determina cuáles sustancias deben termodinámicamente reducirse u oxidarse (Ku, 2001).

Bajo una magnitud de $\text{pH} = 1$ se presenta para las estructuras cristalinas de TiO_2 un nivel de los Cantos de Banda entre -0.2 y -0.1 eV , obteniendo así, una magnitud entre 2.8 eV y 3.1 eV en la Banda de Valencia. Los Potenciales REDOX de prácticamente todas las sustancias orgánicas se encuentran en ese intervalo energético y por consiguiente, la luz inducida de las bandas de valencia de los hoyos energéticos en la superficie del semiconductor se ordena hacia un potencial de oxidación alto, de esa manera la descomposición de la mayoría de las sustancias orgánicas a través de la foto-oxidación con TiO_2 , es perfectamente posible.

Otras ventajas en el uso de TiO_2 como fotocatalizador, en comparación con otros semiconductores, es su alto punto de fusión y su alta estabilidad termodinámica con

el aumento de la temperatura, así como también por no generar ningún producto foto-oxidativo o foto-reductivo intermedio, bajo condiciones de radiación en su superficie.

Una ventaja muy importante radica en ser un compuesto cuya utilización en el proceso de descomposición de sustancias orgánicas y su posterior desecho al medio ambiente, no genera contaminación alguna, por poseer características y estructura no-tóxicas.

El TiO_2 es económico y tiene alta disponibilidad como fotocatalizador, ya que se utiliza y produce en grandes cantidades como pigmento (blanco) en la industria de lacas y pinturas.

Principalmente se utilizan dos tipos comerciales distintos de TiO_2 , el denominado P25 de la Firma Degussa AG, Hannau, mismo que se caracteriza por una gran fotoactividad y que es ampliamente utilizado en la investigación (Bahnemann, 1996; Dillert, 1998), y el compuesto de TiO_2 en forma de polvo, Hombikat UV100 de la Firma Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, el cual consta morfológicamente de Anatas puro.

El P25 se utiliza para las investigaciones en *reactores de película fina sobre cama dura* debido a sus excelentes propiedades de fijación y por su gran actividad, a pesar del proceso mismo de fijación sobre cama dura que involucra partículas de gran tamaño. Este pigmento consta de un 70% de Anatas y 30% de Rutilo, el tamaño primario de partícula es de aproximadamente 21 nm y posee una superficie específica de BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, con un espesor del sólido de cerca de 4 Kg/ m^3 .

El fotocatalizador P25 es hidrofílico y forma suspensiones muy estables en agua, desempeñando, además, el papel de medio de estabilización ultravioleta en materias plásticas, como pigmento y como subproducto en la preparación y síntesis de medicamentos y cosméticos de protección solar.

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 están muy estrechamente ligadas a las particularidades de su superficie, ya que la existencia de ésta, significa para la estructura cristalina de un cuerpo sólido, un trastorno extremo de la red, puesto que

en la superficie se exponen átomos coordinados insaturados y con ello, existe gran disponibilidad de valencias libres.

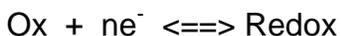
Es por lo anterior, que se explica la formación de enlaces estables con las moléculas adsorbidas, cuya forma y poder se deben a las características internas de los cuerpos sólidos. Bajo este esquema se forman los grupos OH, los cuales se deben a una quimisorción disociativa de las moléculas de agua sobre la superficie del fotocatalizador, formando protones e iones hidróxido. (Bahnemann, 1996; Dillert, 1998).

1.4.3. Fundamentos teóricos de la fotocatalisis

La teoría de la fotocatalisis aplica las bases de la Electroquímica y de la Catálisis Heterogénea. Cuando se lleva un semiconductor al contacto con un electrolito, de tal manera que tenga lugar un equilibrio electroquímico, una parte de los portadores de cargas libres del cuerpo sólido se desplazarán hacia el límite de contacto con el electrolito. En el caso de un semiconductor como dióxido de titanio (TiO_2), las cargas que se desplazan hacia el límite de fase con el electrolito son los electrones, entonces el equilibrio se alcanza cuando el potencial electroquímico de los electrones en el semiconductor (E_F - nivel de Fermi) y el potencial de los sistemas de óxido-reducción (REDOX) en la solución son iguales (Pantoja, 2015).

$$E_F = E_{\text{Redox}} \quad (4)$$

El potencial electroquímico para la reacción:



se obtiene por la Ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + [RT/nF] \ln(C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}) \quad (5)$$

En donde C_{Ox} y C_{Red} son las concentraciones de las formas oxidadas y reducidas de los sistemas REDOX, respectivamente. E^0 es el potencial estándar de los electrodos (semiconductor), R, T y F, son las respectivas constantes universales de los gases,

temperatura experimental y número de Faraday, y n es el número de cargas de los iones.

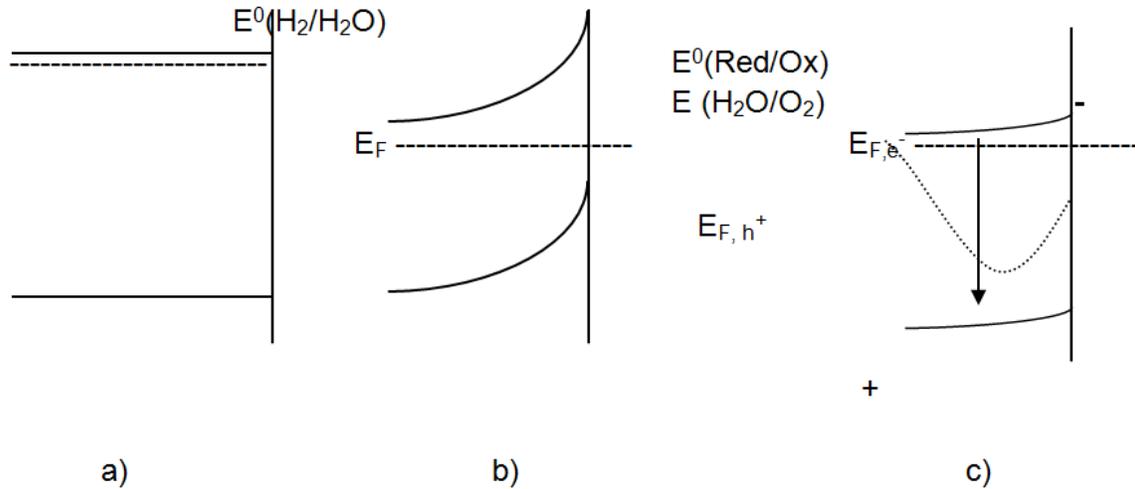
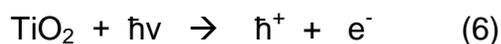


Figura 1 Contacto Semiconductor – Electrolito (Como ejemplo de un semiconductor normal).

En la figura 1, se puede observar la ubicación relativa del potencial en el semiconductor y en el electrolito. Antes del contacto las bandas son planas, gráfica a).

A través de la salida del flujo de electrones se alcanza una carga positiva en su superficie, lo que provoca una curvatura en la Banda de Potencial, gráfica b). Ese campo eléctrico se muestra como una zona vacía de carga.

Si se expone el sistema a una radiación de luz con apropiada longitud de onda, entonces ésta será absorbida por el semiconductor, por ejemplo, TiO_2 , bajo este modelo, los electrones en la Banda de Valencia migrarán en la misma dirección de banda, generando un defecto electrónico (hueco) en la Banda de Valencia, de acuerdo a la reacción:



La distancia entre las bandas lleva el nombre de “apertura de banda”. A través de la zona vacía de carga son divididos los portadores de carga y, para un semiconductor tipo TiO_2 , los electrones migran hacia el interior, localizándose los huecos en su superficie.

En la gráfica c) se muestra un Quasinivel de Fermi para el hueco ($E_{F,h}^+$) y para los electrones ($E_{F,e}^-$), originado en los Niveles de Fermi (E_F) por el proceso de radiación ($h\nu$) hacia la superficie del cuerpo sólido (TiO_2).

Para una celda electroquímica solar, los electrones formados durante el proceso de radiación son transportados por los portadores de carga sobre un circuito de corriente. Si tal circuito no existiera, entonces disminuye el potencial de la zona local de carga y por consiguiente, disminuye también la curvatura de la banda casi hasta cero, gráfica c).

Algo importante de señalar es que los portadores de carga pueden disminuir, debido a las reacciones químicas que ocurren en el sistema, por ejemplo por oxidación/reducción del agua (lo que generaría una fotosíntesis), ya que se tiende a alcanzar el correspondiente Potencial Redox-Sistema o bien, en el caso de que falte un potencial así (Linder, 1998).

En la fotocatalisis se utilizan distintos tipos de electrodos, en la mayoría de los cuales se colocan partículas de semiconductores, de esa manera se alcanzan mayores superficies, lo que constituye una ventaja para el uso de la fotocatalisis, así como para la catálisis heterogénea, en general.

Por otra parte, la fijación del catalizador (en soportes) puede ser favorable para evitar la necesidad de una separación del semiconductor, después de la reacción. Sin embargo, una susceptible desventaja en el uso de cuerpos sólidos de semiconductores ocurre por el hecho de no poder aplicar sobre éstos una diferencia de potencial, ya que con esto se reduce eventualmente la recombinación.

1.4.4. Mecanismos de fotocatalisis

La fotocatalisis en el tratamiento de aguas residuales consiste en la generación de cargas libres sobre las partículas del semiconductor y la consiguiente transferencia de estas cargas hacia la materia orgánica, para su posterior descomposición. Lo anterior puede explicarse por el Modelo de las Bandas de Energía (Bergmann, 1992).

Los semiconductores poseen una Apertura de Banda, que caracteriza la energía de banda de cada sólido con respecto a otros, de ahí que cada semiconductor utilizado sea un material con propiedades específicas, debido a la posición energética de sus cantos de banda y, al espesor de la apertura de su banda. La figura 2, muestra la posición de los cantos de banda de algunos semiconductores bajo una magnitud de pH experimental igual a 1.

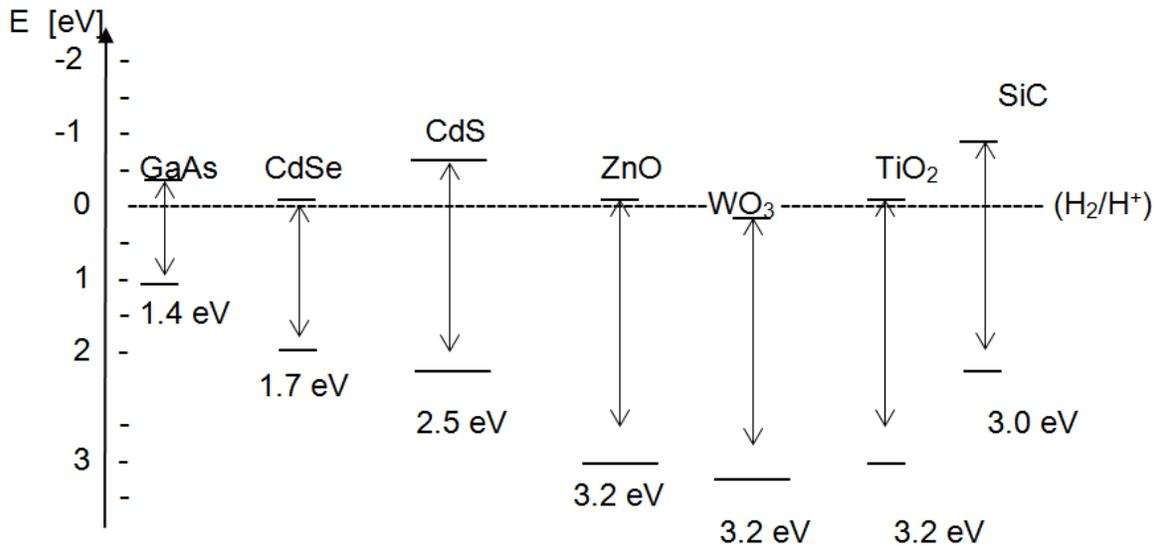


Figura 2 Posición Energética de la Apertura de Banda en la superficie de algunos semiconductores en solución acuosa, bajo magnitud de pH = 1.

Esta apertura se extiende en su parte superior hasta la Banda de Conducción (BC) y limita, en su parte inferior, con la Banda de Valencia (BV). Debido al abastecimiento de energía (óptica o térmica), los electrones en la Banda de Valencia pueden superar la apertura de banda característica y ser llevados a la banda energética superior BC,

adquiriendo ésta una carga negativa por el flujo de electrones y, por consiguiente, se genera un hoyo energético de carga positiva (\hbar^+) en la banda BV, por cada electrón que de ella sale (Linder y Bahnemann, 1996). Lo anterior se muestra a través del esquema de la figura 3.

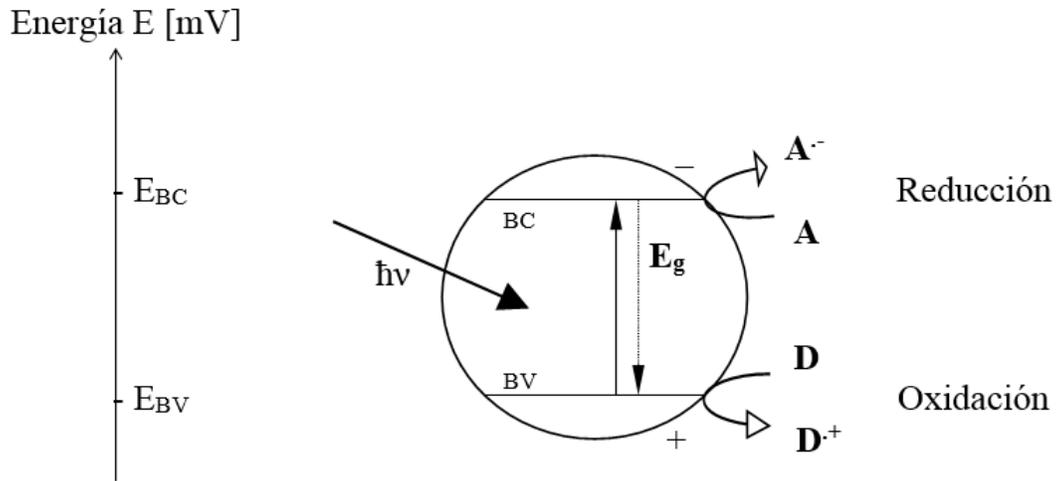


Figura 3 Esquema del desarrollo de las reacciones por Fotocatalisis.

La formación del par Electrón–Hoyo se alcanza por la emisión de luz de alta energía o por la radiación de calor, de esta manera, la energía de los fotones absorbidos (E_p) debe corresponder, por lo menos, a la energía de la Apertura de Banda (E_g) del semiconductor respectivo, o sea, si conocemos la energía de la Apertura de Banda, entonces la máxima longitud de onda (λ) necesaria para la excitación de un electrón podrá calcularse por la relación siguiente:

$$E_g \leq E_p = h\nu = hc/\lambda \quad (7)$$

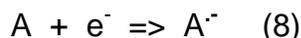
donde h representa la constante del efecto cuántico de Planck, c representa la velocidad de la luz y ν la frecuencia de la radiación electromagnética (Hering y Stoher, 1989).

Las cargas fotogeneradas ocupan el Potencial REDOX de la banda BC y de la banda BV y poseen, además, un movimiento libre en el interior de los semiconductores. Es

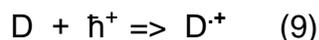
por ello que éstas se encuentran en la posición de migrar hacia la superficie del catalizador y allí se localizarán, hasta que el semiconductor entre en contacto con el agua residual, expuesta al tratamiento, momento en el cual las cargas pueden ser transportadas hacia moléculas e iones, en forma de una reacción REDOX, permaneciendo en su forma adsorbida.

La adsorción de las cargas estará protegida por las mismas partículas provenientes del agua residual, en particular por las moléculas orgánicas, a través de la afinidad electrostática entre sus grupos funcionales y los grupos eléctricamente cargados de la superficie del catalizador.

El fundamento termodinámico para ese intercambio de cargas radica en que los Potenciales REDOX de las partículas adsorbidas yacen en el interior de la Apertura de Banda del semiconductor y debido a ello, la molécula receptora A será reducida a través del transporte de los electrones de la banda BC hacia ella, conforme a la reacción siguiente:



De igual forma completan la reacción las otras moléculas (D) con la banda de valencia (BV), en ese caso y de acuerdo a la reacción (9), las moléculas transfieren un electrón al semiconductor.



Si al catalizador se le aplica una radiación de intensidad constante durante la descomposición de la materia orgánica, entonces las reacciones (8) y (9) se desarrollan con la misma velocidad para alcanzar la neutralidad de carga de las partículas del semiconductor y sobreviene, por ese motivo, la disminución de las concentraciones de carga en la superficie hacia las moléculas donadoras o receptoras apropiadas, no obstante la tendencia a la reducción de la velocidad de

uno de estos dos procesos, con lo cual se acumulan las cargas no consumidas en el interior del semiconductor.

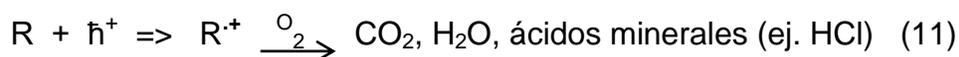
Lo anterior conduce a una “recombinación” de las cargas, anteriormente divididas, liberando calor en forma de radiación o de energía térmica, de acuerdo a la reacción siguiente:



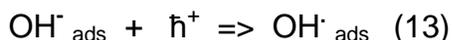
Al utilizar cantidades equivalentes de electrones de la banda BC y de hoyos de la banda BV en el proceso de recombinación, la etapa más rápida en la transferencia de cargas será retardada, hasta que la neutralidad de las cargas de las partículas del catalizador sea nuevamente restablecida, lo que trae como consecuencia, la disminución de la actividad catalítica del semiconductor.

En lo que respecta a lo anterior, puede provocarse una disminución en el proceso de descomposición de la materia contaminante, debido a las llamadas “reacciones de terminación”, en donde participan las moléculas receptoras ya reducidas con los hoyos de la banda de valencia o por la reacción de las moléculas donadoras ya oxidadas con los electrones de la banda de conducción, lo que conduce nuevamente a la formación de los compuestos correspondientes.

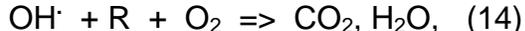
En la figura 2, se observan los hoyos de la Banda de Valencia de los semiconductores (óxidos de metal) se ordenan hacia un potencial de oxidación alto, alcanzando de esta manera una posición energética termodinámicamente estable (Suri *et al.*, 1993). Esta es la razón por la cual la mayoría de los compuestos orgánicos de difícil descomposición, como los derivados halogenados, se oxidan directamente y en el caso ideal, su transformación es completa hasta CO₂, agua y ácidos minerales, según la reacción (11).



En muchas ocasiones, la formación de radicales hidróxilo (OH^\cdot) se debe a la reacción que tiene lugar entre las moléculas adsorbidas de agua con un hoyo en la banda de valencia, propicio energéticamente a la interacción, o bien, debido a la reacción entre un hoyo en esta banda con iones hidróxilo (OH^-), de acuerdo a las siguientes:

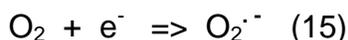


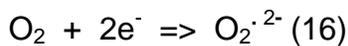
Estos radicales ($\text{OH}^\cdot_{\text{ads}}$) son, productos intermedios de vida media muy corta y presentan potenciales de oxidación muy altos (+ 2.85 eV), razón por la cual reaccionan instantáneamente con muchos compuestos orgánicos y en el caso ideal, descomponen la materia contaminante en forma completa, de acuerdo con la siguiente reacción:



El mecanismo de la mineralización de las reacciones (11) y (14) es muy complejo y hasta hoy, pudo ser aclarado convincentemente sólo para unas cuantas sustancias, de ahí que concluyamos que no se trata, de ninguna manera, de una propuesta generalizada (Schroeder,1999).

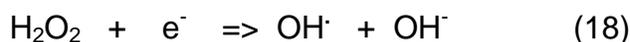
Las moléculas de oxígeno (O_2) adsorbidas en la superficie del semiconductor sirven como "sustancias captoras de electrones", de esa manera pueden formarse, en gran cantidad, radicales negativamente cargados ($\text{O}_2^\cdot^-$), así como también, escasa proporción de radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-2}$), de acuerdo con (15) y (16). Estos radicales pueden reaccionar de nueva cuenta, apoyando en forma adicional, a la degradación de la materia contaminante.





Los radicales formados en las reacciones (15) y (16) pueden oxidar directamente la materia orgánica o incluso, ser adheridos a radicales catiónicos orgánicos, con lo cual se forman compuestos peróxido inestables, mismos que degradan hasta CO_2 y agua.

Es una reacción de protonización de estos radicales, con la consiguiente formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno, de acuerdo con (17), así como una reducción fotocatalítica final de H_2O_2 , de acuerdo con (18):



Esta reacción explica la transformación de los electrones, como medios de reducción, hacia la formación de efectivos agentes de oxidación, los radicales hidróxilo (OH^{\cdot}), los que de nueva cuenta (Gottschalk y Saupe, 2000), dirigen la descomposición de la materia contaminante.

Si la oxidación de XRC o cualquier otro contaminante de naturaleza orgánica disuelto en agua, se lleva a cabo mediante la combinación de 2 técnicas o métodos: Ozonación/Radiación $\text{h}\nu$, Ozonación/ H_2O_2 o bien Radiación $\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2$, esta forma de oxidación se clasificará como “procesos de oxidación avanzada”.

Según Sprehe (2002), el proceso de degradación de XRC ocurre bajo un mecanismo complejo de formación de radical iodo (I^{\cdot}). La primera etapa del mecanismo degrada la molécula orgánica en compuestos residuales orgánicos y en la formación respectiva de radicales (I^{\cdot}). La segunda etapa del mecanismo, la propagación, reclama la formación de iones iodo (I^-) y la consiguiente formación de radicales hidróxilo (OH^{\cdot}), que aceleran el proceso de oxidación.

El pico de absorción del enlace Iodo-Carbono a 245 nm es reducido de acuerdo a la degradación de compuestos halogenados de hidrocarburo. Sin la presencia del peróxido de hidrógeno el ión iodo formado permanece en la solución, sin poder formar el posterior iodo elemental (I_2). Es debido a éste (H_2O_2) que sucede la terminación de la reacción, formando iodo molecular y agua.

La reacción de descomposición de XRC por Ozonación/ H_2O_2 , hasta carbono inorgánico (CO_2) y agua (o subproductos), no ocurre, sin embargo, bajo condiciones ácidas de pH, ya que sólo en condiciones de basicidad pueden generarse los radicales hidróxilo (OH^\cdot), necesarios para concluir eficientemente la degradación de la materia orgánica contaminante en agua.

1.4.4.1 Ventajas y desventajas de los reactores con catalizador suspendido en la solución y luz concentrada (SDP).

El problema de separación de fases (sólida/líquida) constituye una desventaja del uso del reactor SDP con respecto a otros posibles reactores comerciales que utilizan catalizadores fijos, como por ejemplo, los llamados de cama fija, en los cuales el sólido (catalizador - TiO_2) se soporta sobre las paredes del reactor, en lugar de disolverlo en la solución expuesta a degradación. Sin embargo, esta forma de presentación del catalizador en el reactor, ha mostrado menores eficiencias de degradación y mayores desventajas de operación con respecto a los reactores que utilizan el catalizador en suspensión (Crittenden *et al.*, 1996 y 1997).

Existen 4 tipos de reactor:

- Reactor que opera con luz concentrada y catalizador suspendido
- Reactor que opera con luz concentrada y catalizador fijo
- Reactor que opera con luz no concentrada y catalizador suspendido y
- Reactor que opera con luz no concentrada y catalizador fijo

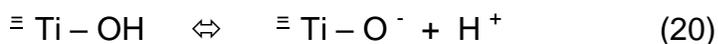
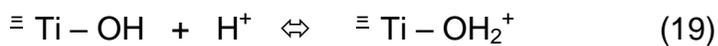
El caso del reactor SDP, corresponde al tipo de reactor que opera con luz no concentrada (solar o artificial) y con catalizador de TiO_2 suspendido en solución. Las ventajas y desventajas observadas se muestran a continuación:

Tabla 1 Ventajas y desventajas de un reactor SDP

VENTAJAS / REACTOR SDP	DESVENTAJAS / REACTOR SDP
Opera con radiación solar o artificial	Pérdida de la presión del aire en el reactor
Utiliza aire como medio de oxidación	Consecuente inestabilidad de los materiales por la alta actividad de los catalizadores
Mínimo costo de operación con luz solar	
Fácil escalamiento a nivel industrial	Máxima eficiencia fotónica sólo del 30%
Ningún problema con el transporte de masa	Problema de turbulencia a alta presión de aire
Contacto directo con la fuente fotónica	Corrosión de materiales en el reactor y en las bombas por actividad del catalizador suspendido
No requiere sistema de concentración de luz	

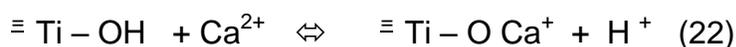
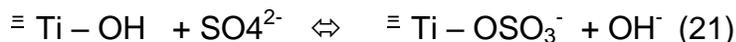
1.5 Influencia de la Magnitud del pH

Los grupos-OH del dióxido de titanio poseen un carácter ácido o básico, en dependencia de la magnitud del pH del electrolito agregado y absorberán (reacción 19) o donarán (reacción 20) protones, de acuerdo con la posición que ocupen, es debido a ese carácter anfótero que los óxidos de metal (TiO_2) se comportan también como polímeros de naturaleza ácida o básica.



Cuando concuerdan las concentraciones de los grupos de carga distinta de la superficie, uno con otro, la magnitud del pH de los electrolitos se definirá entonces como el “Punto de Condición Protónica Cero (pH_{cpc})”, el cual puede determinarse a través de una titulación y se encuentra en un intervalo de pH entre 5 y 6, para el Hombikat UV 100 puro. En cuanto al equilibrio ácido-base para la superficie del catalizador, la ecuación (18) corresponde a una magnitud baja en el pH_{cpc} mostrando, por tanto, una carga positiva, mientras que la ecuación (20) representa una superficie negativamente cargada, a expensas de una alta magnitud en el pH_{cpc} .

Debido a una posterior adsorción específica de iones electrolito, la carga de la superficie del catalizador puede ser influenciada adicionalmente, incrementando de esa manera la cantidad de aniones (p.ej. SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) o de cationes (p.ej. Ca^{2+} , Mg^{2+}), respectivamente, contra un aumento correspondiente en el número de iones hidróxido o de protones, ec. (21 y 22).



Si concordaran las concentraciones de todas las cargas positivas y negativas sobre la superficie, o sea, cuando los óxidos de metal presenten en total una superficie descargada (bajo un Potencial Zeta de magnitud $\zeta=0$), la correspondiente magnitud de pH sería entonces determinada como el Punto Isoeléctrico pH_{PIE} . Sólo para el caso particular de no incidir ninguna adsorción específica polivalente en la superficie, las magnitudes correspondientes de pH para el Punto Isoeléctrico y para el Punto de Condición Protónica Cero, serían idénticas, $\text{pH}_{\text{cpc}} = \text{pH}_{\text{PIE}}$.

Las moléculas con grupos funcionales polarizados contrarios a las cargas de los grupos en las superficies sólidas también pueden ser adsorbidas sobre todos esos

catalizadores, debido al cambio que produce el efecto electrostático, posibilitando los subsecuentes cambios de sitio de las cargas en la superficie, en este punto las transiciones electrónicas se pueden alcanzar en forma precisa, sólo entre los reactantes adsorbidos y los grupos de las superficies del catalizador.

Con la formación de cargas superficiales en los óxidos de los semiconductores se cambian también, al mismo tiempo, las posiciones energéticas de las Bandas de Valencia y de Conducción en la superficie del sólido y con ello sus propiedades fotocatalíticas REDOX. La causa de lo anteriormente expuesto radica en el desplazamiento de los portadores de carga en el interior del semiconductor, provocado por el contacto directo con los electrolitos disueltos en el agua.

Con la existencia de cargas positivas en la superficie del semiconductor migran la mayoría de los portadores de carga (e^- en los n-semiconductores como TiO_2), fortaleciéndose en las cercanías de la superficie con el fin de alcanzar una igualdad entre las cargas, las zonas de “huecos de carga” formadas serán llamadas, debido a esto, “Zonas Enriquecidas”, como consecuencia de un aumento de la concentración de electrones en la superficie se verá disminuido el Trabajo de Salida de los Electrones (Φ) y con ello, también disminuirá la Energía Potencial (E) de las bandas electrónicas, se habla entonces de un “doblamiento hacia abajo” de las bandas del semiconductor.

Si por el contrario, se acumularan cargas negativas en los sitios líquidos de los límites de fase superficial, se cambian los electrones, entonces, hacia el interior del semiconductor, disminuyendo su concentración en esos límites de fase. Las zonas vacías formadas, por ese motivo, reciben el nombre de “Zonas Empobrecidas”, generando, en este caso, un doblamiento de las bandas de energía hacia arriba.

De acuerdo con lo anterior (Shephard, et al., 2002), la Variación de Energía Potencial resultante (ΔE) sólo puede ser influenciada por la concentración de protones, para el caso especial de las deformaciones de las bandas de energía. Si los Potenciales Electroquímicos de los iones hidrógeno (H^+), en la superficie del semiconductor y en

la solución, se encontrasen en Equilibrio Termodinámico, se alcanzaría la siguiente ecuación lineal de Nernst, para la variación de potencial:

$$\Delta E = -2.303 (RT/F) (\text{pH} - \text{pH}_{\text{cpc}}) \quad (23)$$

En donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y F, la constante de Faraday. Bajo esas consideraciones y logrando un incremento en la magnitud del pH en condiciones ambiente de temperatura, se alcanza una variación del potencial electroquímico de cerca de -59 mv. Con el posterior aumento de la magnitud del pH crece también la fuerza de reducción de los electrones de la banda de conducción y disminuye la fuerza de oxidación de los huecos, es por ello que las reacciones de reducción transcurren favorecidas en un medio alcalino, mientras que las reacciones de oxidación se ven favorecidas en un medio ácido.

Por último, es conveniente tener en cuenta que bajo una magnitud demasiada alta de pH se corre el peligro de que los potenciales REDOX de algunos compuestos queden fuera de las magnitudes de las aperturas de banda de los catalizadores y con ello, no puedan ser descompuestas por oxidación.

1.6 Influencia de la Intensidad de la Luz

El conocimiento de la influencia de la intensidad de la luz, como un proceso fotolítico inducido, juega un papel central en la fotocatalisis. La descomposición de sustancias orgánicas contaminantes en aguas residuales puede llevarse a cabo con radiación artificial o directamente con la radiación solar y como es de esperarse, la descomposición depende en forma proporcional del aumento de la intensidad de la luz, desde un comportamiento lineal hasta una dependencia en forma de raíz cuadrada (Beltran *et al.*, 1884; Sedlak, 1991).

Los fundamentos de las dos dependencias más citadas en la literatura especializada (arriba mencionadas) de la descomposición fotocatalítica de sustancias orgánicas

contenidas en aguas de desecho, son las altas velocidades de recombinación de los portadores de carga, animados por el aumento de la intensidad de la luz y por la creciente probabilidad de combinación de los radicales activos $\text{OH}\cdot$, debidos éstos a una alta concentración de radicales en el sistema.

Para ambas variantes se han desarrollado Modelos, los cuales aclaran el comportamiento descrito (Brillas, *et al.*, 1998; Rivas *et al.*, 2001), sin embargo, es importante tener en cuenta que la dependencia de la intensidad de la luz en la descomposición fotocatalítica para aguas residuales verdaderas no se puede predecir y exige, para cada caso, un estudio particular e independiente.

En dependencia con la magnitud de transición de la intensidad de la luz elegida, se encuentra la cantidad de sustancia contaminante en el sistema y naturalmente, también la adecuada elección del tipo de reactor a utilizar. La mayoría de estas dependencias es de la forma de raíz cuadrada y se encuentra cercana a una intensidad de radiación solar de 40 W/m^2 . Si la dependencia asciende a una forma lineal, entonces se justifica el uso de los llamados “reactores de concentración”, si disminuye la efectividad de la descomposición bajo intensidades de luz, relativamente bajas, entonces es preferible la utilización de los llamados “reactores no-concentrados”.

1.7 Influencia de la Temperatura

Bajo la descomposición fotocatalítica de sustancias individuales entra, en la mayoría de los casos, una activación de la reacción con el correspondiente incremento de la temperatura, sin embargo, se ha reportado también, el caso contrario (Makogon *et al.*, 1998).

Junto con la influencia de la temperatura sobre la reacción fotocatalítica misma, existen otros parámetros que influyen en los mecanismos de la descomposición total, son los siguientes:

- La solubilidad del oxígeno en agua y con ello, el abastecimiento de la reacción con el medio de oxidación. Entre menor sea la temperatura, tanto mayor será la solubilidad del oxígeno, con lo cual se duplica el Coeficiente de Henry en el intervalo de 10° a 70°C.
- La difusión de los reactivos y de los productos: Bajo la relación de Stokes-Einstein, para las propiedades de transporte de las moléculas en solución, se da una proporcionalidad directa entre la temperatura y el coeficiente de difusión, incluso cuando esa ecuación no es válida de manera general, se alcanza, sin embargo, para todos los casos, una clara dependencia de la difusión con la temperatura.
- La adsorción y desorción de los productos de las reacciones asociadas, desde y sobre la superficie del catalizador.
- Un incremento en la salida de los gases, que se fugan por las partes componentes del reactor que contiene las aguas en tratamiento, o bien, debido a la fuga de gases en los reactores no cerrados, a expensas de una alta evaporación.

II. JUSTIFICACION

El agua es un recurso indispensable para la vida, y el agua dulce es de magnitudes finitas, por lo que es necesario hacer un uso, aprovechamiento y vertido responsable de ella, para seguir contando con disponibilidad de la misma.

En México, la producción de tequila es una actividad en crecimiento. Producto de los procesos de destilación, se obtienen como residuos vinazas, que, al ser un contaminante por su naturaleza, se necesita someter a un tratamiento para cambiar sus características y obtener una calidad óptima para su vertido o aprovechamiento. Algunos de los principales contaminantes que son vertidos en el agua por la industria de la destilación de tequila son las vinazas y sus constituyentes químicos, a razón de 10 litros de vinaza por 1 litro de tequila producido. Debido a esto se llevan a cabo tratamientos primarios y secundarios que no degradan suficientemente todos los contaminantes orgánicos presentes en las vinazas y que pueden generar un riesgo ambiental.

Una alternativa es la aplicación de métodos terciarios de tratamiento de agua, como pueden ser los procesos de oxidación avanzada (POAS), tales como la fotocátalisis solar, que utiliza semiconductores como fotocatalizador y entre ellos; el Dióxido de Titanio TiO_2 es el más relevante.

Por lo anterior, es de suma importancia la investigación de tecnologías limpias que nos sirvan como herramientas para emplear en la gestión ambiental y particularmente en el tratamiento de aguas. Por esto, se propone la aplicación de la fotocátalisis solar con TiO_2 en el tratamiento de vinazas de la industria tequilera, posterior a un tratamiento secundario de las mismas, así como también se propone la evaluación de la eficiencia del proceso de su degradación.

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Optimizar la degradación de vinazas presentes en el tratamiento de aguas residuales de la industria tequilera, sometidas previamente a un tratamiento secundario, mediante los Procesos de Oxidación Avanzada: Fotólisis y Fotocatálisis solar.

3.2 Objetivos específicos.

1. Caracterizar microbiológica y fisicoquímicamente las muestras de aguas residuales (tratada previamente por métodos secundarios) de la producción de tequila a estudiar.
2. Optimizar el efecto de la adición de H_2O_2 y la magnitud del pH en la degradación de materia orgánica recalcitrante presente en aguas residuales de la industria tequilera mediante fotólisis solar.
3. Optimizar el efecto de la adición de H_2O_2 y la magnitud del pH en la degradación de materia orgánica recalcitrante presente en aguas residuales de la industria tequilera mediante fotocatalisis solar.

IV. HIPÓTESIS

Es posible degradar la materia orgánica recalcitrante presente en vinazas de la industria tequilera mediante la optimización de los procesos de Fotólisis solar y de Fotocatálisis solar, con TiO_2 como agente iniciador.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Área de estudio

Las muestras de vinazas de la industria tequilera provienen del Municipio de Tequila, Jalisco, tanto en su clasificación de vinaza cruda (VC), así como de vinaza tratada biológicamente (VTB).

Para los experimentos primarios de fotólisis y fotocátalisis solar con VTB, éstas fueron previamente tratadas por un equipo de investigación de la Universidad de Guadalajara, en un Reactor Anaerobio de Lecho Fijo (RALF) de 445 L de capacidad, empacado con material de soporte de tubos de PVC y, en su etapa de comparación, se llevan a cabo experimentos de degradación de vinazas por las mismas técnicas (fotólisis y fotocátalisis solar), teniendo como materia prima VTB.

Adicionalmente se trabajó con Vinazas tratadas biológicamente en el CIIDIR Dgo, como parte de un tren de tratamiento. También se trabajó con vinazas de brandy de una empresa en Salamanca, España.

5.2 Materiales

5.2.1 Reactivos

- Fotocatalizador: Dióxido de Titanio (TiO₂)- Degussa p25
- Peróxido de Hidrógeno al 30% (H₂O₂) - Fermont
- Agua destilada y des-ionizada
- Ácido Nítrico al 60% (HNO₃) -Fermont
- Hidróxido de Sodio (NaOH) –Fermont

5.2.2 Otros Materiales

- Placa de vidrio esmerilado comercial como soporte del Dióxido de Titanio.

5.3 Equipo

- Espectrofotómetro HACH-DR 500
- Digestor de DQO HACH-DRB200
- Compresor de aire
- Cronómetro
- Potenciómetro (pH-metro): ORION- Star A211
- Horno de laboratorio: comercial
- Reactor (UV) AOP1 80W
- Base del reactor solar(manufacturado en base metálica) de 1m²:
 - Largo 130 cm
 - Ancho: 90 cm
 - Altura de la base: 120 cm
- Regadera del reactor (tubo de PVC):
 - Largo: 85 cm
 - Diámetro interior: ½ pulgada
 - 8.5 cm de perforaciones en la parte central, en línea recta que quedan justo sobre la placa de vidrio
 - Bomba sumergible: comercial



Figura 4 Reactor de cama dura 1m².



Figura 5 Reactor comercial modelo AOP1 80W

5.4 Métodos

5.4.1 Caracterización microbiológica.

- La caracterización de las vinazas respecto a hongos y levaduras se realizó mediante la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-111-SSA1-1994
- La caracterización de las vinazas respecto a bacterias aerobias en placa se realizó mediante la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-092-SSA1-1994
- La prueba para la determinación de coliformes totales se realizó mediante el procedimiento de la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-113-SSA1-1994
- Los experimentos para la degradación de materia orgánica de vinazas tratadas biológicamente se hicieron por los procesos de Fotólisis solar y Fotocatálisis solar con Dióxido de Titanio como fotocatalizador, en un reactor piloto de cama dura de 1 m². Los experimentos con vinazas de brandy se llevaron a cabo por fotocatálisis uv en un reactor comercial modelo AOP1 80W.
- Los experimentos con vinazas de brandy se llevaron a cabo por fotocatálisis uv en un reactor comercial modelo AOP1 80W.
- Para fijar el fotocatalizador en las superficies de las placas de vidrio se siguió el procedimiento de Stintzing (2003), mismo que especifica dosis, concentraciones de fotocatalizador en solución acuosa (2 g. de TiO₂ por metro cuadrado), ángulo de inclinación del reactor (20° por la latitud de Durango) y especificaciones técnicas de flujo laminar.

5.4.2 Limpieza del reactor y soporte

Se lavaron con abundante agua y una fibra para retirar cualquier suciedad presente.

5.4.3 Impregnación de TiO₂ sobre el soporte.

La impregnación del soporte con TiO₂ se llevó a cabo mediante los siguientes pasos:

1. Limpieza del reactor y soporte.

Se lavaron con abundante agua y una fibra para retirar cualquier suciedad presente.

2. Impregnación de TiO₂ sobre el soporte.

Se pesaron 2 g. de TiO₂ en una balanza analítica y se disolvieron en 25 mL de agua destilada para ser colocado en un compresor de aire e impregnar entonces el vidrio esmerilado.

5.4.4 Determinación de degradación.

5.4.4.1 Fase experimental

Se realizaron experimentos siguiendo un diseño de efectos principales de 3*3*2 con covariables y mediciones repetidas, todos llevados a cabo bajo condiciones ambientales similares, tomando en cuenta que fuesen en días soleados, sin viento, el horario fue de 12:00 a 16:00 horas, que mostró su máximo pico de radiación solar, recirculando con un flujo de 4.783 L/min. El pH se ajustó con solución 1M NaOH y 1M HNO₃. Las muestras se analizaron por duplicado mediante el método Hach para la determinación de DQO.

Durante los experimentos se presentó evaporación, por ello se hizo un ajuste para su análisis de acuerdo a Silerio, 2016, mediante la fórmula:

$$V_{ti} = V_0 - \left[t_i \left(\frac{V_0 - 2n - V_f}{t} \right) \right] - 2n_{ti} \quad (24)$$

Donde:

V_i = volumen en tiempo i

V_0 = volumen inicial

t_i = tiempo i

n = número total de muestreos

V_f = volumen final

t_t = tiempo total de duración

n_i = número de muestreo

Para hacer el ajuste a la concentración de materia orgánica medido a través de DQO se usó la fórmula:

$$[\text{Concentración 1}](\text{Volumen 1}) = [\text{Concentración 2}](\text{Volumen 2}) \quad (25)$$

Los experimentos se llevaron a cabo con 2 L de vinaza con una concentración inicial de materia orgánica de 231 a 1890 mg/L medidos a través de DQO durante un tiempo de 60 min, tomando muestras en los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 min. Se trabajó con dos procesos; Fotólisis y Fotocatálisis con tres dosis de H_2O_2 : 10, 20 y 30 mM. El H_2O_2 se adicionó después de la toma de la muestra al tiempo 0 en cada experimento. Se trabajó bajo tres niveles de pH: 3.5, 7.5 y 9.5.

Adicionalmente, en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España, se realizaron experimentos con Vinaza de Brandy cruda (VB) y diluídas 1/100, en un reactor comercial modelo AOP1 80W con lámpara UV siguiendo un diseño completamente al azar de un solo factor (Dosis de H_2O_2) adicionando 5, 10 y 20 mM de H_2O_2 , bajo condiciones de pH de 3.5, y una DQO inicial de 399 - 500 mg/L y con 50 L de muestra, recirculando con un flujo de 300 L/hr. Las muestras se analizaron por duplicado midiendo el DQO mediante el método reflujó cerrado.

5.4.5 Análisis estadístico

El diseño de efectos principales de 3*3*2 con covariables y mediciones repetidas que se siguió es el siguiente:

$$DQO_{ijklm} = \mu + H_2O_{2i} + P_j + pH_k + a * t_1 + b * t_2 + c * r + DQO_0 + T_1 + E_{ijklm}$$

Donde, *Factores*:

- H_2O_{2i} = Peróxido $i= 1=10$ mM, $2=20$ mM, $3=30$ mM.
- P_j = Método $j= 1=$ fotolisis , $2=$ fotocatalisis
- pH_k = pH $k= 1=3.5$, $2=7-8$, $3=9.5$
- T_l = Tiempos $l= 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60$ min.
- $m= 1, 2$ repeticiones

Variable dependiente: DQO final

Covariables:

- t_1 = temperatura inicial
- t_2 = temperatura final
- r = radiación promedio durante el tiempo de los experimentos
- DQO_0 = DQO inicial

E_{ijklm} = error experimental

Los efectos de los factores y la radiación solar fueron evaluados mediante un análisis de varianza (ANCOVA) con un $\alpha=0.05$. La diferencia de medias se realizó con la prueba LSD. Los análisis se hicieron con el software SAS[®] Studio 9.0 (Edición Basic).

Para los experimentos con VB se siguió un diseño completamente al azar con un solo factor (ANCOVA) con un $\alpha=0.05$. La diferencia de medias se realizó con la

prueba LSD. Los análisis se hicieron con el software SAS[®] Studio 9.0 (Edición Basic).

$$DQO_{im} = \mu + H_2O_{2i} + DQO_0 + ES + \varepsilon_{im}$$

Factor:

- H_2O_{2i} = Peróxido de hidrógeno $i= 1=10$ mM, $2=20$ mM, $3=30$ mM.
 $m= 1, 2$ repeticiones

Variable dependiente: DQO final

Covariables:

- ES = Punto de muestreo $1=$ Grifo $2=$ Contenedor
- DQO_0 = DQO inicial

ε_{im} = error experimental

5.4.6 Análisis de la radiación solar durante 2015 y 2016 en Durango, Dgo.

Para su análisis se trabajó con el promedio de la radiación solar diaria del sistema de monitoreo meteorológico de la SRN y MA del estado de Durango durante el tiempo de cada experimento en el mes y día de su realización.

5.4.7 Fotoreactor solar

Todos los experimentos con VTB y VC fueron realizados en un fotoreactor solar de cama dura bajo radiación solar natural en la PTAR "Oriente" de Durango, México, cuyas coordenadas son $24^{\circ}01'$ N y $104^{\circ}36'$ O. El fotoreactor consta de una estructura metálica que soporta un contenedor de acrílico donde se coloca una placa de vidrio esmerilado con o sin TiO_2 . En el fondo del contenedor se colocó un recipiente con la muestra acuosa de VTB ($400 < DQO_0 < 1200$ mg/L, dentro del recipiente se deposita una bomba sumergible para elevar el agua residual a través

de una manguera hasta la parte superior del contenedor de acrílico, lugar donde está posicionado un tubo con orificios distribuidos de manera uniforme, permitiendo a la muestra formar una capa delgada (flujo laminar) sobre la placa de vidrio ($Re < 1000$) y recolectarlo nuevamente en el recipiente mediante un sistema de desagüe, ubicado en la parte inferior del contenedor de acrílico y de esta manera recircular la muestra durante el tiempo total (60 min) de la experimentación. El fotoreactor fue ajustado a un ángulo de inclinación de 20° con el propósito de captar mayor radiación solar durante los experimentos, asegurando un flujo laminar así como mayor tiempo de contacto entre la muestra de VTB y la placa de vidrio.

Las placas de vidrio esmerilado fueron usadas como soporte en los experimentos de fotólisis (sin TiO_2) y por fotocátalisis solar (con TiO_2). Para fijar el TiO_2 en la superficie de la placa de vidrio esmerilado se eligió el procedimiento de Stintzing (2003), preparando una solución acuosa con 2 g de TiO_2 y se disolvieron en 25 mL de agua destilada, posteriormente la solución fue distribuida sobre la superficie de vidrio (2 g/m^2) mediante aspersion, a una distancia aproximada de 15 cm, utilizando un compresor de aire.

5.4.8 Conteo de colonias en VTB, posterior al proceso de degradación por fotocátalisis solar

Siembra en caldo de las vinazas (para activar las bacterias). Se tomó 1 ml de la vinaza previamente agitada, se tomó 200 microL para inocular 5 ml de caldo LB en tubos Falcon de 50 ml y se incubó durante 24 hrs a 37°C con agitación (Cada muestra por triplicado). Siembra en placa (para crecer bacterias): Del caldo que se incubó durante 24 horas se toma 1 ml y se agrega 9 ml de agua Desionizada estéril, se agita perfectamente y se realizaron 3 diluciones más en tubos Ependorf de 1 ml con 100 microL de la primer dilución, más 900 microL de agua Desionizada estéril hasta llegar a la dilución $\times 10^{-5}$.

5.4.9 Determinación de k_{op} y $\tau_{1/2}$

Se analizó la degradación como una reacción de 1^{er} orden en la que k_{op} está dada por:

$$\text{Fórmula} \quad \ln\left(\frac{DQO_0}{DQO_t}\right) = k_{op}t \quad (26)$$

Mientras que el tiempo de vida media ($\tau_{1/2}$) está dado por:

$$\text{Fórmula} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{ap}} \quad (27)$$

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Determinación de la degradación de materia orgánica, posterior a los procesos biológicos (anaerobio y aerobio), por Fotólisis/H₂O₂ y por Fotocatálisis/H₂O₂ en aguas residuales de la producción de tequila.

Sin importar las condiciones experimentales dadas a cada desarrollo experimental, tales como la magnitud de pH (3.5, 7-8 y 10) y dosis de H₂O₂ (10, 20 y 30 mM), durante 60, 90 a 120 min de reacción de degradación de vinazas de la producción de tequila, previo a su tratamiento anaerobio o aerobio, es decir, vinazas crudas (VC), mediante el sistema de oxidación, fotólisis y fotólisis/H₂O₂, se observó, indistintamente, una magnitud invariable en el DQO inicial de VC con respecto al tiempo de reacción, aun diluyendo VC en agua con un factor de 20, mostrando, de esta manera, que el solo proceso de fotólisis y fotólisis/H₂O₂, aplicado a la degradación de VC no genera degradación alguna.

Para vinazas tratadas biológicamente (VTB) de la Universidad de Guadalajara, se obtuvieron distintos niveles de degradación al utilizar procesos de oxidación avanzada (POA's) por fotocatalisis solar, manteniendo como covariable la magnitud de radiación solar, durante el mismo horario experimental para cada corrida, como se detallará ampliamente en el apartado "*Degradación de materia orgánica (MO) en VTB de la producción de tequila por fotocatalisis solar*". Para el caso de la determinación de la degradación de materia orgánica en vinazas (VTB) por fotólisis solar, o sea, en ausencia de fotocatalizador, no existe efecto alguno de la magnitud del pH y/o dosis de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en la degradación, para VTB -U. Guadalajara, toda vez que la concentración de materia orgánica permaneció inalterable con el tiempo, o bien, ésta aumenta al adicionar H₂O₂ en cualquier dosis y por efecto de la evaporación sin generar la degradación de la materia orgánica.

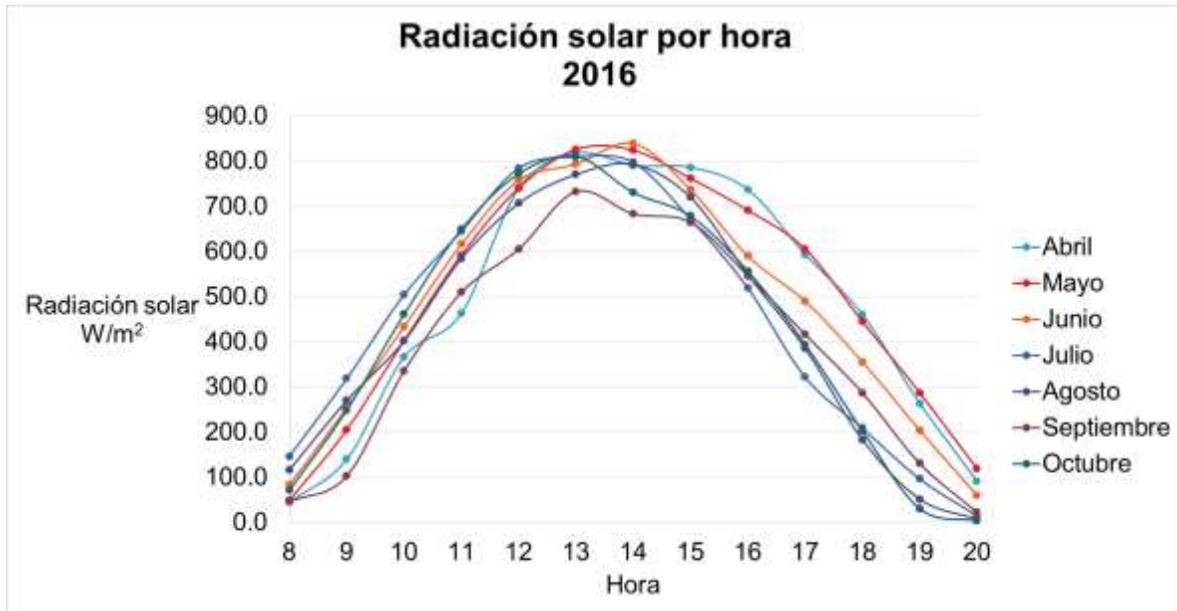


Figura 6 Comportamiento mensual de la radiación solar en la Cd. de Durango, México, durante 2016.

6.2 Análisis pretratamiento

6.2.1 Análisis Físicoquímico y Microbiológico

Vinaza Cruda (VC):

$pH_i = 3.5$
 DQO = 47 400 mg/L
 DBO₅ = 21510 mg/L

Vinaza tratada biológicamente (VTB):

$pH_i = 8.1$
 DQO = 1400 mg/L
 DBO₅ = 675 mg/L

6.2.1.1 Hongos y levaduras

VTB:

824 UFC/ml de levaduras en agar papa-dextrosa acidificado, incubadas a $25 \pm 1^\circ C$ durante 5 días.

Valor estimado <1 UFC/ml de mohos en agar papa - dextrosa acidificado, incubadas a $25 \pm 1^\circ C$ durante 5 días.

VC:

23×10^4 UFC/ml de levaduras en agar papa - dextrosa acidificado, incubadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 5 días.

Valor estimado <1 UFC/ml de mohos en agar papa-dextrosa acidificado, incubadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 5 días.

Tabla 2 Bacterias aerobias en placa

Muestra	Hongos UFC/ml	Levaduras	Termofílicas	Mesofílicas	Psicrotróficas	Psicrofílicas	Coliformes totales	Coliformes fecales
VTB	VE <1	824	60	75×10^3	61×10^4	VE <1	VE 4	VE 3
VC	VE <1	23×10^4	VE <1	33×10^2	38×10^2	VE <1	VE 11×10^2	No desarrolló

VTB:

- 60 UFC/ml de bacterias termofílicas aerobias en agar para cuenta estándar incubadas 48 ± 2 h a $55 \pm 2^\circ\text{C}$
- 75×10^3 UFC/ml de bacterias mesofílicas aerobias en agar para cuenta estándar incubadas 48 ± 2 h a $35 \pm 2^\circ\text{C}$
- 61×10^4 UFC/ml de bacterias Psicrotróficas en agar para cuenta estándar incubadas 4 días a $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- Valor estimado <1 UFC/ml de bacterias psicrofílicas en agar para cuenta estándar incubadas 7 días a $5 \pm 2^\circ\text{C}$

VC:

- Valor estimado <1 UFC/ml de bacterias termofílicas aerobias en agar para cuenta estándar incubadas 48 ± 2 h a $55 \pm 2^\circ\text{C}$

- 33×10^2 UFC/ml de bacterias mesofílicas aerobias en agar para cuenta estándar incubadas 48 ± 2 h a $35 \pm 2^\circ\text{C}$
- 38×10^2 UFC/ml de bacterias Psicrotroficas en agar para cuenta estándar incubadas 4 días a $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- Valor estimado <1 UFC/ml de bacterias psicrófilicas en agar para cuenta estándar incubadas 7 días a $5 \pm 2^\circ\text{C}$

6.2.1.2 Coliformes totales

VTB: Valor estimado 4 UFC/ml en placa de agar rojo violeta bilis, incubados a 35°C durante 24 ± 2 h.

VC: Valor estimado 11×10^2 UFC/ml en placa de agar rojo violeta bilis, incubados a 35°C durante 24 ± 2 h.

6.2.1.3 Coliformes fecales

VTB: Valor estimado 3 UFC/ml en placa de agar rojo violeta bilis con MUG incubados durante 24 ± 2 h a 35°C

VC: No desarrolló coliformes

6.3 Degradación de MO en VTB de la producción de tequila por fotocátalisis solar

6.3.1 ANCOVA

El análisis de covarianza (Tabla 3. ANCOVA) muestra que, la diferencia de medias en los diferentes tiempos de toma de las muestras es significativa respecto al Proceso de Oxidación Avanzada (M), siendo mayor la media de fotólisis en todos los tiempos por efecto de la presencia del H_2O_2 .

En el factor pH, en todos los casos, el valor de 7-8 fue el más alto siendo el pH con el que se encuentran las VTB de la muestra de los experimentos, en los tiempos 5, 20, 30, 45 y 60 el valor de media más alto fue el 7-8, seguido de 9.5 y finalmente 3.5.

En todos los casos hubo diferencias significativas, en el tiempo 10 el mayor nivel de DQO fue el de 7-8 después el de 3.5 y finalmente el de 9.5 en el tiempo 15 el mayor fue 7-8 seguido de 3.5 y 9.5 sin presentar diferencias significativas. Estos resultados confirman que el pH juega un papel importante en la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos ya que determina la carga superficial del fotocatalizador como reporta Ahmed S. y colaboradores (2011).

En el H_2O_2 no se encontraron diferencias significativas en ningún tiempo, sin embargo en el punto 20, 30, 45 y 60 se observó que 10 mM fue mayor que 30 y el más bajo fue 20 mM debido a que la adición de H_2O_2 tiene gran influencia en la actividad fotocatalítica como describe Rubiano y colaboradores (2005).

El DQO_0 no tuvo diferencia significativa en ninguno de los tiempos de la toma de la muestra. Ésta se tomó como una covariable, sin embargo los valores de DQO_0 fueron muy parecidos.

En la temperatura inicial sólo hubo diferencia significativa en el tiempo 5 min, debido al efecto de la reacción exotérmica que sucede al agregar el H_2O_2 puesto que se trabajó a temperatura ambiente y, como menciona Malato y colaboradores (2009), la activación fotónica de sistemas fotocatalíticos no requiere temperaturas elevadas y se produce a temperatura ambiente. En la temperatura final y la radiación no hubo diferencia significativa ya que los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales similares. Los análisis se hicieron con el software SAS[®] Studio 9.0 (Edición Basic) (Ver ANEXO 1).

Tabla 3 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra en VTB U. Guadalajara, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

Parámetro	Tiempos de toma de muestras (T)						
	5	10	15	20	30	45	60
<i>P</i>	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
<i>pH</i>	0.0029	0.0802	0.1314	0.01	0.0121	0.0006	0.0001
<i>H₂O₂</i>	0.1848	0.3322	0.6943	0.5797	0.3581	0.1421	0.6756
<i>DQO₀</i>	0.2997	0.6689	0.3656	0.5843	0.0319	0.0403	0.0349
<i>t₁</i>	0.0181	0.0527	0.2923	0.6571	0.3626	0.2894	0.4088
<i>t₂</i>	0.2204	0.408	0.3374	0.7469	0.4315	0.2138	0.4585
<i>r</i>	0.4128	0.7677	0.7371	0.3079	0.5913	0.4257	0.5104

P=Proceso de Oxidación Avanzada, *pH*= Potencial de hidrógeno, *H₂O₂*= Peróxido de hidrógeno, *DQO₀*= DQO inicial, *t₁*= temperatura inicial, *t₂*= temperatura final, *r*= Radiación promedio en el tiempo del experimento.

Los experimentos con VTB-U. Guadalajara, mediante los procesos de fotólisis solar y fotocátalisis solar se realizaron bajo una radiación solar similar, a la misma hora/día. La fotólisis solar fue llevada a cabo en todos los niveles de magnitud de pH (3.5, 7-8 y 9.5) y bajo todos los niveles de dosis de H₂O₂ (10, 20 y 30 mM) muestra un claro efecto de degradación exclusivamente a una magnitud de pH en condiciones ácidas (3.5) y nunca en condiciones de pH neutro o básico. También indica el aumento de concentración con el tiempo por la adición del peróxido de hidrógeno y el efecto de la evaporación, tanto en la fotólisis como en los procesos de fotocátalisis solar a una magnitud de pH diferente de 3.5. Este resultado es similar al reportado por Irigoyen-Campuzano *et al*, 2014.

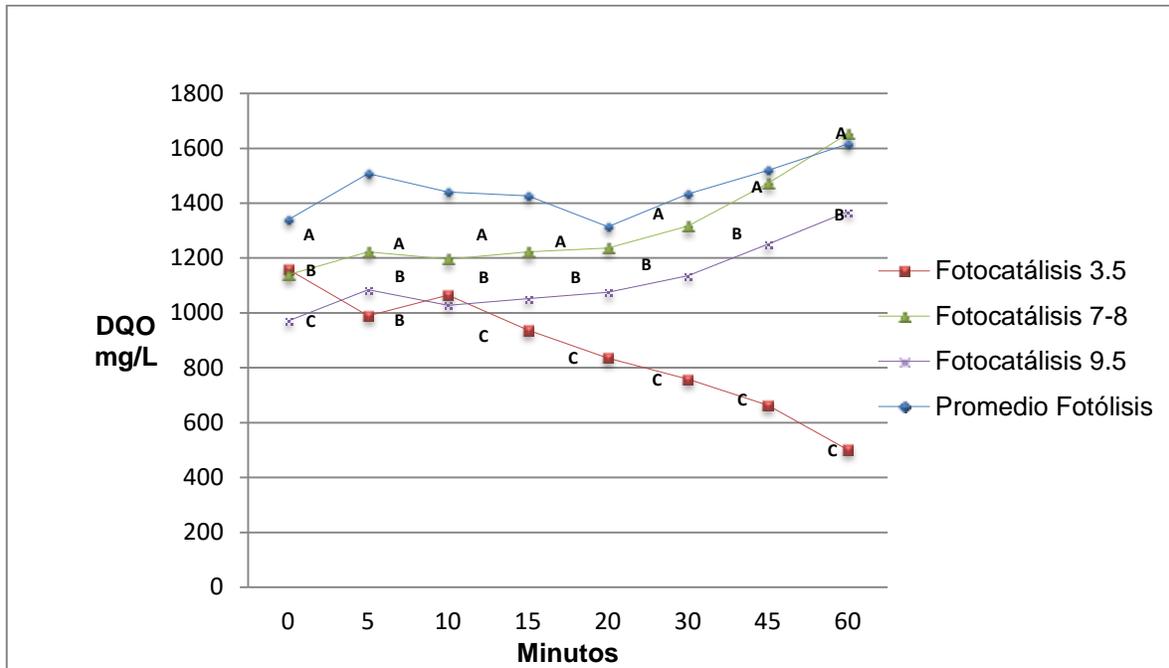


Figura 7 Comparación de las eficiencias de degradación de MO presente en VTB- U. Guadalajara mediante los procesos de fotólisis solar y fotocátalisis solar a distintas magnitudes de pH (3.5, 7-8, 9.5).

En la Figura 7., se muestra el comportamiento de las medias de concentración de materia orgánica, medido en mg/L de DQO para Fotocatálisis solar en las magnitudes de pH = 3.5, 7-8 y 9.5, que muestra una degradación efectiva únicamente en el caso de la Fotocatálisis solar con un pH de 3.5, alcanzando un 56.75% en tan sólo 60 min de reacción, contrastando la comparación con la fotocátalisis en magnitudes de pH de 7-8 y 9.5, en cuyos casos la concentración final es mayor a la inicial por la adición del peróxido de hidrógeno (Ver ANEXO 2).

También muestra el resultado de la diferencia de medias que se obtuvo en la prueba LSD en los datos de VTB U. Guadalajara, observando una diferencia significativa en el POA y pH utilizados, obteniendo que el pH óptimo para degradar MO recalcitrante en estas aguas residuales es de 3.5, descartando las otras condiciones de pH (7-8 y 9.5) para el tratamiento de degradación de VTB U. Guadalajara, así como su posible cálculo de parámetros cinéticos de reacción. Este resultado es similar al reportado por Irigoyen-Campuzano *et al*, 2014.

De esta manera, el pH es un factor determinante para la degradación de materia orgánica, ya que de acuerdo al nivel con el que se trabajó, hubo una clara degradación en la concentración de MO sólo bajo el pH de 3.5.

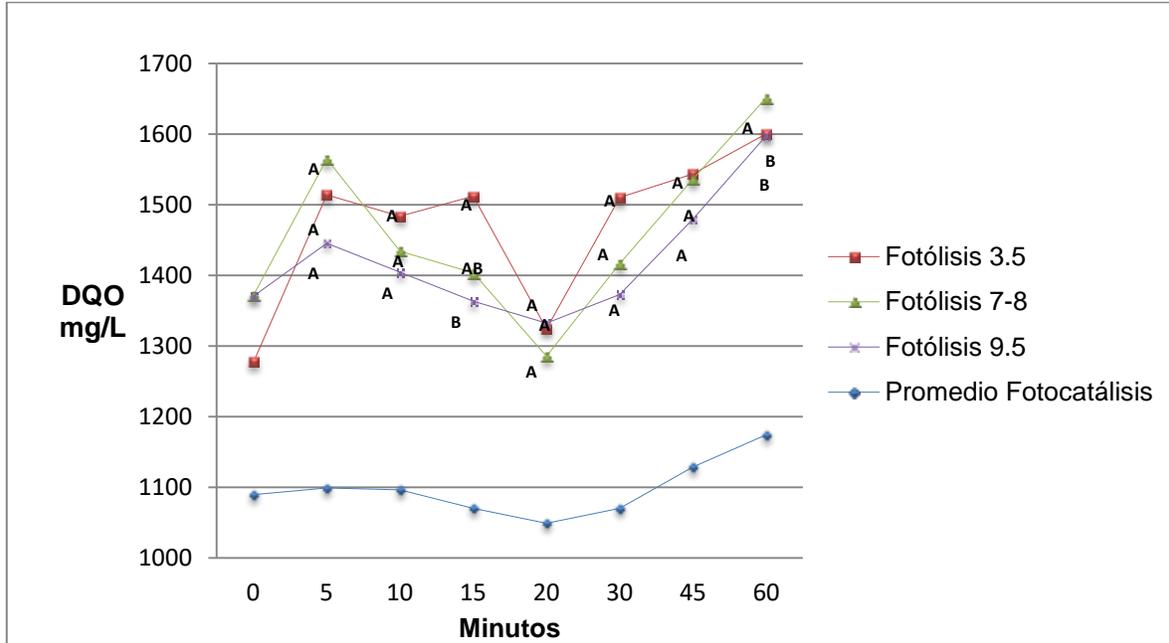


Figura 8 Comparación de las eficiencias de degradación de MO presente en VTB- U. Guadalajara mediante los procesos de fotocátalisis solar y fotólisis solar a distintas magnitudes de pH (3.5, 7-8, 9.5).

En la Figura 8., se muestra el comportamiento de las medias de concentración de materia orgánica, en mg/L de DQO para Fotólisis solar en las magnitudes de pH = 3.5, 7-8 y 9.5, que no muestra una degradación efectiva en ningún caso y el promedio de los experimentos de Fotocatálisis solar con un pH de 3.5, en 60 min de reacción tampoco muestra degradación en ningún caso (Ver ANEXO 3).

También muestra el resultado de la diferencia de medias que se obtuvo en la prueba LSD en los datos de VTB U. Guadalajara, observando que no hay diferencia significativa en los tiempos 5, 10, 20, 30 y 45 min respecto al pH con el que se realizaron los experimentos. Sin embargo si hubo una diferencia significativa en los tiempos: 15 min, mostrando que el valor mayor es con pH de 3.5, seguido de 7-8 y finalmente 9.5 y 60 min, que muestra el valor mayor bajo un pH de 7-8 seguido de .5

y el menor de 9.5. Este resultado es similar al reportado por Irigoyen-Campuzano *et al*, 2014.

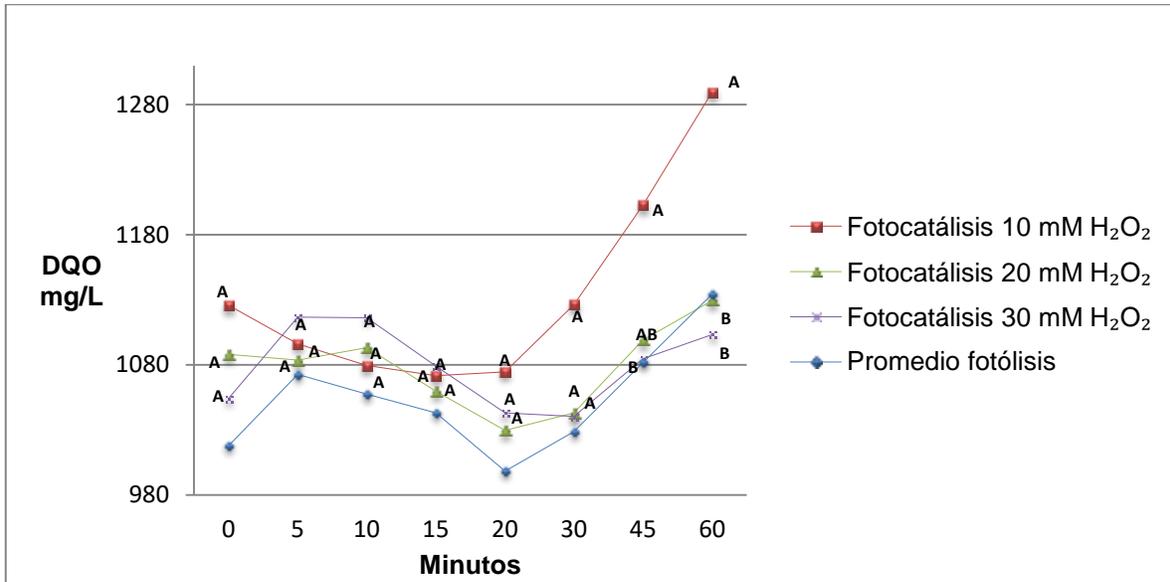


Figura 9 Comparación de las eficiencias de degradación de MO presente en VTB- U. Guadalajara mediante los procesos de fotólisis solar y fotocatalisis solar en función de la adición de H₂O₂ (10, 20 y 30 mM).

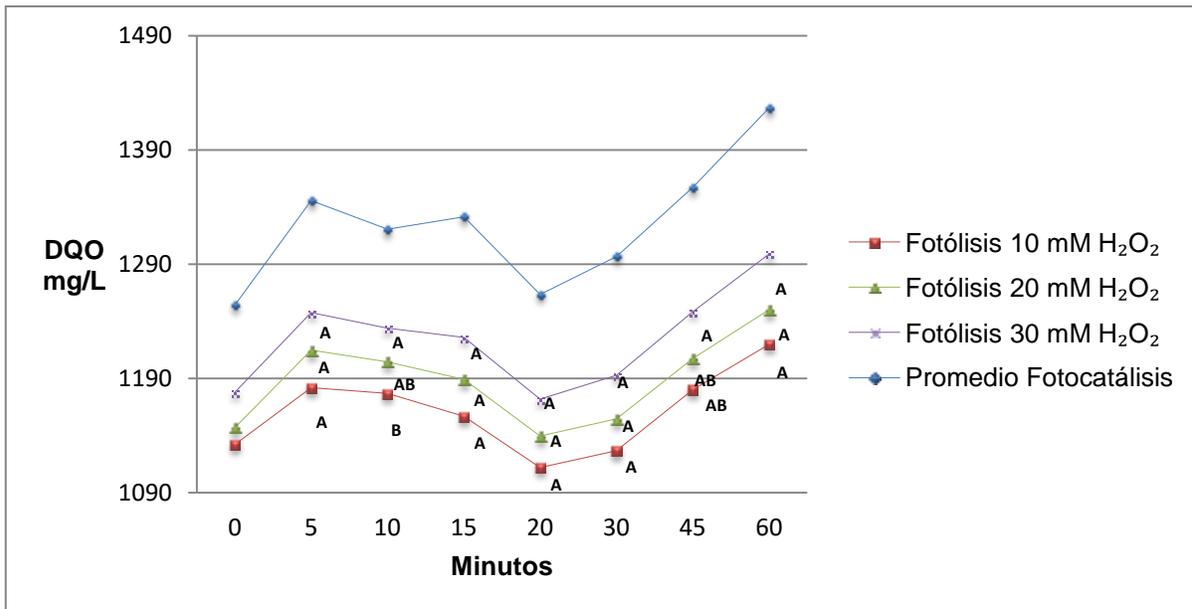


Figura 10 Comparación de las eficiencias de degradación de MO presente en VTB- U. Guadalajara mediante los procesos de fotocatalisis solar y fotólisis solar en función de la adición de H₂O₂ (10, 20 y 30 mM).

Las Figuras 9 y 10, muestran que al comparar la media de los experimentos realizados por fotocatalisis y por fotólisis solar y viceversa, en función de la adición H_2O_2 en diferentes valores (10, 20 y 30 mM) sin tomar en cuenta el pH no presentan eficiencia en la remoción de MO recalcitrante presente en las VTB- U. Guadalajara, tomando como parámetro de medición el DQO en función de la adición de H_2O_2 , por lo que se hace necesario el análisis de la adición de H_2O_2 en el mejor resultado de pH.

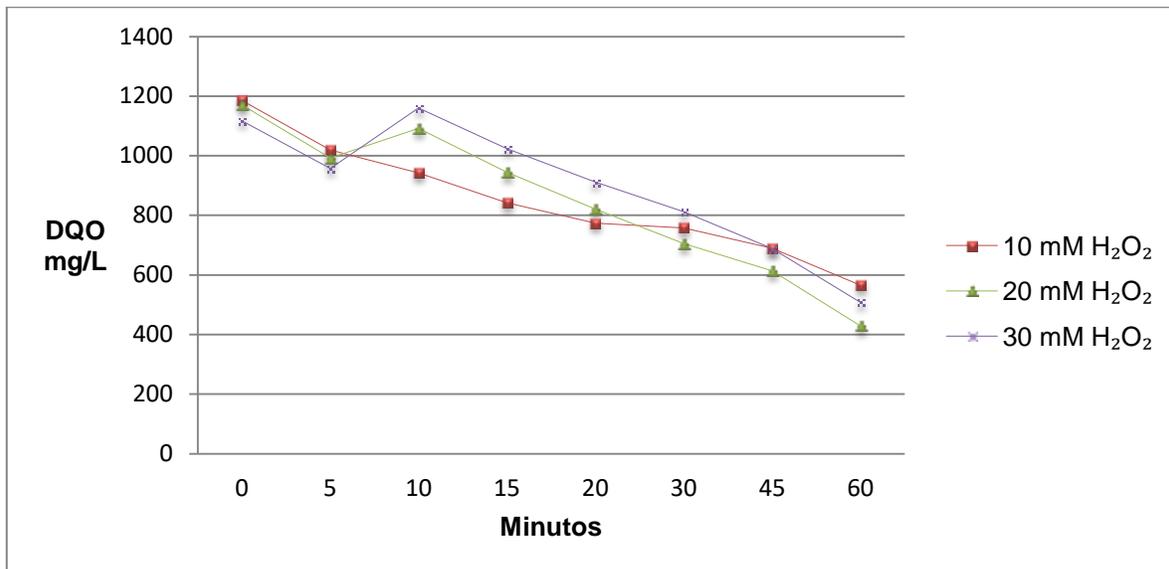


Figura 11 Variación del DQO (mg/L) con el tiempo en la degradación de VTB- U. Guadalajara en función de la adición de H_2O_2 (10, 20 y 30 mM) por fotocatalisis solar bajo un pH=3.5.

La Figura 11, muestra la variación de la concentración inicial (mg/L) con el tiempo en la degradación de VTB- U. Guadalajara, tomando como parámetro de medición el DQO en función de la adición de H_2O_2 por fotocatalisis solar, observando una disminución de la concentración de materia orgánica presente en VTB, con un porcentaje de 52.27, 63.37 y 54.56%, con la adición de 10, 20 y 30 mM de H_2O_2 , respectivamente, mostrando una clara disminución en cuanto a la concentración inicial de materia orgánica se refiere, presente en VTB con los tres niveles de adición, determinando que con la adición de 20 mM tenemos una mayor eficiencia, pero se muestra interesante el resultado con 10 mM, toda vez que disminuye el costo de los insumos para el proceso.

Concluyendo con esta parte del estudio de degradación de MO en VTB- U. Guadalajara y tomando los mejores resultados de experimentación, en función de los parámetros fisicoquímicos óptimos de la degradación durante los primeros 60 min de reacción ($\text{pH} = 3.5$ y la adición de 10 mM de H_2O_2), se obtuvo una gráfica de superficie de respuesta (Figura 12), que nos indica, bajo estas condiciones, la concentración final óptima de degradación de materia orgánica por fotocatalisis solar.

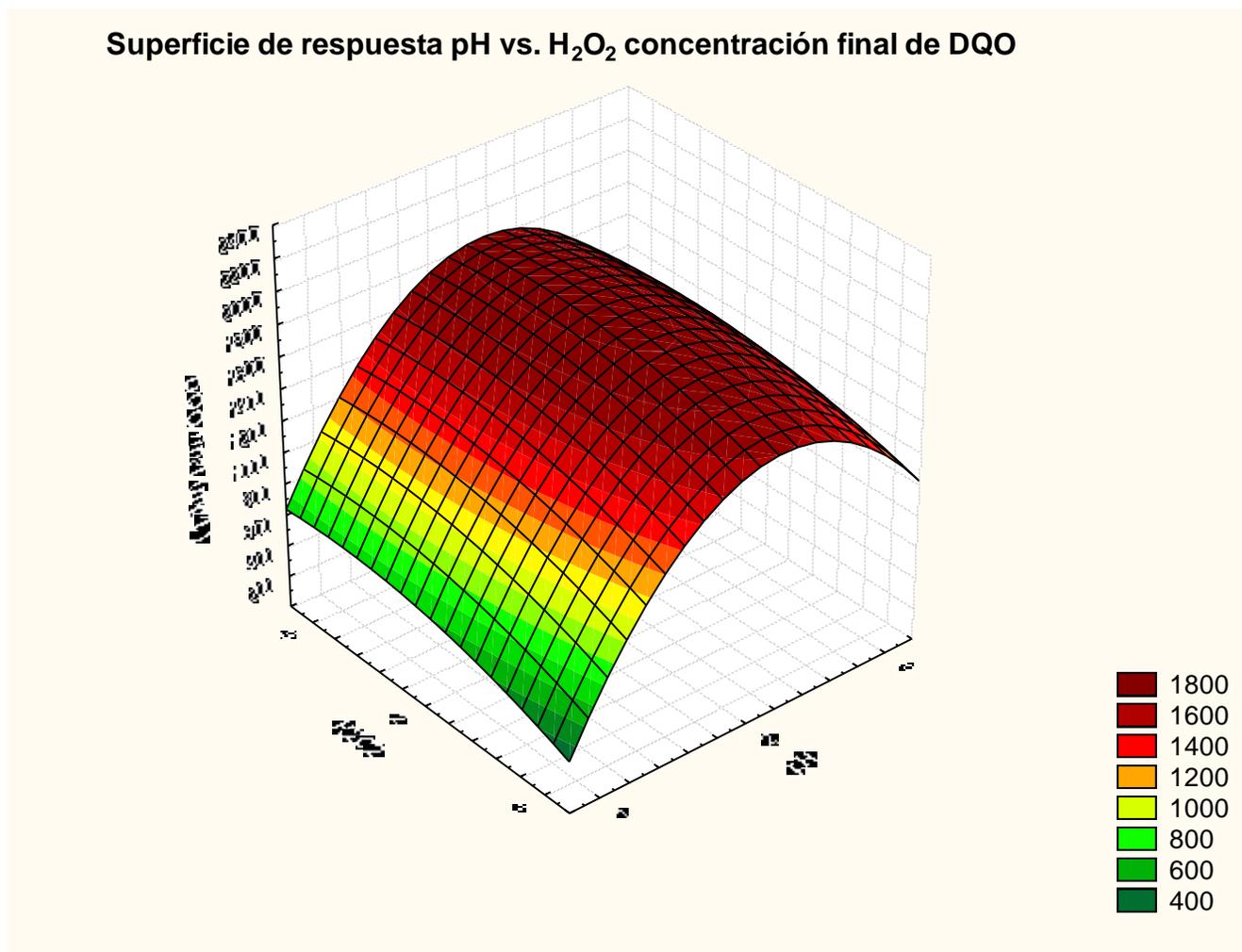


Figura 12 Superficie de respuesta pH vs. H_2O_2 concentración final de DQO

El cálculo de los parámetros cinéticos se realizó como se indica, de manera detallada, en Materiales y Métodos, determinando, para el presente estudio, una cinética de primer orden ($n = 1$) con respecto a la disminución de la concentración inicial de VTB- U. Guadalajara, que fue una covariable en nuestro diseño de efectos

principales con covariables y mediciones repetidas, para el único caso experimental estudiado con una magnitud de pH = 3.5 y bajo distintos niveles de adición de H₂O₂ (10, 20 y 30 mM) por fotocátalisis solar. La constante operacional del proceso (K_{op}) determinada, coincide con las magnitudes de este parámetro reportadas por otros autores en los procesos de degradación de materia orgánica recalcitrante (Morones *et al.*, 2016; Irigoyen –Campuzano *et al.*, 2014), tal como fenol y 2,5-diclorofenol en solución acuosa, procedente de aguas residuales industriales. Los análisis se realizaron con el programa STATISTICA 7 (Ver ANEXO 4).

Tabla 4 Constantes operacionales determinadas para el proceso de degradación de MO en VTB-U. Guadalajara, por fotocátalisis solar, a pH=3.5 y distintas dosis de H₂O₂, en diferentes tiempos de reacción (60, 120 y 180 min).

Experimento	K_{op} (min ⁻¹)	pH _i	pH _f	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ mM	Degradación %	τ calculada	τ tabla	Comparación
6a	0.01527	3.5	3.7	60	30	60	-3.1173	2.1448	a
1As	0.01666	3.5	5.5	180	7.5	66.38	-1.4732	2.1448	b
4	0.01757	3.5	7.6	60	10	65.58	-1.7498	2.1448	b
6	0.01896	3.5	3.7	60	30	68.11	-0.5223	2.1448	b
1apr	0.01916	3.5	4.9	120	5	61.65	-1.4507	2.1448	b
4a	0.01983	3.5	7.6	60	10	68.45	-0.4269	2.1448	b
1ap	0.02015	3.5	5.0	120	10	68.10	-3.2296	2.1448	c
5	0.02169	3.5	5.9	60	20	72.15	-8.2606	2.1448	c
5a	0.02521	3.5	4.4	60	20	77.07			

min= minutos, pH_i= Potencial de hidrógeno inicial, pH_f= Potencial de Hidrógeno final, H₂O₂= Peróxido de hidrógeno, mM= milimoles, k_{op} = Constante operacional.

$DQO_{inicial}$ = covariable en cada experimento

$DQO_{\text{inicial promedio}} = 1100 \text{ mg/L}$

Radiación solar = covariable en cada experimento

Radiación solar experimental promedio = 900 Watt/m^2

Inicio experimental (horario) = 13:00 h. (invariable)

Como se observa en la tabla 4., la mejor constante operacional ($K_{op} = 0.025 \text{ min}^{-1}$) del proceso por fotocatalisis solar (experimento 5a), se obtiene durante los primeros 60 min de reacción de la degradación de MO recalcitrante, presente en VTB-U. Guadalajara, bajo una dosis de 20 mM de H_2O_2 a un pH siempre fijo de 3.5, lo que, además, confirma el mejor % de degradación en ese mismo intervalo de tiempo (77.07%). Sin embargo, las magnitudes de K_{op} obtenidas para los experimentos: 5, 6,4a y 1ap bajo dosis de 20, 30, 10 y 10 mM de peróxido de hidrógeno respectivamente, son también muy buenas, pero para efectos de reducir costos de operación al adicionar menos H_2O_2 se obtienen resultados óptimos, máxime si tomamos en cuenta la magnitud del pH_{final} , que permitiría la descarga de aguas a cuerpos de agua, en una primera fase por lo que los mejores resultados son bajo dosis de 10 mM.

La comparación de las constantes de operación bajo la prueba t-student muestran que el experimento 6a es diferente al resto ya que tuvo el menor porcentaje de degradación llevado a cabo con una dosis mayor de H_2O_2 respecto de los experimentos 5, 5a y 1ap que tuvieron los mayores porcentajes de degradación con dosis menores de H_2O_2 , sin embargo el resto de los experimentos mostraron un porcentaje de degradación similar con dosis distintas de H_2O_2 , lo que permite determinar que para efectos de disminución de costos, la dosis óptima de H_2O_2 es de 10 mM.

Es por ello que en los siguientes experimentos (1apr y 1ap), llevados a cabo durante 120 min de reacción, se tomaron las dosis menores experimentales (5 y 10 mM de H_2O_2) bajo el mismo $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3.5$ de reacción. Los resultados muestran, para ambos casos, una excelente magnitud de K_{op} , así como muy buenos % de degradación, muy

similares y de hasta 61.65 y 68.1 %, respectivamente. De ahí que, por lo expresado anteriormente, se tomaron los datos de los parámetros optimizados de pH (3.5) y dosis de peróxido de hidrógeno ($< \text{ó} = 10$), para obtener el máximo % de degradación durante 180 min de reacción (experimento 1As), mismo que arroja un valor de hasta 66.38% de degradación, una magnitud de $\text{DQO}_{\text{final}} < 200 \text{ mg/L}$ y un $\text{pH}_{\text{final}} = 5.5$, que permite la descarga a cuerpos de agua, según la Ley Federal de Derechos (2016).

6.4. Análisis Post- tratamiento por fotocátalisis solar

A continuación se muestran los análisis post-tratamiento de las muestras sometidas al conteo bacteriológico (Tabla 6) y Figs. 11 y 12, en el CBG- IPN, de la Cd. de Reynosa, así como a análisis fisicoquímicos de las mismas en la PTAR- Oriente de la Cd., de Durango (Cuadro XVIII). El índice 1,3 y 4 tabla 6 y 7 y Figs. 11 y 12) corresponden al análisis post- tratamiento en muestras VTB- U. Guadalajara.

Tabla 5 Conteo bacteriano en el análisis post- tratamiento por fotocátalisis solar, en muestras VTB-U. Guadalajara.

pH					
3.5		7.9		9.5	
Muestra	Colonias	Muestra	Colonias	Muestra	Colonias
1.1.1	0	3.1.1	4	4.1.1	64
1.1.2	0	3.1.2	10	4.1.2	55
1.1.3	1	3.1.3	10	4.1.3	40
1.2.1	1	3.2.1	40	4.2.1	71
1.2.2	1	3.2.2	60	4.2.2	74
1.2.3	3	3.2.3	50	4.2.3	70
1.3.1	2	3.3.1	140	4.3.1	95
1.3.2	1	3.3.2	130	4.3.2	90
1.3.3	6	3.3.3	99	4.3.3	87
Promedio	1.67	Promedio	60.33	Promedio	71.78
X 105 (UCF/mL)	167000	X 105 (UCF/mL)	6033000	X 105 (UCF/mL)	7178000

Como bien se observa (Tabla 5 y Figs. 11 y 12), las poblaciones bacterianas están disminuidas en el primer tratamiento, llevado a cabo por fotocátalisis solar bajo una magnitud de $\text{pH} = 3.5$ y dosis de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0 < 10 \text{ mM}$, mostrando la eficiencia del proceso y confirmando las magnitudes óptimas de los parámetros fisicoquímicos y el diseño experimental seguido. Una vez más, los resultados obtenidos en estos análisis post- tratamiento para las muestras 3 y 4, que corresponden a una magnitud experimental de $\text{pH} = 7-8$ y 9.5 , respectivamente, nos muestran que en esa condiciones de operación, la degradación por fotocátalisis solar de MO presente en VTB, no funciona adecuadamente.

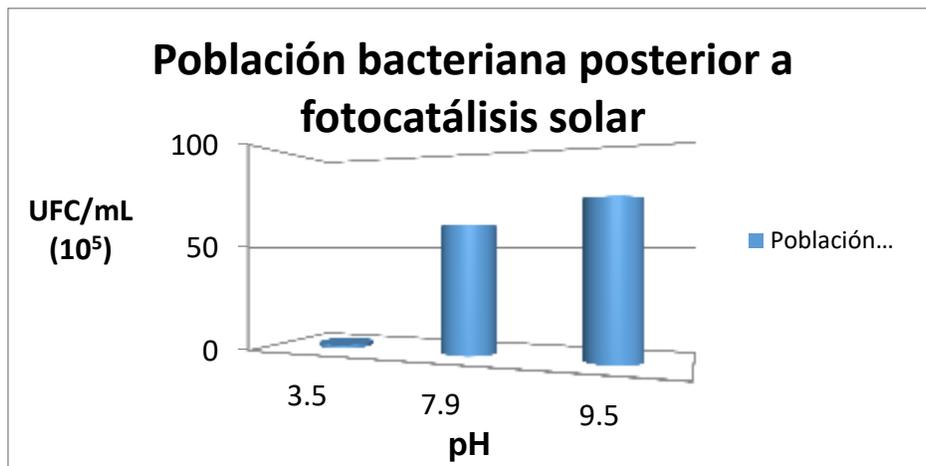


Figura 13 Población bacteriana posterior a fotocátalisis solar

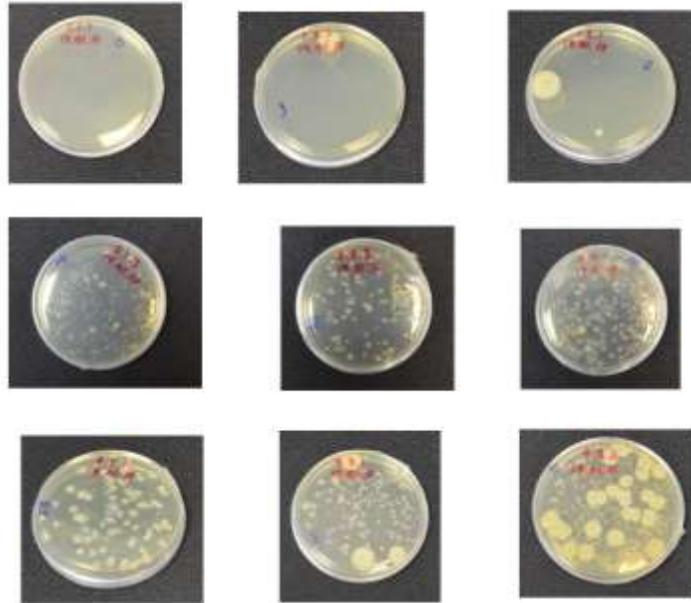


Figura 14 Análisis post-tratamiento de las muestras sometidas al conteo bacteriológico en muestras VTB- U. Guadalajara)

Por último, en el comparativo post- tratamiento realizado en este estudio para las muestras obtenidas de la degradación de MO presentes en VTB, por fotocátalisis solar, respecto a otros parámetros fisicoquímicos, tales como Nitrógeno total, sólidos sedimentables, $\text{pH}_{\text{inicial}}$ y DBO_5 (Tabla 6), se muestran estos resultados, respetando la nomenclatura de los índices antes descrita. De nueva cuenta, los comparativos confirman la ventaja del efecto de la adición de 10 mM de H_2O_2 y la preferente magnitud del $\text{pH} = 3.5$ en el proceso de degradación descrito.

Tabla 6 Comparativo de parámetros fisicoquímicos en el análisis post- tratamiento por fotocátalisis solar, en muestras VTB-U. Guadalajara.

pH inicial	Muestra	Nitrógeno total mg/L	Sólidos sedimentables ml/L
3.5	1As	>1000	0.1
9.5	9.5	129	1.3
07-ago	A, B, C	47	1.4
7.65	VTB- U. Guadalajara	31	1.6

Tabla 7 DBO₅ de VTB U. Guadalajara después de los experimentos

Experimento	Muestra	DBO ₅ Inicial mg/L	DBO ₅ Final mg/L
1As (pH = 3.5)	01-oct	7.74	7.31
	ene-15	7.73	6.69
	ene-20	7.66	7.67
pH = 9.5	02-oct	7.62	7.24
	feb-20	7.61	7.19
	feb-30	7.6	6.93
A, B, C (pH = 7-8)	01-oct	7.6	7.29
	ene-20	7.59	7.26
	ene-30	7.6	7.09

6.5. Pruebas preliminares con VTB- Brandy- Salamanca, España

El estudio anterior, llevado a cabo con muestras de VTB por la U. de Guadalajara, permitió optimizar los parámetros fisicoquímicos de la degradación de MO presente en Vinaza de brandy cruda (diluida 1/100) en la Cd. De Salamanca, España, mediante la fotocatalisis UV, y éstos fueron: pH = 3.5 y dosis de H₂O₂ < ó =10 mM. Obteniendo el mismo comportamiento encontrado en la degradación de MO en VTB-U. Guadalajara, reafirmando la eficacia del método de degradación utilizado, así como la veracidad del diseño experimental empleado.

Tabla 8 ANCOVA. Diferencia de medias, valor de P, en los tiempos de toma de muestra en VB - Salamanca, España, SAS® Studio 9.0 (Edición Basic).

Diferencia significativa												
Parámetro	5	10	15	20	30	45	60	90	120	150	180	210
H ₂ O ₂	0.0101	0.005	0.0239	0.0238	0.0207	0.0281	0.017	0.0127	0.0102	0.0041	0.0007	0.0001
ES	0.0213	0.0002	0.0394	0.0027	0.0042	0.0227	0.0046	0.0043	0.0023	0.0067	0.001	0.0004

DQO₁	0.5545	0.1262	0.075	0.436	0.5904	0.5387	0.2816	0.2671	0.3453	0.4969	0.8272	0.6049
------------------------	---------------	---------------	--------------	--------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Los resultados del ANCOVA en la tabla 8 mostraron la existencia de diferencias significativas ($p < 0.05$) en la adición de H_2O_2 en todos los tiempos, debido a la velocidad de reacción con que sucede la degradación, en cuanto a la DQO_0 no existe una diferencia significativa ya que los experimentos con VB se llevaron a cabo con un DQO inicial similar. Respecto al lugar de la toma de muestra (ES), existe una diferencia significativa a partir del tiempo de toma de muestra 0, ya que al tomarse la muestra inmediatamente de estar en contacto con el fotocatalizador se observa como la degradación está ocurriendo y cambia el resultado al mezclarse con el resto de la muestra.

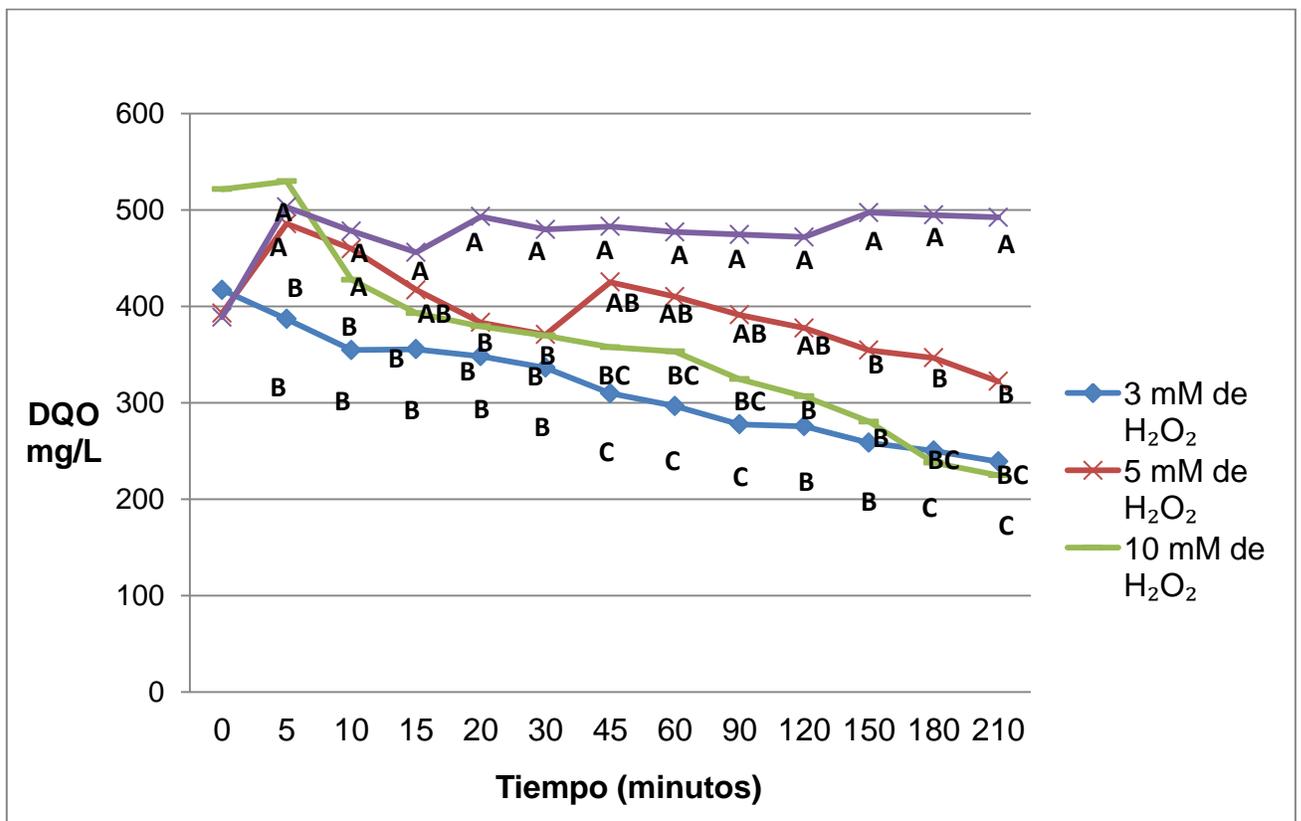


Figura 15 Degradación de MO en VB- Salamanca – España, bajo la aplicación de los óptimos valores de las magnitudes de pH (3.5) y dosis de H_2O_2 (10 mM), por fotocatalisis UV.

La Figura 15, muestra el comportamiento en la degradación de MO en VB de Salamanca, España, bajo la aplicación de los óptimos valores de las magnitudes de pH (3.5) y dosis de H_2O_2 (10 mM), partiendo de un $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 521 \text{ mg/L}$ y obteniendo un $\text{DQO}_{\text{final}}$ de 203.4 mg/L después de 210 min de reacción reduciendo un 60.95% la concentración de MO presente en las VB. Cabe mencionar que adicionando 3 mM de H_2O_2 y tomando la muestra en el punto inmediato de contacto con el fotocatalizador, después de 210 min del experimento se llegó a 188.3 mg/L cumpliendo, con el límite estipulado en la Ley Federal de Derechos (2016) de 200mg/L como límite máximo permisible para descarga a cuerpos de agua.

En la figura 15 también se muestra el resultado de la diferencia de medias que se obtuvo en la prueba LSD, observando una diferencia significativa en la adición de H_2O_2 , en las diferentes dosis, permitiendo descartar la adición de 20 mM, ya que sin el efecto de evaporación, la MO aumenta por la cantidad en exceso del H_2O_2 . Permitiendo ver que la mayor degradación de MO presente se obtiene bajo dosis de 10 mM, disminuyendo en promedio un 56.88%.

VII. CONCLUSIONES

*Las vinazas crudas presentan una alta magnitud de DQO (55000 mg/L) y DBO₅, que no permiten ser tratadas de manera directa por fotólisis solar y tampoco por fotocátalisis solar, incluso una dilución de éstas en un radio de 20, no alcanzó nivel alguno de degradación de materia orgánica (MO) presente en la vinaza cruda por estos procesos de oxidación avanzada, bajo ninguna magnitud de pH utilizada (3.5, 7-8 y 9.5), así como bajo ninguna dosis de peróxido de hidrógeno empleada (10, 20 y 30 mM) en 60 y 120 min de experimentación.

*Las muestras de vinaza tratada biológicamente utilizadas en este estudio de degradación de MO presente en VTB-U. Guadalajara, aplicando sólo el proceso de fotólisis solar, es decir, sin presencia alguna de fotocatalizador, no muestran nivel alguno de degradación de materia orgánica, bajo ninguna magnitud de pH (ácido, neutro o básico) y bajo ninguna dosis de peróxido de hidrógeno empleada (10, 20 o 30 mM), toda vez que no existe variación de la concentración inicial con el tiempo en los altos niveles de radiación solar determinada (800 Watts/m²).

*Las muestras de vinaza tratada biológicamente utilizadas en este estudio de degradación de MO presente, aplicando el proceso de fotocátalisis solar, utilizando un fotocatalizador especializado de TiO₂ (Degussa P-25), han mostrado un alto efecto de la magnitud del pH=3.5, así como una alta dependencia de las dosis de peróxido de hidrógeno utilizadas (10, 20 y 30 mM), toda vez que la degradación de materia orgánica alcanza porcentajes de degradación de hasta 63% en 60 min, de hasta 81% en 120 min y de hasta 87% durante los 180 min de reacción, cumpliendo, para estas últimas condiciones, con la Ley Federal de Derechos (2017), para la descarga en cuerpos de agua.

*La degradación de MO presente en las muestras de VTB- U. Guadalajara por fotocátalisis solar, no muestran nivel alguno de degradación de materia orgánica, bajo ninguna otra magnitud de pH distinta a la región ácida, bajo una amplia gama de

dosis de peróxido de hidrógeno empleadas (10, 20 o 30 mM), incluso bajo altos niveles de radiación solar determinada (800 Watts/m²).

*El análisis de covarianza (ANCOVA) muestra que la diferencia de medias en los tiempos de toma de las muestras son significativas ($p < 0.05$) respecto al Proceso de Oxidación Avanzada (POA), DQO inicial y en el de pH. En el H₂O₂ existe una diferencia significativa en todos los tiempos ($p < 0.05$) excepto en los 45 y 60 min, que podría explicarse por la velocidad de reacción. No hay una diferencia significativa en cuanto a las temperaturas inicial y final de los experimentos y la radiación durante los mismos, debido a que los experimentos se realizaron en similares condiciones ambientales y en el mismo intervalo hora/día.

*En función de los parámetros fisicoquímicos óptimos de degradación durante los primeros 60 min de reacción (pH = 3.5 y la adición de 10 mM de H₂O₂), se obtuvo una gráfica de superficie de respuesta que nos indica, bajo estas condiciones, la concentración final óptima de degradación de materia orgánica por fotocatalisis solar y una radiación solar promedio de 900 Watts/m².

*Las constantes operacionales de la reacción de degradación (K_{op}) obtenidas bajo los óptimos parámetros fisicoquímicos de experimentación; pH (ácido) y dosis de peróxido de hidrógeno (H₂O₂=10 mM), se ajustan, para cualquier tiempo de reacción determinado (60, 120 y/o 180 min) a las reportadas en la bibliografía especializada para la degradación de MO en compuestos químicos recalcitrantes por fotocatalisis solar heterogénea.

Se determinaron las magnitudes óptimas de los parámetros fisicoquímicos (pH y dosis de H₂O₂) involucrados, así como haber determinado el efecto de los mismos en la degradación de VTB de la industria de producción de tequila, que pueden aplicarse in situ en las destiladoras, precisamente antes de la descarga de estas aguas residuales al ambiente. Este estudio demuestra una alta eficiencia de degradación de MO en VTB aplicando los procesos de fotocatalisis solar y UV, además señala la

perspectiva de una correcta aplicación industrial, generando, al menos, una propuesta de desarrollo tecnológico concreto.

El proceso de Fotocatálisis UV es eficaz en el tratamiento de Vinazas de brandy cuando se trabaja con un DQO inicial de 399-500 mg/L.

VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Se recomienda llevar a cabo la experimentación empleando reactores solares y UV en serie para aumentar la superficie de contacto y reducir el tiempo de tratamiento para obtener los resultados esperados.

Se sugiere también el análisis de materia orgánica específica para fenoles como la cromatografía líquida de alta resolución o el procedimiento de 4-aminoantipirina, ya que la DQO es el oxígeno total que un compuesto requiere para oxidarse y el fenol se oxida a otros compuestos antes de la mineralización completa además de otras sustancias recalcitrantes presentes para determinar el porcentaje en que se degradan por el proceso de Fotocatálisis con TiO_2 como agente iniciador.

IX. REFERENCIAS

1. Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A. (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : a short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311-330.
2. Bahnemann, D.W. (1996). *Solare Abwasserreinigung- Mechanismen und Katalysatoren*. Vortrag im Rahmen des Symposiums "Solarenergieforschung in Niedersachsen, Forschungsstand und Perspektiven" der Standwerke Hameln.(Mencionado por Proal, 2011).
3. Baxendale J. H., Wilson J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Transactions of the Faraday Society.*, 53, 344-356.
4. Beltrán F.J., González M., Rivas J. y Marín M. (1884), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 125-136. Bergmann, S. (1992). *Lehrbuch der Experimentalphysik*. 1. Auflage, de Gruyter, Berlin, pp. 473 – 620. (Mencionado por Proal, 2011).
5. Biostil. (1991). "Nuevo Concepto de producción continua de alcohol". Folleto de Alfa Laval.
6. Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domènech X. y Casado J., *Appl. Catal. B* (1998): *Environ.*, 16, 31-42.
7. Campos González, T.; Ríos, M.A; Luna, V.M y Durán de Bazúa, C. (1995). "La caña de azúcar, su entorno ambiental. Parte I. Tratamiento de Vinazas en una planta piloto en México en un reactor de Biodiscos". Informe Técnico de Proyecto VIN-01-95. Pub Facultad de Química, UNAM, 207 p. México, DF.

8. Castro, J. C. (1984). "Fertirrigación con vinazas en el Brasil". Taller regional PNUMA/CEPAL/GEPLACEA. Santiago de Chile.
9. Cedeño C. M. (1995). *Tequila production*. Crit. Rev. Biotechnol. 15, 1–11.
10. Crittenden, J.C., Junbiao, L., Hand, D.W., Perram, D.L. (1997). *Photocatalytic Oxidation of chlorinated hydrocarbons in water*. Wat. Res. Vol. 31, No.3, pp. 429-438.
11. Crittenden, J.C., Zhang, Y., Hand, D.W., Perram, D.L., Marchand, E.G. (1996). *Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts*. Water Environment Research, Vol. 68, No. 3, pp. 270 – 278.
12. Dhamankar, V. S; Zende, N. A y Hapase, D. G. (1993). "A method for colour removal from vinasse". *International Sugar Journal*, No 1131.
13. Dillert, R., Siemon, U., Bahnemann, D. (1998). *Photocatalytic Disinfection of Municipal Wastewater*. Chem. Eng. Technol. Vol. 21, No 4, pp. 356-358.
14. Gottschalk, C., Libra, J.A. and Saupe, A. (2000). *Ozonation of Water and Waste Water. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*. WILEY – VCH Verlag, Weinheim, Germany.
15. González M.C. y Braun A. M. (1996). Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter II. Methanol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 95, 67-72.
16. Gloryna, E. F. (1973). "Estanques de Estabilización de Aguas Residuales". Selección de temas. Ginebra.

17. HACH (2000). Manual de Análisis de Agua; Procedimientos fotométricos, Procedimientos de titulación y Procedimientos microbiológicos. Hach Company, Colorado, USA, 220p.
18. Hering, E., Martin, R., Stohrer, M. (1989). *Physik fuer Ingenieure*. 3. Auflage, VDI-Verlag, Duesseldorf, pp., 382-401, 654-674, 693-694.
19. Irigoyen, J. R. (2014). "Determinación de las eficiencias comparativas de un copolímero sintético y de Dióxido de Titanio en la degradación de compuestos organoclorados en soluciones acuosas por Fotocatálisis Solar". Tesis (Maestro en Ciencias en Gestión Ambiental). Durango, Dgo. México, CIIDIR, Durango IPN. 152 págs.
20. Ku, Y., Jung, I.-L. (2001). *Photocatalytic Reduction of Cr (VI) in Aqueous Solutions by UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide*. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 1, pp.135-142.
21. Legrini O., Oliveros E. y Braun A.M., (1993), Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews.*, 93 (2), 671-698.
22. Leyva E., Moctezuma E., Hernández J. C., y Monreal E. (1998). Degradación fotocatalítica de Fenol y 2-Clorofenol sobre varios catalizadores. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 42, 117-121.
23. Ley de Aguas Nacionales. Diario Oficial de la Federación. México, 24 de marzo de 2016.
24. Ley Federal de Derechos. Diario Oficial de la Federación. México, 17 de diciembre de 2016.
25. Lindner, M., (1997). *Optimierung der Photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkoerper – und Oberflaechenstruktur des Photokatalysators*.

- Genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften. Universitatet Hannover (Citado por Proal, 2011).
26. Lindner, M., Bahnemann, D.W., Hirthe, B., Griebler, W.-D. (1995). *Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders As Highly Active Photocatalysts*. Sol. Eng., 95, 9, 399 – 408. (Citado por Proal, 2011).
27. Makogon O., Fliount R., y Asmus K.-D., J. Adv. Oxid. Technol., 3, 11-21 (1998).
28. Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernak W. (2009). Decontamination and disinfection of wáter by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *ELSEVIER*, 147, 1-59. Doi: 10.1016/cattod.2009.06018
29. MINAZ. 1995. "Tratamiento de los desechos de las fábricas de producción de alcohol a partir de mieles de caña de azúcar mediante la recuperación de levadura *Saccharomyces* y la producción de biogás". Ciudad de la Habana.
30. Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental. (2015). Fiscalización ambiental en aguas residuales. Lima, Peru. Recuperado el día 13 de enero de 2016 de: https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827.
31. Pande, H. P. y Sinha, B. K. (1997). "Uso de los desechos de la destilería como fertilizantes". *International Sugar Journal*, Volume XCIX, No 1180.
32. Paneque, V. M.; Martínez, M.; Pérez, M. y Castellanos, M. (1995). "Utilización económica de los residuales azucareros en el fertirriego como vía eficiente para la descontaminación ambiental". X Forum de Ciencia y Técnica. INCA. La Habana. Cuba.

33. Pantoja, J. C. (2015). "Estudio de la degradación de materia orgánica en aguas residuales municipales mediante el uso de Dióxido de Titanio (TiO_2) como fotocatalizador". Tesis (Doctor en Ciencias en Biotecnología). Durango, Dgo. México, CIIDIR, Durango IPN. 136 págs.
34. Pérez, R. R. (1995). "Retroajuste del sistema de enfriamiento de los mostos en una columna de aguardiente". Trabajo de Diploma. Facultad Química Farmacia. UCLV. Curso 1994 -1995.
35. Pompa Osorio, R.; Camacho, A.; Luna, V.M. y Durán de Bazúa, C. (1993). "Depuración de vinazas diluidas a tres diferentes temperaturas en un reactor de biodiscos". Informe Técnico de Proyecto, VIN-02-93. Pub Facultad de Química, UNAM, 91 pags. México, DF.
36. Proal J. (2011). Informe de Estancia Posdoctoral en el CIDTA de la Universidad de Salamanca, España.
37. Rivas F.R., Beltrán F.J., Frades J. y Buxeda P. (2001). Wat. Res., 35, 387-396.
38. Rubiano C.M., Laguna W. A., Zapata C.E., Marin J. M. (2005). "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso Gestión y Ambiente", vol. 8, núm. 1, pp. 105-121. Gestión y Ambiente. Universidad Nacional de Colombia Medellín, Colombia.
39. Saenz, R. (1985). "Lagunas de estabilización y otros sistemas simplificados para el tratamiento de aguas residuales". Manual DTIAPA, Nro 14. CEPIS, OMS, OPS. República Peruana.

40. Santiesteban, C. M. (1990). "Concentración de mostos de destilería en Cuba". ICIDCA, No 1.
41. Santiesteban, C. M. y Namer, I. D. (1988). "Evaluación técnico- económica preliminar de la sustitución de miel final de caña en la producción de levadura torula". Informe Técnico. ICIDCA.
42. SAS (SAS 9.1.3 2002-2005). Cary, NC: SAS Institute Inc.
43. Schroeder, H., (1999). *Entwicklung eines Reaktors fuer die solare photokatalytische Wasserbehandlung*. Genehmigte Dissertation. Technische Universitaet Clausthal.
44. Sedlak D.L. y Andren A.W. (1991) *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777-782.
45. Shephard G.S., Stockenström, S., de Villiers, D., Engelbrecht, W.J., Gabriël, F.S. (2002). *Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst*. *Water Research* Vol. 36, pp. 140-146.
46. Shukla, G. L. (1995). "Control de la contaminación de la Industria azucarera: tratamiento y distribución de los efluentes del ingenio y la destilería". *International Sugar Journal*, Volume XCIX, No 1180.
47. Silerio, F. J. (2016). "Determinación de la eficiencia de degradación de DQO de fenol en solución acuosa por Fotocatálisis solar heterogénea utilizando TiO₂ soportado sobre cuarzo y calcita". Tesis (Maestría en Ciencias en Gestión Ambiental). Durango, Dgo. México, CIIDIR, Durango IPN. 110 págs.
48. Stintzing, A. (2003). *Solar photocatalytic treatment of textile wastewater at a pilot plant in Menzel Temime/Tunisia*. Thesis. Institut für Thermische

Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal. Clausthal, Germany. (Mencionado por Irigoyen, J. R, (2014)).

49. Suri, R.P.S., Liu, J., Hand, D.W., Crittenden, D.L., Mullins, M.E. (1993). *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water*. Water Environ. Res., Vol. 65, No. 5, pp. 665-673.
50. Tecnicaña. (2009), Memorias Seminario Internacional de Fertilización y Nutrición de la Caña de Azúcar. Pp 72-77.
51. Valdés, E. (1979). "Tratamiento de residuales de la Industria azucarera y sus derivados". Seminario Internacional de los Derivados de la caña de Azúcar. La Habana, Cuba.
52. Zamudio, P. A.; Luna, V. M. y Durán de Bazúa, C. (1993). "Estudio de prefactibilidad de un sistema aerobio (biodiscos) de tratamiento de vinazas de alcohol de caña". Informe Técnico de trabajo, VIN-01-93. Pub Facultad de Química, UNAM, 94 pags. México, D.F.

IX. ANEXOS

ANEXO 1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Obs	POA	pH	H2O2	vI	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	Temp1	Temp2	Rad1
1	1	1	1	1300	1374	1376	1368	1365	1328	1448	1504	26	27	911
2	1	1	1	1300	1710	1678	1732	1283	1866	2102	1926	23	26	805
3	1	1	2	1157	1578	1510	1498	1171	1508	1512	1536	18	19	726
4	1	1	2	1245	1589	1518	1489	1214	1488	1210	1526	26	27	834
5	1	1	3	1318	1408	1398	1453	1425	1401	1470	1502	25	26	866
6	1	1	3	1345	1425	1422	1533	1487	1470	1520	1608	25	25	840
7	1	2	1	1358	1330	1326	1331	1326	1488	1638	1721	26	26	913
8	1	2	1	1355	1328	1322	1328	1324	1486	1642	1736	26	26	756
9	1	2	2	1378	1698	1606	1506	1359	1405	1458	2004	25	26	850
10	1	2	2	1366	1701	1587	1491	1352	1393	1449	1990	23	24	800
11	1	2	3	1390	1790	1492	1304	1058	1246	1330	1528	23	24	887
12	1	2	3	1385	1540	1272	1460	1294	1480	1702	2124	26	28	862
13	1	3	1	1322	1388	1320	1302	1411	1428	1569	1612	24	24	907
14	1	3	1	1356	1396	1296	1214	1334	1387	1482	1569	25	25	815
15	1	3	2	1352	1427	1399	1322	1255	1285	1353	1430	25	26	858
16	1	3	2	1340	1431	1360	1303	1267	1279	1320	1477	25	25	826
17	1	3	3	1423	1518	1526	1520	1361	1426	1584	1750	20	23	804
18	1	3	3	1430	1512	1524	1518	1366	1432	1568	1748	25	25	868
19	2	1	1	1187	1020	944	849	787	816	717	568	25	26	878
20	2	1	1	1185	1018	941	836	760	700	662	564	24	26	839
21	2	1	2	1208	1030	1140	990	870	761	659	476	26	28	890
22	2	1	2	1135	955	1043	899	773	650	569	382	24	26	871
23	2	1	3	1111	945	1116	987	884	782	656	434	25	26	880
24	2	1	3	1125	970	1204	1060	939	842	720	582	24	26	838
25	2	2	1	1232	1250	1284	1341	1371	1460	1644	1887	24	24	922
26	2	2	1	1200	1226	1253	1298	1357	1492	1657	1945	24	25	896
27	2	2	2	1148	1165	1124	1107	1123	1226	1324	1489	25	26	905
28	2	2	2	1128	1152	1170	1245	1249	1325	1509	1600	27	29	901
29	2	2	3	1048	1273	1179	1176	1153	1156	1283	1425	26	27	893
30	2	2	3	1075	1271	1168	1167	1167	1238	1418	1570	24	27	889
31	2	3	1	974	1034	1042	1061	1096	1154	1277	1397	25	25	867
32	2	3	1	976	1030	1013	1046	1077	1136	1260	1376	27	26	849
33	2	3	2	968	1125	1080	1076	1116	1195	1349	1519	24	25	885
34	2	3	2	942	1075	1003	1042	1047	1102	1185	1311	25	26	864
35	2	3	3	976	1144	1062	1086	1074	1133	1221	1323	25	27	871
36	2	3	3	991	1097	968	999	1042	1091	1210	1286	23	22	875

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2

pH 3 1 2 3

H2O2 3 1 2 3

Número de observaciones 36

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	1787275.167	198586.130	19.84	<.0001
Error	26	260181.583	10006.984		
Total correcto	35	2047456.750			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y1 Media
0.872925 7.674822 100.0349 1303.417

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1505938.028	1505938.028	150.49	<.0001
pH	2	147612.167	73806.083	7.38	0.0029
H2O2	2	36091.500	18045.750	1.80	0.1848
vI	1	11203.943	11203.943	1.12	0.2997
Temp1	1	63720.261	63720.261	6.37	0.0181
Temp2	1	15777.175	15777.175	1.58	0.2204
Rad1	1	6932.094	6932.094	0.69	0.4128

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	404527.6010	404527.6010	40.42	<.0001
pH	2	173638.1128	86819.0564	8.68	0.0013
H2O2	2	7137.2545	3568.6272	0.36	0.7034
vI	1	16546.1327	16546.1327	1.65	0.2098
Temp1	1	62668.2773	62668.2773	6.26	0.0190
Temp2	1	16547.0851	16547.0851	1.65	0.2098
Rad1	1	6932.0938	6932.0938	0.69	0.4128

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	1205914.536	133990.504	12.52	<.0001
Error	26	278172.464	10698.941		
Total correcto	35	1484087.000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y2 Media
0.812563	8.154173	103.4357	1268.500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1067089.000	1067089.000	99.74	<.0001
pH	2	59582.167	29791.083	2.78	0.0802
H2O2	2	24611.167	12305.583	1.15	0.3322
vI	1	2002.467	2002.467	0.19	0.6689
Temp1	1	44109.112	44109.112	4.12	0.0527
Temp2	1	7567.139	7567.139	0.71	0.4080
Rad1	1	953.485	953.485	0.09	0.7677

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	171197.9430	171197.9430	16.00	0.0005
pH	2	38595.2312	19297.6156	1.80	0.1847
H2O2	2	11379.3302	5689.6651	0.53	0.5938
vI	1	1011.3331	1011.3331	0.09	0.7609
Temp1	1	33551.6407	33551.6407	3.14	0.0883
Temp2	1	7758.8060	7758.8060	0.73	0.4022
Rad1	1	953.4850	953.4850	0.09	0.7677

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	1283795.841	142643.982	8.16	<.0001
Error	26	454724.909	17489.420		
Total correcto	35	1738520.750			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y3 Media
0.738441	10.59464	132.2476	1248.250

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1140268.028	1140268.028	65.20	<.0001
pH	2	76829.167	38414.583	2.20	0.1314
H2O2	2	12942.167	6471.083	0.37	0.6943
vI	1	14827.484	14827.484	0.85	0.3656
Temp1	1	20209.433	20209.433	1.16	0.2923
Temp2	1	16706.249	16706.249	0.96	0.3374
Rad1	1	2013.314	2013.314	0.12	0.7371

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	335010.7643	335010.7643	19.16	0.0002
pH	2	92705.2370	46352.6185	2.65	0.0896
H2O2	2	3486.3628	1743.1814	0.10	0.9055
vI	1	20045.3870	20045.3870	1.15	0.2942
Temp1	1	35660.3820	35660.3820	2.04	0.1652
Temp2	1	17119.4983	17119.4983	0.98	0.3316
Rad1	1	2013.3141	2013.3141	0.12	0.7371

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	889631.892	98847.988	5.30	0.0004
Error	26	484550.858	18636.571		
Total correcto	35	1374182.750			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y4 Media
0.647390	11.55364	136.5158	1181.583

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	631230.2500	631230.2500	33.87	<.0001
pH	2	206020.5000	103010.2500	5.53	0.0100
H2O2	2	20756.1667	10378.0833	0.56	0.5797

vI	1	5720.7292	5720.7292	0.31	0.5843
Temp1	1	3759.5458	3759.5458	0.20	0.6571
Temp2	1	1982.4746	1982.4746	0.11	0.7469
Rad1	1	20162.2259	20162.2259	1.08	0.3079

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	207038.6614	207038.6614	11.11	0.0026
pH	2	157507.0759	78753.5380	4.23	0.0258
H2O2	2	15566.6521	7783.3260	0.42	0.6629
vI	1	10617.0014	10617.0014	0.57	0.4572
Temp1	1	758.8880	758.8880	0.04	0.8416
Temp2	1	1535.0088	1535.0088	0.08	0.7764
Rad1	1	20162.2259	20162.2259	1.08	0.3079

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	1788157.878	198684.209	6.48	<.0001
Error	26	797477.094	30672.196		
Total correcto	35	2585634.972			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y5 Media
0.691574	13.99368	175.1348	1251.528

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1187010.250	1187010.250	38.70	<.0001
pH	2	322822.056	161411.028	5.26	0.0121
H2O2	2	65547.556	32773.778	1.07	0.3581
vI	1	157783.921	157783.921	5.14	0.0319
Temp1	1	26339.461	26339.461	0.86	0.3626
Temp2	1	19586.837	19586.837	0.64	0.4315
Rad1	1	9067.798	9067.798	0.30	0.5913

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	668100.9189	668100.9189	21.78	<.0001
pH	2	424296.0863	212148.0432	6.92	0.0039
H2O2	2	131854.0629	65927.0315	2.15	0.1368

vI	1	173244.7970	173244.7970	5.65	0.0251
Temp1	1	49043.8819	49043.8819	1.60	0.2173
Temp2	1	20569.0204	20569.0204	0.67	0.4203
Rad1	1	9067.7983	9067.7983	0.30	0.5913

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	2975230.358	330581.151	6.71	<.0001
Error	26	1280569.947	49252.690		
Total correcto	35	4255800.306			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y6 Media
0.699100	16.75747	221.9295	1324.361

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1375538.028	1375538.028	27.93	<.0001
pH	2	993087.389	496543.694	10.08	0.0006
H2O2	2	207380.056	103690.028	2.11	0.1421
vI	1	229354.085	229354.085	4.66	0.0403
Temp1	1	57615.323	57615.323	1.17	0.2894
Temp2	1	79994.011	79994.011	1.62	0.2138
Rad1	1	32261.467	32261.467	0.66	0.4257

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	945727.149	945727.149	19.20	0.0002
pH	2	1148317.978	574158.989	11.66	0.0002
H2O2	2	377720.303	188860.152	3.83	0.0347
vI	1	287482.308	287482.308	5.84	0.0230
Temp1	1	160810.554	160810.554	3.27	0.0824
Temp2	1	83727.269	83727.269	1.70	0.2037
Rad1	1	32261.467	32261.467	0.66	0.4257

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	5854028.130	650447.570	9.28	<.0001
Error	26	1822402.842	70092.417		
Total correcto	35	7676430.972			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y7 Media
0.762598	18.53377	264.7497	1428.472

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	2329184.694	2329184.694	33.23	<.0001
pH	2	3001551.722	1500775.861	21.41	<.0001
H2O2	2	55818.056	27909.028	0.40	0.6756
vI	1	347134.388	347134.388	4.95	0.0349
Temp1	1	49416.398	49416.398	0.71	0.4088
Temp2	1	39695.837	39695.837	0.57	0.4585
Rad1	1	31227.035	31227.035	0.45	0.5104

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1414580.127	1414580.127	20.18	0.0001
pH	2	3138670.708	1569335.354	22.39	<.0001
H2O2	2	161454.584	80727.292	1.15	0.3317
vI	1	391734.574	391734.574	5.59	0.0258
Temp1	1	103924.690	103924.690	1.48	0.2343
Temp2	1	42317.666	42317.666	0.60	0.4442
Rad1	1	31227.035	31227.035	0.45	0.5104

ANEXO 2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Obs	pH	H2O2	vI	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	Temp1	Temp2	Rad1
1	1	1	1300	1374	1376	1368	1365	1328	1448	1504	26	27	911
2	1	1	1300	1710	1678	1732	1283	1866	2102	1926	23	26	805
3	1	2	1157	1578	1510	1498	1171	1508	1512	1536	18	19	726
4	1	2	1245	1589	1518	1489	1214	1488	1210	1526	26	27	834
5	1	3	1318	1408	1398	1453	1425	1401	1470	1502	25	26	866
6	1	3	1345	1425	1422	1533	1487	1470	1520	1608	25	25	840
7	2	1	1358	1330	1326	1331	1326	1488	1638	1721	26	26	913
8	2	1	1355	1328	1322	1328	1324	1486	1642	1736	26	26	756
9	2	2	1378	1698	1606	1506	1359	1405	1458	2004	25	26	850
10	2	2	1366	1701	1587	1491	1352	1393	1449	1990	23	24	800
11	2	3	1390	1790	1492	1304	1058	1246	1330	1528	23	24	887
12	2	3	1385	1540	1272	1460	1294	1480	1702	2124	26	28	862
13	3	1	1322	1388	1320	1302	1411	1428	1569	1612	24	24	907
14	3	1	1356	1396	1296	1214	1334	1387	1482	1569	25	25	815
15	3	2	1352	1427	1399	1322	1255	1285	1353	1430	25	26	858
16	3	2	1340	1431	1360	1303	1267	1279	1320	1477	25	25	826
17	3	3	1423	1518	1526	1520	1361	1426	1584	1750	20	23	804
18	3	3	1430	1512	1524	1518	1366	1432	1568	1748	25	25	868

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
pH	3	1 2 3
H2O2	3	1 2 3

Número de observaciones 18

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	210869.6093	26358.7012	1.77	0.2054
Error	9	133771.3352	14863.4817		

Total correcto 17 344640.9444

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y1 Media
0.611853 8.084905 121.9159 1507.944

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	42932.11111	21466.05556	1.44	0.2858
H2O2	2	72480.77778	36240.38889	2.44	0.1425
vI	1	2378.35526	2378.35526	0.16	0.6985
Temp1	1	70464.80213	70464.80213	4.74	0.0574
Temp2	1	16917.70386	16917.70386	1.14	0.3138
Rad1	1	5695.85912	5695.85912	0.38	0.5512

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	51717.87546	25858.93773	1.74	0.2297
H2O2	2	53678.63647	26839.31823	1.81	0.2191
vI	1	9142.31701	9142.31701	0.62	0.4530
Temp1	1	65614.07409	65614.07409	4.41	0.0650
Temp2	1	16276.91318	16276.91318	1.10	0.3226
Rad1	1	5695.85912	5695.85912	0.38	0.5512

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	177454.7950	22181.8494	3.27	0.0483
Error	9	61031.2050	6781.2450		
Total correcto	17	238486.0000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y2 Media
0.744089 5.715987 82.34832 1440.667

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	19341.00000	9670.50000	1.43	0.2897
H2O2	2	36545.33333	18272.66667	2.69	0.1210

vI	1	30256.48840	30256.48840	4.46	0.0638
Temp1	1	90058.53781	90058.53781	13.28	0.0054
Temp2	1	727.64826	727.64826	0.11	0.7507
Rad1	1	525.78721	525.78721	0.08	0.7870

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	70859.09797	35429.54898	5.22	0.0312
H2O2	2	75695.33370	37847.66685	5.58	0.0265
vI	1	64615.20744	64615.20744	9.53	0.0130
Temp1	1	30010.78774	30010.78774	4.43	0.0647
Temp2	1	687.79104	687.79104	0.10	0.7574
Rad1	1	525.78721	525.78721	0.08	0.7870

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	184711.6363	23088.9545	2.52	0.0953
Error	9	82477.4748	9164.1639		
Total correcto	17	267189.1111			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y3 Media
0.691314	6.712112	95.72964	1426.222

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	71318.11111	35659.05556	3.89	0.0606
H2O2	2	22598.11111	11299.05556	1.23	0.3363
vI	1	23283.96705	23283.96705	2.54	0.1454
Temp1	1	46828.40273	46828.40273	5.11	0.0501
Temp2	1	15728.83629	15728.83629	1.72	0.2226
Rad1	1	4954.20805	4954.20805	0.54	0.4809

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	53982.41362	26991.20681	2.95	0.1037
H2O2	2	10800.40888	5400.20444	0.59	0.5748
vI	1	24889.26995	24889.26995	2.72	0.1338
Temp1	1	36953.81327	36953.81327	4.03	0.0756
Temp2	1	16283.61628	16283.61628	1.78	0.2153

Rad1	1	4954.20805	4954.20805	0.54	0.4809
------	---	------------	------------	------	--------

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	71727.0292	8965.8786	0.85	0.5834
Error	9	94594.9708	10510.5523		
Total correcto	17	166322.0000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y4 Media
0.431254	7.802206	102.5210	1314.000

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	7510.33333	3755.16667	0.36	0.7091
H2O2	2	17914.33333	8957.16667	0.85	0.4582
vI	1	32238.23314	32238.23314	3.07	0.1138
Temp1	1	1630.06930	1630.06930	0.16	0.7029
Temp2	1	11389.04772	11389.04772	1.08	0.3251
Rad1	1	1045.01235	1045.01235	0.10	0.7597

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	39130.76238	19565.38119	1.86	0.2106
H2O2	2	10488.98964	5244.49482	0.50	0.6230
vI	1	29325.35045	29325.35045	2.79	0.1292
Temp1	1	13722.43579	13722.43579	1.31	0.2827
Temp2	1	11157.26520	11157.26520	1.06	0.3298
Rad1	1	1045.01235	1045.01235	0.10	0.7597

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	176699.8051	22087.4756	1.58	0.2555

Error	9	126063.9726	14007.1081
Total correcto	17	302763.7778	

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y5 Media
0.583623	8.258371	118.3516	1433.111

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	59114.77778	29557.38889	2.11	0.1772
H2O2	2	37712.11111	18856.05556	1.35	0.3080
vI	1	344.24772	344.24772	0.02	0.8789
Temp1	1	24556.38575	24556.38575	1.75	0.2181
Temp2	1	28084.80952	28084.80952	2.01	0.1904
Rad1	1	26887.47327	26887.47327	1.92	0.1993

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	7797.96058	3898.98029	0.28	0.7633
H2O2	2	57078.68984	28539.34492	2.04	0.1863
vI	1	50.58677	50.58677	0.00	0.9534
Temp1	1	30803.74181	30803.74181	2.20	0.1722
Temp2	1	29845.08471	29845.08471	2.13	0.1784
Rad1	1	26887.47327	26887.47327	1.92	0.1993

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	400740.1270	50092.5159	1.99	0.1632
Error	9	226882.3730	25209.1526		
Total correcto	17	627622.5000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y6 Media
0.638505	10.44680	158.7739	1519.833

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	14916.3333	7458.1667	0.30	0.7509

H2O2	2	208526.3333	104263.1667	4.14	0.0532
vI	1	2039.3361	2039.3361	0.08	0.7825
Temp1	1	86458.7631	86458.7631	3.43	0.0971
Temp2	1	58841.3779	58841.3779	2.33	0.1609
Rad1	1	29957.9833	29957.9833	1.19	0.3040

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	5658.9391	2829.4695	0.11	0.8951
H2O2	2	255858.1294	127929.0647	5.07	0.0334
vI	1	2911.2928	2911.2928	0.12	0.7418
Temp1	1	91505.5544	91505.5544	3.63	0.0891
Temp2	1	61503.0325	61503.0325	2.44	0.1527
Rad1	1	29957.9833	29957.9833	1.19	0.3040

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	441080.3441	55135.0430	1.72	0.2170
Error	9	287898.1559	31988.6840		
Total correcto	17	728978.5000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y7 Media
0.605066	10.62814	178.8538	1682.833

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	253030.3333	126515.1667	3.95	0.0585
H2O2	2	7561.0000	3780.5000	0.12	0.8899
vI	1	39460.3606	39460.3606	1.23	0.2955
Temp1	1	44228.9239	44228.9239	1.38	0.2698
Temp2	1	74433.7177	74433.7177	2.33	0.1615
Rad1	1	22366.0086	22366.0086	0.70	0.4247

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	150677.1753	75338.5877	2.36	0.1504
H2O2	2	6701.6882	3350.8441	0.10	0.9016
vI	1	15995.1705	15995.1705	0.50	0.4974
Temp1	1	86046.4977	86046.4977	2.69	0.1354

Temp2	1	76995.6620	76995.6620	2.41	0.1552
Rad1	1	22366.0086	22366.0086	0.70	0.4247

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Nivel de		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1514.00000	131.828677	1483.66667	111.688257	1512.16667	121.476610
2	6	1564.50000	199.412888	1434.16667	146.156651	1403.33333	91.881808
3	6	1445.33333	56.546146	1404.16667	99.964827	1363.16667	126.393697

Nivel de		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1324.16667	122.996612	1510.16667	186.455804	1543.66667	296.381961
2	6	1285.50000	113.820473	1416.33333	93.519338	1536.50000	145.109269
3	6	1332.33333	60.655310	1372.83333	72.236879	1479.33333	116.800114

Nivel de		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1600.33333	164.153180	1277.50000	67.5062960	23.8333333	3.06050105
2	6	1850.50000	224.370898	1372.00000	14.4913767	24.8333333	1.47196014
3	6	1597.66667	133.794868	1370.50000	45.0144421	24.0000000	2.00000000

Nivel de		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	25.0000000	3.03315018	830.333333	62.3110477
2	6	25.6666667	1.50554531	844.666667	57.7015309
3	6	24.6666667	1.03279556	846.333333	38.6609191

Nivel de		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1421.00000	144.481141	1386.33333	145.268946	1379.16667	180.437709

Nivel de		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1340.50000	43.362426	1497.16667	190.675029	1646.83333	236.660446

Nivel de		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1678.00000	150.485880	1331.83333	28.0315299	25.0000000	1.26491106

Nivel de		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	25.6666667	1.03279556	851.166667	67.8481147

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Nivel de H2O2		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1570.66667	121.439148	1496.66667	98.957904	1434.83333	95.136569
3	6	1532.16667	137.148703	1439.00000	97.428948	1464.66667	85.495419

Nivel de H2O2		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1269.66667	74.585968	1393.00000	97.009278	1383.66667	110.830802
3	6	1331.83333	149.124668	1409.16667	85.103271	1529.00000	124.609791

Nivel de H2O2		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1660.50000	263.421905	1306.33333	87.1519745	23.6666667	2.94392029
3	6	1710.00000	228.574714	1381.83333	43.6413413	24.0000000	2.19089023

Nivel de H2O2		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
	N	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	24.5000000	2.88097206	815.666667	48.3721683
3	6	25.1666667	1.72240142	854.500000	28.9395923

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	14863.48
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	159.23

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1564.50	6	2
A	1514.00	6	1
A	1445.33	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	6781.245
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	107.55

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1483.67	6	1
A			
A	1434.17	6	2
A			
A	1404.17	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	9164.164
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	125.03

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1512.17	6	1
A			

B	A	1403.33	6	2
B				
B		1363.17	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	10510.55
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	133.9

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1332.33	6	3
A			
A	1324.17	6	1
A			
A	1285.50	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	14007.11
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	154.57

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
----------------	-------	---	--------

A	1510.17	6	1
A			
A	1416.33	6	2
A			
A	1372.83	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	25209.15
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	207.37

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1543.67	6	1
A			
A	1536.50	6	2
A			
A	1479.33	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	31988.68
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	233.59

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1850.5	6	2
B	1600.3	6	1
B	1597.7	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	14863.48
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	159.23

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1570.67	6	2
A	1532.17	6	3
A	1421.00	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	6781.245
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	107.55

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1496.67	6	2
A			
B A	1439.00	6	3
B			
B	1386.33	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	9164.164
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	125.03

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1464.67	6	3
A			
A	1434.83	6	2
A			
A	1379.17	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	10510.55
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	133.9

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1340.50	6	1
A			
A	1331.83	6	3
A			
A	1269.67	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	14007.11
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	154.57

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1497.17	6	1
A			
A	1409.17	6	3
A			
A	1393.00	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	25209.15
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	207.37

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1646.83	6	1
A			
B A	1529.00	6	3
B			
B	1383.67	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	31988.68
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	233.59

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1710.0	6	3
A			
A	1678.0	6	1
A			
A	1660.5	6	2

ANEXO 3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Obs	pH	H2O2	vI	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	Temp1	Temp2	Rad1
1	1	1	1187	1020	944	849	787	816	717	568	25	26	878
2	1	1	1185	1018	941	836	760	700	662	564	24	26	839
3	1	2	1208	1030	1140	990	870	761	659	476	26	28	890
4	1	2	1135	955	1043	899	773	650	569	382	24	26	871
5	1	3	1111	945	1116	987	884	782	656	434	25	26	880
6	1	3	1125	970	1204	1060	939	842	720	582	24	26	838
7	2	1	1232	1250	1284	1341	1371	1460	1644	1887	24	24	922
8	2	1	1200	1226	1253	1298	1357	1492	1657	1945	24	25	896
9	2	2	1148	1165	1124	1107	1123	1226	1324	1489	25	26	905
10	2	2	1128	1152	1170	1245	1249	1325	1509	1600	27	29	901
11	2	3	1048	1273	1179	1176	1153	1156	1283	1425	26	27	893
12	2	3	1075	1271	1168	1167	1167	1238	1418	1570	24	27	889
13	3	1	974	1034	1042	1061	1096	1154	1277	1397	25	25	867
14	3	1	976	1030	1013	1046	1077	1136	1260	1376	27	26	849
15	3	2	968	1125	1080	1076	1116	1195	1349	1519	24	25	885
16	3	2	942	1075	1003	1042	1047	1102	1185	1311	25	26	864
17	3	3	976	1144	1062	1086	1074	1133	1221	1323	25	27	871
18	3	3	991	1097	968	999	1042	1091	1210	1286	23	22	875

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
pH	3	1 2 3
H2O2	3	1 2 3

Número de observaciones 18

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	179719.0213	22464.8777	11.78	0.0006
Error	9	17158.7565	1906.5285		

Total correcto 17 196877.7778

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y1 Media
0.912846 3.973451 43.66381 1098.889

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	165050.7778	82525.3889	43.29	<.0001
H2O2	2	3325.7778	1662.8889	0.87	0.4506
vI	1	2595.7170	2595.7170	1.36	0.2733
Temp1	1	1064.5920	1064.5920	0.56	0.4740
Temp2	1	4956.7573	4956.7573	2.60	0.1413
Rad1	1	2725.3994	2725.3994	1.43	0.2624

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	44611.31881	22305.65941	11.70	0.0031
H2O2	2	6363.03461	3181.51731	1.67	0.2419
vI	1	297.58099	297.58099	0.16	0.7020
Temp1	1	7458.60989	7458.60989	3.91	0.0793
Temp2	1	6847.22150	6847.22150	3.59	0.0906
Rad1	1	2725.39943	2725.39943	1.43	0.2624

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

4

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	107656.7856	13457.0982	1.71	0.2204
Error	9	70855.2144	7872.8016		
Total correcto	17	178512.0000			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y2 Media
0.603079 8.093233 88.72881 1096.333

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	94033.33333	47016.66667	5.97	0.0224

H2O2	2	4114.33333	2057.16667	0.26	0.7757
vI	1	8113.80938	8113.80938	1.03	0.3365
Temp1	1	905.81452	905.81452	0.12	0.7422
Temp2	1	241.28259	241.28259	0.03	0.8649
Rad1	1	248.21244	248.21244	0.03	0.8630

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	18270.58481	9135.29240	1.16	0.3562
H2O2	2	10008.51314	5004.25657	0.64	0.5518
vI	1	5776.96721	5776.96721	0.73	0.4139
Temp1	1	10.07360	10.07360	0.00	0.9722
Temp2	1	380.91848	380.91848	0.05	0.8308
Rad1	1	248.21244	248.21244	0.03	0.8630

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	263543.3121	32942.9140	4.39	0.0203
Error	9	67520.2990	7502.2554		
Total correcto	17	331063.6111			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y3 Media
0.796050	8.092811	86.61556	1070.278

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	247648.1111	123824.0556	16.50	0.0010
H2O2	2	1143.1111	571.5556	0.08	0.9272
vI	1	11509.3622	11509.3622	1.53	0.2468
Temp1	1	2620.6408	2620.6408	0.35	0.5690
Temp2	1	491.5925	491.5925	0.07	0.8037
Rad1	1	130.4944	130.4944	0.02	0.8980

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	85491.56545	42745.78272	5.70	0.0252
H2O2	2	9520.27685	4760.13843	0.63	0.5524
vI	1	9910.05134	9910.05134	1.32	0.2800
Temp1	1	165.62195	165.62195	0.02	0.8852

Temp2	1	603.51317	603.51317	0.08	0.7831
Rad1	1	130.49437	130.49437	0.02	0.8980

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	513097.6840	64137.2105	9.09	0.0016
Error	9	63532.8160	7059.2018		
Total correcto	17	576630.5000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y4 Media
0.889821	8.008171	84.01906	1049.167

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	488966.3333	244483.1667	34.63	<.0001
H2O2	2	6399.0000	3199.5000	0.45	0.6493
vI	1	16997.3526	16997.3526	2.41	0.1551
Temp1	1	471.5399	471.5399	0.07	0.8019
Temp2	1	6.5698	6.5698	0.00	0.9763
Rad1	1	256.8883	256.8883	0.04	0.8529

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	164372.7320	82186.3660	11.64	0.0032
H2O2	2	5805.5206	2902.7603	0.41	0.6747
vI	1	10607.2673	10607.2673	1.50	0.2514
Temp1	1	51.9743	51.9743	0.01	0.9335
Temp2	1	52.0641	52.0641	0.01	0.9334
Rad1	1	256.8883	256.8883	0.04	0.8529

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	1029597.191	128699.649	17.48	0.0001

Error	9	66263.754	7362.639
Total correcto	17	1095860.944	

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y5 Media
0.939533	8.019652	85.80582	1069.944

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	971261.7778	485630.8889	65.96	<.0001
H2O2	2	28641.4444	14320.7222	1.95	0.1986
vI	1	27714.0924	27714.0924	3.76	0.0843
Temp1	1	6.0450	6.0450	0.00	0.9778
Temp2	1	876.7231	876.7231	0.12	0.7380
Rad1	1	1097.1081	1097.1081	0.15	0.7084

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	310281.2666	155140.6333	21.07	0.0004
H2O2	2	7267.2636	3633.6318	0.49	0.6261
vI	1	14539.8665	14539.8665	1.97	0.1935
Temp1	1	1052.1152	1052.1152	0.14	0.7142
Temp2	1	1453.3727	1453.3727	0.20	0.6673
Rad1	1	1097.1081	1097.1081	0.15	0.7084

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	2179471.025	272433.878	33.51	<.0001
Error	9	73168.753	8129.861		
Total correcto	17	2252639.778			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y6 Media
0.967519	7.987123	90.16574	1128.889

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
--------	----	-----------	----------------------	---------	--------

pH	2	2094564.111	1047282.056	128.82	<.0001
H2O2	2	49840.778	24920.389	3.07	0.0965
vI	1	28775.362	28775.362	3.54	0.0926
Temp1	1	1225.227	1225.227	0.15	0.7069
Temp2	1	3833.911	3833.911	0.47	0.5096
Rad1	1	1231.636	1231.636	0.15	0.7062

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	657596.4468	328798.2234	40.44	<.0001
H2O2	2	11815.4979	5907.7490	0.73	0.5098
vI	1	13857.7282	13857.7282	1.70	0.2241
Temp1	1	5901.9282	5901.9282	0.73	0.4163
Temp2	1	4838.0212	4838.0212	0.60	0.4602
Rad1	1	1231.6365	1231.6365	0.15	0.7062

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	4513536.074	564192.009	48.48	<.0001
Error	9	104731.704	11636.856		
Total correcto	17	4618267.778			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y7 Media
0.977322	9.187739	107.8743	1174.111

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	4319675.111	2159837.556	185.60	<.0001
H2O2	2	121885.444	60942.722	5.24	0.0310
vI	1	46041.787	46041.787	3.96	0.0779
Temp1	1	15927.882	15927.882	1.37	0.2721
Temp2	1	9970.757	9970.757	0.86	0.3788
Rad1	1	35.092	35.092	0.00	0.9574

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
pH	2	1416464.650	708232.325	60.86	<.0001
H2O2	2	26354.903	13177.451	1.13	0.3642
vI	1	21329.946	21329.946	1.83	0.2088

Temp1	1	23482.294	23482.294	2.02	0.1892
Temp2	1	9427.344	9427.344	0.81	0.3915
Rad1	1	35.092	35.092	0.00	0.9574

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Nivel de		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	989.66667	37.2379735	1064.66667	107.747235	936.83333	89.2489029
2	6	1222.83333	52.8144551	1196.33333	59.875426	1222.33333	88.1264243
3	6	1084.16667	46.7906686	1028.00000	41.245606	1051.66667	30.8458533

Nivel de		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	835.50000	72.406491	758.50000	72.154695	663.83333	54.886853
2	6	1236.66667	107.192661	1316.16667	135.334278	1472.50000	158.567021
3	6	1075.33333	28.281914	1135.16667	37.392067	1250.33333	58.813831

Nivel de		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev
1	6	501.00000	82.817872	1158.50000	39.7378912	24.6666667	0.81649658
2	6	1652.66667	213.821109	1138.50000	70.6363929	25.0000000	1.26491106
3	6	1368.66667	84.500099	971.16667	16.1792048	24.8333333	1.32916014

Nivel de		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
pH	N	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	26.3333333	0.81649658	866.000000	22.1540064
2	6	26.3333333	1.75119007	901.000000	11.7473401
3	6	25.1666667	1.72240142	868.500000	12.0291313

Nivel de		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1096.33333	110.159279	1079.50000	151.850914	1071.83333	214.316977

Nivel de		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1074.66667	264.481883	1126.33333	323.719426	1202.83333	433.174060

Nivel de		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	6	1289.50000	608.709701	1125.66667	117.912962	24.8333333	1.16904519

Nivel de		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
H2O2	N	Media	Dev std	Media	Dev std

1 6 25.3333333 0.81649658 875.166667 30.6425630

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Nivel de H2O2		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1083.66667	80.626712	1093.33333	63.035440	1059.83333	116.477323
3	6	1116.66667	141.685097	1116.16667	88.585364	1079.16667	80.531774

Nivel de H2O2		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1029.66667	176.603133	1043.16667	273.338923	1099.16667	390.671431
3	6	1043.16667	113.608832	1040.33333	184.215815	1084.66667	316.695227

Nivel de H2O2		-----y7-----		-----vI-----		-----Temp1-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	1129.50000	551.558066	1088.16667	107.261208	25.1666667	1.16904519
3	6	1103.33333	473.848780	1054.33333	61.350360	24.5000000	1.04880885

Nivel de H2O2		-----Temp2-----		-----Rad1-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std
2	6	26.6666667	1.50554531	886.000000	16.1987654
3	6	25.8333333	1.94079022	874.333333	19.6333050

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	1906.528
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	57.027

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	1222.83	6	2

B	1084.17	6	3
C	989.67	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7872.802
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	115.88

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1196.33	6	2
B	1064.67	6	1
B	1028.00	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7502.255
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	113.12

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
----------------	-------	---	--------

A	1222.33	6	2
B	1051.67	6	3
C	936.83	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7059.202
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	109.73

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1236.67	6	2
B	1075.33	6	3
C	835.50	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7362.639
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	112.07

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p
			H
A	1316.17	6	2
B	1135.17	6	3
C	758.50	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	8129.861
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	117.76

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

p	t Agrupamiento	Media	N	H
	A	1472.50	6	2
	B	1250.33	6	3
	C	663.83	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	11636.86
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	140.89

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1652.67	6	2
B	1368.67	6	3
C	501.00	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	1906.528
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	57.027

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1116.67	6	3
A			
A	1096.33	6	1
A			
A	1083.67	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7872.802
Valor crítico de t	2.26216

Diferencia menos significativa 115.88

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1116.17	6	3
A	1093.33	6	2
A	1079.50	6	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7502.255
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	113.12

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1079.17	6	3
A	1071.83	6	1
A	1059.83	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	7059.202

Valor crítico de t 2.26216
 Diferencia menos significativa 109.73

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1074.67	6	1
A	1043.17	6	3
A	1029.67	6	2

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
 Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa 0.05
 Error de grados de libertad 9
 Error de cuadrado medio 7362.639
 Valor crítico de t 2.26216
 Diferencia menos significativa 112.07

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1126.33	6	1
A	1043.17	6	2
A	1040.33	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
 Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa 0.05
 Error de grados de libertad 9

Error de cuadrado medio	8129.861
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	117.76

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1202.83	6	1
A			
B A	1099.17	6	2
B			
B	1084.67	6	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	9
Error de cuadrado medio	11636.86
Valor crítico de t	2.26216
Diferencia menos significativa	140.89

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	1289.50	6	1
B	1129.50	6	2
B			
B	1103.33	6	3

ANEXO 4

Experimento	K_{op} (min^{-1})	σ	pH _f	Tiempo (min)	H ₂ O ₂ mM	Degradación %	τ calculada	τ tabla	Comparación	
s6a	0.015269	0.001258	3.7	60	30	60	-3.1173	2.144787	a	1-2
s1As	0.016657	0.001743	5.5	180	7.5	66.38	-1.4732	2.144787	b	2-3
s4	0.017566	0.002253	7.6	60	10	65.58	-1.7498	2.144787	b	3-4
s6	0.018960	0.001104	3.7	60	30	68.11	-0.5223	2.144787	b	4-5
s1apr	0.019164	0.001296	4.9	120	5	61.65	-1.4507	2.144787	b	5-6
s4a	0.019830	0.002127	7.6	60	10	68.45	-0.4269	2.144787	b	6-7
s1ap	0.020151	0.001345	5.0	120	10	68.10	-3.2296	2.144787	c	7-8
s5	0.021688	0.001204	5.9	60	20	72.15	-8.2606	2.144787	c	8-9
s5a	0.025206	0.001323	4.4	60	20	77.07				

ANEXO 5

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
H202	4	1 2 3 4
ES	2	1 2

Número de observaciones 16

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	77018.9190	15403.7838	5.48	0.0110
Error	10	28117.8095	2811.7810		
Total correcto	15	105136.7285			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y1 Media
0.732560	12.15287	53.02623	436.3269

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	55076.52457	18358.84152	6.53	0.0101
ES	1	20891.08891	20891.08891	7.43	0.0213
DQ01	1	1051.30555	1051.30555	0.37	0.5545

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	36220.74193	12073.58064	4.29	0.0344
ES	1	20891.08891	20891.08891	7.43	0.0213
DQ01	1	1051.30555	1051.30555	0.37	0.5545

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	68948.44771	13789.68954	8.18	0.0026
Error	10	16857.21089	1685.72109		
Total correcto	15	85805.65859			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y2 Media
0.803542	9.776171	41.05753	419.9756

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	40974.48232	13658.16077	8.10	0.0050
ES	1	23767.61806	23767.61806	14.10	0.0038
DQ01	1	4206.34733	4206.34733	2.50	0.1453

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	28346.17010	9448.72337	5.61	0.0162
ES	1	23767.61806	23767.61806	14.10	0.0038
DQ01	1	4206.34733	4206.34733	2.50	0.1453

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	55174.58600	11034.91720	4.85	0.0164
Error	10	22734.22979	2273.42298		
Total correcto	15	77908.81579			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y3 Media
------------	----------	----------	----------

0.708194 11.55677 47.68043 412.5756

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	33454.28602	11151.42867	4.91	0.0239
ES	1	12744.71656	12744.71656	5.61	0.0394
DQ01	1	8975.58343	8975.58343	3.95	0.0750

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	37467.04967	12489.01656	5.49	0.0172
ES	1	12744.71656	12744.71656	5.61	0.0394
DQ01	1	8975.58343	8975.58343	3.95	0.0750

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	101906.5215	20381.3043	6.23	0.0071
Error	10	32724.1379	3272.4138		
Total correcto	15	134630.6594			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y4 Media
0.756934 14.26830 57.20502 400.9238

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	48243.15068	16081.05023	4.91	0.0238
ES	1	51508.57203	51508.57203	15.74	0.0027
DQ01	1	2154.79877	2154.79877	0.66	0.4360

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	50377.51018	16792.50339	5.13	0.0210
ES	1	51508.57203	51508.57203	15.74	0.0027
DQ01	1	2154.79877	2154.79877	0.66	0.4360

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	88724.8390	17744.9678	5.87	0.0087
Error	10	30252.6630	3025.2663		
Total correcto	15	118977.5020			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y5 Media
0.745728	14.13456	55.00242	389.1344

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	46779.95562	15593.31854	5.15	0.0207
ES	1	41009.28756	41009.28756	13.56	0.0042
DQ01	1	935.59584	935.59584	0.31	0.5904

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	47715.41517	15905.13839	5.26	0.0196
ES	1	41009.28756	41009.28756	13.56	0.0042
DQ01	1	935.59584	935.59584	0.31	0.5904

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	107048.3901	21409.6780	4.30	0.0238
Error	10	49755.3660	4975.5366		
Total correcto	15	156803.7561			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y6 Media
0.682690	17.91005	70.53748	393.8431

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	69037.44607	23012.48202	4.63	0.0281
ES	1	35994.62701	35994.62701	7.23	0.0227
DQ01	1	2016.31705	2016.31705	0.41	0.5387

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	56318.93080	18772.97693	3.77	0.0479
ES	1	35994.62701	35994.62701	7.23	0.0227
DQ01	1	2016.31705	2016.31705	0.41	0.5387

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	134393.7246	26878.7449	6.20	0.0072
Error	10	43326.9449	4332.6945		
Total correcto	15	177720.6695			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y7 Media
0.756208 17.13028 65.82321 384.2506

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	71678.22162	23892.74054	5.51	0.0170
ES	1	57103.07641	57103.07641	13.18	0.0046
DQ01	1	5612.42656	5612.42656	1.30	0.2816

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	64162.41358	21387.47119	4.94	0.0235
ES	1	57103.07641	57103.07641	13.18	0.0046
DQ01	1	5612.42656	5612.42656	1.30	0.2816

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y8

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	159179.7291	31835.9458	6.62	0.0057
Error	10	48084.2457	4808.4246		
Total correcto	15	207263.9748			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y8 Media
0.768005	18.89688	69.34280	366.9538

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	87547.30927	29182.43642	6.07	0.0127
ES	1	64991.85422	64991.85422	13.52	0.0043
DQ01	1	6640.56558	6640.56558	1.38	0.2671

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	80502.25794	26834.08598	5.58	0.0164
ES	1	64991.85423	64991.85423	13.52	0.0043
DQ01	1	6640.56558	6640.56558	1.38	0.2671

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

10

Prueba de POAs

07:21 Tuesday, May 18,

2017

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y9

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	171951.4790	34390.2958	7.39	0.0038
Error	10	46532.1211	4653.2121		
Total correcto	15	218483.6001			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y9 Media
0.787022	19.06074	68.21446	357.8794

Cuadrado de

Fuente	DF	Tipo I SS	la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	90984.73212	30328.24404	6.52	0.0102
ES	1	76401.10606	76401.10606	16.42	0.0023
DQ01	1	4565.64083	4565.64083	0.98	0.3453

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	84369.55031	28123.18344	6.04	0.0129
ES	1	76401.10606	76401.10606	16.42	0.0023
DQ01	1	4565.64083	4565.64083	0.98	0.3453

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y10

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	205392.9837	41078.5967	7.54	0.0036
Error	10	54467.7605	5446.7761		
Total correcto	15	259860.7442			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	y10 Media
0.790396	21.22554	73.80228	347.7050

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	139577.3343	46525.7781	8.54	0.0041
ES	1	63108.9762	63108.9762	11.59	0.0067
DQ01	1	2706.6731	2706.6731	0.50	0.4969

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	134576.9213	44858.9738	8.24	0.0047
ES	1	63108.9762	63108.9762	11.59	0.0067
DQ01	1	2706.6731	2706.6731	0.50	0.4969

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y11

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	257521.7830	51504.3566	12.44	0.0005
Error	10	41406.1207	4140.6121		
Total correcto	15	298927.9037			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y11 Media
 0.861485 19.35946 64.34759 332.3831

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	168960.7690	56320.2563	13.60	0.0007
ES	1	88353.1038	88353.1038	21.34	0.0010
DQ01	1	207.9102	207.9102	0.05	0.8272

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	159204.1924	53068.0641	12.82	0.0009
ES	1	88353.1038	88353.1038	21.34	0.0010
DQ01	1	207.9102	207.9102	0.05	0.8272

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
 Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Variable dependiente: y12

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	262364.4772	52472.8954	17.74	0.0001
Error	10	29572.2776	2957.2278		
Total correcto	15	291936.7547			

R-cuadrado Coef Var Raiz MSE y12 Media
 0.898703 17.01391 54.38040 319.6231

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	181257.7096	60419.2365	20.43	0.0001

ES	1	80263.1396	80263.1396	27.14	0.0004
DQ01	1	843.6280	843.6280	0.29	0.6049

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
H202	3	176531.5128	58843.8376	19.90	0.0002
ES	1	80263.1396	80263.1396	27.14	0.0004
DQ01	1	843.6280	843.6280	0.29	0.6049

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

Nivel de H202		-----y1-----		-----y2-----		-----y3-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	4	386.890000	21.020178	354.712500	27.2440322	355.440000	8.6000310
2	4	485.720000	123.066434	459.540000	93.0592327	424.100000	73.8521009
3	4	369.695000	32.887799	387.610000	35.9948496	391.075000	71.9498277
4	4	503.002500	4.234654	478.040000	65.1600962	479.687500	64.1350572

Nivel de H202		-----y4-----		-----y5-----		-----y6-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	4	348.190000	34.350451	336.405000	32.851725	309.852500	47.255090
2	4	383.190000	135.971504	370.730000	121.940472	425.100000	74.933923
3	4	379.225000	26.860635	369.720000	24.477255	357.610000	42.178976
4	4	493.090000	91.684999	479.682500	86.706391	482.810000	140.100801

Nivel de H202		-----y7-----		-----y8-----		-----y9-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	4	296.680000	50.656996	277.720000	63.689455	275.630000	63.632632
2	4	410.140000	123.366491	391.195000	145.266743	377.470000	150.131946
3	4	353.130000	35.786215	324.535000	46.653130	306.642500	46.461412
4	4	477.052500	127.598617	474.365000	112.117203	471.775000	117.269974

Nivel de H202		-----y10-----		-----y11-----		-----y12-----	
N		Media	Dev std	Media	Dev std	Media	Dev std
1	4	258.525000	60.512554	250.290000	70.279908	239.075000	65.358569
2	4	354.590000	154.069322	346.545000	165.340017	322.275000	137.325723
3	4	280.437500	57.385264	237.910000	52.138136	224.807500	60.547702
4	4	497.267500	96.965334	494.787500	91.254623	492.335000	100.483303

Nivel de H202		-----DQ01-----	
N		Media	Dev std
1	4	393.680000	5.7735027
2	4	521.400000	0.0000000
3	4	400.760000	13.9487825
4	4	419.135000	2.3267216

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	2811.781
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	83.545

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	503.00	4	4
A			
A	485.72	4	2
B	386.89	4	1
B			
B	369.70	4	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	1685.721
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	64.687

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	478.04	4	4
A			
A	459.54	4	2

B	387.61	4	3
B			
B	354.71	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	2273.423
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	75.122

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	479.69	4	4
A			
B A	424.10	4	2
B			
B	391.08	4	3
B			
B	355.44	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	3272.414
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	90.128

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
----------------	-------	---	------

A	493.09	4	4
B	383.19	4	2
B			
B	379.23	4	3
B			
B	348.19	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	3025.266
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	86.658

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	479.68	4	4
B	370.73	4	2
B			
B	369.72	4	3
B			
B	336.41	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	4975.537
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	111.13

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	482.81	4	4
A			
B A	425.10	4	2
B			
B C	357.61	4	3
C			
C	309.85	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	4332.694
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	103.71

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	477.05	4	4
A			
B A	410.14	4	2
B			
B C	353.13	4	3
C			
C	296.68	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	4808.425
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	109.25

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	474.37	4	4
A			
B A	391.20	4	2
B			
B C	324.54	4	3
C			
C	277.72	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	4653.212
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	107.47

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	471.78	4	4
A			
B A	377.47	4	2
B			
B	306.64	4	3
B			
B	275.63	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	5446.776
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	116.28

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	497.27	4	4
B	354.59	4	2
B			
B	280.44	4	3
B			
B	258.53	4	1

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design
Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y11

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	4140.612
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	101.38

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	494.79	4	4
B	346.55	4	2
B			
C B	250.29	4	1
C			
C	237.91	4	3

Multivariate Analysis of a Repeated Measures Design

Prueba de POAs

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para y12

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	10
Error de cuadrado medio	2957.228
Valor crítico de t	2.22814
Diferencia menos significativa	85.678

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	492.34	4	4
B	322.28	4	2
B			
C B	239.08	4	1
C			
C	224.81	4	3