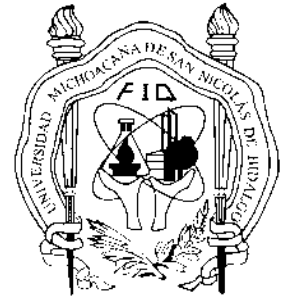


UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



Facultad de Ingeniería Química

Estudio a nivel laboratorio de un reactor
foto-catalítico tipo continuo, para la
degradación de contaminantes en el agua
residual de la industria de celulosa y papel.

Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico

Autor: Alfonso Vargas Santillán

MARZO 2012

Director de Tesis: M.C. Gabriel Martínez Herrera

Dedicatoria

A dios por darme todo lo que tengo.

A mis padres Alfonso Vargas López y Noemí Santillán Gaona por darme los valores necesarios y apoyo incondicional a lo largo de mi vida, por formarme en la persona que soy hoy.

A mis hermanos Telma Noemí Vargas Santillán, Velma Edith Vargas Santillán, Raúl Meraz Santillán y Cesar Augusto Santillán Gaona.

A mis verdaderos amigos y novia Rosa Isela por creer en mí en todo momento y circunstancia.

A mis sobrinos.

La mejor manera de observar las cosas con éxito es verlas desde su origen.
(Aristóteles)

Agradecimientos

A mi asesor el M.C. Gabriel Martínez Herrera.

Al Ing. Luis Germán Castillo Maciel por su apoyo incondicional.

Al COECYT“Tesis apoyada por el Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Gobierno del Estado de Michoacán”

Al Instituto de posgrado de la facultad de Ing. Química.

Al Instituto de posgrado de Metalurgia.

Contenido

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
GLOSARIO	1
ACRÓNIMOS	3
RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. JUSTIFICACIÓN.....	5
1.2. OBJETIVOS	8
1.3. HIPÓTESIS	8
2.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA Y LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL	9
2.2. MEDICIÓN DE CONTAMINANTES	13
2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	16
2.4. CATALIZADORES	18
2.5. SOPORTE DE CATALIZADOR.....	20
2.6. PARÁMETROS DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO	22
3. METODOLOGÍA	24
3.1. MATERIALES	25
3.1.1. <i>El método de co-precipitación obtención de Molibdato de Bismuto</i>	26
3.1.2. <i>TiO₂</i>	28
3.2. ESTUDIOS DE ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA	30
3.3. SÍNTESIS DE MATRICES DE SiO ₂	31
3.4. PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALITICA EN UN REACTOR DE TIPO CONTINUÓ.....	33
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
4.1. ANÁLISIS DEL AGUA RESIDUAL	36
4.2. COMPROBACIÓN DE LOS CATALIZADORES TiO ₂ Y Γ -Bi ₂ MoO ₆ -	37
4.3. PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTO-CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES TiO ₂ Y Γ - Bi ₂ MoO ₆ CON REACTOR BATCH EN DIFERENTES EFLUENTES DE LA FÁBRICA DE PAPEL Y CELULOSA (EFLUENTE A LA SALIDA DE LA FABRICA, ÁCIDO Y ALCALINO).	39
4.4. PRUEBA DE ACTIVIDAD FOTOCATALITICA EN UN REACTOR DE TIPO CONTINUÓ.....	47
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	54
6. APÉNDICE	56
6.1. CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE Bi ₂ MoO ₆	56
6.3. ANÁLISIS DE AGUA RESIDUAL, COLORIMETRÍA.....	58
6.4. ANÁLISIS DE AGUA DQO	60
6.5. INSTALACIÓN DEL REACTOR	65
7. REFERENCIAS	67

Glosario

Ambiente: El conjunto de elementos naturales, artificiales o inducidos por el hombre, físicos, químicos y biológicos que propician la existencia, la transformación y el desarrollo de organismos vivos.

Catalizador: Es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma.

Reactor: Es un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la misma.

Fotocatálisis: Se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

Agua residual: Las aguas de composición variada provenientes de la descarga de usos municipales, industriales, comerciales, de servicio, agrícolas, pecuarios, domésticas, en general cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

Concentración: Cantidad relativa de una sustancia en una masa o volumen determinado.

Contaminación: La presencia de material o energía cuya naturaleza, ubicación o cantidad produce efectos ambientales indeseables. En otros términos, es la alteración hecha o inducida por el hombre a la integridad física, biológica, química y radiológica del medio ambiente.

Contaminación del agua: Cualquier cambio en el equilibrio de los componentes del agua pura y que afecte las propiedades físicas y químicas del agua.

Licor negro: Líquido obtenido en la separación de la celulosa de la lignina.

Lignina: Polímero de alcohol conífero, el cual se origina a partir del glúcido coniferina presente en la sabia de las coníferas.

Acrónimos

DQO	Demanda Química de Oxígeno
°C	Grados Centígrados
pH	Concentración de iones hidrogeno expresada como logaritmo negativo
Pt-Co	Platino Cobalto
ppm	Partes por millón
mg	Miligramos
l	Litro
U Pt-Co	Unidades de platino Cobalto
UV	Ultravioleta
gr	Gramos
ml	Mililitros
min	Minutos
s	Segundo
TiO ₂	Dióxido de Titanio
SiO ₂	Dióxido de Silicio
<i>Bi₂MoO₆</i>	Molibdato de Bismuto
TEOS	Tetra Etil Orto silicato
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético.
DTPA	Ácido DietilénTriaminoPentaacético

Resumen

La industria de celulosa y papel, consume una cantidad considerable de agua, actualmente como media la producción de pasta de papel consume unos 35.0 m² por tonelada, por lo tanto, vierten una gran cantidad de agua residual. Además, el tratamiento por métodos convencionales, no permite la completa remoción de los contaminantes. El uso de tratamientos avanzados entre ellos la fotocatalisis heterogénea se considera una de las mejores maneras para tratar estos efluentes contaminantes.

En el presente trabajo, se investigó la degradación de contaminantes en agua residual de la industria de celulosa y papel por medio de oxidación foto-catalítico, en un reactor tipo continuo. En la primera etapa de la investigación se emplean TiO₂ y N-Bi₂MoO₆, ya que son los más accesibles y los que se demostró una mejor remoción de contaminantes en investigaciones (Martínez y asociados). Estos catalizadores fueron probados en un reactor Batch en la primer parte de la investigación para comprobar cuál es el mejor catalizador que degrada estos componentes, también se utilizaron diferentes efluentes secundarios de la planta para encontrar en qué lugar de la fábrica es más viable utilizar la técnica empleada.

La siguiente fase de la investigación consistió en la utilización del reactor tipo continuo, ya teniendo como resultado que el mejor catalizador y el efluente con mejores condiciones del reactor Batch. En el reactor continuo se utilizaron dos técnicas para manejar el catalizador, en la primera el TiO₂ fue soportado en SiO₂ y la otra en polvo.

1. Introducción

1.1. Justificación

El agua es parte esencial de nuestra naturaleza, contribuye al desarrollo de nuestras actividades físicas, industriales, pesca agrícola y un sin número de funciones, además el crecimiento demográfico y la urbanización, demandan su distribución y saneamiento. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 21% de la población mundial hacia el año 2009 carecía de agua potable.

La preocupación por el equilibrio ecológico, eficiencia en la producción, conservación de los recursos acuíferos y áreas de cultivo; así como la consideración del tema relativo a los aspectos ambientales, permite prever la futura revisión y modificación de la legislación al respecto, con el fin de hacerlas más estrictas. Por lo que la industria en general, deberá realizar a la brevedad posible una valoración crítica acerca del uso y rehúso que se le debe dar al agua que consume, y tomar por anticipado las acciones necesarias para mejorar este aspecto. En este sentido existen dos razones fundamentales que justifican éste estudio; por una parte el ahorro de agua al poder rehusarla en procesos, reducirá los altos costos de este recurso, y por otro lado la calidad resultante de las aguas residuales industriales, no puede depositarse en los cuerpos receptores de agua sin cumplir la norma NOM001-SEMARNAT-1996.

El agua es un recurso muy valioso en términos económicos y sociales. Su importancia es cada vez mayor, al punto de ser ahora uno de los factores críticos más importantes del desarrollo a nivel mundial. Será por ello, en un futuro no muy lejano, el problema ambiental más decisivo al que tendrán que enfrentarse millones de personas. La distribución que tiene el globo terráqueo es la siguiente: 97.12% son océanos y mares, un 2.14% se encuentra en las capas de hielo y en los glaciares, menos de un 0.61% se

encuentra como agua subterránea y solo el 0.02% se encuentra como agua disponible para consumo en general, según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2009).

En nuestro país la distribución del recurso acuífero no es uniforme, teniéndose zonas con superávit, como la región administrativa de la Frontera Sur con 28 453 m^3 /habitante, en donde la disponibilidad es mayor que la demanda. Zonas en equilibrio, como la región administrativa del Golfo Centro con 11 077 m^3 /habitante, donde la disponibilidad es aproximadamente igual que la demanda de zonas déficit, como la región administrativa de las Cuencas Centrales del Norte, en donde la disponibilidad es menor que la demanda.

Las industrias que se consideran más contaminantes considerando el flujo de aguas residuales y el grado de contaminación son: azucarera, petrolera, siderúrgica y la de celulosa y papel (INEGI 1999).

Ante el enorme reto que se nos plantea para cuidar los inventarios de agua existentes así como la recuperación y saneamiento de cuencas, ríos y lagos; se debe de plantear un programa de tratamiento para todos los tipos de aguas residuales que se generen. En particular, para la industria de celulosa y papelel el correcto tratamiento de sus aguas residuales tendrá un impacto significativo sobre los siguientes factores:

- a) Re-uso de mayor cantidad de agua.
- b) Disminución del consumo de agua y los costos asociados.
- c) Mayor disponibilidad de agua para la población.
- d) Cumplimiento de la normatividad.
- e) Mejor imagen de la empresa.

En el caso en el que el agua residual que se va a descargar (15500 m^3 /día) sea de buena calidad, esta puede ser utilizada dentro de la empresa para

servicio de limpieza, enfriamiento, incendio, proceso, etc. Con el mayor re- uso del agua se disminuyen los consumos dentro de la empresa y como consecuencia los pagos por éste concepto.

Otro impacto muy importante, es que el agua que se dejaría de consumir en la industria puede ser utilizada en sectores como el urbano, comercial y agrícola. Desde el punto de vista legal al dar cumplimiento con la legislación ambiental le evitará sanciones de tipo administrativo y económico, conforme al Título Vigésimo Quinto, Capítulo Único, referente a Delitos Ambientales de la LGEEPA (Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente).

Las estrategias que conduzcan a la empresa al desarrollo sustentable le generarán una buena imagen, que le permitirá que sus proyectos de expansión y/o de desarrollo no se vea bloqueados o afectados, además de que se contará con la calidad moral y tecnológica para solicitar apoyos en mejoras de su proceso.

Ante las expectativas anteriormente planteadas, ésta investigación en particular aborda el tratamiento de aguas residuales de la Industria de Celulosa y Papel. Trabajos anteriores (Arcillas, Fentom, Foto-catálisis Heterogenia, etc.) demostraron la factibilidad para tratar dichos efluentes, a tal grado que existe la posibilidad de recuperar un flujo de 164 l/s de un total de 179 l/s.

1.2. Objetivos

Encontrar remoción de contaminante en el agua residual que sale de la planta de celulosa y papel, utilizando a nivel laboratorio un reactor fotocatalítico tipo continuo con dióxido de titanio (TiO_2) y molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) como catalizadores.

1.3. Hipótesis

Utilizando fotocatalisis heterogénea en un reactor continuo, basado en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el foto-catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha) podrán ocurrir las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes contenidos en el agua residual de la industria de celulosa y papel.

2. Generalidades y Marco Teórico

2.1. Contaminación del agua y la industria de celulosa y papel

La industria papelera tiene una gran importancia para las economías de Sudamérica debido a la gran disponibilidad de recursos forestales; Brasil y Chile son los mayores productores de celulosa del área. En Chile se procesan maderas de *Pinus radiata* y *Eucalyptus globulus* con una producción anual de 2 millones de toneladas de celulosa, mientras que en Brasil se usa preferentemente madera de *E. grandis*, con una producción de alrededor de 6 millones de toneladas de pulpa al año [1]. En ambos países se proyecta aumentar la producción, que se duplicará en el corto plazo. En una planta moderna, el procesamiento de la madera mediante el proceso Kraft requiere unos 35.0 m³ por tonelada, mientras que la de papel se sitúa en 8.7 m³ por tonelada, por lo tanto, vierten una gran cantidad de agua residual (ASPAPEL), lo que implica que deben tratarse grandes volúmenes de agua al final del proceso.

En el proceso de la extracción de celulosa al sulfato, se utiliza madera de pino, eucalipto y de encino como materia prima; y licor blanco (sulfato de sodio (Na₂SO₄), hidróxido de sodio (NaOH), sulfuro de sodio (Na₂S) y carbonato de sodio (Na₂CO₃)) como medio de extracción. A este proceso se le denomina proceso Kraft.

Después de llevarse a efecto la extracción de la lignina en el digestor, se generan dos corrientes. Una primera corriente (licor negro) compuesta principalmente por lignina y sus derivados hemicelulosas, extractables y reactivos de extracción (D Fengel et al. 1989), la cual es enviada a un tren de evaporación donde se concentra de 16% de sólidos a 65%, después de concentrada la solución se manda a una caldera de recuperación como combustible. En la caldera se calcinan los compuestos orgánicos presentes (lignina, derivados, hemicelulosa y extractables) y se obtiene

energía, además de que se recupera del llamado licor verde, NaOH más Na₂S en el ciclo de sodio y sulfuro, estos reactivos de tipo inorgánico se emplean nuevamente para extracción de lignina previo acondicionamiento. A pesar de la importancia del problema, que tiene el papel de la lignina, más de 150 años de investigación química no han logrado revelar la estructura exacta de la lignina [2].

Una segunda corriente (figura 2.1) que consta principalmente de celulosa pigmentada, pasa por un tren de blanqueo en donde se elimina el color, en esta etapa de proceso se generan dos corrientes líquidas altamente coloreadas, una es conocida con el nombre de efluente ácido que sale de la primera etapa de blanqueo con dióxido de Cloro y la otra es conocida como efluente alcalino que es lo que sale del tratamiento con Peróxido, estas son enviadas a la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria, por medio convencional con aireación y tratamiento biológico.

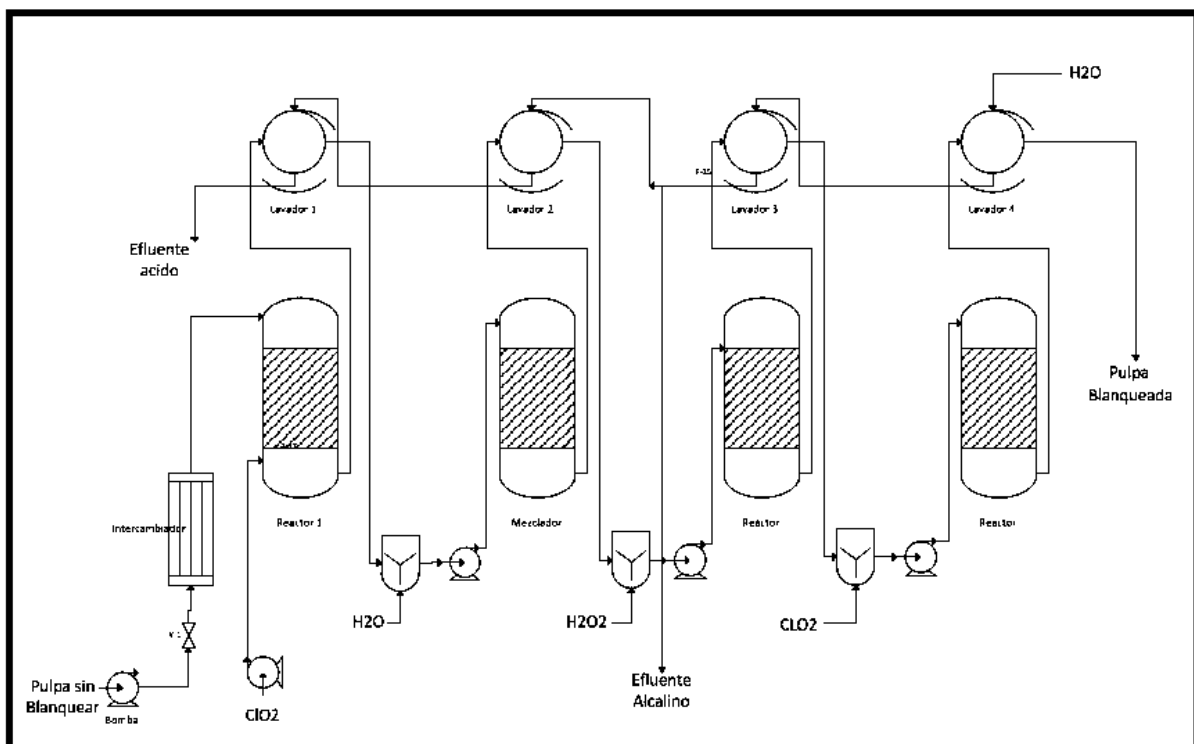


Figura. 2.1 Diagrama de proceso de blanqueo de pulpa Kraft

La Figura 2.2 muestra algunas de las estructuras de bajo peso molecular frecuentemente encontradas en los efluentes de blanqueo de celulosa [3].

Estos compuestos han sido descritos en la literatura como bio-acumulables, tóxica y con alto potencial carcinogénico [4].

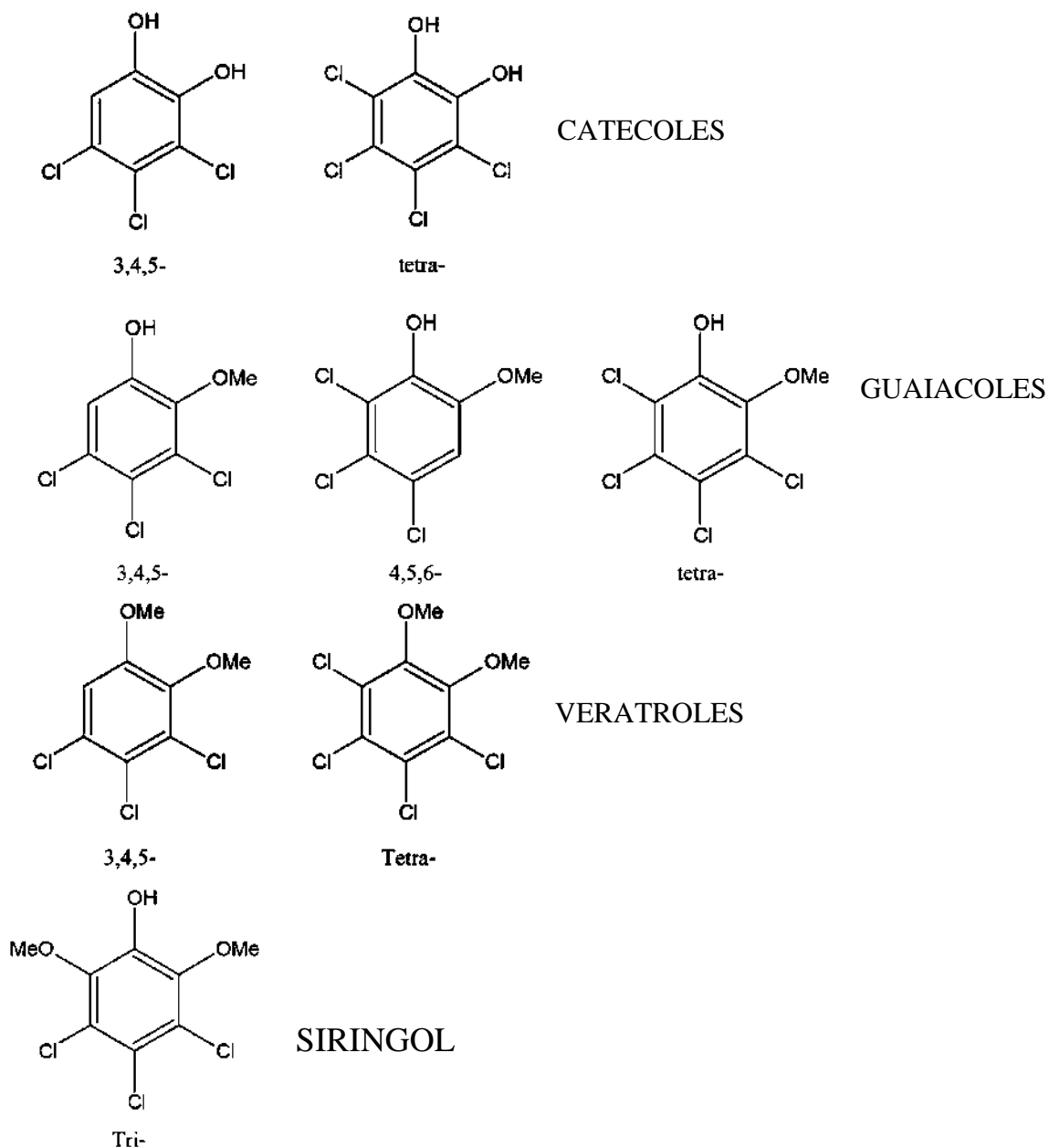


Figura 2.2 Estructuras de algunos fenoles policlorados disueltos en efluentes de blanqueo de celulosa [2].

Los sistemas convencionales de tratamiento de efluentes de una planta de celulosa son en general, bastante eficientes en la remoción de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y constan de un proceso primario y otro secundario. Sin embargo, si la carga de compuestos organoclorados generados en la etapa de blanqueo es muy alta, los procesos secundarios de

tratamiento pueden colapsar por la baja biodegradabilidad de la materia orgánica disuelta, en especial si el efluente contiene ligninas cloradas de alta masa molecular. Se puede llegar a inactivar, e incluso destruir la flora microbiana, debido a la alta toxicidad del sustrato. Parte de este problema se ha resuelto con la incorporación de nuevas secuencias de blanqueo, donde se reemplaza totalmente al cloro molecular por dióxido de cloro (procesos ECF, del inglés elementary chlorine free) o por reemplazo total de compuestos de cloro (procesos TCF, del inglés total chlorine free). Estos procesos no eliminan totalmente el impacto ambiental de las descargas líquidas, en el primer caso por la persistencia de algunos compuestos organoclorados, y en el segundo por la necesidad de agregar grandes cantidades de quelantes de hierro, tales como EDTA y DTPA, que generan un nuevo problema de contaminación. En estos casos de aguas con contaminantes altamente tóxicos es conveniente realizar un pretratamiento, previo a la etapa biológica, que permita aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad del agua residual [5].

Actualmente existen tecnologías que eliminan el color del agua residual y al respecto existen numerosas investigaciones sobre tecnologías como; el empleo de ozono [6-7], en algunos casos combinado con luz UV o con semiconductores [8-9], y el uso de peróxido de hidrógeno combinado con luz ultravioleta [10]. Estos tratamientos logran en diferente medida la destrucción del color, el aumento de la demanda biológica de oxígeno (DBO), la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO), del carbono orgánico total (COT) y la remoción de la carga de compuestos organoclorados (AOX), como también la disminución de la toxicidad aguda.

La fotocatalisis heterogénea tiene especial relevancia, por su eficiencia en la remoción de color, toxicidad y a la rápida disminución de la masa

molecular de la materia orgánica disuelta. Uno de los primeros trabajos publicados en el área se refiere a la fotocatalisis de lignina Kraft en presencia de TiO_2 y radiación UVA, que logra la transformación de la lignina en formaldehído, ácido oxálico, CO_2 y agua, luego de algunas horas de irradiación [11]. Se postula que la degradación foto-catalizada se debe a la acción de los huecos foto-generados y no de radicales hidroxilo. Ohnishi y colaboradores [12] hicieron una comparación de diferentes semiconductores en la degradación de lignina. Se estudió la importancia del oxígeno como aceptor de electrones, concluyéndose que TiO_2 y ZnO presentan las actividades foto-catalíticas más altas, tanto en soluciones neutras como alcalinas; la eficiencia aumenta si se impregna el foto-catalizador con metales nobles.

2.2. Medición de Contaminantes

En definitiva, en las aplicaciones prácticas es imprescindible también, la conversión de al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso foto-catalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso foto-catalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas; las más importantes se describen brevemente a continuación.

La colorimetría. Es la ciencia que estudia la medida de los colores y que desarrolla métodos para la cuantificación de estos, es decir la obtención de valores numéricos del color. Utilizando técnicas para el análisis

colorimétrico es posible llegar a un análisis químico del material superficial que se está analizando, como el análisis de la respuesta espectral.

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO). Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. El oxígeno se consume también en la oxidación de materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO5) es la más comúnmente empleada. Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya modificación alguna en la concentración de éste, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación (DBOúltima). El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto.

Carbono Orgánico Total (COT). El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales

concentraciones de CH_4 , CH_3OH o CH_2O dan idénticos valores de COT. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

Las mediciones de DBO, DQO y COT dan diferente información del estado del sistema y en cierta medida son complementarias. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el COT permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatalisis. De igual forma, el cambio de concentración de la DQO a lo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad a la oxidación química por parte de la materia presente a lo largo del tratamiento. En tanto, el COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatalisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuáles son las fracciones del COT que pueden ser oxidados ya sea química o bioquímicamente deben medirse la DQO y la DBO, respectivamente.

Este documento se enfoca a utilizar solo el color como primera estancia y el DQO para comprobar la descomposición total, ya que sólo importa el seguimiento en el proceso durante la investigación.

2.3.Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La Figura 2.3 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor, cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) [13]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es

la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O₂ y materia orgánica).

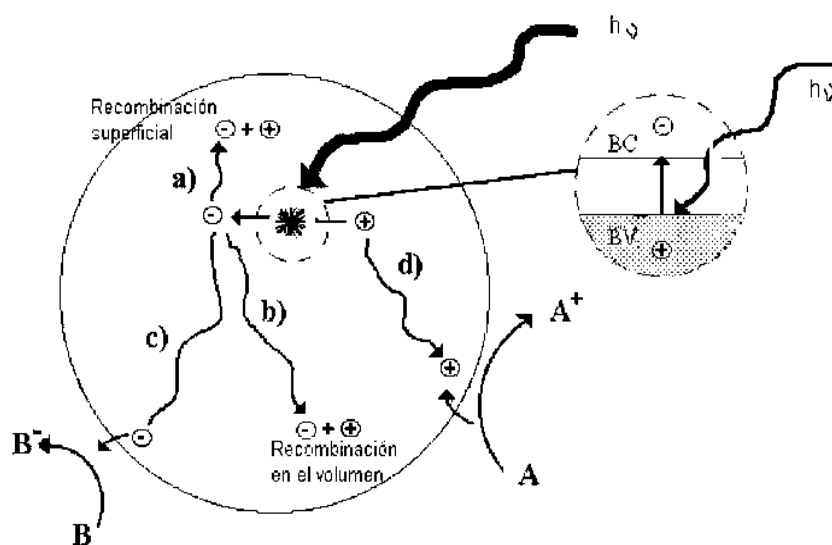


Figura 2.3.
Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH⁻ adsorbidos, generando radicales HO• y/o otros radicales. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos foto-catalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones: O₂ + e⁻ → O₂•⁻.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 2.4 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación Red₂ → Ox₂, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso Red₁ → Ox₁. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [14]. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

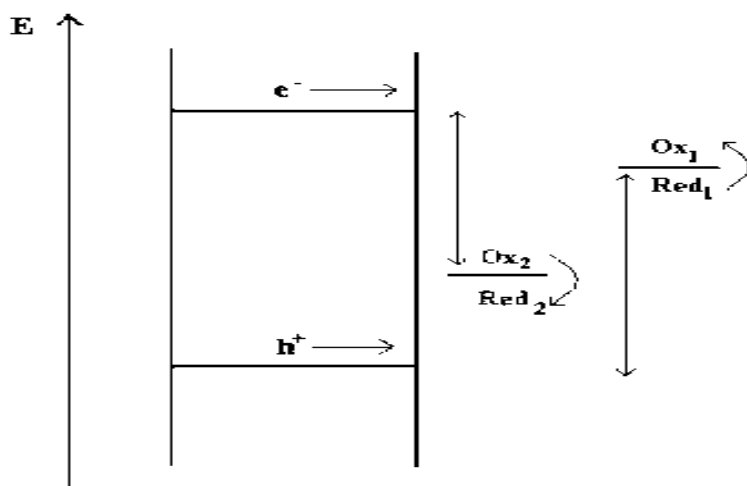


Figura 2.4. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Más adelante se enmarcarán cada uno de los factores que afectan.

2.4. Catalizadores

En este documento se utilizan los catalizadores que ya se tienen documentados como buenos degradantes de la lignina, uno preparado dopado y otro comprado de proveedor para comparar y saber cual utilizar en un reactor de tipo continuo.

Oxido de Titanio: Se comenta que el TiO_2 es uno de los semiconductores mas investigados hoy en día, debido a su eficiencia, a que es poco costoso, a la estabilidad fotoquímica[15], también se dice que no es corrosivo y no

tienen influencia toxica sobre microorganismos, haciéndolo un material prometedor en el tratamiento de aire y agua[16-17].

El TiO_2 tiene tres distintas fases cristalinas: anatasa (teragonal), rutilo (tetragonal) y broquita (ortorrómbica), las cuales tienen diferente energía en la banda prohibida y actividad química, sin embargo, “la fase anatasa siempre se ha encontrado como el mejor foto-catalizador” [18].

El TiO_2 , con estructura tipo rutilo posee una estructura C_4 y pertenece al grupo especial P_{42}/mnm . Sus dimensiones son $a = b = 4.5937 A^\circ$ y $c = 2.9587 A^\circ$. Para el caso de la estructura tipo anatasa su grupo especial es I_{41}/amd . La densidad atómica de la anatasa es más baja que la del rutilo. Las dimensiones de su estructura son $a = b = 3.77 A^\circ$ y $c = 9.486 A^\circ$. Para el caso del TiO_2 , como broquita su estructura cristalográfica es C_{21} . La densidad de la broquita es más baja que la del rutilo y mayor que la de anatasa. Las dimensiones de sus lados son $a=9.184$, $b=5.447$ y $c=5.145 A^\circ$. El volumen de sus celda cristalográfica es 62.07 (rutilo), 136.25 (anatasa) y 257.38 (broquita). De acuerdo a investigaciones la fase anatasa tiene una banda de energía de 3.2 eV [19].

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado; la tabla 2.1 resume algunas de sus propiedades. Todos ellos han sido usados en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables. El Degussa P-25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

Proveedor	d_p / nm	d_a / nm	S_g / m ² g ⁻¹
Aldrich	150 - 200	300	9.6
Merck	100 - 200	300	10
Fisher	100 - 300	400	8.8
Fluka	100 - 400	370	9.2
Degussa	30 - 90	700	48
Hombikat	80 - 100	900	352

Tabla 2.1. Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los agregados formados en agua de conductividad (d_a) y superficie específica de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores. Tomada de M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, J. Phys. Chem., **100**(51), 20043-20050(1996).

Molibdato de Bismuto: Al igual que el TiO_2 , este material ha recibido mucha atención durante las últimas décadas, debido a que cuenta con propiedades catalíticas selectivas importantes, de oxidación de olefinas [20], así mismo, se menciona que es efectivo en la degradación de compuestos orgánicos bajo irradiación de luz ultravioleta, en el tratamiento de aguas [21]. También se menciona que el molibdato de bismuto cuenta con tres fases polimórficas: $\alpha-Bi_2Mo_3O_{12}$, $\beta-Bi_2Mo_2O_9$ y $\gamma-Bi_2MoO_6$. Las fases $\alpha-Bi_2Mo_3O_{12}$ y $\beta-Bi_2Mo_2O_9$ tienen una estructura polimórfica monoclinica y una estructura ortorrómbica para la fase $\gamma-Bi_2MoO_6$, la cual tiene un valor de banda de 2.9 eV.

2.5. Soporte de catalizador

El uso de catalizadores en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente difícil en procesos continuos si queremos un control del mismo, donde la utilización del catalizador en polvo es de especial atención. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportados sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae aparejado algunos problemas, que mencionaremos a

continuación, sus ventajas son evidentes en el tratamiento de gases y en la aplicación de fotocátalisis asistida por potencial.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de foto-catalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

Se puede agrupar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.

2.6. Parámetros de un reactor Fotocatalítico

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado, y que como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

pH. Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Características del catalizador. En general, son características ventajosas para un foto-catalizador, una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad. Con el fin de aumentar su eficiencia foto-catalítica, los catalizadores han sido sometidos dopados con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos.

Temperatura. La velocidad de las reacciones foto-catalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es

típico de reacciones iniciadas foto-químicamente por absorción de un fotón.

Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.

Naturaleza y concentración del contaminante. Cada contaminante tiene una diferente degradación incluso utilizando el mismo catalizador a las mismas condiciones, por eso no podemos especular la eficiencia del catalizador antes de probar con un contaminante.

Aditivos. Determinadas sustancias puede incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante.

3. Metodología

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para arrancar un reactor fotocatalítico, acondicionando y utilizando el material más apropiado para una mejor degradación. Así mismo, se describen las condiciones de análisis para cada técnica efectuada en la caracterización de los sistemas en estudio.

En la figura 3.1, se describe de manera general la metodología empleada durante la experimentación. Comenzando con la obtención y comprobación de los catalizadores en tres diferentes efluentes de la fábrica de papel y celulosa con un proceso batch, a partir de los datos obtenidos de la fotodegradación se eligió al sistema que mostraba los mejores resultados de degradación y seguida del arranque de dos diferentes formas de utilizar un reactor de tipo continuo.

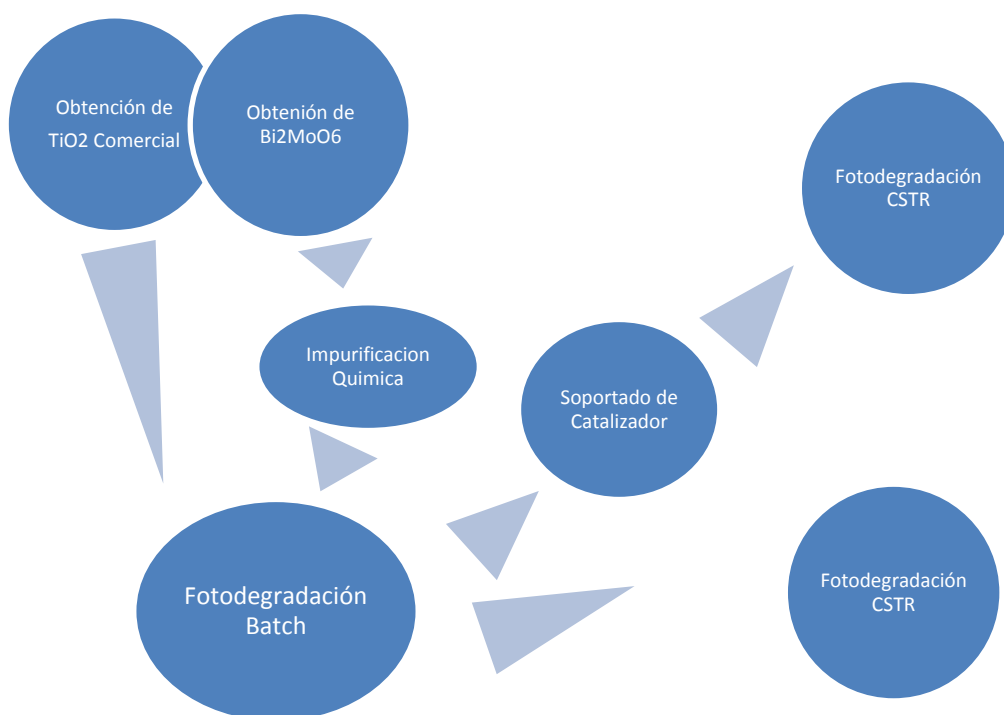


Figura 3.1 Esquema general de la metodología.

3.1. Método de preparación de materiales a utilizar y análisis del agua residual.

3.1.1. Análisis del agua residual.

Se toma una muestra del conducto de residuos de la última parte de tratamiento del agua. La cual es analizada con diferentes parámetros que la norma tiene establecidos y algunos que muy pronto se establecerán y son:

- Demanda química de oxígeno DQO.
- Demanda bioquímica de oxígeno DBO.
- Temperatura.
- Material floculante.
- Sólidos Suspendidos.
- Nitrógeno total.
- Fósforo Total.
- pH.
- Color.
- Conductividad.
- Dureza total.
- Flujo.

Estas pruebas fueron hechas dentro de la planta, en la estancia que se tuvo de 8 meses por el autor de esta tesis. Algunas de estas técnicas son protegidas y se tiene prohibido la copia en la redacción, es por eso que no son mencionadas dentro del apéndice.

3.1.2. El método de co-precipitación obtención de Molibdato de Bismuto

Radica en preparar dos soluciones, la primera de ellas contendrá el nitrato de bismuto disuelto en ácido nítrico (HNO_3) al 65% (para ver cálculos ir al Apéndice A) y la segunda Molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) en 10 ml de agua, las soluciones deben ser homogéneas posteriormente se verte gota a gota la primera solución en la segunda, todo esto bajo agitación vigorosa y constante.

La formación de un precipitado en el fondo del recipiente, se ajusta aun pH de 5 con una solución de Hidróxido de Amonio (NH_4OH) diluido, el precipitado se decanta y es lavado continuamente con agua destilada hasta terminar en un pH igual a 7, es secado y calentado a $400^\circ C$, la figura 3.2 muestra el procedimiento de obtención del catalizador.

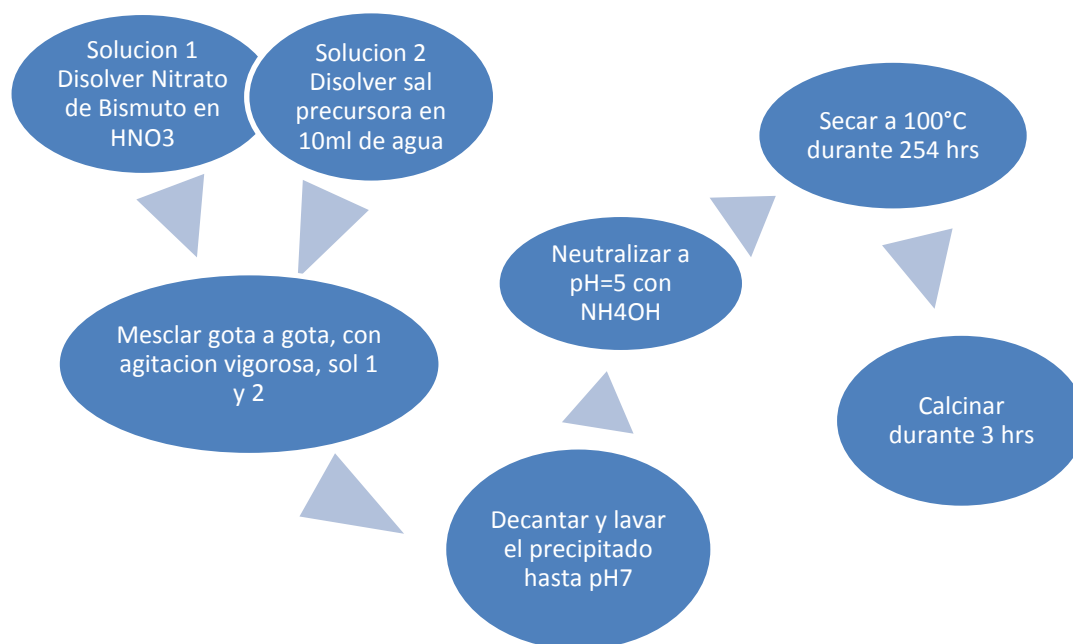


Figura 3.2 Síntesis por co-precipitación.

En la impurificación química se prepara una mezcla del catalizador, con 25ml de Etilendiamina y 150 ml de 1-Hexanol; se somete a reflujo hasta que la solución comience a tornarse de color ámbar. Se enfría la solución a

temperatura ambiente, se separa el precipitado color amarillo pálido y se lava con agua destilada y etanol. Finalmente, se seca durante 2 horas a una temperatura de 200°C. La figura 3.3 muestra el procedimiento de impurificación.

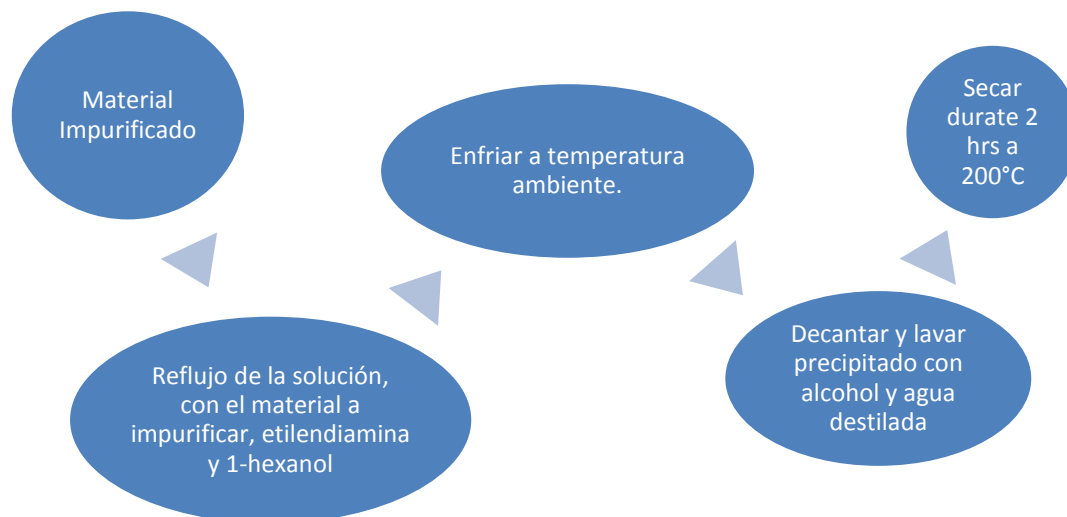


Figura 3.3 Síntesis del impurificado.

3.1.2. TiO₂

El TiO₂ empleado es un catalizador de la marca Sigma-Aldrich con las siguientes características:

Nombre comercial: Titanium(IV) oxide, anatase -325 mesh, $\geq 99\%$ metal basis

Caracterización: $\geq 99\%$ puro

Diámetro de partícula: 150-200 nm

Superficie específica de polvos: 9.6 m² /g

Peso Molecular: 79.87 g/g-mol

Test	Especificación	Resultados
Apariencia (color)	Blanco o casi blanco	Blanco
Aspecto (forma)	Polvo	Polvo
Pérdida por ignición	$\leq 1.0\%$	0.5%
Tamaño	≤ 45.0 micras	0.6 micras
Difracción de rayos X	Se ajusta a la estructura	Cumple
Análisis de trazas de metales	$\leq 10,000.0$ ppm	1981.7 ppm
Aluminio	Ppm	54.0 ppm
Arsénico	Ppm	14.0 ppm
Boro	Ppm	1.0 ppm
Calcio	Ppm	58.0 ppm
Cromo	Ppm	40.0 ppm
Cobre	Ppm	120.0 ppm
Potasio	Ppm	1400.0 ppm
Magnesio	Ppm	11.0 ppm
Manganeso	Ppm	0.3 ppm
Sodio	Ppm	15.0 ppm
Niquel	Ppm	1.7 ppm
Estaño	Ppm	230.0 ppm
Vanadio	Ppm	14.0 ppm
Zinc	Ppm	0.8 ppm
Pureza	Confirmado $\geq 99\%$ basado en el análisis de trazas metales	Cumple

Fecha de Especificación: 26/01/2009

3.1.3. Reactor y lámpara de luz ultravioleta

El equipo que se utilizó es un reactor fotoquímico de fábrica “Foto-Q 200” que se puede ver en la figura 3.4, diseñado principalmente para utilizarlo como reactor continuo. La lámpara es UVC de 250 Watts de potencia, se suministra oxígeno desde la parte inferior para que pase con un flujo de

abajo hacia arriba.

Para que no se caliente el reactor al utilizar la lámpara de 250 Watts y dañe los componentes que contiene, se aplica un sistema de refrigeración el cual se hace pasar agua fría por una manguera en el tubo de refrigeración para que controle la temperatura.



Figura 3.4 Reactor de Fotoquímica Foto Q 200.

En el caso del reactor continuo se utiliza una bomba de pulsos, la cual tiene regulador de flujo, pero por necesitar un flujo aun menor, se utilizó una válvula de compuerta para dosificar con menor flujo al reactor.

3.2. Estudios de actividad foto-catalítica

Estos fueron efectuados en 2 partes, primero con la lignina de los tres efluentes de la fábrica de papel y celulosa (Efluente Acido, Alcalino y salida de la fabrica) utilizando oxido de titanio obtenido por fabricación industrial. En una segunda estancia, la reacción fotocatalitica se realizó con los mismos tres efluentes pero ahora con el catalizador preparado en el laboratorio con el método de co-precipitación e impurificación. El resultado final se utilizará para saber qué catalizador es el mejor para disminuir los contaminantes en el agua al trabajar en el reactor tipo continuo.

3.3. Estudios de actividad foto-catalítica con reactor tipo Batch

El agua es caracterizada, se toma una muestra de 200ml de cada efluente (a la salida de la fabrica, acido y alcalino), y se somete a una reacción fotocatalitica con 0.2g de catalizador en cada caso. La degradación del color es seguido con lecturas de absorbancia cada 20 min en un espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 1670 Color, U Pt-Co a 455 nm. En la figura 3.5 se muestra los pasos para el estudio en el reactor Batch.

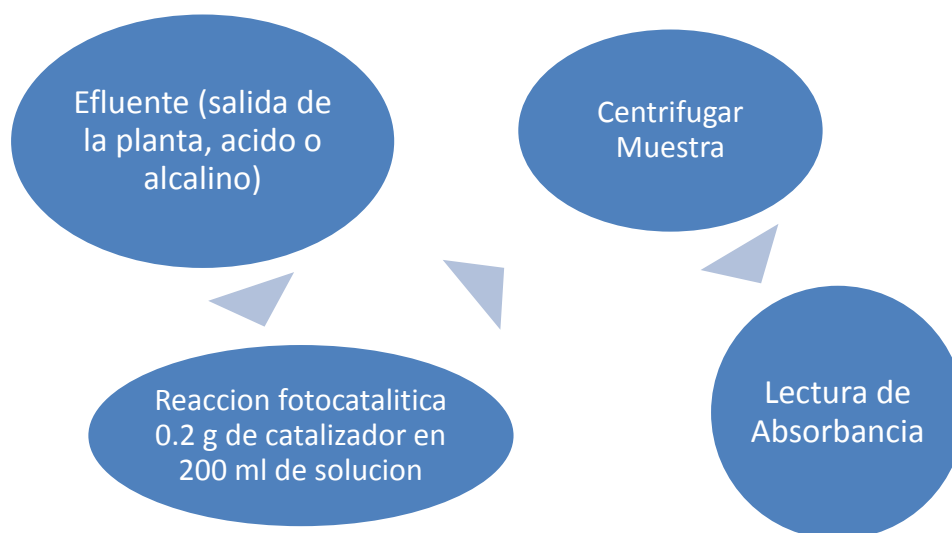


Figura 3.5 Secuencia a seguir en la degradación de lignina.

3.4. Síntesis de matrices de SiO₂

Para la obtención de la sílice en monolitos de silica se usa el método Sol-Gel, a una relación de agua/etanol/TEOS de 16/4/1 [22] como se describe a continuación:

1. En un vaso de precipitado se adiciona alcohol etílico, este se lleva a parrilla de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 60°C, manteniendo agitación magnética constante de 1200 RPM.
2. Una vez alcanzada desde la temperatura ambiente hasta 60°C, se agrega el Tetra etil ortosilicato (TEOS). La solución formada se mantiene bajo las mismas condiciones por un espacio de 15 min.
3. Posteriormente, se añade una solución de hidrólisis que contiene agua desionizada y ácido nítrico a relación molar de 3.33:0.004 respectivamente, y se mantiene constante a 60°C y 1200 RPM por un lapso de una hora.
4. Alcanzado el tiempo de agitación, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, sin velocidad de control.
5. Se toma una alícuota en un recipiente destapado para permitir la evaporación lenta de los productos de las reacciones de hidrólisis y condensación.
6. El frasco con el sol es colocado en interior de una caja de acrílico ventilada para evitar así deposiciones de polvos o contaminantes. Las muestras permanecen dentro de la caja a condiciones de temperatura y presión ambiente hasta el punto de gelado, y posteriormente la evaporación del solvente y formación de monolitos. El tiempo transcurrido para alcanzar la gelación y formación de monolitos es aproximadamente 7 días.
7. En el momento de gelación se deposita el TiO₂ para tener una relación de soporte-catalizador deseada.

8. Se hace un tratamiento térmico para que las moléculas se acomoden uniformemente, que empieza de temperatura ambiente a 21°C haciendo un calentamiento gradual hasta 120°C, manteniéndolo hasta el transcurso de 2 horas.
9. Se calcinar a 450°C durante 3 hr.

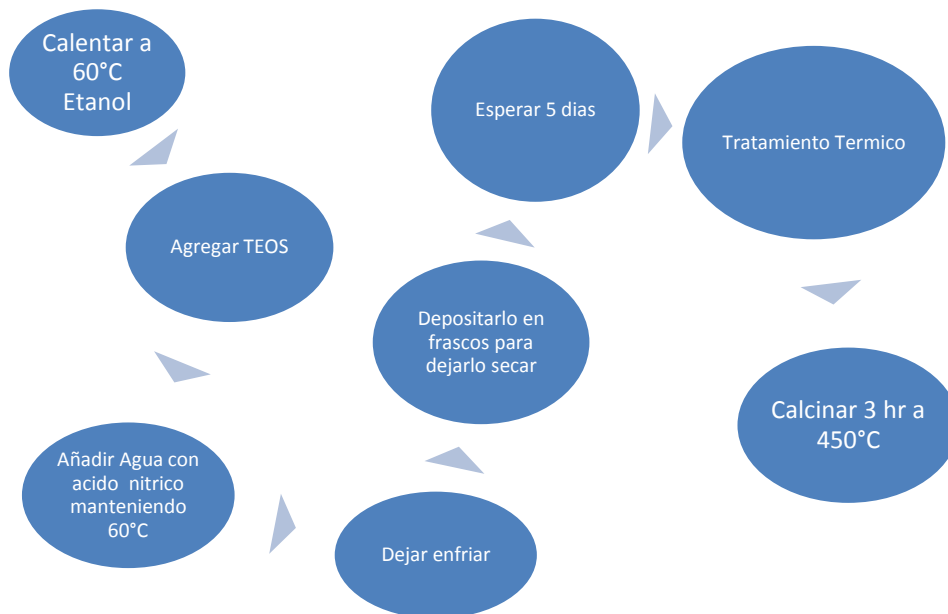


Figura 3.6. Metodología para síntesis de SiO₂



Figura 3.7 Muestras de SiO₂

3.5. Prueba de actividad fotocatalítica en el reactor de tipo continuo

Para el funcionamiento del reactor fotocatalítico de tipo continuo, se probaron de 2 formas:

1. Un primer mezclado del catalizador con el agua contaminada a tratar, es bombeado a flujo constante al reactor, el agua es tratada en el reactor degradándose la materia orgánica en el arranque de forma semibatch, posteriormente en la salida del reactor se toma la muestra del agua tratada. El catalizador todavía en forma coloidal es separando del agua, con centrifugación durante 20 min. La degradación del color es seguido en un espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 1670 Color, U Pt-Co a 455 nm.

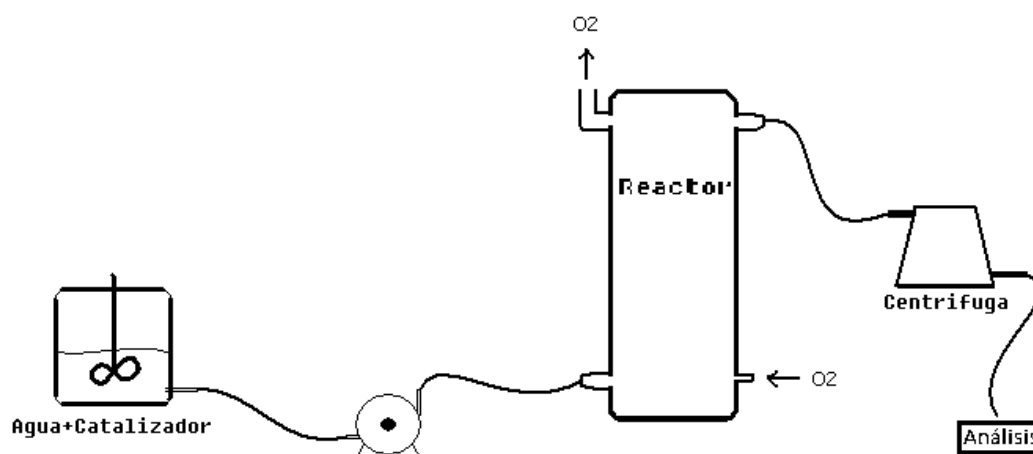


Figura 3.8 Diagrama de flujo de reactor continuo utilizando catalizador en polvo.



Figura 3.9
Reactor foto-
catalítico
continuo
montado.

2. Se toma el catalizador depositado en el SiO_2 y se deja fijo en el reactor. Bombeando un flujo constante, el agua contaminada es tratada en el reactor con el catalizador dentro en un proceso semibatch, después de tratada el agua, a la salida del reactor se toma muestra cada 10 min. La degradación del color es seguido en un espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 1670 Color, U Pt-Co a 455 nm.

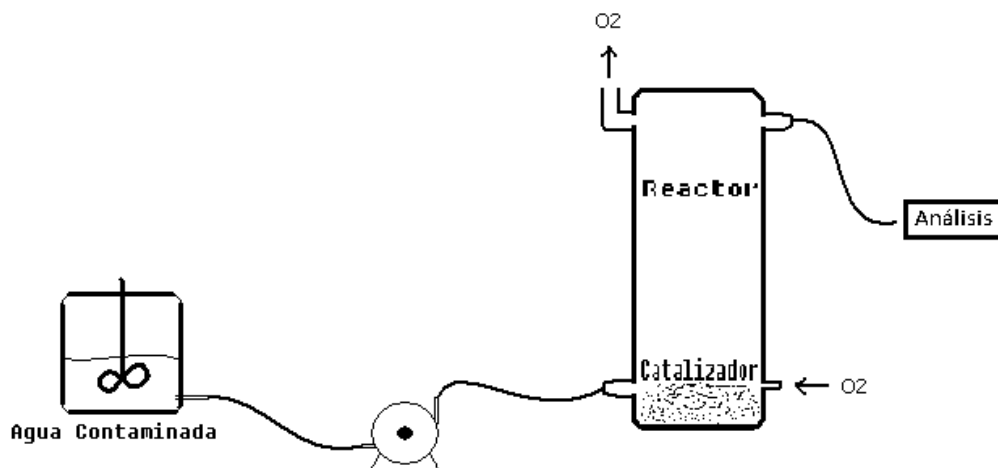


Figura 3.10 Diagrama de Flujo de reactor continuo utilizando catalizador depositado en SiO_2 .



Figura 3.11 Espectrofotómetro HACH DR/4000u

4. Análisis y Discusión de resultados

4.1. Análisis del Agua Residual

De la planta de tratamiento, el agua residual es vertida a los cuerpos receptores con las características mostradas en la tabla 4.1. Al realizar una comparación entre los valores de las descargas de aguas residuales y los límites permitidos por la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, se tiene que el parámetro que no cumple con la norma, es el de Sólidos Suspendidos Totales, con las actuales condiciones de tratamiento.

Parámetro	Valores Promedio Mensual	Valores permisibles NOM-001-SEMARNAT-1996
D.B.O.	28 ppm	75 ppm
D.Q.O.	600 ppm	Sin establecer
Temperatura	24 °C	40°C
Grasas y Aceites	5 ppm	15 ppm
Material Floculante	Ausente	Ausente
Sólidos Sedimentables	0 ml/l	1 ml/l
Sólidos Sup. Totales	120 mg/l	75 mg/l
Nitrógeno Total	.25 ppm	40 ppm
Fósforo Total	N.C.	20 pp
pH	7 Unidades	5-10 Unidades
Color	2350 UCPC	Sin establecer
Conductividad	2670mmohs/cm	5000 mmhoms/cm
Dureza Total	420 ppm	Sin establecer
Flujo	15500 m ³ /día (179 lt/s)	

Tabla 4.1 Caracterización de la corriente de la descarga al exterior de la planta del agua residual.

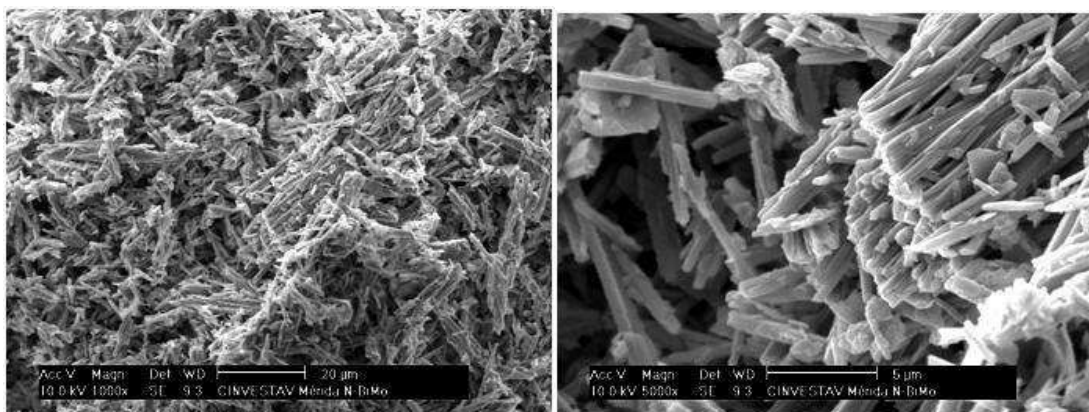
Esta caracterización es obtenida del efluente que sale de la fábrica, los resultados muestran que se cumple con la norma. El presente trabajo busca

bajar la concentración de contaminantes para una mejor calidad de agua y posible reutilización de la misma.

4.2. Caracterización de los catalizadores TiO_2 y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

- Molibdato de Bismuto

En la preparación y comprobación del material observamos en microscopia electrónica de barrido (MEB) la cual permite conocer la morfología de la superficie y así las características del material. En el Molibdato de Bismuto impurificado con nitrógeno, como lo muestran las figuras 4.1 a) y b), se aprecia la formación de paralelogramos de forma ortorrómbica bien definida, también conocida como fase gamma ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$). Las dimensiones promedio son de $0.5 \mu\text{m}$ de espesor y de longitud de $5 \mu\text{m}$ o mayor.



a)

b)

Figura 4.1 N-Bi₂MoO₆ impurificado (a) 1000x; (b) 5000x.

- Oxido de Titanio

La caracterización, morfología e impureza se sabe de proveedor. Tenemos que tiene un 99.9% de pureza y su superficie es de $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro de partícula es de 150 a 200 nm.

- Oxido de Titanio depositado en dióxido de silicio

Primero se observa como esta conformado el SiO_2 y en el análisis se encontró con lo siguiente:

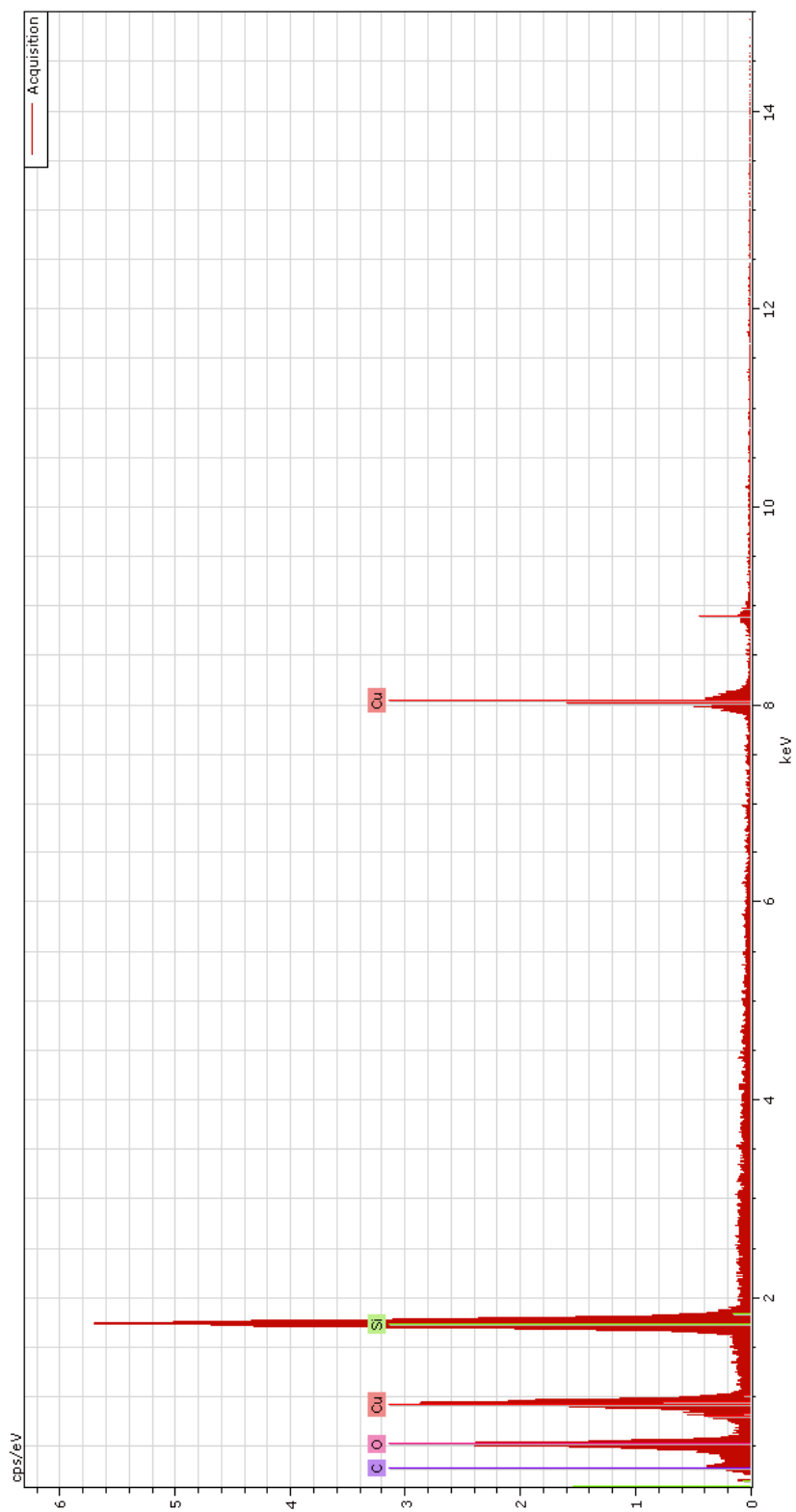
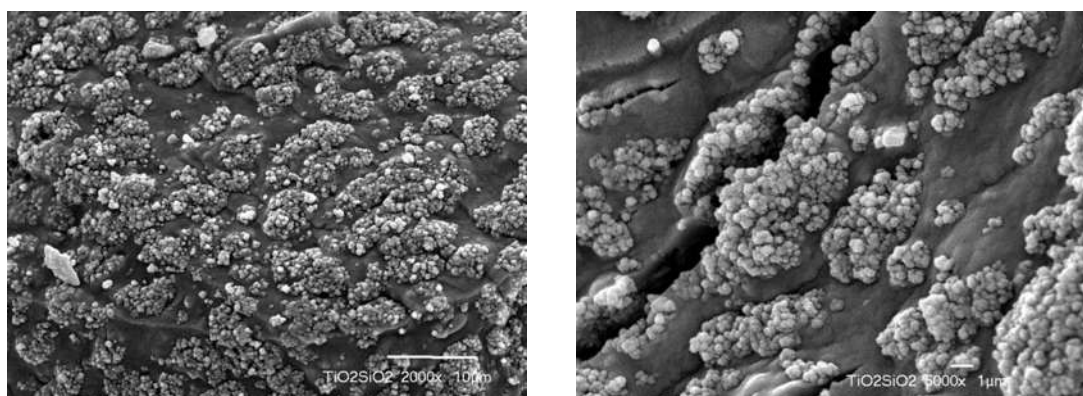


Figura 4.2 Señal de rayos X

En la figura 4.2 se puede observar que se lograron las faces cristalinas, además existe silicio y oxígeno en el análisis comprobando así que dentro de la síntesis contamos con los componentes utilizados, en la preparación del SiO_2 además existe carbono que es resultado seguramente por el alcohol desnaturalizado que se utilizó dentro de la síntesis.

Después de ver la pureza se prosigue al MEB.



a)

b)

Figura 4.3 TiO_2 depositado en SiO_2 (a) 2000x (b) 5000x

En la figura 4.3 se puede observar que el catalizador está fijamente depositado en el dióxido de silicio además las partículas de dióxido de titanio se mantienen en la superficie del mismo soporte. También se puede apreciar que el catalizador dióxido de titanio cumple con las características que el proveedor nos marca como que tiene un diámetro de partícula menor a $1 \mu\text{m}$.

4.3. Prueba de actividad foto-catalítica de los catalizadores TiO_2 y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ con reactor BATCH en diferentes efluentes de la fábrica de papel y celulosa (Salida de la planta, Efluente Ácido y Alcalino).

Cada muestra fue tratada con los dos diferentes catalizadores a las mismas condiciones de operación y los mismos tiempos de residencia.

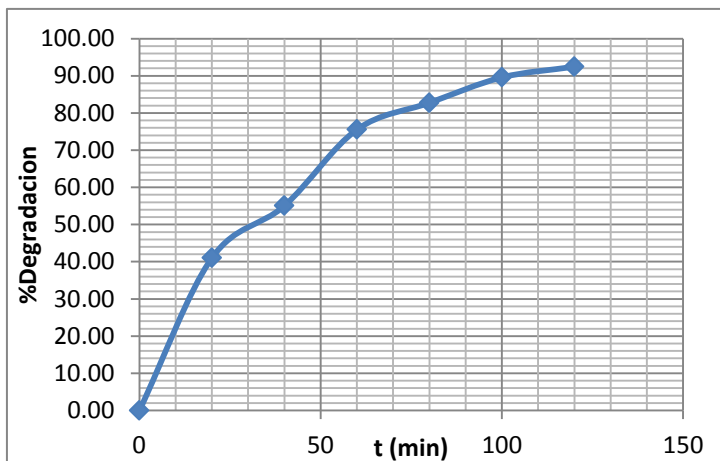
Para fines prácticos y saber la tendencia de degradación y el grado de descomposición obtenemos el %Degradación expresado como Color. Que es obtenido como se demuestra en la ecuación.

$$\%Degradacion = \frac{Unidades\ de\ color\ de\ muestra}{Unidades\ de\ color\ inicial} \times 100$$

- *Experimento con TiO₂*

E. Salida de la Planta		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	2780	0.00
20	1640	41.01
40	1250	55.04
60	680	75.54
80	480	82.73
100	290	89.57
120	210	92.45

Tabla 4.2 TiO₂ y efluente salida de la fabrica (Batch).

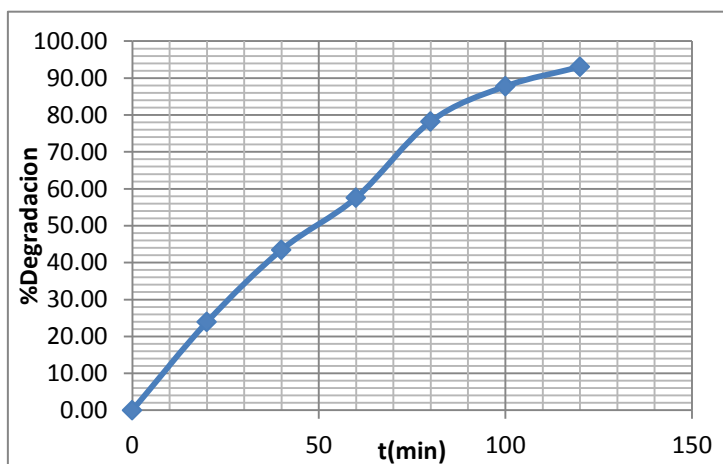


Gráfica 4.1 Comportamiento con TiO₂ y efluente de salida de la planta (Batch).

En la tabla 4.2 y gráfica 4.1 se aprecia que tiene una descomposición arriba del 90% en la prueba no existe problema al separar el catalizador teniendo el 100% de recuperación. La remoción tendiendo a una estabilidad después de las 2 horas.

E. Ácido		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	1840	0.00
20	1400	23.91
40	1040	43.48
60	780	57.61
80	400	78.26
100	225	87.77
120	128	93.04

Tabla 4.3 TiO₂ y efluente ácido (Batch).

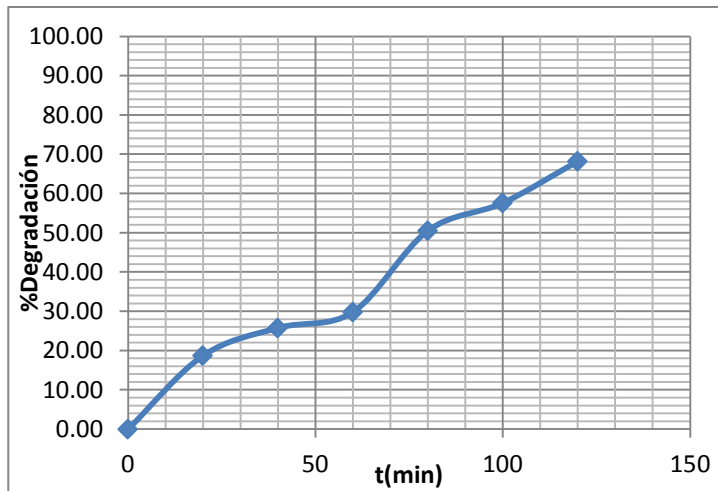


Gráfica 4.2 Comportamiento con TiO₂ y efluente ácido (Batch).

En el experimento se recupera el 100% del catalizador. El porcentaje de degradación es mejor que en el resultado de la gráfica 4.1 pero aun así se nota que en la tabla 4.2 inicia desde un mayor grado de contaminación expresado en color en U Pt-Co comparado con la tabla 4.3.

E. Alcalino		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	1980	0.00
20	1610	18.69
40	1470	25.76
60	1390	29.80
80	980	50.51
100	840	57.58
120	630	68.18

Tabla 4.4 TiO₂ y efluente Alcalino (Batch).



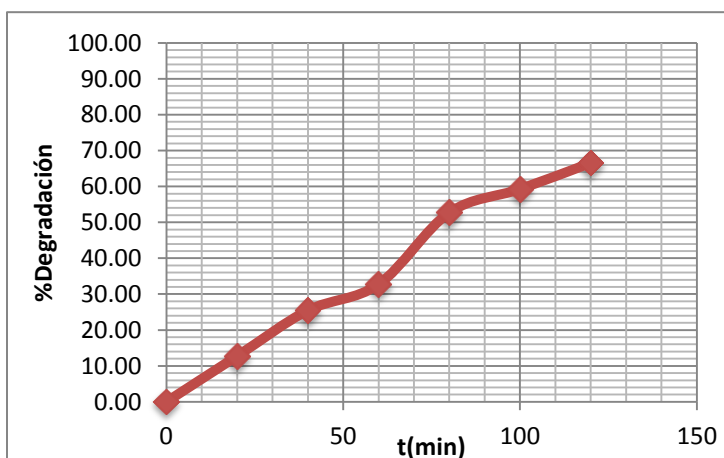
Gráfica 4.3 Comportamiento con TiO_2 y efluente Alcalino (Batch).

La tabla 4.4 y gráfica 4.3 expresan un menor porcentaje de degradación expresados como color, además, las U Pt-Co al comenzar fueron menores que en las anteriores pruebas. En el experimento se recupera el 100% del catalizador el rendimiento es muy bajo a comparación de los anteriores experimentos.

- *Prueba con Bi_2MoO_6*

E. Salida de la planta		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	2750	0.00
20	2400	12.73
40	2050	25.45
60	1850	32.73
80	1300	52.73
100	1120	59.27
120	920	66.55

Tabla 4.5 Bi_2MoO_6 y efluente salida de la planta (Batch).

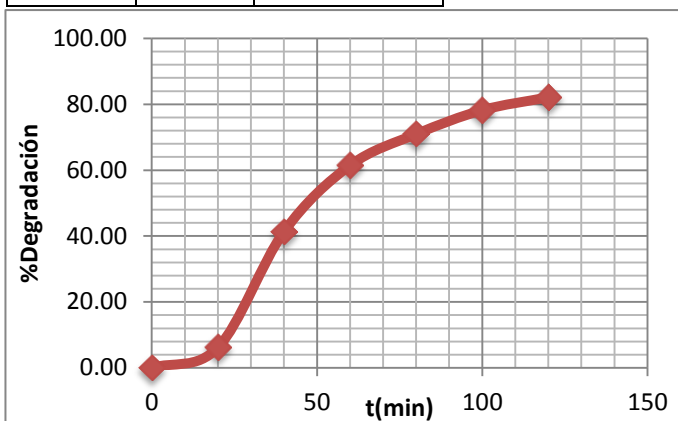


Gráfica 4.4 Comportamiento Bi_2MoO_6 y efluente de salida de la planta (Batch).

En la tabla 4.5 y gráfica 4.4 encontramos un máximo de 66.55% de degradación. En la prueba se recupera el 100% de catalizador el rendimiento es más bajo que utilizando TiO_2 y a simple vista el catalizador adsorbe el contaminante tornándose de color amarillo brillante a color ámbar oscuro.

E. Ácido		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	1790	0.00
20	1680	6.15
40	1050	41.34
60	690	61.45
80	520	70.95
100	390	78.21
120	320	82.12

Tabla 4.6 Bi_2MoO_6 y efluente ácido (Batch).

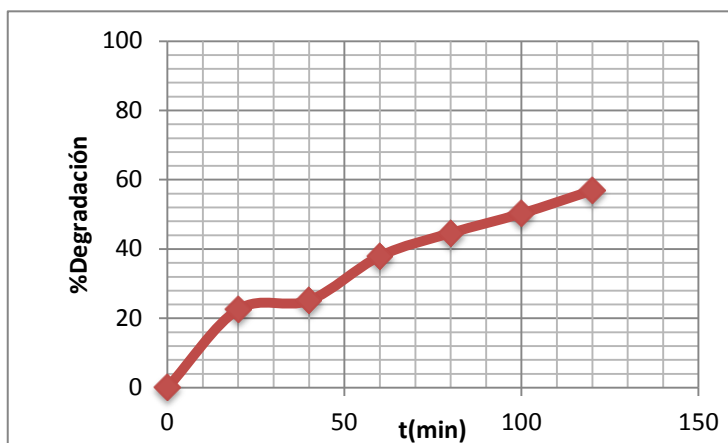


Gráfica 4.5 Comportamiento Bi_2MoO_6 y efluente ácido (Batch).

La tabla 4.6 y grafica 4.5 muestra un máximo de remoción de contaminantes expresado como color de 82.12%. Se recupera el 100% catalizador el rendimiento es notablemente alto como se comprueba con el otro catalizador en el efluente ácido.

E. Alcalino		
t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	1950	0
20	1510	22.56
40	1460	25.13
60	1210	37.95
80	1080	44.62
100	970	50.26
120	840	56.92

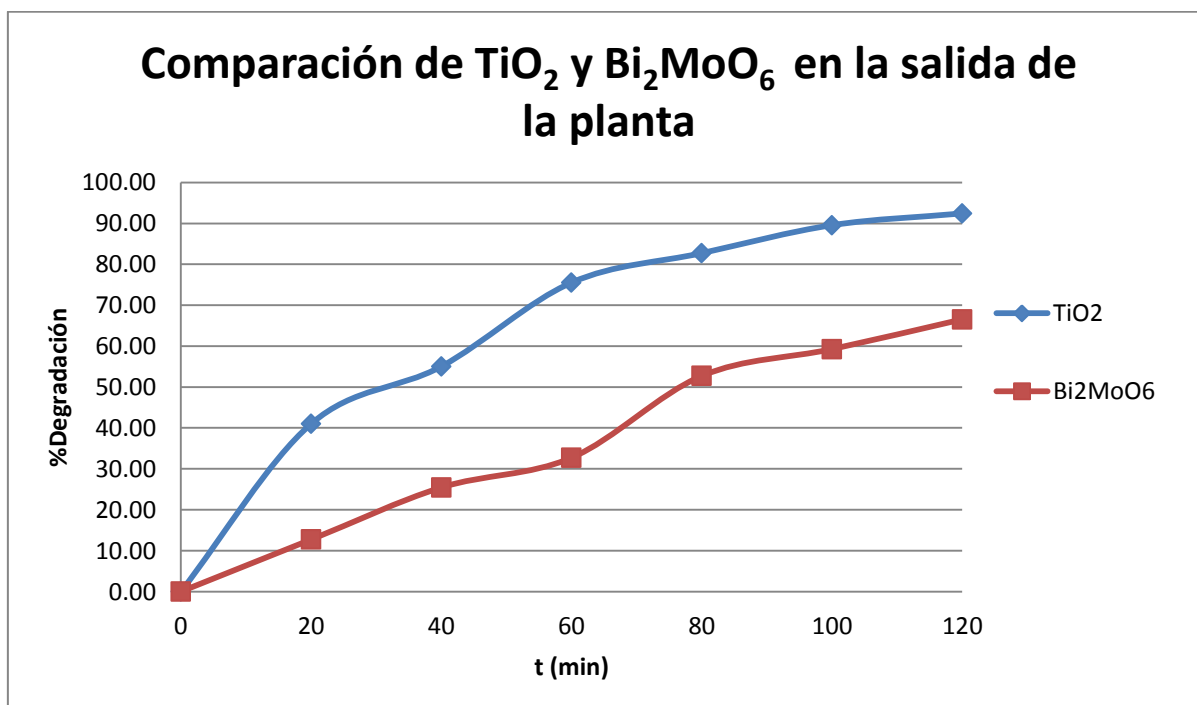
Tabla 4.7 Bi_2MoO_6 y efluente alcalino (Batch).



Gráfica 4.6 Comportamiento con Bi_2MoO_6 y efluente Alcalino (Batch).

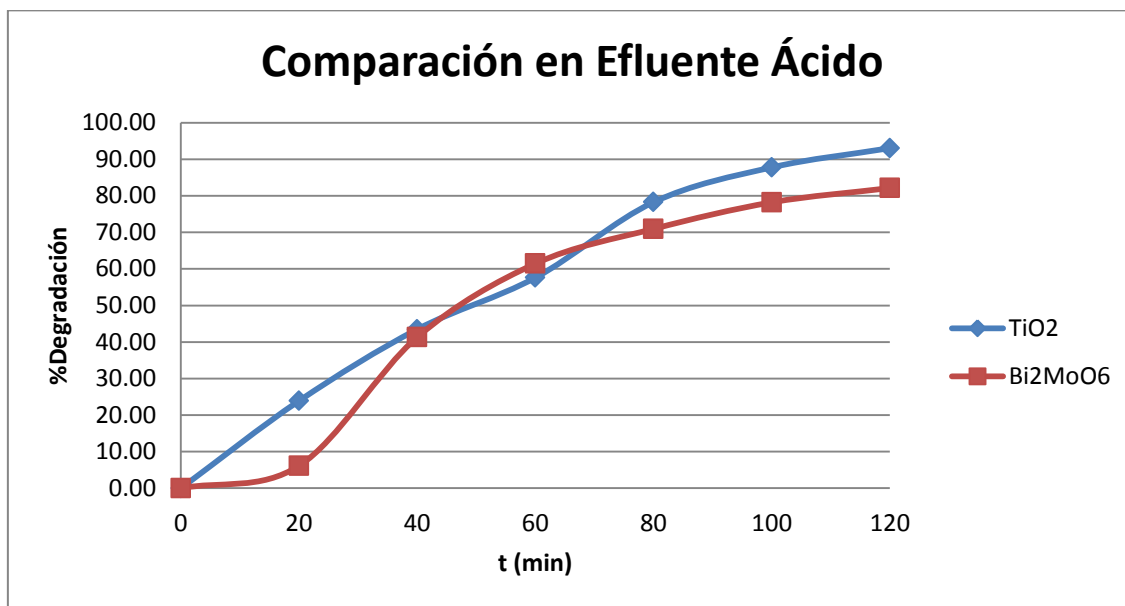
En la tabla 4.7 y gráfica 4.6 se observa una remoción de contaminante del 56% expresada como color. Se recupera el 100% de catalizador, el rendimiento también es bajo como el otro efluente alcalino y además como en las otras pruebas con Bi_2MoO_6 visiblemente el catalizador absorbe el contaminante tornándose de color amarillo brillante a color ámbar oscuro.

Comparando los catalizadores con los diferentes tipos de efluente para saber cual es la mejor opción para utilizar el reactor continuo tenemos:



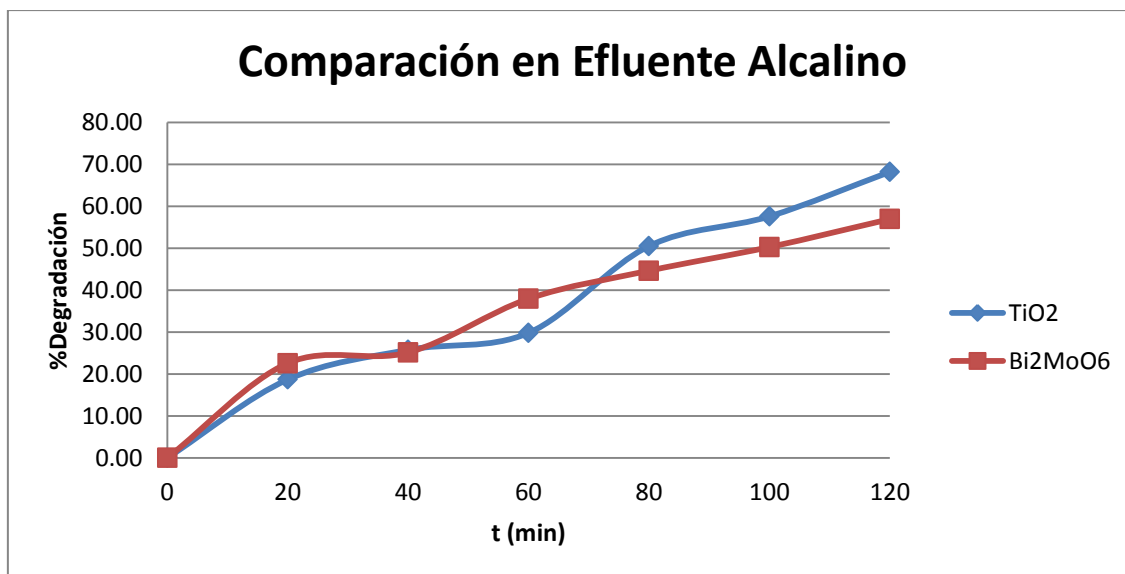
Gráfica 4.7 Comparación de TiO_2 vs Bi_2MoO_6 en efluente a la salida de la planta (Batch).

En la grafica 4.7 se puede ver la efectividad del catalizador TiO_2 comparado con el Bi_2MoO_6 teniendo como dato que el efluente a la salida de la planta es en donde más contaminación en forma de color se presenta.



Grafica 4.8 Comparación de TiO_2 vs Bi_2MoO_6 en efluente Ácido (Batch).

En la gráfica 4.8 se aprecia como resultado el mayor %Degradación, pero solo estamos utilizando porcentaje con respecto al valor en unidades de color al inicio de la prueba, así que no demuestra la mejor remoción de contaminantes.



Grafica 4.9 Comparación de TiO_2 vs Bi_2MoO_6 en efluente Alcalino (Batch).

En la gráfica 4.9, al igual que en el efluente ácido en el minuto 60 existe mayor degradación utilizando el Bi_2MoO_6 pero después del minuto 80 el TiO_2 vuelve a ser el mejor degradador.

Teniendo como resultado las gráficas 4.7, 4.8 y 4.9 comparativas para cada efluente de la fábrica con los dos catalizadores el TiO_2 demuestra una degradación expresada en color mayor del 90%, además la mejor opción para utilizar la catálisis heterogénea es en el efluente a la salida de la planta ya que existe una mayor contaminación expresados en unidades de color y el catalizador TiO_2 se mantiene constante al degradar los contaminantes en dicho efluente. En la Fig 4.4 se observa la gradual descomposición de los contaminantes.

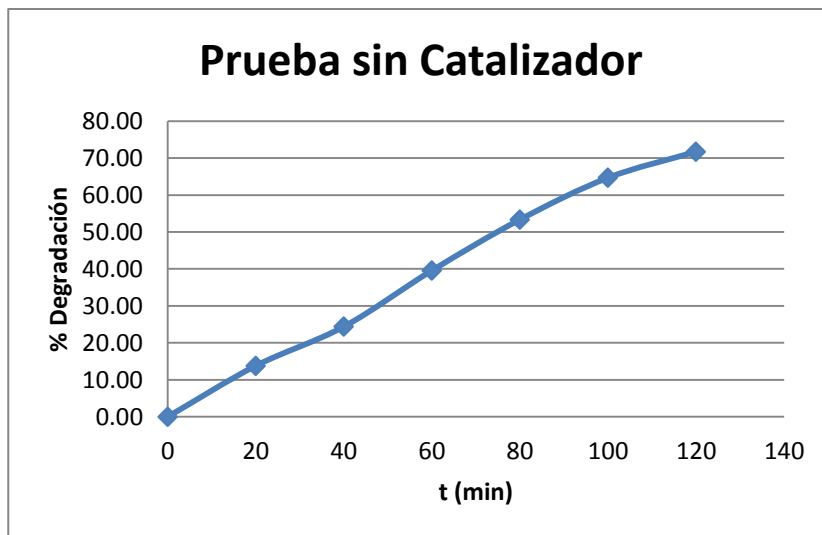


Figura 4.4 Degradación de agua residual

Para demostrar si la lámpara UV no influye de manera importante en la degradación de contaminantes se realizó un experimento sin catalizador en el reactor Batch, utilizando agua residual de la salida de la planta dando los siguientes resultados:

Sin catalizador		
t (min)	Pt-Co	%Degradación
0	2830	0.00
20	2440	13.78
40	2140	24.38
60	1710	39.58
80	1320	53.36
100	1000	64.66
120	800	71.73

Tabla 4.8 Prueba sin catalizador utilizando efluente a la salida de la planta (Batch).



Gráfica 4.10 Comportamiento de degradación sin catalizador.

En la gráfica 4.10 se puede apreciar la tendencia de la descomposición con la luz ultravioleta es en línea recta ya que no existe mas que la sola lámpara.

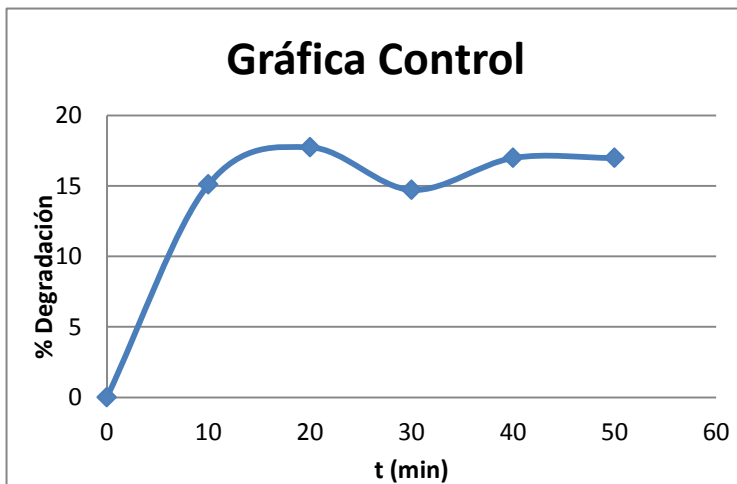
4.4. Pruebas de actividad foto-catalítica en un reactor de tipo continuo.

De los experimentos anteriores se concluye que el mejor catalizador es el TiO_2 , también el efluente a la salida de la fabrica se escoge con la conveniencia que tubo una degradación arribadel 90% en comparación a los demás, el efluente en la salida tiene mayor grado de contaminación expresado en color.

- *Prueba con TiO_2 en polvo y un flujo aproximado a 9 ml/min*

t (min)	U Pt-Co	%Degradación
0	2650	0
10	2250	15.09
20	2180	17.73
30	2260	14.71
40	2200	16.98
50	2200	16.98

Tabla 4.9 TiO_2 en polvo y tiempo residencia de 22 min (Continuo).



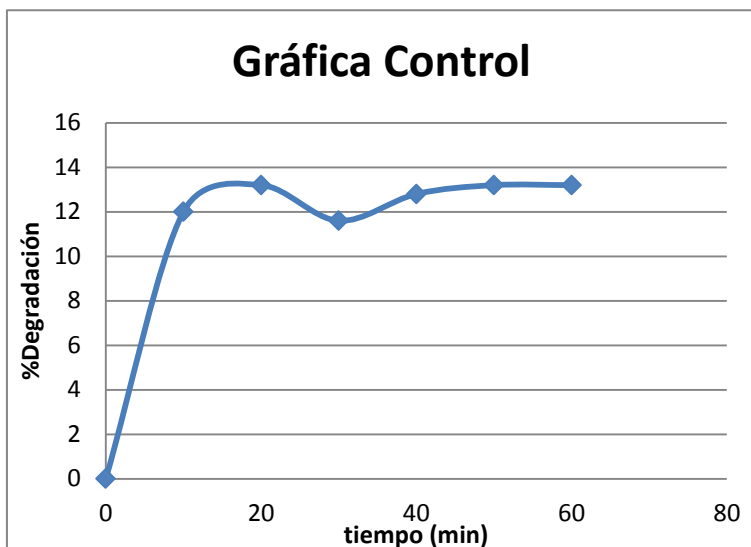
Gráfica 4.11
Comportamiento al arranque del reactor (Continuo) a tiempo de residencia de 22 min y catalizador en polvo.

En la gráfica 4.11 se puede apreciar que existe una fluctuación en los primeros 40 min del arranque del reactor pero se estabiliza al llegar al minuto 50.

- *Prueba con TiO_2 soportado y un flujo aproximado a 9 ml/min*

t (min)	U pt-Co	%Degradación
0	2500	0
10	2200	12
20	2170	13.2
30	2210	11.6
40	2180	12.8
50	2170	13.2
60	2170	13.2

Tabla 4.10 TiO_2 soportado en SiO_2 y tiempo de residencia de 22 min(Continuo).



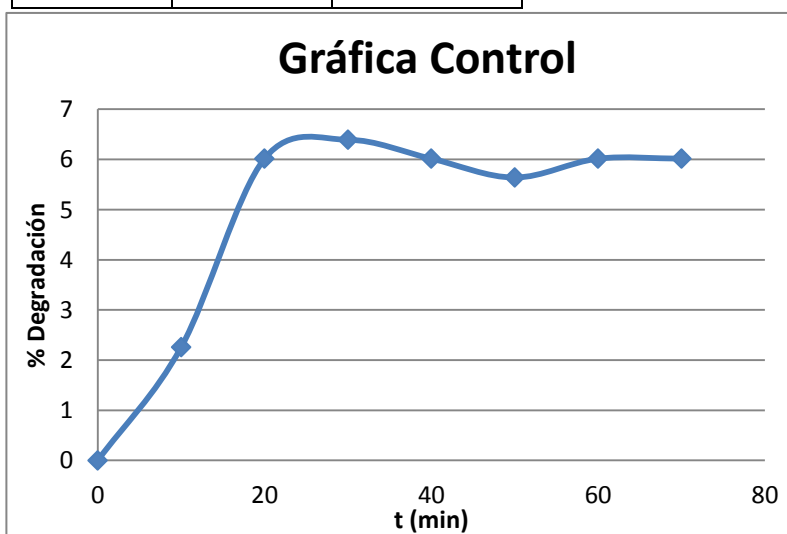
Gráfica 4.12
Comportamiento al arranque del reactor (Continuo) a tiempo de residencia de 22 min y catalizador soportado en SiO₂.

En la gráfica 4.12 al igual que con el catalizador en polvo se obtiene una fluctuación los primeros 40 minutos del arranque del reactor.

- Prueba con TiO₂ en polvo y un flujo aproximado a 28.57 ml/min.

t (min)	U pt-Co	%Degradación
0	2660	0
10	2600	2.25
20	2500	6.01
30	2490	6.39
40	2500	6.01
50	2510	5.63
60	2500	6.01
70	2500	6.01

Tabla 4.11 TiO₂ en polvo y tiempo de residencia de 7 min (Continuo)



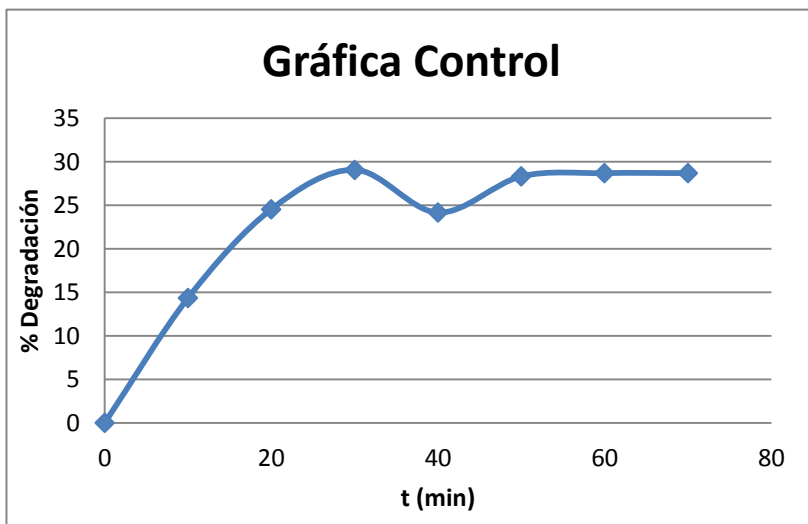
Gráfica 4.13
Comportamiento al arranque del reactor (Continuo) a tiempo de residencia de 7 min.

La tabla 4.11 muestra que existe una remoción de 6.01% de contaminantes, mostrando la grafica 4.13 las mismas fluctuaciones que en las anteriores pruebas.

- *Prueba con TiO_2 en polvo y un flujo aproximado a 7 ml/min.*

t(min)	U Pt-Co	Degradacion
0	2650	0
10	2270	14.33
20	2000	24.52
30	1880	29.05
40	2010	24.15
50	1900	28.30
60	1890	28.67
70	1890	28.67

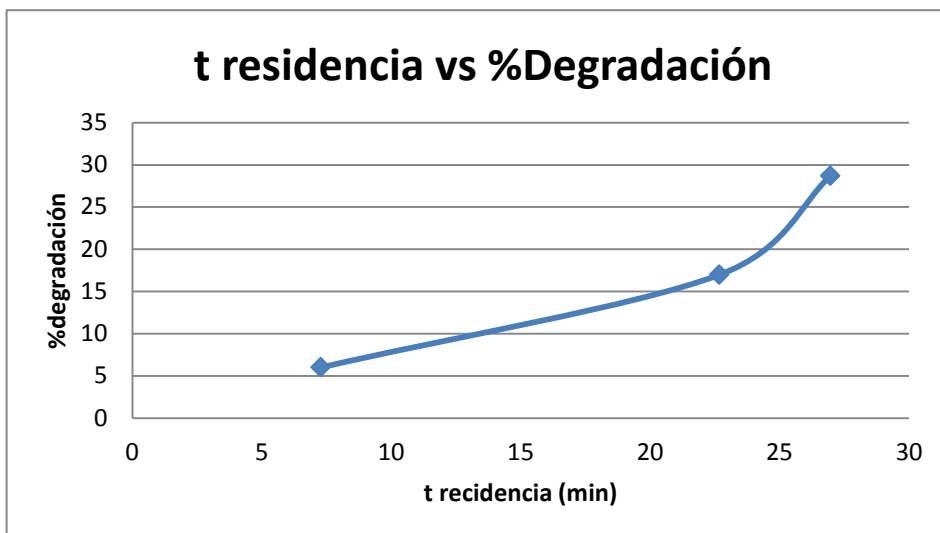
Tabla 4.12 TiO_2 soportado y tiempo de residencia de 28 min (Continuo).



Gráfica 4.14
Comportamiento al arranque del reactor (Continuo) a tiempo de residencia de 28 min.

El flujo de 7 ml/min es el menor que se pudo dosificar al reactor y así teniendo en la tabla 4.12 una remoción de contaminante expresada en color de 28.67%.

Ahora se comparan las pruebas a diferente velocidad de flujo para ver cómo se comporta la remoción respecto al tiempo de residencia.



Gráfica 4.15 Tiempo de residencia vs degradación.

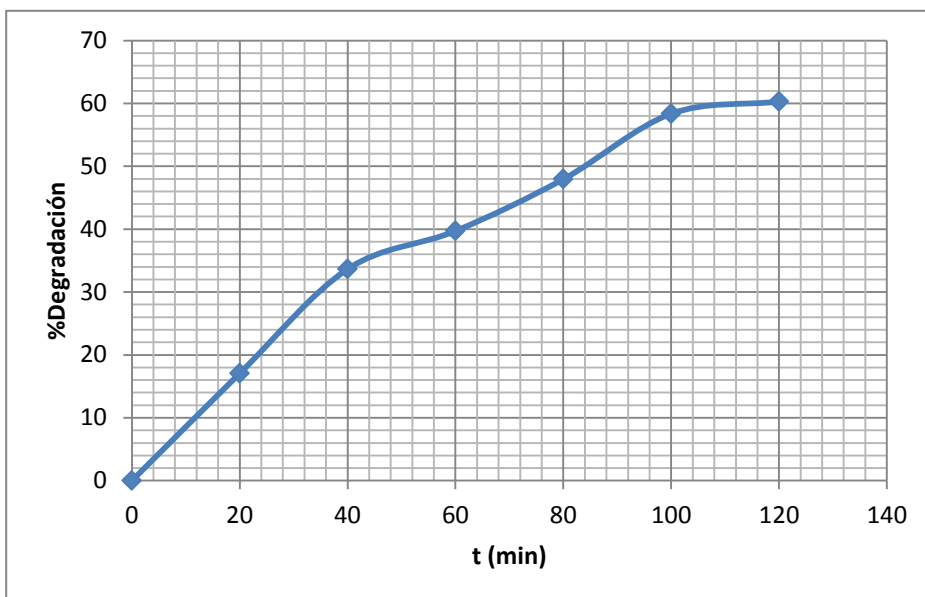
La gráfica 4.15 muestra que el tiempo de residencia en el reactor influye en la degradación expresada en unidades de color. Con un mejor control de flujo se podría seguir la tendencia y ver si se puede llegar al tiempo de residencia del reactor tipo Batch.

Con los mejores resultados tanto el reactor Batch y el Continuo, se analiza estos mismos casos pero ahora para saber la cantidad de DQO que se remueve.

- Experimento en el reactor tipo Batch, con TiO_2 en polvo y efluente a la salida de la fábrica.

t(min)	DQO	%Degradación
0	826	0.00
20	685	17.07
40	548	33.66
60	498	39.71
80	430	47.94
100	344	58.35
120	328	60.29

Tabla 4.13 Análisis de DQO en reactor Batch.



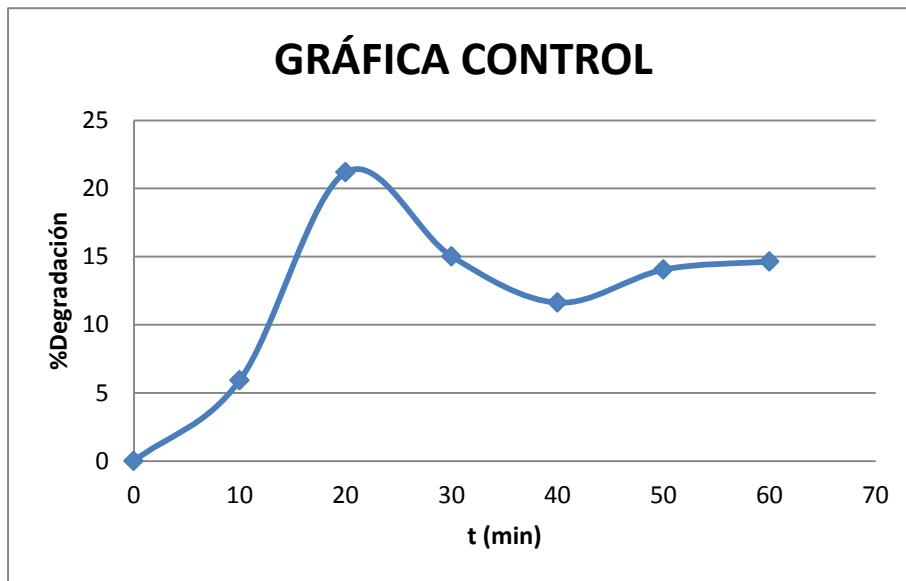
Gráfica 4.16 tiempo Vs % Degradación DQO.

En la gráfica 4.16 se puede apreciar que el comportamiento es muy parecido al seguido con color en las anteriores pruebas.

- Reactor Continuo

t(min)	DQO	%Degradación
0	826	0.00
10	777	5.93
20	651	21.19
30	702	15.01
40	730	11.62
50	710	14.04
60	705	14.65

Tabla 4.14 Análisis de DQO en reactor continuo.



Gráfica 4.17
Comportamiento al arranque del reactor (Continuo) con %Degradación expresado como DQO.

En la tabla 4.13 y 4.14 se observa diferencia en los resultados ya que en esta etapa de experimentación se tuvo un accidente con el sistema de enfriamiento del reactor, por lo que se reconstruyó, afectado el volumen del mismo cambiando la posición de la lámpara, ya que existe una degradación menor respecto a los primeros experimentos. La posición de la lámpara da como resultado algo que se llama apantallamiento un parámetro más que se pudo observar si cambiamos los parámetros, en este caso la posición de la lámpara y el volumen.

5. Conclusiones y Recomendaciones

Obteniendo el 92.45% de degradación expresada en color, 60.29% expresado como DQO para el reactor batch, y un 28.67% de degradación expresada en color, 14.65% expresada como DQO para el reactor continuo, llegamos al objetivo planteado, cumpliéndose nuestra hipótesis. Además podemos concluir con que:

- Se demostró que, como en la literatura indica, existe una mejor remoción de contaminantes en medio ácido.
- Resulta ser de mejor eficiencia el TiO_2 comercial que el Bi_2MoO_6 preparado en el laboratorio por método de co-precipitación.
- La luz ultravioleta empleada por si misma degrada el 70% de los contaminantes, como color por lo que el otro porcentaje utilizando el catalizador es debido a las reacciones que se hacen de la interacción de luz y catalizador.
- En los resultados del reactor Batch existe una mayor remoción gracias al tiempo de residencia en el que se tratan los contaminantes, se concluye que a mayor tiempo de residencia mayor reacción.
- Si cambiamos las condiciones del reactor, cambiando la posición de la lámpara y el volumen del agua residual, la eficiencia en la degradación de contaminantes se modifica.
- Comprobando los resultados se tiene que el catalizador en polvo tiene una remoción de contaminante 3.78% mayor que con el catalizador soportado, esto debido a la pérdida de superficie en el catalizador por el soporte de SiO_2 .

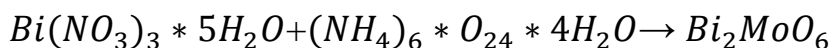
Se recomienda lo siguiente:

- Prolongar el tiempo de residencia del catalizador para cada prueba y así saber la eficiencia que tiene, para encontrar el tiempo de impurificación total, y por lo tanto el tiempo de vida.
- Buscar sistemas de control más eficientes para lograr disminuir el flujo de entrada y de salida, con el fin de reducir el tiempo de residencia, para que sea el mismo del reactor Batch.
- Diseñar un reactor de tipo continuo de mayor volumen para poder controlar la variable de tiempo de residencia.
- Probar con diferentes tipos de lámparas UV de menor potencia para demostrar que el catalizador realmente degrada los contaminantes.

6. Apéndice

6.1. Cálculos para la síntesis de Bi_2MoO_6

Reacción:



Etapa 1

1. Pesar 4.9824g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Aforar HNO_3 (65%) (9 ml de HNO_3 /100 ml H_2O) y tomar 10 ml de solución.

Etapa 2

1. Pesar 19.0152 g. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2. Disolver la sal anterior en 10 ml de H_2O .
3. Agregar gota a gota la solución de la etapa 1 en la solución de la etapa 2 agitando vigorosamente.
4. Se formará un precipitado se separa del líquido y este se ajustará el pH=7 con una solución de Hidróxido de Amonio ($\text{NH}_4(\text{OH})$) 1M diluido.
5. Filtrar enjuagando con suficiente agua destilada hasta llegar a un pH=7.
6. Secar en la estufa a 110°C por 3 horas
7. Calcinar la muestra resultante a la temperatura deseada (500, 700, 900°C) durante 3 horas utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.

Nota: el peso del catalizador será aproximadamente de acuerdo a las cantidades estequiométricas.

6.2. Cálculos para la síntesis de SiO₂

Para la obtención de monolitos de silica se utilizó el método sol-gel, a una relación de agua/etanol/TEOS de 16/4/1.

En este caso se decide tener una relación en ml de 80/20/5 multiplicando la relación todo por 5.

- 1- En un vaso de precipitado se adicionó 20 ml de alcohol etílico, este se llevo a parrilla de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 60°C, manteniendo agitación magnetica constante de 1200 RPM.
- 2- Una vez alcanzada la temperatura ambiente hasta 60°C, se agregó 5 ml de Tetra etil ortosilicato (TEOS). La solución formada se mantuvo bajo las mismas condiciones por un espacio de 15 min.
- 3- Posteriormente, se añadió una solución de hidrólisis que contenía agua desionizada y acido nítrico a relación molar de 3.33:0.004 (80 ml de H₂O+.32 ml de NH₃) respectivamente, y se mantuvo constante a 60°C y 1200 RPM por un lapso de una hora.

Haciendo el cálculo de la obtención de los cristales el resultado es:

$$g \text{ TEOS} = 5\text{ml} * 0.933\text{g/ml} = 4.665\text{g}$$

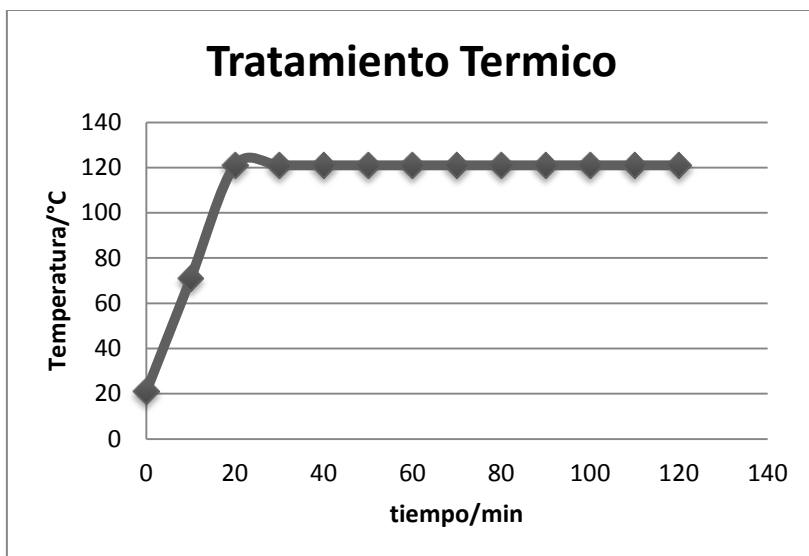
$$g \text{ SiO}_2 = \frac{4.665\text{g}}{208.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{TEOS}} * 60.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.34\text{g}$$

- 4- Alcanzando el tiempo de agitación, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, sin velocidad de control.
- 5- Se tomó una alícuota en un recipiente el cual fue dejado destapado para permitir la evaporación lenta de los productos de las reacciones de hidrólisis y condensación.
- 6- El frasco con el sol fue colocado en interior de una caja de acrílico ventilada para evitar así deposiciones de polvos o contaminantes. Las

muestras permanecieron dentro de la caja a condiciones de temperatura y presión ambiente hasta el punto de gelado, y posteriormente la evaporación del solvente y formación de monolitos. El tiempo transcurrido para alcanzar la gelacion y formación de monolitos fue aproximadamente 5 días.

7- En el momento de gelacion se adicionó 1.34 g de TiO_2 para tener una relación de soporte-catalizador del 50%.

8- Hacer un tratamiento térmico para que las moléculas se acomoden uniformemente que empieza de temperatura ambiente a $21^{\circ}C$ haciendo un calentamiento gradual hasta $120^{\circ}C$ y mantenerlo hasta el transcurso de 2 horas.



Grafica 6.1 Tratamiento térmico de SiO_2

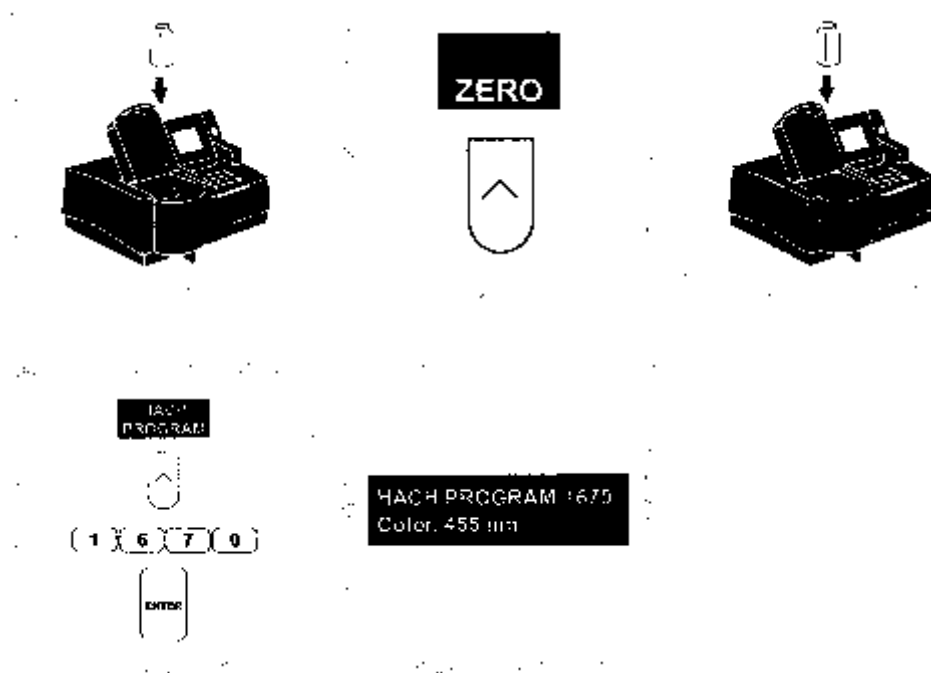
9- Se Calcina a $450^{\circ}C$ durante 3 hr.

6.3. Análisis de Agua residual Colorimetría

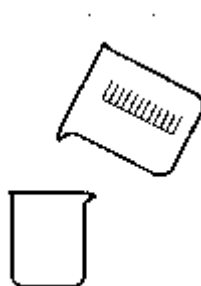
Para el análisis de color se utiliza un espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 1670 Color, U Pt-Co a 455 nm. El cual solo tiene el rango de 0-500 unidades de color Pt-Co, así que se utilizan alícuotas

cuando excede del establecido en la curva de calibración. Enseguida se mencionan los pasos para este análisis.

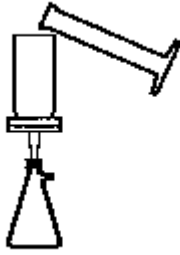
1. Se prende el espectrofotómetro arrancando con el programa 1670 Color, U Pt-Co a 455 nm y se calibra con agua destilada para obtener el cero.



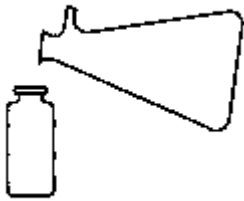
2. Se toma una muestra del agua contaminada a analizar.



3. Se coloca 10 ml en un matraz aforado de 100 ml, aforando con agua destilada y agitando vigorosamente.



4. El alícuota se vierte en el porta-muestra que es parte del espectrofotómetro Hatch.



5.- Se mide el color teniendo en cuenta el siguiente cálculo:

$$\text{Factor de Dilucion} = \frac{A}{V}$$

Donde:

A= ml de la muestra obtenida para la dilución (10 ml)

V= volumen en ml del matraz aforado (100 ml)

$$\text{Unidades de color reales} = \frac{\text{unidades de color medidas}}{\text{Factor de Dilucion}}$$

6.4. Análisis de Agua DQO

Para el análisis de DQO se utilizó el espectrofotómetro HACH DR/4000u, con el programa 2720, HR, HR PLUS a una longitud de onda de 620 λ ,

utilizando viales (Digestionsolutionfor COD) con un rango de 20-1500 ppm. Enseguida se mencionan los pasos para este análisis.

1.- Se prende el reactor y precalienta a una temperatura de 150°C, también se pone el plástico protector.



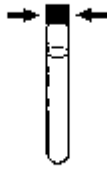
2.- Se remueve la tapa del tubo (viales).



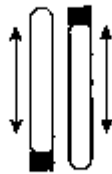
3.- Se sostiene el vial a 45° y con una pipeta adiciona 2 ml de la muestra a medir.



4.- Se vuelve a tapar el vial, se enjuaga con agua limpia, se frota y seca con un papel absorbente.



5.- Se agita el vial para mezclar el contenido en él.



6.- Se prepara un blanco con agua destilada y desionizada con el mismo procedimiento del paso 2 – 5.



7.- Se calienta los viales durante 2 horas en el reactor.

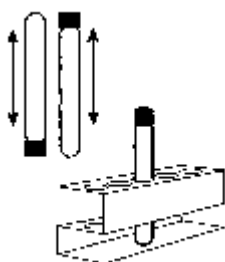
2 hours



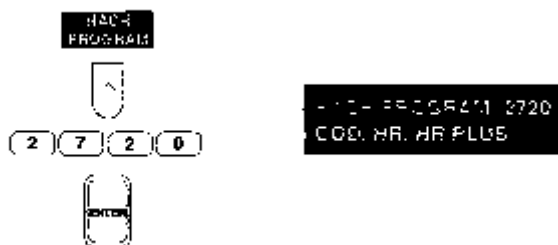
8.- Se apaga el reactor y espera 20 min para que se enfríen los viales.



9.- Se agitan los viales varias veces cuando todavía siguen calientes. Se colocan los viales en una rejilla para esperar a que se enfríen a temperatura ambiente.



10.- Se usa el programa 2720, HR, HR PLUS a una longitud de onda de 620λ .



11.- Se inserta el “N adaptador de tubo” en el modulo de la celda en el espectrofotómetro.



12.- Se frota con una toalla limpia el vial con el blanco.



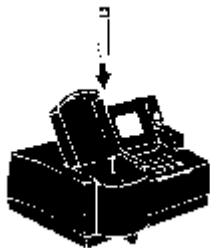
13.- Se pone el blanco en el porta-muestras del espectrofotómetro y cierra la tapa, presiona ZERO para que te indique en la pantalla una concentración de 0 ml/L COD.



14.- Se frota con una toalla limpia la muestra que se adicionó.



15.- Se pone en el porta-muestras y se cierra la tapa para que indique la lectura correcta.



6.5. Instalación del reactor

En esta investigación se utilizó un reactor “Reactor de Fotoquímica Foto Q 200” el cual fue diseñado específicamente para ser un reactor continuo de tanque agitado CSTR por sus siglas en ingles, en una primera estancia se cuenta para el flujo de entrada y salida del mismo además cuenta con sus entrada y salida para el sistemas de enfriamiento para que a la hora de que ocurra la fotocátalisis no se sobrecaliente por el foco de luz ultravioleta con el que se está exponiendo.

Al instalar el sistema se tuvieron que hacer unas modificaciones para el funcionamiento óptimo del reactor, tales fueron:

- Bajar el nivel de la manguera de salida del reactor; el cual teniendo el sistema que existía, la presión diferencial no dejaba que tal flujo saliera por ese escape y tratara de salir por las otras dos salidas o por la boquilla del reactor.
- Modificar la bomba la cual tiene que operar a una presión hidrostática diferente con el volumen del reactor.
- Tratar de utilizar una toma la cual no existiera mucha diferencia de presión hidrostática al momento de succionar el líquido que se está bombeando y utilizar una válvula extra para regular esa presión y con esto el flujo.
- Medir el flujo para cada porcentaje de succión que la bomba tiene capacidad, también la presión hidrostática del volumen del reactor hace que este flujo no sea lineal y solo dependa de la diferencia de presión entre la succión y la salida del flujo, por este motivo instalamos la válvula reguladora.
- La lámpara ultra violeta es un factor importante en este caso escogimos una lámpara de 250 Watts de potencia.
- Subir el nivel de la salida de aire para que no exista fugas de agua contaminada por esos escapes.

6.6. Costos

- Costos de inversión:

Bomba dosificadora	\$ 4 204.09
Reactor FQ	\$15 295.00
Lámpara UV	\$ 2 340.00
Parrilla de agitación	\$ 1 600.00
Total	\$23 439.09

- Costo de operación en un reactor utilizando TiO_2 durante 2 h de operación:

.2 g TiO_2	\$ 0.43
500 Wh	\$ 25.00
Total	\$ 25.43

Esto es utilizado en 200ml de agua, el precio real por cada litro tratado es de: \$ 27.60/l

7. Referencias

Tesis “Estudio de degradación de lignina asistido por foto-semiconductores TiO_2 , CeO_2 , Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y Visible. Verónica Janette Cedeño Garcidueñas.

Tesis “Reducción de color en efluentes líquidos de la industria de celulosa y papel, usando la arcilla excitada de la mina de agua“ Gabriel Matinés Herrera.

[1] Anónimo, Ranking de los mayores productores de celulosa y papel en Latinoamérica, Celulosa y Papel(Chile), 15, 30 (1999).

[2] D. W. Glennie, J. L. Mc Carthy “Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel” Cap 5 Química de la lignina Ed. C.E.C.S.A.

[3]. A.H. Neilson, AS. Allard, PA. Hynning, M. Remberger y T. Viktor, Tappi. J., 73, 239 (1990).

[4]. K.R. Solomon, Pure & Appl. Chem., 68, 1721 (1996).

[5]. N. Liebergott, Proc. Internat.Non-ChlorineBleachingConference, 12-1. Orlando, Marzo, 1996.

[6]. H. Mao y D.W. Smith, Ozone Sci. Eng., 17, 419 (1995).

[7]. J. Rodríguez, S. Fuentes, J. Freer, H.D. Mansilla, A. Ferráz y J. Baeza, Environ. Technol., 19, 75 (1998).

[8]. M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán y H.D. Mansilla, Chemosphere, 39, 1679 (1999).

[9]. C. Prat, M. Vicente y S. Esplugas, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 349 (1990).

[10]. C. Prat, M. Vicente y S. Esplugas, Wat. Res., 22, 663 (1988).

[11]. K. Kobayakawa, Y. Sato, S. Nakamura y A. Fujishima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3433 (1989).

[12]. H. Ohnishi, M. Matsumura, H. Tsubomura y M. Iwasaki, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 719 (1989).

[13]. A. Mills y S. Le Hunte, J.Photochem. Photobiol.A, 108, 1-35 (1997).

[14]. S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Editorial PlenumPress. Nueva York, EEUU (1980).

[15] Gole J. y Stout (2004)

[16] Chen Y. y col. (2001)

[17] Ohko Y. y col. (1997)

[18] Marianas A. y col. (2001)

[19] Zhao Z. y col. (2004)

[20] Buttrey D.J (2001)

[21] Zhang L y col (2010)

[22] Klotz y col (1999) Klein (1985)

<http://www.who.int/es/>

<http://arturobola.tripod.com/color.htm>

<http://www.redindigena.net/leyes/mex/docs/2/equileco.html>

Standard methodsfortheexaminati3n of water and wastewater publicado porla APHA. 1995

M3todo para Determinaci3n del color del agua 2120-B

© 2000, WHO y UNICEF

ISBN 92 4 156202 1

ASPAPPEL