



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLAS DE HIDALGO

---

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

“USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO  
TRATAMIENTO TERCARIO EN EL  
PROCESO DE OXIDACION DE  
CONTAMINANTES EN EL AGUA  
RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE LA  
CELULOSA Y PAPEL”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**INGENIRO QUIMICO**

PRESENTA  
**PAOLA SANCHEZ PIÑON**

ASESOR  
DRA. MARICELA VILICAÑA MENDEZ



MORELIA MICH.

2006

# DEDICATORIAS.

A las personitas que han dado sentido a mi vida, mis hijos **Paola Nayomi Rodríguez Sánchez y José Ángel Rodríguez Sánchez** por su paciencia y sacrificio durante toda mi carrera y en la realización de este proyecto. Gracias por ser el motor que me ayuda a salir adelante, no dejarme vencer y superarme constantemente.

A mis padres: **Gregorio Sánchez Peña y Maria Guadalupe Piñón Marín** por enseñarme a luchar y mirar siempre hacia delante, por su gran corazón y capacidad de entrega, pero sobre todo por enseñarme a ser una persona buena, responsable y honesta, gracias a ustedes he llegado a esta meta.

A mis hermanas **Lupe, Vero, Kika, Jessy y Ery** por todo su amor, apoyo y comprensión que me han brindado a lo largo de mi vida.

**LOS AMO.**

# AGRADECIMIENTOS.

A **DIOS** por ser mi guía principal, por darme siempre la fuerza necesaria para salir adelante y lograr alcanzar las metas que me he propuesto.

A mi próximo cuñis el **Víctor**, por sus consejos, apoyo y amistad durante estos años de conocernos.

A los profesores que durante mi carrera y en la realización de esta investigación tuve el honor de su amistad y apoyo:

**M.C. José Apolinar Cortés, su esposa Pera y sus hijos, M.C. Marco Antonio Martínez Cinco y su esposa Laura, Dra. Maricela Villicaña Méndez, I.Q. Virgilio Ledesma Iturri, M.C. Gabriel Martínez Herrera, Dr. Horacio González Rodríguez y I.Q. Betzaida López.** Gracias por su confianza.

Un agradecimiento especial a los profesores de la Facultad de Ingeniería Mecánica que creen en mí, me dan la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente en su Posgrado y me han brindado su amistad: **Dr. Crisanto, M.C. Hugo, Dr. Gildardo,** y muy especialmente a **Dr. Ignacio Juárez Campos.**

A todos mis amigos que me apoyan en las buenas y en las malas y me brindan su amistad incondicional durante mi carrera, en la realización de este proyecto, entre ellos: **Bere, Liz, Ele, Iván, Fer, Miguel, Checo, Mario, Yolis, Arceo, Oros, Hugo, Etc.**

## **RESUMEN.**

En la Industria de Celulosa y Papel, el agua se utiliza en muy grandes cantidades (aproximadamente 15m<sup>3</sup> por tonelada de celulosa), un gran porcentaje de ésta se utiliza para el lavado y el blanqueo de la celulosa. Después de ser utilizada el agua en los procesos y después de los tratamientos que se le dan como agua residual presenta 2400 unidades de color platino cobalto, un pH de 7.31, una conductividad de 2464 µs y una medición de oxígeno disuelto de 6.1 mg/L. lo cual aun no es muy permitido para su reutilización.

Los componentes que generan la pigmentación son la lignina y sus derivados, el color es muy difícil de retirar ya que tienen un comportamiento coloidal. Este comportamiento es generado por las cargas negativas en estas moléculas.

El presente trabajo reúne elementos de la catálisis tradicional (cuya función es facilitar o hacer posible un proceso) y de la fotoquímica, es decir, la química que ocurre con la intervención de luz. Se trata de sustancias que actúan como catalizadores cuando están expuestas a luz de determinada longitud de onda.

Este trabajo trata de evaluar la capacidad del catalizador TiO<sub>2</sub> y la lámpara de luz UV para poder retirar el color producido por la lignina y sus derivados, en el agua residual producida en todos los procesos de la Industria de Celulosa y Papel y sus tratamientos previos de aguas residuales.

Las pruebas que se efectuaron se realizaron a tres pHs diferentes de agua residual, (la muestra se tomo en el Río Grande de la ciudad de Morelia), y se evaluaron el efecto de la lámpara sola y la lámpara más el catalizador.

## ABSTRACT

A great deal of water is used in cellulose and paper industry; it is mostly devoted to clean and whiten cellulose. This waste water presents a 2400 unit of platinum-cobalt coloured appearance, a 7.1 PH level, a conductivity of 2464 ms and 6.1 mg of oxygen per lt, which is polluted and is prohibited for any kind of human consumption.

Colour compounds concerning the mention waste water are lignite, which is a low-grade brownish-black coal, and its derived elements. This pigmentation is quite difficult to eliminate due to the very finely divided particles that do not settle out of and cannot be readily filtered from water. This colloidal behaviour is produced by anions.

The present research makes use of traditional catalysis and photochemistry. In the same way, this investigation evaluates the ability of TiO<sub>2</sub> catalyst and UV light to neutralize lignite influence on colour in such kind of waste waters.

Several tests were done by means of three different PH levels present in waste water, which was collected at the main exit drain of a Cellulose industry and paper mill. The mentioned industry wastes water into the *Rio Grande* River which flows through Morelia city. The effects of a solely UV light emitting lamp and UV light emitting lamp in addition with catalyst were evaluated.

## INDICE.

TEMA	PÁGINA
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- ANTECEDENTES.....	4
2.1.- MARCO TEORICO.....	8
2.1.1.- CARACTERISTICAS DEL CONTAMINANTE PRINCIPAL.....	13
2.1.2.- CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> ).....	15
2.1.3.- PROCESOS AVANZADAS DE OXIDACION (TAO).....	20
2.1.4.- FOTOCATALISIS.....	23
2.1.5.- SEMICONDUCTORES.....	30
2.1.6.- FOTOREACTOR.....	34
III.- OBJETIVOS.....	36
3.1.- HIPOTESIS.....	37
3.2.- ALCANCE.....	37
IV.- JUSTIFICACION.....	37
V.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
5.1.- MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	40
5.2.- DISEÑO DE LOS REACTORES.....	40
5.3.- MUESTREO.....	44
5.3.1.- Color.....	45
5.3.2.- Temperatura, Conductividad y pH.....	45
5.3.3.- Oxígeno Disuelto.....	46
5.4.- DESARROLLO.....	47
VI.- PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.....	48
6.1.- Tratamientos Fisicoquímicos. ....	48
6.2.- Tratamiento Biológico. ....	49

VII.- ANALISIS DE COSTOS.....	52
VIII.- RESULTADOS OBTENIDOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....	53
8.1. Efecto de la Lámpara UV y el pH.....	54
8.2. Efecto de la lámpara UV, pH, + adición de $O_2$ .....	56
8.3. Efecto de la lámpara UV, pH + $TiO_2$ como catalizador.....	59
8.4. Efecto de la lámpara UV, pH, adición de $O_2$ + $TiO_2$ como Catalizador.....	61
8.5. Efecto de la lámpara UV, pH, + $TiO_2$ como catalizador, Adición de $O_2$ + 1 ml de $H_2O_2$ .....	63
8.6. Efecto de la lámpara UV, pH, + $TiO_2$ como catalizador, Adición de $O_2$ + a diluciones del agua residual.....	66
8.7. Efecto de la lámpara UV, pH, + $TiO_2$ como catalizador, Adición de $O_2$ . Modificación de la concentración del catalizador. ....	69
8.8. Efecto de la lámpara UV, pH, + $TiO_2$ como catalizador (150ppm y 625ppm), adición de $O_2$ . + Diluciones del agua Residual, Reactor 2.....	73
IX.- CONCLUSIONES.....	77
9.1.- TRABAJOS FUTUROS.....	78
X.- REFERENCIAS.....	79
<b>ANEXO 1</b> .....	<b>83</b>
<b>ANEXO 2</b> .....	<b>85</b>
<b>ANEXO 3</b> .....	<b>86</b>

## INDICE DE TABLAS.

TEMA	PÁGINA
TABLA 1. Propiedades químicas de tres tipos de ligninas.....	13
TABLA 2. Composición típica de las lejías negras del proceso Kraft.....	15
Tabla 3. Clasificación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	21

### CAPITULO 3.

Tabla 4. Pruebas realizadas para la investigación de este proyecto.....	47
Tabla 5. Características del agua de descarga.....	53
Tabla 6. Valores de la calidad del agua pre-tratada.....	64



## INDICE DE FIGURAS.

TEMA	PÁGINA
1. Unidades y monómeros básicos de la lignina [21].....	9
2. Estructura de la lignina tipo de coníferas propuesta por Adler [16].....	10
3. Espectro de la radiación solar. El $\text{TiO}_2$ es activo en la zona rallada (400nm), que corresponde a un 5% de la intensidad del espectro de la radiación solar.....	17
4. Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).....	18
5. Cinética de los procesos en fotocátalisis heterogénea.....	19
6. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación.....	26
7. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.....	30
8. Estructura de bandas y distribución de electrones (a) Metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a $T \gg 0$ K. El grisado indica los estados ocupados por electrones; $E_F$ es la energía de Fermi.....	32
9. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.....	33

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

---

10. Estructuras de algunos fenoles policlorados disueltos en efluentes de blanqueo de celulosa [2].....	39
11. Prototipo del reactor.....	42
12. a) Reactor 1. b) Reactor 2.....	44
13. Espectrofotómetro Hach DR/4000u.....	45
14. Mutiparamétrico Hanna HI 991300.....	46
15. Dissolved Oxygen Hach sension6.....	46
16. Diagrama de Proceso de Tratamiento convencional de aguas residuales de la Industria de celulosa y papel.....	51
17. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 4.0.....	54
18. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 7.0.....	55
19. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 10.0.....	55
20. Reactor 1, Lámpara UV con un pH alrededor de 7.0 (descarga de la planta).....	56
21. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de O <sub>2</sub> .....	57
22. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de O <sub>2</sub> .....	57
23. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de O <sub>2</sub> .....	58
24. Reactor 1, Lámpara UV, pH alrededor de 7.0 + O <sub>2</sub> (descarga de la planta).....	58
25. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador.....	59
26. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador.....	60
27. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> como Catalizador.....	60
28. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> .....	62
29. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> .....	62
30. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> .....	63

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

---

31. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + 1 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	65
32. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + 1 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	65
33. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + 1 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	66
34. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.....	67
35. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.....	68
36. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.....	68
37. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	70
38. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	70
39. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	71
40. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	72
41. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO <sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	72
42. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> .....	73
43. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.....	74
44. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 2:1 del agua residual.....	74
45. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.....	75
46. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm)	

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

---

	como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 4:1 del agua residual.....	75
47.	Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.....	76
48.	Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO <sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O <sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.....	76

## **I.- INTRODUCCIÓN.**

El avance en las investigaciones sobre el efecto de los contaminantes en las formas de vida y su incidencia en los ecosistemas, sumado a la demanda de la sociedad por aguas de mejor calidad, se han materializado en regulaciones cada vez más estrictas, frente a la disposición de los contaminantes presentes en aguas. Es importante, además, tener en cuenta que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, represas y depósitos subterráneos afectando la vida silvestre y la salud humana.

En las últimas tres décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, pues la escasez de la misma y el incremento dramático de las enfermedades en los animales y en el hombre, han dado la voz de alerta para que se tomen medidas sobre la necesidad de preservación de este recurso natural.

La industria de celulosa y papel ha sido considerada como la mayor consumidora de recursos naturales y energía; genera una importante carga de contaminantes líquidos y gaseosos al ambiente. El problema de la contaminación se ha agudizado debido al crecimiento poblacional y a la creciente demanda de celulosa y papel. Es considerada, además, como una importantes fuente de contaminación por el alto consumo y descarga de agua residual, la cual pueden alcanzar concentraciones de hasta 11,000 mg/l como Demanda Química de Oxígeno (DQO), y presencia de compuestos organoclorados como dioxinas con concentraciones de hasta 229.5 pg/l en procesos de blanqueo de celulosa; Sin embargo, la concentración de los contaminantes mencionados, dependen de una manera muy significativa de los tipos de procesos utilizados en el pulpeo, lavado y laminado de la celulosa.

De los diferentes procesos de pulpeo, el proceso químico más empleado, es el proceso Kraft, en donde la cocción de la fibra se realiza con Hidróxido de Sodio (NaOH) y Sulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Es importante considerar que existen compuestos (terpenos, alcoholes, fenoles, metanol, acetona, cloroformo, dioxinas, clorofenoles, furanos, lignina, carbohidratos, bisulfuro de carbono, clorometano, triclorometano, dibenzofuranos policlorados, etc. ) muy importantes que se generan en el proceso de extracción, lavado y blanqueo de celulosa, que pueden ser medidos de forma indirecta como: DQO, sólidos suspendidos (SS), color, temperatura y pH. Estos compuestos cuando son vertidos al ambiente, causan problemas ambientales, tales como: La muerte del zooplancton y peces, afectación de los ecosistemas, pérdida de las condiciones estéticas del lugar e incremento de color en los cuerpos receptores.

Debido a la gravedad de la problemática que se plantea con los vertidos de las aguas residuales, un gran número de investigadores se ha dado a la tarea de generar el conocimiento en diferentes vertientes, que permitan la remoción de contaminantes antes de ser descargados al cuerpo receptor.

En el proceso de la extracción de celulosa al sulfato, se utilizan madera de pino, eucalipto y encino como materia prima y licor blanco (sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ), hidróxido de sodio (NAOH), sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) y carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ )) como medio de extracción, a este proceso se le denomina proceso KRAFT.

Durante el pulpaje kraft, la digestión de las astillas de madera se realiza con la mezcla de soda cáustica y sulfuros de sodio ( $NaOH/Na_2S$ ) con el propósito de solubilizar la lignina, que representa entre el 20% y 30 % en peso de la madera. Posteriormente, la lignina solubilizada es concentrada y quemada para generar energía que se usará en el mismo proceso de pulpaje. La pulpa que se obtiene en este proceso es oxigenada para continuar la deslignificación; la pulpa alcanza así tenores de alrededor de 2% - 3 % de lignina residual.

En una segunda etapa, durante el proceso de blanqueo se utiliza una mezcla de cloro y dióxido de cloro, se forman fenoles clorados por reacción de la lignina residual, que está químicamente unida a la celulosa. Estos compuestos han sido descritos como bio-acumulables, tóxicos y con alto potencial carcinogénico.

De la planta de tratamiento, el agua residual vertida al río grande de Morelia tiene las siguientes características. Se hace una comparación entre los valores de las

descargas y los límites permitidos por la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 [anexo 1].

Por tal motivo, hay una creciente demanda por la solución del problema de las aguas residuales. En este sentido se han avanzado en las tecnologías modernas.

Las tecnologías utilizadas en el tratamiento del agua residual de la industria de celulosa y papel no son tan eficientes, ya que solo transfieren de su fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema sigue existiendo. Estos procesos normalmente no dan las calidades requeridas del agua.

La conciencia sobre el efecto de contaminantes sobre la salud y sus riesgos, han ayudado al desarrollo de tecnologías ambientales nuevas con el fin de cumplir dichos requerimientos.

En la actualidad se ha estado investigando mucho sobre la utilización de la fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> ya que tiene varias ventajas, algunas son: no es selectiva, no es cara y puede actuar sobre todo tipo de bacterias.

Una alternativa de tratamiento que puede tener una alta viabilidad para la minimización de compuestos tóxicos (AOX, dioxina, furanos, etc.), son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Éstos POAs en las diferentes modalidades que se desarrollan, tienen la característica de generar radicales Hidroxilo (OH<sup>•</sup>) altamente oxidantes que reaccionan con los compuestos orgánicos logrando su oxidación. La generación de los radicales (OH<sup>•</sup>) se logra cuando un quantum de luz (Ultravioleta y/o natural) incide sobre la superficie de un semiconductor formado por elementos de transición (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>), para iniciar la actividad catalítica de los compuestos, creando un par electrón-hueco que permite el desdoblamiento del agua en OH<sup>•</sup> y H<sup>+</sup>. Otra posibilidad de generar el radical (OH<sup>•</sup>), es el desdoblamiento de sustancias H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> en las especies oxidativas.

En el presente trabajo el proceso que se estudia es el de la degradación fotocatalítica basada en el uso de TiO<sub>2</sub> en polvo como fotocatalizador y la luz UV. Esta combinación en presencia de un oxidante (aire), va a permitir la transformación de los compuestos orgánicos.

## II.- ANTECEDENTES.

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  $\text{TiO}_2$  y radiación UV, que logra la transformación de la lignina en formaldehído, ácido oxálico,  $\text{CO}_2$  y agua, luego de algunas horas de irradiación [4]. Se postula que la degradación fotocatalizada se debe a la acción de los huecos foto-generados y no de radicales hidroxilo.

Ohnishi y colaboradores [5] hicieron una comparación de diferentes semiconductores en la fotodegradación de lignina. Se estudió la importancia del oxígeno como aceptor de electrones, concluyéndose que  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  presentan las actividades fotocatalíticas más altas, tanto en soluciones neutras como alcalinas; la eficiencia aumenta si se impregna el fotocatalizador con metales nobles.

La búsqueda por mejorar los rendimientos de las oxidaciones fotocatalizadas ha llevado a muchos investigadores a utilizar los catalizadores soportados en materiales inertes para evitar la etapa de recuperación del catalizador al finalizar la reacción.

Yeber y colaboradores [6-7] impregnaron recientemente  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  en anillos de vidrio de 4 x 4 mm, y utilizaron un fotoreactor concéntrico perfectamente agitado, donde el efluente circula entre los anillos impregnados y lograron así la degradación de un efluente ECF de celulosa y de 6-clorovanillina (utilizada como compuesto modelo de lignina clorada). Se observó una notoria degradación de los fenoles de alta masa molecular y la transformación del cloro orgánico en iones cloruro, fenómenos asociados con la disminución de la toxicidad aguda observada en el efluente de celulosa. El análisis de los productos de oxidación de 6-clorovanillina indica que en las primeras etapas de oxidación se produce la mineralización del



cloro, la hidroxilación de los anillos aromáticos y finalmente la apertura de los núcleos bencénicos, lo que genera compuestos carbonílicos y carboxílicos.

La mineralización de la materia orgánica contenida en efluentes ECF sigue una cinética de orden cero que se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood en saturación, por el alto valor inicial de carbono orgánico total [8]. La mineralización ocurre en forma paralela a una rápida decoloración del efluente.

Por otro lado, Pérez y colaboradores [9], utilizando un diseño factorial, observaron decaimientos de orden cero de la DQO, AOX y COT, bajo condiciones optimizadas de la cantidad de catalizador (TiO<sub>2</sub> en suspensión), concentración de peróxido de hidrógeno y pH. Se observó además la destrucción total de fenoles clorados de baja masa molecular y la disminución en más de 60 %, de la toxicidad aguda después de 30 minutos de irradiación.

En diversas publicaciones se ha señalado que un pre-tratamiento de efluentes de celulosa mediante fotocátalisis reduce los tiempos del tratamiento biológico convencional, ya sea por el aumento de la biodegradabilidad, por la disminución de la toxicidad, o por ambos factores.

Durán y colaboradores [10] observaron el aumento de la degradación enzimática de lignina kraft en soluciones pre-irradiadas durante 15 minutos en presencia de ZnO. El sistema fotoquímico-enzimático combinado aumenta la actividad degradativa de la enzima en casi 100 %. Recientemente, Yeber y colaboradores lograron una reducción considerable de la toxicidad y del COT, junto con un aumento sostenido de la biodegradabilidad, empleando la fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> y ZnO en suspensión. Los resultados fueron superiores a los logrados con otros sistemas avanzados de oxidación.

Si bien en la literatura especializada no se encuentran evaluaciones económicas, se puede concluir que los sistemas fotocatalíticos son eficientes, tanto para aumentar la biodisponibilidad de moléculas recalcitrantes como para disminuir el color y la toxicidad de efluentes de la industria de celulosa.

Sattler [11], Estudió la posibilidad de utilizar fotocátalisis solar para la detoxificación de las aguas residuales de la industria de celulosa y papel, utilizando como catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P-25. Los resultados demuestran que se pueden

oxidar sustancias no degradables con una eficiencia muy alta; sin embargo, el desarrollo presenta la limitación de que en volúmenes muy altos de efluentes, el área para la captación será muy alta.

Ksibi, realizaron el estudio de la decoloración de la lignina por medio del POA con UV/TiO<sub>2</sub>. El licor negro fue tomado de un digestor de madera tipo alfa y se le aplicó el POA, logrando decolorarla completamente y oxidar parcialmente la lignina. Como productos de la oxidación parcial se obtuvieron compuestos como vainillina, alcohol coniferílico, fenoles altamente oxidados y ácido p-cumárico.

Yeber [6], estudiaron la posibilidad de tratar el efluente de la etapa de blanqueo de la pulpa, por medio de un POA. El estudio describe el uso de la fotocatalisis para degradar dos efluentes de procesamiento de madera. El grado de oxidación de la materia fue seguida a través de la medición de los parámetros COT, Color, AOX, toxicidad y biodegradabilidad. En ambos efluentes se observó que se presentó un incremento en la biodegradabilidad y una disminución en la toxicidad.

Yeber [3], Estudiaron la degradación fotocatalítica de un efluente de blanqueo de celulosa. Para el estudio utilizaron TiO<sub>2</sub> y ZnO soportados sobre anillos rashing. Los resultados de las pruebas indican que el efluente fue completamente decolorado y los fenoles totales fueron reducidos en un 85%, después de 120 minutos de tratamiento con ambos catalizadores.

Héctor Mansilla y colaboradores [12]. Estudiaron las posibilidades de la oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes de celulosa y compuestos modelo de lignina mediante el uso de radiación ultravioleta. Uno de los primeros trabajos publicados en el área se refiere a la fotocatalisis de lignina kraft en presencia de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>, principal pigmento blanco) y radiación UV, que logra la transformación de la lignina en formaldehído, ácido oxálico, CO<sub>2</sub> y agua, luego de algunas horas de irradiación.

Se estudió la importancia del oxígeno como aceptor de electrones, concluyéndose que el dióxido de titanio y el óxido de zinc (ZnO) presentan las actividades fotocatalíticas más altas, tanto en soluciones neutras como alcalinas, y que la eficiencia aumenta si se impregna el fotocatalizador con metales nobles, tal como el proyecto desarrollado por Fundación Chile.

Por su parte, la fotocatalisis de licor negro kraft con ZnO soportado en gel de sílice es algo menos eficiente que con TiO<sub>2</sub> ó ZnO en suspensión, tanto para la decoloración como para la remoción de fenoles, pero presenta la ventaja de facilitar la separación del catalizador al finalizar la reacción. La investigación incluyó el uso de arena impregnada con ZnO, determinando que el proceso de decoloración se acelera notablemente por el efecto del óxido de silicio en el proceso de separación de cargas. Además, la fotocatalisis durante tiempos cortos (10 min.) con ZnO en arena como una etapa pre-biológica hizo aumentar en un 100% la eficiencia del proceso de decoloración biológica.

En síntesis, los investigadores pudieron concluir que, en general, los procesos de oxidación avanzada, y en particular la fotocatalisis, remueven el color y la toxicidad de los efluentes de celulosa, aumentando en forma importante su biodegradabilidad.

Un grupo de investigadores de de INTEC (Desarrollo Tecnológico para la Industria Química) y la UNL (Universidad Nacional del Litoral) han desarrollado una serie de trabajos sobre reactores fotocatalíticos para la degradación de contaminantes. Uno de ellos se enmarca en los Programas de Investigación Científica y Tecnológica (PICT) y se denomina Reacciones y reactores fotocatalíticos para la degradación de contaminantes de origen orgánico empleando dióxido de titanio preferentemente inmovilizado, subvencionado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, dependiente de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Nación.

El trabajo se planteó "desarrollar los conocimientos necesarios para la obtención de datos cinéticos intrínsecos para las reacciones con óxido de titanio inmovilizado, y la generación de métodos de diseño de reactores fotocatalíticos, tanto para reactores de lecho fijo como fluidizado".

En realidad, según explicó el doctor Horacio Irazoqui -director de la investigación y docente de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la UNL-, "se trata de la última etapa para llevar el agua a condiciones de consumo, o bien para su uso industrial". Para eso, se utiliza la fotocatalisis, a fin de librarse de contaminantes orgánicos presentes en el agua.

El trabajo desarrollado reúne elementos de la catálisis tradicional (cuya función es facilitar o hacer posible un proceso) y de la fotoquímica, es decir, la química que ocurre con la intervención de luz. "Se trata de sustancias que actúan como catalizadores cuando están expuestas a luz de determinada longitud de onda", explicó Irazoqui, y representa una de las tecnologías más avanzadas en el tratamiento de aguas en todo el mundo. El proceso es útil para purificar agua contaminada con residuos orgánicos, tanto por efectos residuales del uso agropecuario o la descarga industrial de compuestos orgánicos; y la prepara para su consumo o para uso industrial. Equipo de investigación: PhD Mario Chiovetta; Ing. Rodolfo Brandi; Dr. Carlos Esterkin; Dr. Daniel Negri, PhD Roberto Pozzo; Dr. Miguel Angel Isla; PhD Miguel Angel Baltanas.

## **2.1.- MARCO TEORICO.**

### **2.1.1-CARACTERISTICAS DEL CONTAMINANTE PRINCIPAL.**

#### **LIGNINA.**

La lignina es una macromolécula fenólica y ramificada que forma parte de los materiales lignocelulósicos, como la madera. Como componente estructural de las plantas, la lignina es uno de los productos renovables más abundantes en la naturaleza. En relación a su estructura y composición química, es el polímero natural más complejo. Generalmente, la lignina se considera como un polímero amorfo tridimensional, compuesto por unidades fenil-propano, aunque hay una porción que se puede considerar formada por estructuras bidimensionales ordenadas. Cabe señalar que las ligninas de especies maderables distintas presentan diferencias entre sí, aun cuando su estructura y composición respondan siempre a un esqueleto de unidades de fenil-propano [21].

La lignina se forma en los vegetales por polimerización deshidrogenativa de tres monómeros fenil-propánicos:

- i) 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.
- ii) 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.
- iii) 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.

Denominados alcohol p-cumárico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, respectivamente.

En la Figura 1 se representan las unidades y monómeros básicos de la lignina.

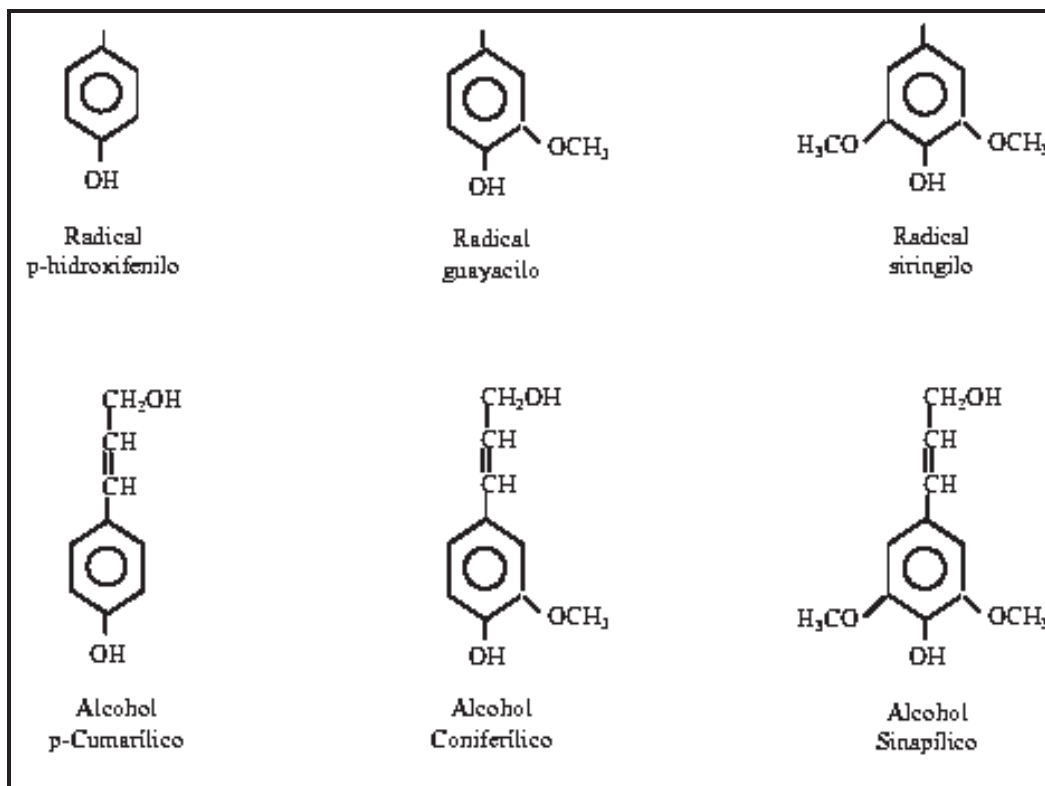


Figura 1. Unidades y monómeros básicos de la lignina [21].

Considerando a las moléculas básicas predominantes en su estructura, las ligninas se pueden clasificar en guayacil-ligninas, guayacil-siringil-ligninas, 4-hidroxifenil-guayacilsiringil- ligninas y 4-hidroxifenil-guayacil-ligninas. La mayoría de las procedentes de madera pertenecen al tipo guayacilo-siringilo con trazas de unidades de hidroxifenilo.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores viene sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler [16]

para la lignina tipo de maderas de coníferas, que se reproduce en la Figura 2. Sin embargo, otros autores concluyen que se trata de un polímero ordenado constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten [20].

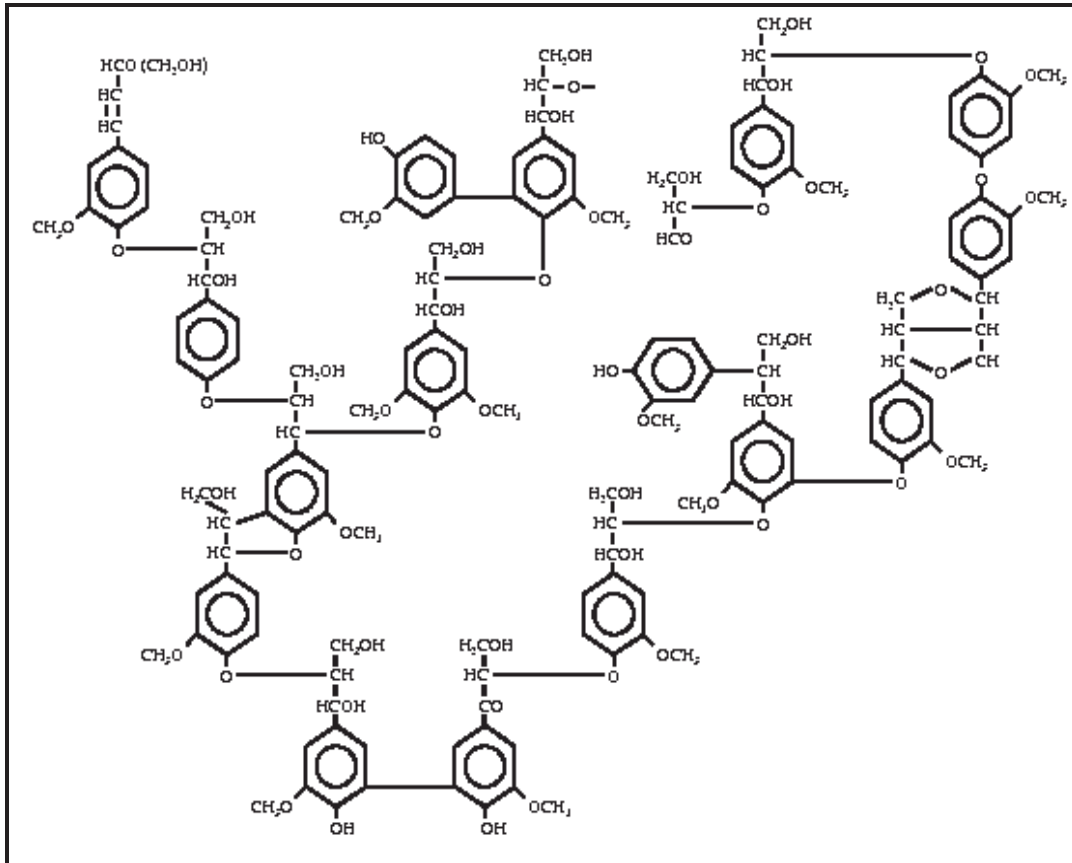


Figura 2. Estructura de la lignina tipo de coníferas propuesta por Adler [16].

Debido a la imposibilidad de aislar la lignina de la madera sin degradarla, no es posible conocer con exactitud su peso molecular, aunque se estima que puede variar entre 1.000 y 20.000 Da. Las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido al alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente. Además de los enlaces entre monómeros, también existe un amplio abanico de grupos funcionales en la lignina, que influyen igualmente sobre su carácter y propiedades:

- Grupos hidroxilo alifáticos. La lignina de madera tiene un contenido de grupos hidroxilo alifáticos superior en general a 1,1 mol [18].
- Grupos hidroxilo fenólicos. La lignina de madera posee un contenido de hidroxilos fenólicos entre 0,2 y 0,4 mol [15]. Este grupo funcional presenta una gran importancia por su influencia sobre las propiedades físicas y químicas de la lignina [16].
- Grupos etilénicos. En las ligninas están presentes pequeñas cantidades de grupos etilénicos, principalmente como componentes del cinamaldehído libre y grupos finales derivados del alcohol cinamílico [24]. También se ha informado acerca de la presencia de grupos etilénicos conjugados con grupos carbonilo [23].
- Grupos carbonilo. Fue Klason quien en 1922 postuló por primera vez la presencia de grupos carbonilo en la lignina, en particular de grupos carbonilo conjugados. Los primeros en confirmarlo fueron Adler y Ellmer [14]. El contenido en  $\alpha$ - carbonilo aumenta con la molienda de la madera, lo que indica que algunos grupos  $\alpha$ -carbonilo, e incluso  $\beta$ -carbonilo, se originan posteriormente por la formación de enlaces homolíticos éter  $\alpha$ - y  $\beta$ -arilo durante el procesado y manipulación de la lignina.
- Grupos carboxilo. Se han detectado, aunque en cantidades muy pequeñas, en lignina natural de madera molida [19]. Cuando la lignina natural se somete a tratamientos biológicos o químicos, como la cocción o el blanqueo, se identifican cantidades significativas de este grupo funcional. Este efecto es particularmente pronunciado en tratamientos oxidativos, donde la ruptura de anillos fenólicos de lignina da lugar a unidades con grupos carboxilo. La medida de grupos carboxilo permite obtener información sobre el grado en que se ha degradado la lignina por tratamientos biológicos o químicos, así como acerca de su solubilidad.
- Otros grupos funcionales. Destacan los grupos metoxilo, cuyo contenido es mayor en maderas duras que en plantas herbáceas, y los grupos sulfonatos, característicos únicamente de los lignosulfonatos.

## TIPOS Y CARACTERÍSTICAS.

La principal fuente industrial de lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas. En la actualidad, la materia prima predominante es la madera de coníferas o de frondosas. La producción de pastas de celulosa se lleva a cabo por descortezamiento y astillado de la madera, tratamiento, solubilización de la lignina y separación de las fibras celulósicas. En los denominados procesos químicos, la deslignificación o separación del constituyente fibroso de la madera, la celulosa, del agente cementante, la lignina, se lleva a cabo mediante la acción de reactivos diversos, ácidos o básicos, en digestores que operan a presión y temperatura. En estas condiciones, la mayor parte de la lignina se solubiliza, con lo que las fibras se liberan en forma de suspensión. La lignina extraída de la madera queda disuelta en las lejías negras resultantes del proceso de cocción. Las maderas frondosas se deslignifican con mayor facilidad que las coníferas porque tienen menor contenido de lignina [17].

Existen diferentes métodos de obtención de pastas químicas de celulosa, dependiendo de los agentes químicos empleados en la cocción. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy acusadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aplicación. La Tabla 1 muestra un resumen de las características químicas más importantes de distintos tipos de ligninas. En este trabajo nos enfocaremos solo a la lignina Kraft ya que es el tipo de contaminante que estamos tratando.



TABLA 1. Propiedades químicas de tres tipos de ligninas.

	Lignina Kraft	Lignina organosolv	Lignosulfonatos
<i>Composición elemental</i>			
<i>C (%)</i>	66,0	63,0	53,0
<i>H (%)</i>	5,8	5,5	5,4
<i>S (%)</i>	1,6	-	6,5
<i>Contaminantes</i>	Ninguno	Ninguno	Distintos productos de degradación (carbohidratos)
<i>Grupos funcionales</i>			
<i>OH-fenólico (%)</i>	4,0	4,8	1,9
<i>OH-alifático (%)</i>	9,5	5,0	7,5
<i>HSO<sub>3</sub> (%)</i>	-	-	16,0
<i>HS (%)</i>	3,3	-	-
<i>OCH<sub>3</sub> (%)</i>	14,0	19,0	12,5
<i>Solubilidad</i>	Medio básico/ disolventes orgánicos	Disolventes orgánicos	Agua en general
<i>Masa molecular (Da)</i>	2.000 (M <sub>N</sub> )*	700 (M <sub>N</sub> )	400-150.000
<i>Enlace predominante entre unidades</i>	Enlaces C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	Enlaces C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres	Aril-alkil Éteres (β-O-4)

Fte: Glasser, 1981.  
\* M<sub>N</sub> se refiere al peso molecular predominante, que no el medio.

## LIGNINA KRAFT.

Este tipo de lignina se obtiene en el método al sulfato o Kraft. Se trata del proceso químico más empleado debido principalmente a su versatilidad en el uso de materias primas y a las excelentes propiedades de la pasta resultante, en especial su gran resistencia. Las principales desventajas del proceso se derivan principalmente de su impacto ambiental.

El agente químico de cocción utilizado en el proceso Kraft es una disolución acuosa de hidróxido sódico y sulfuro sódico de pH entre 13 y 14. La presión y el tiempo de cocción pueden variar de 7 a 10 bar y de 0,5 a 2 h, respectivamente, dependiendo de la temperatura de operación (generalmente en torno a 180 °C) y de la proporción de álcali y de sulfuro sódico.

Tras la cocción, se obtiene una lejía negra de naturaleza alcalina, que contiene la fracción no celulósica de la madera y los reactivos que no han reaccionado. A continuación, esta lejía negra se concentra en evaporadores múltiples

y el residuo se quema en un horno que produce la energía necesaria para el proceso y que sirve también para recuperar los reactivos que se reutilizan posteriormente. Existe, además, un aporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para compensar el reactivo gastado, de ahí el nombre del método.

Como los métodos alcalinos dan bajos rendimientos en pasta, suelen emplearse aditivos que protegen las cadenas de celulosa durante el proceso, evitando así su degradación. Los más utilizados son la antraquinona y sus derivados.

En el proceso Kraft, la deslignificación ocurre a través de la acción del hidróxido sódico y del sulfuro sódico sobre los enlaces éter de la molécula de lignina. La rotura de estos enlaces libera grupos hidroxilo fenólicos, que favorecen la disolución de la lignina en el medio alcalino. La deslignificación es más rápida en este método que en el del sulfito, y se produce sólo una pequeña degradación de la celulosa. La hemicelulosa es retenida en gran parte, actuando como agente de cohesión, lo que proporciona una fibra de gran resistencia. La lignina Kraft está más degradada y por ello posee un menor peso molecular que la lignina producida en el proceso al sulfito.

Las lejías negras Kraft resultantes de la etapa de cocción contienen un 15-18 % de sólidos disueltos, mayoritariamente lignina, así como productos de degradación de carbohidratos, extractos de madera y productos químicos inorgánicos [21]. No obstante, esta composición varía en función del tipo de madera. Existen variaciones en la composición, dependiendo, por ejemplo, de que la madera sea dura o blanda [22]. En la Tabla 2 se presentan las composiciones típicas de lejías negras del proceso Kraft empleando maderas blandas y duras.

TABLA 2. Composición típica de las lejías negras del proceso Kraft.

COMPONENTE	COMPOSICIÓN (% en peso)	
	Maderas Blandas	Maderas Duras
Lignina Kraft	45	38
Ácido xiloisosacárico	1	5
Ácido glucoisosacárico	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido fórmico	6	6
Ácido acético	4	14
Resina y ácidos grasos	7	6
Trementina	1	-
Otros	15	12

Fte: Lin y Lin, 1990.

Para aislar la lignina Kraft puede acudir a un método de precipitación ácida. El más desarrollado trabaja en dos etapas [21]; [26]. En la primera se emplea CO<sub>2</sub>, llegando hasta un pH final de 8-9, con lo que se recupera entre el 75 y el 80 % de la lignina. Previamente, la lejía negra se concentra por evaporación hasta un 25-30 %. El precipitado de esta primera etapa se separa por filtración, operación que ha de llevarse a cabo a 60-80 °C, ya que en caso contrario resulta excesivamente lenta y difícil, dado el carácter coloidal de la lignina. El filtrado se concentra de nuevo por evaporación y se trata con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta un pH final de 2-3, con lo que se recupera un 10 % más de producto [21].

Las ligninas Kraft presentan menor polidispersidad que los lignosulfonatos y son solubles en medio acuoso alcalino (pH > 10,5), dioxano, acetona, dimetil formamida y 2- metoxietanol [25].

### 2.1.2.- CARACTERISTICAS DEL OXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>).

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros, son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos

semiconductores, que pueden utilizarse como fotocatalizadores. De entre todos ellos, el TiO<sub>2</sub> es el semiconductor mas utilizado para para aplicaciones ambientales. En primer lugar, muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO<sub>2</sub>. Son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen en juntar redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>.

En segundo lugar, el potencial redox del par H<sub>2</sub>O/·OH(OH·+e<sup>-</sup>→OH<sup>-</sup>) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Otros motivos para la utilización del TiO<sub>2</sub> son su estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y su estabilidad bajo iluminación. Y por ultimo el TiO<sub>2</sub> es químicamente inocuo y es relativamente barato.

Otros semiconductores con actividad fotocatalítica, como el oxido de zinc, el sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, no son estables en todo el rango de pH y sufren procesos de fotocorrosión. Respecto al ZnO, a pesar de tener posiciones de límite de banda muy similares a las del TiO<sub>2</sub> sufre fotocorrosión inducida por autooxidación, que da lugar a la formación de Zn(OH)<sub>2</sub> en la superficie de las partículas de ZnO y la aparición de Zn<sup>2+</sup> en disolución, lo cual acaba conduciendo a la activación del catalizador.

Por otro lado, el CdS y los óxidos de hierro, a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar, tampoco son apropiados, pues el CdS se descompone dando lugar a especies solubles de Cd<sup>2+</sup>, ambientalmente nocivas, y los óxidos de hierro también sufren corrosión.

Respecto al comportamiento espectral del TiO<sub>2</sub>, cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana, debido a que su salto de banda se encuentra entre 3,02 y 3,23 eV, de acuerdo a la estructura cristalina es rutilo o anatasa, respectivamente.

Por este motivo, el TiO<sub>2</sub> sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de una longitud de onda  $\lambda=400\text{nm}$ , como se muestra en la figura 3, en la cual es evidente este rango.

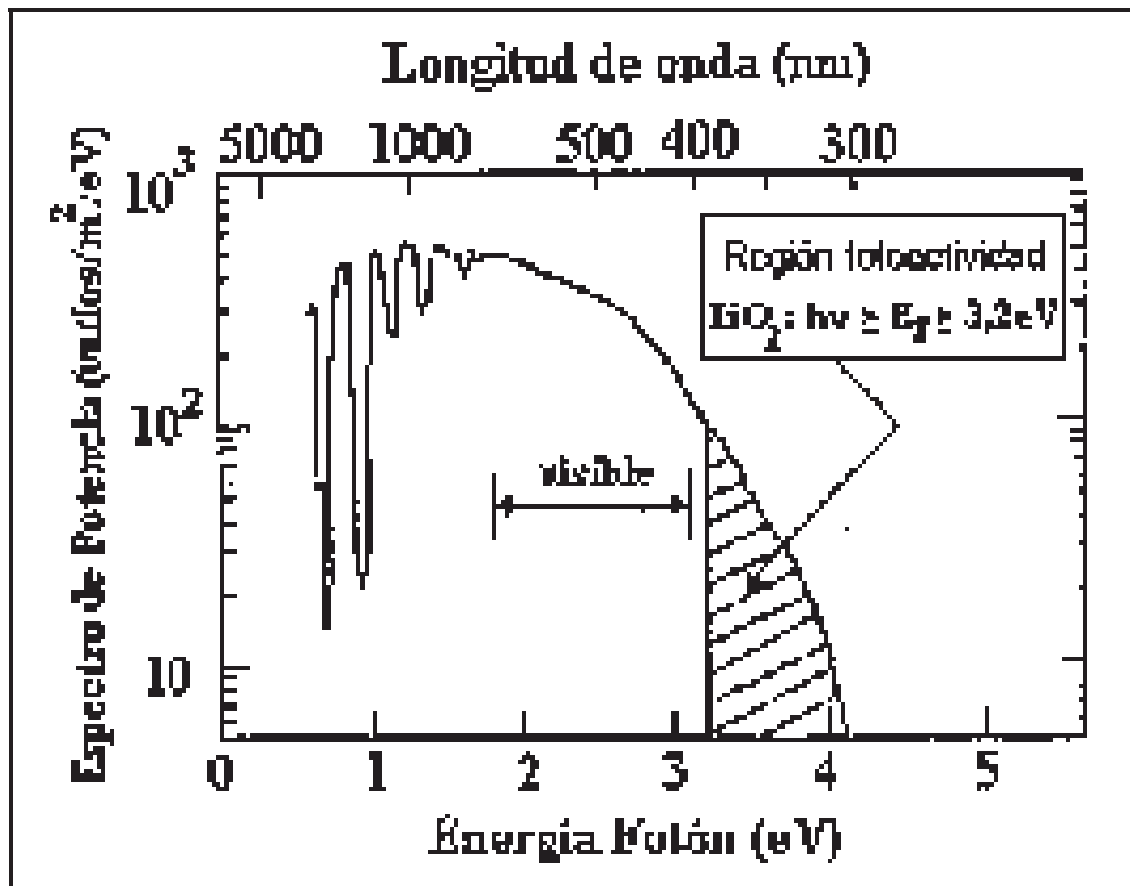


Figura 3. Espectro de la radiación solar. El  $\text{TiO}_2$  es activo en la zona rallada (400nm), que corresponde a un 5% de la intensidad del espectro de la radiación solar.

La estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , figura 4, más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que representa mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental.

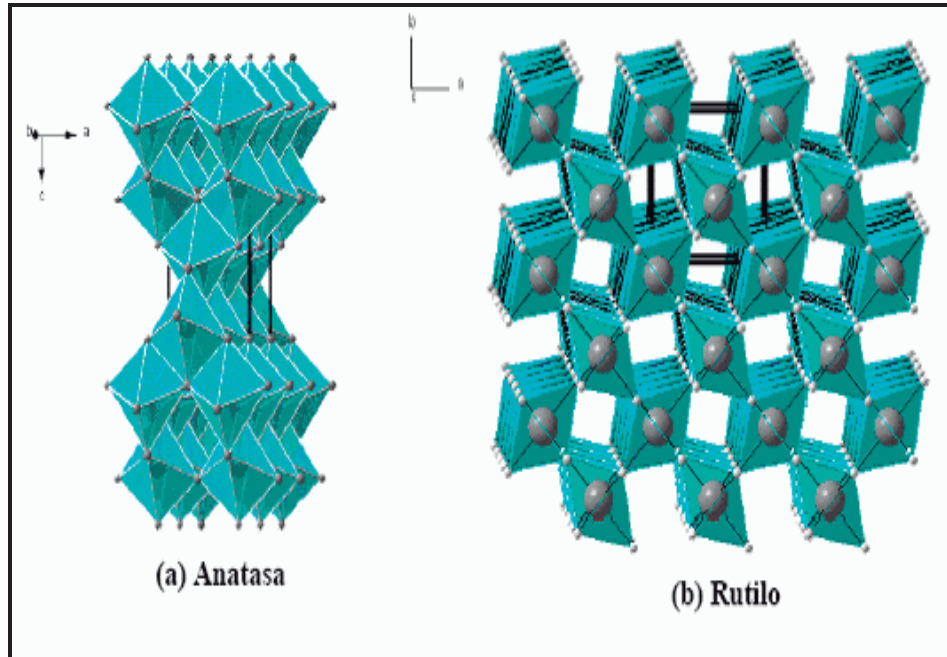
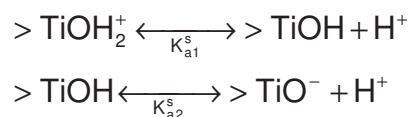


Figura 4. Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

Ambas estructuras pueden describirse en terminos de cadenas de octaedros de TiO<sub>2</sub>, siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas; en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura de anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y los otros cuatro compartiendo el vértice). Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes.

La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera. En caso del TiO<sub>2</sub> el principal grupo funcional anfótero es el titanol, >TiOH. Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO<sub>2</sub> presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



Donde  $K_{a1}^s$  es la constante de acidez de la primera disociación ácida y  $K_{a2}^s$  es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH del punto de cargadero (zero point charge),  $pH_{zpc}$ , viene dado por la mitad de la suma de los dos  $pK_a$  superficiales [30].

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

## PRINCIPALES PROCESOS ELECTROQUIMICOS EN LA SUPERFICIE DEL TiO<sub>2</sub> ILUMINADO.

La figura 5 muestra el esquema reactivo de los principales procesos electroquímicos que se producen en la superficie de TiO<sub>2</sub> iluminado.

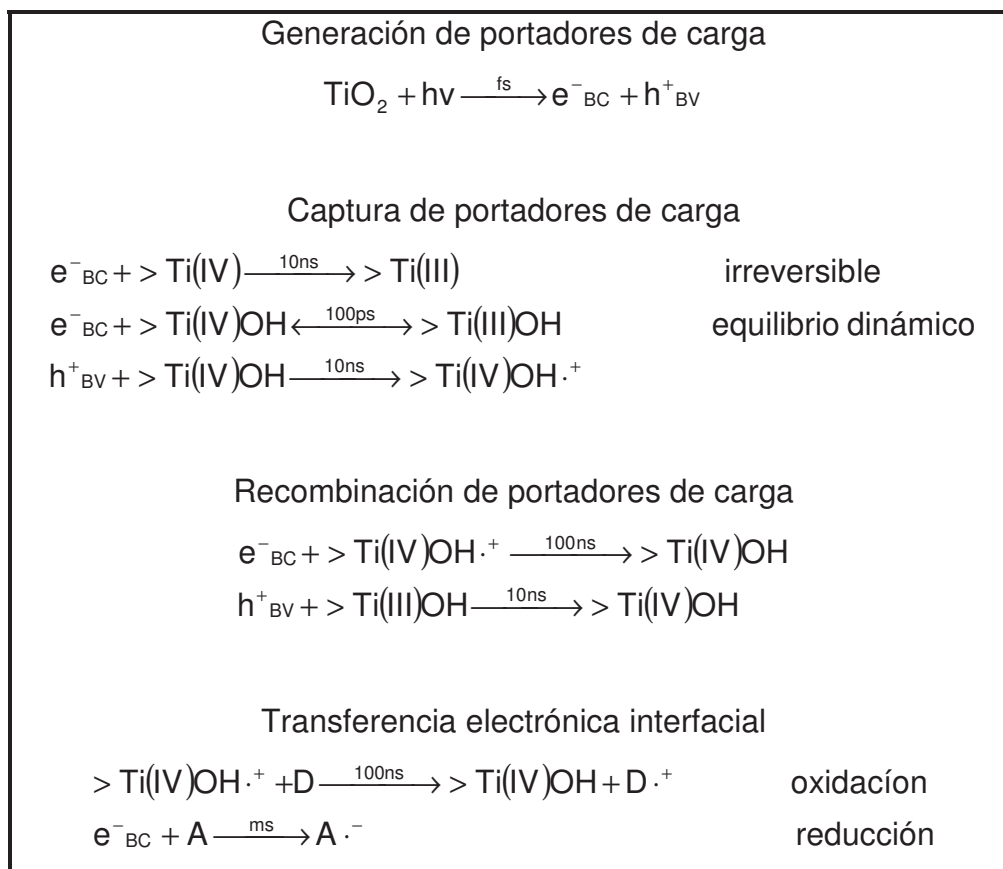


Figura 5. Cinética de los procesos en fotocatalisis heterogénea. Los intervalos de tiempo que se dan se han medido mediante la técnica de fotólisis de destello (laser flash photolysis) [30].

La irradiación del TiO<sub>2</sub>, genera electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, siendo ambos rápidamente capturados en la superficie del semiconductor. Los electrones capturados permanecen como centros >Ti(III) o como centros >Ti(III)-OH. Los huecos permanecen como centros >Ti(IV)-OH<sup>+</sup>. Estos huecos capturados en la superficie son relativamente poco reactivos respecto a su recombinación con los electrones. Aún así, tanto ellos como los huecos libres, pueden recombinarse con los electrones capturados, en un tiempo entre 10<sup>-11</sup> y 10<sup>-6</sup> s, generando de nuevo la especie >Ti(IV)OH. La especie >Ti(IV)OH también puede formarse por oxidación de un sustrato sobre los grupos >Ti(IV)-OH<sup>+</sup>, en un tiempo de 100ns.

Para conseguir una conversión fotoquímica efectiva, es necesario retardar la recombinación del par hueco-electrón fotogenerados. Para ello hay que recapturar el electrón, el hueco, o ambos, muy rápidamente en la interfase sólido-electrolito, antes de que se recombinen. Un proceso tan rápido sólo puede tener lugar si las especies que retendrán al electrón o al hueco se hallan adsorvidas sobre la superficie del catalizador previamente a la llegada del fotón al semiconductor [30].

### **2.1.3.- PROCESOS AVANZADAS DE OXIDACION (TAO).**

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

La oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Por otra parte, los procesos biológicos utilizan el carbono u otro elemento como fuente de energía y lo transforman en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios; estos son generalmente más económicos pero muy sensibles a cambios inesperados en las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento dado que los



tiempos de residencia pueden ser de varios días, por lo tanto, no son adecuados para algunas industrias.

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes [30] [31]. Inicialmente se definieron los Procesos Avanzado de Oxidación (PAO's) como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [31]. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [30].

La tabla siguiente, muestra un listado de las TAO's existentes, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos [31].

Tabla 3. Clasificación de Tecnologías Avanzadas de Oxidación

<b>Tecnologías avanzadas de oxidación</b>	
<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>).</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).</li> <li>• Procesos Fenton (Fe<sub>2+</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y relacionados.</li> <li>• Oxidación electroquímica.</li> <li>• Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones.</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica –</li> <li>• Ultrasonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica.</li> <li>• Procesos fotoquímicos.</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).</li> <li>• UV/peróxido de hidrogeno.</li> <li>• UV/O<sub>3</sub>.</li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas.</li> <li>• Fotocatalisis heterogénea.</li> </ul>

Las PAOs son especialmente útiles como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Particularmente la degradación fotosensibilizada con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), está bien documentada en la literatura, así como las estrategias empleadas para mejorar la eficiencia de esta tecnología. Como se muestra en el siguiente capítulo del presente trabajo, son numerosos los estudios que obtienen buenos resultados de degradación de compuestos orgánicos como fenoles, aguas residuales de las industrias farmacéutica, maderera, de pesticidas, etc., mediante fotocátalisis heterogénea, haciendo que esta técnica se deba tener en cuenta en el momento de elegir un tratamiento para aguas contaminadas.

La oxidación fotocatalítica ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas. Desde ese momento dicho proceso se ha constituido en una excelente alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. Entre sus ventajas se encuentran:

- La facilidad para el tratamiento de mezclas de compuestos (el método no es selectivo)
- Los tiempos cortos para la remoción.
- La obtención de efluentes de óptima calidad.
- Sus bajos costos de operación.
- La fácil adaptación a diferentes condiciones.

La primera de las anteriores es tal vez una de las más importantes, pues como ocurre en el tratamiento biológico de mezclas de compuestos contaminantes algunos de estos pueden ser refractarios (no biodegradables) y/o biocidas (matan los microorganismos), o en algunos casos los intermediarios formados pueden ser tóxicos para los microorganismos, haciendo que este tipo de tratamiento sea totalmente inútil. Además, de esta forma cualquier tipo de intermediario de naturaleza orgánica formado en el proceso de oxidación fotocatalítica será finalmente oxidado a CO<sub>2</sub>, agua y en algunos casos hasta ácidos minerales, permitiendo la mineralización completa del contaminante.

## **VENTAJAS DE LAS TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACION.**

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, se encuentran:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

### **2.1.4.- FOTOCATALISIS.**

#### **CATALISIS.**

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no

resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción.

La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique.

El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación, mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como su eliminación, mediante diversos métodos de oxidación que pueden utilizar el catalizador en estado sólido con este fin.

La fotocatalisis heterogénea, y otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes.

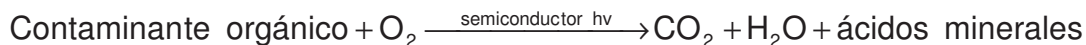
En general, existe cierta tendencia a heterogeneizar los catalizadores homogéneos. Se trata de combinar las ventajas de la catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la facilidad de recuperación y de reciclado de los catalizadores heterogéneos.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

## **FOTOCATALISIS HETEROGENEA.**

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato. Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador. En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las

fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización de gran variedad de compuestos orgánicos según **la ecuación de Reacción Global de Fotocatálisis Heterogénea**, siguiente reacción:



Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un electrón,  $e^-$ , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco,  $h^+$ , en esta última banda, **la ecuación de la Generación del Par Electrón Hueco**, siguiente reacción:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de este, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la figura 6.

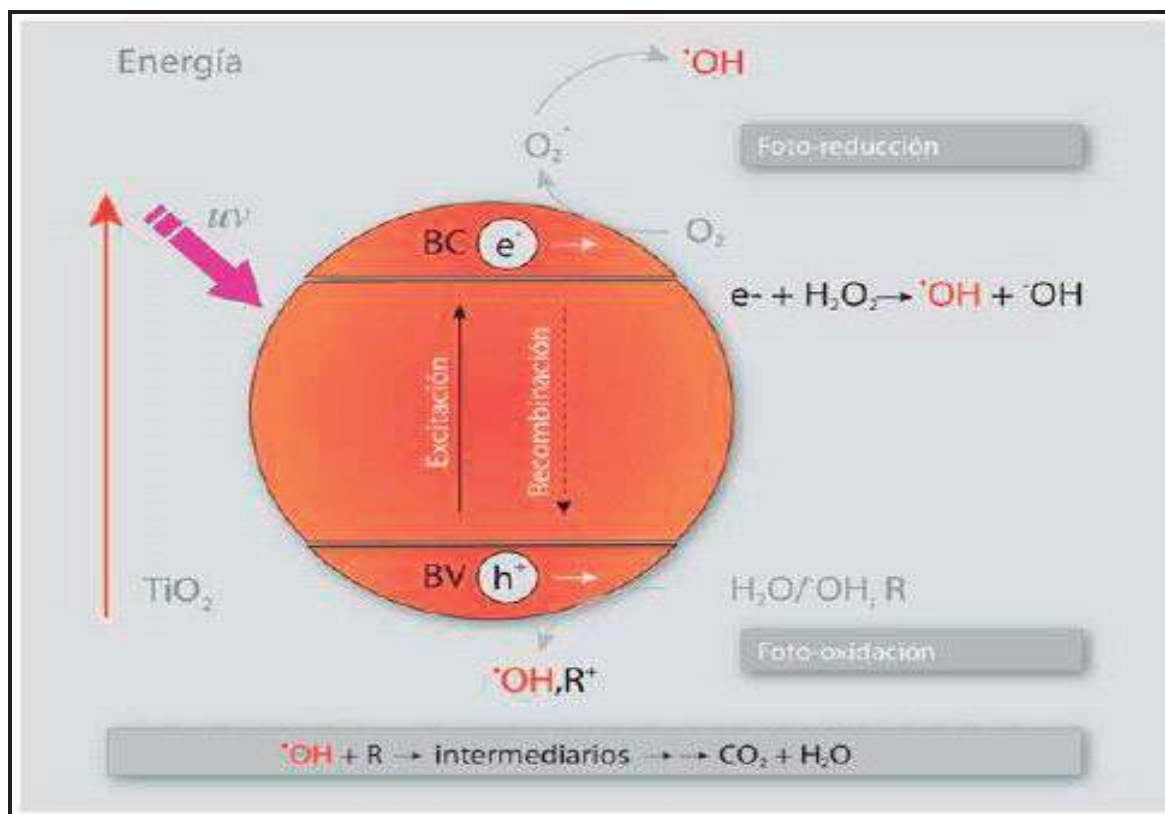


Figura 6. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación.

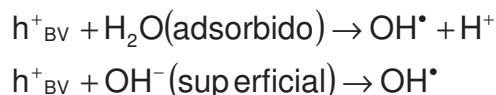
Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón ( $h^+$ ,  $e^-$ ). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después de la cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir en la superficie de la partícula. 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.

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatálisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

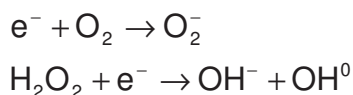
La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical  $\text{A}^-$ , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión

radical D<sup>°+</sup>. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

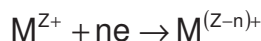
En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de este con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH<sup>-</sup> dando lugar a la formación del radical OH<sup>°</sup>, que posteriormente oxidará al contaminante, de acuerdo a la **ecuación de la Formación del Radical Hidroxilo:**



Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso, de acuerdo a la **Ecuación de la Reacción del Catalizador con el Agente Oxidante:**



Si las aguas contienen iones, tales como los metálicos nobles o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor, **Ecuación de la Reducción de Iones Metálicos**, siguiente ecuación:



Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesario la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora.

Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO<sub>3</sub>, ZnS, entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310$  nm). Este tema se tratará con mayor profundidad más adelante.

Aunque cada aplicación de fotocatalisis debe tratarse como un caso particular, en general, las situaciones para las cuales la técnica tiene mayores posibilidades de aprovechamiento presentan las siguientes características [30]:

**Concentración máxima orgánica:** Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/l (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

**Contaminantes no biodegradables:** Este método es una buena alternativa para tratar este tipo de contaminantes ya que los tratamientos biológicos, aún siendo más económicos, no pueden trabajarse en estos casos.

**Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos:** Cuando se trabaja con mezclas complejas, las ventajas comparativas del método aumentan al aprovechar su característica de escasa o nula selectividad.

**Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil:** El método representa una alternativa novedosa en casos donde los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

## **PARAMETROS QUE INFLUYEN EN LOS PROCESOS FOTOCATALITICOS.**

Es evidente el gran interés actual por el estudio de la degradación de compuestos tóxicos mediante fotocatalisis heterogénea. Estos estudios consisten en el seguimiento en las cinéticas de degradación de los compuestos, y en la detección



de los intermediarios de reacción, con el fin de establecer los mecanismos de la degradación y comprobar que no tiene lugar la generación de productos de mayor toxicidad que la de los reactivos inerciales. Este hecho es especialmente importante en el caso de que la mineralización no sea completa. También se suele estudiar el efecto de algunas variables de reacción sobre los procesos.

- pH. Por lo general el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido. 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.

- Intensidad de la luz incidente. Un exceso de luz promueve una recombinación hueco-electrón más rápida, con la disminución de la fotoeficiencia.

- Características del catalizador. Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de partícula uniforme, forma esférica de las partículas, ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos que tienen radios micrométricos.

- Temperatura. Las reacciones fotocatalíticas no son muy sensibles a pequeñas variaciones de la temperatura. Sin embargo, algunos procesos como la adsorción o desorción de los substratos en la superficie del semiconductor, si que se ven influenciados por esta variable.

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

- El área superficial del semiconductor y la capacidad de adsorción de los substratos en la superficie del semiconductor. Son parámetros determinantes, porque las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la interfase semiconductor-líquido.

- También son factores importantes la concentración de substrato y de catalizador, y la presencia de substratos que pueden competir por los mismos lugares activos de la superficie del catalizador.

### 2.1.5.- SEMICONDUCTORES.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

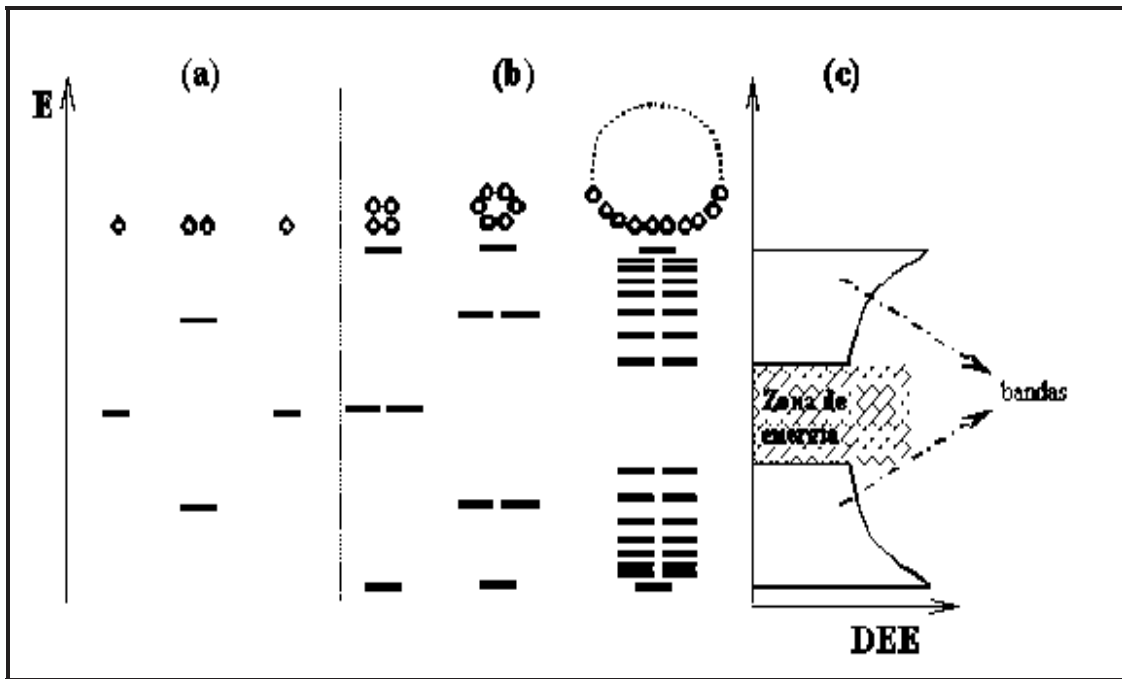


Figura 7. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos.(a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento

de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la figura 7. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía.

Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red.

Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función de densidad de estados de energía (DEE) representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, y a la temperatura 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía,  $E_F$ , quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la figura 8. La energía de Fermi,  $E_F$ , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_F$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_B T$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_B T$ .

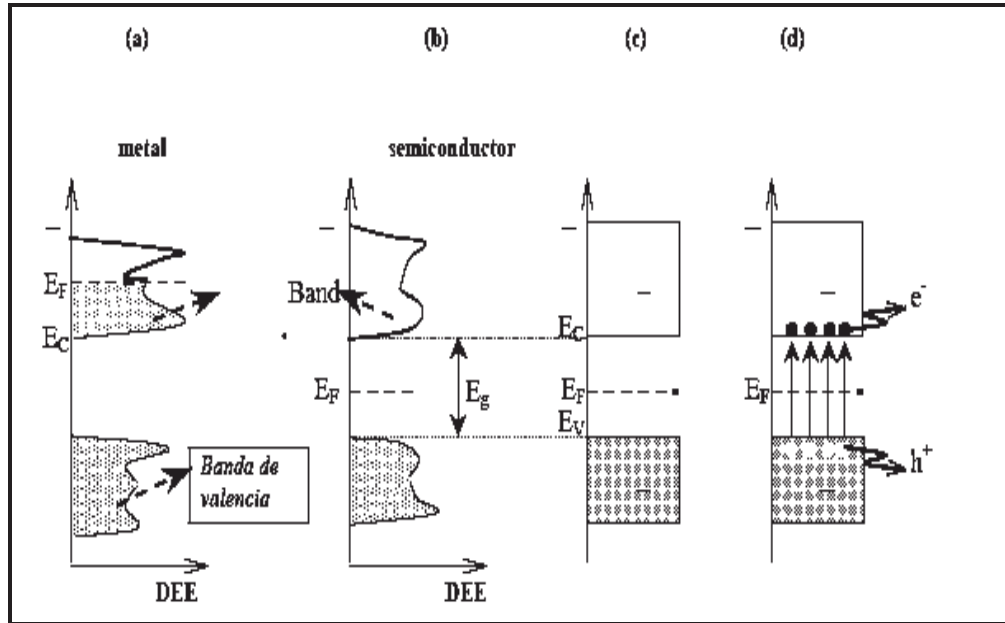


Figura 8. Estructura de bandas y distribución de electrones (a) Metal a 0 K, (b) semiconductor intrínseco a 0 K. Esquema simplificado para semiconductor intrínseco (c) a 0 K y (d) a  $T \gg 0$  K. El grisado indica los estados ocupados por electrones;  $E_F$  es la energía de Fermi.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ . Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. Como se observa en la figura 2.2.9, estos portadores en los metales son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (d). Los electrones ( $e_{bc}^-$ ) y los huecos ( $h_{bv}^+$ ) tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en

direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo [31].

Algunos semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores son: TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, CdSe, ZnO, y ZnS, entre otros, para los cuales se muestran los potenciales de banda en electrolito acuoso a pH=1 en la figura 9.

De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales entre otras, es el Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>), dado que es biológica y químicamente inerte, además de económico y resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo).

También esta disponible en formas alotrópicas con alta foto-actividad y puede ser colocado como una película fina sobre un soporte sólido [32].

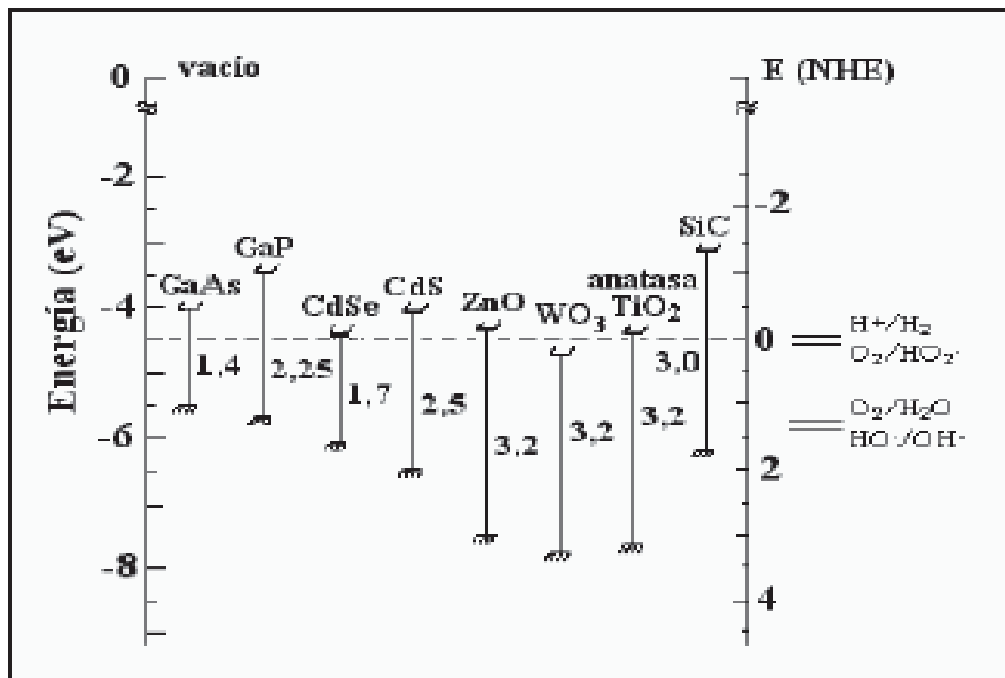


Figura 9. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

Por otro lado muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, por este motivo pueden ser fácilmente oxidados por este compuesto, mientras que son pocos los compuestos que poseen un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> y por lo tanto que puedan reducirse. Igualmente, el potencial redox del par H<sub>2</sub>O/OH° (OH° + e<sup>-</sup> → OH<sup>-</sup>) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material, lo cual es de gran importancia.

Respecto a la respuesta espectral del TiO<sub>2</sub>, cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 – 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, rutilo o anatasa, respectivamente. Por este motivo, el TiO<sub>2</sub> sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de λ = 400 nm [30].

### **2.1.6.- FOTOREACTOR.**

El primer estudio de tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea lo realizó Carey en 1976, y sin embargo, esta técnica no ha conseguido todavía una aplicación comercial extensa. Un gran reto en ese sentido es el desarrollo de nuevos diseños de reactores y de modelos matemáticos. Existe un elevado número de trabajos publicados sobre estos temas, en los que se estudian parámetros importantes, como son la cinética de reacción intrínseca, la fuente de luz UV, la eficiencia de la irradiación, el área superficial específica iluminada y la velocidad de transferencia de masa.

Otros puntos especialmente interesantes son la posibilidad de escalado y la configuración del catalizador.

Respecto a la posibilidad de escalado, por ejemplo, en la planta solar de Almería y en Sidney (Australia) se están realizando grandes avances en el desarrollo

de experimentos fotocatalíticos a escala de planta piloto, para tratar aguas residuales utilizando luz solar.

En relación a la configuración del catalizador, existen dos posibilidades, que este se halle en suspensión (el cual es nuestro caso) o que se encuentre inmovilizado. En varios estudios se ha comprobado la mayor eficiencia del catalizador suspendido respecto al inmovilizado [30], ya que, en el primer caso, no existe limitación de transferencia de masa, y hay mayor área superficial en contacto con las especies reactivas en disolución. Sin embargo, existe un problema evidente cuando se trabaja con un catalizador en suspensión: es necesario separar el catalizador del medio de reacción una vez que se ha concluido el proceso y durante el proceso para tomar las mediciones que se han de efectuar. Este hecho implica un aumento en el costo del tratamiento.

El problema de la filtración del catalizador se ha abordado desde diversas perspectivas. Por ejemplo, existen algunos diseños de reactores que permiten la sedimentación acelerada de TiO<sub>2</sub> y su posterior reutilización. Un acercamiento original al problema es la idea de trabajar con catalizadores separables mediante un campo magnético, que además pueden ser reciclados. También se han desarrollado sistemas para la microfiltración de partículas de TiO<sub>2</sub> y reactores de membrana. Un ejemplo de reactor de este tipo es el desarrollado por Kleiney y colaboradores en el 2002, en el que el catalizador se halla depositado sobre una membrana multifuncional, que primero filtra los sólidos de las aguas y, después, al estar recubierta por TiO<sub>2</sub>, promueve las reacciones de fotocátalisis heterogénea.

La dificultad de la separación del catalizador y el costo asociado al proceso ha hecho surgir una línea de investigación muy activa basada en el desarrollo de métodos eficientes para la deposición de materiales fotoactivos sobre diferentes sustratos. La mayor ventaja del material soportado, pese a su menor fotoactividad, se encuentra en que puede ser fácilmente separado del medio de reacción o bombeando el efluente tratado fuera del reactor [30].

**El tipo de reactor que se va a aplicar son los reactores heterogéneos, cuyo principio de de reacción es: Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>). Ellos deben migrar hacia la**

superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después de la cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir en la superficie de la partícula. 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.

### **III.- OBJETIVOS.**

#### **OBJETIVO GENERAL.**

Determinar el grado de oxidación que se alcanza en los contaminantes de los efluentes líquidos de una industria papelera cuando se utiliza TiO<sub>2</sub> en polvo y se activa a través de una fuente de luz ultravioleta (UV).

#### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Construcción de un reactor a nivel laboratorio para realizar las pruebas.
- Determinar el grado de remoción de color con ayuda del TiO<sub>2</sub> y la luz UV.
- Realizar pruebas experimentales con el TiO<sub>2</sub> en polvo a diferentes valores de pH.
- Determinar el grado de remoción de color con ayuda de la lámpara de luz UV.



### **3.1.- HIPÓTESIS.**

Los radicales oxidrilo producidos por el efecto fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> activado con la luz UV sean capaces de oxidar los compuestos presentes en el agua residual de la industria papelera enmarcados en la Norma Oficial: NOM-SEMARNAT-001.

### **3.2.- ALCANCE.**

El desarrollo de esta tesis plantea evaluar el efecto de la lámpara por si sola con y sin adición de oxígeno y la lámpara más el catalizador con y sin más adición de oxígeno para la remoción de color del agua residual proveniente de la Industria de Celulosa y Papel. Así como mejorar las características del agua tratada de descarga en el río grande de esta ciudad, considerando esta propuesta como una alternativa que minimice daños ecológicos atribuibles a la contaminación de los efluentes líquidos debido a los compuestos orgánicos e inorgánicos provenientes de los vertidos descontrolados.

## **IV.- JUSTIFICACIÓN.**

El impacto sobre el medio ambiente de la fabricación de pasta de papel depende de muchos factores, como la materia prima, el método de obtención de la pasta a partir de madera, el proceso de blanqueo de la pasta, los sistemas de depuración que tengan instalados. Las fábricas de celulosa y papel emplean cloro o compuestos clorados que producen residuos y vertidos contaminados con sustancias organocloradas de elevada toxicidad. Los principales impactos ambientales ligados con la producción de pasta de papel son: el elevado consumo de agua y energía, la

generación de residuos tanto tóxicos como inertes, el vertido de aguas residuales muy pigmentadas, etc.

La elaboración de papel requiere grandes cantidades de agua, que varían en función de las materias primas y de las tecnologías utilizadas. Sin embargo la fabricación de papel de pasta química puede requerir 15 toneladas de agua por cada tonelada de papel aproximadamente. Algunas plantas de producción de papel están reduciendo su consumo de agua reciclando el agua de sus efluentes. Estos efluentes contienen gran cantidad y diversidad de contaminantes que varían en función de las materias primas y las tecnologías empleadas.

Una parte importante de la carga contaminante consiste en fibras de celulosa disueltas, que si no son depuradas ocasionan grandes problemas en los cauces receptores de los vertidos. Estos vertidos contienen restos de los productos químicos utilizados para cocer la madera, sustancias resultantes de la eliminación de la lignina (licor negro) y sustancias organocloradas provenientes del blanqueo, cuando se utilizan compuestos clorados y muchos compuestos sin identificar resultantes de las interacciones entre ellos.

La Figura 10 muestra algunas de las estructuras de bajo peso molecular frecuentemente encontradas en los efluentes de blanqueo de celulosa [2]. Estos compuestos han sido descritos en la literatura como bio-acumulables, tóxicos y con alto potencial carcinogénico [3].

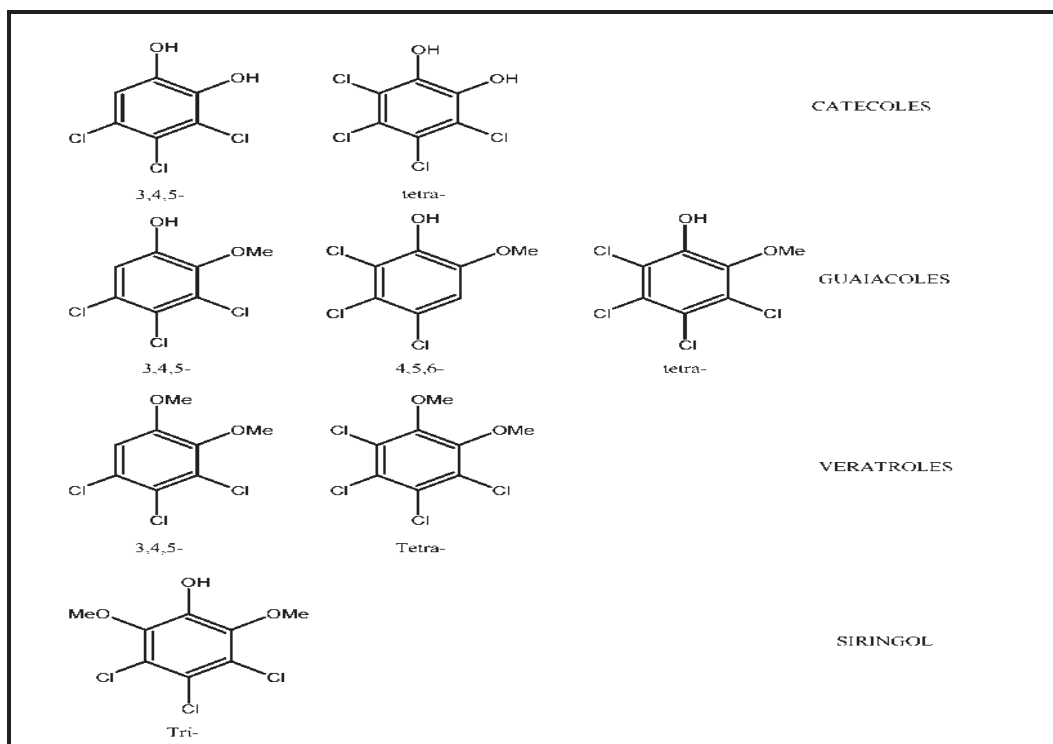


Figura 10. Estructuras de algunos fenoles policlorados disueltos en efluentes de blanqueo de celulosa [2].

La industria de celulosa y papel ha sido tradicionalmente una de las principales fuentes de generación y emisión al medio ambiente de sustancias de elevada toxicidad.

Con el objetivo de cuidar la cantidad de agua existente así como su recuperación y saneamiento de ríos y lagos, es pertinente tratar las aguas residuales que se generan, en particular en la industria de celulosa y papel. Ya que si es de buena calidad el agua residual que se va a descargar puede ser utilizada dentro de la misma empresa para otros servicios como: limpieza, incendio, procesos, enfriamiento, etc. Y así disminuir los consumos de agua dentro de la empresa.

Por lo tanto este trabajo aborda el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria de celulosa y papel (considerada como de las más contaminantes a nivel mundial) usando  $\text{TiO}_2$  en polvo.

## V.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capitulo se enlistan los materiales, equipos y reactivos que se utilizaron en este trabajo de investigación, así como la metodología empleada en la experimentación y la descripción de las pruebas realizadas.

En todas las pruebas se utilizo agua residual proveniente de la planta CRISOBA, la cual fue muestreada en el río grande de la ciudad de Morelia. Esta agua residual ha tenido pre-tratamientos para entrar en los rangos permisibles por la norma oficial NOM-SEMARNAT-001 [anexo 1].

Uno de los objetivos del presente trabajo es evaluar el comportamiento del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  y la lámpara de luz UV y su capacidad de oxidación de los compuestos que dan origen al color del agua residual de la industria de celulosa y papel. Para tal fin se construyeron dos modelos de reactores a nivel laboratorio.

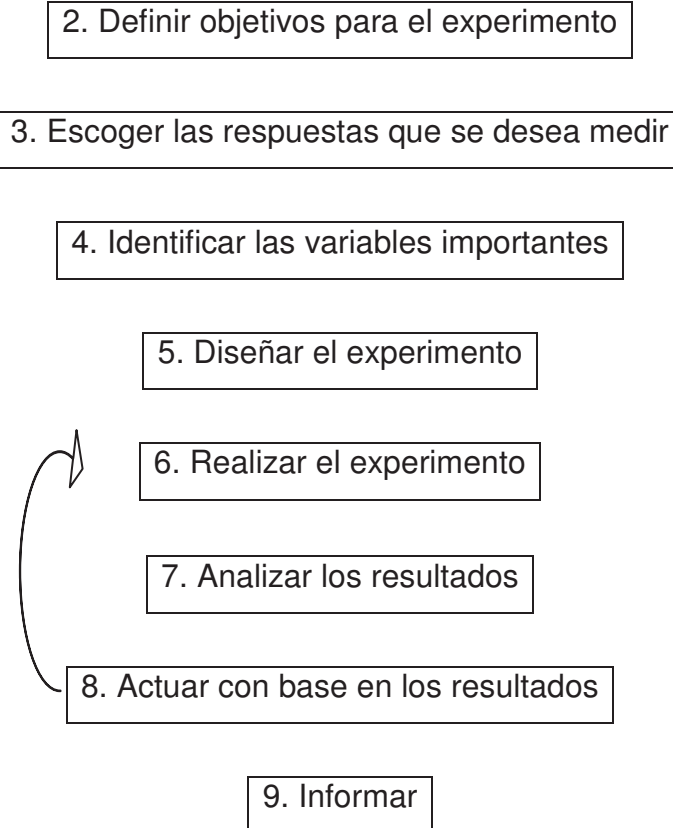
### 5.1.- MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS UTILIZADOS.

En el anexo 2 se listan todos los materiales, reactivos y equipos que fueron utilizados para llevar a cabo este trabajo de investigación.

### 5.2.- DISEÑO DE LOS REACTORES.

En el siguiente diagrama mencionamos la forma de planear experimentos que generan los datos necesarios para diseñar un reactor que se siguio.

1. Examinar la necesidad del experimento



El éxito de los reactores industriales radica primordialmente en la confiabilidad de los parámetros de terminados experimentalmente y empleados en el aumento a escala. Por lo tanto seguimos los siguientes criterios empleados para evaluar los diversos tipos de reactores de laboratorio.

- 1.- facilidad de muestreo y análisis del producto.
- 2.- grado de isothermicidad.
- 3.- eficacia del contacto entre el catalizador y el reactivo.
- 4.- manejo de la descomposición del catalizador.
- 5.- costo y facilidad de construcción del reactor.

El reactor que seleccionamos para este proyecto es el reactor de solidos contenidos con agitación. (SCSR) [39].

Para poder estudiar el efecto fotocatalítico se construyeron dos reactores o también llamados fotoreactores. Estos reactores siguen el patrón de construcción de la figura 11 con diferentes materiales y volúmenes.

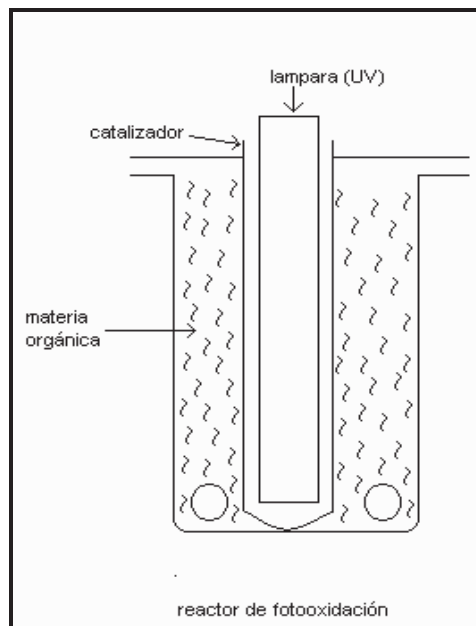


Figura 11. Prototipo del reactor.

En la construcción del primer reactor se utilizó: un vaso de precipitados de 2 litros de volumen, 2 aditamentos para pecera que son; un sistema de adición de aire o bomba de aire, Air Pump SA8000, una manguera que une la bomba de aire con un aireador flexible. Este aireador se pegó con silicón en el fondo del vaso en las orillas, se usó un agitador magnético con el fin de que el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  y el aire suministrado fuesen homogéneamente distribuidos en el reactor.

Se construyó un circuito eléctrico para la lámpara de luz UV. Esta lámpara se introdujo en un tubo de vidrio de 1 pulgada de diámetro.

Como tapa del reactor se usó un pedazo cuadrado de triplay de 19 X 19 centímetros. En el triplay se hicieron cinco agujeros, el más grande fue hecho a la mitad este fue usado para poner el tubo con la lámpara de luz UV, este tubo fue sostenido por un tapón de goma al cual se le hizo un agujero en el centro y se cortó por la mitad, así, con una mitad de tapón se sostenía por un lado y con la otra mitad por el otro lado; los otros cuatro se hicieron alrededor de este; en uno se colocó una pipeta que es utilizada para muestrear, otro para colocar el sensor del medidor de oxígeno disuelto, uno más para el sensor del multiparamétrico que mide temperatura,

pH y conductividad, el más pequeño fue usado para pasar la manguera que une al aireador con la bomba de aire.

El reactor es colocado sobre una parrilla de agitación magnética con una agitación de 10 revoluciones figura 12 a.

Para la construcción del segundo reactor se uso un tubo de PVC de 3 pulgadas de diámetro y 20 centímetros de altura, se hizo la base del reactor con acrílico en forma circular de 4 pulgadas de diámetro, este fue pegado al tubo de PVC con pegamento epóxico.

En la parte inferior del tubo, cerca de la base se hizo un orificio para colocar la salida del aireador para conectarse a la manguera de la bomba de aire, para evitar cualquier fuga en el agujero se relleno con silicón.

Como tapa se uso la misma tabla de triplay pero por el diámetro solo se usaron dos orificios el del centro para sostener la lámpara y uno de los más grandes para poder colocar los sensores y hacer las mediciones y sacar las muestras, durante el proceso los sensores no se dejaron dentro como en el otro reactor.

Se utilizó el mismo sistema eléctrico de la lámpara que tenia el reactor anterior, el reactor se forro de papel aluminio por la parte interior con la finalidad de ver si esto influye en la fotooxidación, figura 12 b.

La construcción de este reactor fue con la finalidad de ver como influye el volumen, la distancia de la lámpara de la pared del reactor y si al ponerle el aluminio los rayos se regresan.



a)



b)

Figura 12. a) Reactor 1.

b) Reactor 2.

### 5.3.- MUESTREO.

El muestreo del agua residual se realizo en el río grande de la ciudad de Morelia, el agua muestreada es la que desemboca en este río después de ser tratada en la planta de CRISOBA.

Se hicieron dos muestreos; uno a las 4:30 de la tarde del mes de febrero, recogiendo un bidón de 20 litros; la segunda fue en el mes de marzo a las 7:00 p.m. trayéndonos 2 bidones de 20 litros.

A las aguas muestreadas se les tomo mediciones de temperatura, color, pH, conductividad y oxígeno disuelto (O.D.), observando que los parámetros cambiaban muy notablemente. Estos mismos parámetros se midieron cada media hora en cada una de las corridas que se realizaron en la experimentación.



### **5.3.1.- COLOR.**

Se utilizó un espectrofotómetro Hach DR/4000u para la medición de color. Para lo cual se utilizó el programa 1670. Se midió color aparente para todos los casos con un rango que va de 0 a 500 unidades Pt-Co. Como los valores de color salen del rango de medición se usaron diluciones de 10 a 100. El equipo se muestra en la figura 13.



Figura 13. Espectrofotómetro Hach DR/4000u.

### **5.3.2.- TEMPERATURA, CONDUCTIVIDAD Y PH.**

El pH, la conductividad y la temperatura se midieron con un multiparamétrico de marca Hanna HI 991300 figura 14, calibrado con soluciones estándar para pH 4, pH 7 y pH 10.



Figura 14. Mutiparamétrico Hanna HI 991300.

### 5.3.3.- OXIGENO DISUELTO.

La cantidad de oxígeno disuelto se midió con el equipo Dissolved Oxygen Hach sension6. Figura 15.



Figura 15. Dissolved Oxygen Hach sension6.

## 5.4.- DESARROLLO

Para poder estudiar el efecto fotocatalítico del agua residual de la industria de celulosa y papel a tratar, se realizaron en el laboratorio una serie de corridas utilizando el reactor construido.

Primero se preparaba el agua al pH que se fuese a trabajar utilizando HCl 1.265N o NaOH 1.04N, se tomaban las mediciones iniciales y después se tapaba el reactor y se ponía en marcha la corrida, las primeras 17 corridas fueron de 5 horas, las que siguieron fueron de 3 horas.

Durante el proceso se tomaban muestras cada media hora para medir el color, se tomaban dos muestras de 14 ml y se centrifugaban, de ahí se tomaban 10ml. ya libres de catalizador, estos 10ml se aforaban a 100ml. para poder medir el color en el espectrofotómetro, los otros parámetros (temperatura, conductividad, oxígeno disuelto y pH) se median en el mismo reactor también cada media hora. Cuando se utilizaba el catalizador, cada vez que se tomaba la muestra, ésta se centrifugaba para retirar el catalizador y realizar las mediciones de color, regresando al proceso y el catalizador. En la tabla siguiente, se muestran las pruebas que se llevaron a cabo.

Tabla 4. Pruebas realizadas para la investigación de este proyecto.

REACTOR 1		REACTOR 2	
ETAPA	PRUEBA	ETAPA	PRUEBA
1,- Efecto de la lámpara.	1.1.- UV+Vol. de agua residual de 1600ml.	1.- Efecto de la lámpara y el catalizador	1.1.- (625ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml.
	1.2.- UV+O <sub>2</sub> +Vol. de agua residual de 1600ml.		1.2.- (150ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml.
	2.1.- 1gr de catalizador (625ppm)+UV+Vol. de 1600ml.		2.1.- (150ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml (250ml H <sub>2</sub> O destilada + 250ml H <sub>2</sub> O residual).
			2.2.- (150ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> )

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

2.- Efecto de la lámpara y el catalizador	2.2.- 1gr de catalizador (625ppm)+UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 1600ml.	2.- Efecto de la lámpara y el catalizador en diluciones.	+UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml (333.33ml H <sub>2</sub> O destilada + 166.67ml H <sub>2</sub> O residual).
	2.3.- 1gr de catalizador (625ppm)+UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 1600ml.+1ml. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .		2.3.- (150ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml (375ml H <sub>2</sub> O destilada + 125ml H <sub>2</sub> O residual).
	2.4.- 1gr de catalizador (625ppm)+UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 1600ml (800ml H <sub>2</sub> O destilada+800ml H <sub>2</sub> O residual)+pH 4 y Ph 10.		2.4.- (150ppm) de catalizador (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml (400ml H <sub>2</sub> O destilada + 100ml H <sub>2</sub> O residual).
	2.5.- 1gr de catalizador (625ppm)+UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 1600ml (1200ml H <sub>2</sub> O destilada+400ml H <sub>2</sub> O residual)+pH 4.		2.5.- (150ppm y 625ppm) de (TiO <sub>2</sub> ) +UV+O <sub>2</sub> +Vol. de 500ml diluciones 1:1 y pH 10
<b>NOTA:</b> Todas las pruebas fueron sin control de pH y se midieron los mismos parámetros. Las pruebas de las diluciones fueron a algunos pH (ahí se indican). En las corridas de la etapa 1 del reactor 1 se hizo a 4 pHs (4, 7,10 y el del agua residual sin agregarle nada 7.22). Todas las otras pruebas son a los tres pHs (4, 7 y 10). En las tres primeras pruebas se intento controlar el pH pero es muy complicado ya que cambia muy rápido y muy notablemente.			

## VI.- PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.

### 6.1.- TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS.

En estos procesos de tratamiento se lleva a cabo la remoción de sólidos suspendidos, partículas coloidales, materia flotante, color y otros compuestos contaminantes, entre estos tratamientos se encuentran:

- **Sedimentación flotación.** En el sedimentador primario se retiran partículas de fibras, partículas gruesas y aditivos como parte del proceso. Las eficiencias de remoción de sólidos reportadas son mayores del 80% [28].
- **Coagulación y precipitación.** La coagulación y precipitación son empleadas por lo general como un tratamiento secundario o terciario, para este proceso se emplean diferentes tipos de compuestos químicos que desestabilizan y hacen que crezca la partícula. Los químicos que normalmente se usan son sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, polímeros catiónicos y aniónicos, etc. Usando el sulfato de aluminio, se ha logrado una remoción del 96% de DQO, en el efluente de la maquina de papel, 50% en el pulpeo y 20% en el efluente del blanqueo Dilek y Golkay. Rohella encontró que los polielectrolitos actúan mejor en la remoción de Turbidez, DQO y color.
- **Adsorción.** En la adsorción que es un fenómeno de superficie se utiliza un material adsorbente para capturar las partículas que nos interesan. Shawwa reportó 90% de remoción de color, DQO y AOX del agua residual del proceso de blanqueo, utilizando coque activado. Cortés [29], encontró remociones de color de 95% y DQO del 80%, en un proceso de adsorción coagulación en el cual utilizo arcilla caolinítica adsorbente y sulfato de aluminio como coagulante.
- **Filtración por membranas.** Se aplica una diferencia de potencial a una membrana semipermeable para que se lleve a cabo la separación. De Pinho, alcanzo remociones de hasta 88% de (carbono orgánico total) trabajando con membranas de ultrafiltración para la separación de los contaminantes.

## **6.2.- TRATAMIENTO BIOLÓGICO.**

En los tratamientos biológicos se utilizan microorganismos para degradar componentes que se encuentran en el agua residual.

- **Procesos de lodos activados.** En estos la degradación de las bacterias está directamente ligada con el pH, la temperatura, la salinidad, el oxígeno disuelto y los

nutrientes que están presentes en el agua residual, ya que son procesos aerobios. En éstos reactores se han alcanzado remociones de DBO<sub>5</sub> del orden del 90%, siempre y cuando se hayan mantenido condiciones mínimas de sólidos suspendidos de licor mezclado de 2500 mg/l y tiempos de aireación de 6-8 horas Raghuvver y Sastry, También han encontrado altas remociones de DBO<sub>5</sub>, DQO, AOX y compuestos fenólicos clorados, Schnell .

- **Lagunas de oxidación.** Estas son grandes extensiones de terreno, y el agua residual tiene un tiempo de residencia corto. Al suministrarle aire existe un mezclado y una oxidación de los componentes, Bryant reportó la remoción del 67% de amonia del licor negro y Schnell reportó remociones de DBO<sub>5</sub>, AOX y compuestos fenólicos clorados.

- **Tratamiento anaeróbico.** Estos procesos se realizan con bacterias la cuales se degradan en ausencia de oxígeno, éstos tratamientos son normalmente utilizados cuando se hay altas cargas de contaminantes; y sin embargo, su aplicación en las aguas residuales de celulosa y papel es muy limitado ya que hay una alta sensibilidad de los microorganismos anaerobios a los compuestos clorados. Poggi-Varaldo reportó una remoción del orden del 45% en una agua contaminada con licor negro en un tratamiento continuo.

Viraraghan y Pokhrel [27], en una revisión de los diferentes métodos que se han utilizado para el tratamiento del agua residual de la industria de celulosa y papel, concluyen que:

- 1.- Los tratamientos aeróbicos y anaeróbicos son recomendables para el tratamiento de las aguas residuales, excepto en la corriente de blanqueo del proceso Kraft, en donde no se puede utilizar bacterias anaeróbicas.
- 2.- Una combinación de los procesos anaerobios y aerobios en el tratamiento es una buena opción, por que se aprovechan las ventajas de los dos tratamientos.
- 3.- Combinaciones de varios procesos fisicoquímicos y biológicos pueden ser la solución a largo plazo en el tratamiento de los efluentes

4.- Los compuestos fenólicos clorados y los AOX (Haloides orgánicos adsorbibles) pueden ser removidos por adsorción, ozonización y membranas de filtración.

En la industria de la celulosa y papel se ha logrado resolver parcialmente el problema de la carga orgánica, los sólidos totales y color, pero, aun no esta resuelto el problema por completo, pues los datos de degradación de los AOX, y de otros compuestos contaminantes aun no se tienen, por lo tanto se debe de seguir en la investigación de la degradación de estos contaminantes.

En la localidad de Morelia Michoacán la planta de celulosa y papel después de su planta de tratamiento Figura 16, descarga 459 toneladas por año de carga orgánica medida como  $DBO_5$  y niveles de color del orden de 2400 unidades en la escala platino cobalto.

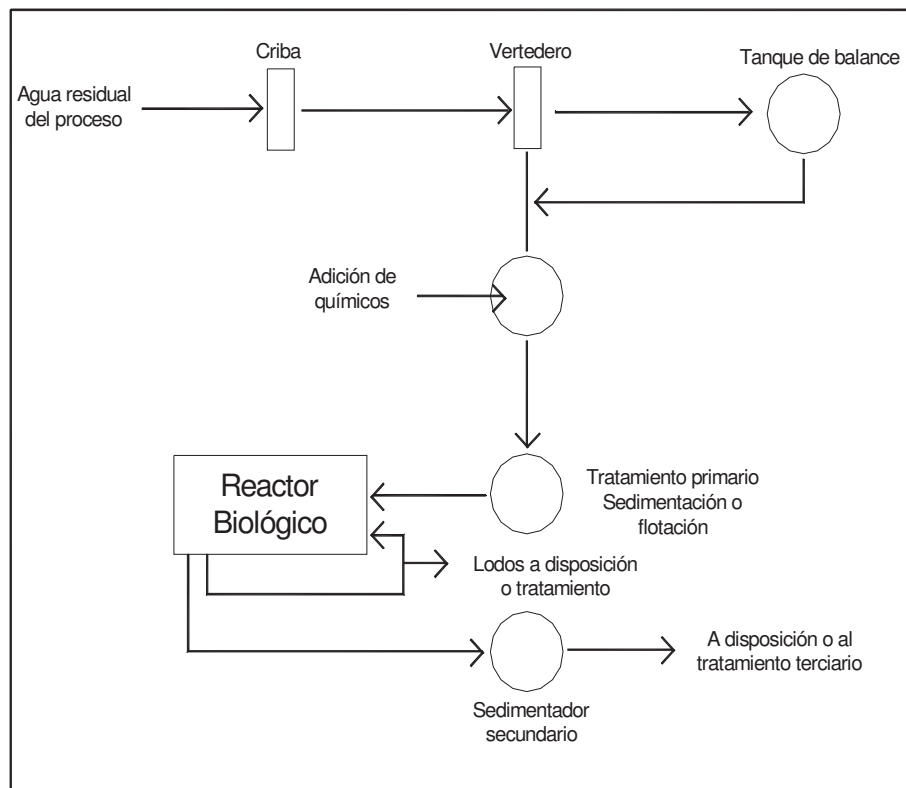


Figura 16. Diagrama de Proceso de Tratamiento convencional de aguas residuales de la Industria de celulosa y papel.

Como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la planta de celulosa y papel y como un tratamiento terciario para la minimización de compuestos contaminantes (AOX, dioxina, furanos, etc.), son los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

## **VII.- ANALISIS DE COSTOS.**

La descarga de aguas residuales de la planta de CRISOBA es de 15000 m<sup>3</sup>/día. No es necesario el tratamiento diario de este efluente puesto que la planta cuenta con dos lagunas, una de homogenización y otra de aireación.

La propuesta en el presente trabajo es tratar el efluente por medio de dos reactores de 50 m<sup>3</sup>, con diámetro de 5m y una altura de 2.5m, en el diámetro del reactor se van a acomodar 4 lámparas con una distancia de 1m entre cada una. Para este reactor se tratarían 45 m<sup>3</sup> de agua residual.

Sus costos quedan:

1.6 L de agua residual gastamos 1gr. de catalizador (TiO<sub>2</sub>), por lo tanto para 45000 L de agua residual se ocuparan 28125gr. de catalizador (TiO<sub>2</sub>).

Si el costo de 500gr. de TiO<sub>2</sub> es de \$2672.00.00, por consiguiente, 28125gr. costaran \$150300.00.

A continuación se presenta una comparación de costo con el Carbón Activado tenemos que para limpiar 15 Litros de Agua Residual se utilizan 400 gramos de C. A. y para limpiar 1.6 Litros de Agua residual ocupamos 1 gramo de TiO<sub>2</sub>. Para limpiar 15 L. de agua residual gastaremos 9.375 gr. de TiO<sub>2</sub>.

Análisis económico:

	<b>COSTO</b>
100 gramos C.A.	\$ 52.00
500 gramos de TiO <sub>2</sub>	\$ 2672.00
400gramos C.A./15 L	\$ 208.00 / 15 L.



9.375 gramos TiO <sub>2</sub> /15L	\$ 50.1 / 15L.
<b>Ahorro</b>	<b>\$ 157.9 /15 L.</b>
26.667gramos C.A./1 L	\$ 13.8668 / 1 L.
0.625 gramos TiO <sub>2</sub> /1L	\$ 3.34 / 1L.
<b>Ahorro</b>	<b>\$ 10.5268 /1 L.</b>

**NOTA:**

El carbón activado es ligero, para extraerse hay que filtrarlo por medio de vacío. Y el TiO<sub>2</sub> es mas pesado, por lo tanto sedimenta y es más fácil su extracción.

## **VIII.- ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

En esta parte se hace un análisis de los resultados mas representativos de las corridas efectuadas en esta tesis. Todos los resultados se muestran en el anexo 3.

Se hicieron dos muestreos del agua residual de la planta CRISOBA en el río grande de la ciudad de Morelia. Antes de realizar las pruebas se caracterizo el agua obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 5. Características del agua de descarga.

<b>Hora de muestreo</b>	<b>Temperatura °C</b>	<b>Conductividad µs</b>	<b>pH</b>	<b>O.D. mg/L</b>	<b>Color Pt-Co.</b>
16:00	20.5	1810	7.22	6.1	2400
19:20	20.1	2464	7.60	4	3040

## REACTOR 1.

### 8.1. Efecto de la Lámpara UV y el pH.

Las figuras siguientes (17-19), muestran el comportamiento del agua residual, al ser tratada en el reactor 1 con una lámpara de luz UV y variando el pH, encontrándose que la luz UV aún cuando se tengan condiciones ácidas, básicas e incluso las neutras, no tiene efectos favorables en ninguno de nuestros parámetros monitoreados como es el Color; el cuál se mantiene constante al igual que la conductividad, que es, otro parámetro importante pues necesitamos la formación, descomposición o modificación de moléculas iónicas que puedan indirectamente mostrar efectos de mineralización del contaminante. En cuanto al oxígeno disuelto aparece una disminución significativa de este parámetro, lo cual nos indica que se necesita suministrar el oxígeno necesario para promover una reacción de oxidación.

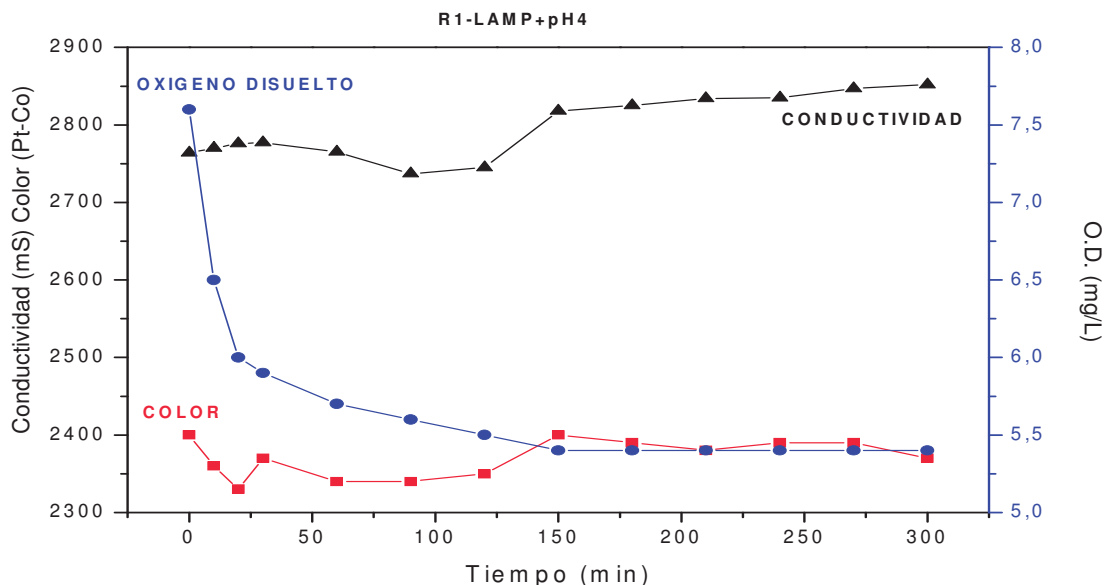


Figura 17. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 4.0

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

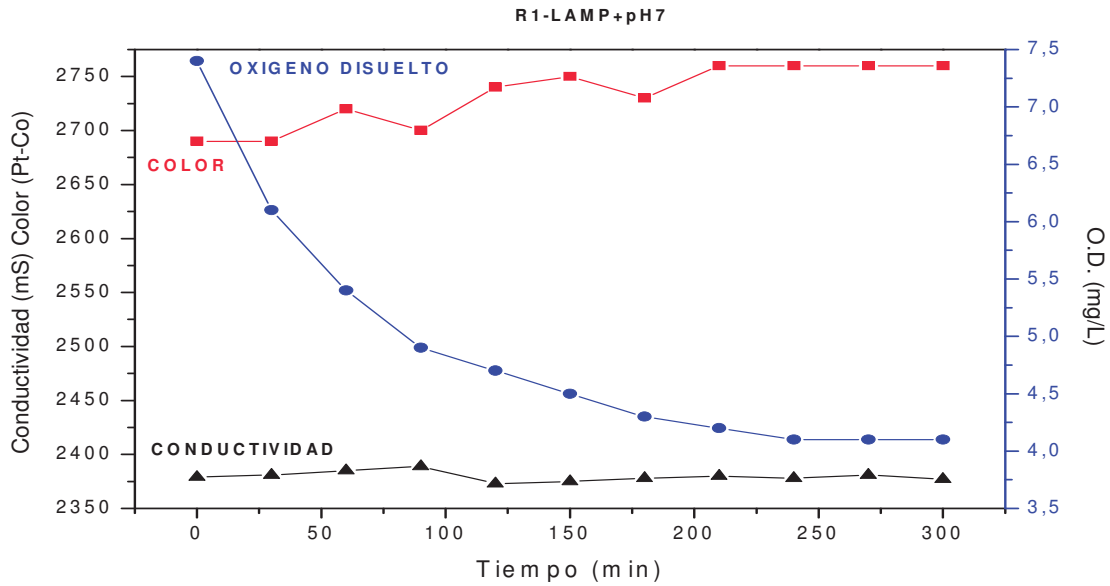


Figura 18. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 7.0

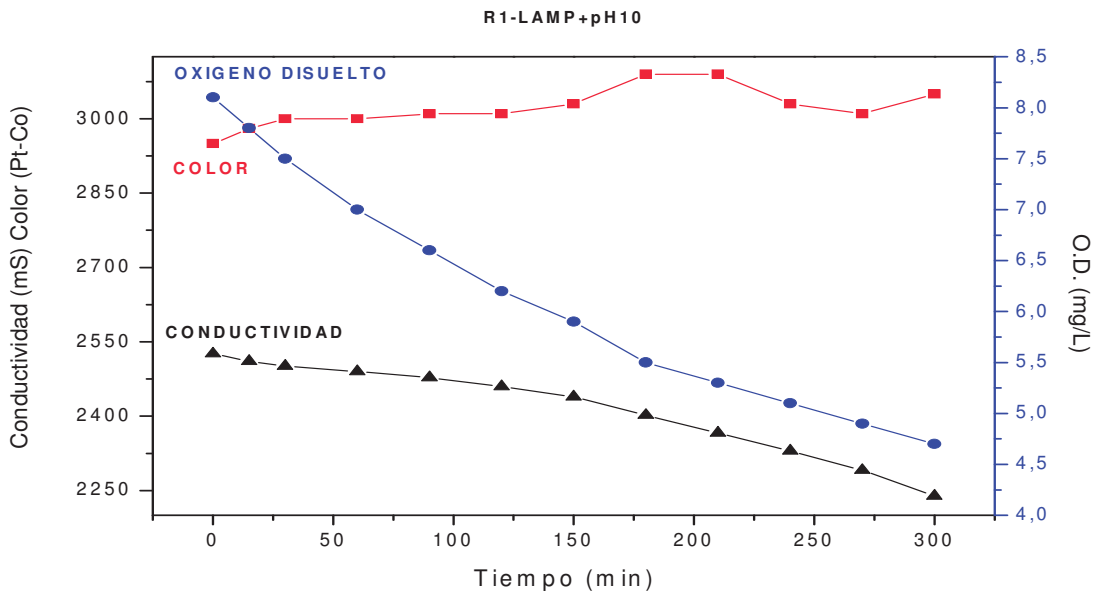


Figura 19. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 10.0

En la siguiente figura 20, muestra el análisis del agua residual sin modificación del pH, se trabajó en las condiciones de salida de la descarga. Los parámetros monitoreados comprueban el efecto que se tiene solamente en el Oxígeno disuelto a lo largo de el tiempo de prueba, siendo característico el déficit de oxígeno para

promover las reacciones de oxido-reducción. Además, cabe mencionar que prácticamente la prueba puede limitarse a 150 min (aprox. 2 hr), a partir de ahí, no hay cambios significativos.

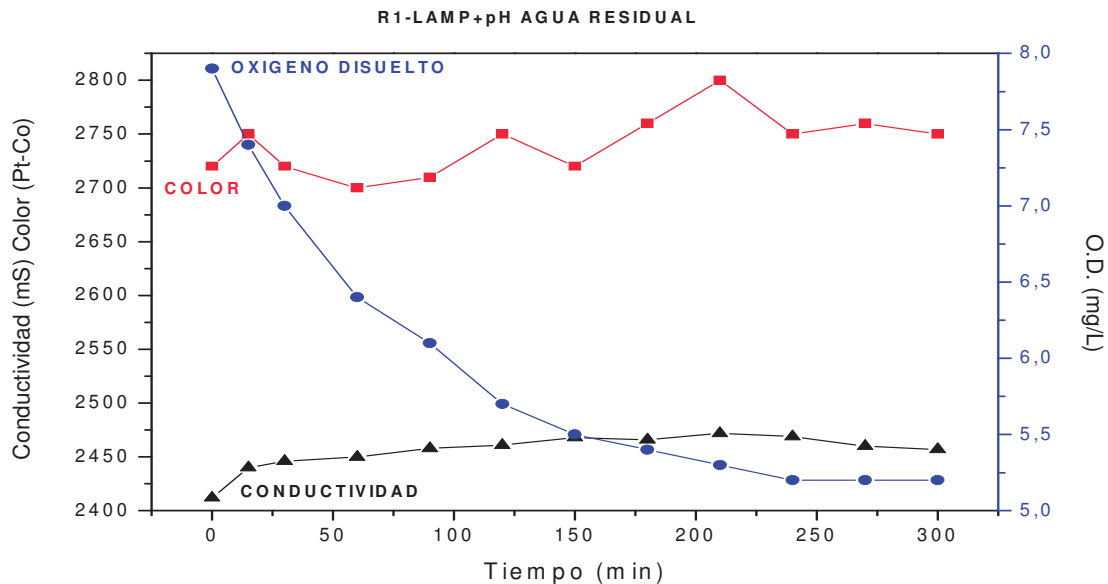


Figura 20. Reactor 1, Lámpara UV con un pH alrededor de 7.0 (descarga de la planta).

## 8.2. Efecto de la lámpara UV, pH, + adición de O<sub>2</sub>.

Las figuras siguientes (21-24), muestran el comportamiento del agua residual en el reactor 1, usando la lámpara de luz UV, adición de oxígeno y trabajando los valores de pH ya mencionados. Estas figuras muestran que el parámetro significativo fue la Conductividad pues se tuvo una variación importante alrededor de 400 unidades en la prueba efectuada a pH 4.0 y con el agua de la descarga, lo que nos indica que los procesos de oxidación se vieron favorecidos al estarse formando o descomponiendo especies iónicas que influyen en la mineralización que se pretende alcanzar, pero, en el caso de pH 7.0 y 10.0 no hubo cambios significativos. Cabe

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

mencionar, que sigue teniéndose una disminución en la cantidad de oxígeno disuelto, pero puede atribuirse al consumo de oxígeno por las especies iónicas que se estén promoviendo.

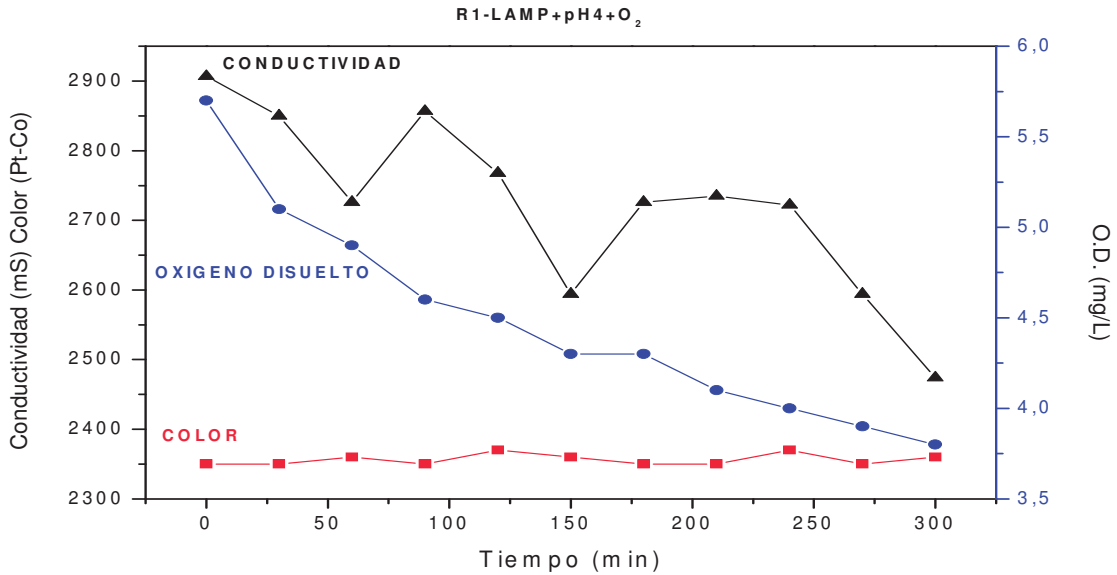


Figura 21. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $O_2$ .

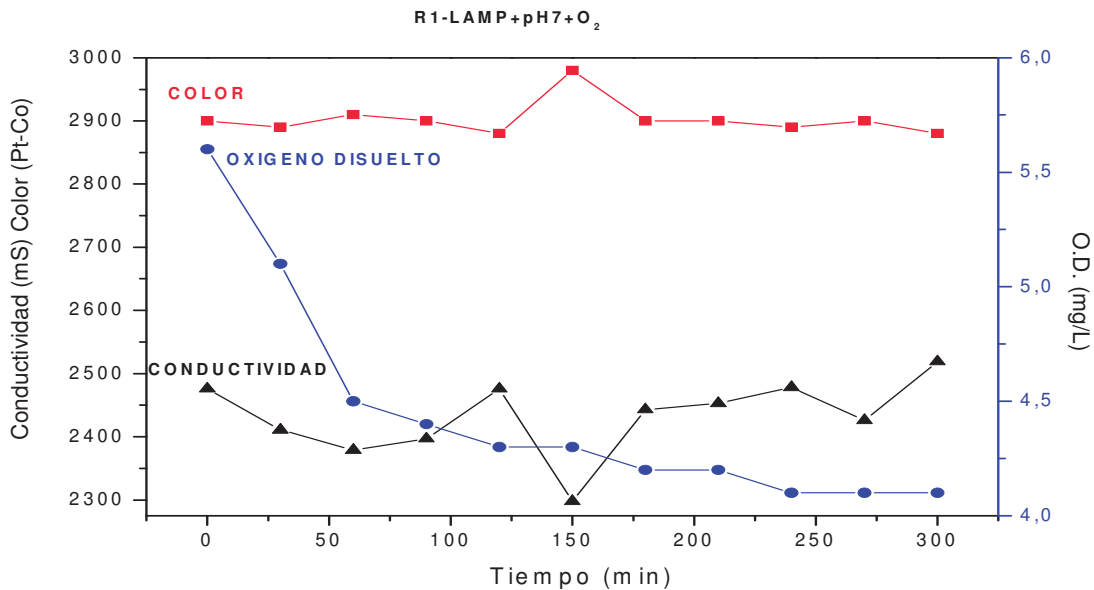


Figura 22. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de  $O_2$ .

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

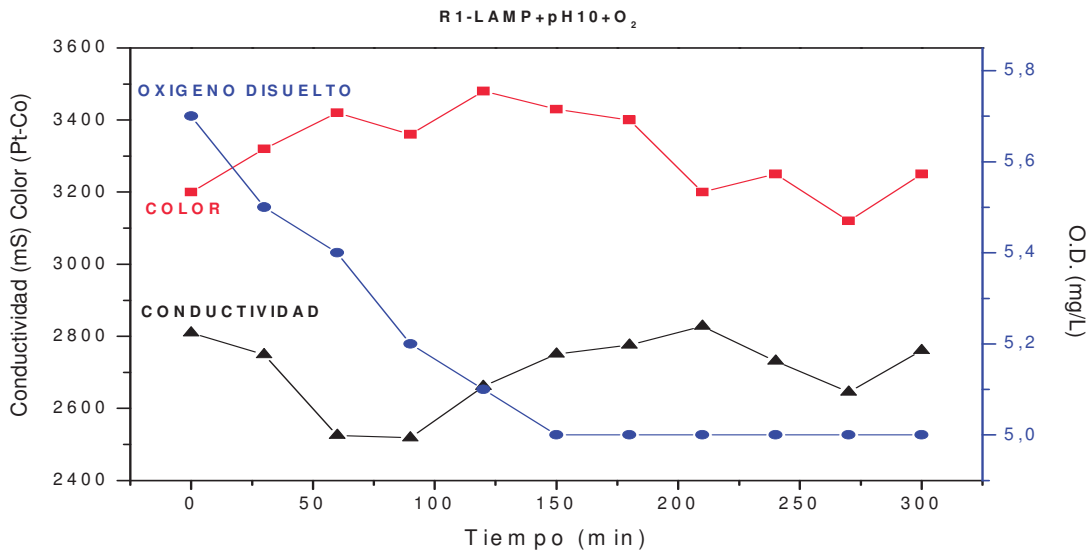


Figura 23. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de O<sub>2</sub>.

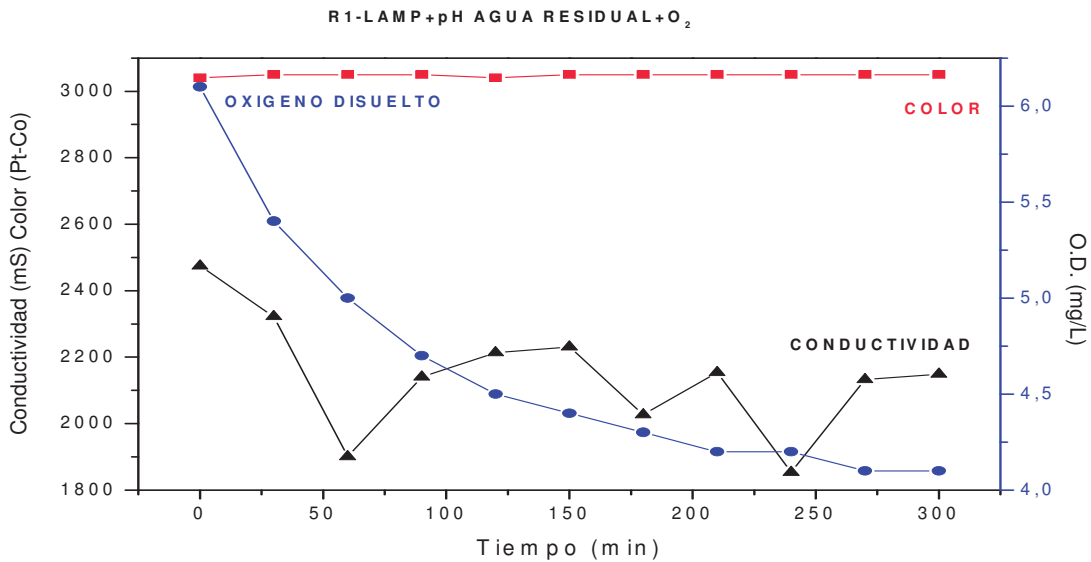


Figura 24. Reactor 1, Lámpara UV, pH alrededor de 7.0 + O<sub>2</sub> (descarga de la planta).

### 8.3. Efecto de la lámpara UV, pH + $\text{TiO}_2$ como catalizador.

Las siguiente figuras (25-27), muestran el efecto del agua residual para; el reactor 1, lámpara de luz UV, pH y adición del  $\text{TiO}_2$  como catalizador a 625 ppm. Estas figuras muestran: principalmente una disminución significativa en unidades de color en la escala Pt-Co alrededor de (200 unidades) en los tres pH trabajados, pero además, el comportamiento del oxígeno disuelto ahora se incrementó para el pH de 4.0, lo cuál no se puede atribuir a la descomposición de los elementos cromóforos que pueden estar liberando oxígeno, porque a pH de 7.0 y de 10.0 sigue presentando una disminución grande, posiblemente atribuida a la poca solubilidad del Oxígeno a esos pH. Además, cabe mencionar que prácticamente la prueba puede limitarse a 150 min (aprox. 2 hr), a partir de ahí, no hay cambios significativos.

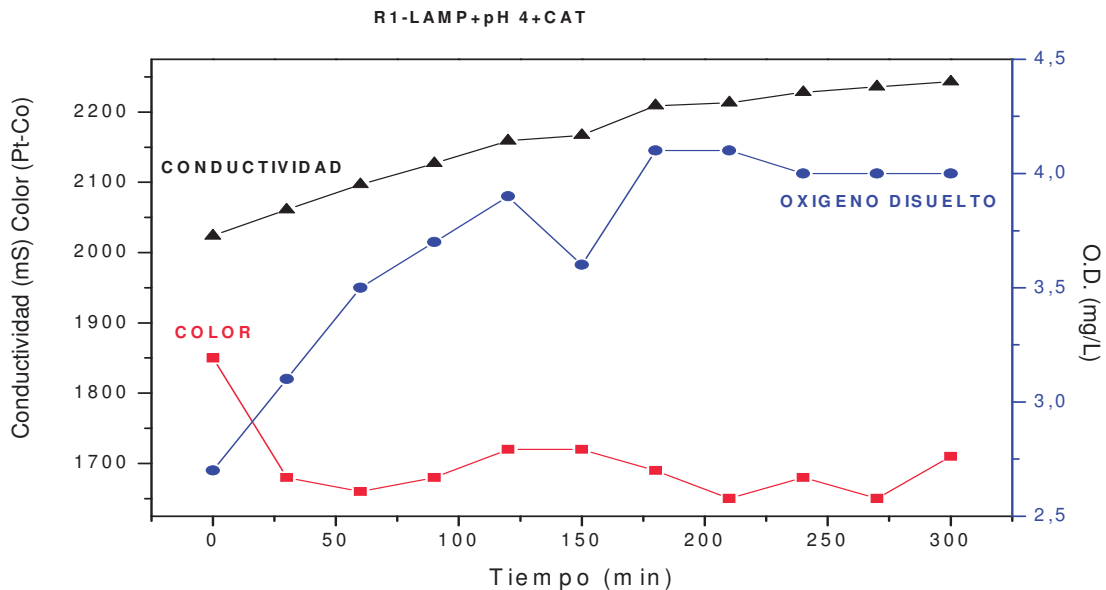


Figura 25. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $\text{TiO}_2$  como catalizador.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

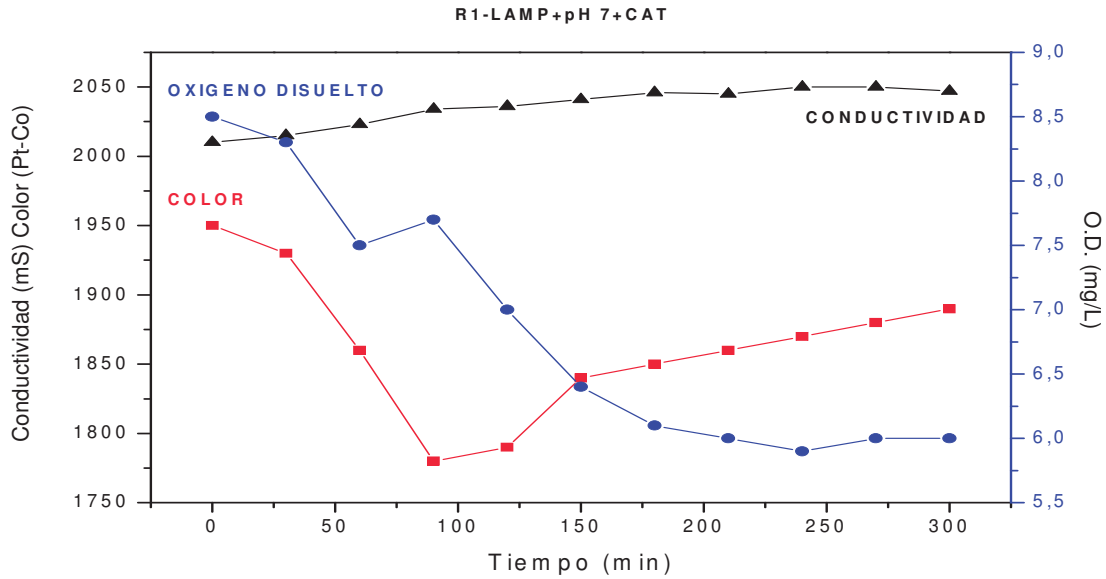


Figura 26. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

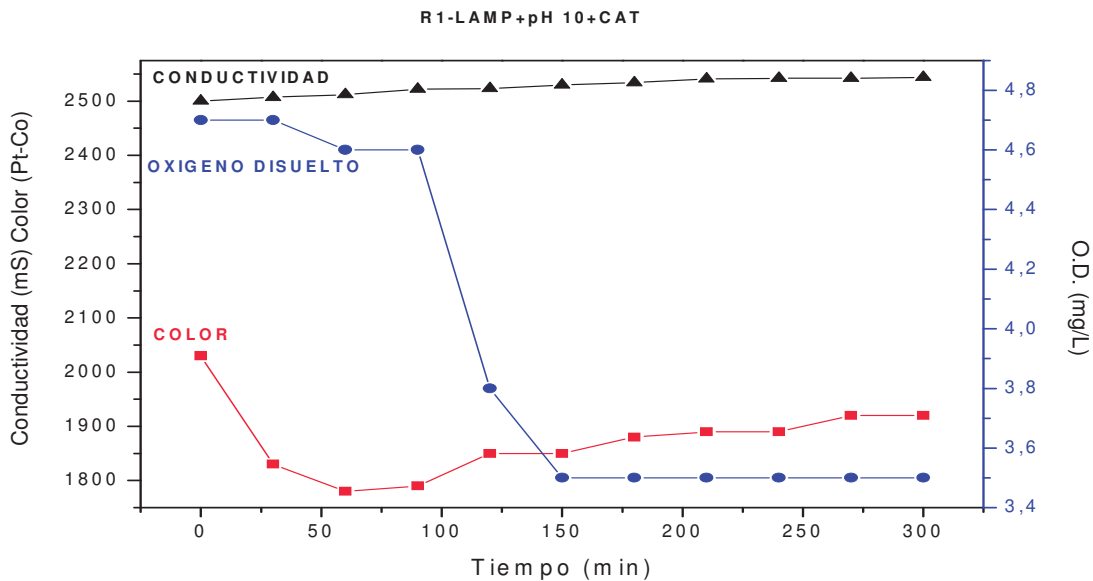


Figura 27. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.



#### **8.4. Efecto de la lámpara UV, pH, adición de $O_2 + TiO_2$ como catalizador.**

Las siguientes figuras (28-30), muestran el comportamiento del agua residual para el reactor 1, lámpara de luz UV, pH, adición de  $TiO_2$  como catalizador, más la adición de Oxígeno. En estas gráficas el comportamiento del oxígeno disuelto presenta una gran disminución en los tres pH trabajados, cabe mencionar, que en el pH 10 al inicio de la prueba hay un aumento y posteriormente después de los 150 min tiene una disminución notable, posiblemente se debe a las especies químicas que se están formando. La disminución de color es de más de 200 unidades Pt-Co para los tres pH a evaluarse. La prueba se puede recortar a 180 min. La conductividad no presenta cambios significativos, ya que se mantiene constante.

Se estudió la importancia del oxígeno como aceptor de electrones, concluyéndose que el dióxido de titanio presenta las actividades fotocatalíticas más altas, tanto en soluciones acidas, neutras y alcalinas, y que la eficiencia aumenta si se impregna el fotocatalizador con metales nobles, tal como el proyecto desarrollado por Fundación Chile [3].

**Los monómeros de la lignina que posiblemente están siendo atacados en medios ácidos pueden ser todos aquellos con un grupo OH Terminal como por ejemplo alcohol coniferílico o el alcohol sinapílico.**

**De acuerdo con el análisis de los siguientes investigadores [6-7], se promueve una notoria degradación de los grupos fenoles de alta masa molecular y probable transformación del cloro orgánico en iones cloruro.**

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

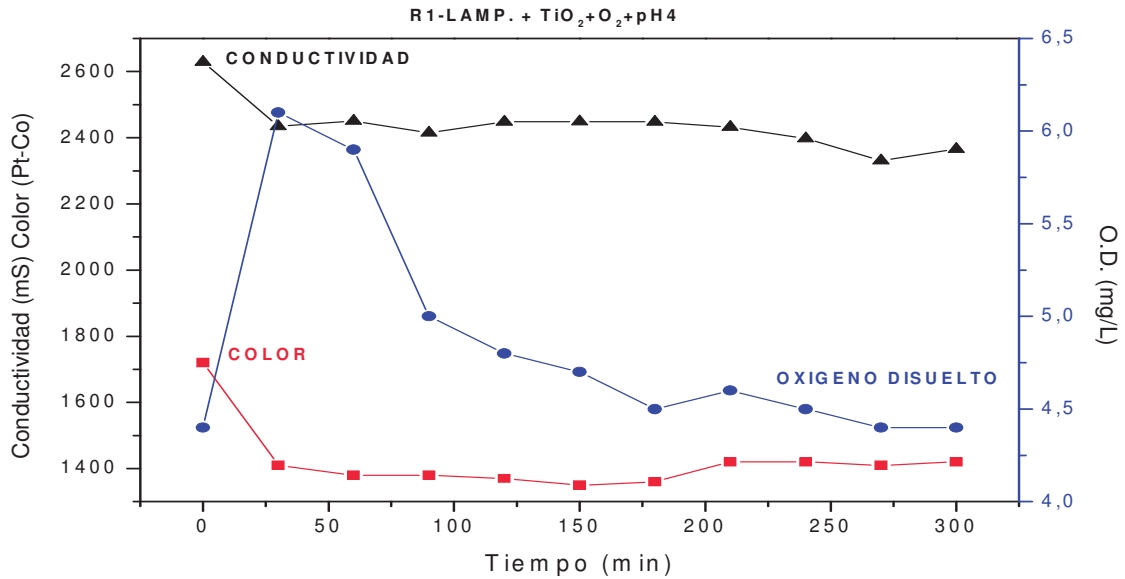


Figura 28. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$ .

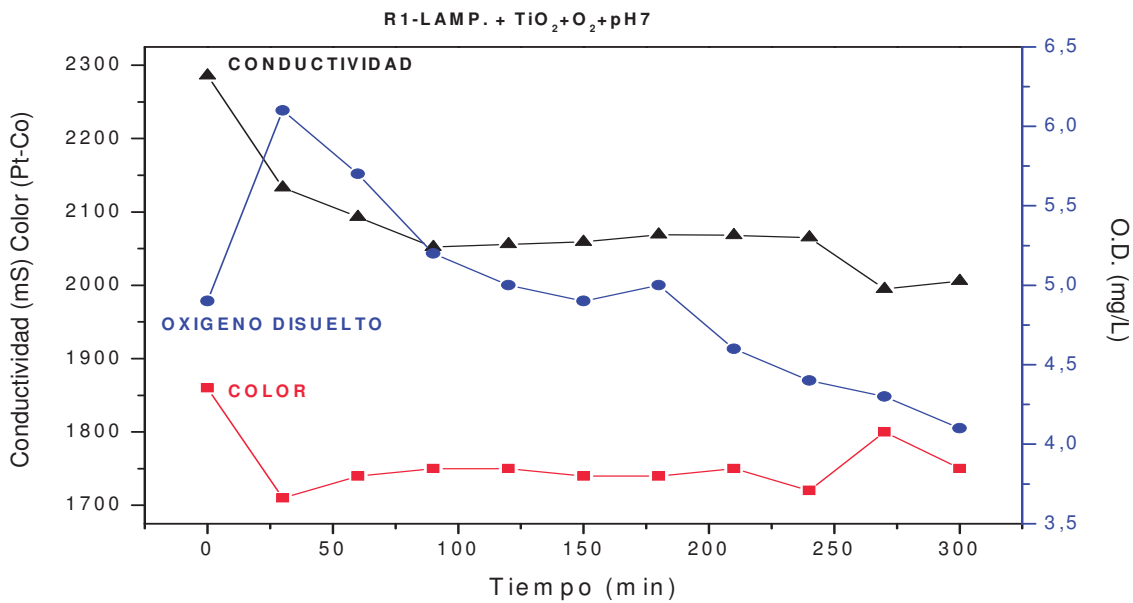


Figura 29. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$ .

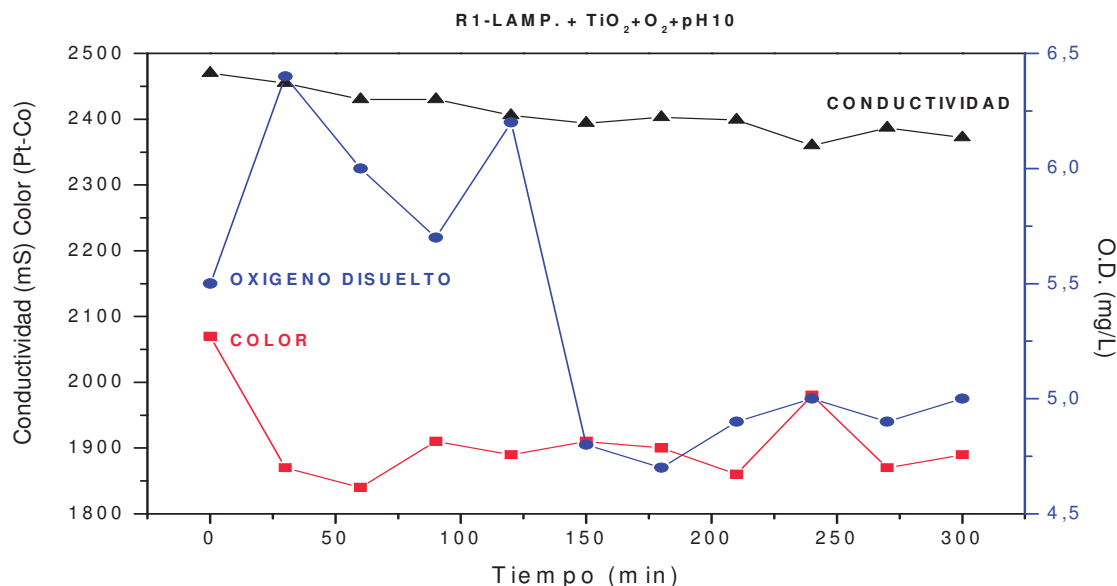


Figura 30. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  como catalizador +  $\text{O}_2$ .

### 8.5. Efecto de la lámpara UV, pH, + $\text{TiO}_2$ como catalizador, adición de $\text{O}_2$ + 1 ml de $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Las siguientes figuras (31-33), muestran el efecto de las aguas residuales para; el reactor 1, lámpara de luz UV, pH, adición de  $\text{TiO}_2$  como catalizador +  $\text{O}_2$  + 1 ml de peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Estas gráficas presentan un aumento significativo del oxígeno, este no puede ser atribuido a la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que se utiliza para promover eficientemente la reacción de la oxidación, y tendría que promover la presencia o descomposición de grupos que liberen oxígeno, pero para un pH de 10 hay una disminución del oxígeno disuelto, lo cual concuerda con la literatura ya que se tiene una disminución de alrededor del 40%. En cuanto al color y la conductividad presentan disminuciones del alrededor de 200 unidades.

Algunos autores [33], registran que los AOPs alcanzan un retiro del 85% en ambos, COD y color. Entre los AOPs ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) estudiados, la combinación última es la más eficiente en términos del retiro de COD y color con un 99% y un 96%.

El perfil del pH durante la oxidación se puede utilizar como un índice alternativo que represente el progreso de la fotodegradación. Cuando son combinados los esquemas de AOP con el ozono aplicado para ser utilizado. Esto revela con éxito que en la etapa de la reacción de la mineralización de la solución el COD había disminuido rápidamente. Este acercamiento también fue demostrado muy bien en un reactor por lotes [34].

En éste trabajo sólo se planteo la adición de peróxido, en estudios posteriores, se realizaran pruebas con otras combinaciones teniendo en cuenta los costos. Además, las concentraciones de la literatura en las aguas de descarga están muy por debajo de las que nosotros tenemos como fuente de partida.

En la siguiente tabla se muestra los valores del cambio de la calidad del agua de un agua residual pre-tratada biológicamente después de diversos sistemas de tratamiento fotocatalítico [35].

Tabla 6. Valores de la calidad del agua pre-tratada.

	<b>Original wastewater</b>	<b>Alter TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment</b>	<b>Alter TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sub>3+</sub> treatment<sup>a</sup></b>	<b>Reuse standard<sup>b</sup></b>
<b>COD (mg /litre)</b>	103	24	20	10
<b>Colour removal (%)</b>	-	100	97	100
<b>Conductivity (µS/cm)</b>	655	795	725	100
<b>Hardness (mg/litre)</b>	132	48	124	10
<b>Alkalinity (mg/litre)</b>	1481	11	10	50
<b>TDS (mg/litre)</b>	1772	2750	2878	50
<b>SS (mg/litre)</b>	29	-	-	
<sup>a</sup> TiO <sub>2</sub> =1g/litre; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =10mM; Fe <sub>3+</sub> =1mM.				
<sup>b</sup> Supplied by the textile manufacturing plant.				

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

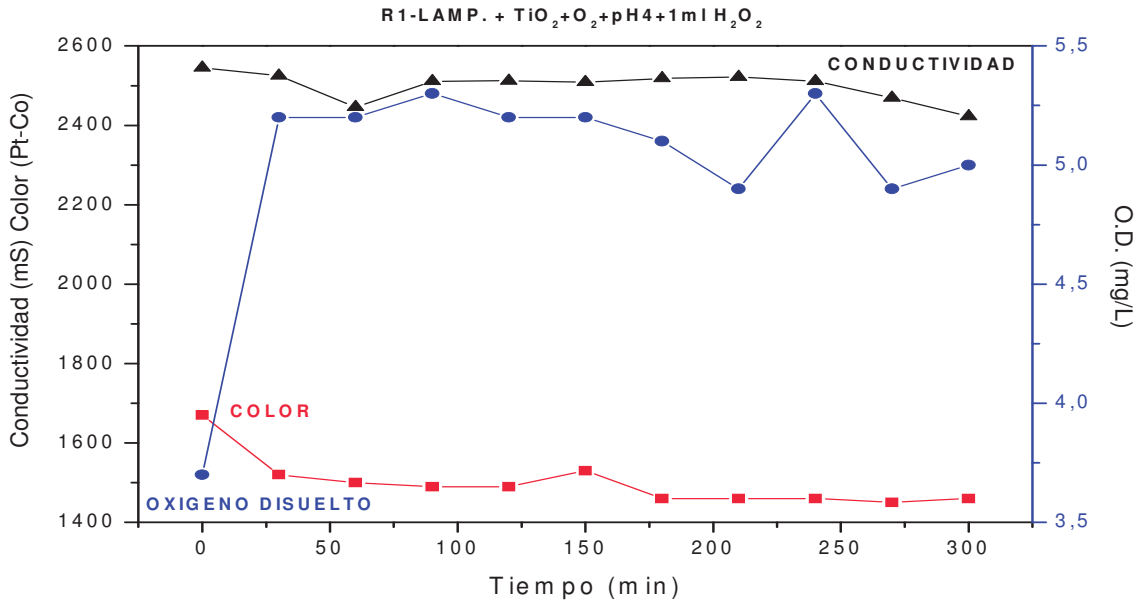


Figura 31. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$  + 1 ml de  $H_2O_2$ .

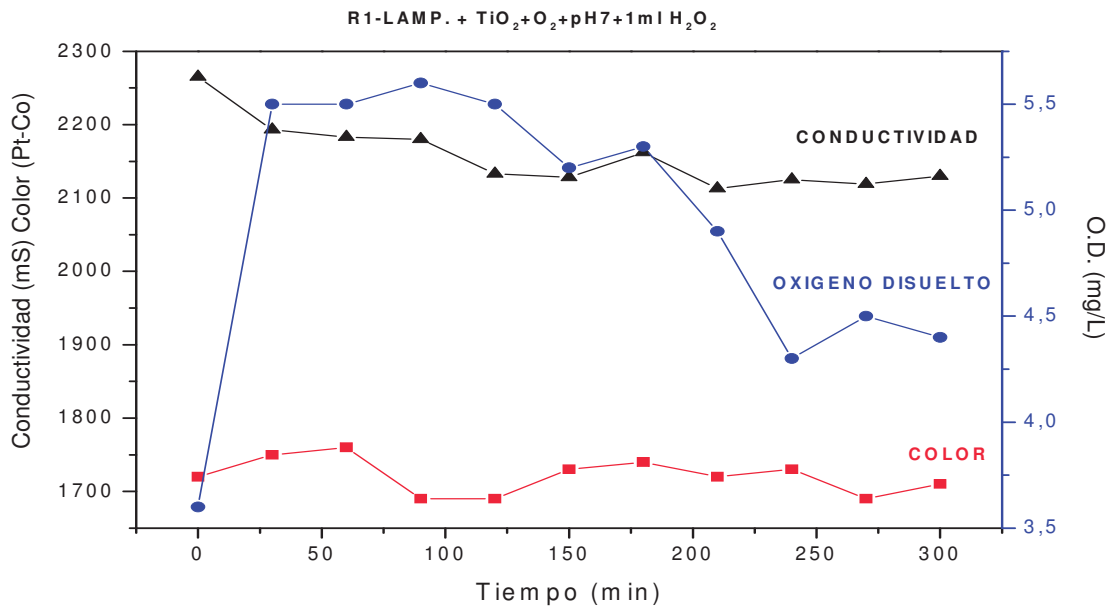


Figura 32. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$  + 1 ml de  $H_2O_2$ .

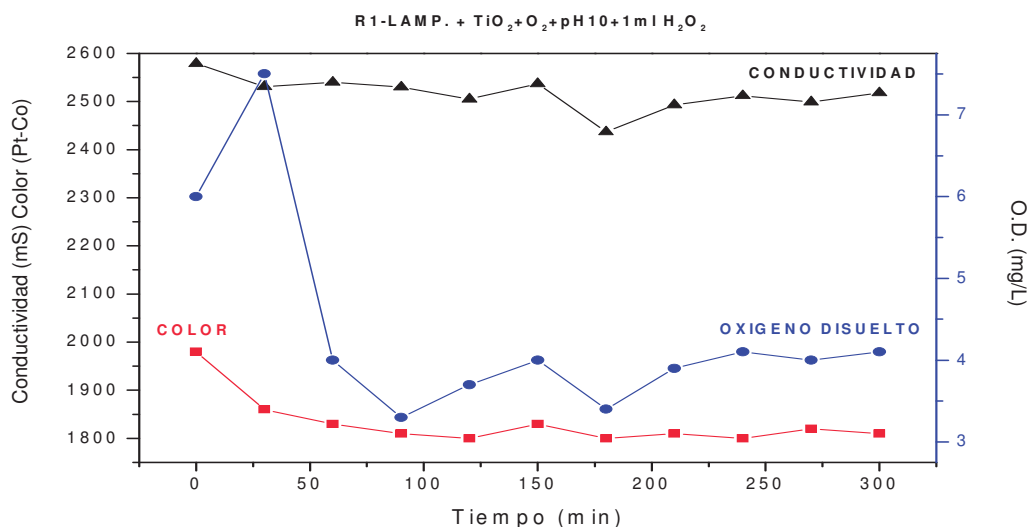


Figura 33. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  como catalizador +  $\text{O}_2$  + 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 8.6. Efecto de la lámpara UV, pH, + $\text{TiO}_2$ como catalizador, adición de $\text{O}_2$ + a diluciones del agua residual.

En las siguientes figuras (34-36), muestran el efecto de las aguas residuales para; el reactor 1, lámpara de luz Uv, pH, adición de  $\text{TiO}_2$  como catalizador +  $\text{O}_2$  + a diluciones del agua residual. Las graficas a dilución 1:1 presentan un significativo aumento del oxígeno disuelto, puede ser atribuido a la descomposición de los compuestos cromóforos que posiblemente liberen oxígeno o falta de realización de las reacciones de oxidación. En cuando a la medición de color no se presentan cambios de importancia para ninguno de los pH.

En la dilución 3:1 hay una disminución notable del oxígeno disuelto debido a la solubilidad de este, y una disminución de 100 unidades aproximadamente de la conductividad esto ayudando un poco al proceso de oxidación en la descomposición de especies iónicas para la mineralización.

Cabe mencionar, que las concentraciones de las aguas de descarga de la literatura tienen valores que están muy por debajo de las que nosotros tenemos

como fuente de partida, puesto que las primeras provienen de aguas tratadas con tratamientos biológicos con valores muy altos de oxígeno disuelto, concentraciones suficientes para no ser el reactivo limitante en el proceso de oxidación. De ahí, que se trabajaron varias diluciones.

La COD en estas gráficas presenta una variación en las dos diluciones 3:1 y 1:1, lo cual puede ser una prueba indirecta de que se están llevando a cabo algunas las reacciones de oxidación.

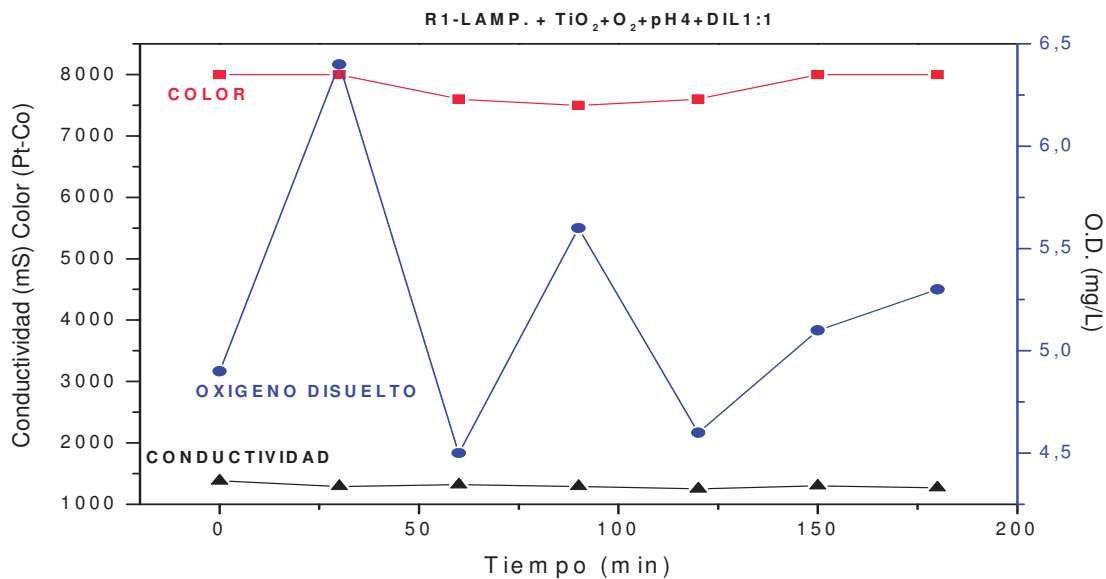


Figura 34. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

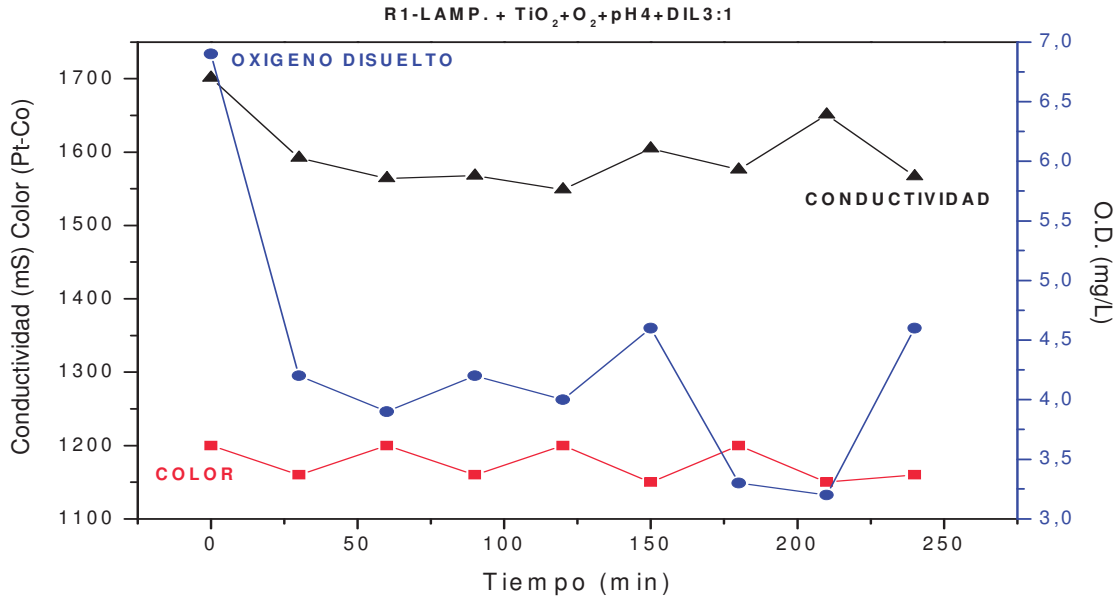


Figura 35. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$  + dilución 3:1 del agua residual.

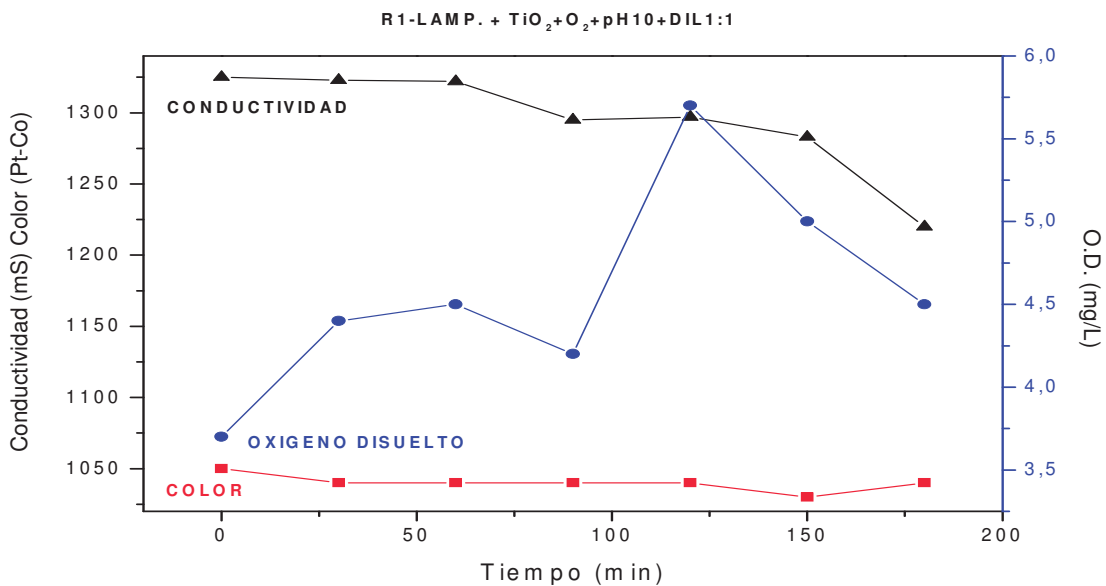


Figura 36. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $TiO_2$  como catalizador +  $O_2$  + dilución 1:1 del agua residual.



## REACTOR 2.

### 8.7. Efecto de la lámpara UV, pH, + $\text{TiO}_2$ como catalizador, adición de $\text{O}_2$ . Modificación de la concentración del catalizador,

En las figuras siguientes (37-39), se muestra el efecto de la lámpara UV, pH, +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{O}_2$  y modificación de la concentración del catalizador para el reactor 2. Las concentraciones de catalizador en la mezcla son cambiadas tomando en cuenta los casos siguientes: dentro de las más representativas están: Leyva [38], usando  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 con concentración de  $0.6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  y concentración de fenol de 100 ppm, Peiro [30] usan concentraciones de fenol, guayacol, catecol y 2 clorofenol de  $1000 \text{ } \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , Ksibi [36] usan  $1 \text{ g}/\text{L}$  de catalizador, mientras Salaices [37] usan de 10 a 30 ppm de C en fenol grado analítico 99.5% de pureza.

Para estas pruebas se trabajó la concentración (150 ppm de  $\text{TiO}_2$ ) encontramos que los tres parámetros monitoreados muestran cambios importantes, ya que la conductividad presenta variación de 600, 800 y 400 unidades para el pH (4, 7, 10 respectivamente), provocando así que los procesos de oxidación se favorezcan descomponiéndose o formándose especies iónicas que ayudan a la mineralización del agua residual.

Por otra parte el oxígeno disuelto aumenta en los tres pH, quizá atribuyéndose a la descomposición de los compuestos cromóforos los cuales están liberando oxígeno. Y por último en el parámetro de color para pH 4 tenemos una disminución de 280 unidades, para pH 7 no es significativo, ya que hubo un aumento, y por último a pH 10 se tiene una disminución de 330 unidades de color en la escala Pt-Co.

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

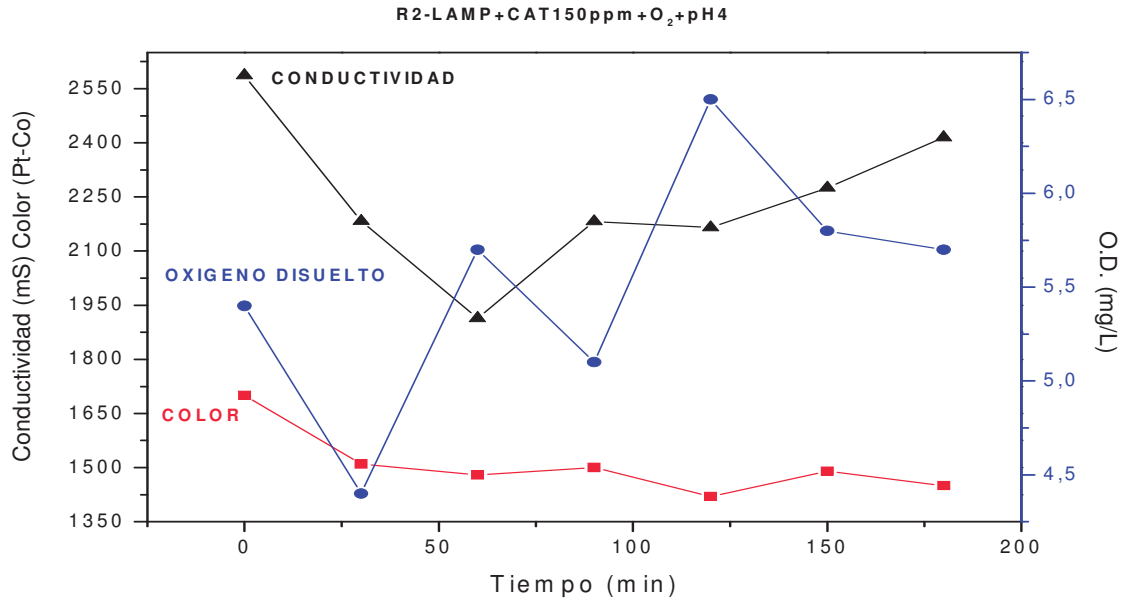


Figura 37. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $TiO_2$  (150 ppm) como catalizador +  $O_2$

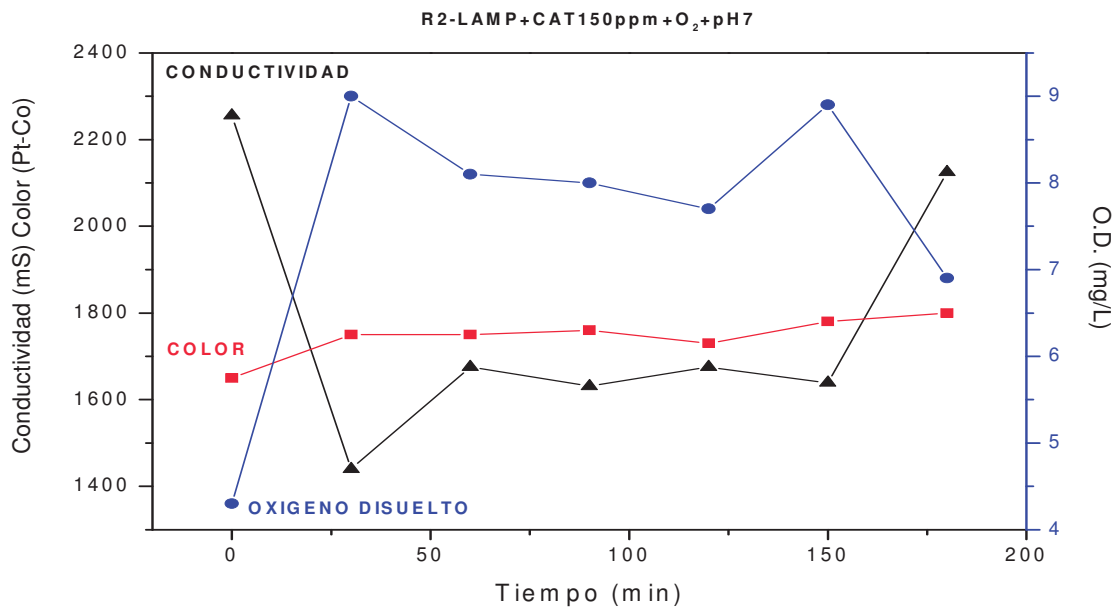


Figura 38. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de  $TiO_2$  (150 ppm) como catalizador +  $O_2$

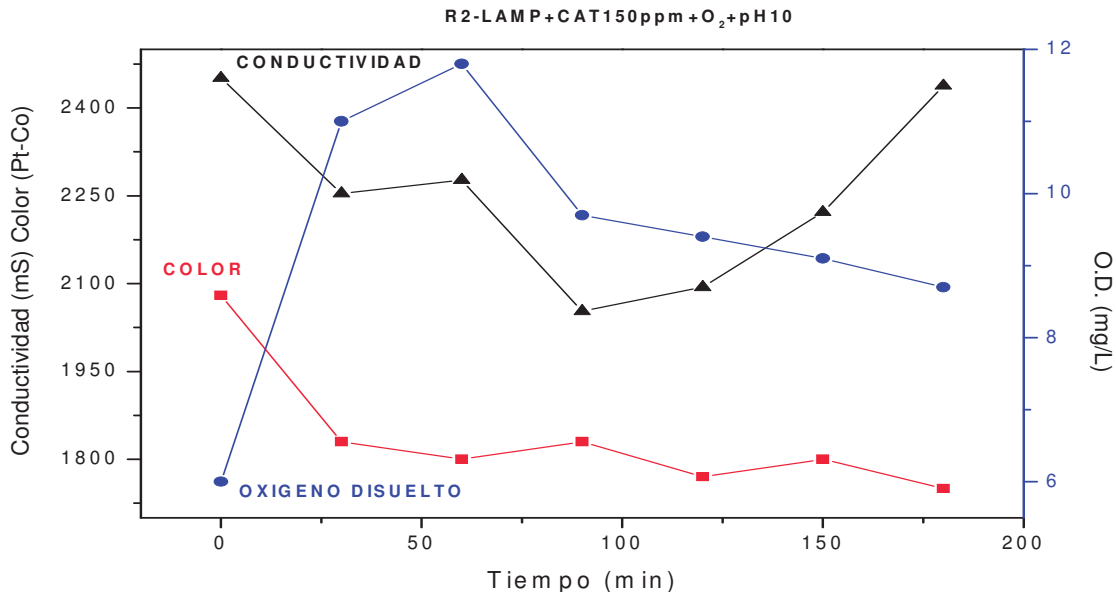


Figura 39. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  (150 ppm) como catalizador +  $\text{O}_2$ .

Las siguientes figuras (40-42), muestran el comportamiento del agua residual en el reactor 2, la lámpara UV, pH, +  $\text{TiO}_2$ , +  $\text{O}_2$ . Modificación de la concentración del catalizador. Para estas pruebas se utilizó (625 ppm  $\text{TiO}_2$ ) observándose que en el parámetro del color tenemos para un pH de 4 y de 7 una disminución alrededor de 350 unidades de color, y para pH de 10 una disminución de 420 unidades en la escala Pt-Co. En cuanto a la conductividad solo para pH 7 y pH 10 tenemos buenos resultados obteniéndose variaciones que van de 800 y 600 unidades respectivamente, para pH 4 no es significativo. Por último en cuanto al oxígeno disuelto, es necesario mencionar, que las reacciones de oxidación para pH 7 y 10 no tienen una disminución drástica como a pH 4, el cual puede ser atribuido a la formación de las especies químicas. Pero en el caso del color se observan los mejores resultados de las pruebas en un tiempo de 2 hr., considerándolo como el tiempo óptimo de la prueba.

**Los grupos sulfonados que de acuerdo a la literatura son solubles en medio alcalino se ven “sensibilizados” y promueven la formación de radicales OH.**

**USO DE  $TiO_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

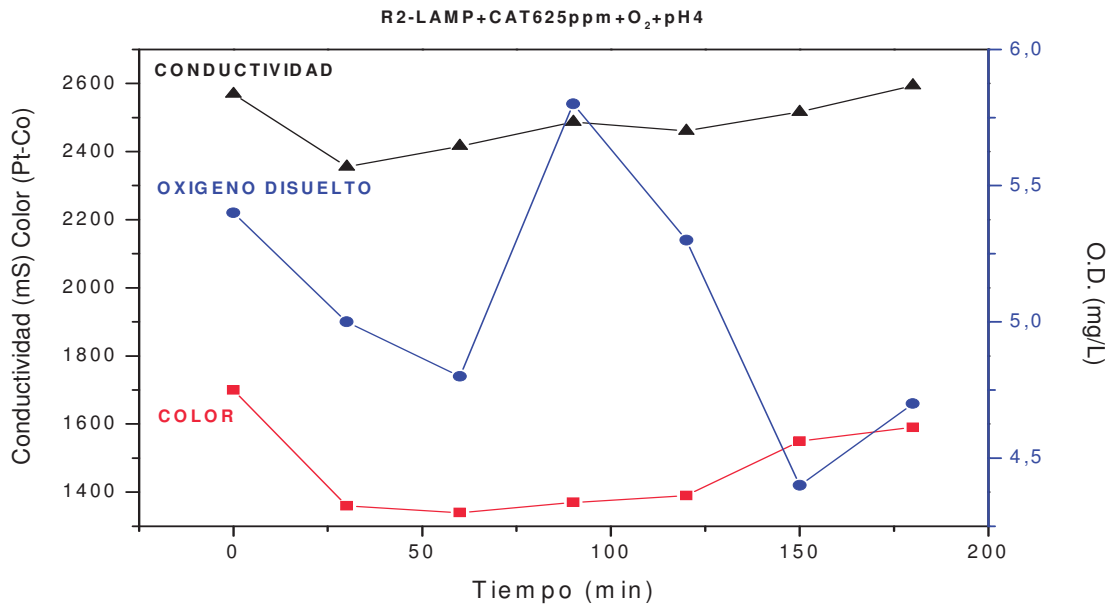


Figura 40. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de  $TiO_2$  (625 ppm) como catalizador +  $O_2$ .

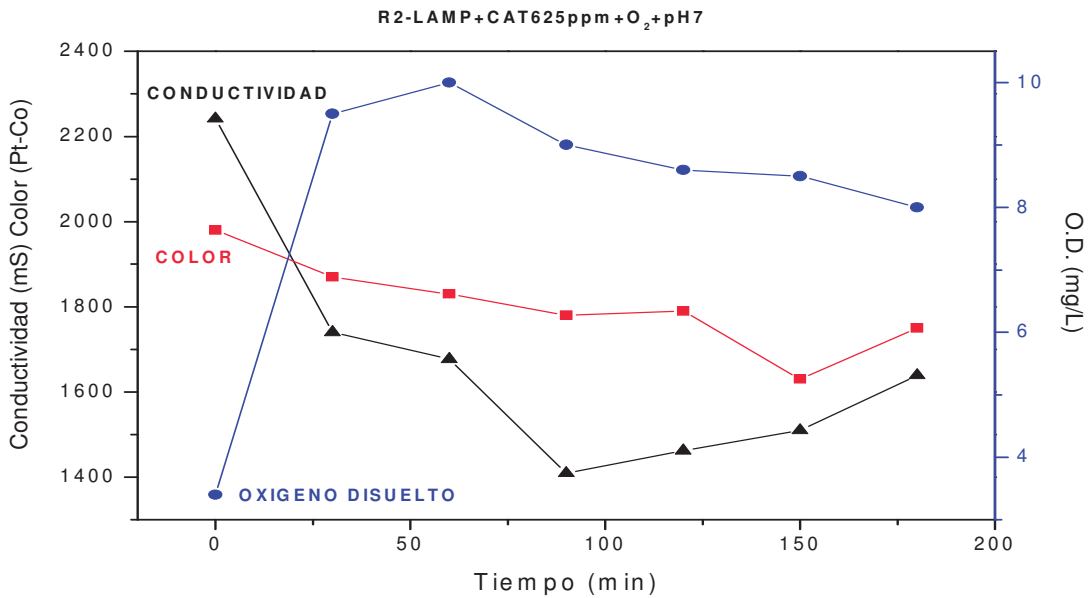


Figura 41. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de  $TiO_2$  (625 ppm) como catalizador +  $O_2$ .

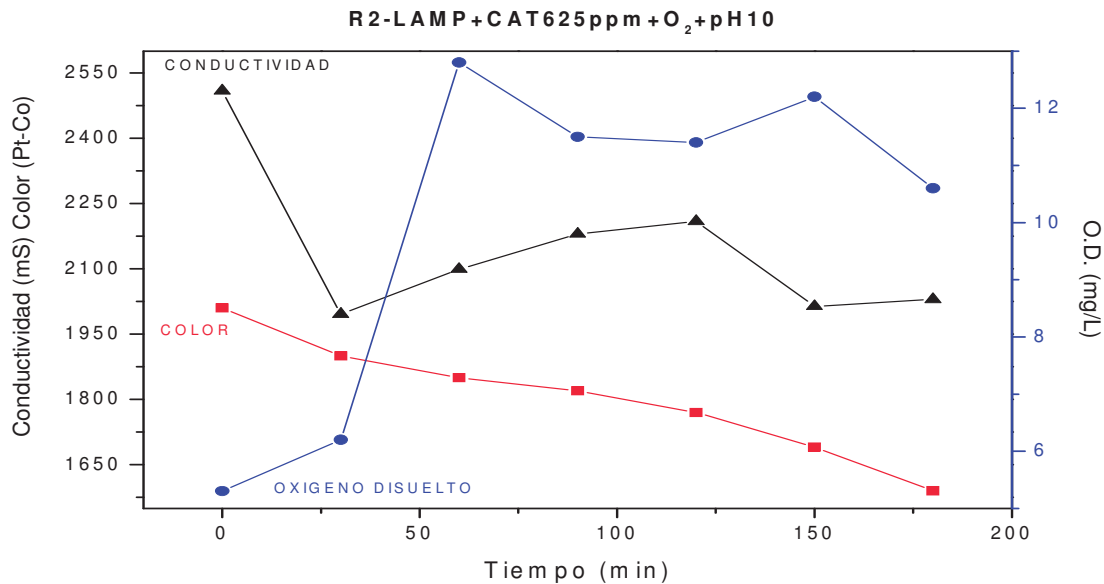


Figura 42. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  (625 ppm) como catalizador +  $\text{O}_2$ .

### 8.8. Efecto de la lámpara UV, pH, + $\text{TiO}_2$ como catalizador (150ppm y 625ppm), adición de $\text{O}_2$ . + diluciones del agua residual, Reactor 2.

En las siguientes figuras (43-48), muestran el efecto de las aguas residuales para; el reactor 2, lámpara de luz Uv, pH, adición de  $\text{TiO}_2$  (150ppm y 625ppm) +  $\text{O}_2$  + a diluciones del agua residual. Las graficas a dilución 1:1 presentan una significativa disminución del oxígeno disuelto, solo para la prueba de pH 10 con 625ppm de catalizador hay un aumento pero no es importante ya que después disminuye, puede ser debido a la falta de solubilidad del oxígeno, para el caso del color no presenta cambios de importancia, y por ultimo en la conductividad solo para pH 10 se ve una disminución que puede estar ayudando muy poco a la mineralización. Para las graficas de dilución 2:1, 3:1 y 4:1 en cuanto al color tampoco presenta cambios de importancia, en la conductividad solo a dilución 1:4 existe una disminución pero esto no se puede atribuir a la mineralización ya que se observa un aumento del color, y en cuanto al oxigeno disuelto se puede observar que para las diluciones 2:1 y 4:1 hay

un aumento en los primeros 60 a 90 min. quizá por la formación de compuestos químicos.

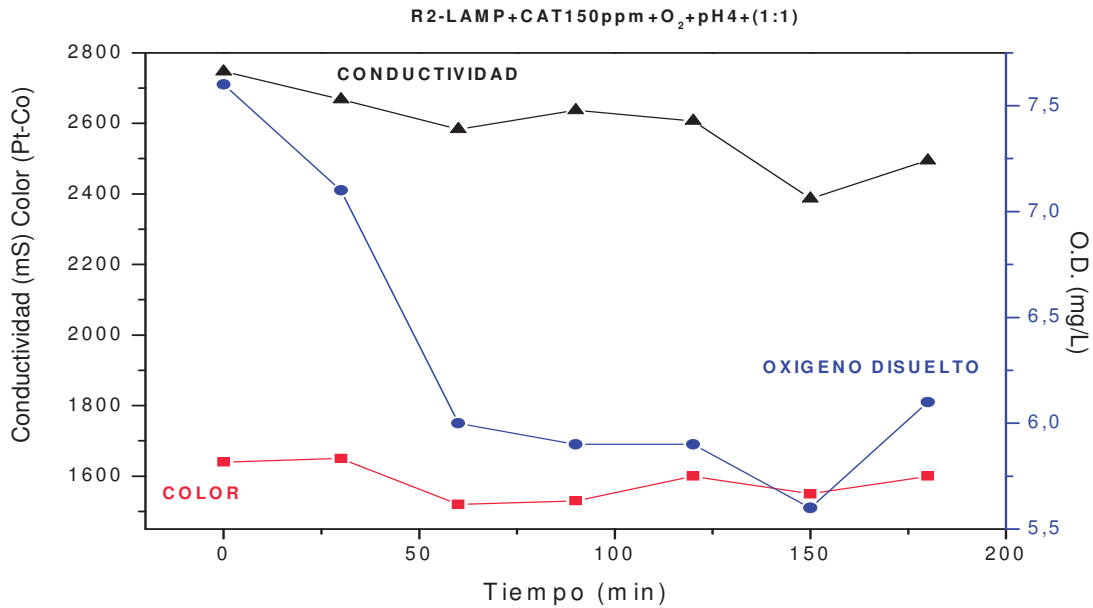


Figura 43. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

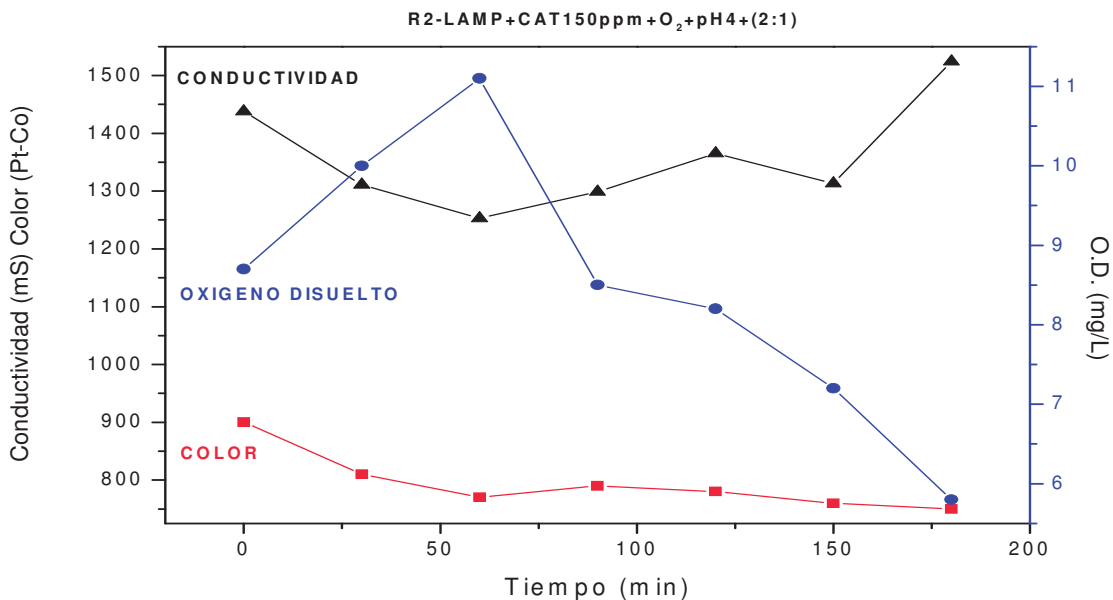


Figura 44. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 2:1 del agua residual.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

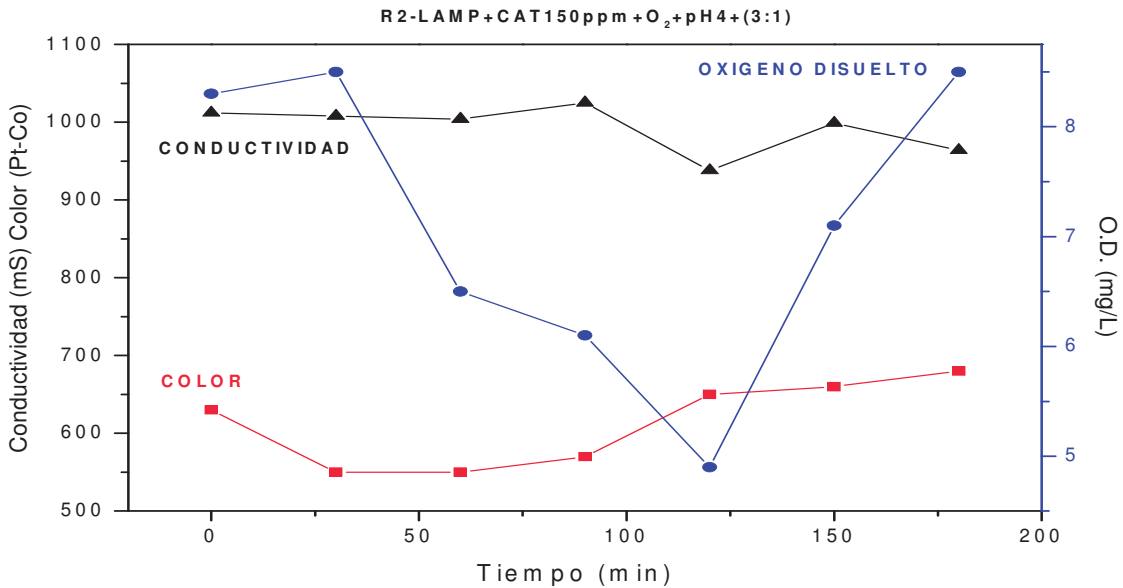


Figura 45. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.

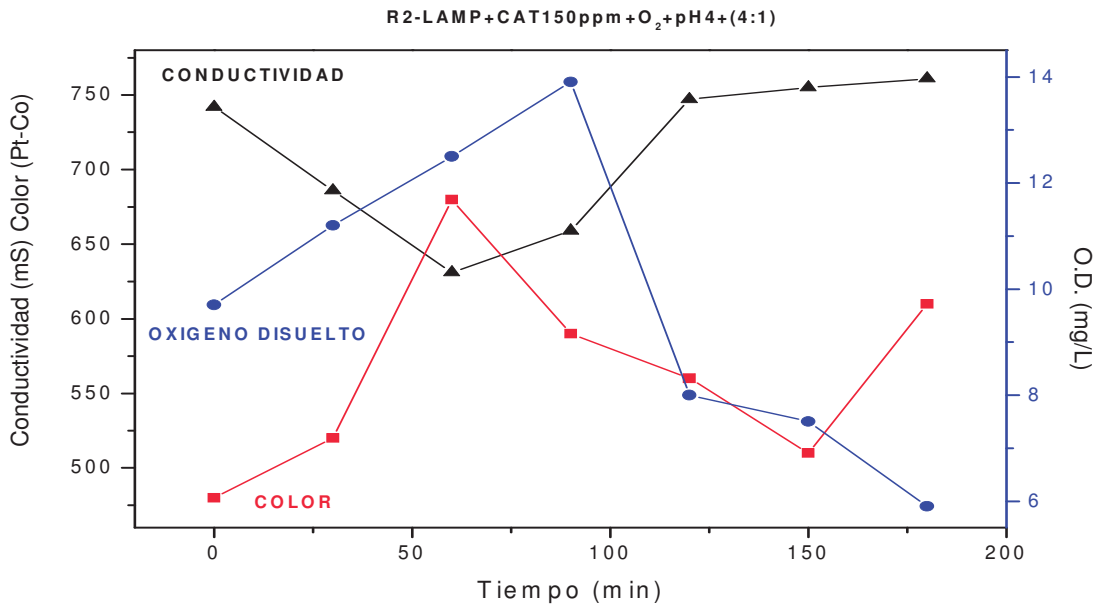


Figura 46. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 4:1 del agua residual.

**USO DE  $\text{TiO}_2$  EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

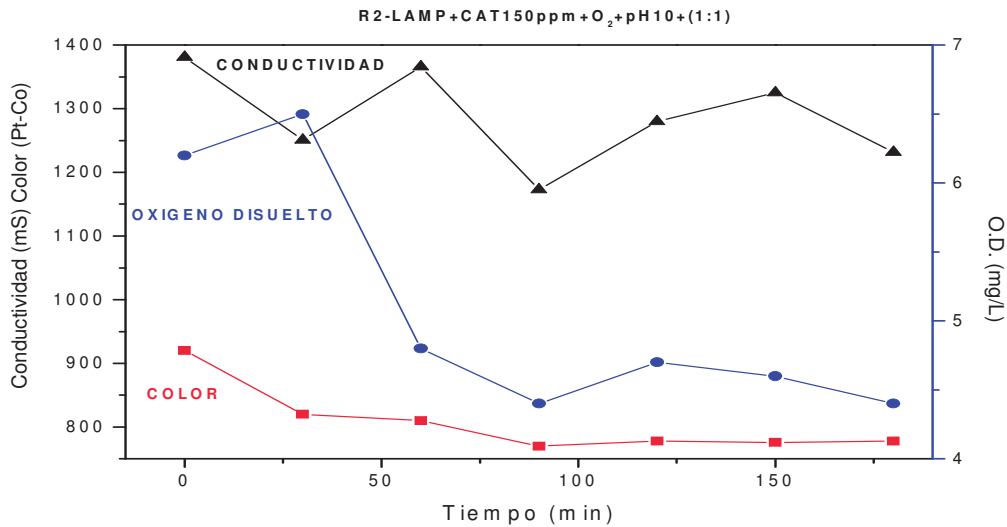


Figura 47. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  (150 ppm) como catalizador +  $\text{O}_2$  + dilución 1:1 del agua residual.

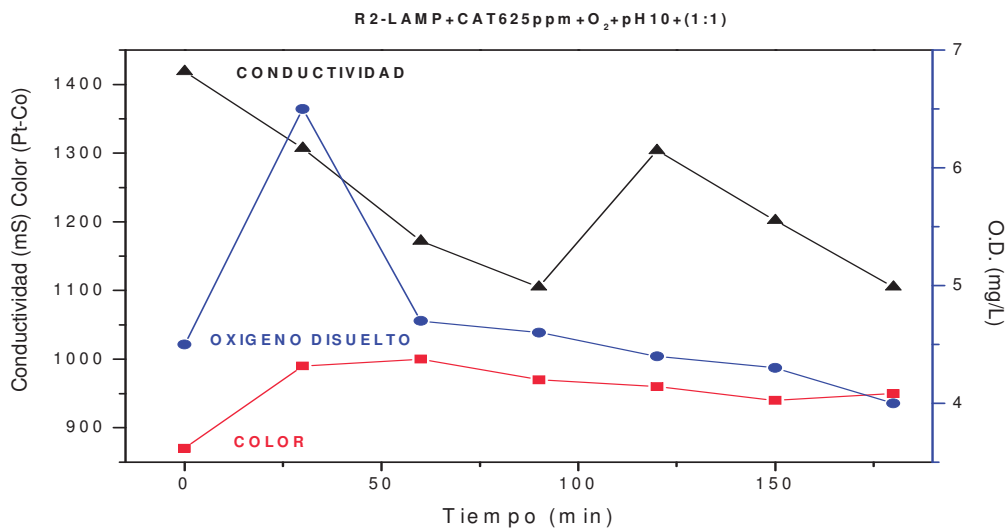


Figura 48. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de  $\text{TiO}_2$  (625 ppm) como catalizador +  $\text{O}_2$  + dilución 1:1 del agua residual.

De acuerdo a algunos autores [6-7] en las primeras etapas de oxidación se produce la mineralización del cloro, la hidroxilación de anillos aromáticos y finalmente la apertura de núcleos bencénicos, lo que genera compuestos



carbonílicos y carboxílicos. Lo cual se comprueba con los resultados obtenidos en el presente trabajo para tiempos de reacción de 1.30 horas. Las tablas de los resultados se muestran en el anexo 3.

## IX.- CONCLUSIONES.

- ✓ Desarrollar los conocimientos necesarios para la obtención de datos que promuevan las reacciones de oxidación con óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en suspensión.
- ✓ Se promovió la oxidación de los contaminantes de los efluentes líquidos de la industria papelera utilizando  $\text{TiO}_2$  en polvo, activando su superficie a través de una fuente de luz ultravioleta (UV).
- ✓ Construcción de un reactor a nivel laboratorio para realizar las pruebas.
- ✓ Se evaluó el efecto de la lámpara de luz UV por si sola con y sin adición de oxígeno sobre la remoción de color del agua residual de la industria papelera. Y la que mejores resultados da es para un pH de 4.
- ✓ Se evaluó el efecto de la lámpara de luz UV más el catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) con y sin más adición de oxígeno para la remoción de color del agua residual proveniente de la Industria de Celulosa y Papel. Reactor 1 a un pH de 4 y con adición de oxígeno presenta los mejores resultados.
- ✓ Se evaluó el efecto de la lámpara de luz UV más el catalizador con adición de oxígeno más adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la remoción de color observandose que los mejores resultados son para reactor 1 con un pH de 4.
- ✓ Las pruebas experimentales con el  $\text{TiO}_2$  en polvo para diferentes valores de pH, se consideran las condiciones óptimas; para el reactor 1 el pH de 4 y para el reactor 2 un pH de 10.
- ✓ Se pueden mejorar las características del agua tratada de descarga en el río grande de esta ciudad, considerando esta propuesta como alternativa que minimice daños ecológicos atribuibles a la contaminación de los efluentes

líquidos debido a los compuestos orgánicos e inorgánicos provenientes de los vertidos descontrolados.

- ✓ Podemos concluir, en general, que los procesos de oxidación avanzada, y en particular la fotocatalisis, remueven color de los efluentes de celulosa, aumentando en forma importante su biodegradabilidad, al quedar en un estado “activado” para reaccionar.
- ✓ Si bien en la literatura especializada no se encuentran evaluaciones económicas, se puede concluir que los sistemas fotocatalíticos son eficientes, por la elevada biodisponibilidad de moléculas recalcitrantes ya existentes.

### **9.1.- TRABAJOS FUTUROS.**

- Adicionar sensibilizadores de la fotoactivación para ayudar a promover la reacción de oxidación.
- Separar y monitorear las corrientes (ácida, alcalina, etc) del agua residual de la industria de celulosa y papel para su estudio.
- Trabajar con algunas mezclas en función de los costos, adicionando un poco de ozono.

## X.- REFERENCIAS.

- [1]. A.H. Neilson, AS. Allard, PA. Hynning, M. Remberger y T. Viktor, Tappi. J., 73, 239 (1990).
- [2]. K.R. Solomon, Pure & Appl. Chem., 68, 1721 (1996).
- [3]. M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán y H.D. Mansilla, Chemosphere, 39, 1679 (1999).
- [4]. K. Kobayakawa, Y. Sato, S. Nakamura y A. Fujishima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3433 (1989).
- [5]. H. Ohnishi, M. Matsumura, H. Tsubomura y M. Iwasaki, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 719 (1989).
- [6]. M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán y H.D. Mansilla, Chemosphere, 41, 1193 (2000).
- [7]. M.C. Yeber, J. Freer, M. Martínez y H.D. Mansilla, Chemosphere, 41, 1257 (2000).
- [8]. M. Pérez, F. Torrades, J.A. Garcia-Hortal, X. Domènech y J. Peral, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 109, 281 (1997).
- [9]. M. Pérez, F. Torrades, J. Peral, C. Lizama, C. Bravo, S. Casas, J. Freer y H.D. Mansilla, Appl. Catal. B., 32, 89 (2001).
- [10]. N. Durán, M. Dezotti y J. Rodríguez, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 62, 269 (1991).
- [11]. C. Sattler, L. de Oliveira, M. Tzschirner, A.E.H. Machado. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. Energy. (2004) 835-843.
- [12]. H.D. Mansilla, J. Villaseñor, G. Maturana, J. Baeza, J. Freer y N. Durán, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 78, 267 (1994).
- [13]. Ciencia y Técnica UNL. Prensa Institucional UNL. <http://ultra31.unl.edu.ar/>
- [14]. Adler, E.; Ellmer, L.; "Coniferyl aldehyde groups in wood and in isolated lignin preparations". Acta Chemica Scandinavica, 1948.

- [15]. Adler, E.; Hernestam, S.; Wallden, I.; "Estimation of Phenolic Hydroxyl Groups in Lignin". Papperstidn, 1948.
- [16]. Adler, E.; "Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures". Wood Science Technology, 1977
- [17]. Ahvazi, B.C.; Argyropoulos, D.S.; "Thermodynamic Parameters governing the stereoselective Degradation of Arylglycerol-â-aryl Ether Bond in milled Wood Lignin under Kraft Pulping conditions". Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1997.
- [18]. Chen, C.L.; "Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups". En: Methods in lignin chemistry. Lin, S.Y.; Dence, C.W. (editors). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [19]. Ekman, K.H.; Lindberg, J.J.; "Origin of the infrared bands in the 1720 cm<sup>-1</sup> region in Lignins". Paperi ja Puu, 1960.
- [20]. Forss, K.; Fremer, K.E.; Stenlund, B.; "Spruce lignin and its reactions in sulfite cooking. Y. The structure of lignin". Paperi ja Puu, 1966.
- [21]. García H.F.; Martín J.F.; Rodríguez J.J.J.; "Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química". Ingeniería Química, Octubre 1984.
- [22]. González, C.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J.; "Nuevas alternativas para la utilización de lignina". Ingeniería Química, Septiembre 1989.
- [23]. Harkin, J.M.; "Methods of Attacking the Problems of Lignin Structure". En: "Advances in photochemistry", Noyes, W.A. (editor), 1966.
- [24]. Lai, Y.Z.; Sarkanen, K.V.; "Structural Variation in Dehydrogenation Polymers of Coniferyl Alcohol". Cellulose Chemistry and Technology, 1971.
- [25]. Lin, S.Y.; Lin, I.S.; "Lignin". Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Fifth, completely revised edition. Editorial VCH, 1990.
- [26]. Northey, R.A.; "Low-cost uses of lignin". En: Materials and chemicals from biomass. American Chemical Society, Symposium Series nº 476, 1992.
- [27]. Viraraghan y Pokhrel, "Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review" (2004),
- [28]. G. Thompson, J. Swain, M. Kay, C.F. Forster. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. Bioresource Technology. (2000) 275-286.

- [29]. A. Cortés, “Eliminación de color de una agua residual por medio de la adición de una arcilla y usando Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como coagulante”, Tesis de maestría, (2000).
- [30]. Peiró Muñoz Ana M. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves [Tesis Doctoral, Unitat de Química Física], WA: Universitat Autònoma de Barcelona. Enero de 2003.
- [31]. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia Y Tecnología Para El Desarrollo. Corporación Iberoamericana, 2003.
- [32]. Alberici Rosana M, Jardim Wilson F. Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorinated Phenols using Ag-TiO<sub>2</sub> in a Slurry Reactor. Wat. Res. Vol 28 N. 8, 1845-1849, 1993.
- [33]. N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and acetate Fiber Dyeing Effluent. Accepted 20 October 2003.
- [34]. Richard S. Horng. pH Indications in Aqueous Organic Photodescompositions With Carbonyl and Hydroxyl Groups. Accepted 27 October 2003.
- [35]. I. Akmehmet Balcioglu, I. Aíslan. Application of Photocatalytic Oxidation Treatment to Pretreated and Raw Effluents From the Kraft Bleaching Process and Textile Industry. Accepted 14 May 1998.
- [36]. Ksibi Mohamed, Zemzemia Asma, Boukchina Rachid. Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols Over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159, 61-70, 2003.
- [37]. Salaces M., Serrano B, Lasa H.I. de. Photocatalytic Conversión of Phenolic Compounds in Slurry Reactors. Chemical Engineering Science 59, 3-15, 2004.
- [38]. Leyva E., Moctezuma E., Ruíz M.G., Torres-Martínez L. Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by BaO-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Catalysts. Catalysis Today 40, 367-376, 1998.

[39]. H. Scott Fogler. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera edición.

## ANEXO 1.

### NOM- 001- SEMARNAT-1996

NORMA OFICIAL MEXICANA, QUE ESTABLECE LOS LIMITES MAXIMOS PERSIMIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES.

	Vertidos a causas cuyo uso posterior es:			
	Riego Agrícola		Abasto Público	
Parámetro	Promedio Mensual	Promedio Diario	Promedio Mensual	Promedio Diario
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
Temperatura (°C)	N.A.	N.A.	40	40
Conductividad (micro-mhos/cm)	-	-	2000	2000
Color (unidades Pt-Co)	-	-	2000	2000
Grasas y Aceites (mg/l)	15	25	15	25
Materia Flotante	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	1	2	1	2
Sólidos Suspendidos Totales (mg/l)	150	200	75	125
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	150	200	75	150
Nitrógeno Total K (mg/l)	40	60	40	60
Fósforo Total (mg/l)	20	30	20	30
Arsénico (mg/l)	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio (mg/l)	0.2	0.4	0.1	0.2
Cianuros (mg/l)	1.0	3.0	1.0	2.0
Cobre (mg/l)	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo (mg/l)	1.0	1.5	0.5	1.0

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Mercurio (mg/l)	0.01	0.02	0.005	0.01
Níquel (mg/l)	2.0	4.0	2.0	4.0
Plomo (mg/l)	0.5	1.0	0.2	0.4
Zinc (mg/l)	10	20	10	20
(1) Instantáneo, (2) Muestra simple promedio ponderado				
(3) Ausente según el método de prueba NMX-AA-006				
(4) NMP (Número más probable), (5) micro-mhos/cm				
P.D.= Promedio Diario; P.M.= Promedio Mensual; N.A. = No es aplicable				

Norma NOM-001-1996 y Condiciones Particulares de Descarga (CPD) para la Industria de celulosa y papel.



## ANEXO 2.

### EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS.

A continuación se describe el equipo, material, y reactivos utilizados durante la investigación.

- Espectrofotómetro Hach DR/4000u.
- Multiparamétrico de marca Hanna HI 991300.
- Medidor de Oxígeno Disuelto Dissolved Oxygen Hach sension6.
- Parrilla de Agitación.
- Centrifuga.
- Balanza Analítica.
- Reactor 1.
- Reactor 2.
- Vasos de precipitado de 1L.
- Pipetas graduadas de 1ml., 5ml. y 10ml.
- Matraz aforados de 100ml., 250ml.
- Tubos para centrifuga de 14 ml.
- Agitador magnético.
- Espatula.
- Picetas de 250ml.
- Perillas.
- TiO<sub>2</sub>
- NaOH 1 Normal.
- HCl 1 Normal.

## ANEXO 3.

### REACTOR 1.

Tabla 1.1. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 4.0

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°C)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	17,4	4,02	2764	7,6	2400
10	17,9	4,03	2770	6,5	2360
20	18,4	4,03	2776	6	2330
30	19	4,02	2777	5,9	2370
60	20,7	4,01	2765	5,7	2340
90	22,3	3,99	2737	5,6	2340
120	23,6	3,99	2745	5,5	2350
150	24,8	4	2818	5,4	2400
180	25,8	4,03	2825	5,4	2390
210	26,7	4,06	2834	5,4	2380
240	27,5	4,1	2835	5,4	2390
270	28,3	4,13	2847	5,4	2390
300	29	4,18	2852	5,4	2370

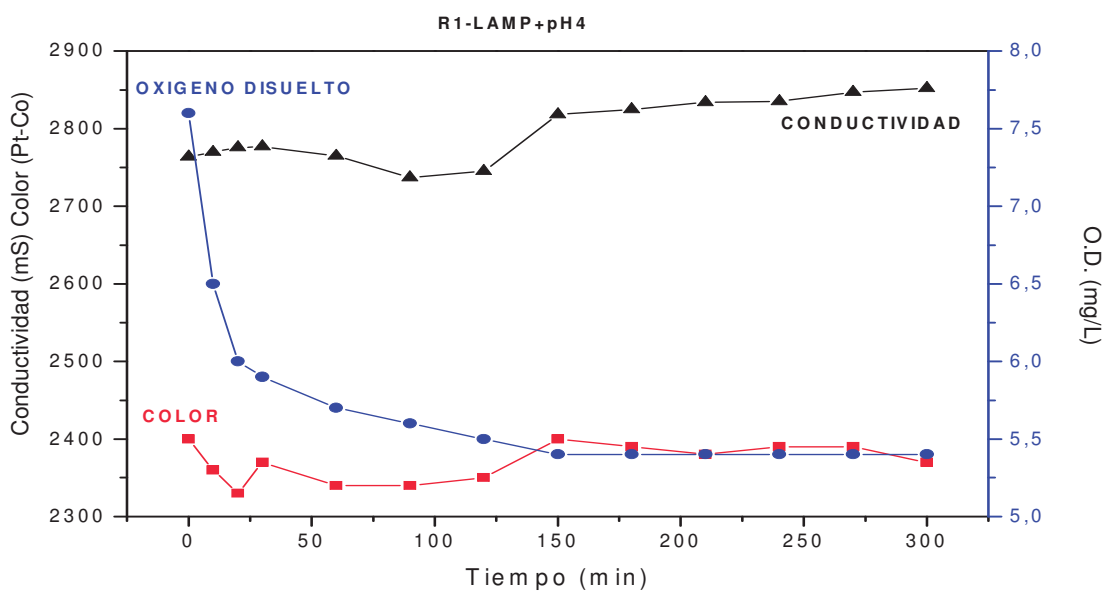


Figura 1.1. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 4.0

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.2. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 7.0

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	18,9	7	2379	7,4	2690
30	21	7,05	2381	6,1	2690
60	22,6	7,16	2385	5,4	2720
90	24,5	7,25	2389	4,9	2700
120	25,6	7,36	2373	4,7	2740
150	26,9	7,44	2375	4,5	2750
180	28,1	7,52	2378	4,3	2730
210	28,9	7,59	2380	4,2	2760
240	29,5	7,66	2378	4,1	2760
270	30	7,73	2381	4,1	2760
300	30,3	7,79	2377	4,1	2760

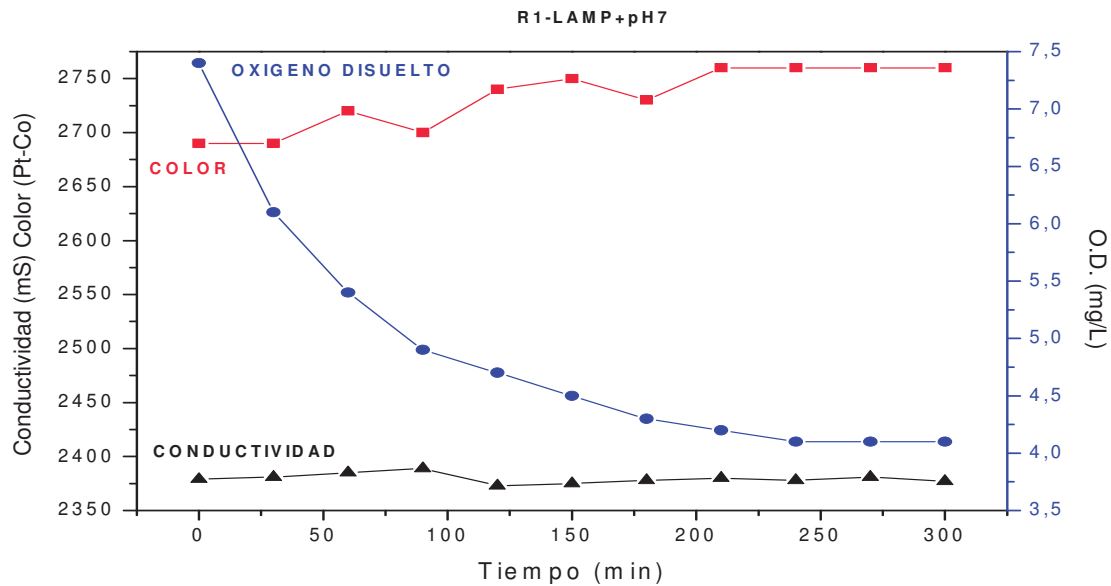


Figura 1.2. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 7.0

Tabla 1.3. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 10.0

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	17,7	10,01	2526	8,1	2950
15	18,3	9,99	2511	7,8	2980
30	19,2	9,94	2501	7,5	3000
60	20,9	9,86	2490	7	3000
90	22,5	9,83	2478	6,6	3010
120	23,9	9,8	2460	6,2	3010
150	25	9,77	2439	5,9	3030
180	26,2	9,75	2402	5,5	3090
210	27,1	9,74	2366	5,3	3090
240	28,1	9,71	2330	5,1	3030
270	28,8	9,7	2291	4,9	3010
300	29,7	9,67	2239	4,7	3050

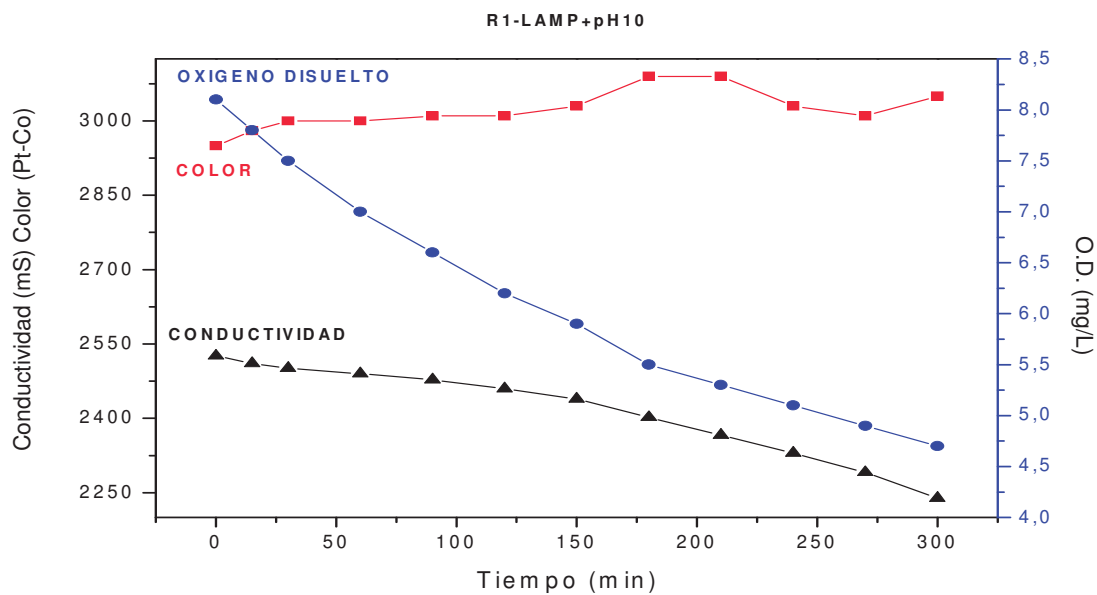


Figura 1.3. Reactor 1, Lámpara UV con un pH 10.0

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.4. Reactor 1, Lámpara UV con un pH alrededor de 7.0 (descarga de la planta).

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°c)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	19	7,22	2412	7,9	2720
15	20,2	7,38	2440	7,4	2750
30	21,4	7,4	2446	7	2720
60	23,9	7,47	2450	6,4	2700
90	25,5	7,53	2458	6,1	2710
120	27	7,61	2461	5,7	2750
150	28,2	7,68	2468	5,5	2720
180	29	7,74	2466	5,4	2760
210	29,6	7,79	2472	5,3	2800
240	29,9	7,83	2469	5,2	2750
270	30,1	7,88	2460	5,2	2760
300	30,4	7,92	2457	5,2	2750

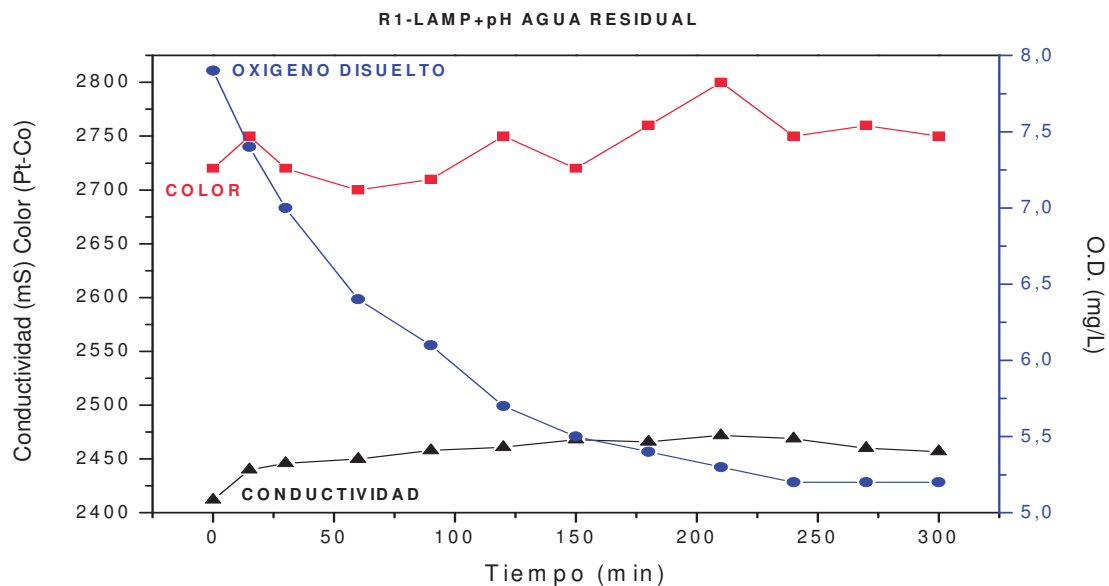


Figura 1.4. Reactor 1, Lámpara UV con un pH alrededor de 7.0 (descarga de la planta).

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.5. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	17,3	4,03	2907	5,7	2350
30	18,6	3,87	2850	5,1	2350
60	20,2	4,04	2726	4,9	2360
90	21,6	4,06	2857	4,6	2350
120	22,7	4,05	2768	4,5	2370
150	23,6	4,05	2594	4,3	2360
180	24,5	4,05	2726	4,3	2350
210	25,5	4,05	2735	4,1	2350
240	26,5	4,06	2722	4	2370
270	27	4,06	2594	3,9	2350
300	27,5	4,06	2474	3,8	2360

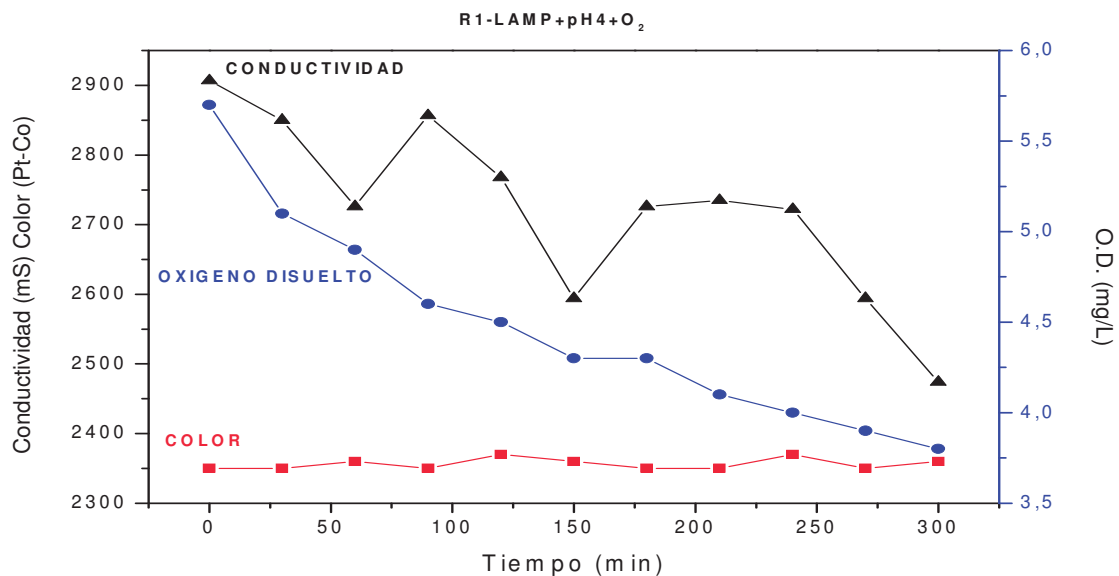


Figura 1.5. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.6. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	17,5	7,3	2476	5,6	2900
30	19,4	7,3	2411	5,1	2890
60	20,8	7	2379	4,5	2910
90	22,2	6,9	2397	4,4	2900
120	23,4	6,89	2476	4,3	2880
150	24,1	6,92	2298	4,3	2980
180	24,9	6,84	2443	4,2	2900
210	25,6	7,03	2453	4,2	2900
240	26,5	7,01	2478	4,1	2890
270	27	6,98	2426	4,1	2900
300	27,4	6,95	2519	4,1	2880

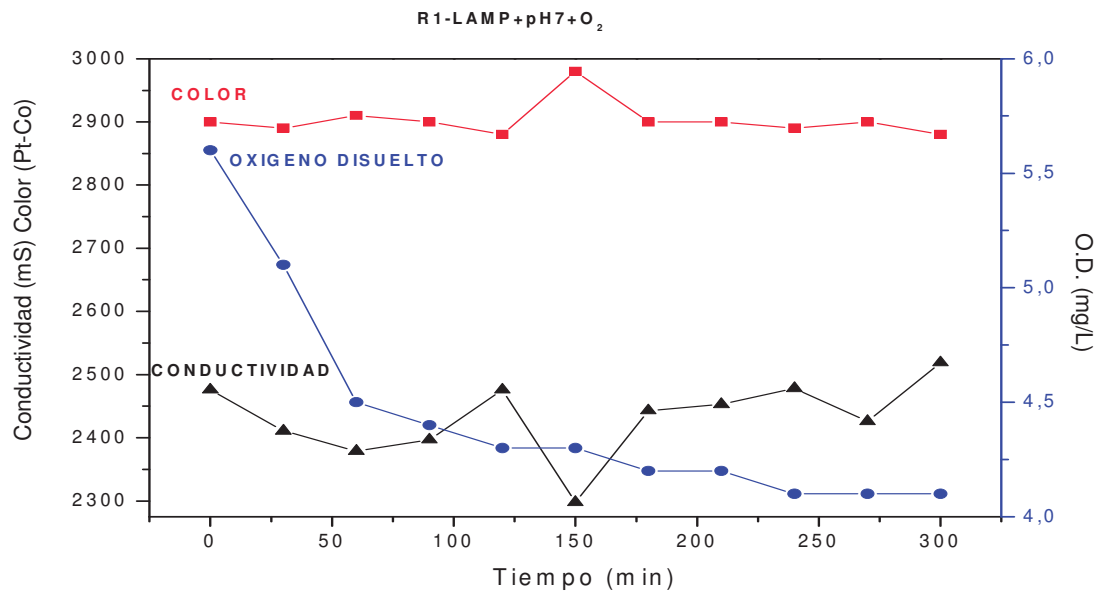


Figura 1.6. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.7. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	20,3	10,02	2809	5,7	3200
30	22,2	9,98	2749	5,5	3320
60	23,8	9,92	2525	5,4	3420
90	25,2	9,94	2518	5,2	3360
120	26,4	10,03	2661	5,1	3480
150	27,3	9,95	2751	5	3430
180	27,9	9,98	2776	5	3400
210	28,5	9,97	2828	5	3200
240	28,8	9,98	2731	5	3250
270	29	9,92	2645	5	3120
300	29,1	10,04	2760	5	3250

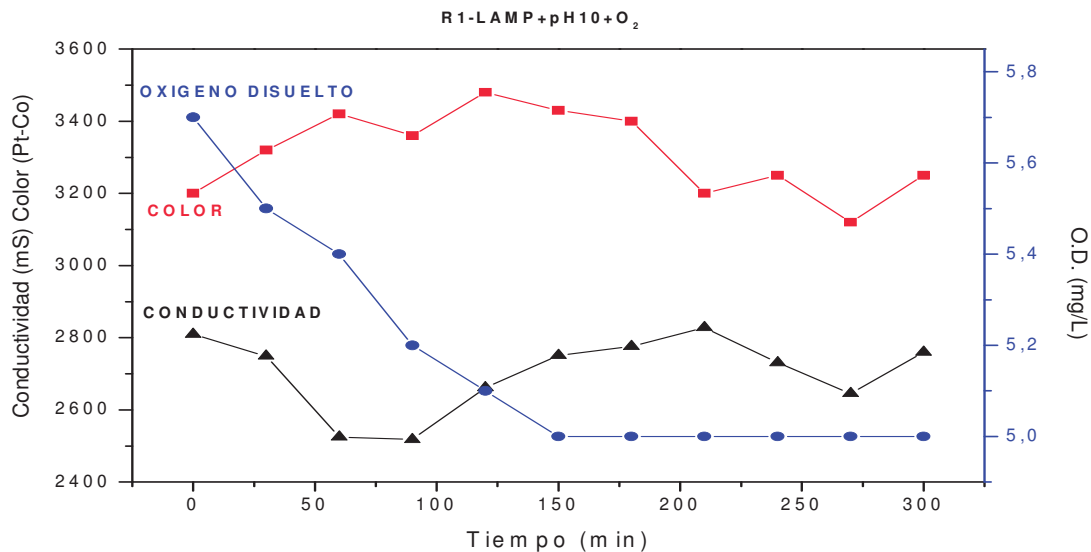


Figura 1.7. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de O<sub>2</sub>.



**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.8. Reactor 1, Lámpara UV, pH alrededor de 7.0 + O<sub>2</sub> (descarga de la planta).

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	17,6	7,39	2475	6,1	3040
30	19,8	8,5	2322	5,4	3050
60	21,4	8,69	1901	5	3050
90	22,6	8,77	2140	4,7	3050
120	23,9	8,81	2214	4,5	3040
150	24,8	8,83	2231	4,4	3050
180	25,7	8,86	2027	4,3	3050
210	26,5	8,87	2154	4,2	3050
240	27,1	8,88	1854	4,2	3050
270	27,6	8,9	2133	4,1	3050
300	28,2	8,91	2149	4,1	3050

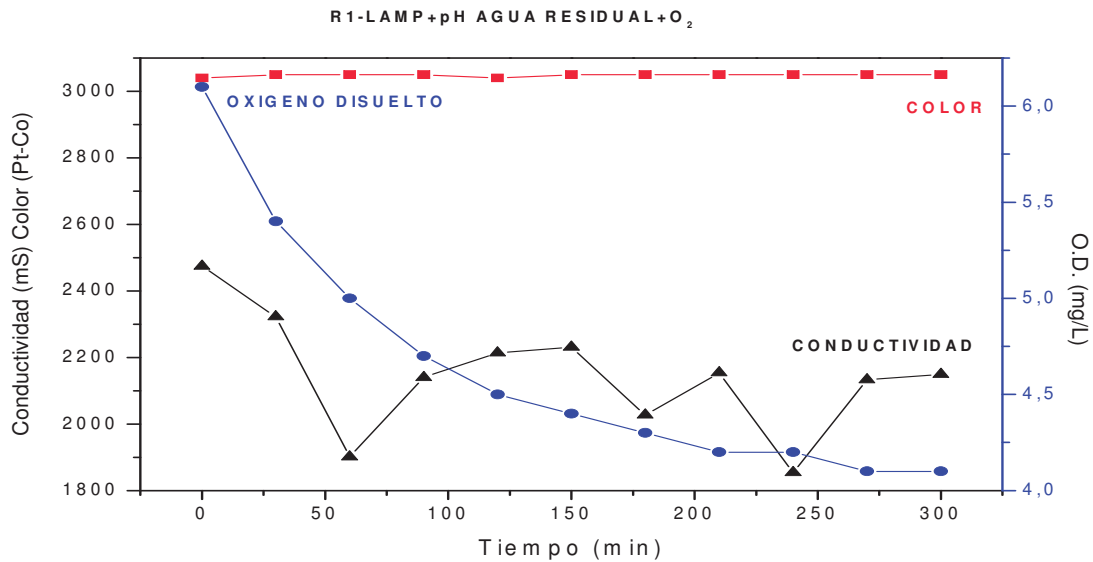


Figura 1.8. Reactor 1, Lámpara UV, pH alrededor de 7.0 + O<sub>2</sub> (descarga de la planta).

Tabla 1.9. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	19,8	4,02	2024	2,7	1850
30	22,3	4,11	2061	3,1	1680
60	24,4	4,19	2097	3,5	1660
90	26,3	4,27	2127	3,7	1680
120	27,8	4,38	2159	3,9	1720
150	29	4,47	2167	3,6	1720
180	30,1	4,57	2209	4,1	1690
210	31	4,66	2213	4,1	1650
240	31,7	4,73	2228	4	1680
270	32,1	4,81	2236	4	1650
300	32,2	4,84	2243	4	1710

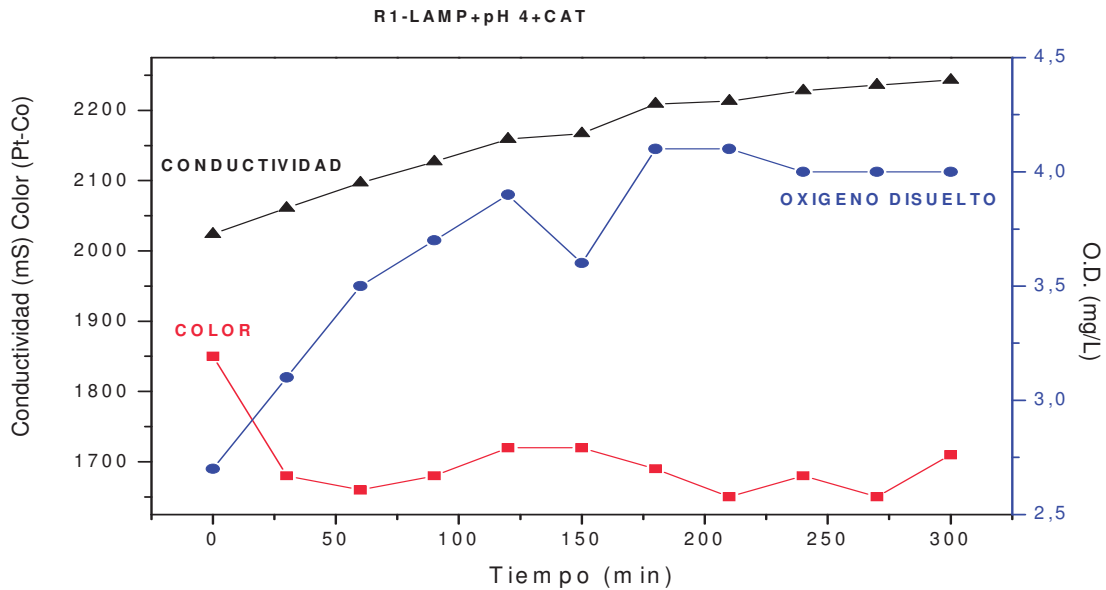


Figura 1.9. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.10. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°C)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	19,6	7	2010	8,5	1950
30	21,9	7,07	2015	8,3	1930
60	24,1	7,15	2023	7,5	1860
90	25,9	7,21	2034	7,7	1780
120	27,5	7,3	2036	7	1790
150	28,8	7,39	2041	6,4	1840
180	29,7	7,46	2046	6,1	1850
210	30,6	7,54	2045	6	1860
240	31,2	7,61	2050	5,9	1870
270	31,6	7,7	2050	6	1880
300	32	7,75	2047	6	1890

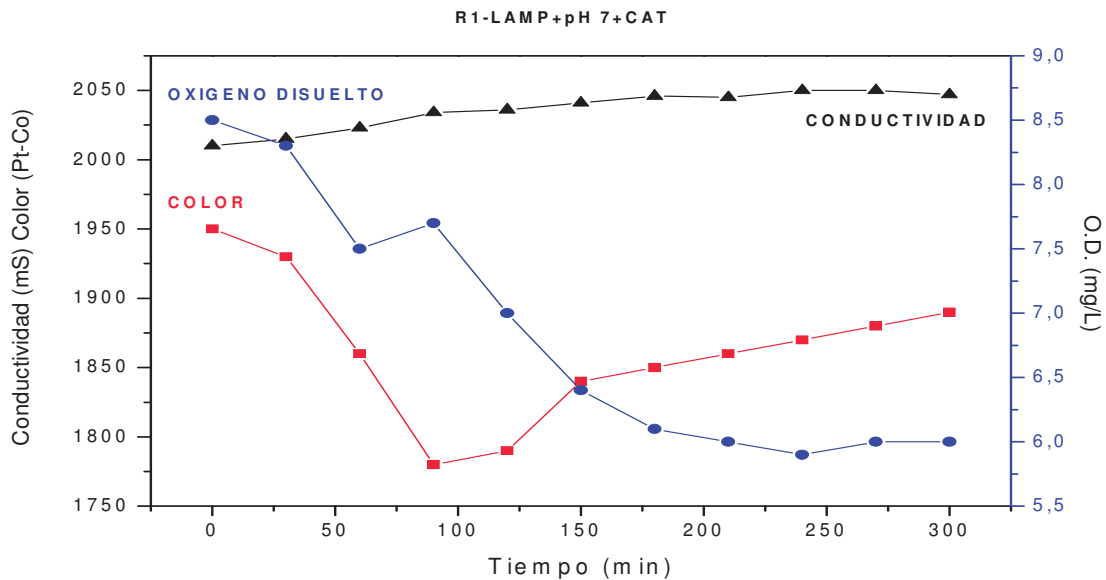


Figura 1.10. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.11. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	20,5	10,03	2500	4,7	2030
30	22,1	9,94	2507	4,7	1830
60	23,9	9,97	2512	4,6	1780
90	25,3	9,93	2522	4,6	1790
120	26,5	9,94	2523	3,8	1850
150	27,6	9,88	2530	3,5	1850
180	28,5	9,87	2534	3,5	1880
210	29,3	9,85	2541	3,5	1890
240	30,1	9,82	2542	3,5	1890
270	31	9,81	2542	3,5	1920
300	31,5	9,79	2544	3,5	1920

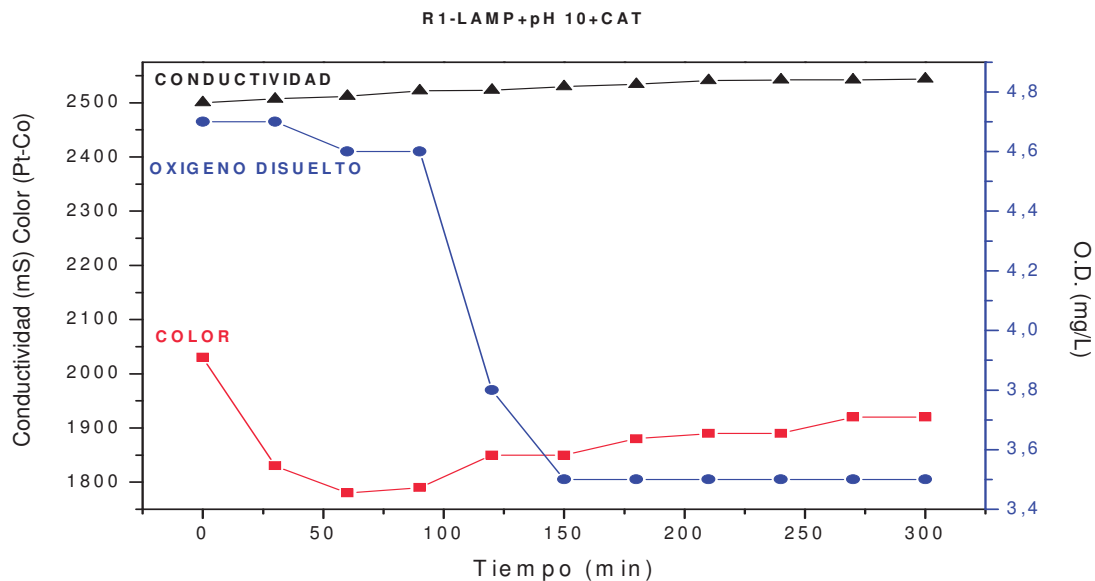


Figura 1.11. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.12. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	21,2	4,03	2629	4,4	1720
30	23	4,27	2434	6,1	1410
60	24,6	4,28	2451	5,9	1380
90	25,8	4,31	2415	5	1380
120	27	4,32	2448	4,8	1370
150	27,9	4,34	2449	4,7	1350
180	28,6	4,35	2448	4,5	1360
210	29,2	4,35	2432	4,6	1420
240	29,5	4,35	2398	4,5	1420
270	30	4,36	2331	4,4	1410
300	30,3	4,35	2366	4,4	1420

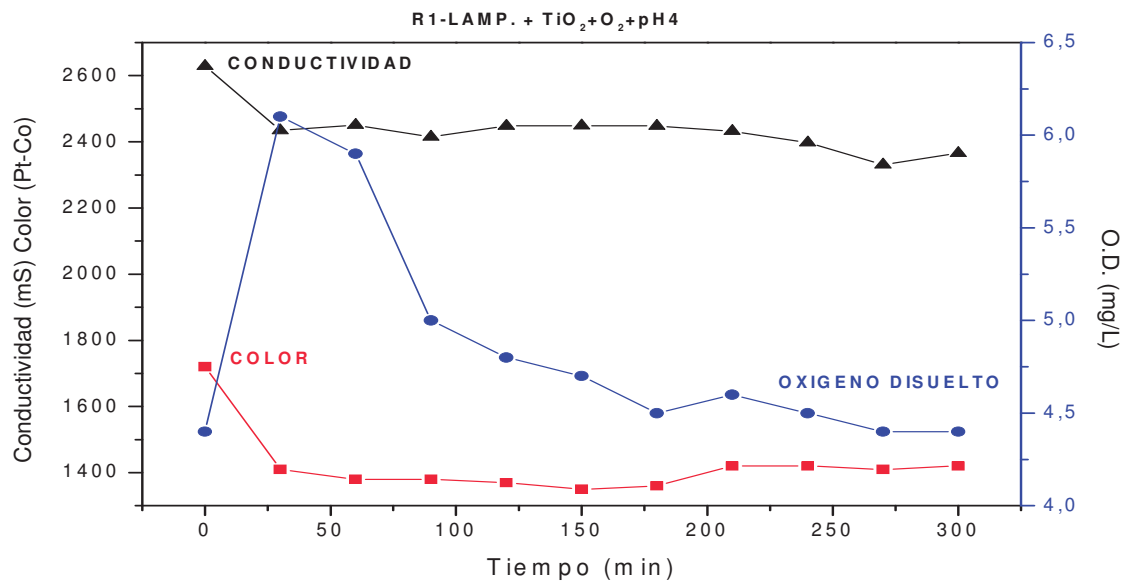


Figura 1.12. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.13. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	22	7	2286	4,9	1860
30	23,3	8,66	2133	6,1	1710
60	25,2	8,85	2093	5,7	1740
90	26,6	8,92	2052	5,2	1750
120	27,5	8,95	2056	5	1750
150	28,5	8,97	2059	4,9	1740
180	29,3	8,99	2069	5	1740
210	30,1	8,99	2068	4,6	1750
240	30,7	9	2065	4,4	1720
270	30,9	9	1995	4,3	1800
300	31,4	9	2006	4,1	1750

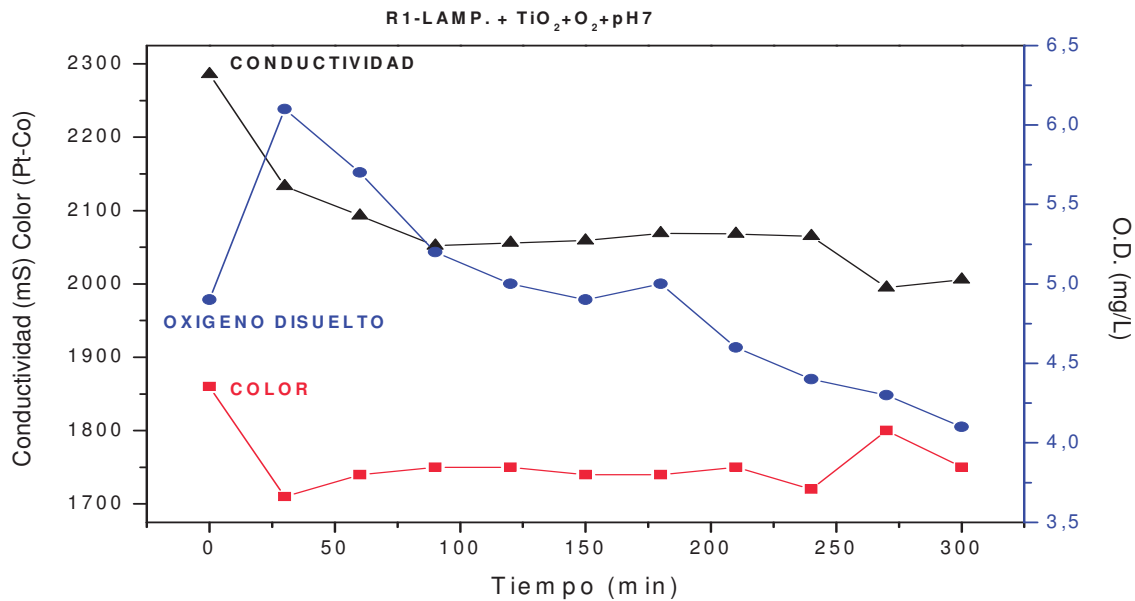


Figura 1.13. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.14. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	22,4	10	2470	5,5	2070
30	23,7	9,78	2455	6,4	1870
60	25,3	9,75	2430	6	1840
90	26,8	9,64	2430	5,7	1910
120	27,8	9,53	2406	6,2	1890
150	28,9	9,49	2394	4,8	1910
180	29,4	9,42	2403	4,7	1900
210	30,3	9,34	2399	4,9	1860
240	30,9	9,3	2360	5	1980
270	31	9,28	2387	4,9	1870
300	31,4	9,25	2372	5	1890

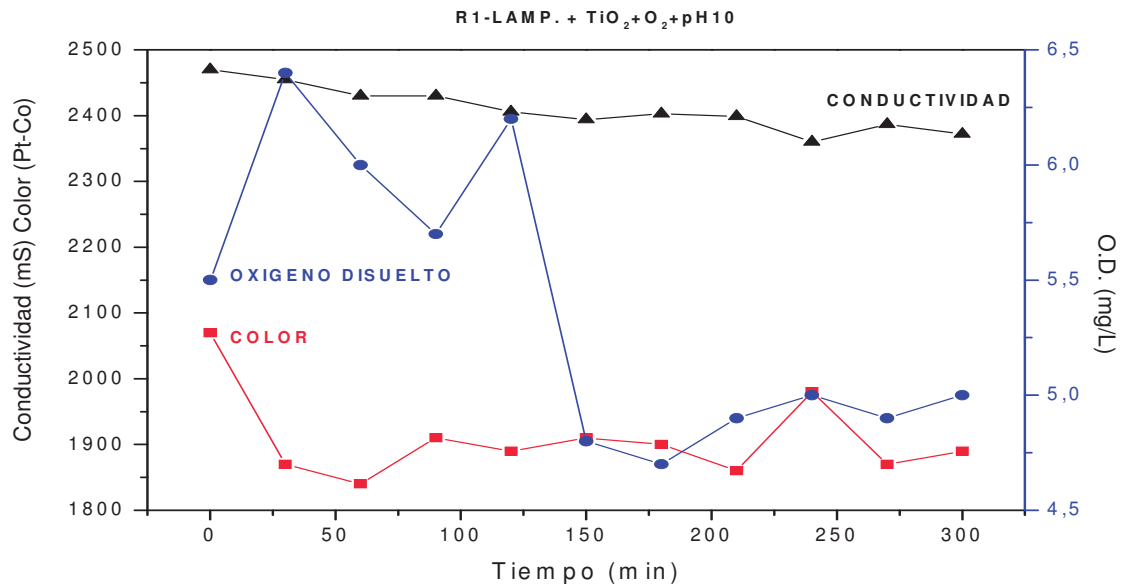


Figura 1.14. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.15. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°c)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	22,7	4	2545	3,7	1670
30	23,7	4,48	2525	5,2	1520
60	25,2	4,55	2446	5,2	1500
90	26,4	4,6	2511	5,3	1490
120	27,5	4,64	2512	5,2	1490
150	28,2	4,7	2509	5,2	1530
180	29	4,74	2518	5,1	1460
210	29,6	4,76	2522	4,9	1460
240	29,9	4,77	2511	5,3	1460
270	30,6	4,79	2469	4,9	1450
300	32	4,82	2423	5	1460

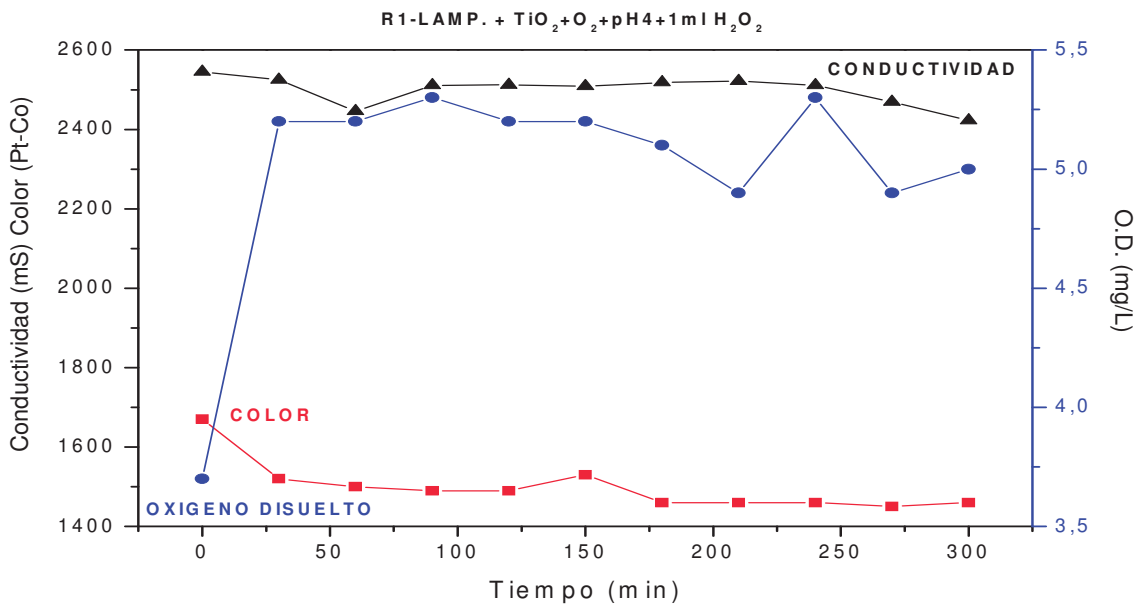


Figura 1.15. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.16. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°c)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	23,5	7	2265	3,6	1720
30	24,2	8,58	2193	5,5	1750
60	26	8,81	2183	5,5	1760
90	27,1	8,86	2180	5,6	1690
120	27,9	8,9	2133	5,5	1690
150	28,9	8,95	2128	5,2	1730
180	29,3	8,96	2162	5,3	1740
210	30	8,98	2113	4,9	1720
240	30,4	9	2125	4,3	1730
270	30,6	9	2119	4,5	1690
300	31	9,07	2130	4,4	1710

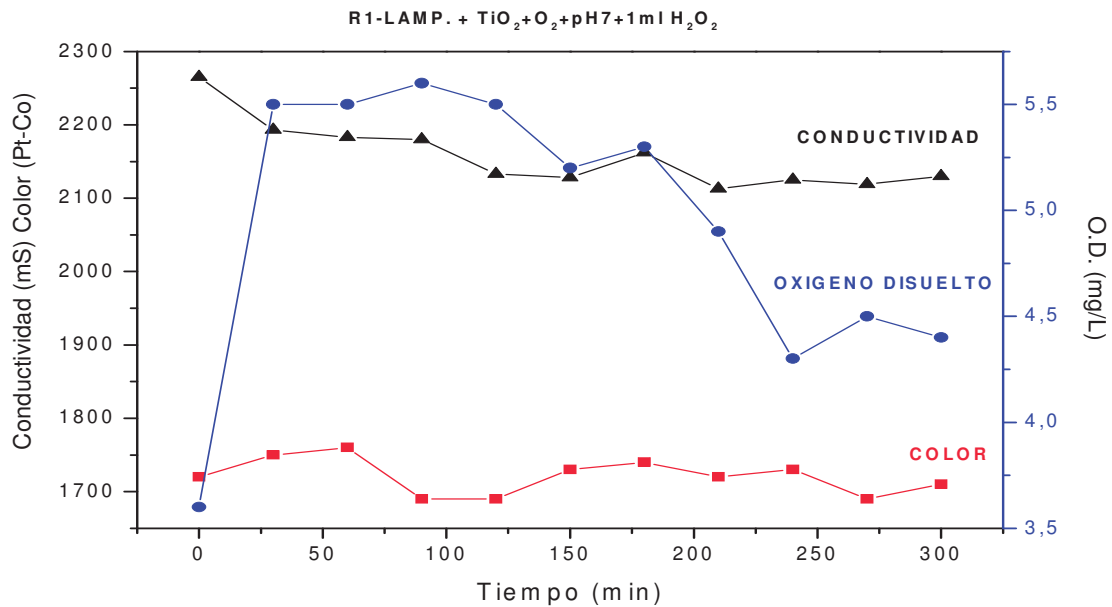


Figura 1.16. Reactor 1, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.17. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	19,8	10,02	2579	6	1980
30	20,8	9,89	2531	7,5	1860
60	22,5	9,88	2540	4	1830
90	23,6	9,78	2530	3,3	1810
120	24,5	9,65	2505	3,7	1800
150	25,3	9,62	2537	4	1830
180	26,3	9,52	2437	3,4	1800
210	26,6	9,48	2493	3,9	1810
240	27	9,42	2512	4,1	1800
270	27,8	9,39	2499	4	1820
300	28,4	9,34	2518	4,1	1810

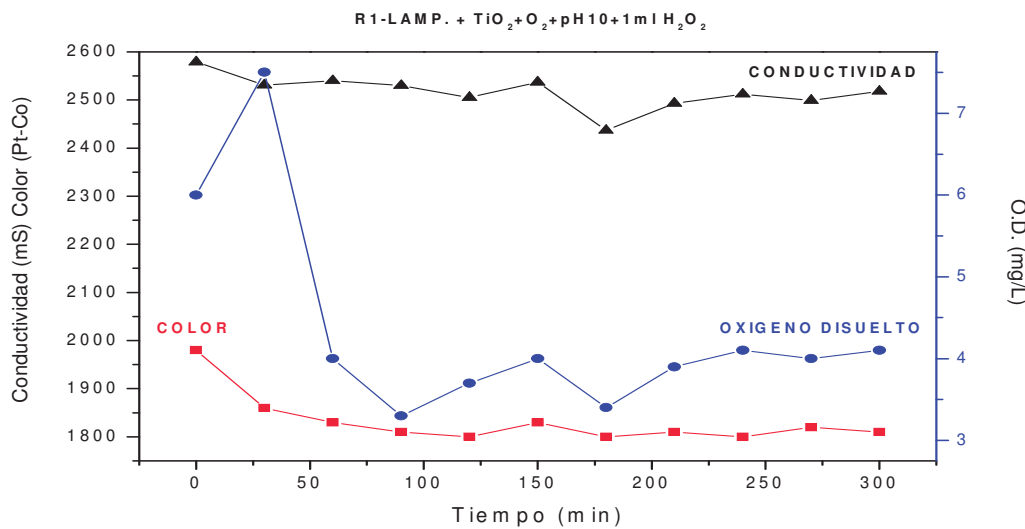


Figura 1.17. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.18. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	19,1	4	1381	4,9	8000
30	20	4,33	1292	6,4	8000
60	21,7	4,39	1317	4,5	7600
90	23,1	4,39	1292	5,6	7500
120	24,3	4,4	1250	4,6	7600
150	25,1	4,41	1299	5,1	8000
180	26,1	4,43	1269	5,3	8000

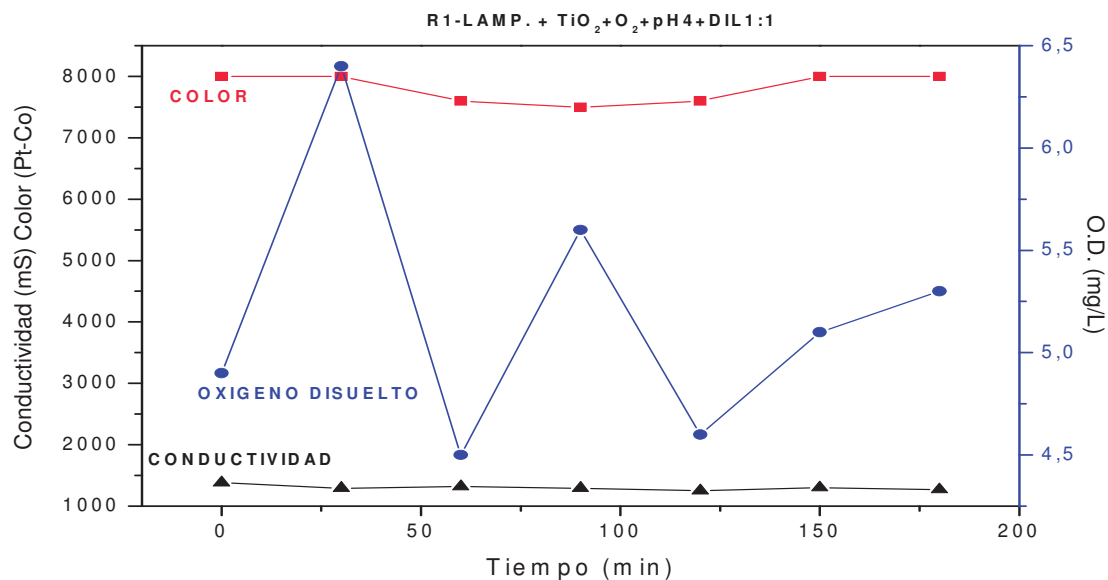
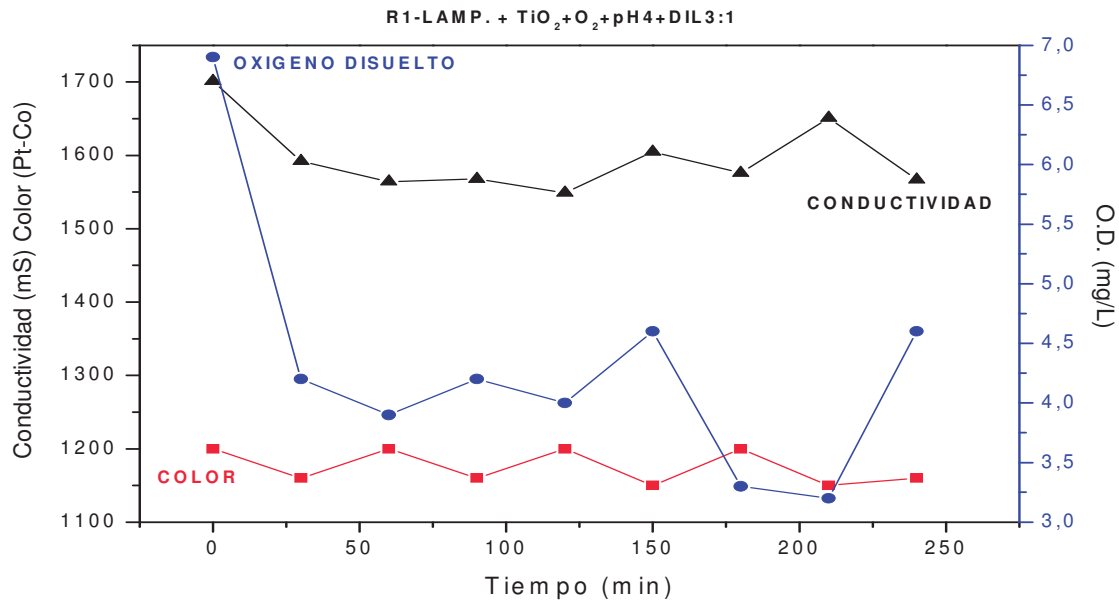


Figura 1.18. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO Terciario EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 1.19. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	23,3	3,99	1701	6,9	1200
30	24	5,29	1592	4,2	1160
60	25,6	5,3	1564	3,9	1200
90	27,2	5,28	1568	4,2	1160
120	28,2	5,28	1549	4	1200
150	28,9	5,3	1605	4,6	1150
180	29,7	5,32	1576	3,3	1200
210	30,5	5,35	1651	3,2	1150
240	30,8	5,35	1567	4,6	1160



**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Figura 1.19. Reactor 1, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°c)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	19,8	10,01	1325	3,7	1050
30	20,6	9,95	1323	4,4	1040
60	21,7	9,95	1322	4,5	1040
90	22,8	9,87	1295	4,2	1040
120	23,5	9,76	1297	5,7	1040
150	24	9,63	1283	5	1030
180	24,7	9,57	1220	4,5	1040

Tabla 1.20. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

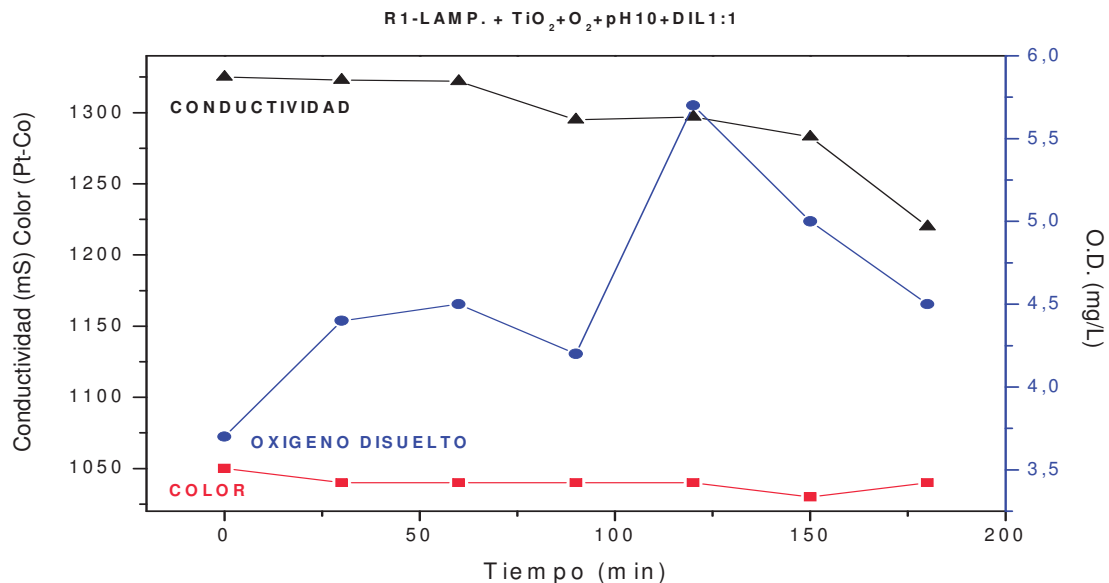


Figura 1.20. Reactor 1, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

## REACTOR 2.

Tabla 2.1. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA (°c)	pH	CONDUCTIVIDAD (μs)	O.D. (mg/L)	COLOR (Pt-Co)
0	20,4	4,03	2587	5,4	1700
30	23	5,34	2183	4,4	1510
60	24,7	5,71	1914	5,7	1480
90	26,1	6	2182	5,1	1500
120	26,7	6,24	2165	6,5	1420
150	26,7	6,34	2275	5,8	1490
180	27,1	6,49	2415	5,7	1450

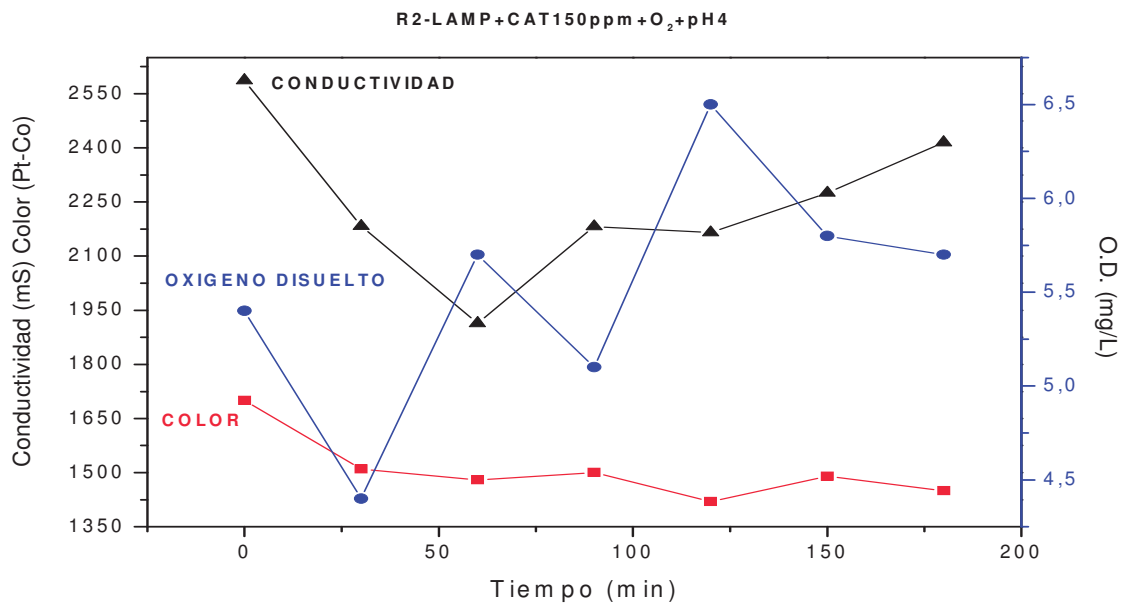


Figura 2.1. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

Tabla 2.2. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	22,2	7	2255	4,3	1650
30	26	8,85	1440	9	1750
60	27,8	8,94	1675	8,1	1750
90	29,2	8,99	1631	8	1760
120	29,9	9,01	1675	7,7	1730
150	30,2	9,04	1639	8,9	1780
180	30,4	9,05	2125	6,9	1800

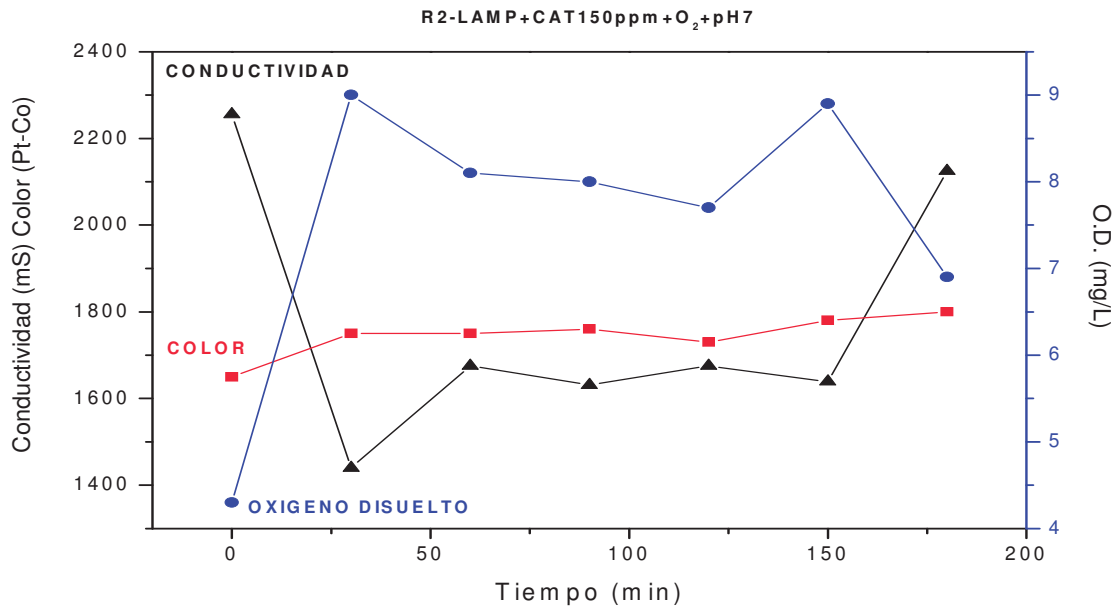


Figura 2.2. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

**USO DE TiO<sub>2</sub> EN POLVO COMO TRATAMIENTO TERCIARIO EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CONTAMINANTES EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE CELULOSA Y PAPEL.**

Tabla 2.3. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	21,3	10,05	2451	6	2080
30	23,1	9,75	2254	11	1830
60	25	9,65	2277	11,8	1800
90	26,3	9,5	2053	9,7	1830
120	27,8	9,37	2094	9,4	1770
150	28,3	9,32	2222	9,1	1800
180	29,4	9,29	2438	8,7	1750

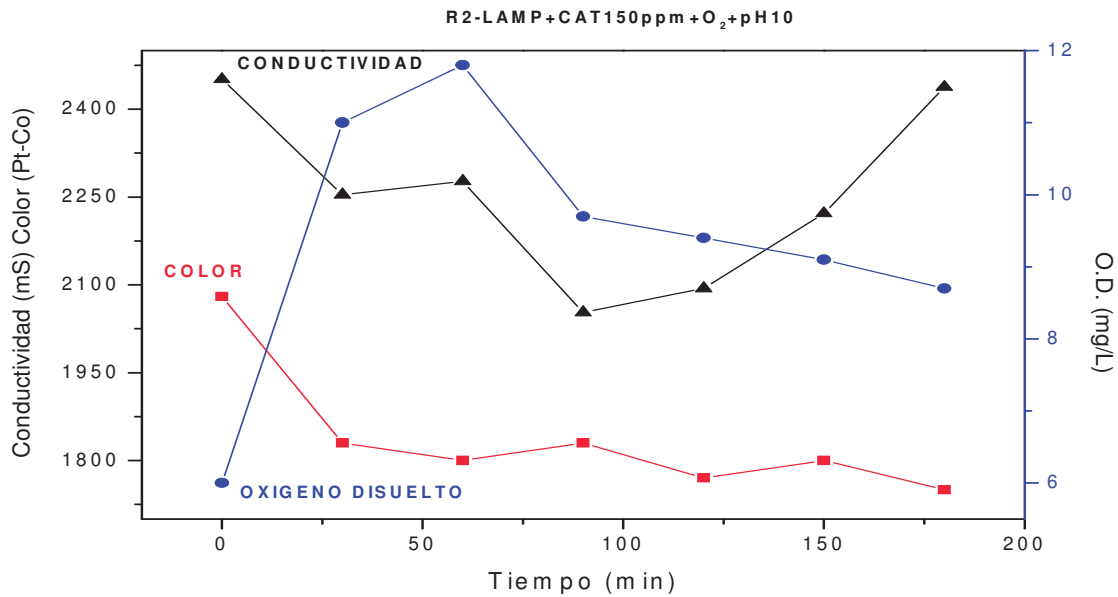


Figura 2.3. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.



Tabla 2.4. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	21,8	4	2569	5,4	1700
30	24,4	4,99	2355	5	1360
60	26,4	5,15	2416	4,8	1340
90	27,8	5,29	2487	5,8	1370
120	28,1	5,31	2461	5,3	1390
150	29	5,39	2516	4,4	1550
180	29,6	5,46	2594	4,7	1590

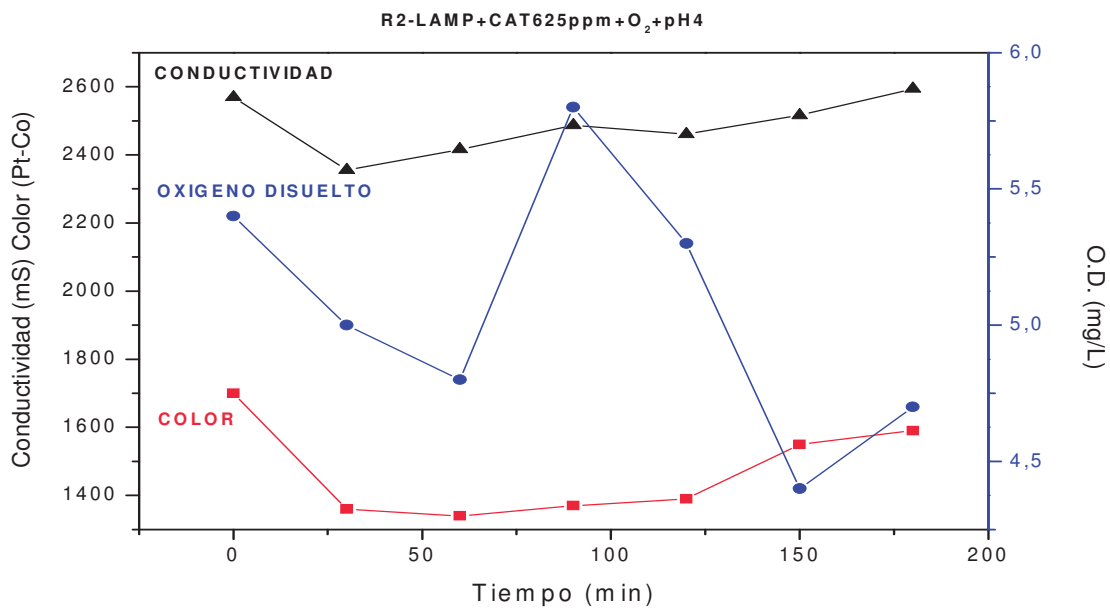


Figura 2.4. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

Tabla 2.5. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	23,8	7,01	2242	3,4	1980
30	25,8	8,83	1740	9,5	1870
60	28,5	8,94	1677	10	1830
90	29,9	8,97	1409	9	1780
120	30,6	9,01	1462	8,6	1790
150	31,1	9,02	1510	8,5	1630
180	31,5	9,03	1639	8	1750

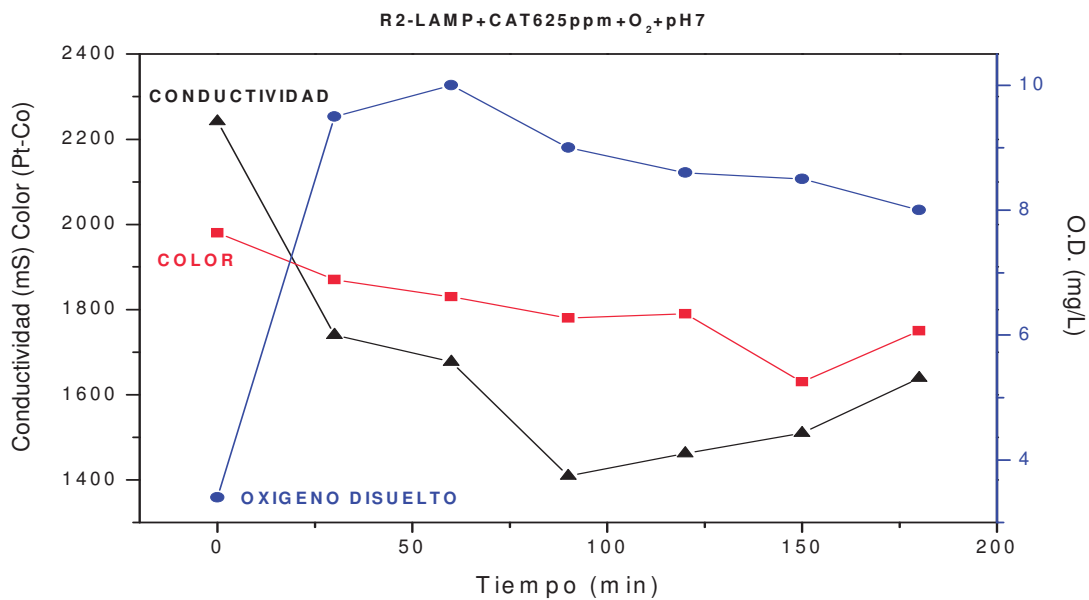


Figura 2.5. Reactor 2, Lámpara UV, pH 7.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

Tabla 2.6. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	23	10,06	2509	5,3	2010
30	25,1	9,82	1996	6,2	1900
60	26,6	9,7	2099	12,8	1850
90	28,5	9,56	2180	11,5	1820
120	29,4	9,32	2209	11,4	1770
150	30	9,2	2014	12,2	1690
180	30,7	9,16	2030	10,6	1590

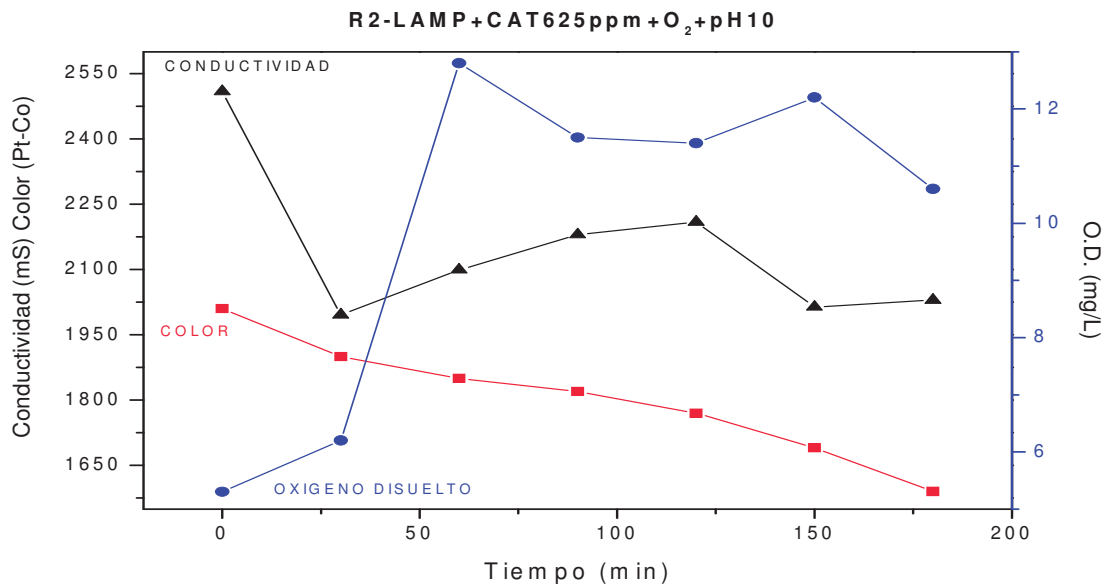


Figura 2.6. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub>.

Tabla 2.7. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	23,4	4	2747	7,6	1640
30	25,9	4,82	2668	7,1	1650
60	28,1	4,93	2583	6	1520
90	29,2	4,97	2637	5,9	1530
120	29,3	5,03	2607	5,9	1600
150	29,4	5,05	2387	5,6	1550
180	29,2	5,1	2495	6,1	1600

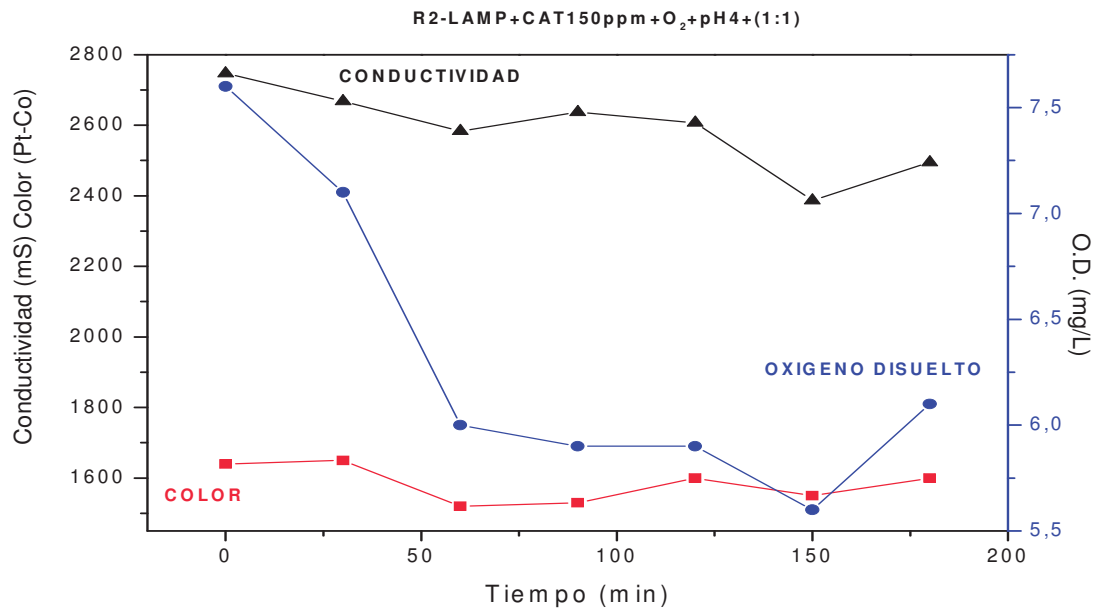


Figura 2.7. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

Tabla 2.8. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 2:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	21,5	4,06	1438	8,7	900
30	23,3	4,55	1311	10	810
60	25	4,62	1253	11,1	770
90	26,9	4,71	1299	8,5	790
120	27,5	4,78	1365	8,2	780
150	28,3	4,83	1313	7,2	760
180	28,7	4,87	1524	5,8	750

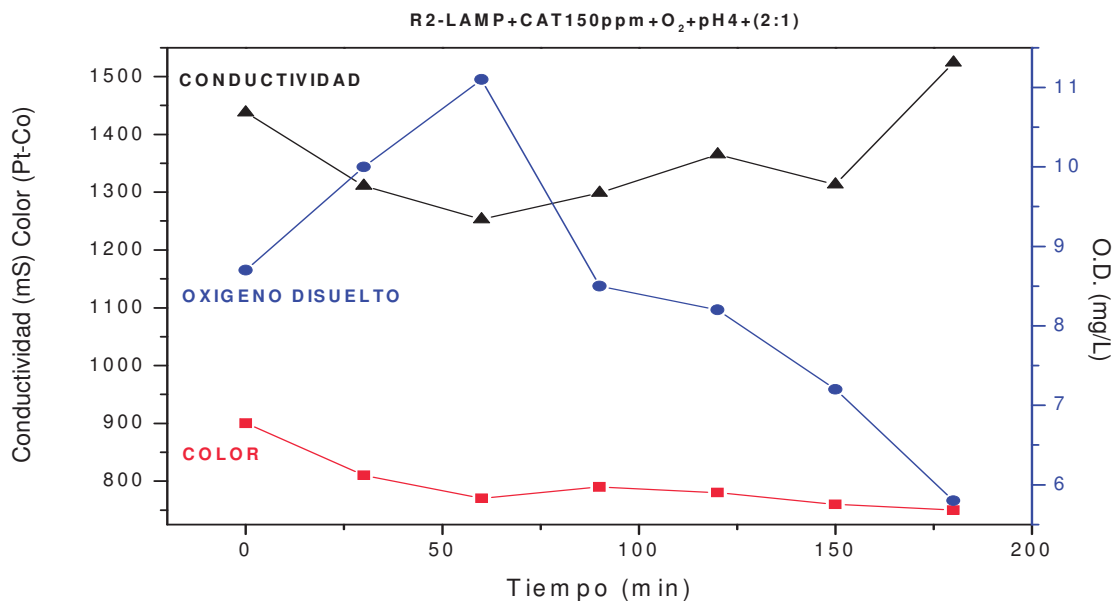


Figura 2.8. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 2:1 del agua residual.

Tabla 2.9. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	22,6	4,04	1012	8,3	630
30	24,6	5,09	1008	8,5	550
60	26,7	5,13	1004	6,5	550
90	29,1	5,27	1025	6,1	570
120	30,4	5,29	938	4,9	650
150	30,2	5,36	999	7,1	660
180	31	5,41	964	8,5	680

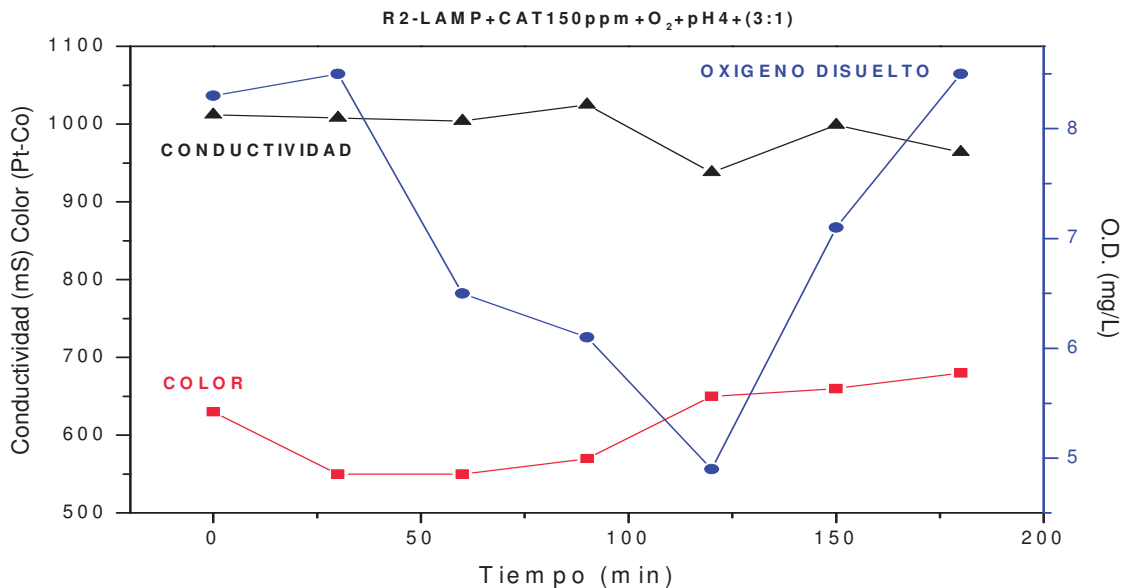


Figura 2.9. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 3:1 del agua residual.

Tabla 2.10. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 4:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	20	4	742	9,7	480
30	22,2	5,11	686	11,2	520
60	24,3	5,23	631	12,5	680
90	25,7	5,33	659	13,9	590
120	27	5,36	747	8	560
150	27,9	5,45	755	7,5	510
180	28,4	5,51	761	5,9	610

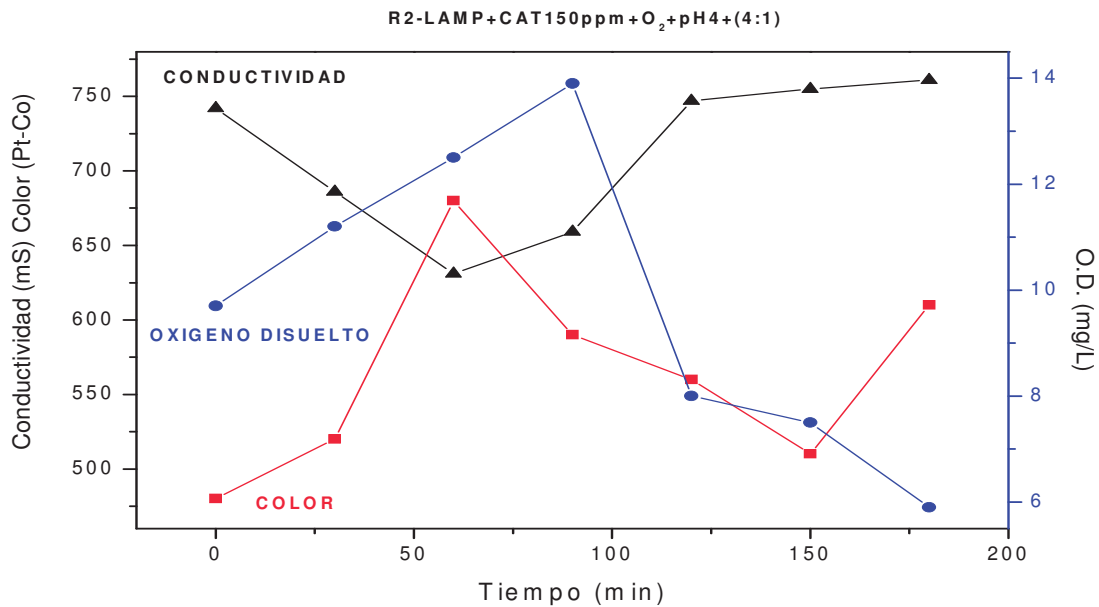


Figura 2.10. Reactor 2, Lámpara UV, pH 4.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 4:1 del agua residual.

Tabla 2.11. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°c)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μs)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	21.1	10.05	1381	6.2	920
30	24.0	9.70	1251	6.5	820
60	26.7	9.54	1366	4.8	810
90	28.3	9.35	1173	4.4	770
120	29.0	9.18	1280	4.7	770
150	29.7	9.03	1325	4.6	770
180	31.2	8.89	1232	4.4	770

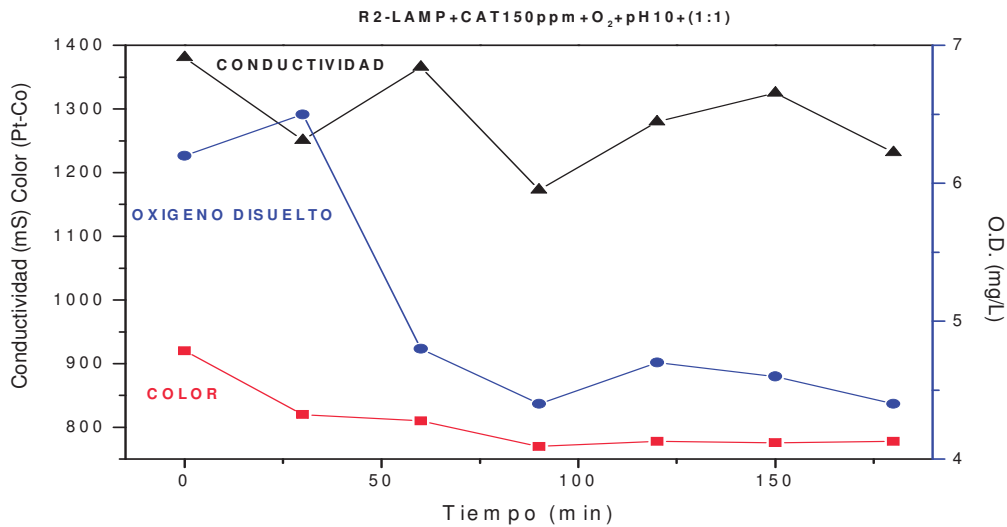


Figura 2.11. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (150 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.



Tabla 2.12. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.

<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>pH</b>	<b>CONDUCTIVIDAD (μS)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>	<b>COLOR (Pt-Co)</b>
0	20.9	10.07	1419	4.5	870
30	24.1	9.72	1307	6.5	990
60	25.2	9.60	1172	4.7	1000
90	27.7	9.31	1105	4.6	970
120	29.1	9.24	1304	4.4	960
150	30.8	9.16	1202	4.3	940
180	32.0	9.02	1105	4.0	950

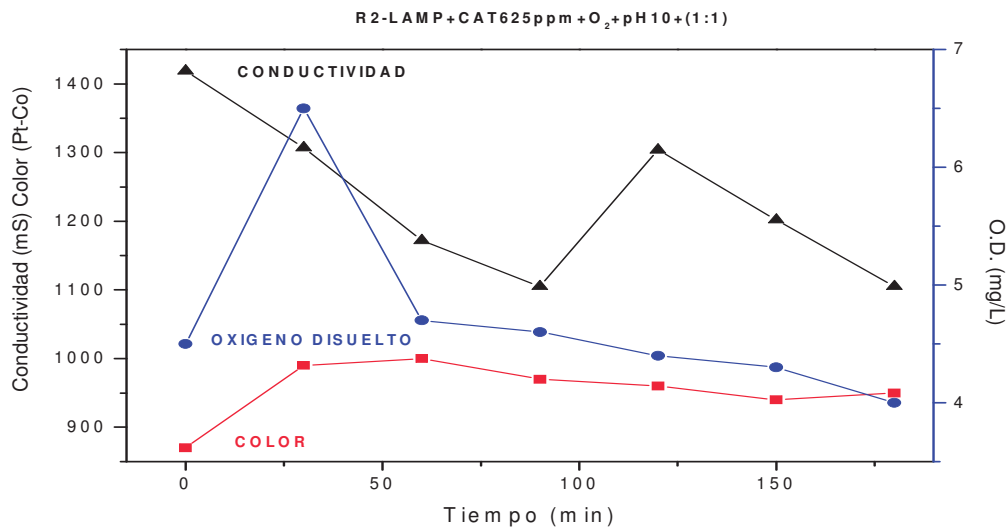


Figura 2.12. Reactor 2, Lámpara UV, pH 10.0 adición de TiO<sub>2</sub> (625 ppm) como catalizador + O<sub>2</sub> + dilución 1:1 del agua residual.