

01177

6



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**ESTUDIOS DE FOTOCATÁLISIS PARA
EL TRATAMIENTO DE AGUA
RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA (AMBIENTAL)
P R E S E N T A :
JUAN MATIAS CHACON CASTILLO

Jiutepec, Morelos.

2003

A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

VOCAL: M.C. MARÍA TERESA LEAL ASCENCIO

SECRETARIO: DR. ANTONIO JINÉNEZ GONZÁLEZ

SUPLENTE: DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ

SUPLENTE: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ LA INVESTIGACIÓN:

INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

DIRECTOR DE TESIS:

M.C. MARIA TERESA LEAL ASCENCIO

SUSTENTANTE:

JUAN MATÍAS CHACÓN CASTILLO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

Doy gracias a Dios y a la Virgen de Guadalupe por haberme brindado la oportunidad de cumplir una meta más en mi vida.

A mis padres Juan Matías y Eusebia por brindarme su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida, este logro es gracias a ustedes.

A mis hermanos Rígoberto, Elizabeth y David por todo su amor.

A mi abuelita Juana por amarme y cuidarme siempre como a un niño pequeño.

A mi sobrinito Yanjob, gracias a él aprendí a ser una persona más responsable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

C

AGRADECIMIENTOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una Beca para estudios de Posgrado CONACYT, este apoyo fue fundamental para concluir mis estudios de maestría.

Agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEPE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la beca complementaria otorgada.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 HIPÓTESIS	4
1.3 OBJETIVOS	5
II. MARCO TEÓRICO	6
2.1 LA INDUSTRIA TEXTIL EN MÉXICO	6
2.1.1 GENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL	6
2.1.2 PROCESO INDUSTRIAL	9
2.1.3 PROCESO DE TEÑIDO	11
2.2 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES	13
2.2.1 EL COLORANTE AZO NARANJA ÁCIDO 24	16
2.3 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAO's)	17
2.3.1 DEGRADACIÓN DE COLORANTES EMPLEANDO TAO's	19
2.4 FOTOCATÁLISIS SOLAR	19
2.4.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	20
2.4.2 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA	21
2.5 REACTORES SOLARES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	23
2.5.1 REACTORES DE CANAL PARABÓLICO COMPUESTO	24
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26

Índice General

3.1	ABSORBANCIA DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24	26
3.2	ESTUDIOS PRELIMINARES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR	27
3.3	INTERRUPCIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO	30
3.4	MANEJO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES	31
3.4.1	MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN DE COLOR	32
3.4.2	IRRADIACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS	33
3.4.3	MEDICIONES DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	34
3.4.4	MEDICIONES DE TOXICIDAD	35
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1	ESTUDIOS PRELIMINARES	36
4.2	INTERRUPCIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO	39
4.3	RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	41
4.4	EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS	50
V.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
5.1	CONCLUSIONES	55
5.2	RECOMENDACIONES	57
	REFERENCIAS	58
	APÉNDICE I	64

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Establecimientos textiles por entidad federativa.	6
Tabla 2. Consumo de agua en la industria textil.	7
Tabla 3. Industria textil, abastecimiento y descarga por estado.	7
Tabla 4. Características promedio de las descargas de diferentes procesos en la industria del algodón.	8
Tabla 5. Fuentes de contaminación en las aguas residuales.	8
Tabla 6. Fases del teñido por agotamiento.	13
Tabla 7. Índice de Color Colorantes azo.	15
Tabla 8. Colorantes empleados para el teñido de diferentes fibras.	16
Tabla 9. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	17
Tabla 10. Tecnologías avanzadas de oxidación.	18
Tabla 11. Comparación cualitativa entre reactores para aplicaciones fotocatalíticas.	24
Tabla 12. Substratos ensayados en la fotocatalisis solar empleando CPC.	25
Tabla 13. Concentración de catalizador y agente oxidante.	29
Tabla 14. Diseño en Bloque Completo Azarizado.	31
Tabla 15. Estándar AM1.5 ajustado para experimentos.	34
Tabla 16. Remoción de color en los experimentos preliminares (200 mg L H ₂ O ₂).	38
Tabla 17. Remoción de peróxido de hidrógeno empleando catalasa.	39
Tabla 18. Remoción de peróxido de hidrógeno empleando NaOH.	39
Tabla 19. Remoción de color bajo diferentes concentraciones de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ .	41
Tabla 20. Remoción de color empleando H ₂ O ₂ .	42
Tabla 21. Remoción de color utilizando la cinética de primer orden.	44
Tabla 22. Disminución de COT y DQO para el experimento óptimo.	44
Tabla 23. Degradación de distintos colorantes por fotocatalisis.	47
Estudios de fotocatalisis para el tratamiento de agua residual de la industria textil	iii

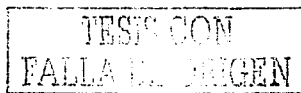
Índice de Tablas

Tabla 24. Disminución de toxicidad.	49
Tabla 25. Clasificación de la toxicidad basada en UT.	50
Tabla 26. Determinación del costo/m ³ por energía eléctrica para una bomba de ¼ HP.	53
Tabla 27. Determinación del costo/m ³ por productos químicos.	54

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Colorante NA24 en fase líquida.	9
Fig. 2. Colorante NA24 en fase sólida.	9
Fig. 3. Secuencia productiva general de la industria textil.	10
Fig. 4. Fórmula química del colorante naranja ácido 24.	17
Fig. 5. Reflexión solar en un CPC.	24
Fig. 6. Esquema del colector CPC.	25
Fig. 7. Prototipo a escala banco (CPC).	27
Fig. 8. Remoción de color para fotocálisis heterogénea y homogénea.	36
Fig. 9. Curva de calibración para determinaciones de concentración de color en el espectrofotómetro UV-VIS HP-S452A.	37
Fig. 10. Longitud de onda de máxima absorbancia para el colorante naranja ácido 24.	37
Fig. 11. Remoción de color en experimentos preliminares de foto-Fenton.	38
Fig. 12. Espectros de absorción empleando catalasa para detener la reacción.	40
Fig. 13. Espectros de absorción empleando hidróxido de sodio para detener la reacción.	40
Fig. 14. Remoción de color bajo diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 .	42
Fig. 15. Remoción de color para el experimento óptimo, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.2 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Colorante}] = 4.46 \times 10^{-4}\text{M}$. La figura insertada muestra la relación $\ln(C/\text{Co})$ vs Energía acumulada.	43
Fig. 16. Degradación del colorante naranja ácido 24, disminución de toxicidad y remoción de color. $[\text{Fe}^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.2 \times 10^{-3}\text{M}$, $[\text{Colorante}] = 4.46 \times 10^{-4}\text{M}$. La figura insertada muestra los cambios en los espectros de absorción	45
Fig. 17. Espectros de absorción para el experimento óptimo después de obtener una remoción de color mayor a 90 %. El blanco empleado fue agua desionizada.	46
Fig. 18. Espectros de absorción para el experimento óptimo empleando un blanco con agua desionizada y solución de catalasa, después de obtener una remoción de color mayor a 90 %.	47



LISTA DE NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

ADMI	Instituto Americano de Fabricantes de colorantes
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días
cm	Centímetro
COT	Carbono orgánico Total
CPC	Colector de canal parabólico compuesto
DQO	Demanda química de oxígeno
EE0	Energía eléctrica por orden
g	Gramo
HO*	Radical hidroxilo
kJ	Kílojoule
L	Litro
l	Longitud de onda
M	Metro
m ²	Metro cuadrado
m ³	Metro cúbico
mg	Miligramo
mL	Mililitro
MO	Materia orgánica
N	Normalidad
NA24	Naranja ácido 24
nm	Nanómetro
pH	Potencial de hidrógeno
r ²	Coefficiente de correlación
SST	Sólidos suspendidos totales
TAO's	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
UT	Unidades de toxicidad
UV	Luz ultravioleta
VIS	Luz visible
w	Peso
W	Watt

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Recientemente, se han estudiado las aplicaciones fotocatalíticas en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, principalmente las que provienen de los procesos de teñido y que contienen residuos de colorantes, los cuales son difíciles de tratar y llaman la atención por la coloración que imparten a los cuerpos donde se descargan.

En este trabajo se presentan estudios de degradación fotocatalítica de un agua sintética preparada con un colorante empleado en la industria textil, el proceso empleado fue la reacción foto-Fenton y se utilizó la radiación solar como fuente de energía. Para ello se utilizó un agua sintética con una concentración 4.46×10^{-4} molar de colorante naranja ácido 24 y un prototipo a escala banco, consistente en ocho colectores solares de canal parabólico compuesto con una superficie total de colección de 0.8 m^2 . El proceso foto-Fenton se realizó con H_2O_2 grado industrial (50 %), sulfato ferroso heptahidratado granular, hidróxido de sodio y enzima catalasa como reactivos. La concentración de color se determinó como absorbancia a una longitud de onda de 430 nm. Adicionalmente, en las muestras del experimento óptimo se determinaron la demanda química de oxígeno por oxidación en reflujo cerrado, el carbono orgánico total por oxidación e infrarrojo y la toxicidad por Microtox.

Los resultados óptimos fueron de remoción de color de 95 %, una reducción de 88 % en la DQO y de 84 % en el COT, así como una disminución en la toxicidad de 37.1 a 1.4 unidades de toxicidad, utilizando 105 kJ/L de energía acumulada. Se apreció la formación de especies intermediarias absorbedoras en el intervalo de 220 a 330 nm, producto de la degradación del colorante, posteriormente, incrementando la energía acumulada de 55 kJ/L a 105 kJ/L fueron mineralizadas estas especies hasta en un 79 %.

Con los resultados obtenidos, el proceso foto-Fenton empleando energía solar para la degradación del colorante naranja ácido representa una alternativa viable frente a otros sistemas de tratamiento convencionales u otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

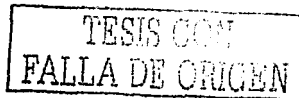
ABSTRACT

Recently, the photocatalytic applications in the wastewater treatment of the textile industry have been studied, mainly the dyeing process which contain remainders of dyes. These wastewater are difficult to treat and attract public attention due to the coloration that impart to the water bodies where they are unloaded.

Photocatalytic degradation of synthetic samples of a dye from the textile industry was carried out by means of photo-Fenton reaction using solar radiation as energy source. A synthetic water with a concentration 4.46×10^{-4} molar of the dye acid orange 24 and a prototype bench scale was used, consisting of eight compound parabolic collectors with a total collection surface of 0.8 m^2 . The photo-Fenton process was performed with H_2O_2 industrial degree (50 %), granular ferrous sulphate heptahydrated, sodium hydroxide and catalase enzyme as reagents. The color concentration was determined as absorbance at a wavelength of 430 nm. Additionally, in the optimal experiment samples the chemical oxygen demand by closed reflux oxidation, the total organic carbon by oxidation and infrared measurements and the toxicity by Microtox were determined.

Optimal results showed a 95 % color removal, an 88 % reduction of COD, 84 % decrease of TOC and a toxicity diminution of 37.1 to 1.4 toxicity units, by using 105 kJ/L of accumulated energy. The formation of intermediary species absorbing light in the interval of 220 to 330 nm was detected. By further increase of the accumulated energy from 55 kJ/L to 105 kJ/L intermediary species were mineralized up to 79 %.

Photo-Fenton process using solar energy is a viable alternative for the degradation of the dye acid orange 24 in addition to other conventional systems of treatment or Advanced Oxidation Technologies.



I. INTRODUCCIÓN

Los últimos avances en tratamiento de aguas han conducido a un amplio desarrollo en los procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos persistentes disueltos en el medio acuático. Estos métodos están basados en procedimientos catalíticos y fotoquímicos denominados Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's). De ellos, los que se encaminan a la producción de radicales hidroxilo (OH^\bullet) han tenido un creciente éxito, debido al fuerte carácter oxidante de esta especie, mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales como el ozono, cloro y dióxido de cloro.

Recientemente se han estudiado las aplicaciones de los TAO's en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, principalmente las que provienen de los procesos de teñido y que contienen residuos de colorantes, los cuales son difíciles de tratar y llaman la atención por la fuerte coloración que imparten a los cuerpos donde se descargan. Estas tecnologías se presentan como una alternativa para el tratamiento de colorantes ante otros sistemas de tratamiento convencionales. En el caso de algunos sistemas de tratamiento biológico, si los microorganismos involucrados en la degradación son *Pseudomonas* se pueden producir aminas aromáticas como intermediarios, las cuales suelen ser tóxicas, mutagénicas y posiblemente carcinogénicas para los animales [Nigam *et al.*, 2001].

A la fecha, se han obtenido buenos resultados en la decoloración por Tecnologías Avanzadas de Oxidación a nivel laboratorio [Tanaka *et al.*, 2000; Zhao *et al.*, 2000; Bouchy *et al.*, 2001; Mansilla *et al.*, 2002], sin embargo, uno de los impedimentos para la aplicación de estas tecnologías ha sido el uso de lámparas para proveer la radiación necesaria en la producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet), lo que incrementa considerablemente el costo de tratamiento por el consumo de energía eléctrica que implica.

Entre las diferentes Tecnologías Avanzadas de Oxidación, el proceso conocido como foto-Fenton se presenta como una opción viable para el tratamiento de colorantes al utilizar la luz solar para la generación de los HO^\bullet . Estos radicales serán los encargados de oxidar las sustancias presentes en el agua hasta CO_2 , agua y ácidos minerales como sulfúrico, clorhídrico y nítrico, entre otros [Esplugas *et al.*, 2000; 2001; 2002; Aravindakumar *et al.*, 2001; Faure *et al.*, 2001;]. Entre las principales ventajas de este proceso se encuentran: 1) puede ser empleado tanto en días soleados como nublados debido a la utilización de la

**PAGINACION
DISCONTINUA**

I. Introducción

radiación global; 2) utiliza la radiación comprendida entre longitudes de onda de 300 y 600 nm para la generación de los HO^\bullet , equivalente a 35 % de la radiación proveniente del sol; 3) emplea productos químicos fáciles de manipular como lo son el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro; 4) en caso de una mineralización completa no existe la generación de lodos, sólo se obtiene un precipitado de Fe^{3+} . Los resultados obtenidos en el proceso foto-Fenton empleando luz solar se presentan con relación a la energía útil, para considerar las variaciones de energía que se tienen en virtud de cambios momentáneos de energía incidente, hora del día, época del año, altitud, latitud y diferencias en geometrías, entre otras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1 JUSTIFICACIÓN

En las operaciones de la industria textil, se usan procesos químicos y físicos para lograr un producto final. Subproductos no deseados aparecen en muchos puntos de los procesos, la mayoría de ellos van a las descargas residuales. Por lo general, el agua residual que contiene colorantes, tiene altos valores de demanda bioquímica química de oxígeno; además, puede presentar temperatura elevada, contener metales pesados que provienen de las etapas de teñido y acabado, y una cantidad importante de surfactantes. Las descargas provenientes del proceso de teñido presentan una gran diversidad de compuestos químicos solubles en agua, lo que hace difícil su tratamiento por métodos tradicionales como filtración, floculación, sedimentación o adsorción. Los residuos de colorantes ocupan una fracción importante entre los contaminantes presentes en estas descargas. Ahora bien, una gran parte de los colorantes no son tóxicos a los organismos vivos, sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los cuerpos de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en corrientes de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. La mayoría de los colorantes empleados en la industria textil son muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Los métodos de tratamiento basados en oxidaciones y reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos [Mansilla *et al.*, 2001].

Entre los diversos colorantes, uno que presenta problemas para su tratamiento es el naranja ácido 24. Las aguas residuales que contienen este colorante generalmente son tratadas por una oxidación química no controlada con cloro o peróxido de hidrógeno. en su parte inicial y posteriormente pasan a un tratamiento biológico. Entre los problemas que se presentan en el tratamiento de este colorante está la formación de compuestos organoclorados por la reacción del cloro con los compuestos orgánicos, además de que no se remueve el color en su totalidad. Lo anterior hace atractivo el tratamiento de este colorante con el proceso foto-Fenton, debido a la posible mineralización hasta CO_2 y H_2O de las moléculas orgánicas presentes en el agua residual. La utilización de la luz solar como fuente de energía para la generación de los radicales hidroxilo por el proceso foto-Fenton, busca presentar un proceso fotocatalítico económico que pueda ser aplicado para el tratamiento de aguas residuales que contengan colorantes.

1.2 HIPÓTESIS

- El colorante naranja ácido 24 puede ser degradado y mineralizado por un proceso fotocatalítico que utiliza la radiación solar captada por un sistema de colectores de canal parabólico compuesto como fuente de energía. Para formular esta hipótesis, se consideraron estudios previos de degradación de compuestos orgánicos por procesos fotocatalíticos que utilizaban colectores de canal parabólico compuesto y radiación solar ultravioleta [Malato *et al.*, 2002; Blanco *et al.*, 2001], también se realizó la revisión en la literatura de la degradación de colorantes por procesos fotocatalíticos homogéneos, principalmente el proceso foto-Fenton [Zhao *et al.*, 2000; Pulgarín *et al.*, 2002; Balcioglu y Arslan, 1999a], y por fotocatálisis heterogénea empleando TiO_2 [Mansilla *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2000; Wang, 2000; Zhao y Li, 1999; Galindo *et al.*, 2000].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo consiste en degradar el colorante naranja ácido 24 empleando un proceso fotocatalítico con base en la utilización de la energía solar disponible en un sistema de colectores de canal parabólico compuesto. Para cumplir con el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- a) Determinar entre la fotocatalisis homogénea y heterogénea el proceso a emplear para la decoloración de un agua sintética preparada con el colorante naranja ácido 24.
- b) Obtener las curvas de decoloración del agua sintética realizando mediciones de la absorbancia en un espectrofotómetro UV-VIS y presentar esta decoloración en función de la energía acumulada.
- c) Obtener en forma experimental las concentraciones óptimas de catalizador y agente oxidante que decoloran el agua sintética empleando la mínima cantidad de energía acumulada.
- d) Determinar la mineralización y degradación del colorante naranja ácido 24 por medio de la reducción de Carbono Orgánico Total (COT) y Demanda Química de Oxígeno (DQO), respectivamente.
- e) Demostrar que el proceso de fotocatalisis solar disminuye la toxicidad del agua sintética.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. MARCO TEÓRICO

2.1 LA INDUSTRIA TEXTIL EN MÉXICO

De acuerdo con el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, la industria textil y del vestido presenta para el 2001 una participación de 1.5 % en el valor agregado bruto a nivel nacional y 7.6 % a nivel manufacturero. Este subsector industrial se clasifica en 5 ramas, que son las siguientes:

- Hilados y tejidos de fibras blandas.
- Hilados y tejidos de fibras duras.
- Otras industrias textiles.
- Prendas de vestir.
- Cuero y calzado.

Considerando la tabla 1, en el año 2000 se tenían 3018 establecimientos textiles en México.

Tabla 1. Establecimientos textiles por entidad federativa.

Entidad federativa	No. de establecimientos	Entidad federativa	No. de establecimientos
Aguascalientes	71	Morelos	27
Baja California	11	Nayarit	0
Baja California Sur	1	Nuevo León	37
Campeche	1	Oaxaca	18
Coahuila de Zaragoza	26	Puebla	451
Colima	2	Queretaro de Arteaga	21
Chiapas	4	Quintana Roo	1
Chihuahua	12	San Luis Potosí	36
Distrito Federal	555	Sinaloa	13
Duimtervalo	12	Sonora	20
Guanaajuato	396	Tabasco	1
Guerrero	4	Tamaulipas	21
Hidalgo	175	Tlaxcala	185
Jalisco	268	Veracruz-Llave	18
Estado de México	519	Yucatán	48
Michoacán de Ocampo	52	Zacatecas	12

Fuente: INEGI, 2002.

2.1.1 GENERACIÓN DE AGUA RESIDUAL

La industria textil es una de las ramas industriales que más consumen agua. El consumo depende de los procesos y métodos de acabado, del tipo y forma de las fibras, así como de la maquinaria y equipo empleado, como se observa en la tabla 2:

II. Marco Teórico

Tabla 2. Consumo de agua en la industria textil.

Tipo de Tela	Consumo m ³ /ton. de material
Algodón	80-240
Lana	100-250
Sintéticos	10-70

FUENTE: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

La industria textil tiene su principal fuente de abastecimiento de agua en mantos subterráneos con un 97 % y sólo un 3 % se obtiene de fuentes superficiales. En las entidades federativas la distribución de la industria textil y la utilización de agua en cada una de ellas no es uniforme como se muestra en la tabla 3. Por ejemplo, en la Cd. de México reside más del 35 % de los establecimientos textiles del país y se emplea el 10 % del agua utilizada por este rubro industrial. Querétaro utiliza cerca del 65 % del agua de este rubro pero alberga menos del 1 % de los establecimientos textiles del país. Esto puede deberse a los avances que ha tenido la industria textil en ahorro de agua, mismos que no han sido aplicados en toda la rama industrial.

Tabla 3. Industria textil, abastecimiento y descarga por estado.

Estado	Extracción subterránea (m ³ /año)	Extracción superficial (m ³ /año)	Abastecimiento (m ³ /año)	Descarga (m ³ /año)
Aguascalientes	235,576	-	235,576	235,576
Baja California	2,937	300	3,237	3,237
Baja California Sur	5,265	-	5,265	5,265
Chihuahua	216,490	-	216,490	216,490
Distrito Federal	228,158	-	228,158	228,158
Duimervalo	800	-	800	1,172
Guanajuato	103,726	-	103,726	103,726
Hidalgo	651,447	323,108	974,555	1,151,265
Jalisco	795,552	-	795,552	1,614,262
Estado de México	2,281,067	-	2,281,067	2,581,760
Michoacan de Ocampo	52,190	-	52,190	65,937
Morelos	422,155	397,467	819,622	1,030,005
Puebla	1,398,705	5,730	1,404,435	1,642,078
Querétaro de Arteaga	17,644,911	-	17,644,911	17,646,266
San Luis Potosi	834,666	-	834,666	837,546
Sonora	17,919	468	18,387	18,387
Tlaxcala	1,516,595	54,700	1,571,295	1,571,295
Total	26,408,159	781,773	27,189,932	28,952,425

Fuente: CNA, 1998.

En la tabla 3, también se puede apreciar que en México hacen falta de fuentes de información confiables acerca del abastecimiento y descarga de la industria textil, dado que

varias entidades federativas presentan una descarga mayor en comparación al abastecimiento, lo cual resulta incongruente. Aunado a lo anterior algunos estados no cuentan con este tipo de información o en su defecto, no se encuentra disponible para su consulta.

Tabla 4. Características promedio de las descargas de diferentes procesos en la industria del algodón.

Parámetro	Restregado de lana y pelo animal	Teñido y acabado de lana	Acabado de tela tramada de algodón y material sintético.	Acabado de tela de punto de algodón y material sintético.
DBO, (mg/L.)	5480	300	550	250
DQO (mg/L.)	30500	1041	850	850
SST (mg/L.)	7500	130	185	300
Color (ADMI)	2000	500-1700	325	400
pH	6-9	6-11	7-11	6-9
Fenol (mg/L.)	1.5	0.5	0.04	0.27
Sulfuro (mg/L.)	0.2	0.1	2.72	0.2
Cromo (mg/L.)	0.05	4	0.04	0.05

FUENTE: CNA, 1999.

Tabla 5. Fuentes de contaminación en las aguas residuales.

Contaminante	Origen
Valor de pH alcalino	Teñido de colorantes reactivos, de tina y sulfurados, mercerización y blanqueo.
Valor de pH ácido	Teñido con colorantes básicos, ácidos y dispersos.
Color	Colorantes reactivos y sulfurados.
Metales pesados: Cromo	Colorantes con complejos metálicos y oxidantes.
Cobalto	Colorantes con complejos metálicos.
Cobre	Colorantes con complejos metálicos, pigmentos y mejoradores de la resistencia de la luz.
Niquel	Colorantes con complejos metálicos.
Zinc	Colorantes catiónicos, agentes reductores, bioejdas y catalizadores.
Hidrocarburos halogenados	Detergentes, desengrasantes, acarreadores y blanqueadores clorados.
Aceites minerales	Preparación de hilos, aceites de hilado y desespumantes.
Fósforo, fosfatos	Buffers, atrapadores y retardadores de flama.
Sulfito	Colores sulfurados.
Salas	Teñido reactivo.

FUENTE: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

En muchos puntos de los procesos textiles aparecen subproductos no deseados y la mayoría de ellos van a las descargas de aguas residuales. La composición del agua residual es muy variable debido a los diferentes procesos implicados en la producción de las fibras textiles.

II. Marco Teórico

en la tabla 4 se puede observar la diferencia que se presenta en las descargas de restregado de lana y pelo animal en comparación con los demás procesos textiles como son teñido y acabado, principalmente en los parámetros de SST, DQO y DBO₅. En la tabla 5, se presentan las fuentes de contaminación en el agua residual de los procesos de pretratamiento, blanqueo, teñido, fijado, lavado y enjuague.

Un colorante que ocasiona problemas en el tratamiento biológico de las aguas residuales es el naranja ácido 24 conocido como NA24. El colorante NA24 generalmente es tratado por medio de una oxidación química no controlada, empleando para esto cloro y peróxido de hidrógeno, principalmente.

En las Fig. 1 y 2 se presenta el colorante NA24 en fase líquida y sólida, respectivamente.



Fig. 1. Colorante NA24 en fase líquida.



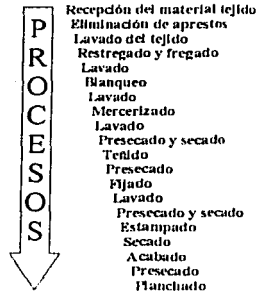
Fig. 2. Colorante NA24 en fase sólida.

2.1.2 PROCESO INDUSTRIAL

Las fibras que se utilizan en la industria textil pueden dividirse en fibras de origen natural y fibras sintéticas. Las fibras de origen natural a base de celulosa son el algodón, lino, yute y cáñamo; también se tienen fibras a base de proteínas como son lana, seda y angora. Las fibras sintéticas como el rayón, acetato y triacetato están fabricadas a base de polímeros orgánicos naturales; los acrílicos, nylon y poliéster están hechos a base de polímeros orgánicos sintéticos.

Dependiendo del tipo de fibra textil se tienen diferentes procesos industriales, desde la recepción del material tejido hasta su acabado final, antes de la confección de prendas de vestir. Los procesos que requieren grandes cantidades de agua se denominan operaciones húmedas, los otros procesos se conocen como procesos secos. De forma general la industria textil en el país tiene la secuencia de procesos que se indica en la Fig. 3.

II. Marco Teórico



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3. Secuencia productiva general de la industria textil.

FUENTE: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

El hilado y el tejido, procesos anteriores a la recepción del material tejido generalmente son procesos secos. El material extraño es removido del algodón bruto por apertura, limpiado, lanzado, cardado y peinado. Las fibras individuales se juntan, enderezan, hilan y se devanan en bobinas. Para mejorar la fuerza y la tiesura del hilo a lo largo, se pasa a través de una solución de apresto que controla la abrasión y reduce la fricción. Los agentes aprestadores son almidón, acetato de polivinilo y carboximetil celulosa.

Una vez que se recibe el material tejido, también conocido como género crudo, se inicia el proceso de acabado con la remoción de impurezas: cera natural, pectina, tierra, grasa, aceite, aprestador y alcoholes; para preparar la tela para los pasos siguientes:

- Desaprestado. El almidón se solubiliza por enzimas o por ácidos, remojando la tela de 3 a 12 horas. Se quita el exceso de licor, después se enjuaga la tela con agua limpia y se procesa a través de un baño cáustico o penetrante.
- Restregado cáustico. El género crudo se cuece para quitarle la grasa y la tierra. La tela se satura de un licor consistente en sosa cáustica, ceniza de sosa, jabón de aceite de pino y agentes tensoactivos, y se restriega en un baño de vapor. Finalmente, la tela se enjuaga para quitarle el licor del restregado. Esto desarrolla una fibra amarilla y absorbente de celulosa pura.
- Blanqueado. Los tejidos crudos, especialmente las fibras naturales, contienen casi siempre suciedad que no es completamente removida por los procesos de extracción y

lavado. La blancura de los materiales textiles es mejorada por una descomposición oxidativa o reductiva de las impurezas. El peróxido de hidrógeno es el blanqueador oxidativo más empleado, aunque también se utilizan con menor frecuencia el hipoclorito de sodio (NaClO) o clorito de sodio (NaClO_2).

- d) Mercerizado. La tela blanqueada puede mercerizarse para hinchar la fibra, mejorando así el lustre, la afinidad por el tinte y la fuerza. En el mercerizado, la tela se pasa por una solución de sosa cáustica (20–25 % de NaOH) mientras se mantiene bajo tensión, después se pasa por un enjuague con agua, por un baño ácido y por un lavado final con agua.
- e) Teñido. Se usan muchos productos químicos diferentes para el teñido: colorantes directos que se aplican directamente a la tela, colorantes de tinta y sulfurosos que se aplican a la tela en un estado reducido y después se oxidan, colorantes revelados y de naftol que se aplican a la tela y se revelan con un agente químico o secundario y el colorante negro de anilina que se oxida en la tela por aire o por vapor.
- f) Estampado. Algunos estampados que se realizan en textiles es mediante la técnica de impresión por pantalla o serigrafía. Este proceso básicamente consiste en presionar la solución acuosa de colorante a través de una pantalla parcialmente cubierta con una emulsión. Una rasqueta flexible de goma se pasa por la pantalla y esto fuerza los colorantes a través del área porosa de la pantalla hacia el material textil. La pantalla después se retira del contacto con los textiles y éstos se ponen a secar manualmente o en equipos automáticos
- g) Acabado final. En este proceso se incluyen el apresto (con almidón o con resina), la impermeabilización, la incombustibilización y el pre-encogido [Nalco Chemical Company, 1995].

2.1.3 PROCESO DE TEÑIDO

El teñido es el proceso que puede generar más contaminación en las descargas de aguas residuales de la industria textil, debido al uso no solamente de colorantes, sino también de varios productos especiales conocidos como auxiliares de teñido. Los auxiliares del teñido forman un grupo muy heterogéneo de compuestos químicos, sin embargo, generalmente son surfactantes, compuestos inorgánicos, polímeros y oligómeros solubles en agua y agentes solubilizantes. Los agentes auxiliares más comunes son:

II. Marco Teórico

- Agentes hidrotrópicos y solubilizantes del color.
- Agentes protectores de la reducción por calor.
- Agentes humectantes.
- Dispersantes y coloides de protección.
- Agentes complejos.
- Agentes de nivelación.
- Reguladores de pH.
- Aceleradores del teñido.
- Agentes antiarrugas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La preparación de colorantes es una etapa en la cual las cantidades requeridas de colorantes son pesadas para posteriormente ser dispersados, diluidos o mezclados y luego añadidos a los equipos de teñido. La dispersión de los colorantes es una parte importante de la tecnología del teñido. Las cantidades requeridas para una operación de teñido están en un intervalo aproximado de 5 g de colorante (para un lote pequeño de 50 kg de tejido y un contenido muy bajo de colorante, 0.01 %) a 50 kg (para un lote grande de 500 kg de tejido y un teñido oscuro, que requiera un 10 % de colorante). La dispersión de los colorantes puede ser de manera continua o por lote.

En el teñido por lote, la cantidad requerida del colorante puede ser predisoluelta o prediluida. Los colorantes requeridos para el proceso de teñido se dispersan en contenedores acondicionados con mecanismos de mezclado o agitado y con sistemas de calentamiento a base de serpentines, para facilitar y agilizar la disolución del colorante. Se emplea un volumen de agua aproximado al 10 % del volumen final del licor y éste se añade al baño. Todos los auxiliares necesarios para los procesos son añadidos al mismo tiempo al baño, de forma directa o desde una estación de mezclado.

Para el teñido continuo, los licores son preparados en lotes estables, los cuales son mezclados poco antes de emplearse. El poco tiempo que permanece almacenado el licor a temperatura ambiente no afecta significativamente la hidrólisis del colorante. La predicción del consumo de licor es calculada en función del peso del tejido a teñir; los auxiliares y químicos son añadidos al baño de teñido junto con los colorantes, y posteriormente son aplicados al tejido. Los productos en polvo son pesados para elaborar lotes "maestros" los

cuales se añaden al proceso. Alternativamente, los polvos pueden ser dispersos directamente en el lugar donde se emplearán.

Basándose en el método de introducción del color hacia la fibra textil, pueden distinguirse tres métodos de teñido: a) Teñido por agotamiento, b) Teñido por pigmentación y c) Teñido por masa y gel. El método de teñido por agotamiento es el más empleado, le sigue el teñido por masa y finalmente, el teñido por pigmentación.

En el teñido por agotamiento, un colorante debe estar parcialmente disuelto, se dirige por difusión a la superficie de las fibras y hacia su interior. El colorante usualmente está en un medio líquido, el cual también contiene el material textil. El proceso puede dividirse en tres fases y cada fase se caracteriza independientemente de las otras como se indica en la tabla 6:

Tabla 6. Fases del teñido por agotamiento.

Tipo de Fase	Características
Teñido	La difusión del color hacia la fibra (cinética del teñido).
Equilibrio	La concentración final del colorante en la fibra se alcanza, estabiliza y ocurre la penetración del colorante.
Fijación del colorante	Por medio de procesos químicos, de difusión o desolvación del color, se mejora la firmeza.

FUENTE: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

2.2 DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES

Los colorantes son sustancias que modifican la percepción del color de los objetos o imparten color a objetos incoloros. Los colorantes cromáticos se caracterizan por tener una absorción y dispersión selectiva de la luz, es decir, estas varían con la longitud de onda y modifican selectivamente la distribución del espectro visible de la luz que incide sobre ellos. Los colorantes acromáticos, como negros y grises, son absorbentes no selectivos y los pigmentos blancos son dispersores no selectivos.

Los colorantes se dividen en tintes y pigmentos. Generalmente los tintes son solubles y aplicados en solución acuosa. Considerando la contaminación del agua, recientemente la industria textil ha realizado una experimentación considerable en la aplicación de tintes con soluciones de disolventes, de esta forma el disolvente es recuperado y de esta forma se

reduce la contaminación en la descarga de la planta. En contraste a los tintes, los pigmentos siempre son insolubles en el medio en que son usados, todo grado de solubilidad se considera un defecto. Una distinción tradicional entre tintes y pigmentos era que los tintes se consideraban sustancias orgánicas y los pigmentos inorgánicos. Con el tiempo esta situación ha cambiado, sin embargo, el número de tintes inorgánicos es reducido, pero el número de pigmentos orgánicos ha aumentado principalmente por los avances de la industria de químicos orgánicos.

Un sistema usado para clasificar los colorantes es el Índice de Color (Colour Index). En este sistema los colorantes son clasificados por el método de uso y son designados por un número genérico y un número de cinco dígitos que indica la constitución química de cada colorante hasta donde es conocida (en algunos colorantes la naturaleza química exacta es desconocida). El número de cinco dígitos puede aplicarse a dos o más colorantes [Billmeyer *et al.*, 1981].

Más de 100,000 variedades distintas de colorantes están disponibles comercialmente [Nigam *et al.*, 2001]. Químicamente los colorantes se pueden clasificar en: reactivos, azo, directos, sulfurados, de tina, leucoésteres de tina, ácidos, básicos, azoicos insolubles, pigmentos oxidantes, minerales, mordientes, naturales e inorgánicos. Anualmente se producen en el mundo 700,000 toneladas de colorantes y cerca del 50 % de estas son colorantes azo [Bauer *et al.*, 2001].

El término de colorante azo es aplicado a colorantes orgánicos sintéticos que se caracterizan por la presencia del grupo cromóforo azo ($-N=N-$), este grupo de átomos presenta una absorción característica en el espectro UV o el visible [Argenault, 1999]. Existen colorantes azo para teñir materiales naturales tales como algodón, papel, seda y madera; para teñir materiales sintéticos como poliamidas, poliéster, acrílicos, rayón y acetatos; para colorear pinturas, barnices, plásticos, tintas de impresión, alimentos y cosméticos. Químicamente, los colorantes azo se subdividen de acuerdo al número de grupos azo presentes en su composición en: monoazo, diazo, triazo y poliazo. El índice de colores clasifica los colorantes azo en el intervalo de 11,000 a 36999 como se aprecia en la tabla 7:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. Marco Teórico

Tabla 7. Índice de Color Colorantes azo.

Clase química	Índice de color (Intervalo en número)
Monoazo	11,000 - 19,999
Diazo	20,000 - 29,999
Triazo	30,000 - 34,999
Poliazo	35,000 - 36,999

Los tintes azo aniónicos son formulados y disueltos en solución acuosa para aplicarlos a las fibras textiles. Las 3 clases más importantes de tintes azo aniónicos empleados en la industria textil son los ácidos, directos y reactivos. Estos tintes son solubles en agua y contienen por lo menos un grupo soluble, siendo el más común es el grupo ácido sulfónico.

- Los tintes ácidos generalmente tienen un peso molecular en el intervalo de 300-500. Estos colorantes son aplicados en presencia de ácidos minerales u orgánicos (pH 2-6), así se crean sitios catiónicos disponibles sobre la fibra haciendo posible la interacción entre la fibra y la molécula del colorante aniónico. Contienen generalmente un grupo azo y de uno a tres grupos ácido sulfónico solubles, de esta forma se les provee solubilidad en medio acuoso. Cuando en los tintes se presentan sales sulfonadas ($R-SO_3Na$) son grupos ácidos fuertemente sulfónicos, es decir, presentan una buena solubilidad en agua [Othmer, 1991].
- Los tintes directos tienen pesos moleculares superiores de 500. Se requiere más de un grupo azo para tener la afinidad necesaria.
- Los tintes reactivos contienen uno o más grupos capaces de formar enlaces covalentes con la fibra teñida. Los enlaces son formados con los grupos hidroxilo de los materiales celulósicos, con el grupo amino e hidroxilo de las fibras proteicas y con el amino de los grupos poliamidas [Peters y Freeman, 1996].

Acorde a la clasificación anterior, en este estudio se utilizó un colorante azo ácido.

La mejor clasificación de los colorantes para el industrial se fundamenta en el método de aplicación y no en la composición química. En la tabla 8 se presenta un resumen de los colorantes empleados en el teñido de diferentes fibras.

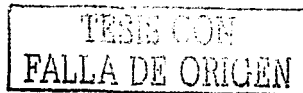


Tabla 8. Colorantes empleados para el teñido de diferentes fibras.

Tipo de fibra	Tipo de colorante
Celulosa	Reactivos, directos, de tina, indigo, sulfurados, naftol AS, pigmentos, mordientes, ácidos, básicos, minerales.
Lana	Ácidos, reactivos, de tina, leucoésteres de tina.
Seda	Directos, ácidos, reactivos, complejos metálicos.
Poliáamida	Dispersos, ácidos, reactivos.
Poliéster	Dispersos.
Acrílicas	Dispersos, catiónicos.
Mezclas de poliéster-algodón	Dispersos, de tina, reactivos.
Mezclas de Poliéster-lana	Dispersos, ácidos, complejos metálicos.

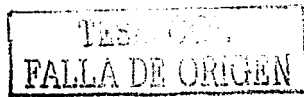
FUENTE: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

2.2.1 EL COLORANTE AZO NARANJA ÁCIDO 24

La Administración de Salud y Seguridad Laboral del Departamento de Trabajo de los Estados Unidos (OSHA, USA), considera al colorante naranja ácido 24 como un sinónimo de la xilidina: compuesto tóxico y carcinogénico. El colorante naranja ácido 24 fue descubierto en 1881 por O. Wallach (Fig. 4), se obtiene a partir de resorcisol, ácido sulfanílico y xilidina; es soluble en agua, etanol, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, entre otros. Para diferentes valores de pH presenta distintas tonalidades. Se emplea principalmente para teñir algodón, nylon, seda y piel.

El colorante presenta las siguientes clasificaciones:

- Color Legal: Brown No.201.
- Nombre General: Resorcin Brown.
- Clase: Tinte Ácido.
- Número Índice de Color: 20170.
- Número de Color: Naranja Ácido 24.
- Número CAS: 1320-07-6.
- CAS: Benzenesulfonic acid, 4-[[3-[(dimethylphenyl)azo]-2,4-dihydroxyphenyl]azo]-monosodium salt.



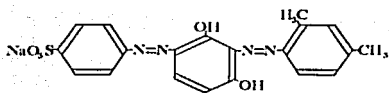


Fig. 4. Fórmula química del colorante naranja ácido 24.*

*FUENTE: <http://www.med.nagoya-u.ac.jp/Enviroderm/shikiso/br201e.htm>.

2.3 TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAO's)

Cuando los tratamientos biológicos y químicos convencionales resultan inadecuados para alcanzar el grado de depuración requerido, se puede recurrir a las Tecnologías Avanzadas de Oxidación conocidas como TAO's por sus siglas. Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes y se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). El radical hidroxilo posee propiedades adecuadas para atacar a los contaminantes orgánicos presentes en agua, para obtener una mineralización completa hasta CO_2 , agua y ácidos minerales como sulfúrico, clorhídrico y nítrico, entre otros [Espugas *et al.*, 2000; 2001; 2002; Aravindakumar *et al.*, 2001; Faure *et al.*, 2001;]. Después del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más energético, como se muestra en la Tabla 9:

Tabla 9. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E^{11} (V, 25° C)*
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

* Potenciales referidos al electrodo normal de hidrógeno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las TAO's se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos. Los primeros se basan en el empleo de radiación luminosa para la generación de radicales hidroxilo, los segundos originan especies reactivas a través de la transformación de

especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de irradiación luminosa. En la Tabla 10, se presenta un listado de los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos:

Tabla 10. Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Fotólisis del agua en el ultravioleta. UV/Peróxido de hidrógeno. UV/O ₃ . Fotocatálisis Homogénea (Foto-Fenton y relacionadas). Fotocatálisis heterogénea.	Ozonización en medio alcalino. Ozonización con peróxido de hidrógeno. Procesos Fenton y relacionados. Oxidación electroquímica. Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones. Plasma no térmico. Descarga electrohidráulica-ultrasonido. Oxidación en agua sub y supercrítica

FUENTE: Domènech *et al.*, 2001.

Para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil se emplean sistemas de tratamiento biológico, pero en muchos casos la actividad biológica resulta ineficiente para la degradación de los contaminantes. Dos factores han sido identificados como los responsables de la biorecalcitrancia en compuestos orgánicos: a) No hay enzimas disponibles en la biocenosis usada para el tratamiento biológico de aguas residuales, las cuales son indispensables para la degradación de los compuestos orgánicos; b) algunos compuestos pueden ser biodegradados, pero el agua residual contiene sustancias que inhiben la biocenosis o son tóxicas para los microorganismos. En el primer caso, con el tratamiento biológico es posible remover la porción orgánica biodegradable, pero los compuestos biorecalcitrantes salen del tratamiento biológico, incrementando la DQO del efluente. En el segundo caso, el tratamiento biológico es imposible, a menos que sean separadas las sustancias inhibidoras o tóxicas [Pulgarin *et al.*, 2002].

Para incrementar la degradación de aguas residuales de la industria textil se han estudiado sistemas acoplados, por ejemplo, un sistema que emplea un reactor biológico, un filtro de arena, un TAO's y finalmente un filtro de membrana, obteniendo una remoción de 90 % en la DQO y una decoloración completa [Zhao y Li, 1999]. También se reporta un sistema utilizando un TAO's y posteriormente un reactor biológico, obteniendo degradaciones mayores al 70 % en la DQO [Pulgarin *et al.*, 2002].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.1 DEGRADACIÓN DE COLORANTES EMPLEANDO TAO's

En la degradación de colorantes en efluentes textiles debe tomarse en cuenta que: a) los métodos físicos y químicos están limitados para su aplicación por el caudal; b) la limitación para el uso de métodos fisicoquímicos como filtración por membranas y cucurbituril es el costo; c) la actividad biológica presenta el inconveniente de largos tiempos de fermentación por medio de hongos. Si los microorganismos involucrados en la degradación son *Pseudomonas*, se pueden producir aminas aromáticas que suelen ser tóxicas, mutagénicas y posiblemente carcinogénicas para los animales [Nigam *et al.*, 2001].

En otras aplicaciones se emplean TAO's para la remoción de color; para una simulación de efluentes textiles se obtuvo una remoción de color de 97 % empleando reacción Fenton y luz UV [Balcioğlu y Arslan, 1999a]; remoción de 60 % para el colorante X-3B empleando Fe^{3+} y luz UV [Xu y Lu, 2000]; remociones de color del 100 % para el colorante naranja ácido 7 empleando TiO_2 y un tiempo de irradiación de 3 horas con una lámpara monocromática de HeCd [Bauer *et al.*, 2001]; para el naranja ácido 52 aminobenceno se presentaron remociones de color de 100 % en un tiempo de 4 horas empleando un proceso UV/ TiO_2 [Galindo *et al.*, 2000]; los colorantes azo: rojo congo y naranja metil fueron mineralizados completamente después de un tiempo de irradiación de 45 minutos empleando una lámpara de Xenón [Reeves *et al.*, 1992]. Otros investigadores también reportan el tratamiento de colorantes empleando lámparas, obteniendo mineralizaciones cercanas al 100 % [Balcioğlu y Arslan, 1999b; Bouchy *et al.*, 2001; Galindo *et al.*, 2001; Mansilla *et al.*, 2002].

2.4 FOTOCATÁLISIS SOLAR

El empleo de la energía solar para aplicaciones ambientales ha despertado el interés de muchos investigadores, desde su uso como fuente de energía natural hasta tratamiento de aguas residuales. En lo que se refiere al tratamiento de aguas residuales, las TAO's que pueden ser llevadas a cabo utilizando energía solar son dos: fotocátalisis homogénea, mediante foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea con catalizadores como TiO_2 , ZnO y Pt, entre otros.

La fotocátalisis es distinta de otras tecnologías de tratamiento de aguas residuales, por implicar cambios químicos oxidativos y reductivos. La reducción es principalmente usada

para remover metales disueltos en agua. Las propiedades oxidativas de la fotocatalisis son usadas para mineralizar contaminantes orgánicos [Parent *et al.*, 1996].

2.4.1 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El proceso de tratamiento de agua por fotocatalisis heterogénea consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar (longitud de onda inferior a 390 nm), que es principalmente radiación ultravioleta ($h\nu$), para activar un semiconductor (generalmente TiO_2) en presencia de oxígeno y producir los radicales hidroxilo (HO^\bullet).

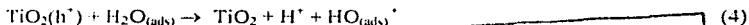
En la fotocatalisis heterogénea, cuando se irradia TiO_2 , los electrones son excitados desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando huecos positivos y electrones (Eq. (1)):



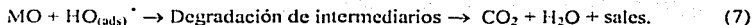
La energía de banda prohibida para el TiO_2 Degussa P-25, el más usado en fotocatalisis, es alrededor de 3.2 eV. Los electrones y huecos pueden recombinarse (Eq. (2)) o reaccionar con otras moléculas, como el oxígeno, generando aniones reactivos superóxidos (Eq. (3)).



Los huecos positivos pueden reaccionar con donadores de electrones en la solución para producir radicales hidroxilo (Eq. (4) y (5)), o también pueden oxidar directamente moléculas orgánicas (MO) en la superficie del semiconductor (Eq. (6)).



Los radicales hidroxilo generados en el proceso son fuertemente oxidantes y reaccionan rápidamente con la materia orgánica absorbida sobre el catalizador (Eq. (7)), formando intermediarios oxidados, y si el tiempo de tratamiento es adecuado se obtiene una mineralización completa [Mansilla *et al.*, 2002].



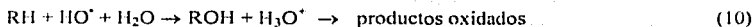
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los aspectos más importantes, que hacen a este proceso susceptible de ser aplicado para el tratamiento de efluentes contaminados, son los siguientes:

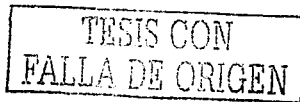
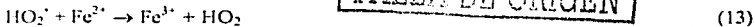
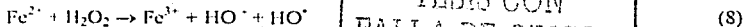
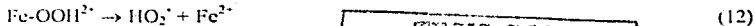
- Es un método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos; en el caso de sustancias orgánicas, la oxidación hasta CO_2 , agua y simples ácidos inorgánicos es completa, a temperatura ambiente.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
- El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera.
- El catalizador (TiO_2) es barato, inocuo, químicamente estable y puede reutilizarse muchas veces [Blanco y Malato, 1996].

2.4.2 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

Una TAO's empleada para el tratamiento de aguas residuales ácidas es el proceso conocido como foto-Fenton, basado en el proceso descubierto por Fenton en 1894 [EPA, 1998]. Este proceso utiliza H_2O_2 y sales ferrosas para la generación de radicales HO^\bullet , los cuales pueden reaccionar por dos vías: la oxidación de Fe^{2+} y el ataque a la materia orgánica [Domènech *et al.*, 2001]:



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena:



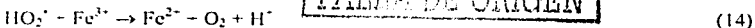
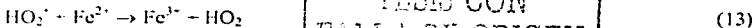
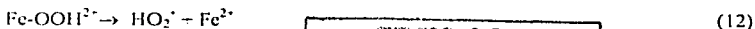
El proceso es potencialmente útil para la generación de HO^\bullet , pero un exceso de iones Fe^{2+} puede atraparlos (reacción (9)) o el radical perhidroxilo:



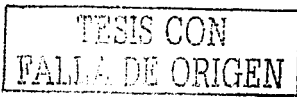
Investigaciones recientes indican que compuestos orgánicos como colorantes pueden ser oxidados por esta reacción [Zhao *et al.*, 2000]. Entre las ventajas del método Fenton se encuentran el uso de hierro, el cual es abundante y no tóxico, y el H_2O_2 es fácil de manipular y ambientalmente benigno. Sin embargo, la reacción no puede mineralizar completamente los contaminantes orgánicos, normalmente menos del 50 % del carbono orgánico puede ser convertido en CO_2 [Balcioglu y Arslan, 1999a]. Además, la mayor desventaja del método es la generación de lodos por la floculación del reactivo y las moléculas del contaminante.

Cuando el proceso se complementa con $h\nu$, VIS o UV-VIS se denomina foto-Fenton. Las ventajas en comparación con el proceso Fenton son: la tasa de degradación se incrementa significativamente [Malato *et al.*, 2002] y no existe generación de lodos. En comparación con el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , la principal ventaja es el empleo del espectro visible hasta 600 nm para la generación de HO^\bullet .

El proceso inicia con la adición de H_2O_2 , Fe^{2+} (reacción (8)) o Fe^{3+} (reacción (11)):



Bajo irradiación de luz, el Fe^{3+} es continuamente reducido a Fe^{2+} :



y la reacción Fenton (reacción (8)) inicia nuevamente por la participación del Fe^{2+} fotogenerado [Litter *et al.*, 2002].

En el caso particular de la degradación de colorantes, la radiación visible puede acelerar la generación de HO^\bullet por la regeneración de Fe^{2+} [Zhao *et al.*, 2000], como se presenta a continuación:



Para muchos contaminantes el proceso foto-Fenton ha resultado ser un proceso económico empleando luz solar [Bauer y Fallman, 1997; Bauer *et al.*, 1999].

2.5 REACTORES SOLARES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El proceso de fotocatalisis utilizando luz solar se ha empleado con buenos resultados en el tratamiento de distintos compuestos como: Atrazina [Minero *et al.*, 1996], alquil benceno sulfonado de sodio [Hidaka *et al.*, 2001], EDTA [Litter *et al.*, 2002], colorantes [Wang, 2000] y ácidos sulfónicos [Salvadori *et al.*, 2002]. Para los compuestos mencionados anteriormente se emplean distintos sistemas de colección, principalmente colectores solares.

Los fotorreactores solares para tratamiento de aguas residuales mediante fotocatalisis solar fueron diseñados originalmente para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos. Estos concentradores están diseñados para captar la energía proveniente del sol por medio de un seguimiento en uno o dos ejes. Los primeros reactores de este tipo fueron desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia en 1989 (Estados Unidos) y en la Plataforma Solar de Almería en 1990 (España) [Blanco *et al.*, 2001]. Se recomienda su uso en zonas de alta insolación con días soleados la mayor parte del año. Otro tipo de colectores que se emplean en fotocatalisis solar son los colectores solares sin concentración, en este grupo se encuentran los colectores planos normales y de vacío. Su característica principal es que no cuentan con ningún tipo de dispositivo de seguimiento solar, es decir, tienen una orientación fija por no poseer concentración solar alguna. Su ventaja frente a los concentradores cilindro parabólicos estriba en su bajo costo, pero su eficiencia relativa es

más baja por ser estáticos [Blanco y Malato, 1996]. Las principales ventajas e inconvenientes de los colectores anteriormente descritos, se presentan en la tabla 11:

Tabla 11. Comparación cualitativa entre reactores para aplicaciones fotocatalíticas.

Reactores cilindro parabólicos		Reactores sin concentración.	
Ventajas	Inconvenientes	Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> - Flujo turbulento que favorece la transferencia de materia. - Ausencia de vaporización de compuestos volátiles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sólo aprovechan la radiación directa. - Alto costo. - Baja eficiencia óptica. - Sobrecalentamiento del agua a tratar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aprovechamiento de la radiación directa y difusa. - Bajo costo. - Alta eficiencia óptica. - No se produce sobrecalentamiento del agua a tratar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Flujo laminar con baja transferencia de materia. - Vaporización de compuestos volátiles.

FUENTE: Blanco *et al.*, 2001.

2.5.1 REACTORES DE CANAL PARABÓLICO COMPUESTO

Los colectores solares de Canal Parabólico Compuesto (CPC) son una mezcla entre los concentradores cilindro parabólicos y los colectores sin concentración. Su diseño permite que casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector pueda ser capturada y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor (Fig. 5).



Fig. 5. Reflexión solar en un CPC.

Los concentradores de canal parabólico compuesto tienen una geometría adecuada para aplicaciones en sistemas de fotocatalisis solar debido a su simplicidad de diseño, bajo costo de construcción y mantenimiento, además de tener la ventaja de utilizar tanto radiación directa como radiación difusa [Bandala *et al.*, 2002].

Los CPC sólo requieren de un ajuste para el seguimiento del sol de forma estacional ya que son sistemas estáticos, esta es la explicación de su menor costo de fabricación y mantenimiento. Para obtener la mayor captación de radiación solar los CPC deben de tener

II. Marco Teórico

un ángulo de incidencia, que se logra empleando el ángulo correspondiente a la latitud geográfica [Boule, 1999]. Para la ciudad de Cuernavaca el ángulo de incidencia debe ajustarse a 19° como lo muestra la Fig. 6:

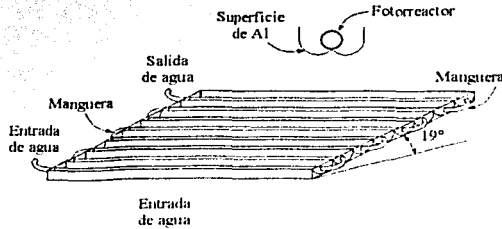


Fig. 6. Esquema del colector CPC.

A la fecha, se han publicado una variedad de trabajos donde se reporta la aplicación de colectores CPC en fotocátalisis solar. La eficiencia obtenida va desde 80 % hasta el 100 % de mineralización, véase la tabla 12:

Tabla 12. Substratos ensayados en la fotocátalisis solar empleando CPC.

Contaminante	% de mineralización	Contaminante	% de mineralización
Acrinatrín	100	2, 4-D	100
Avermectina B	100	2, 4-diclorofenol	< 85
Endosulfán	100	4-clorofenol	< 90
Formetoato	100	Vanilina	100
Imidacloprid	100	L-tirosina	100
Lufenuron	100	Ac. Protocatecúico	100
Metamidofos	100	Ac. Caféico	100
Oxamilo	100	Ac. Gálico	100
Primetamil	100	Ac. Siringico	100
Atrazina	100	Ac. p-cumárico	100
Bromoxnil	100	Quercetina	100
Carbarilo	80	Benzofurano	100
Agua residual industrial	90	Ac. dicloroacético	100

FUENTE: Bandala *et al.*, 2001.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para realizar las determinaciones de disminución de color en un agua sintética con una concentración 4.46×10^{-4} M (200 mg/L) de colorante naranja ácido 24, se determinó la longitud de onda de máxima absorbancia y su correspondiente curva de calibración. Posteriormente, se realizó una comparación entre los procesos de fotocatalisis heterogénea y homogénea (foto-Fenton) para conocer el proceso que debía ser empleado en experimentos posteriores. A partir de los experimentos preliminares, se consideró al proceso foto-Fenton como el adecuado para la decoloración del agua sintética; a continuación y con base en un diseño experimental, se obtuvieron las concentraciones óptimas de Fe^{2+} y H_2O_2 para decolorar el agua empleando la mínima cantidad de energía acumulada. Una vez conocidas las concentraciones óptimas de catalizador y agente oxidante, se determinó la disminución del Carbono Orgánico Total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO), así como la reducción en la toxicidad del agua sintética.

3.1 ABSORBANCIA DEL COLORANTE NARANJA ÁCIDO 24

Una forma indirecta de medir la concentración de sustancias en agua es la absorbancia, ya sea en el espectro visible, ultravioleta o ambos. Generalmente se emplea la longitud de onda de máxima absorbancia como referencia para efectuar esta medición.

El primer paso para realizar la determinación de absorbancia fue preparar una solución madre con el colorante naranja ácido 24 de 20 mg/L, para lo cual se pesaron 20 mg de colorante, se colocaron en el interior de un matraz volumétrico de 1000 mL de capacidad, se adicionaron 100 mL de agua desionizada, se agitó el matraz hasta disolver el colorante y se agregó agua desionizada hasta aforar. El pH de la solución madre fue 5.5.

Posteriormente, empleando un matraz volumétrico de 100 mL se preparó una dilución de la solución madre para obtener una concentración de 8 mg/L. Para conocer la λ de máxima absorbancia del colorante se colocó una alícuota de esta dilución en una celda de cuarzo para realizarle un barrido en un espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A en un intervalo de 190 a 820 nm con lecturas a cada 0.2 nm. Se realizaron tres repeticiones para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia. Una vez que se determinó que 430 nm era la λ de máxima absorbancia, se procedió a realizar una curva de calibración del colorante.

III. Desarrollo Experimental

Para obtener la curva de calibración del colorante se realizaron lecturas en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A empleando $\lambda = 430 \text{ nm}$, para esto se prepararon concentraciones de 0.125, 0.625, 1.25, 2.5, 5 y 10 mg/L del colorante a partir de diluciones de la solución madre utilizando agua desionizada y matraces volumétricos de 100 mL. Una celda de cuarzo se utilizó para las lecturas en el espectrofotómetro. Para la lectura del blanco se utilizó agua desionizada con lo que la absorbancia se igualó a cero. Los estándares de la curva de calibración se iniciaron con la lectura del blanco para tener la concentración cero, después se efectuaron las lecturas de las concentraciones 0.125, 0.625, 1.25, 2.5, 5 y 10 mg/L del colorante. Después de obtener las siete lecturas se realizó una regresión lineal para obtener la curva de calibración.

3.2 ESTUDIOS PRELIMINARES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

Los experimentos fueron realizados en un prototipo a escala banco (Fig. 7) que consiste en un sistema de ocho colectores de canal parabólico compuesto (CPC) de aluminio con una superficie total de colección de 0.8 m^2 y un factor de concentración de tres soles. Los colectores se colocaron en forma horizontal sobre una plataforma con una inclinación de 19° con respecto a la horizontal. La zona de reacción consistió en 8 tubos de vidrio pyrex. Cada tubo tiene una longitud de 100 cm, un diámetro exterior de 2.9 cm y un diámetro interior de 2.54 cm. El centro de cada tubo se encuentra localizado en el foco parabólico. El semiángulo de apertura de los CPC's era de 45° , la reflectancia promedio de 0.85, la transmitancia promedio del fotorreactor de 0.8, el ángulo de orilla de 90° ; con lo que se tenía una concentración de la radiación solar equivalente a un sol.

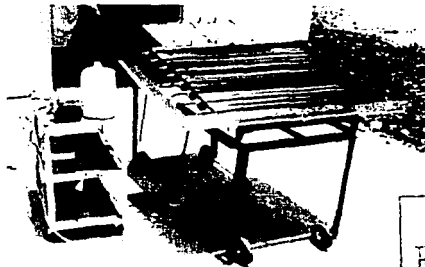


Fig. 7. Prototipo a escala banco (CPC).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para la carga del sistema se ocupó un recipiente plástico de polipropileno de alta densidad con una capacidad de 8 L y las mangueras utilizadas fueron Tygon de $\frac{3}{4}$ " de diámetro externo. El volumen mínimo de agua en el sistema para poder tener una recirculación constante es de 5 L.

En los experimentos se utilizó agua sintética preparada con agua desionizada y una concentración de 200 mg/L de colorante naranja ácido 24, obteniendo aproximadamente un pH de 5.5. El volumen de agua empleada en los experimentos fue de 6 L, a excepción de que se indique otro volumen. Una vez preparada el agua sintética se suministró al sistema por medio de una bomba peristáltica con un flujo de 1 L/min. Se recirculó el agua por un tiempo de 10 minutos para tener una mejor homogeneización. En todo este tiempo el sistema se encontraba cubierto para evitar la radiación solar. Una vez homogeneizado, se llevaron a cabo los experimentos con condiciones particulares y tiempos específicos que se detallan en cada caso. Para evitar interferencias por una posible adsorción de colorante en el sistema, la toma de la muestra inicial se realizaba después de la homogeneización, además de lo anterior, no se observó ningún tipo de impregnación del colorante en el recipiente, mangueras y tubos de vidrio.

En el concentrador parabólico compuesto descrito se realizaron dos tipos de experimentación de fotocatalisis. En el primero de ellos, se empleó TiO_2 Aldrich en polvo (>99 % anatasa, tamaño de partícula 180 nm, área superficial específica 23 m^2/g) como catalizador con una concentración de 1 g/L [Zhao y Li, 1999]. El procedimiento fue el siguiente: Estando el sistema cubierto se tomó una primera muestra de 10 mL después de la homogeneización del agua sintética en el sistema ($t = 0$) cuya concentración se tomó como la concentración inicial. Tomada la primera muestra se adicionaron 6 g de TiO_2 en el recipiente acoplado al sistema y se homogeneizó durante 10 minutos. Pasando este tiempo se retiró la cubierta del sistema para la irradiación. Las muestras siguientes se tomaron cada 60 minutos hasta un tiempo de 360 minutos. El volumen de cada muestra fue de 10 mL. Al finalizar el experimento cada muestra se filtró para remover el TiO_2 presente, para esto se utilizaron filtros de nylon con membrana hidrofílica de 13 mm de diámetro y un tamaño de poro de 0.2 μm . De cada muestra filtrada, se tomó un mililitro empleando una micropipeta, se vertió en un matraz volumétrico de 25 mL y se afóro hasta 25 mL con agua desionizada, con lo cual la muestra fue diluida 25 veces, se tomó una alícuota de 3 mL de cada dilución

III. Desarrollo Experimental

y se colocó en la celda de cuarzo para su medición. Se obtuvo la absorbancia de cada alícuota en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A utilizando $\lambda = 430$ nm y después empleando la curva de calibración se encontró la concentración de color de cada muestra.

Para la experimentación en fotocatalisis homogénea (foto-Fenton) las concentraciones de catalizador y agente oxidante se basaron en los estudios de Pulgarin *et al.* [2002]. Se tomó la primera muestra (10 mL) en el $t = 0$, en la que se midió la concentración inicial. Se adicionaron 1.2 g de sulfato ferroso heptahidratado granular grado reactivo al recipiente y se homogenizó durante 10 minutos, durante este tiempo el equipo estuvo cubierto. Se retiró la cubierta del sistema y se adicionaron 60 mL de H_2O_2 al 3 % (w/w). Cada 10 minutos se tomaron muestras de 10 mL hasta completar 60 minutos. Las muestras se diluyeron 25 veces y se tomó una alícuota de aproximadamente 3 mL de cada dilución. Empleando una celda de cuarzo se realizaron las mediciones de cada alícuota en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A utilizando $\lambda = 430$ nm y después con ayuda de la curva de calibración se obtuvo la concentración de color de cada muestra.

Con base en los resultados obtenidos después de comparar ambos procesos, se decidió continuar los experimentos preliminares con el proceso de fotocatalisis homogénea. Sin embargo, con la finalidad de realizar las mediciones de absorbancia de una forma más simple (sólo para estos experimentos), las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro de campo HACH-2010. Los reactivos empleados para continuar los experimentos fueron peróxido de hidrógeno grado industrial al 50 % (w/w) y sulfato ferroso heptahidratado granular grado reactivo de Baker; las concentraciones fueron determinadas de forma experimental y se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Concentración de catalizador y agente oxidante.

No. de Experimento	Concentración de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (mg/L)	Concentración de H_2O_2 (mg/L)	Tiempo total de exposición solar (minutos)
1	10	200	60
2	20	200	60
3	30	200	60

Iniciado un experimento, se tomó la primera muestra de 10 mL en el $t = 0$. Se adicionó el sulfato ferroso al recipiente y se homogenizó durante 10 minutos, durante este tiempo el equipo estuvo cubierto. Se adicionaron 1.2 mL de H_2O_2 y se retiró la cubierta del sistema. Las muestras siguientes se tomaron cada 5 minutos durante 30 minutos y una muestra

III. Desarrollo Experimental

adicional al cumplirse una hora de experimentación, el volumen de cada muestra fue de 10 mL. Con una micropipeta se tomó una alícuota de 1.25 mL de cada muestra, las alícuotas se introdujeron en matraces volumétricos de 25 mL y se aforaron con agua desionizada para diluir 20 veces, posterior a lo cual se midió la absorbancia en espectrofotómetro HACH 2010 para determinar su absorbancia. Con las absorbancias de cada muestra se determinó la concentración de color utilizando la curva de calibración para el espectrofotómetro HACH 2010. En los experimentos no se realizaron ajustes de pH para el agua sintética, esto con la finalidad de hacer más práctico y sencillo el proceso de decoloración.

3.3 INTERRUPTIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Durante los experimentos fue necesario interrumpir la reacción foto-Fenton para detener el efecto de oxidación una vez terminada la irradiación. Adicionalmente se estandarizó una técnica yodométrica para determinar la concentración del peróxido de hidrógeno (Apéndice 1).

Se pesaron 100 mg de enzima catalasa de Sigma (hecha de hígado de res, conteniendo 2200 unidades de actividad (UA) por mg; 1 UA descompone 1.0 μmol de H_2O_2 por minuto a pH 7 y 25° C), se vertieron en un matraz volumétrico de 25 mL y se aforó con agua desionizada, obteniendo de esta forma una concentración de 4 mg/mL de catalasa. Se realizó primero el análisis de un blanco, se adicionaron 25 mL de agua desionizada en un matraz de 250 mL y se siguió el procedimiento indicado en la técnica del Apéndice 1. Después se empleó agua desionizada para preparar una solución de H_2O_2 con una concentración 1.55 mM (100 mg/L). De esta solución se tomaron 3 alícuotas de 25 mL y se colocaron en matraces de 250 mL. Al primer matraz se le adicionó 0.5 mL de la solución de catalasa, se agitó vigorosamente y se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno remanente empleando la técnica del Apéndice 1. Para el segundo y tercer matraz se siguió el procedimiento anterior, con excepción de adicionar 1 mL y 1.5 mL de solución de catalasa, respectivamente [Balecioglu y Arslan, 2001].

La remoción de peróxido de hidrógeno con NaOH se realizó empleando la solución de H_2O_2 del procedimiento anterior, se tomaron 3 alícuotas de 25 mL y se colocaron en matraces de 250 mL. Al primer matraz se le adicionó hidróxido de sodio 6 N hasta obtener un pH de 11, se agitó vigorosamente y se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno

III. Desarrollo Experimental

remanente empleando la técnica del Apéndice 1. Para el segundo y tercer matraz se siguió el procedimiento anterior, con excepción de adicionar NaOH 6 N hasta obtener pH de 12 y 14, respectivamente. Finalmente, se empleó el blanco obtenido en el procedimiento anterior [Zhao *et al.*, 2000].

Para determinar las interferencias que se producen en las mediciones de absorbancia por la adición de hidróxido de sodio y enzima catalasa se realizó una repetición del experimento preliminar No. 3. Una vez iniciado el experimento, se tomaron 3 muestras en viales de 25 mL en el $t = 0$: la primera solamente contenía colorante, a la segunda se le suministró 1 mL de solución de catalasa con una concentración de 8 mg/mL y para la tercera muestra se adicionó NaOH 6N hasta obtener un pH de 11. Se adicionó el sulfato ferroso al recipiente y se homogenizó durante 10 minutos. Se adicionaron 1.2 mL de H_2O_2 y se retiró la cubierta del sistema. Las muestras siguientes se tomaron por duplicado cada 5 minutos durante 30 minutos y una muestra adicional al cumplirse una hora de experimentación. Inmediatamente después de cada toma de muestras, se le adicionó a una muestra catalasa y a la otra NaOH al igual que en la primera toma. Las muestras se diluyeron 25 veces y se tomó una alícuota de aproximadamente 3 mL de cada dilución. Empleando una celda de cuarzo se realizó un barrido de cada alícuota en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A en el intervalo de 190 a 820 nm. Con los barridos obtenidos se determinaron las interferencias ocasionadas por la adición de enzima catalasa e hidróxido de sodio.

3.4 MANEJO DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES

Para realizar un diseño en Bloque Completo Azarizado se tomaron en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos preliminares de foto-Fenton; las unidades experimentales se distribuyeron en dos bloques en función de la concentración de peróxido de hidrógeno y en tres tratamientos dependiendo de la concentración de Fe^{2+} , como se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Diseño en Bloque Completo Azarizado.

BLOQUES	TRATAMIENTOS		
	$Fe^{2+} = 7.16 \times 10^{-3} M$	$Fe^{2+} = 1.07 \times 10^{-3} M$	$Fe^{2+} = 1.43 \times 10^{-4} M$
$H_2O_2 = 5.2 \times 10^{-3} M$	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
$H_2O_2 = 7.8 \times 10^{-3} M$	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6

El agente oxidante empleado en los experimentos fue peróxido de hidrógeno grado industrial al 50 % (w/w) y el catalizador Fe^{2+} se suministró a partir de sulfato ferroso heptahidratado granular grado reactivo de Baker.

III. Desarrollo Experimental

Inicialmente se determinó la concentración de color para las diferentes muestras de los experimentos basándose en la disminución de la absorbancia, además se realizaron mediciones de radiación solar para conocer la energía empleada en la remoción de color y degradación del colorante. Posteriormente, llevando a cabo el experimento con las concentraciones óptimas de catalizador y agente oxidante se realizó una repetición para medir las disminuciones de COT y toxicidad.

3.4.1 MEDICIONES DE CONCENTRACIÓN DE COLOR

Al iniciar cada experimento, se tomó la primera muestra de 25 mL en el $t = 0$. Se adicionó el Fe^{2+} al sistema y se homogenizó durante 10 minutos. Se adicionó el H_2O_2 y se retiró la cubierta del sistema. La toma de muestras de 25 mL se realizó cada 5 minutos durante 60 minutos, al cabo de 30 minutos de experimentación se adicionó nuevamente peróxido de hidrógeno. Para detener la reacción foto-Fenton y preservar las muestras se utilizó enzima catalasa: con una concentración inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ se les adicionó 1 mL de solución de catalasa con una concentración de 12 mg/mL y para una concentración inicial de $\text{H}_2\text{O}_2 = 7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ se les agregó 1 mL con una concentración de 20 mg/mL. Con ayuda de una micropipeta se tomó una alícuota de 1.25 mL de cada muestra, las alícuotas se introdujeron en matraces volumétricos de 25 mL y se aforaron con agua desionizada para obtener diluciones de 20 veces. Utilizando una celda de cuarzo se realizaron las mediciones de absorbancia en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A empleando $\lambda = 430 \text{ nm}$ con lo que después se determinó la concentración de cada muestra con la curva de calibración del espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A.

Para el caso de la repetición del experimento con las concentraciones óptimas se utilizaron 8 litros de agua sintética con una concentración de 200 mg/L de colorante, el tiempo de experimentación fue de 90 minutos, la toma de muestras se efectuó cada 5 minutos durante los primeros 60 minutos y una muestra final al cumplirse los 90 minutos. Se realizaron dosificaciones de H_2O_2 en los tiempos 0, 30 y 60 minutos. Para determinar la concentración de color de las muestras en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A se siguió el procedimiento descrito anteriormente, además de realizarle barridos a las muestras en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A en el intervalo de 190 a 820 nm. Adicionalmente, se

III. Desarrollo Experimental

realizaron barridos sin diluir en las muestras de tiempos 30, 60 y 90 minutos empleando un blanco con solución de catalasa.

Para determinar la presencia de especies intermediarias o subproductos de la degradación del colorante en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A en el intervalo de 190 a 820 nm se realizó un barrido a las muestras tomadas en los tiempos 30, 60 y 90 minutos. De forma inicial se determinó el espectro de absorción para cada muestra empleando un blanco con agua desionizada. Posteriormente, se realizó la determinación de los espectros de absorción para las mismas muestras pero empleando un blanco con agua desionizada y solución de catalasa.

3.4.2 IRRADIACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

Cuando se realizan ensayos de degradación fotocatalítica de diferentes sustancias, el parámetro más comúnmente utilizado para referir los resultados y la evolución del proceso es el tiempo de residencia, que indica el tiempo de exposición a la luz de la mezcla que está pasando por el reactor [Blanco *et al.*, 2001]. Para estudios en los que se utilizan lámparas en el proceso fotocatalítico, el uso del tiempo de residencia es directamente proporcional a la energía incidente y el conocer la intensidad de la lámpara es suficiente para hacer comparaciones. Sin embargo, en el caso específico de fotocatalisis solar, la degradación se lleva a cabo bajo diferentes condiciones en virtud de cambios momentáneos de energía incidente, hora del día, época del año, altitud, latitud, diferencias en geometrías, etc. Por esta razón, la comparación de resultados utilizando el tiempo de residencia es inexacto y debe preferirse el uso de la energía incidente que se calcula con base en las mediciones instantáneas durante el experimento.

La radiación global incidente sobre las paredes del colector se determinó utilizando un piranómetro (Marca: LI-COR, Modelo: LI-200 SA) en un intervalo de λ desde 280 a 2800 nm. Sin embargo, el proceso foto-Fenton permite el uso de λ desde 300 hasta 600 nm para el caso de energía solar, por este motivo se realizaron los ajustes pertinentes a las mediciones obtenidas con el piranómetro. El primer paso fue ajustar las mediciones del piranómetro tomando como referencia el estándar AM1.5 del espectro solar [Arancibia *et al.*, 2002], el segundo paso fue determinar el factor con el cual se obtiene la radiación comprendida en el intervalo de λ de 300 hasta 600 nm y finalmente se ajustaron las lecturas

III. Desarrollo Experimental

del piranómetro. En la tabla 15 se presenta el ajuste del estándar AM1.5 para determinar 0.35 como el factor empleado en las mediciones del piranómetro.

Tabla 15. Estándar AM1.5 ajustado para experimentos.

Longitud de onda (nm)	Fracción de irradiación estándar AM1.5 normalizado	Fracción de irradiación ajustada para los experimentos
305.0-400.0	0.0512	0.0518
305.0-500.0	0.1926	0.1947
305.0-550.0	0.2780	0.2810
305.0-600.0	0.3508	0.3545 ≈ 0.35
305.0-630.0	0.3944	0.3986
305.0-710.0	0.4917	0.4969
305.0-800.0	0.5938	0.6002
305.0-905.0	0.6848	0.6922
305.0-993.5	0.7459	0.7539
305.0-1520.0	0.8979	0.9075
305.0-1985.0	0.9565	0.9668
305.0-2494.0	0.9877	0.9983
305.0-2941.0	0.9894	1.0000
305.0-4045.0	1.0000	-

Fuente: <http://www.py.unsw.edu.au/am1.5.html>

En todos los experimentos las mediciones de radiación se efectuaron cada 5 minutos durante todo el experimento y se colocó el piranómetro con una inclinación de 19° con respecto a la horizontal, para evitar ajustes por el ángulo de inclinación del colector de canal parabólico. Con las lecturas ajustadas del piranómetro se procedió a determinar la energía acumulada, utilizando la siguiente expresión [Goslich *et al.*, 1997]:

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t G_n \frac{A}{V} \quad (\text{Eq. 1}).$$

$$\Delta t = t_n - t_{n-1}$$

Donde Q_n es la energía acumulada, Δt es el diferencial de tiempo en segundos, G_n es la radiación global ajustada medida en el piranómetro a cada momento del experimento, A es el área del módulo, V el volumen total de agua en el sistema.

3.4.3 MEDICIONES DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Para determinar la concentración de COT [American Public Health Association, 1992] en las muestras se empleó un equipo analizador de COT Shimadzu 5000-A. Para evitar interferencias por adición de carbono orgánico al sistema por parte de la catalasa, se detuvo

III. Desarrollo Experimental

la reacción foto-Fenton adicionando hidróxido de sodio. Como se mencionó anteriormente el volumen de agua sintética empleada en el experimento óptimo fue de 8 litros. Las tomas de muestras se efectuaron en los tiempos 0, 30, 60 y 90 minutos en frascos de color ámbar de 300 mL, previamente lavados con solución de ácido nítrico al 20 %. El volumen de cada muestra fue de 250 mL, se adicionó NaOH 6 N para obtener un pH de 11 para detener la reacción y posteriormente se adicionó ácido sulfúrico concentrado hasta obtener un pH < 2 para preservación de las muestras hasta su determinación. Para corroborar que las muestras no presentaban degradación adicional al obtener un pH < 2, después de un mes se realizaron mediciones de absorbancia en blancos que fueron tomados como control, los cuales fueron tomados a partir del experimento anterior.

Adicionalmente se determinó la demanda química de oxígeno [American Public Health Association, 1992] en las muestras anteriores, para conocer la oxidación de las sustancias presentes en el agua sintética.

3.4.4 MEDICIONES DE TOXICIDAD

Al igual que las determinaciones de COT, las mediciones de toxicidad se realizaron sólo en muestras del experimento óptimo. Las mediciones de toxicidad se realizaron empleando la prueba Microtox [Microbics Corporation, 1992], que se basa en medir el efecto tóxico de una muestra sobre organismos bioluminiscentes (*Photobacterium phosphoreum*). Las tomas de muestras se efectuaron en los tiempos 0, 30, 60 y 90 minutos en frascos de color ámbar de 50 mL, primero se adicionó NaOH 6 N para elevar el pH a 11 y de esta forma detener la reacción, después se ajustó el pH a un valor de 7 con ácido sulfúrico 0.1 N. Una vez que las muestras tenían un pH neutro se taparon los frascos cuidando de que no tuvieran aire atrapado en su interior. Para el análisis de toxicidad se realizó previamente un ajuste osmótico de las muestras.

IV.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESTUDIOS PRELIMINARES

La comparación entre los procesos de fotocatalisis heterogénea y homogénea se realizó para determinar el proceso más viable para la degradación del colorante naranja ácido 24. La Fig. 8 presenta la remoción de color que se obtuvo con los 2 procesos; en donde: C_0 es la concentración de color inicial y C es la concentración de color en el tiempo t . Para el caso del experimento de fotocatalisis homogénea se logró una remoción de color de 96 % en solo 10 minutos. Sin embargo, con el proceso de fotocatalisis heterogénea se obtuvo una remoción de color de 6 % en un tiempo de 360 minutos.

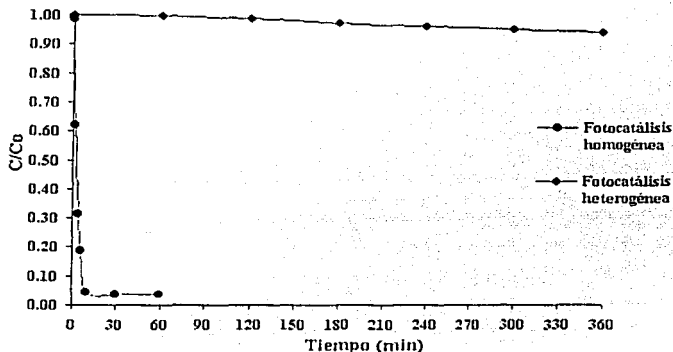


Fig. 8. Remoción de color para fotocatalisis heterogénea y homogénea.

Además de que el proceso de fotocatalisis heterogénea no obtuvo una remoción de color adecuada, presentó los inconvenientes de adsorber el colorante sobre la superficie del dióxido de titanio, fenómeno denominado adsorción competitiva [Blanco y Malato, 1996], y tiempos largos de exposición solar. Con estos resultados se decidió continuar los experimentos preliminares con el proceso de fotocatalisis homogénea.

Para determinar la concentración de color se realizó una curva de calibración con base en la longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda = 430$ nm) del colorante (Fig. 9 y 10). El

IV. Resultados

coeficiente de correlación se determinó por regresión lineal de la curva (Eq. 1) para asegurar que había linealidad en el intervalo de trabajo.

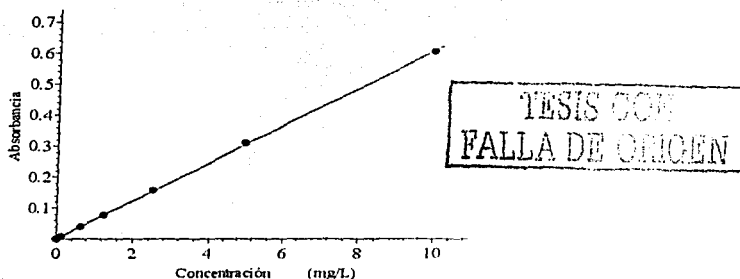


Fig. 9. Curva de calibración para determinaciones de concentración de color en el espectrofotómetro UV-VIS HP-8452A.

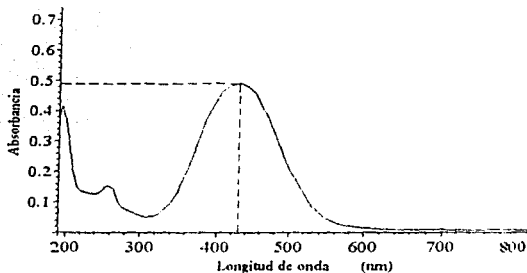


Fig. 10. Longitud de onda de máxima absorbancia para el colorante naranja ácido 24.

$$C = 16.4967A - 0.00533 \quad (\text{Eq. 1})$$

En donde:

C = Concentración de color de la muestra en mg/L.

A = Absorbancia de la muestra.

$$r^2 = 0.9998.$$

En los experimentos preliminares de foto-Fenton, realizados con 200 mg/L de H_2O_2 se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 16:

IV. Resultados

Tabla 16. Remoción de color en los experimentos preliminares (200 mg/L H_2O_2).

Tiempo (min)	% color remanente Exp. 1 (10 mg/L. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	% color remanente Exp. 2 (20 mg/L. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	% color remanente Exp. 3 (30 mg/L. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
0	100	100	100
5	93.3	96.3	80.6
10	92.8	79.9	49.2
15	92.3	62.8	15.5
20	91.2	42.6	12.5
25	91.1	23.6	12.1
30	90.9	12.4	11.6
60	88.9	7.9	10.9

Al emplear una concentración de 10 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado se obtuvo una remoción de color menor al 10 % a los 30 minutos y de 11 % al transcurrir los 60 minutos de prueba. Al elevar la concentración a 30 mg/L se logró una remoción de color de 85 % en 15 minutos y cercana al 90 % al finalizar el experimento (60 minutos). La concentración de 20 mg/L presentó una remoción de color de 87 % a los 30 minutos y de 92 % al cabo de 60 minutos de experimentación. A pesar de que el experimento con una concentración de 30 mg/L mostró una velocidad de reacción inicial mayor que los otros dos experimentos, al cabo de 30 minutos las concentraciones media y alta removieron el color con la misma eficiencia. Lo anterior se debió presumiblemente al agotamiento del peróxido de hidrógeno, razón por la cual después de 20 minutos de experimentación ya no se presentó remoción de color adicional a una concentración alta, ver Fig. 11:

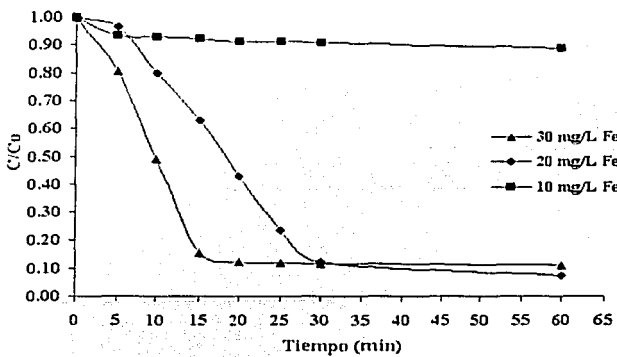


Fig. 11. Remoción de color en experimentos preliminares de foto-Fenton.

4.2 INTERRUPCIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

En algunas ocasiones, las reacciones involucradas en el tratamiento de un contaminante presente en agua son rápidas y por lo tanto, se complica la determinación de la cinética de degradación. En el caso del proceso foto-Fenton se reporta la adición de catalasa e hidróxido de sodio a las muestras para detener la reacción, como se describe a continuación:

Las alícuotas de concentración 1.55 mM de peróxido de hidrógeno que fueron probadas empleando una solución de 4 mg/ml. de catalasa presentaron los siguientes resultados:

Tabla 17. Remoción de peróxido de hidrógeno empleando catalasa.

Volumen de muestra (mL.)	Volumen adicionado de solución de catalasa (ml.)	Volumen de tiosulfato de sodio empleado en la titulación (mL.)
25	Blanco de agua desionizada	0.4
25	0.5	0.6
25	1.0	0.3
25	1.5	0.25

Con estos resultados, se determinó que 4 mg de catalasa agotan en su totalidad el peróxido de hidrógeno en una solución 1.55 mM, lo que permite detener la reacción a voluntad.

Para el caso del uso de hidróxido de sodio para la interrupción de la reacción, se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 18:

Tabla 18. Remoción de peróxido de hidrógeno empleando NaOH.

Volumen de muestra (mL.)	pH obtenido después de la adición de NaOH	Volumen de tiosulfato de sodio empleado en la titulación (ml.)
25	11	8.8
25	12	8.25
25	14	8.40

En este caso el hidróxido de sodio detiene la reacción por que precipita el Fe^{3+} impidiendo el proceso foto-Fenton.

Por otro lado, con la adición de catalasa se observaron interferencias en las mediciones de absorbancia en $\lambda < 380$ nm, mismas que se muestran en la Fig. 12. Sin embargo, los espectros de absorción correspondientes a $t = 0$ (colorante y catalasa) no presentaron

diferencias en el espectro visible, motivo por el cual no se presentaron interferencias en las mediciones de concentración de color por la adición de catalasa.

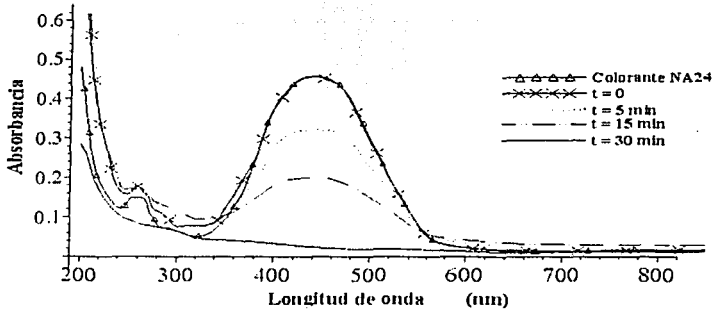


Fig. 12. Espectros de absorción empleando catalasa para detener la reacción.

Debido al aumento de pH originado por la adición de hidróxido de sodio se presentó una modificación al color de las muestras y por lo tanto, modificaciones en los espectros de absorción. La longitud de onda de máxima absorbancia pasó de 430 nm a 470 nm como se muestra en la Fig. 13, afectando directamente las determinaciones de concentración de color.

Por lo anterior, se empleó catalasa para detener la reacción foto-Fenton para las determinaciones de concentración de color

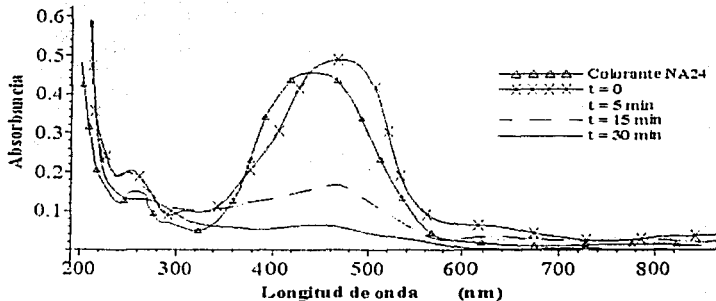


Fig. 13. Espectros de absorción empleando hidróxido de sodio para detener la reacción.

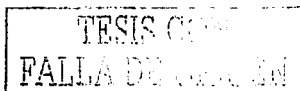
IV. Resultados

4.3 RESULTADOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

En la tabla 19 se presentan las remociones de color obtenidas después de emplear las distintas combinaciones de Fe^{2+} y H_2O_2 planteadas en el diseño experimental. Adicionalmente, en la tabla 20 se indican los resultados obtenidos de haber empleado solamente peróxido de hidrógeno para la remoción de color, lo que demuestra que el proceso se lleva a cabo por efecto de la reacción foto-Fenton y no por una oxidación del colorante por la adición de peróxido de hidrógeno.

Tabla 19. Remoción de color bajo diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 .

Exp. 1 [Fe^{2+}] = 7.16×10^{-5} M [H_2O_2] = 5.2×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.		Exp. 2 [Fe^{2+}] = 1.07×10^{-4} M [H_2O_2] = 5.2×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.		Exp. 3 [Fe^{2+}] = 1.43×10^{-4} M [H_2O_2] = 5.2×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.	
Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)	Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)	Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)
0.0	1.00	0.0	1.00	0.0	1.00
10.4	0.93	13.7	0.85	13.8	0.59
25.1	0.85	27.5	0.57	27.8	0.29
39.3	0.76	41.3	0.31	41.6	0.15
52.7	0.66	55.0	0.21	55.4	0.10
65.7	0.56	68.8	0.14	69.2	0.09
76.7	0.45	82.7	0.10	82.7	0.07
114.9	0.23	123.6	0.08	123.3	0.05
153.5	0.15	163.2	0.08	163.5	0.05
Exp. 4 [Fe^{2+}] = 7.16×10^{-5} M [H_2O_2] = 7.8×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.		Exp. 5 [Fe^{2+}] = 1.07×10^{-4} M [H_2O_2] = 7.8×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.		Exp. 6 [Fe^{2+}] = 1.43×10^{-4} M [H_2O_2] = 7.8×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.	
Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)	Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)	Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/Co)
0.0	1.00	0.0	1.00	0.0	1.00
13.9	0.81	14.4	0.58	14.4	0.68
27.8	0.76	29.9	0.21	28.9	0.34
41.6	0.58	41.4	0.12	43.3	0.11
55.4	0.42	49.0	0.10	57.9	0.10
68.5	0.27	57.3	0.08	72.5	0.09
82.3	0.15	64.3	0.07	87.1	0.09
122.6	0.09	81.1	0.07	130.9	0.09
162.1	0.08	116.1	0.07	174.5	0.09



IV. Resultados

Tabla 20. Remoción de color empleando H_2O_2 .

[H_2O_2] = 7.8×10^{-3} M [Colorante] = 4.46×10^{-4} M.	
Energía Acumulada (kJ/L)	Color (C/C ₀)
0.0	1.0
12.9	0.97
24.4	0.97
38.2	0.97
53.9	0.96
84.0	0.96
120.0	0.94
145.4	0.93

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

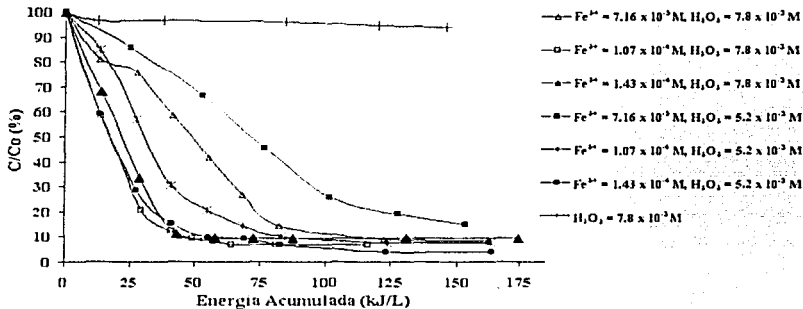


Fig. 14. Remoción de color bajo diferentes concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 .

En la Fig. 14 se puede apreciar que el experimento en el cual solamente se utilizó H_2O_2 presentó 4, 5 y 7 % de remoción de color empleando 50, 100 y 150 kJ/L de energía acumulada, respectivamente. Entre los motivos por los cuales no se presentó una remoción de color mayor, se pueden enunciar dos: 1) no fue aprovechada de forma significativa la radiación con $\lambda < 360$ nm para la producción de HO^\bullet por fotólisis del H_2O_2 [Doménech *et al.*, 2001] y 2) era necesario dosificar una concentración mayor de peróxido de hidrógeno para obtener mejores resultados, similar al proceso actual de remoción de color en planta por oxidación. El experimento 1, presentó una remoción de color constante hasta llegar a 75 % con 100 kJ/L, posteriormente sólo se incrementó a 85 % empleando 150 kJ/L; con esto se observó que adicionando Fe^{2+} al sistema, la remoción de color se incrementaba 15 veces, por lo tanto, el proceso foto-Fenton era más eficiente para aprovechar la energía solar. En el

IV. Resultados

caso del experimento 2, con 40 kJ/L de energía se logró una remoción de color de 70 % y para 83 kJ/L se obtuvo una remoción de 90 %. Para el experimento 4 se obtuvo una remoción de color de forma constante hasta 85 % con 80 kJ/L de energía acumulada, posterior a esto, duplicando la energía acumulada sólo se presentó una disminución adicional en la concentración de color de 7 %. Los resultados obtenidos en los experimentos restantes fueron muy similares, los experimentos 3 y 5 presentaron una remoción de color de 70 % con 25 kJ/L y el experimento 6 de 60 % con la misma cantidad de energía. Posteriormente los tres experimentos obtuvieron una remoción de 90 % empleando 50 kJ/L y finalmente con 100 kJ/L se presentó una remoción de 94, 93 y 91 % para los experimentos 3, 5 y 6, respectivamente. Con estos resultados se puede apreciar que los experimentos 3, 5 y 6 fueron los mejores para remover el color presente en el agua sintética, además de que no se observaron diferencias significativas entre ellos empleando más de 50 kJ/L de energía. Sin embargo, por ser el peróxido de hidrógeno el reactivo que se consume en la reacción foto-Fenton resultó más conveniente continuar los estudios con el experimento 3 desde el punto de vista económico.

Una vez que se consideró el experimento 3 como el óptimo, se procedió a determinar la constante de velocidad de la reacción (k) tomando en consideración una cinética de primer orden.

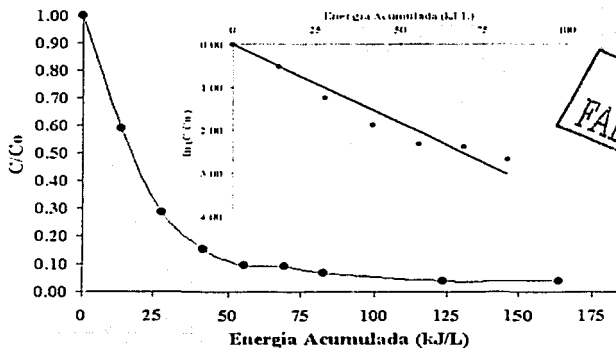


Fig. 15. Remoción de color para el experimento óptimo, $[Fe^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4} M$, $[H_2O_2] = 5.2 \times 10^{-3} M$, $[Colorante] = 4.46 \times 10^{-4} M$. La figura insertada muestra la relación $\ln(C/C_0)$ vs Energía acumulada.

IV. Resultados

La figura insertada en la Fig. 15 presenta la reacción de primer orden para la remoción de color por el proceso foto-Fenton y puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kE \quad k = 3.66 \times 10^{-2} \text{ L/kJ} \quad (\text{Eq. 2})$$

En donde:

C = Concentración de color, correspondiente a la energía acumulada E .

C_0 = Concentración inicial, correspondiente a $E = 0$.

k = Constante cinética.

E = Energía acumulada.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En la tabla 21 se muestran los resultados de la remoción de color para diferentes valores de energía acumulada utilizando la reacción de primer orden. El coeficiente de correlación obtenido por regresión lineal entre ambos casos fue de 0.993 lo que nos indicó que la remoción de color con la cinética de primer orden se apega a la determinación real.

Tabla 21. Remoción de color utilizando la cinética de primer orden.

Energía Acumulada (kJ/L.)	C/C ₀ (Experimental)	C/C ₀ (Calculada)
0	1.00	1.00
13.8	0.59	0.60
27.8	0.29	0.36
41.6	0.15	0.22
55.4	0.10	0.13
69.2	0.09	0.08
82.7	0.07	0.05
123.3	0.04	0.01
163.5	0.04	0.00

Posteriormente, se realizó la repetición del experimento óptimo y se determinó la disminución de COT y DQO con base en la energía acumulada, véase la tabla 22.

Tabla 22. Disminución de COT y DQO para el experimento óptimo.

Energía acumulada (kJ/L.)	COT (mg/L)	COT (C/C ₀)	DQO (mg/L)	DQO (C/C ₀)
0	60	1.00	310	1.00
55.1	44	0.74	109	0.35
105.4	9	0.16	41	0.13
148.9	8	0.14	40	0.13

IV. Resultados

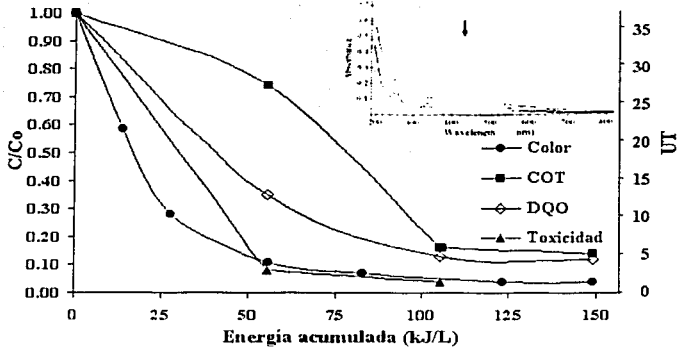


Fig. 16. Degradación del colorante naranja ácido 24, disminución de toxicidad y remoción de color. $[Fe^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4} M$, $[H_2O_2] = 5.2 \times 10^{-3} M$, $[Colorante] = 4.46 \times 10^{-4} M$. La figura insertada muestra los cambios en los espectros de absorción.

Con base en la tabla 22 y en la Fig. 16 se puede observar que al inicio del experimento la medición de COT era de 60 mg/L y se tenían 310 mg/L de DQO. Para 55 kJ/L de energía acumulada se determinó que el COT era de 44 mg/L, equivalente a una mineralización de 26 %, y la reducción de la DQO fue de 65 % al registrarse una medición de 109 mg/L; además para la misma cantidad de energía se presentó una reducción de 90 % en la concentración de color. Posteriormente, con 105 kJ/L de energía acumulada se logró obtener una mineralización del colorante de 84 % al determinarse 9 mg/L de COT; para esta misma energía se determinaron 41 mg/L de DQO lo que correspondió a una disminución de 87 % en este parámetro. Finalmente, el experimento presentó 8 mg/L de COT, es decir, la mineralización del colorante fue de 86 % para 149 kJ/L de energía acumulada; en la DQO no se presentó disminución adicional. Se puede observar que el porcentaje de disminución en la DQO es mayor que el COT para 55 kJ/L, lo que indica una oxidación rápida sin mineralización de la molécula. Al final del experimento las disminuciones de COT y DQO son similares para 105 y 149 kJ/L de energía acumulada.

La figura insertada en la Fig. 16 muestra los cambios en los espectros de absorción durante el experimento. Se observó la disminución en la absorbancia para el pico máximo ($\lambda = 430$

nm) y no se apreció la formación de especies intermediarias que absorban en el UV o visible durante el proceso fotocatalítico.

En la Fig. 17 se comparan los barridos de absorción para los tiempos $t = 30, 60$ y 90 minutos del experimento óptimo contra el espectro de absorción inicial ($t = 0$) en el intervalo de 190 a 820 nm. Se apreció una disminución en la absorbancia del agua sintética que fue irradiada con 55 kJ/L. El cambio observado entre los espectros de absorción de 55 y 105 kJ/L indicó la presencia de especies intermediarias absorbedoras en el intervalo de 220 a 330 nm, productos de la degradación del colorante.

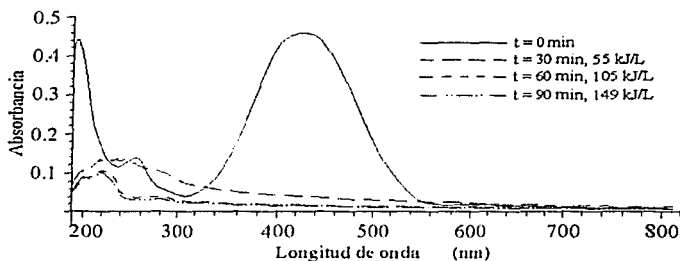


Fig. 17. Espectros de absorción para el experimento óptimo después de obtener una remoción de color mayor a 90% . El blanco empleado fue agua desionizada.

Para corroborar lo descrito anteriormente se presenta el espectro de absorción para $t = 30$ minutos de la Fig. 18, el cual utilizó un blanco con agua desionizada y solución de catalasa para eliminar las interferencias ocasionadas en el espectro UV por la adición de catalasa; como se puede apreciar se presentó una curva con un pico en 240 nm con lo que se confirmó la presencia de especies intermediarias. El cambio en el espectro de absorbancia empleando 105 kJ/L de energía en comparación con 55 kJ/L indicó la degradación de los subproductos generados hasta en un 79% , tomando como referencia los resultados de COT de la tabla 22.

Con estos resultados se determinó que empleando $[\text{Fe}^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.2 \times 10^{-3}$ M y 105 kJ/L de energía acumulada se puede obtener una reducción de COT de 84% para $[\text{Colorante}] = 4.46 \times 10^{-4}$ M.

IV. Resultados

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

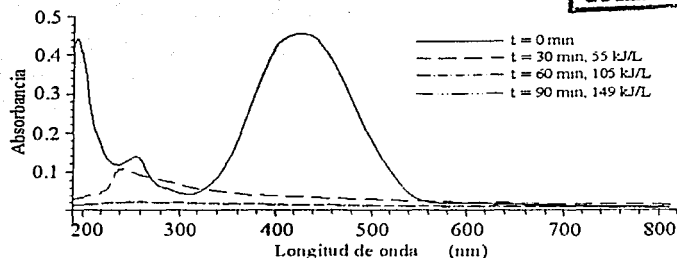


Fig. 18. Espectros de absorción para el experimento óptimo empleando un blanco con agua desionizada y solución de catalasa, después de obtener una remoción de color mayor a 90 %.

Tabla 23. Degradación de distintos colorantes por fotocatalisis.

Colorante	Co	Tipo de lámpara utilizada	Catalizador	Agente oxidante	Tiempo de retención (minutos)	Degradación obtenida (% COT)
Naranja acridina ¹	4×10^{-5} M	L. Halógeno 500 W	Fe^{3+} 8×10^{-4} M	H_2O_2 0.07 M	100	25
Violeta alizarin 3B ¹	2×10^{-4} M	L. Halógeno 500 W	Fe^{3+} 2×10^{-4} M	H_2O_2 0.07 M	80	40
Naranja II ²	1×10^{-4} M	L. Mercurio Phillips HPLN-125 W	TiO_2 1 g/l.	O_2 400 mL/min	250	90
Naranja II ¹	9.9×10^{-5} M	L. UV Fluorescente 18 W	TiO_2 4 g/l.	H_2O_2 0.02 M	360	70
Naranja G ¹	9.9×10^{-5} M	L. UV Fluorescente 18 W	TiO_2 4 g/l.	H_2O_2 0.1 M	360	60
Rojo Congo ⁴	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l	-	430	90
Tartrazina ¹	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l	-	240	90
Negro ácido ³	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l	-	200	85
Naranja G ¹	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l	-	180	90
Naranja ácido 7 ¹	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l.	-	150	95
Amarillo ácido 17 ¹	1×10^{-4} M	L. Mercurio 500 W	TiO_2 1 g/l.	-	100	90

FUENTE: [Zhao *et al.*, 2000; Mansilla *et al.*, 2002; Bouchy *et al.*, 2001; Tanaka *et al.*, 2000].

Como se mencionó anteriormente, algunos resultados reportados por otros investigadores no pueden ser comparados directamente por referir los mismos a tiempos de retención, además de emplear lámparas para la irradiación. Sin embargo, se presentan estos resultados en la tabla 23 para realizar algunas observaciones sobre su posible aplicabilidad para el tratamiento de agua residual con color. Para el estudio realizado sobre el colorante naranja acridina se tiene una concentración molar de colorante similar a la empleada en este trabajo, pero se necesitó una cantidad 14 veces mayor de H_2O_2 y solamente se alcanzó una degradación de 25 %, también es importante señalar que el reactor batch empleado presentaba un volumen de 60 mL por lo que un tiempo de irradiación de 100 minutos resulta excesivo desde el punto de vista de la eficiencia energética. Para el caso del colorante naranja II que empleó una lámpara de Mercurio Phillips HPLN-125W se adicionó O_2 a razón de 400 mL/min para obtener una degradación de 90 %, lo que conlleva a una adición de 100 L de O_2 para el tiempo reportado de 250 min (no se indicó el volumen de agua en el reactor batch). Para la degradación de los colorantes naranja II y naranja G que emplean una lámpara UV Fluorescente de 18 W se obtuvieron reducciones de 60 y 70 % del COT, sin embargo, los tiempos de retención fueron de 6 horas para un volumen de reactor de 0.2 L lo que es indicativo de una baja eficiencia energética. Los resultados obtenidos con una lámpara de Mercurio de 500 W mostraron la degradación de 6 colorantes azo empleando fotocatalisis heterogénea con reducciones de 85 a 95 % del COT, pero también presentaron una baja eficiencia energética por emplear tiempos de irradiación de 100 a 430 minutos para el tratamiento de un volumen de 25 mL. Considerando lo expuesto anteriormente, un problema que se presenta generalmente para el tratamiento de aguas residuales empleando fotocatalisis con luz artificial es el alto costo proveniente del consumo de energía eléctrica, lo que hace problemático el uso de este tipo de tecnologías a gran escala.

Por otro lado, la utilización de la luz solar como fuente de energía para el proceso foto-Fenton minimiza los costos provenientes de la energía eléctrica por no emplear lámparas, utiliza un 35 % de la radiación proveniente del sol y puede ser empleada tanto en días soleados como nublados debido a la utilización de la radiación global. Más adelante se detalla la extrapolación de los resultados obtenidos del proceso foto-Fenton para el

IV. Resultados

tratamiento del colorante naranja ácido 24 disuelto en agua, con la finalidad de presentar la posible aplicabilidad al tratamiento de un volumen a mayor escala.

Un beneficio adicional de aplicar el proceso foto-Fenton para el tratamiento del colorante naranja ácido 24 en comparación con algunos tratamientos biológicos convencionales es la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el agua, esto debido principalmente al problema que se presenta en los procesos biológicos al emplear cierto tipo de bacterias, que bajo condiciones anaerobias reducen los colorantes azo por medio de enzimas azo reductasa produciendo aminas aromáticas incoloras que pueden ser tóxicas para animales [Balcioglu *et al.*, 2000; Wang, 2000]. Las determinaciones que se realizaron a las muestras para medir el efecto tóxico que se tenían sobre los organismos *Photobacterium phosphoreum* de la prueba Microtox se presentan en la tabla 24:

Tabla 24. Disminución de toxicidad.

Energía acumulada (kJ/L.)	Toxicidad (UT)
0	37.1
55.1	3.2
105.4	1.4

En forma gráfica se presentan los resultados de toxicidad en la Fig. 16. Se observó que empleando 55 kJ/L de energía acumulada se obtuvo una disminución de la toxicidad inicial de 37.1 a 3.2 UT, es decir, la toxicidad del agua sintética pasó de altamente tóxica a tóxica con base en la clasificación de toxicidad de la tabla 25. Posteriormente, se presentó una toxicidad moderada con 105 kJ/L al obtener 1.4 UT. Considerando la tabla 25, la toxicidad del agua sintética al inicio del experimento excede en 33.1 UT al valor mínimo para considerar al agua como altamente tóxica. Entre las razones por las cuales el agua sintética presentó una toxicidad elevada se pueden tener: a) productos químicos que no reaccionaron para formar el colorante como la xilidina y b) la planta que produce el colorante es una fábrica rudimentaria y no se tiene un control sobre el proceso de fabricación del colorante.

De esta forma, los resultados obtenidos empleando 105 kJ/L de energía se presentan como una opción viable de aplicar el proceso foto-Fenton para reducir la toxicidad que presenta el agua sintética.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV. Resultados

Tabla 25. Clasificación de la toxicidad basada en UT.

Toxicidad (UT)	Unidad de clasificación
> 4	Altamente tóxico
2 - 4	Tóxico
1.33 - 1.99	Moderadamente tóxico
< 1.33	Ligeramente tóxico

FUENTE: CETESB, 1990.

4.4 EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS

Se realizó una extrapolación de los resultados obtenidos en la degradación del colorante naranja ácido 24 con la finalidad de escalar las dimensiones del fotorreactor y de esta forma presentar una alternativa distinta para el tratamiento de las aguas residuales coloridas. Los resultados obtenidos hasta el momento no se pueden considerar definitivos pero proporcionan una señal de la efectividad del proceso foto-Fenton en este caso en particular. Para el escalamiento del fotorreactor se tomaron en consideración las dimensiones del fotorreactor (prototipo a escala banco), el gasto, la radiación global, la energía acumulada necesaria para la degradación del colorante y finalmente los costos por químicos y energía eléctrica. Cabe mencionar que los costos simplemente reflejan el uso de energía eléctrica para el bombeo del agua a través del fotorreactor, no incluyen la adquisición de equipo, mantenimiento y operación.

Tomando en consideración las dimensiones del fotorreactor se tiene una superficie total de 0.8 m^2 y cada colector de canal parabólico compuesto tiene un área de 0.1 m^2 y una longitud de 96 cm. La cantidad de radiación que llega a cada CPC está dada por la expresión:

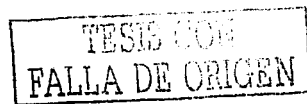
$$I_i = 0.035 G_i \quad (\text{Eq. 3})$$

En donde:

I_i = Radiación que incide en el CPC en el intervalo de 300 a 600 nm en el instante i (W/m^2).

G_i = Radiación global medida con el piranómetro en el instante i (W/m^2).

Basándose en los resultados para la degradación del colorante se tiene una energía acumulada de 105 kJ/L para obtener una mineralización de 84 %, una disminución en la



IV. Resultados

toxicidad de 37.1 a 1.4 UT y una remoción de color de 95 %. Tomando esta energía como la mínima para el escalamiento del fotorreactor se tiene la siguiente relación:

$$L = \frac{50440 \frac{W}{m}}{I}, \quad \bar{I} = \frac{\sum G_i}{n} \quad (\text{Eq. 4})$$

En donde:

L = Longitud necesaria de CPC's para captar 105 kJ/L de energía acumulada (m)

I = Radiación global media (W/m^2).

G_i = Radiación global medida con el piranómetro en el instante i (W/m^2).

n = Número total de mediciones de radiación global.

Una vez conocida la longitud necesaria de CPC's y considerando que el prototipo a escala banco tiene 7.68 m de CPC's se determinó el número de prototipos a emplear con la ecuación 5:

$$P = \frac{6568 \frac{W}{m^2}}{I} \quad (\text{Eq. 5})$$

En donde:

P = Número de prototipos (el valor debe redondearse al número inmediato superior).

I = Radiación global media (W/m^2).

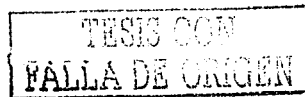
Hasta este punto se tiene el número de prototipos colocados en serie para el escalamiento del fotorreactor con base en la energía acumulada. El tiempo de tratamiento para un litro de agua residual empleando un caudal de un litro por minuto ($Q = 1$ L/min) será:

$$T = 4.54P + 1 \quad (\text{Eq. 6})$$

En donde:

T = Tiempo de tratamiento para un litro de agua (minutos).

P = Número de prototipos colocados en serie.



IV. Resultados

Teniendo como referencia el tiempo para tratar un litro de agua residual se determinó el tiempo real de trabajo por día para los prototipos colocados en serie con la siguiente expresión:

$$T_R = h - T \quad (\text{Eq. 7})$$

En donde:

T_R = Tiempo real de trabajo para los prototipos en serie (minutos).

h = Tiempo de trabajo por día, en función de las condiciones del lugar (minutos).

T = Tiempo de tratamiento para un litro de agua (minutos).

De la expresión anterior se obtiene:

$$V = QT_R \quad (\text{Eq. 8})$$

De donde:

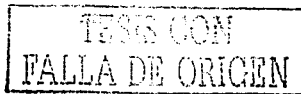
V = Volumen tratado por los prototipos en serie (Litros).

Q = Caudal = 1 L/min

T_R = Tiempo real de trabajo para los prototipos en serie (minutos).

Tomando en consideración las expresiones anteriores y sólo los datos de $h = 360$ minutos e $I = 800 \text{ W/m}^2$ se realizó un escalamiento empleando el prototipo a escala banco, los resultados obtenidos se presentan a continuación:

- $L = 63.05 \text{ m de CPC}^{\circ}\text{s}$.
- $P = 8.21 \approx 9$ prototipos, equivalente a 7.2 m^2 de superficie de colección.
- $T = 41.86$ minutos.
- $T_R = 318.14$ minutos.
- $V = 318.14$ Litros.



Simplemente con tener la radiación global media y un tiempo de trabajo de 360 minutos se determinó un volumen de 318 L de agua residual a tratar por un sistema de 9 prototipos conectados en serie. Ahora bien, si se desea tratar un volumen mayor de agua residual simplemente es necesario determinar la proporción con relación a V y realizar un arreglo en

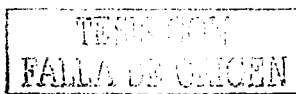
IV. Resultados

paralelo. Debido a las pequeñas pérdidas de carga que se producen por la fricción del agua en el sistema, una bomba centrífuga de ¼ HP proporciona la presión necesaria para 16 sistemas conectados en paralelo, equivalentes a 115.2 m² de superficie de colección, tomando en cuenta el volumen determinado anteriormente, esto representaría un volumen a tratar de 5.09 m³/día.

Con el objeto de realizar una comparación entre diversos sistemas de tratamiento de colorantes mediante TAO's se ha definido un valor conocido como EEO (Energía eléctrica por orden, kWh/m³), el cual se basa en el consumo energético (kWh) necesario para tratar un volumen fijo de colorante (m³) y reducir el COT o la concentración inicial del colorante en un orden de magnitud [Mansilla *et al.*, 2001]. Para la decoloración de un efluente textil simulado, fueron preparadas diluciones de 20 veces el efluente y tratadas durante una hora con los sistemas O₃, O₃/H₂O₂ y UV/H₂O₂, obteniéndose valores para las diluciones de 0.217, 0.721 y 4.848 kWh/m³, respectivamente [Balecioglu y Arslan, 1999b]. Para la decoloración de un agua sintética con una concentración de 50 mg/L de colorante azul reactivo 19, se realizaron dos estudios de fotocátalisis en suspensión con 500 mg/L de TiO₂ y 800 mg/L de ZnO, determinándose la EEO de 22 kWh/m³ y 8 kWh/m³, respectivamente. Para catalizadores inmovilizados se obtuvieron valores de EEO de 55 kWh/m³ y 60 kWh/m³ para TiO₂ y ZnO, respectivamente [Lizama *et al.*, 2002]. En este trabajo la EEO = 0 por la utilización de energía solar para la irradiación de los experimentos. Tomando en cuenta lo anterior, el consumo de energía eléctrica sería de 0.66 kWh/m³ y el costo de \$0.40/m³, sólo por el uso de una bomba centrífuga de ¼ HP para tratar 5.09 m³/día, como se muestra en la tabla 26:

Tabla 26. Determinación del costo/m³ por energía eléctrica para una bomba de ¼ HP.

Consumo de energía eléctrica (kW)	Tiempo de trabajo (Horas)	Consumo de energía eléctrica por día (kWh)	Agua residual tratada (m ³ /día)	Consumo de energía eléctrica por m ³ (kWh/m ³)	Precio \$ kWh	Costo \$/m ³
0.56	6	3.36	5.09	0.66	0.61	0.40
Costo de energía eléctrica por m ³						0.40



IV. Resultados

Para la determinación de los costos por la adición de H_2O_2 y Fe^{2+} se presenta la tabla 27:

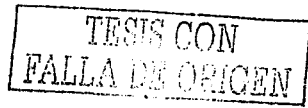
Tabla 27. Determinación del costo/m³ por productos químicos.

Producto químico	Dosificación	Precio * S	Unidad	Costo S/m ³
H_2O_2 grado industrial al 50 % (w/w)	0.666 L/m ³	4.29	L.	2.86
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ grado industrial, 20 % Fe^{2+}	0.040 kg/m ³	3.55	kg	0.14
Costo total de químicos				3.00

* FUENTE: <http://www.cosmos.com.mx>

Finalmente, se tendría un costo/m³ de \$3.40 para energía eléctrica y aditivos químicos para el tratamiento de un agua residual con características similares al agua sintética empleada en este estudio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

La hipótesis planteada se acepta para el caso de emplear el proceso de fotocatalisis homogénea (foto-Fenton) para degradar y mineralizar al colorante naranja ácido 24, no siendo así para el proceso de fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio. Los objetivos y las metas propuestas fueron alcanzados y se presentan a continuación las conclusiones obtenidas:

1. El proceso de fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 como catalizador no resultó adecuado para la decoloración del agua sintética empleada en este trabajo, se considera que esto se debió a la adsorción del colorante en la superficie del dióxido de titanio.
2. Los experimentos de foto-Fenton realizados en este trabajo que empleaban concentraciones de 20, 30 y 40 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado presentaron remociones de color superiores al 85 %, con excepción del experimento preliminar que empleaba 10 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado, pues sólo obtuvo una remoción de color de 11 % después de una hora de experimentación. A partir de los experimentos realizados se determinó que los mejores resultados se obtuvieron a concentraciones de $[\text{Fe}^{2+}] = 1.43 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.2 \text{ y } 7.8 \times 10^{-3} \text{ M}$, al obtener una decoloración de 90 % empleando 50 kJ/L de energía acumulada. En el experimento en el cual se utilizaba únicamente peróxido de hidrógeno la remoción de color fue sólo de 7 %, con lo cual se demuestra que la decoloración del agua sintética se llevó a cabo por el proceso foto-Fenton y no por una oxidación por la adición de peróxido de hidrógeno.
3. Se determinó la concentración $5.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ de peróxido de hidrógeno como la óptima considerando que este compuesto químico se consume durante la reacción foto-Fenton, incrementando los costos del tratamiento. La concentración óptima de Fe^{2+} determinada para la degradación del colorante naranja ácido 24 fue $1.43 \times 10^{-4} \text{ M}$, debiendo adicionar H_2O_2 en una concentración $5.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ al inicio y mitad del tratamiento, con lo que se obtuvo una constante de velocidad para la decoloración de $k = 3.66 \times 10^{-2} \text{ L/kJ}$ en una reacción de primer orden. El coeficiente de correlación obtenido por regresión lineal entre la remoción de color experimental y calculada fue de 0.993, lo que indicó que la determinación de color con la cinética de primer orden se apega a la determinación real.

4. Empleando las concentraciones óptimas de Fe^{2+} y H_2O_2 se logró una remoción de color de 95 %, una disminución de 87 % en la DQO y una reducción en el COT de 84 % empleando una energía acumulada de 105 kJ/L, lo que equivale a 8 minutos de exposición a la radiación solar por litro, considerando una intensidad promedio de 800 W/m^2 . Los resultados experimentales indicaron que la decoloración es más rápida que la degradación del colorante, pues las mediciones de COT indicaron una lenta mineralización de los compuestos que contenían carbono orgánico, especialmente al inicio del experimento, lo que significa que la mayoría de los subproductos de degradación que contenían carbono orgánico se oxidaron hacia el final del experimento; por el contrario, parte de la molécula que contiene átomos como N se oxidaron al inicio del proceso. Las especies intermediarias se determinaron en el intervalo de longitud de onda entre 220 y 330 nm.
5. Aunado a la degradación del colorante, el experimento óptimo presentó una disminución en el efecto tóxico del agua sintética sobre los organismos *Photobacterium phosphoreum* de la prueba Microtox al pasar de 37.1 a 3.2 UT empleando 55 kJ/L de energía acumulada, posteriormente se obtuvo la mayor reducción de toxicidad al tener una medición de 1.4 UT empleando 105 kJ/L de energía acumulada.
6. Se realizó una extrapolación de los resultados para determinar el escalamiento del fotorreactor hasta una superficie de colección de 115.2 m^2 empleando colectores de canal parabólico compuesto de aluminio y un factor de concentración de tres soles, capaz de tratar 5.09 $\text{m}^3/\text{día}$ de agua residual con características similares al agua sintética empleada en este trabajo, obteniéndose un costo de $\$3.40/\text{m}^3$ para energía eléctrica y aditivos químicos. El proceso foto-Fenton empleando radiación solar para el tratamiento de colorantes resulta más económico que otras Tecnologías Avanzadas de Oxidación que utilizan radiación artificial reportadas en la literatura, esto por eliminar los costos provenientes del consumo de energía eléctrica por las lámparas, es decir, no presenta consumo de energía eléctrica por orden (EEO = 0). Además, el proceso es capaz de utilizar un 35 % de la radiación proveniente del sol y puede ser empleado tanto en días soleados como nublados debido a la utilización de la radiación global.
7. El proceso foto-Fenton empleando energía solar para la degradación del colorante naranja ácido 24 se presenta como una alternativa adicional frente a otros sistemas de

V. Conclusiones y Recomendaciones

tratamiento convencionales como son la degradación biológica y la oxidación simple, al presentar una reducción en la toxicidad y emplear bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno, respectivamente.

8. Adicionalmente, es posible considerar acoplar el sistema de energía solar a fotocatalisis con lámparas, para reducir la necesidad de almacenaje del agua a tratar, aumentar la capacidad de tratamiento y mejorar la eficiencia en días lluviosos.

5.2 RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en el tratamiento del colorante naranja ácido 24 por el proceso foto-Fenton empleando radiación solar no se pueden considerar como definitivos, pues es necesario estudiar en una forma más detallada las variaciones que se pueden presentar en la velocidad de reacción al utilizar concentraciones mayores de colorante, Fe^{2+} y H_2O_2 , incluso bajo distintas condiciones de radiación.

Las ecuaciones obtenidas para el escalamiento del fotorreactor pretenden ser una ayuda para aplicar la tecnología en el tratamiento del colorante naranja ácido 24 disuelto en agua bajo distintas condiciones de intensidad de radiación y tiempo de trabajo por día. Es recomendable considerar las horas de mayor insolación para el tiempo de trabajo por día, esto es entre las 10:00 y 16:00 hrs. Cualquier sustancia adicional que se encuentre presente en el agua residual puede afectar la eficiencia del proceso y retardar el tiempo de tratamiento.

Para determinar la superficie de colección necesaria para tratar un volumen de agua por día, sólo es necesario incrementar el número de prototipos en serie proporcionalmente con la relación entre el volumen propuesto y el volumen obtenido con las ecuaciones, es decir, si el volumen solicitado es el doble en comparación con el determinado en las ecuaciones, se necesitan 2 sistemas trabajando en paralelo para tratar el volumen de agua solicitado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

1. American Public Health Association. 1992. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 18th Edition. United States of America.
2. Angenault J. 1999. Diccionario Enciclopédico de Química. Compañía Editorial Continental. México, D.F. 571 pág.
3. Arancibia C, Bandala E y Estrada C. 2002. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catalysis Today*, 76, 2-4, pp. 149-159.
4. Aravindakumar C, Joseph J, Varghese R. 2001. Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: a quantitative assessment. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146, 67-73.
5. Balcioglu I y Arslan I. 1999a. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere*, Vol. 39, No. 15, 2767-2793.
6. Balcioglu I y Arslan I. 1999b. Degradation of comercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments* 43, 95-108.
7. Balcioglu I y Arslan I. 2001. Photochemical and heterogeneos photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 247-254.
8. Balcioglu I, Arslan I, Bahnemann D. 2000. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments* 47, 207-218.
9. Bandala E, Sánchez M, Gelover S y Leal T. 2001. Aplicaciones de concentradores de canal parabólico compuesto en procesos de fotocátalisis solar. *La Revista Solar* No. 44, 15-19.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

10. Bandala E, Chacón J y Leal T. 2002. Procesos fotocatalíticos solares de purificación de agua: determinación de parámetros de escalamiento. XVII Congreso Nacional de Hidráulica. México: AMH-IMTA. 111-116.
11. Bauer C, Jacques P y Kalt A. 2001. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 . J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 140, 87-92.
12. Bauer R y Fallmann H. 1997. The photo-fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. Res. Chem. Intermed., 23, pp. 341-354.
13. Bauer R, Waldner G, Fallmann H, Hager S, Klare M, Krutzler T, Malato S y Maletzky P. 1999. The photo-fenton reaction and the TiO_2 /UV process for waste water treatment- novel developments. Catalysis Today 53, pp. 131-144.
14. Billmeyer F Jr, Saltzman M. 1981. Principles of Color Technology. 2nd. Ed. John Wiley & Sons. New York, USA. 240 pág.
15. Blanco J, Malato S. 1996. Tecnología de fotocatalisis solar. Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería. Almería, España. 211 pág.
16. Blanco J, Malato S, Peral J, Sánchez B, Cardona A. 2001. Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las de las distintas opciones, en Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Blesa M. A. Editor. Editorial CYTED. La Plata, Argentina. 243-266.
17. Bouchy M, Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O. 2001. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. Dyes and Pigments 49, 117-125.
18. Boule P. 1999. Environmental Photo-chemistry, The handbook of environmental chemistry. Volume 2. Part L. Ed. Springer. 359 pág.
19. Comisión Ambiental Metropolitana. 1998. Manual de minimización, tratamiento y disposición. Concepto de manejo de residuos industriales para el giro textil.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

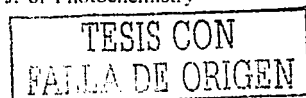
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

20. Comisión Nacional del Agua. 1998. Parámetros de consumo de agua en la industria, la industria textil. Informe Técnico. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).
21. Comisión Nacional del Agua. 1999. Tratamiento y reúso del agua en tres giros industriales. Informe Técnico. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).
22. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 1990. Estudio de caso río Paraíba do Sul, Brasil, en Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales. Anexo I. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Centro Panamericano de Ingeniería, Organización Mundial de la Salud.
23. Domènech X, Jardim W y Litter M. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, en Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Blesa M. A. Editor. Editorial CYTED. La Plata, Argentina. 3-26.
24. Environmental Protection Agency (EPA). 1998. Advanced Photochemical Oxidation Processes. Office of Research and Development. 97 pág.
25. Esplugas S, Rodríguez M, Kirchner A, Contreras S, Chamarro E. 2000. Influence of H_2O_2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 133, 123-127.
26. Esplugas S, Contreras S, Rodríguez M, Chamarro E. 2001. UV and UV/Fe(III)-enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 142, 79-83.
27. Esplugas S, Rodríguez M, Abderrazik N, Contreras S, Chamarro E. 2002. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. Applied Catalysis B: Environmental 37, 131-137.
28. Faure R, Goutailler G, Valette J, Guillard G, Paissé O. 2001. Photocatalysed degradation of cyromazine in aqueous titanium dioxide suspensions: comparison with photolysis. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 141, 79-84.
29. Galindo C, Jacques P, Kalt A. 2000. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 Comparative mechanistic and kinetic investigations. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 130, 35-47.

Referencias

30. Galindo C, Jacques P, Kalt A. 2001. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 47-56.
31. Goslich R, Bahnmann H, Schumacher V, Benz M. 1997. En : M. Becker, M. Böhmer (Eds.) *Solar Thermal Concentrating Technologies: Proceedings of the 8th Int. Symp.* Köln, Alemania. Octubre 1996. C.F. Müller Verlag, Heidenberg, 1997.
32. Hidaka H, Zhang T, Oyama T, Horikoshi S, Zhao J, Serpone N. 2001. Assessment and influence of operational parameters on the TiO₂ photocatalytic degradation of sodium benzene sulfonate under highly concentrated solar light illumination. *Solar Energy* Vol. 71, No. 5, 205-313.
33. Instituto Nacional de Estadística, geografía e Informática (INEGI). 2002. La industria textil y del vestido en México 2002. En <http://www.inegi.gob.mx>. fecha de consulta: 19 de febrero de 2003.
34. Litter M, Emilio C, Jardim W, Mansilla H. 2002. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) Comparison with solar photo-Fenton treatment. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, 121-127.
35. Lizama C, Freer J, Mansilla H. 2002. Fotocatálisis de azul reactivo 19: Uso de catalizadores en suspensión e inmovilizados. en: *Uso de materiales semiconductores para aplicaciones ambientales. Libro de resúmenes.* Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Sevilla, España. 127 pág.
36. Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 1-15.
37. Mansilla H, Lizama C, Gutarra A, Rodríguez J. 2001. Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil, en *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, Blesa M. A. Editor. Editorial CYTED. La Plata, Argentina. 285-294.
38. Mansilla H, Fernández J, Kiwi J, Lizama C, Freer J y Baeza J. 2002. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, 213-219.



Referencias

39. Microbics Corporation. 1992. Microtox Manual, a toxicity testing handbook. Vol. 1, 2, 3 y 4.
40. Minero C, Pelizzetti E, Malato S, Blanco J. 1996. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy* Vol. 56, No. 5, 411-419.
41. Nalco Chemical Company. 1995. Manual del agua tomo III. McGraw- Hill. México, DF.
42. Nigam P, Robinson T, McMullan G, Marchant R. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255.
43. Othmer K. 1991. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 3. 4th. Ed. John Wiley & Sons. 813 – 875.
44. Parent Y, Blake D, Magrini-Bair K, Lyons C, Turchi C, Watt A, Wolfrum E, Prairie M. 1996. Solar Photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. *Solar Energy* Vol. 56, No. 5, 429-437.
45. Peters A, Freeman H. 1996. *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, Advances in Color Chemistry Series. Volume 4. Blackie Academic & Professional. London, Great Britain. 299 pág.
46. Pulgarin C, Rodríguez M, Sarria V y Esplugas Santiago. 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, 129-135.
47. Reeves P, Ohlhausen R, Sloan D, Pamplin K, Scoggins T. 1992. Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy. *Solar Energy* Vol. 48, No. 6, 413-420.
48. Salvadori P, Cuzzola A, Bernini M. 2002. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 231-237.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias

49. Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T. 2000. Photocatalytic degradation of comercial azo dyes. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 1, 327-333.
50. Wang Y. 2000. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. *Wat. Res.* Vol 34. No. 3. 990-994.
51. Xu Y y Lu H. 2000. Degradation of the dye X-3B by UV/Fe(III)-generated hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136, 73-77.
52. Zhao G y Li X. 1999. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 39, No. 10-11. 249-255.
53. Zhao J, Xie Y, Chen F, He J y Wang H. 2000. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe³⁺ and H₂O₂ under visible irradiation. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, 136, pp. 235-240.
54. <http://www.mcd.nagoya-u.ac.jp/Environderm/shikiso/br201e.htm>. Fecha de consulta: 11 de Enero de 2003.
55. <http://www.pv.unsw.edu.au/am1.5.html>. Fecha de consulta: 11 de Enero de 2003.
56. <http://www.cosmos.com.mx>. Fecha de consulta: 2 de Mayo de 2003.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

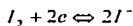
DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO POR YODOMETRÍA

INTRODUCCIÓN

Un compuesto binario de oxígeno e hidrógeno es el peróxido de hidrógeno. La sustancia pura es un líquido que se congela a -0.89°C y tiene un punto de ebullición a 151°C . Muchas sustancias catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno, existiendo inhibidores para la descomposición como son fosfatos, acetanilida y ácidos barbitúricos.

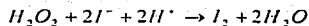
El peróxido de hidrógeno puede reaccionar con otros oxidantes o agentes reductores, puede oxidar las sales de yodo y Fe (II) en soluciones ácidas. En soluciones ácidas el dicromato puede ser reducido a cromo trivalente, donde posteriormente puede ser oxidado a cromato por el peróxido en soluciones básicas [Tyrre y Knox, 1961].

Una técnica empleada para la determinación de peróxido de hidrógeno es la yodometría que se basa en la siguiente reacción reversible:



Cuando se encuentran presentes en un sistema yoduros y sustancias fuertemente oxidantes, iones de yodo son reducidos y liberados al sistema que posteriormente pueden ser titulados con soluciones de tiosulfato estándar.

El peróxido de hidrógeno reacciona con yoduro en medio ácido de acuerdo con la ecuación:



La reacción es bastante lenta, pero esta es catalizada por molibdato de amonio [Kolthoff *et al.*, 1969].

REACTIVOS

- Peróxido de hidrógeno grado industrial al 50 %.
- Solución de ácido sulfúrico 4 N y 6 N.
- Yoduro de potasio.
- B-Yodato de potasio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Solución de molibdato de amonio al 3 %.
- Solución indicadora de almidón.
- Tiosulfato de sodio.

PROCEDIMIENTO

Para la determinación del peróxido de hidrógeno en los experimentos se empleó el siguiente procedimiento:

Se tomó una muestra de 1 mL de peróxido de hidrógeno, se vertió en un matraz volumétrico de 100 mL y se agregó agua desionizada hasta aforar, agitando la muestra para su homogeneización. Posteriormente se tomaron 10 mL de esta solución y se vertieron en un matraz volumétrico de 1000 mL y se aforó con agua desionizada, agitándose para homogeneización; de esta forma se obtuvo una solución con 100 mg/L de peróxido de hidrógeno.

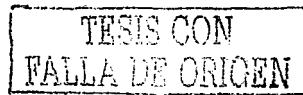
Empleando matraces volumétricos de 25 mL se tomaron alícuotas de la solución de peróxido preparada, colocándolas posteriormente en una matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregaron 10 mL de ácido sulfúrico 4 N, 1 g de yoduro de potasio y 3 gotas de molibdato de amonio como catalizador. El matraz Erlenmeyer se colocó en una parrilla eléctrica con agitación, se introdujo un agitador magnético y fueron mezclados los reactivos por un tiempo de 3 minutos. Pasado el tiempo de mezcla se inició la titulación con tiosulfato de sodio estándar; al adquirir la solución un color paja pálido se empleó una solución de almidón como indicador y se continuó la titulación hasta desaparecer el color.

Para calcular la normalidad de la solución se utilizó la expresión:

$$N_{H_2O_2} = \frac{N_{S_2O_3} * V_{S_2O_3}}{V_{muestra}}$$

Para encontrar la molaridad se empleó la expresión:

$$M_{H_2O_2} = \frac{N_{H_2O_2}}{\text{No. electrones}}$$



Para la estandarización de la solución de tiosulfato de sodio se pesaron 20.31 mg de B-Yodato de potasio al 100 % y se disolvieron en 250 mL de agua desionizada, obteniéndose

Apéndice 1

una solución 0.0025 N de B-Yodato de potasio. Para la solución del tiosulfato de sodio aproximadamente 0.01 N se pesaron 25 g y se disolvieron en un litro de agua desionizada. Se tomaron alícuotas de 25 mL de B-Yodato de potasio y se adicionaron 1 mL de ácido sulfúrico 6 N y 2 g de yoduro de potasio, se mezcló la solución por un tiempo de 2 minutos y posteriormente se inició la titulación hasta obtener un color paja pálido, se agregó 1 mL de indicador de almidón y se continuó la titulación hasta desaparecer el color. La valoración se realizó por triplicado y se determinó el volumen promedio gastado de tiosulfato de sodio.

Se calculó la normalidad del tiosulfato de sodio con la expresión:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{B-Yodato\ de\ potasio} * N_{B-Yodato}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Para una mayor precisión en la determinación de los resultados se empleó un blanco de agua desionizada y se tituló con la solución estándar de tiosulfato de sodio.

RESULTADOS

Para la valoración del tiosulfato de sodio estándar, se titularon 3 alícuotas de la solución preparada de B-Yodato de potasio, obiniéndose lo siguiente:

1ª titulación - 6.15 mL,

2ª titulación - 6.12 mL,

3ª titulación - 6.15 mL.

Promedio de tiosulfato de sodio gastado en la titulación = 6.14 mL, resolviendo se obtuvo:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{25 * 0.0025}{6.14} = 0.0101792 N.$$

Para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno se titularon 3 alícuotas:

1ª titulación - 7.8 mL de tiosulfato de sodio,

2ª titulación - 8.0 mL de tiosulfato de sodio,

3ª titulación - 8.3 mL de tiosulfato de sodio.

Promedio de las 3 titulaciones = 8.03 mL de tiosulfato de sodio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice I

Se tituló el blanco de agua desionizada, obteniéndose un volumen de 0.4 mL de solución estándar de tiosulfato de sodio.

Ajustando el promedio de las titulaciones se obtuvo 7.63 mL de tiosulfato de sodio.

La normalidad de la solución de peróxido de hidrógeno fue la siguiente:

$$N_{H_2O_2} = \frac{0.0101792 * 7.63}{25} = 0.0031067 N.$$

La molaridad de la solución se determinó de la siguiente forma:

$$M_{H_2O_2} = \frac{0.0031067}{2} = 0.0015534 M.$$

La concentración de peróxido de hidrógeno empleada fue de 1.55 mM.

CONCLUSIONES

Cuando se emplea una concentración inicial de 100 mg/L de peróxido de hidrógeno al 50 % (w/w), se están adicionando 1.55 mM de H₂O₂ como agente oxidante.

REFERENCIAS

Tyrré Y. Jr. & Knox K. 1961. Textbook of Inorganic Chemistry. The Macmillan Company. New York, USA. Pp. 276 – 278.

Kolthoff I, Sandell E, Mehan E y Bruckenstein S. 1969. Quantitative Chemical Analysis. The Macmillan Company, New York, USA. Pp. 854.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN