



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“FOTO OXIDACION CON TiO_2 DE LOS CONTAMINANTES
PRESENTES EN LAS AGUAS RESIDUALES CON ALTOS NIVELES
DE COLOR”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

PRESENTA

MC. JOSE APOLINAR CORTES

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
AMBIENTAL CON RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS
DE LA SEP SEGÚN ACUERDO No. 985198**

Tesis doctoral 23

DIRECTORES DE TESIS:

**DRA. MARIA TERESA ALARCÓN HERRERA
DRA. MARICELA VILLICAÑA MÉNDEZ**

CHIHUAHUA, CHIH., MAYO 2009

No admitimos otras causas de los fenómenos naturales que aquellas ciertas y suficientes para explicar su comportamiento. Con éste fin, los filósofos afirman que la naturaleza no hace nada en vano y más vano es lo que menos sirve; la naturaleza se recrea en la SIMPLICIDAD y no presta tención a la suntuosidad de las causas superfluas.

Isaac Newton

Frase tomada de la placa ubicada en el **Centro Nacional de Metrología (CENAM)**, que se encuentra colocada al pie del manzano, descendiente de aquel que inspiró a **Isaac Newton** a crear la **Teoría de la Gravitación Universal**.

Índice

Capítulo 1

1.1	Introducción	1
1.2	Procesos de Oxidación Avanzada	5
1.2.1	Producción de radicales hidroxilo por los diferentes procesos de oxidación avanzada	6
1.2.1.1	Oxidación electroquímica	6
1.2.1.2	Descarga electro hidráulica – ultrasonido	7
1.2.1.3	Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	7
1.2.1.4	Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UV – V)	8
1.2.1.5	Ozonización (O ₃)	8
1.2.1.6	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	9
1.2.1.7	Procesos combinados Ozono/peróxido de hidrógeno	10
1.2.1.8	Reactivo de Fenton	11
1.2.1.9	Catálisis Heterogénea	12
1.2.2	Reacciones entre los radicales oxidantes generados y los compuestos a degradar	13
1.2.3	Conceptos generales del Dióxido de Titanio (TiO ₂)	14
1.2.4	Naturaleza de la luz ultravioleta	17
1.2.5	Naturaleza del color	17

Capítulo 2

2.1	Estado del arte	20
2.1.1	Utilización del TiO ₂ en polvo	20
2.1.1.1	Degradación de colorantes	20
2.1.1.2	Degradación de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes	21
2.1.1.3	Utilización como bactericida	22
2.1.2	Utilización del TiO ₂ dopado en polvo	23

2.1.2.1	Degradación de colorantes	23
2.1.2.2	Degradación de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes	24
2.1.3	Utilización en forma de películas	24
2.1.3.1	Degradación de colorantes	24
2.1.3.2	Degradación de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes	25
2.1.3.3	Utilización como bactericida	26
2.2	Definición de la problemática	27
2.2.1	Problemática de los colorantes	28

Capítulo 3

3.1	Hipótesis	29
3.2	Objetivos	30
3.2.1	Objetivo General	30
3.2.2	Objetivos Específicos	30

Capítulo 4

4.1	Metodología	31
4.1.1	Materiales y Equipos utilizados para el desarrollo de las pruebas	31
4.1.1.1	Lámparas de luz ultravioleta	31
4.1.1.2	Catalizador Degussa P – 25	32
4.1.1.3	Colorante azul ácido 9	32
4.1.1.4	Reactor	33
4.1.2	Pruebas de degradación y mediciones espectrofotométricas	33
4.1.2.1	Pruebas de degradación fotocatalítica del colorante azul ácido 9	33
4.1.2.2	Pruebas de oxidación fotocatalítica utilizando diferente tipo de luz ultravioleta	37
4.1.2.3	Desarrollo de la metodología para determinar el radio de influencia de la luz ultravioleta	40

4.1.2.4	Atenuación de la luz por efecto del colorante y catalizador	41
4.1.2.5	Efecto de la divergencia en la atenuación luminosa	42
4.1.2.6	Modelo matemático para la evaluación de la atenuación global de la intensidad	43
4.1.2.7	Mediciones de la intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta.	45
4.1.2.8	Medición de la intensidad luminosa dentro del reactor	45

Capítulo 5

5.1	Resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9.	50
5.1.1	Curva de calibración de absorbancia contra concentración de colorante	50
5.1.2	Niveles alcanzados de remoción del colorante	51
5.1.2.1	Efecto del incremento de la concentración del colorante en las pruebas de degradación (serie 1; pruebas 1, 2, 3)	52
5.1.2.2	Efecto del incremento en la concentración del catalizador en la degradación del colorante (serie 2; pruebas 2, 4, 5, 6)	55
5.1.2.3	Efecto del incremento simultaneo en la concentración del catalizador y colorante en la degradación del colorante (serie 3; pruebas 1, 4, 7, 8)	59
5.2	Resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9 utilizando diferente tipo de luz ultravioleta.	63
5.2.1	Espectros de emisión de las lámparas de luz ultravioleta	63
5.2.2	Espectros de absorción del colorante y catalizador	64
5.2.3	Superposición de bandas	65
5.2.4	Degradación del colorante por la luz ultravioleta tipo A (365 nm)	69
5.2.5	Degradación del colorante por luz ultravioleta tipo B (310 nm)	71
5.2.6	Degradación del colorante por la luz ultravioleta tipo C (250 nm)	73
5.2.7	Análisis de las degradaciones del colorante por los tres tipos de lámparas	75

5.3	Resultados de la metodología para determinar el radio de influencia de la luz ultravioleta	76
5.3.1	Absortividades del colorante	77
5.3.2	Absortividades del catalizador	78
5.3.3	Evaluación del efecto de divergencia	79
5.3.4	Resultados de la aplicación de las ecuaciones 60 y 61 a los datos del colorante y catalizador puros	80
5.3.5	Resultados de la metodología aplicada a la primera serie: pruebas 1, 2, 3	82
5.3.6	Resultados de la metodología aplicada a la segunda serie; pruebas 2, 4, 5, 6	84
5.3.7	Resultados de la metodología aplicada a la tercer serie: pruebas 1, 4, 7, 8	85
5.4	Resultados de la medición de la intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta	87
5.4.1	Intensidad de luz ultravioleta tipo A (UV – A)	87
5.4.1.1	Absorción del colorante	87
5.4.1.2	Absorción del catalizador	89
5.4.1.3	Resultados de la evaluación experimental, aplicad a la primer serie; pruebas 1, 2, 3	94
5.4.1.4	Resultados de la evaluación experimental aplicada a la segunda serie; pruebas 2, 4, 5, 6,	95
5.4.1.5	Resultados de la evaluación experimental aplicada a la tercer serie; pruebas 1, 4, 7, 8	96
5.4.2	Intensidad de luz ultravioleta tipo B (UV – B)	97
5.4.2.1	Absorción del colorante	97
5.4.2.2	Absorción del catalizador	99
5.4.3	Intensidad de luz ultravioleta tipo C (UV – C)	102
5.4.3.1	Absorción del colorante	102
5.4.3.2	Absorción del catalizador	105

Capítulo 6

- 6.1 Conclusiones parciales de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9 109
- 6.2 Conclusiones parciales de las pruebas de oxidación fotocatalítica utilizando diferente tipo de luz ultravioleta 109
- 6.3 Conclusiones parciales de la aplicación del modelo matemático para determinar el radio de influencia 110
- 6.4 Conclusiones parciales de los resultados de la medición de intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta 111

Bibliografía

Anexos

Índice de figuras

Figura 1	Distribución de agua en el mundo	1
Figura 2a	Usos del agua en el mundo	2
Figura 2b	Usos del agua en los países de altos ingresos	2
Figura 2c	Usos del agua en los países de bajos ingresos	2
Figura 3	Ciclo hidrológico	4
Figura 4	Excitación del TiO ₂	12
Figura 5	Estructuras cristalinas del TiO ₂	14
Figura 6	Banda Prohibida (band gap)	15
Figura 7	Espectro de luz	17
Figura 8	Transmitancia de una sustancia	19
Figura 9	Desarrollo sostenible	28
Figura 10	Tipos de lámparas de luz ultravioleta	31
Figura 11	Estructura del azul ácido 9	32
Figura 12a	Diagrama del reactor fotocatalítico	33
Figura 12b	Fotografía del sistema fotocatalítico	33
Figura 13	Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 10	35
Figura 14	Variación cromática de los viales de DQO	36
Figura 15 ^a	Reactor de digestión Hach	37
Figura 15b	Espectrofotómetro Hach DR/2000	37
Figura 16	Reflectancia difusa	38
Figura 17	Prototipo COVI para la medición de intensidades	47
Figura 18	Diagrama de medición de intensidades a diferentes distancias de la lámpara	48

Figura 19	Curvas de diferente concentración del colorante azul ácido 9	51
Figura 20	Curva de calibración en función de la absorbancia y concentración	52
Figura 21	Disminución de la concentración del color, serie 1	53
Figura 22	Cinética de desaparición del color, serie 1	54
Figura 23	Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 1	55
Figura 24	Cinética de desaparición de la carga orgánica, serie 1	56
Figura 25	Disminución en la concentración del color, serie 2	57
Figura 26	Cinética de desaparición del color, serie 2	58
Figura 27	Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 2	59
Figura 28	Cinética de desaparición de la carga orgánica, serie 2	60
Figura 29	Disminución en la concentración del color, serie 3	61
Figura 30	Cinética de desaparición del color, serie 3	62
Figura 31	Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 3	63
Figura 32	Cinética de desaparición de la carga orgánica, serie 3	63
Figura 33	Espectros de emisión de los tres tipos de luz UV (A, B, C)	65
Figura 34	Espectros de absorción del colorante y catalizador	66
Figura 35	Superposición de bandas del sistema; colorante-TiO ₂ -UVA	67
Figura 36	Superposición de bandas del sistema; colorante- TiO ₂ -UVB	68
Figura 37	Superposición de bandas del sistema; colorante-TiO ₂ -UVC	69
Figura 38	Degradación del colorante utilizando TiO ₂ y luz UV-A	70
Figura 39	Cinética de medio orden en la degradación del colorante	71
Figura 40	Degradación del colorante utilizando TiO ₂ y luz-B	73
Figura 41	Cinética de primer orden en la degradación del colorante	74
Figura 42	Degradación del colorante utilizando TiO ₂ y luz-C	75

Figura 43	Cinética de degradación del colorante	76
Figura 44	Evaluación de la absorptividad del colorante a 410 nm	78
Figura 45	Espectros de absorbancia del TiO ₂ en suspensión	79
Figura 46	Evaluación de absorptividad del catalizador a 410 nm	80
Figura 47	Atenuación de la intensidad luminosa por divergencia	81
Figura 48	Atenuación de la luz UV-A por el colorante	82
Figura 49	Atenuación de la luz UV-A por el catalizador	82
Figura 50	Variación de la intensidad de la primer serie	84
Figura 51	Variación de la intensidad en la segunda serie	86
Figura 52	Variación de la intensidad en la tercer serie	87
Figura 53	Disminución de la intensidad de luz por absorción del colorante a las concentraciones de 20, 40, 60, 80 mg L ⁻¹	89
Figura 54	Atenuación de la intensidad luminosa por el colorante	90
Figura 55	Disminución de la intensidad de luz por absorción del catalizador a las concentraciones de 150, 300, 450, 600 mgL ⁻¹	91
Figura 56	Atenuación de la intensidad luminosa por el catalizador	92
Figura 57	Variación de la atenuación en la primer serie	95
Figura 58	Variación de la atenuación en la segunda serie	96
Figura 59	Variación de la atenuación en la tercer serie	97
Figura 60	Disminución de la intensidad luminosa del colorante azul ácido 9, a diferentes concentraciones y distancias de la fuente de luz	99
Figura 61	Atenuación de intensidad de luz UV-B	100
Figura 62	Disminución de la intensidad luminosa del catalizador TiO ₂ , a diferentes concentraciones y distancias de la fuente de luz	101
Figura 63	Zonas de interacción entre la banda de emisión y el catalizador	102
Figura 64	Atenuación de la intensidad de luz a diferentes concentraciones del catalizador	103

Figura 65	Atenuación de la intensidad luminosa del colorante azul ácido 9, a diferentes distancias de la fuente de luz UV-C	104
Figura 66	Zonas de interacción entre las bandas de emisión UV-C y el colorante	105
Figura 67	Atenuación de la intensidad de luz a diferentes concentraciones de colorante	106
Figura 68	Absorción de la intensidad luminosa del TiO ₂ , a diferentes distancias de la fuente de luz.	107
Figura 69	Atenuación de la intensidad de luz a diferentes concentraciones de catalizador	108

Índice de tablas

Tabla 1	Potencial Redox de los radicales oxidantes	5
Tabla 2	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada	6
Tabla 3	Producción de radicales oxidables por oxidación electroquímica	6
Tabla 4	Producción de radicales por descargas electro hidráulica-ultrasonido	7
Tabla 5	Producción de radicales por fotólisis de UV-V	8
Tabla 6	Producción de radicales O ₃ en medio alcalino	9
Tabla 7	Producción de radicales por medio de O ₃ y luz UV	9
Tabla 8	Producción de radicales por medio de H ₂ O ₂ /UV	10
Tabla 9	Producción de radicales por medio de O ₃ /H ₂ O ₂	10
Tabla 10	Producción de radicales por el proceso Fenton	11
Tabla 11	Producción de radicales por fotocatalisis heterogénea (TiO ₂ -UV)	13
Tabla 12	Reacciones de degradación de moléculas	14
Tabla 13	Diseño experimental del POA TiO ₂ /UV/azul ácido 9	34
Tabla 14	Programa de pruebas de degradación	39
Tabla 15	Resultados de la degradación del azul ácido 9	48
Tabla 16	Valores comparativos de atenuación luminosa para el colorante	91

RESUMEN

La presencia de compuestos recalcitrantes, tóxicos y coloreados en las aguas residuales, los cuales son difíciles de degradar por los métodos biológicos tradicionales, provocan efectos adversos sobre los cuerpos receptores de agua, biota acuática y humana. Ante la necesidad de tratar éste tipo de compuestos, en los últimos años se han desarrollado los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), los cuales tienen la característica de realizar la degradación de los compuestos a través del radical OH^\bullet , el cual es altamente oxidante.

De los diferentes procesos que permiten la generación del radical OH^\bullet , uno de los más promisorios es el desarrollado a través del catalizador de TiO_2 , el cual, al ser un compuesto del grupo de metales de transición (IV B), se fotoactiva por medio de luz ultravioleta, generando un par electrón-hueco, en donde se lleva a cabo la descomposición del agua, con la generación del correspondiente radical.

A pesar de que existen una gran cantidad de investigaciones a nivel laboratorio con las cuales se ha logrado la degradación de varios compuestos, estos procesos no han alcanzado una aplicación a nivel industrial, debido a que, el conocimiento de la ingeniería del proceso no ha avanzado con la misma velocidad que la investigación básica.

Con el fin de generar el conocimiento orientado a avanzar en la ingeniería del proceso; en la presente Tesis Doctoral, se realizó la siguiente experimentación que permite establecer las bases tecnológicas para el desarrollo del proceso.

Primeramente, se estudió la degradación del colorante azul ácido 9 cuando el TiO_2 es activado por luz UV tipo A; en éste experimento se variaron las concentraciones iniciales del catalizador y colorante. En la segunda fase de la experimentación, se evaluaron las diferentes velocidades de degradación del colorante cuando el catalizador se activa por luz UV tipos A, B, C. En la última fase de la experimentación se construyó un prototipo que permitió medir la intensidad de la luz dentro del reactor fotocatalítico a diferentes distancias de la lámpara para varias concentraciones de catalizador y colorante.

Los resultados de las pruebas realizadas, indican que cuando la fotoactivación del catalizador se realiza por medio de la luz ultravioleta tipo A, el compuesto se puede degradar completamente. De acuerdo a las velocidades de degradación obtenidas, se observa que, el incremento lineal en la concentración inicial del colorante, disminuye exponencialmente la cinética de reacción; mientras que el

incremento inicial en la concentración del catalizador incrementa ésta (la cinética) exponencialmente hasta un límite.

Las pruebas de foto activación con los tipos de luz ultravioleta tipo A, B y C, mostraron que la activación del catalizador depende de la intensidad fotónica y del nivel energético de la misma. Los resultados muestran que se alcanzan tiempos de degradación del orden de 1 hora, cuando se fotoactiva el catalizador con luz UV tipo C (baja intensidad fotónica y alto nivel energético) y luz UV tipo B (intensidad fotónica media con un nivel energético intermedio); mientras que para la luz UV-A, el tiempo de degradación fue del orden de 1.5 horas, aun y cuando ésta lámpara emitió una alta intensidad fotónica pero un bajo nivel energético.

al alcanzar cortos tiempos de degradación (del orden de 1 Hora), con baja intensidad fotónica pero alto nivel energético emitido por la lámpara de luz UV-C. Mientras que el tiempo de degradación se incrementó en un 50% cuando se utilizó una alta intensidad fotónica y un bajo nivel energético producido por la lámpara de luz UV-A.

A pesar de los tiempos similares (1 hora a 500 mg L^{-1} de catalizador) observados en la degradación de colorante cuando se utiliza la luz UV-B y UV-C para la fotoactivación del catalizador, se observa una diferencia en el orden de reacción (medio orden con luz UV-C y primer orden luz UV-B), lo cual se atribuye a la diferencia de intensidad fotónica que presentan ambas lámparas. El incremento en 0.5 horas en el tiempo de degradación del colorante cuando se fotoactiva el TiO_2 con luz UV-A, se atribuye a que en éste rango de emisión, el catalizador presenta un alto nivel de dispersión por el bajo nivel energético de la lámpara.

Los resultados de la medición de la propagación de la luz dentro del reactor en función de la concentración del catalizador, indican que la intensidad luminosa decae con un comportamiento exponencial conforme se aleja de la pared de la lámpara. Las distancias a las cuales se presenta la absorción total de los fotones, cuando se tienen las concentraciones de TiO_2 de 150, 300, 450 y 600 mg L^{-1} , son del orden de 2.2, 1.6, 1.0 y 0.8 cm respectivamente.

De los resultados de experimentación, se observa que; a) existe una concentración de catalizador a la cual se obtiene la máxima velocidad de degradación, b) el tipo de luz ultravioleta utilizada para la fotoactivación impacta significativamente en la velocidad de degradación, c) las mediciones de la propagación de la luz dentro del reactor permiten establecer los criterios de diseño de los reactores fotocatalíticos.

The existence of toxic, recalcitrant and colored compounds in wastewater has a harmful effect on watersheds, on aquatic and human biota. These types of compounds are almost non-degradable if traditional, biological methods are used. Given the need of the degradation of these compounds, in the last years, the Advanced Oxidation Processes (AOP) have been developed to meet the need of effective sewage treatment, this kind of processes have the characteristic of achieve the degradation of the compounds across of the hydroxyl radical, which is a powerful oxidant.

Among the different processes that generate the hydroxyl radical, the most promising procedure is the one that uses the titanium dioxide as catalyst. Being titanium a metal transition (IVB), it is photoactivated by ultraviolet light generating a electron-hole pair, where is carried out the decomposition of water with the generation of the corresponding radical.

Although much research has been carried out successfully at a laboratory level to decompose several compounds, the proposed procedures have not been taken to an industrial scale; because process engineering knowledge has not advanced at the same pace as the basic research has.

The purpose of this study was to generate knowledge to be applied to process engineering improvement. In this doctoral dissertation, the following experimentation was performed to establish the technological basis to the industrial process development.

Firstly, the acid blue 9 dye degradation was studied when titanium dioxide is activated by ultraviolet light type A (UV-A). In this experimental stage, the initial concentrations of catalyst and dye were changed. Secondly, different degradation rates were measured when the catalyst is activated by the UV light, types A, B and C. Finally, a prototype Photocatalytic reactor was built to obtain the light intensity in the reactor at several distances with different concentrations of catalyst and dye.

Results indicate that the compound underwent complete degradation when the catalyst was photoactivated by ultraviolet light type A. According to the obtained degradation rates; as the initial dye concentration had a linear increase, the reaction kinetics decrease exponentially. On the other hand, when the catalyst concentration had an initial increase, the reaction kinetics increased exponentially up to a limit.

The photoactivation tests, using then three types of UV light, A, B, and C, indicate that the catalyst activation depends on the photonic intensity and its energetic level. Degradation times of 1 hour were reached when the catalyst was photoactivated by UV-C light (low photonic intensity and high energetic level) and using UV-B light (medium photonic intensity with intermediate energetic level). When using UV-A light, the degradation time was 1.5 hours, though this lamp emitted high photonic intensity but with low energetic level.

However similar measured times (1 hour at 500 mg L⁻¹ of catalyst) in the dye degradation with the use of UV-B and UV-C lights to activate the catalyst, a difference in the reaction order is observed (half order with UV-C light and first order with UV-B light) such fact is attributed to the difference in photonic intensity that both lamps have. The 0.5 hours increase in the dye degradation time when the titanium dioxide is photoactivated by UV-A light seems to be due the high level of dispersion the catalyst has in this emission range because of the low energetic level of the lamp.

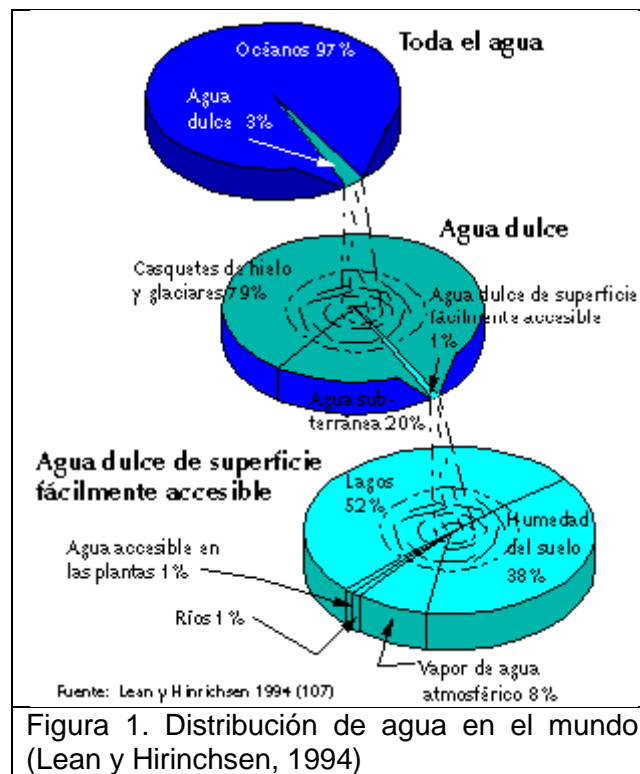
Light diffusion measurements in the reactor in function of the catalyst concentrations indicate that the light intensity declines exponentially as it is moved away from the lamp wall. The distances, at which there is a total absorption of the photons, with titanium dioxide concentrations of 150, 300, 450, 600 mg L⁻¹, are 2.2, 1.6, 1.0, 0.8 cm respectively.

The results of the present study suggest that; a) there is a catalyst concentration at which a maximum degradation rate is obtained, b) the type of ultraviolet light used for the photoactivation has a significant effect on the degradation rate, c) the light diffusion measurements obtained in the reactor can be used to set the design criteria for the photocatalytic reactor.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

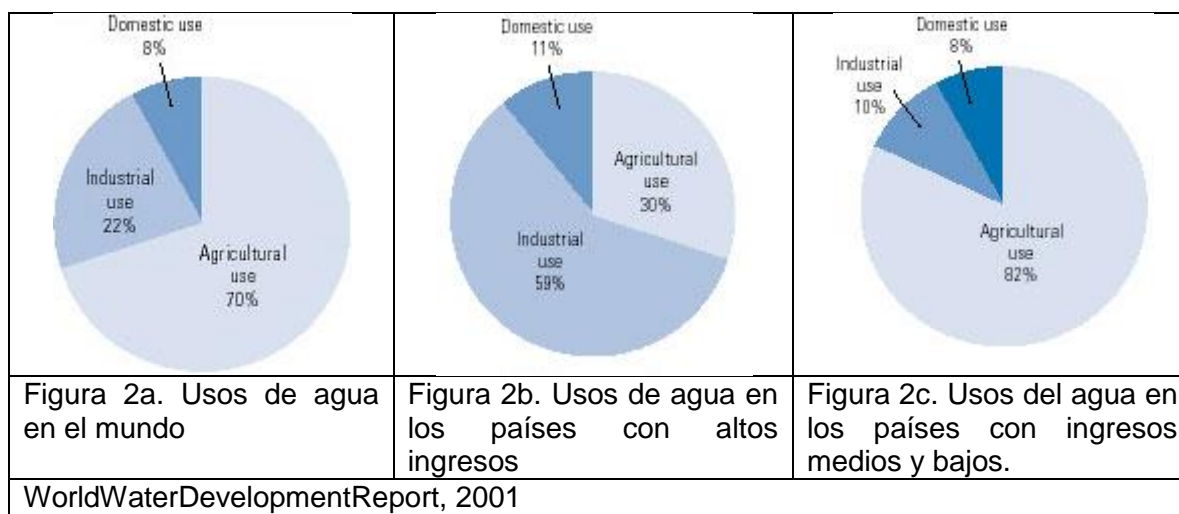
El agua en el mundo reviste una vital importancia, pues es fuente de vida y salud, además de formar parte muy importante en el desarrollo económico de los países. Este recurso, que cubre el 70 % de la superficie del globo terráqueo, está conformado por un inventario prácticamente constante (del orden de 1,400, 000, 000 kilómetros de metros cúbicos), que se estimase encuentra distribuido de la siguiente forma (figura 1, Lean y Hirinchen, 1994).



Del total del recurso acuífero, el 97% se encuentra en los océanos y solamente el 3% es agua dulce. De éste 3% de agua dulce disponible, el 79% lo conforman los casquetes de hielo y glaciares, el 20% es agua subterránea y solamente el 1% es agua superficial de fácil acceso. El 1% del agua fácilmente accesible se encuentra a su vez conformada por los siguientes sectores: 52% en lagos, 38% humedad del suelo, 8% vapor de agua atmosférico, 1% de agua en las plantas y 1% en los ríos.

De acuerdo con la distribución del recurso hídrico que se plantea, se puede observar que existe una limitada disponibilidad del mismo, limitación que en algunos casos es muy crítica dado que la disponibilidad no es uniforme en todo el planeta y varía considerablemente por país yaún región. Tal es el caso de Marruecos en donde la disponibilidad media por habitante-año es del orden de 512 m³, mientras que para México es de 4,414 m³ y para Canadá es de 90,757 m³(Fud and Agriculture Organization FAO, 2007).

De la cantidad de agua en el mundo utilizada para las diferentes actividades productivas (figura 2a), el uso agrícola es el más importante, con un consumo promedio mundial del 70%, mientras que la actividad industrial consume el 22% y el uso domestico consume el 8% restante (WorldWaterDevelopmentReport, 2001; Abramovitz J, 1996). Estos porcentajes promedio de consumo mundial, pueden variar considerablemente dependiendo del nivel de desarrollo del país. Así, para países con ingresos altos (desarrollados), los porcentajes se modifican sustancialmente (figura 2b), siendo el consumo industrial el más importante con un 59%, mientras que los consumos en el uso agrícola y domestico son del orden de 30% y 11% respectivamente. Los países con ingresos medios y bajos (figura 2c) presentan un consumo de agua en el uso agrícola del orden del 82%, uso industrial del 10% y el uso doméstico 8% (WorldWaterDevelopmentReport, 2001; Comisión Nacional del Agua, 2007).

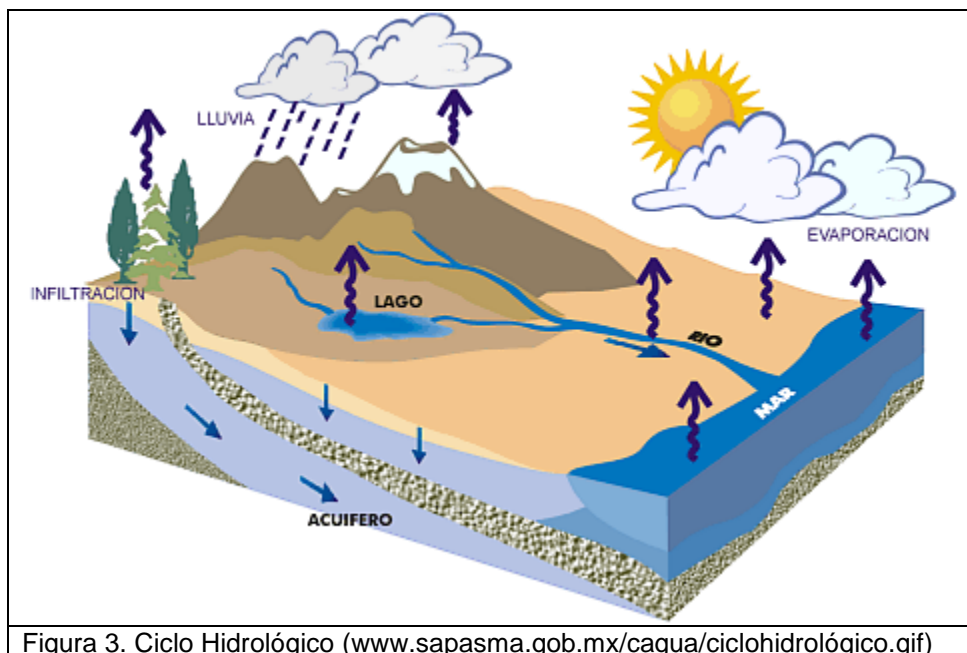


Después de la utilización del agua, es necesario darle un tratamiento que permita alcanzar la calidad necesaria para que su descarga en los cuerpos receptores (agua subterránea, ríos, lagos, embalses, mares) mantengan condiciones de nueva disponibilidad el recurso acuífero; sin embargo, desafortunadamente en una gran cantidad de países, el porcentaje de tratamiento de las aguas residuales suele ser

bajo (del orden del 30% para México) (Estadísticas del Agua en México, 2008), y en muchos de los casos con un tratamiento insuficiente, pues no se alcanzan los estándares de calidad establecidos en los sistemas regulatorios, o peor aún, cuando el tratamiento no es el adecuado, como en el caso del tratamiento por métodos biológicos de los colorantes sintéticos tipo azo, los cuales se transforman en las tóxicas aminas aromáticas (Claudia Gómez de Silva y Joaquim Luís Faria, 2003; ChunHu et al., 2003) al presentarse condiciones de anaerobiosis en el proceso. Estas condiciones de bajo e inadecuado nivel de tratamiento, provocan que exista la liberación de una gran cantidad de sustancias químicas y microorganismos patógenos de forma indiscriminada hacia los diferentes cuerpos de agua, lo cual provoca que alrededor de 2300 millones de personas en el mundo padezcan enfermedades relacionadas a la exposición con agua contaminada (Organization of the United Nations ONU, 1997) y que un número muy importante de estas personas mueran a causa de la enfermedad contraída (Nash L, 1993; Olshansky S J et al, 1993).

De la gama de contaminantes liberados al ambiente en medio acuoso, existe un grupo el cual presenta la particularidad de ser compuestos creados por el hombre por síntesis química (xenobióticos) y que son de difícil biodegradación por contar en sus estructuras sustituyentes halogenados, anillos aromáticos muy condensados, excesivos tamaños moleculares, y baja solubilidad (J. L. Sanz, 2006). Un problema adicional de algunos compuestos xenobióticos, es su peligrosidad en el ambiente dada su alta lipofilidad, lo cual provoca que estos compuestos se concentren en los componentes vivos del ecosistema (G. D. Blair- Arze, 2001) y dependiendo de su grado de toxicidad, generen efectos adversos sobre la salud de los diferentes organismos vivos (M. LaGrega et al., 1997).

Se estima que en el mundo se usan unas 70000 sustancias químicas diferentes (Pullen, S. y Hurst P., 1993) muchas de las cuales a través del ciclo hidrológico pueden ser transportadas en ríos, lagos y mantos subterráneos (figura 3). Estas aguas al ser utilizadas como fuente de abastecimiento de agua potable tienen la posibilidad de generar un riesgo por exposición a sustancias tóxicas a la población consumidora. Un ejemplo de este riesgo se presenta en los Estados Unidos en donde en algunos casos críticos se han detectado hasta 700 sustancias químicas en agua potable, 129 de las cuales son consideradas sumamente tóxicas (Nelson, L. and Sandell, C., 1990).



Algunos de los ejemplos de sustancias con altos niveles de toxicidad y persistencia son los plaguicidas, los cuales se encuentran en las aguas subterráneas como consecuencia de las actividades agrícolas (Klohn, W. and Wolter, W, 1998); además, se estima que las actividades industriales liberan en sus procesos y aguas residuales, dioxinas, colorantes sintéticos, bifenilos policlorados, compuestos fenólicos, etc.

Debido a la gravedad de la problemática que se plantea con los vertidos de las aguas residuales o potables, las cuales llevan compuestos persistentes, tóxicos y/o coloreados; en las últimas cuatro décadas se ha iniciado la generación de los PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs) cuyo objetivo es la degradación de éste tipo de moléculas por medios químicos, con el fin de tratar de impedir que estos, se integren a la cadena alimenticia y se conviertan en un grave problema de salud.

1.2 Procesos de Oxidación Avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada, se les define como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio y degradarlos”. Estos procesos aprovechan que el radical hidroxilo que se genera bajo diferentes métodos, tiene una elevada capacidad oxidante (tabla 1) y baja

selectividad (Gilbert Degrèmont, 1991), cualidad que los hace idóneos para su aplicación en la degradación de los diversos compuestos tóxicos, persistentes y/o coloreados presentes en las aguas residuales (Julia Cáceres Vázquez, 2002).

Tabla 1. Potencial redox de radicales oxidantes

Especie	E⁰ (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo (HO ⁰)	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo (HO ₂ ⁰)	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Acido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Debido a que existen diferentes métodos para la generación del radical hidroxilo, los procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados para su estudio en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos; clasificación que se muestra en la tabla 2 y que se establece en función de la dependencia del aporte de energía fotónica externa para que se lleve a cabo la producción del radical OH⁰.

Tabla 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Xavier Domènech et al, 2001).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino • Ozonización con peroxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Proceso Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) • Oxidación Electroquímica • Descarga electrohidráulica – ultrasonido • Oxidación en agua sub y supercrítica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotolisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV). • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto – Fenton • Fotocatálisis Heterogénea.

En la sección 1.2.1 se hace una descripción somera de los principios de funcionamiento de los diferentes procesos de oxidación avanzada y las principales reacciones que se llevan a cabo en los mismos para la formación de los radicales oxidantes.

1.2.1 Producción de radicales hidroxilos por los diferentes procesos de oxidación avanzada.

1.2.1.1 Oxidación electroquímica.

El proceso de oxidación electroquímica, se lleva a cabo cuando se aplica una corriente con intensidad en el rango de de 2 a 20 amperesa dos electrodos adecuados inmersos en agua. En la parte del ánodo se lleva a cabo una oxidación que permite la producción del radical hidroxilo (OH°). El radical hidroxilo a su vez puede interaccionar con el metal del electrodo MO_x para formar un óxido superior MO_{x+1} a partir del cual se puede liberar el oxígeno para interactuar con las sustancias oxidables. El oxígeno presente en el medio puede reaccionar con los productos de la reacción de disociación del agua para formar el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El conjunto de reacciones de éste proceso se encuentran representadas en la tabla 3 (Xavier Domènech et al, 2001).

Tabla 3. Producción de radicales oxidables por oxidación electroquímica

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	(1)
$\text{MO}_x + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{MO}_{x+1}$	(2)
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(3)

1.2.1.2 Descarga electro-hidráulica ultrasonido.

Esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 bares en el centro de las burbujas colapsadas). La formación de los radicales se lleva a cabo por las reacciones en presencia de oxígeno mostradas en la tabla 4 (Xavier Domènech et al, 2001).

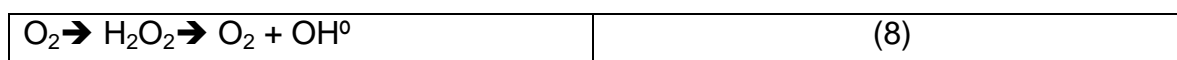
Tabla 4. Producción de radicales por descargas electro hidráulica – ultrasonido.

$H_2O \rightarrow OH^\bullet + H^\bullet$	(4)
$2 OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	(5)
$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	(6)
$H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + O^\bullet$	(7)

1.2.1.3 Oxidación en agua subcrítica y supercrítica.

El proceso que opera en condiciones subcríticas es llamado también oxidación en aire húmedo y trabaja a presiones entre 10-220 barios y temperaturas entre 150-370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con los OH^\bullet producidos en la transformación catalítica del O_2 disuelto en la superficie del centro carbonoso (reacción 8).

La oxidación con agua supercrítica usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico, entre 450 y 700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. En estado supercrítico, el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En condiciones supercríticas, disminuye el número de uniones puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases y disminuye la solubilidad de los electrolitos (Xavier Domènech et al, 2001).



1.2.1.4 Fotólisis del agua en el Ultravioleta de Vacío (UV – V).

Este proceso aprovecha la irradiación de longitudes de onda menores a la luz Ultravioleta tipo C (UV – C), con emisiones generadas por excímetros de xenón en el orden de los 172 nm. A éstas longitudes de onda el agua se descompone en radicales hidroxilo (OH^\bullet) y átomos de hidrógeno (H^\bullet), los cuales continúan reaccionando rápidamente y forman las especies oxidantes HO_2^\bullet y O_2^\bullet . El conjunto de éstas reacciones se encuentran representadas en la tabla 6 (KamalAzrague et al., 2005; Xavier Domènech et al, 2001).

Tabla 5. Producción de radicales por fotólisis de UV – V.

$H_2O + hv (UV - V) \rightarrow OH^\bullet + H^\bullet$	(9)
$H_2O + hv (UV - V) \rightarrow OH^\bullet + H^+ + e^-$	(10)
$O_2 + H^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet$	(11)
$O_2 + e^- \rightarrow O_2^\bullet$	(12)

1.2.1.5 Ozonización.

Cuando se utiliza la ozonización como medio para la degradación de compuestos orgánicos, ésta degradación puede tomar diferentes vías, lo cual va a depender de las condiciones a las cuales se esté llevando a cabo la reacción. El primer caso se representa en la reacción 13 y ocurre cuando el ozono (O_3) reacciona directamente con el compuesto a degradar logrando su descomposición (Xavier Domènech et al, 2001).

$O_3 + \text{compuesto orgánico} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{otros compuestos}$	(13)
---	------

El segundo caso se presenta cuando existen condiciones de alcalinidad (OH^-) en la reacción química, entonces ésta se lleva a cabo por radicalización, en donde se observa un incremento en el potencial de oxidación por la presencia del radical OH^\bullet (2.80 eV), con respecto al del propio O_3 (2.0 eV). Las especies radicales formadas se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Producción de radicales por O_3 en medio alcalino.

$O_3 + OH^- \rightarrow O_3^{\bullet -} + OH^\bullet$	(14)
$O_3^{\bullet -} \rightarrow O^{\bullet -} + O_2$	(15)
$O^{\bullet -} + H^+ \rightarrow OH^\bullet$	(16)

Cuando el ozono es expuesto a la radiación ultravioleta (UV), se desdobra éste en oxígeno molecular y un radical oxígeno del tipo $O(^1D)$ altamente oxidante, que al reaccionar con el agua, produce los radicales OH^\bullet (Cheng-HsinWu y Cheng-Liang Chang, 2006). Las especies formadas por éste proceso se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Producción de radicales por medio O₃ y luz UV.

$O_3 + hv \text{ (UV)} \rightarrow O_2 + O(^1D)$	(17)
$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH^\bullet + OH^\bullet$	(18)
$O(^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$	(19)

1.2.1.6 Peróxido de hidrógeno (H₂O₂).

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es una molécula muy reactiva (1.78 eV) la cual al descomponerse forma agua líquida y oxígeno molecular en forma gaseosa (reacción 20), el cual oxida las moléculas orgánicas (Richard E. Dickerson et al. 1992).

$H_2O_2 \text{ (aq.)} \rightarrow H_2O \text{ (l)} + O_2 \text{ (g)}$	(20)
---	------

Cuando el peróxido de hidrógeno es expuesto a cierta radiación de luz ultravioleta, la molécula se descompone en dos radicales hidroxilo. Los radicales OH[•] producidos, tienen la posibilidad de continuar reaccionando con el H₂O₂ y formar el radical perhidroxilo (HO₂[•]), lo cual representa una disminución en el poder oxidante. El radical perhidroxilo puede continuar reaccionando con el H₂O₂ y con el radical OH[•] generando la desactivación de los radicales por la producción de H₂O y O₂. El ciclo de reacciones que se muestran en la tabla 8, indican que es necesario controlar la reacción de radicalización para no perder la energía UV suministrada y no consumir exceso de H₂O₂ (M. Muruganandham y M. Swaminatham, 2004; Xavier Domènech et al, 2001).

Tabla 8. Producción de radicales por medio de H₂O₂/UV.

$H_2O_2 + hv \text{ (UV)} \rightarrow 2 OH^\bullet$	(21)
$OH^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	(22)
$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow OH^\bullet + H_2O + O_2$	(23)
$HO_2^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	(24)

1.2.1.7 Procesos combinados Ozono/ Peróxido de hidrógeno.

Cuando se adiciona O₃ a la solución con H₂O₂, se lleva a cabo una reacción de formación de radicales OH[•], HO₂[•] y oxígeno molecular (tabla 9). Los radicales formados continúan reaccionando con sus moléculas precursoras consumiendo

parte y como se muestra en la tabla 9, eventualmente disminuir la cantidad de radicales disponibles para la degradación.

Cuando se aplica la luz ultravioleta a la mezcla, se presenta una mayor cantidad de radicales OH° producidos debido a que el ozono desdoblado por luz ultravioleta incrementa la concentración de H_2O_2 en la solución (reacciones 17, 18 y 19 de la tabla 7). Con respecto al H_2O_2 presente en la solución, también se observa una marcada tendencia de formación de radicales OH° cuando se le aplica una fuente de luz UV (reacción 21 de la tabla 8), por lo que el efecto aditivo del O_3 y el H_2O_2 cuando se le aplica la luz UV tenderá a favorecer la concentración de radicales OH° en la solución.

Tabla 9. Producción de radicales por medio de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{HO}_2^\circ + \text{O}_2$	(25)
$\text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{O}_2^\circ + \text{H}^+$	(26)
$\text{O}_2^\circ + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^\circ + \text{O}_2$	(27)
$\text{O}_3^\circ + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3 + \text{O}_2$	(28)
$\text{HO}_3 \rightarrow \text{OH}^\circ + \text{O}_2$	(29)
$\text{O}_3 + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^\circ$	(30)
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^\circ \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{OH}^\circ$	(31)

De la revisión general de los diferentes procesos de oxidación avanzada, se observa que cuando se utiliza una fuente de luz, se incrementa la velocidad de la reacción de degradación por un aumento en la formación de los radicales OH° , efecto que trae como consecuencia menor tiempo de operación de los equipos de producción de O_3 y/o H_2O_2 , lo que a su vez promueve que los sistemas de tratamiento sean más compactos y se reduzcan los costos operativos por efecto de la disminución en el tiempo de degradación. Estas variaciones en la velocidad de degradación han sido reportadas por N. Azbar (N. Azbar et al, 2004) al encontrar que la velocidad de degradación de colorantes por medio del sistema O_3/UV es superior a cuando solamente se adiciona O_3 .

1.2.1.8 Reactivo de Fenton.

Los ensayos de Fenton en el siglo XIX demostraron que las soluciones de H₂O₂ y las sales ferrosas eran capaces de oxidar compuestos orgánicos, a través de la formación de radicales OH⁰. De acuerdo con las reacciones que se presentan en la tabla 10, la producción del radical OH⁰ se genera por un proceso de oxidación de una sal ferrosa (Fe⁺²) a férrica (Fe⁺³). Para continuar con el proceso de Fenton de manera continua, es necesario que el hierro se encuentre trabajando con valencia +2, por lo que se tiene que realizar la adición de mayor cantidad de H₂O₂ para que a través de las reacciones 33 y 34 el estado oxidado férrico (Fe⁺³) regrese a ferroso (Fe⁺²). La adición de la luz ultravioleta al proceso (Foto-Fenton), presenta efectos positivos sobre la reducción del estado oxidado del hierro, dado que a través de ésta reacción (reacción 35) además se genera otro radical OH⁰ (Juan Matías Chacón et al., 2006; Xavier Domènech et al, 2001; Julia Cáceres Vázquez, 2002).

Tabla 10. Producción de radicales por el proceso Fenton.

$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^0 + OH^-$	(32)
$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe - OOH^{+2} + H^+$	(33)
$Fe - OOH^{+2} \rightarrow HO_2^0 + Fe^{+2}$	(34)
$Fe^{+3} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{+2} + OH^0 + H^+$	(35)

Con el uso del proceso Foto-Fenton, se puede reducir el costo total del tratamiento ya que se puede utilizar la luz solar para reducir el Fe⁺³ a Fe⁺² y continuar el ciclo con las sales de hierro; sin embargo en el proceso, constantemente se estará consumiendo H₂O₂ para la formación de los radicales OH⁰ y la consecuente degradación de los compuestos orgánicos. Un problema adicional con éste tratamiento es la necesidad de una etapa posterior a la degradación para retirar las sales de hierro en solución, lo cual se logra a través de un proceso de neutralización y precipitación (Juan Antonio Cabrera Jiménez et al, 2006).

1.2.1.9 Catálisis heterogénea.

La catálisis heterogénea se establece por la presencia de dos fases en el seno de la reacción (H. E. Avery, 1977). Para el caso del tratamiento de las aguas residuales, la fase líquida está conformada por los contaminantes en solución, mientras que la fase sólida la constituye el catalizador, el cual provoca que existan las condiciones para la transformación química del contaminante.

En los procesos fotocatalíticos heterogéneos, es necesario que un quantum de luz (UV y/o visible) incida sobre el catalizador para que éste inicie su actividad. Cuando el fotón impacta la superficie del catalizador, se provoca un desbalance en sus cargas (reacción 36), debido a que un electrón excitado de la banda de valencia (h^+_{BV}), pasa a la banda de conducción (e^-_{BC}), lo que forma el denominado par electrón – hueco (figura 4). Este movimiento de electrones provoca que el catalizador presente zonas de parcial carga negativa y positiva, que son los espacios en donde se llevan a cabo las diferentes reacciones tales como; degradaciones directas de contaminantes (reacción 37), reducción del estado de oxidación de metales (reacción 42) y formación de diferentes radicales oxidantes (reacciones 38 – 41).

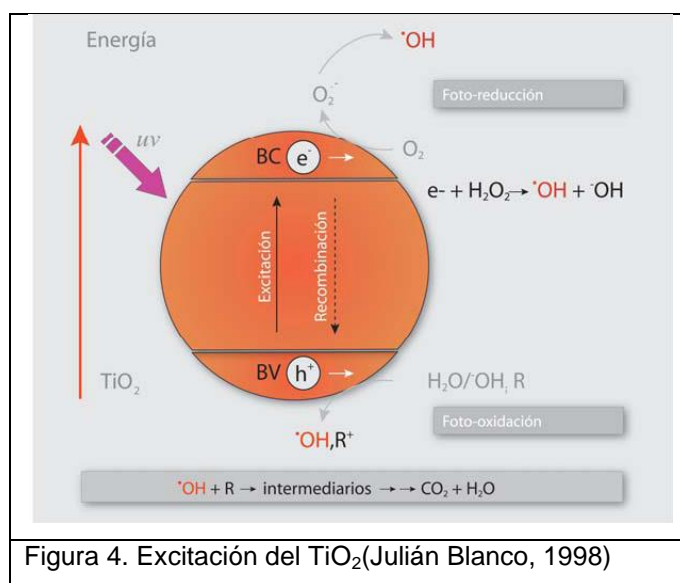


Figura 4. Excitación del TiO_2 (Julián Blanco, 1998)

Una gran cantidad de sustancias semiconductoras han sido probadas para la degradación de compuestos; sin embargo, es el proceso fotocatalítico con dióxido de titanio (TiO_2) con el que se han obtenido los mejores resultados (Julia Cáceres Vázquez, 2002), además de poseer las características de ser un material semiconductor, de bajo costo, muy estable y compatible con el ambiente por ser altamente inerte biológicamente (Erdal Kusvuran et al, 2004; C. M. So et al, 2002). Es ésta la razón por la cual se presenta en la tabla 11, las diversas reacciones de formación de radicales tomando como base el TiO_2 (Laurent Jakob et al, 1993).

Tabla 11. Producción de radicales por fotocatalisis heterogénea (TiO₂ – UV).

$\text{TiO}_2 + h\nu \text{ (UV)} \rightarrow \text{TiO}_2 (e^-_{\text{BC}} + h^+_{\text{BV}})$	(36)
$\text{TiO}_2 (h^+_{\text{BV}}) + (\text{R} - \text{H})_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + (\text{R} - \text{H})_{\text{ad}}^{+\bullet}$	(37)
$\text{TiO}_2 (h^+_{\text{BV}}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	(38)
$\text{TiO}_2 (h^+_{\text{BV}}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$	(39)
$\text{TiO}_2 (e^-_{\text{BC}}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	(40)
$\text{TiO}_2 (e^-_{\text{BC}}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	(41)
$\text{TiO}_2 (e^-_{\text{BC}}) + \text{Cr (VI)} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Cr (III)}$	(42)

1.2.2 Reacciones entre los radicales oxidantes generados y los compuestos a degradar.

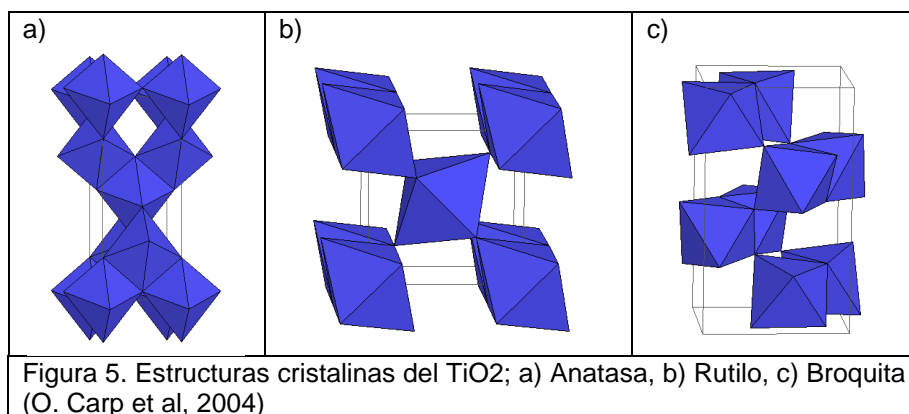
Una vez formado el radical OH[•] sobre la superficie del catalizador, éste migra hacia el seno del fluido e inicia la interacción química con las moléculas presentes en el agua residual. Para que se lleve a cabo la mineralización de las moléculas orgánicas a los compuestos terminales de CO₂ y H₂O, es necesario que se lleven a cabo la serie de reacciones descritas en la tabla 12 (Luis Fernando Garcés Giraldo et al, 2004). El radical OH[•] inicia la reacción de oxidación por medio de la abstracción de un protón de la molécula orgánica (reacción 43) para formar un radical orgánico R[•], el cual al encontrar condiciones de oxidación pasa a un estado per oxidado, formando el radical peroxilo ROO[•] (reacción 44); cuando el oxígeno es suficiente en el medio acuoso, el radical peroxy reacciona para convertirse en las especies CO₂ y H₂O (reacción 45) en una reacción denominada de Kolbe (Hinda Lacheheb, et al, 2002). El radical OH[•] también puede reaccionar de forma aditiva con algún componente insaturado como se muestra en la reacción 46, o por transferencia de electrones (reacción 47). Los radicales orgánicos formados R[•] producto de la abstracción del protón también pueden reaccionar y formar nuevos compuestos (reacción 48).

Tabla 12. Reacciones de degradación de las moléculas.

$\text{OH}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}^\circ$	(43)
$\text{R}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\circ$	(44)
$\text{ROO}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(45)
$\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CX}_2$	(46)
$\text{OH}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{OH} + \text{RH}$	(47)
$\text{R}^\circ + \text{R}^\circ \rightarrow \text{R}-\text{R}$	(48)

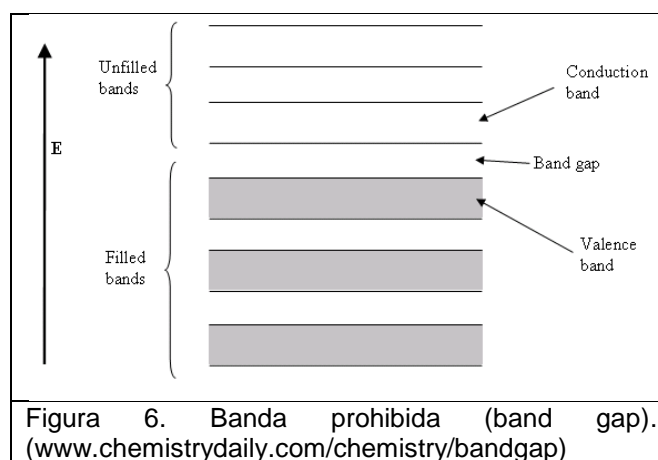
1.2.3 Conceptos generales del Dióxido de Titanio.

El dióxido de Titanio pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición, el cual se encuentra en la naturaleza principalmente en lastres estructuras polimórficas de anatasa, rutilo y broquita (O. Carp et al, 2004). Las formas de la estructuras están basadas en términos de octaedrosy de acuerdo a su acomodo, se forman las estructuras correspondientes; así para la fase anatasa los octaedros están unidos por los vértices (figura 5a), mientras que para la fase rutilo los octaedros se encuentran unidos por las aristas (figura 5b) y la fase broquita se caracteriza por la unión de ambos, vértices y aristas (figura 5c).



De las tres formas cristalinas, el rutilo es la forma estable, mientras que la anatasa y la broquita son meta estables y se transforman a rutilo cuando se someten a 600 °C (ZhengYanqing et al, 2000). Debido a la naturaleza semiconductora del TiO_2 ,

es necesario que la energía fotónica a la que se exponga éste, tenga un nivel energético tal que logre el movimiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción para que se pueda formar el par electrón – hueco, y de ésta manera iniciar el proceso de formación de los radicales OH[•]. La diferencia de energía entre las dos bandas se le denomina banda prohibida o band gap (figura 6), y depende de la estructura química y cristalina del compuesto.



De las tres estructuras cristalinas que tiene el TiO₂, las fases anatasa y rutilo son las consideradas de mayor actividad fotocatalítica (O. Carp et al, 2004) y sus band gaps son del orden de los 3.23 eV para la fase anatasa, y 3.03 eV para la fase rutilo (Saila Karvonen y Ralf-Johan Lamminmaki, 2003; W. Wunderlich et al, 2005). La frecuencia de radiación electromagnética que permite que se logre la formación del par electrón – hueco, se puede evaluar a través de la ecuación propuesta por Niels Bohr en su modelo atómico (Ángel Velea Pérez y Jesús Ma. Alonso Girón, 1998), la cual relaciona la constante de Planck (6.625 x 10⁻³⁴ J.s), la velocidad de la luz (3 x 10⁸ m/s) y la frecuencia de la longitud de onda (nm). Al aplicar ésta expresión para los band gaps de la anatasa y del rutilo, se obtiene que la energía que permite su foto activación es del orden de los 384 nm y 413 nm respectivamente.

$E = \frac{h c}{\lambda}$	(49)
---------------------------	------

A pesar de que la frecuencia necesaria para la foto activación de la fase rutilo (413 nm) es menor que la de la fase anatasa (384 nm), se ha encontrado que la fase anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica, lo cual se atribuye a presentar un alto grado de hidroxilación sobre su superficie, baja capacidad de adsorción de

oxígeno y alto nivel de Fermi; sin embargo, hay estudios que muestran que una mezcla de anatasa y rutilo en una proporción del orden de 80/20 respectivamente, pueden tener mayor actividad fotocatalítica, que la fase anatasa solamente (O. Carp et al, 2004).

Con respecto de la fase broquita, en los últimos años se han realizado esfuerzos por sintetizar este material y obtenerlo de forma pura (Hiroshi Kominami, 2003), ya que al parecer éste material presenta una alta capacidad foto catalítica y puede degradar colorantes en el orden de minutos (Ferry Iskandar, 2007).

Debido a estas cualidades del catalizador, este desarrollo de investigación presenta una especial atención en desarrollar conocimiento que permite tener una visión desde el punto de vista espectrofotométrico en el proceso fotocatalítico, para lo cual se realiza una revisión exhaustiva sobre el nivel de avance que actualmente presentan las investigaciones de degradación de diversos compuestos contaminantes presentes en las aguas residuales.

Debido a que es necesario que exista una fuente de fotones, un material de degradar y un espacio en donde se lleve a cabo la propia reacción de degradación, en los próximos apartados se muestran las generalidades sobre la naturaleza de la luz ultravioleta y del color.

1.2.4 Naturaleza de la luz Ultravioleta.

El espectro de luz ultravioleta se encuentra en el rango de 200 nm a 400 nm, y esta delimitado por el espectro de rayos X y el espectro de luz visible (figura 7). En ésta figura se observa que la luz ultravioleta a su vez se subdivide en el cercano ultravioleta, ultravioleta medio y lejano ultravioleta (Francisco Díaz Díaz M. y Liliana Serrano O., 2007). Próximo al visible, se encuentra ubicado el cercano ultravioleta cuyo rango se establece entre los 320 nm y 400 nm, con un máximo de emisión ubicado en el orden de los 365 nm, y que comercialmente se le denomina como luz ultravioleta tipo A. El ultravioleta medio denominado como luz ultravioleta tipo B, se ubica entre el cercano ultravioleta y el lejano ultravioleta, cuyo máximo de la banda principal se encuentra en el orden de los 312 nm. La luz ultravioleta tipo C o lejano ultravioleta, se encuentra ubicado en las cercanías del espectro de rayos X, y tiene un máximo de emisión en los 250 nm.

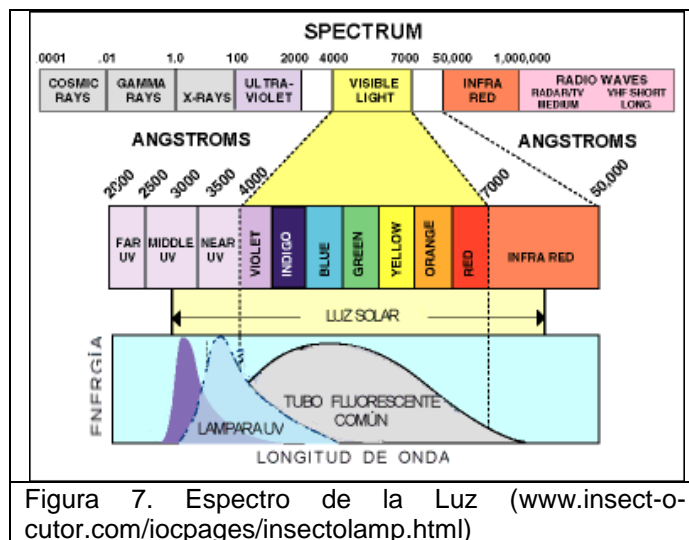


Figura 7. Espectro de la Luz (www.insect-ocultor.com/iocpages/insectolamp.html)

1.2.5 Naturaleza del color.

La percepción del color que reciben nuestros ojos, está en función de los tipos de radiación que no son absorbidos por los objetos y que como consecuencia reflejan. Del espectro electromagnético, la zona perceptible para el ojo se encuentra en el rango de los 400 nm a los 700 nm (figura 7), zona que es denominada como espectro visible.

Para el caso de las sustancias orgánicas, se tiene que los grupos funcionales insaturados $-C=C-$, $-N=N-$, $-C\equiv C-$ y $=C=O$ que son denominados grupos cromóforos (Leda Maria Saragiotto Colpini, 2008; J. N. Murrell, 1963) son los responsables de la absorción de la luz en diferentes longitudes de onda.

La diferencia en la percepción de los colores es responsabilidad de su longitud de onda o su equivalente energía fotónica. Así para una baja energía fotónica (del orden de los 700 nm), se percibe la sensación del rojo; mientras que para una alta energía (del orden de los 400 nm) se percibe el color violeta (John Griffiths, 1976).

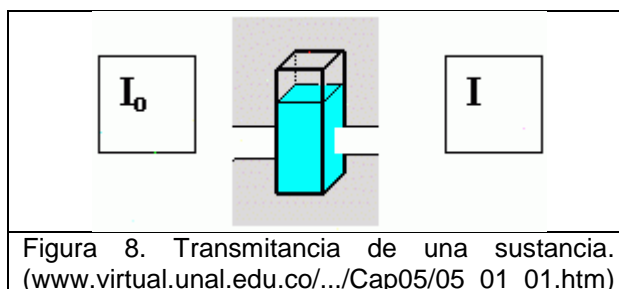
La cuantificación de la cantidad de luz que absorbe cierto compuesto se le denomina **Absorbancia** (Raymond Chang, 2008), y depende de la absortividad molar (ϵ), el tamaño del paso óptico (b) y de la concentración del compuesto en la solución (c). La ecuación que relaciona éstas variables se le conoce como la ley de Lambert – Beer (ecuación 50).

$A = \epsilon b c$	(50)
--------------------	------

Una variante de la expresión 50, se presenta en la expresión 50 bis, en la cual el parámetro de Absorbancia presenta el parámetro de absortividad (**a**), en lugar de la absortividad molar (ϵ), cuya diferencia se establece por las unidades en las que se maneja la mezcla.

$A = a b c$	(50 bis)
-------------	----------

En ésta ley se considera el paso de un rayo monocromático de intensidad incidente (**I₀**) a través de medio homogéneo en el que existe una cierta absorción; la cantidad de energía que sale del medio se le denomina intensidad transmitida (**I**)(figura 8).



A la relación entre la intensidad transmitida **I** entre la Intensidad incidente **I₀** se le denomina Transmitancia (ecuación 51) y se relaciona con la ley de Lambert – Beer a través de la expresión 52.

$T = I / I_0$	(51)
$-\text{Log } T = A = \epsilon b c$	(52)

Para el caso en el cual se desea relacionar la Absorbancia en función de la concentración, es necesario generar un curva de calibración, la cual se obtiene a través de la ecuación 50, debido a que la absortividad molar es constante para una sustancia y las celdas de cuarzo tienen un espesor constante (1 cm), entonces con variar la concentración y medir su correspondiente Absorbancia se puede correlacionar por medio de expresión matemática la dependencia de éstas dos variables.

CAPITULO 2

2.1 Estado del Arte

El dióxido de titanio ha sido utilizado para la degradación de los diferentes tipos de contaminantes en forma de partículas suspendidas y como películas fotoactivas. Con el fin de disminuir el gap del catalizador, se han introducido ciertos materiales metálicos, hierro (Fe), plata (Ag), cobre (Cu); elementos del grupo de los no metales, carbono (C), nitrógeno (N), azufre (S) y elementos del grupo de metales post- transición, bismuto (Bi).

2.1.1 Utilización del TiO₂ en polvo.

2.1.1.1 Degradación de colorantes.

Un gran número de investigaciones se han desarrollado con el fin de eliminar el color de las aguas residuales, en las cuales se consideraron diversos aspectos que afectan la velocidad de degradación del colorante. Algunos de estos trabajos se describen a continuación.

En la investigación desarrollada por C. Hu et al. (2003) se evaluaron los efectos que causan la acidez y la concentración de iones inorgánicos en la degradación de diferentes colorantes tipo azo (- N = N -). Sus resultados indican que a un pH bajo (2.4), la adsorción del colorante sobre el catalizador es alta (> 60%) y la degradación es baja (30%), mientras que a pH alto (10.8) la adsorción es baja (3%) y la degradación es alta (>70%). Los iones presentes en el colorante afectan la foto degradación ya que estos se adsorben sobre la superficie del catalizador. El catalizador utilizado para la degradación fue Degussa P-25 activado por luz ultravioleta tipo A.

Los colorantes azo, alizarinas, rojo de metilo, rojo congo y azul de metileno fueron degradados, utilizando el TiO₂ Degussa P-25 fotoactivado con luz ultravioleta tipo B. Los resultados que obtuvieron Hinda Lachheb et al (2002) indican que las remociones del color se alcanzaron en 3 horas, y los comportamientos cinéticos de las reacciones de degradación fueron de primer orden.

Utilizando la luz ultravioleta tipo C, ErdalKusvuran et al (2004) lograron la degradación del colorante rojo reactivo 120, en un tiempo de 30 minutos utilizando el catalizador TiO_2 marca Aldrich con pureza de 99.9% en la fase anatasa.

El colorante negro reactivo 5 fue degradado en 2.5 horas cuando su concentración inicial es del orden de 46 mg L^{-1} , el catalizador utilizado para este experimento fue el Degussa P-25 activado por luz ultravioleta tipo C (C. Tang y V. Chen, 2004).

2.1.1.2 Degradación de compuestos tóxicos y/o recalitrantes.

Los solventes “verdes” Imidazolium y Pyridinium son líquidos iónicos muy estables por tener baja presión de vapor, no pueden ser degradados por los métodos convencionales de tratamiento, por lo que los investigadores Piotr Stepnowski y Adriana Zaleska (2005), evaluaron la posibilidad de tratar estos compuestos por medio del TiO_2 activado por luz ultravioleta. Los resultados que obtuvieron, muestran que estos compuestos se degradan completamente en un tiempo del orden de 5 horas.

La industria de la manufactura del corcho produce aguas residuales con compuestos fenólicos, los cuales inhiben el proceso de tratamiento biológico debido a su toxicidad. Utilizando el catalizador marca Degussa P-25 fotoactivado por luz ultravioleta, Carla A. Silva et al (2004), alcanzaron la remoción del 60% de los compuestos presentes en ésta aguas residual (medido como carbono orgánico total), en un tiempo de 4 horas.

Una propuesta diferente para la degradación de compuestos fenólicos la realizaron Nagaveni et al (2004), en la cual la degradación de estos compuestos se llevó a cabo por medio de un catalizador de TiO_2 sintetizado por el método de la “combustión-sintetizada”, con el cual obtuvieron la fase activa anatasa. La activación del catalizador se realizó a través de la luz ultravioleta tipo A y el tiempo total de degradación fue de 2.5 horas, a la concentración inicial del fenol de 0.51 mmol L^{-1} .

Los pesticidas son compuestos organoclorados que tienen la característica de ser tóxicos y persistentes, un ejemplo de este tipo de compuestos es el Alachlor, el cual fue degradado con el TiO_2 Degussa P-25 activado por luz ultravioleta tipo B.

Los resultados obtenidos por C. C. Wong y W. Chu (2003) indican que la degradación se alcanzó en 30 minutos para un pH inicial de 10.8 y una concentración de catalizador de 50 mg L⁻¹.

Una fuente importante de compuestos orgánicos con alto nivel de toxicidad, son las aguas residuales provenientes de la industria de celulosa y papel. En el proceso, la principal fuente de compuestos organoclorados es la etapa de blanqueo de celulosa. Investigaciones realizadas por I. AkmehmetBalciglu e I. Aíslan (1998) lograron remociones del orden del 87% de la carga orgánica medida como DQO.

Otro compuesto ampliamente utilizado en la agricultura es el compuesto fluroxypyr, el cual es un herbicida clasificado por la EPA con nivel de toxicidad clase II. Los experimentos de degradación de éste compuesto fueron realizados por M. A. Aramendia et al (2005), en los cuales utilizaron una fuente de radiación tipo A para la activación del catalizador. Los resultados indican que la mineralización total de la molécula se alcanzó en un tiempo de 90 minutos, con una cinética de reacción de medio orden.

2.1.1.3 Utilización como bactericida.

Estudios de degradación de la pared celular de la bacteria Escherichiacoli, fue realizado por Pin ChingManess et al (1999), en donde encontraron que ésta bacteria fue destruida con un tiempo de irradiación de luz ultravioleta tipo A de 30 minutos.

Los estreptococos son microorganismos patógenos capaces de causar infecciones y procesos invasivos severos. Dada la toxicidad del microorganismo, T. Saito et al, (1992) encontraron que por medio del proceso fotocatalítico con un tiempo de 60 minutos es factible realizar la desinfección del agua.

2.1.2 Utilización del TiO₂ dopado en polvo.

Con el objetivo de disminuir el gap del TiO₂, muchos de los investigadores han introducido trazas de diversos materiales en la matriz del catalizador, y de ésta forma buscar la activación de la molécula con fuentes luminosas de mayor longitud de onda.

2.1.2.1 Degradación de colorantes.

Dióxido de Titanio co-dopado con los elementos Bi, C, y N preparado por el método sol – gel, fue utilizado para la degradación del colorante Rodamina B. Los resultados obtenidos por Kangle Lu et al., (2008) indican que el TiO₂ dopado tiene mayor actividad catalítica que el TiO₂ marca Degussa P-25, cuando se irradia con luz ultravioleta o visible.

Usando el método de impregnación, el TiO₂ fue dopado con plata, y su actividad se probó con una mezcla de colorantes de Violeta Cristal y Rojo Metil. Los resultados obtenidos por A. K. Gupta et al (2006), indicaron que ambos colorantes fueron totalmente degradados después de 90 minutos de radiación ultravioleta tipo A.

Con el fin de prevenir el proceso de recombinación del electrón, Jingyi Li et al (2002) propusieron la modificación del catalizador con dos diferentes arcillas utilizando como material ligante silicatos. Los resultados obtenidos del experimento de degradación de colorantes indican que a pesar de que su área superficial se incrementa, la actividad catalítica disminuye.

2.1.2.2 Degradación de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes.

Debabrata Chatterjee y Anima Mahata (2001) realizaron la modificación superficial del catalizador utilizando los colorantes Tionina y Eosina Y, esto con el fin de absorber la radiación visible. El TiO₂ modificado fue utilizado en la degradación del fenol, clorofenol, diclorofenol y tricloroetano. Los resultados indicaron que se lograron degradaciones entre el 55 y 72% después de 5 horas de irradiación.

N. Serpone et al (1995) modificaron el TiO₂ con sulfuro de cadmio (CdS); el catalizador fue probado en la oxidación de fenol, 2 clorofenol y pentaclorofenol utilizando luz ultravioleta mayor a 355 nm y luz visible. Los resultados obtenidos indicaron que se logró la degradación total del fenol con el TiO₂/UV, mientras que, cuando se utiliza la luz visible el TiO₂/CdS logró la degradación mayor (>50%) en 120 minutos de irradiación. Para el 2 clorofenol se logra su degradación con 45 minutos de exposición con TiO₂/UV, mientras que con la luz visible y el catalizador TiO₂/CdS la degradación se logra a 45 minutos.

2.1.3 Utilización del TiO₂ en forma de películas.

El planteamiento de la necesidad de recuperar el catalizador cuando se encuentra en partícula suspendida, ha planteado la necesidad de realizar investigaciones orientadas a adherir el material fotocatalítico sobre un sustrato fijo, con el fin de eliminar dentro del proceso, la etapa de recuperación del catalizador.

2.1.3.1 Degradación de colorantes.

La degradación y decoloración del colorante rojo reactivo 198, fue lograda por NiyazMohammadMahmoodi et al 2006. La degradación se alcanzó en un tiempo de 35 minutos, en un reactor en el cual el TiO₂Degussa P-25 fue adherido a las paredes del mismo, por medio de un polímero resistente a la luz UV. La cinética de reacción obtenida en la degradación fue de primer orden.

El colorante azul de metileno, el rojo reactivo 195 y el amarillo reactivo 145 fueron degradados en un 93.6%, 85.3% y 71.1% respectivamente, en un reactor solar después de 6 horas de exposición. W. S. Kuo y P. H. Ho (2006), depositaron el TiO₂ Degussa P-25 en las paredes del reactor y sobre paletas de agitación por medio de la técnica de deposición de resina (W. S. Kuo, 2000). En todas las reacciones se observó un comportamiento cinético de primer orden.

El AR27 es un colorante aniónico monoazo fue utilizado para evaluar la capacidad de degradación de la película del catalizador TiO₂ Degussa P-25 depositada por el método de inmovilización térmica sobre laminas de vidrio. Las láminas con el catalizador depositado fueron colocadas en un reactor tubular de 300 cms de longitud, e irradiadas con luz ultravioleta tipo C. Los obtenidos por M. A. Behnajaday et al (2007) indicaron que el colorante se degradó en un 98.5% cuando el flujo de alimentación se mantuvo en 15 ml min⁻¹.

El tratamiento del agua residual de la industria textil fue realizado por medio de TiO₂ soportado sobre fibra de vidrio; el método utilizado para la deposición es el conocido como sol – gel. Los resultados que obtuvieron A. Alinsafi et al (2007) indicaron que la degradación del 94% de la carga orgánica se logró en tiempo de exposición de 1 hora de irradiación de luz UV tipo A.

2.1.3.2 Degradación de compuestos tóxicos y/o recalitrantes.

La investigación sobre la degradación de Trietil amina, con películas de TiO₂, fue desarrollada por AimingHuang et al, (1999). En ésta investigación la formación de la película fue realizada a través del método de “deep – coating”. Las pruebas de degradación fueron realizadas en un reactor de placas, las cuales fueron irradiadas con luz ultravioleta de 352 nm. Los resultados indican que el compuesto puede ser completamente degradado bajo condiciones controladas de humedad y temperatura.

El fenol fue utilizado como un compuesto de seguimiento para evaluar la actividad fotocatalítica de películas adheridas a un sustrato de acero inoxidable por el método electroforético y spray coating. Los resultados obtenidos por J. A. Byrne et al (1998) indicaron que el método de de deposición electroforético provoca una mayor velocidad de degradación del fenol.

El efluente que produce el proceso de blanqueo de celulosa y papel fue tratado en un reactor de anillos “rashing” de vidrio con películas de TiO₂ y ZnO. Los resultados obtenidos de éste sistema de tratamiento obtenidos por M. Cristina Yeber et al (2000), indicaron que el efluente fue completamente degradado con una remoción de los compuestos fenólicos del orden del 85% después de 2 horas de irradiación de luz ultravioleta tipo C.

2.1.3.3 Utilización como bactericida.

En su investigación P. Amézaga- Madrid et al (2003) depositó el TiO₂ preparado por el método sol-gel, sobre laminillas de vidrio con deposición por spin coated. La actividad de las películas fue evaluada usando la bacteria *PseudomonaAeruginosa*. Los resultados indicaron que en 40 minutos se presenta una marcada reducción en el número de células.

Existen algunos patógenos presentes en el agua, los cuales no son eliminados por los métodos de cloración u ozonización. Para estos casos, P. S. M. Dunlop evaluó la capacidad de desinfección que pueden alcanzar las películas preparadas por métodos electroforéticos de partículas de TiO₂ marca Degussa p-25 y Aldrich. Los resultados que se obtuvieron indican que la inactivación de la bacteria *E. Coli*

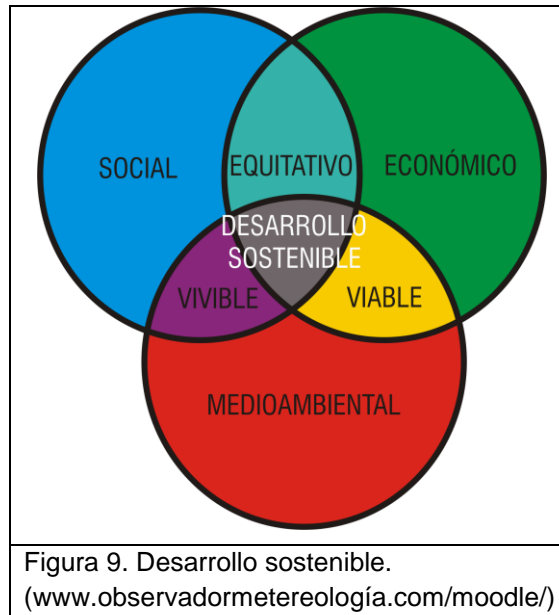
K12 se logró en un 80% con el TiO_2 marca Aldrich después de una hora de irradiación de luz ultravioleta tipo B.

Las películas depositadas por deep – coating a partir del reactivo isopropóxido de titanio, fue capaz de matar la bacteria *Escherichia Coli*, además de degradar los compuestos tóxicos que libera la bacteria en un tiempo de exposición de 4 horas de luz ultravioleta (Rayano Sunada, 1998).

2.2 Definición de la problemática

De acuerdo con la revisión del estado del arte que guardan los procesos de oxidación avanzada por fotocatalisis heterogénea, se observa que su desarrollo se encuentra a nivel de laboratorio y escala piloto (Jorge Enrique Forero et al., 2005), dado que el conocimiento generado, no ha logrado desarrollar una tecnología madura que permita su aplicación a nivel industrial. La limitante más grande que se tiene en la actualidad para la aplicación de los POAs son los costos de tratamiento de los efluentes residuales, los cuales son del orden de los \$ 10 / m^3 , mientras que los costos de tratamientos por métodos biológicos son del orden de \$ 5 / m^3 (C. B. ChidambaraRaj y Han Li Quen, 2005).

Desde el punto de vista del desarrollo sostenible (figura 9), se observa que con la posible aplicación del POA, se apoyaría la parte medioambiental y social, lo cual generaría un condición vivible (Johannesburgo, 2002); sin embargo, para que se establezca el equilibrio entre las tres partes que conforman el desarrollo sostenible (social, económico, medioambiental), es necesario que orienten los esfuerzos en el desarrollo del conocimiento para disminuir los costos de los aspectos que más impactan en los POAs.



2.2.1 Problemática de los colorantes.

Se estima que en el mundo anualmente las industrias textiles, curtición y papelera, vierten a través de sus aguas residuales más de 140,000 toneladas de colorantes sintéticos (Juan Matías Chacón et al, 2006; I. K. Konstantinou y T. A. Albanis, 2004). Estas liberaciones al ambiente causan efectos adversos sobre los cuerpos receptores de agua entre los cuales se cuentan, el incremento del color y toxicidad de las aguas, muerte del zooplancton y peces, afectación general del ecosistema y pérdida de las condiciones estéticas de los lugares (Delia Teresa Sponza, 2006; D. Pokhrel y T. V. Ghavan, 2004).

De acuerdo con el estado del arte en que se encuentran los procesos de oxidación avanzada, se observa entre otras cosas, que no existe una justificación clara del por qué del uso de los diferentes tipos de luz Ultravioleta para realizar la fotoactivación; además, de que no se correlacionan las interacciones entre las bandas de emisión de la fuente de luz, con las bandas de absorción del compuesto a degradar y del catalizador.

CAPITULO 3

3.1. HIPÓTESIS

El análisis experimental de la propagación de la radiación al interior del medio de reacción, contribuirá a establecer las condiciones requeridas para la degradación de colorantes en reactores fotocatalíticos.

3.2. OBJETIVOS

3.2.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar la influencia de las concentraciones de colorante y catalizador, sobre los perfiles de atenuación de la intensidad luminosa y degradación del colorante en un reactor fotocatalítico.

3.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 3.2.2.1 Evaluar el nivel de degradación del colorante azul ácido 9 por el proceso de oxidación avanzada TiO_2/UV .
- 3.2.2.2 Evaluar la influencia sobre la velocidad de degradación del colorante con el uso de diferente tipo de luz ultravioleta para la fotoactivación del catalizador.
- 3.2.2.3 Realizar mediciones de Intensidad Luminosa a diferentes concentraciones, en las soluciones del colorante y las suspensiones del catalizador, a diferentes distancias de la fuente luz.
- 3.2.2.4 Determinar las expresiones matemáticas que permitan la evaluación de la intensidad luminosa a diferentes distancias de la lámpara, considerando el efecto combinado por la presencia del colorante y catalizador.
- 3.2.2.5 Determinar el grado de atenuación que presenta el colorante sobre el catalizador a diferentes fuentes de emisión de luz ultravioleta, para establecer el nivel de disminución de energía disponible para la fotoactivación.
- 3.2.2.6 Establecer las longitudes de onda a las cuales el catalizador presenta la máxima absorción, para las diferentes fuentes de emisión de luz ultravioleta.

CAPITULO 4

4.1 METODOLOGÍA

4.1.1 Materiales y Equipos Utilizados para el desarrollo de las pruebas.

El desarrollo de las pruebas que permitieron alcanzar los objetivos fijados, se realizó a través del sistema **UV/TiO₂/colorante/aire**, en donde la iluminación con luz ultravioleta se realizó utilizando tres tipos de lámparas comerciales, el catalizador con el cual se realizó la degradación del compuesto fue el denominado comercialmente Degussa P25, el colorante que se utilizó como base para el seguimiento de la degradación fue el azul ácido 9.

4.1.1.1 Lámparas de luz ultravioleta.

Las fuentes de iluminación utilizadas para el proceso de la foto-oxidación consistieron en tres lámparas comerciales de luz ultravioleta tipo A, B y C con potencia nominal de 6 W. La luz ultravioleta tipo A (UV – A) fue de marca Tecnolite modelo F6T5BLB, mientras que la luz ultravioleta tipo B (UV – B) y C (UV – C) fueron de marca SankyoDenki modelos F6T5 y G6T5 respectivamente, cuyas imágenes se muestran en la figura 10.



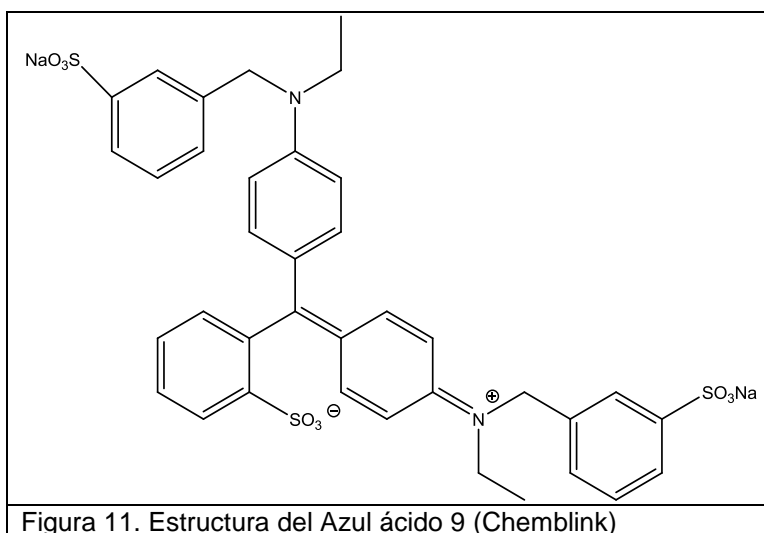
Figura 10. Tipos de lámparas de luz Ultravioleta

4.1.1.2 Catalizador Degussa P25.

El catalizador de TiO_2 utilizado para la preparación de las suspensiones fue marca Degussa P-25 con pureza mayor al 97%, diámetro de partícula de 20 a 30 nm, área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{gr}$ y relación de fase anatasa/rutilo de 80/20 respectivamente (N. M. Mahmoodi et al, 2005; M. Stylidi et al, 2003), éste catalizador fue utilizado directamente en la reacción, sin ningún tipo de tratamiento. La selección de éste catalizador se realizó con base a que su composición cristalina, es con la que se ha observado una amplia degradación fotocatalítica por varios investigadores.

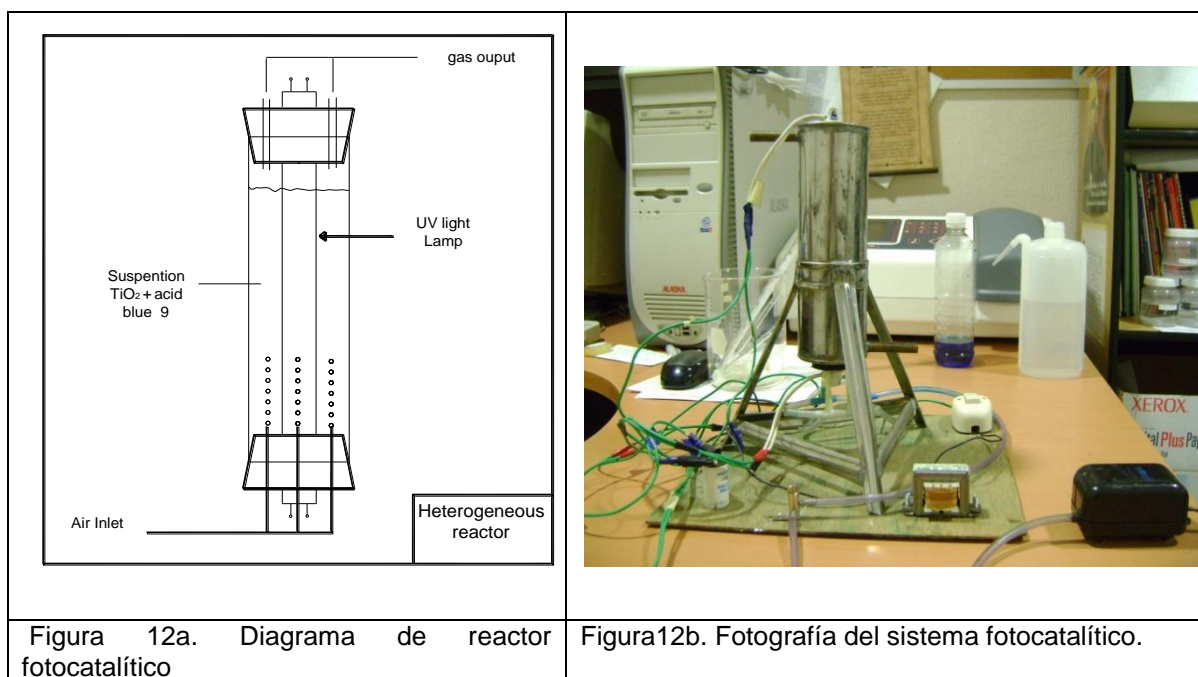
4.1.1.3 Colorante azul ácido 9.

El colorante azul ácido 9 (C.I. 42090) con peso molecular 792.84 g/g-mol , fórmula $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_3\text{Na}_2$ y estructura química mostrada en la figura 11 (chemblink), fue adquirido de forma comercial, con el cual se prepararon las soluciones coloreadas sin ningún tipo de tratamiento. Este colorante fue seleccionado como compuesto modelo de seguimiento debido a que es un colorante sintético que se utiliza en la industria para tinción de textiles, pieles, papeles y en la industria alimenticia (productdirectory, 2008). Desde el punto de vista toxicológico, este colorante es considerado como carcinogénico en ratas por aplicaciones subcutáneas (WorldHealthOrganization), además de ser tóxico a los organismos acuáticos (S. E. Kegley, et al, 2008). Un aspecto adicional de suma importancia es que hasta el año del 2002, no existían resultados de su degradación por métodos foto oxidativos (BUA report, 2002).



4.1.1.4 Reactor.

El sistema de reacción utilizado para las pruebas de degradación consistió de un reactor completamente mezclado, con capacidad de reacción de 0.2 litros, tipo vertical con espacio anular de reacción (figuras 12 a y 12 b). Esta geometría propuesta para el seguimiento de la reacción de degradación del colorante, fue seleccionada debido a que es la configuración más simple y eficiente (Roberto L. Romero et al, 1997).



4.1.2 Pruebas de degradación y mediciones espectrofotométricas.

4.1.2.1 Pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9.

Esta prueba de degradación del colorante azul ácido 9, fue desarrollada con la finalidad de evaluar el nivel de degradación que se alcanza cuando se varían las concentraciones iniciales de colorante y de catalizador. Para la programación de las pruebas (tabla 16), se consideró un diseño de experimentos consistente en un arreglo 2 factorial (Douglas C. Montgomery, 1997), con bloqueo de celdas; la base para realización de las pruebas fue considerando que la concentración representativa promedio de los colorantes en las aguas residuales es del orden de

40 mg L⁻¹ (M. A. Bhenajaday, 2006). El proceso de foto activación del catalizador en ésta prueba se realizó con la lámpara de luz ultravioleta tipo A (365 nm).

Tabla 16. Diseño experimental del POA TiO₂/UV/ Azul Acido 9.

Concentración Azul ácido 9 (mg L ⁻¹)	Concentración de TiO ₂ (mg L ⁻¹)			
	150	300	450	600
20	prueba 1			
40	prueba 2	prueba 4	prueba 5	prueba 6
60	prueba 3		prueba 7	
80				prueba 8

Las diferentes pruebas se programaron de acuerdo con los tres grupos denominados serie 1, serie 2 y serie 3. La serie 1, estuvo constituida por las pruebas 1, 2 y 3, en donde se observó la velocidad de degradación del colorante, cuando se mantiene constante la concentración inicial del catalizador en 150 mg L⁻¹ y se variaron las concentraciones iniciales del colorante desde 20 mg L⁻¹ hasta 60 mg L⁻¹. La serie 2 la conformaron las pruebas 2, 4, 5 y 6 y tuvo como objetivo determinar el efecto sobre la cinética de degradación, cuando se mantiene la concentración inicial del colorante en 40 mg L⁻¹ y se varía la concentración inicial del catalizador desde 150mg L⁻¹ a 600 mg L⁻¹. En la serie 3 que estuvo constituida por las pruebas 1, 4, 7 y 8, se variaron simultáneamente las concentraciones de catalizador y colorante manteniendo siempre en cada prueba una relación de concentraciones iniciales constante e igual a 7.5/1 respectivamente.

El desarrollo de las pruebas de degradación se realizó bajo condiciones de máxima intensidad de la lámpara, con tomas de muestra en intervalos de 30 minutos. A cada muestra obtenida se le dejó en reposo durante 24 horas con el fin de permitir la sedimentación del catalizador; una vez sedimentado éste, se utilizó la parte en solución de la muestra, para la determinación de la concentración de colorante.

Previo al seguimiento de la desaparición del color en la reacción de fotocatalisis, se generó la curva de calibración de concentración de colorante contra su correspondiente absorbancia. La desaparición del color de la solución del colorante azul ácido 9, se realizó a través de un espectrofotómetro de luz ultravioleta visible, marca Perkin Elmer modelo lambda 10 (figura 13).



Figura 13. Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 10.

Dado que la molécula del colorante está constituida por el grupo cromóforo y por una serie de anillos aromáticos, fue necesario que durante el proceso de degradación de la molécula, se evaluara también el grado de oxidación de los otros componentes de la molécula, para lo cual se utilizó el sistema global de medición denominado Demanda Química de Oxígeno (DQO). Este método basa su principio en el oxígeno requerido para oxidar químicamente la materia orgánica presente (Tom D. Reynolds y Paul A. Richards, 1996). En la reacción 53 se presenta la forma genérica de la oxidación de la materia orgánica cuando se utiliza el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) como oxidante en fase ácida (H_2SO_4), en la cual se observa que el cromo modifica su estado de oxidación de Cr^{+6} a Cr^{+3} , y libera moléculas de oxígeno para la oxidación de la materia orgánica. De forma particular en la reacción 54 se presenta la oxidación que se lleva a cabo con el colorante azul ácido 9.

Materia Orgánica ($C_aH_bO_c$) + $Cr_2O_7^{-2}$ + H^+ → Cr^{+3} + CO_2 + H_2O	(53)
$C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_2$ + $Cr_2O_7^{-2}$ + H^+ → $37CO_2$ + $17H_2O$ + $2NO_3^-$ + $3SO_4^{=}$	(54)

De la reacción 53, se observa que al variar la concentración de materia orgánica, el consumo del dicromato en el vial también varía, por lo que en la reacción se presenta un cambio en el color (Figura 14) originado por la reducción del Cr^{+6} (amarillo rojizo) a Cr^{+3} (amarillo tenue); esta variación cromática es medida por medio de espectrofotometría ultravioleta–visible y se correlaciona con el consumo de oxígeno.

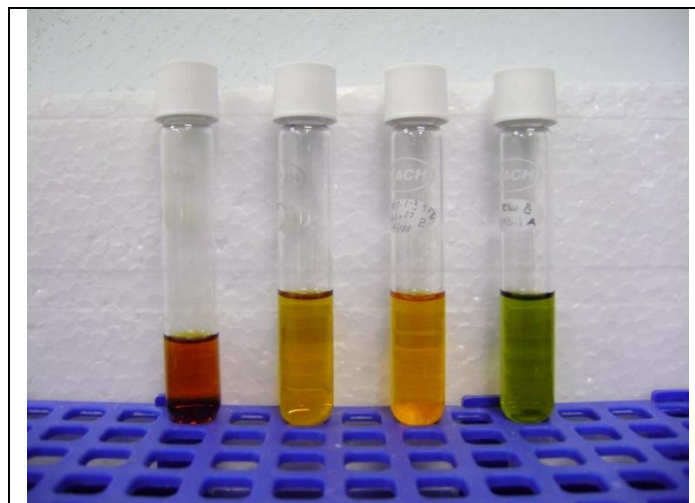


Figura 14. Variación cromática de los Viales de DQO

Bajo éste principio se utilizó el método 8000 propuesto por Hach, el cual, es un método aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA-1980); el equipo utilizado para estas determinaciones fue un reactor de digestión marca Hach modelo 45600 (figura 15 a) y un espectrofotómetro marca Hach modelo DR/2000 (figura 15 b).



Figura 15a. Reactor de digestión Hach - 45600



Figura 15b. Espectrofotómetro Hach - DR/2000

4.1.2.2 Pruebas de oxidación fotocatalítica utilizando diferente tipo de luz ultravioleta.

De acuerdo al estado del arte que guardan los POAs, en muchos de los casos se utiliza cualquiera de los tipos de luz ultravioleta que existen de manera comercial

(UV-A, UV-B o UV-C), para realizar la correspondiente fotoactivación, sin que exista una razón justificada del uso de cualquiera de los tres tipos de luz.

Producto de la necesidad de encontrar las bases científicas para explicar, el por que del uso de las diferentes fuentes de luz ultravioleta, se desarrolló un programa de pruebas que permitió determinar el nivel de influencia del tipo de luz UV, sobre la velocidad de degradación del colorante.

Previo a las pruebas de degradación del colorante azul ácido 9, se realizaron medidas espectrofotométricas de los tres tipos de luz ultravioleta, absorción del catalizador y absorción del colorante.

Con éstas mediciones se propuso la estrategia de la superposición de las bandas de emisión y absorción, para determinar las posibles interacciones entre la fuente de luz con el colorante y catalizador, y de ésta manera proponer posibles explicaciones en las modificaciones que se presentan en las velocidades de reacción por variación en el tipo de luz UV y/o concentración de catalizador.

La determinación del espectro de emisión de la luz ultravioleta se desarrollo con un espectrómetro marca Ocean Optics modelo SD-2000 con software de adquisición de datos OOIBASE-32. El espectro de absorción del colorante se obtuvo a través de la medición de la absorbancia en la solución a la concentración inicial utilizada en cada prueba. El espectro de absorción del catalizador se realizó por medio de la esfera integradora con el método de la reflectancia difusa; ambas mediciones de absorción fueron realizadas con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo lambda 10.

En el método de la reflectancia difusa, permite determinar las longitudes de onda a las cuales cierto material presenta niveles de absorción cuando se hace bombardear con un haz de luz (Stephen Westland, 2001). Del total de fotones que inciden sobre el material a analizar, una fracción es absorbida y otra fracción es reflejada. La fracción reflejada es colectada a través de una esfera integradora e inducida a salir hacia un orificio en el cual se coloca el detector de intensidad (figura 16).

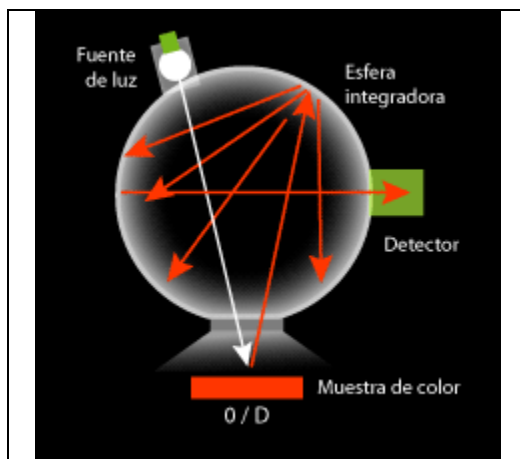


Figura 16. Reflectancia difusa.
(www.gusgsm.com/book/export/html/122)

La evaluación del impacto del tipo de luz ultravioleta a utilizar se realizó a través del diseño experimental que se muestra en la tabla 14, el cual constó de una serie de pruebas de degradación del colorante azul ácido 9 cuando se foto-activa el catalizador por cada tipo de lámpara de luz UV (UV-A, UV-B, UV-C). Con la finalidad de evaluar el nivel de degradación que se alcanza del colorante por exposición exclusivamente por cada tipo de radiación ultravioleta, se programó una prueba de control denominada blanco en la cual se consideró un tiempo de exposición de 3.5 horas.

Con respecto a la concentración del catalizador, se evaluó la degradación para las concentraciones de TiO_2 de 500 mg L^{-1} y 150 mg L^{-1} , debido a que en pruebas previamente realizadas se observó un incremento sustancial de la velocidad de degradación conforme se incrementa la concentración del catalizador cuando se usa radiación ultravioleta tipo A.

Todas las pruebas de degradación se realizaron tomando la concentración inicial de colorante de 40 mg L^{-1} , debido a que ésta es la concentración representativa que se encuentra generalmente en las aguas residuales coloreadas (M. A. Behnajaday y N. Modirshahla, 2006).

Tabla 14. Programa de pruebas de degradación.

UV – A (365 nm)	UV – B (312 nm)	UV – C (254 nm)
Blanco	Blanco	Blanco
150 mg L^{-1}	150 mg L^{-1}	150 mg L^{-1}
500 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}

El seguimiento de la velocidad de degradación del colorante se realizó por medio de pruebas espectrofotométricas que se desarrollaron primeramente, tomando muestras de la mezcla catalizador-colorante-agua, a intervalos de media hora a partir del inicio de la irradiación del catalizador hasta la desaparición total del color. A las muestras tomadas se les dejó en reposo por 24 horas para permitir la sedimentación del catalizador y separar la fase líquida para determinar la concentración del colorante. Las soluciones de colorante fueron diluidas en una proporción de 1:12.5 con el fin de que las lecturas de absorbancia (A) a 630 nm, se encuentren dentro de los límites de detección (Ley de Lambert-Beer) del espectrofotómetro, especialmente en el inicio de la reacción de degradación.

4.1.2.3 Desarrollo de la metodología para determinar el radio de influencia de la luz Ultravioleta.

Los resultados obtenidos de las pruebas de degradación del colorante azul ácido 9, cuando se varió la concentración inicial de catalizador y colorante, y el tipo de fuente de luz ultravioleta utilizada, indican que dentro del reactor existen zonas con diferente actividad catalítica provocada por la atenuación de la intensidad luminosa dentro del mismo. Dicha atenuación se genera por la absorción de la luz por el catalizador y colorante, y por los fenómenos de dispersión y divergencia; sin embargo, con la información generada con ésta investigación, y la disponible producto de la investigación de otros investigadores, no es posible determinar su impacto dentro del reactor.

El avance en este momento de la investigación, ha logrado el conocimiento bidimensional a través de la superposición de la bandas; sin embargo, es necesario el conocimiento tridimensional del proceso de oxidación. Esta limitación en este tipo de conocimiento, ha llevado a que desde el punto de vista de desarrollo de la ingeniería de procesos, no se tenga un progreso equivalente al generado a nivel laboratorio en la degradación de diversos contaminantes (M. I. Cabrera et al, 2000; R. I. Romero et al, 1997). En ésta parte experimental se abordaron los aspectos espectrofotométricos que permitieron establecer las bases para el análisis y diseño de los sistemas de reacción a través de un modelo matemático, dado que la oxidación de los compuestos, depende de una manera muy significativa de la intensidad luminosa que incide sobre el catalizador (M. A. Behnajaday et al, 2006; M. I. Cabrera et al, 2000; R. I. Romero et al, 1997; ChengHsinWu y ChengLiang Chang, 2006).

Las bases del modelo matemático desarrollado fueron las expresiones espectrofotométricas de la Transmitancia y la ley de Lambert – Beer (ecuaciones 50, 51 y 52) aplicadas a la absorción del colorante y catalizador.

4.1.2.4. Atenuación de la luz por efecto del colorante y catalizador.

La disminución de energía cuando pasa el haz de luz se debe a la absorción de la radiación por las moléculas del colorante y catalizador que se encuentran en solución y suspensión respectivamente. Para calcular el nivel de absorción de energía en el espectro de emisión de la lámpara de luz ultravioleta tipo A (UV – A), fue necesario previamente calcular el parámetro de la absortividad ($a_{\text{colorante}}$) del colorante y del catalizador ($a_{\text{catalizador}}$) individualmente. El rango de emisión de la lámpara se encuentra de 300 nm a 410 nm. Este cálculo se realizó por medio de la ecuación 55, después de conocer sus absorbancias a diferentes concentraciones, las cuales fueron obtenidas en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo lambda 10, con celdas de cuarzo de 1 cm de espesor (por lo que el parámetro (b) es igual a la unidad, y la ecuación 50 bis, se simplifica a la expresión 55).

$A = a * c$	(55)
-------------	------

Después de evaluar la absortividad de cada componente a cada longitud de onda, la expresión 56 permitió calcular la intensidad I monocromática a diferentes distancias de la lámpara, cuando se tiene una concentración conocida de colorante y catalizador. Cabe hacer la aclaración que esta expresión deriva de la ecuación 52.

$I = I_0 * 10^{-((a_{\text{colorante}})(b)(c_{\text{colorante}}))}$	(56)
---	------

Debido a que la solución y suspensión de colorante y catalizador, en el momento de la reacción se encuentran coexistiendo dentro del reactor, es necesario considerar el efecto combinado de la absorción de ambos compuestos. Esta evaluación se realizó a través de la ecuación 57, que es aplicable cuando se tiene un sistema multicomponente; en ésta expresión se establece que la absorbancia total de la mezcla (A_t), es la suma de las absorbancias individuales de los

compuestos (A_1, A_2, \dots, A_n), siempre y cuando no exista interacción química (reacción) entre las especies que conforman la mezcla.

$A_t = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = a_1bc_1 + a_2bc_2 + a_3bc_3 + \dots + a_nbc_n$	(57)
---	------

A partir de las ecuaciones 52 y 57, se genera la expresión 58, que es una ecuación generalizada que permitió el cálculo de la intensidad luminosa, a diferentes distancias de la lámpara para el caso de mezclas de compuestos.

$I = I_0 * 10^{-((b) \sum_{i=1}^n (a_n)(c_n))}$	(58)
---	------

4.1.2.5 Efecto de divergencia en la atenuación luminosa

Debido a que la fuente luminosa tiene una forma cilíndrica, conforme se incrementa la distancia a la pared de la lámpara, disminuye la cantidad de fotones por unidad de área por efecto de la divergencia de luz. Al ser un parámetro que es necesario conocer dado que impacta sobre la velocidad de degradación fue necesario realizar su determinación de forma experimental.

La medición del nivel de divergencia de luz se desarrollo de acuerdo con el siguiente experimento. Se colocó la lámpara de emisión de luz Ultravioleta tipo A en un punto fijo y a través de un sistema móvil, se fue desplazando el elemento sensor de la intensidad luminosa, con intervalos de cada 5 mm se tomaron los correspondientes espectros de emisión. El equipo móvil que permitió el desplazamiento del elemento sensor fue un TRASLADOR X Y Z marca Edmund Industrial Optics con precisión de micras, mientras que el sistema de medición de los espectros de intensidad luminosa fue a través de un espectrómetro marca Ocean Optics modelo SD-2000 con software de adquisición de datos OOIBASE-32.

La fracción de divergencia a cada longitud de onda (Y_b) se evaluó con la expresión 59, la cual relaciona las intensidades totales a diferentes distancias de la lámpara ($I_{t,x}$) y la intensidad total obtenida en la pared de la lámpara ($I_{t,0}$).

$Y_b = \frac{I_{t,x}}{I_{t,0}}$	(59)
---------------------------------	------

4.1.2.6. Modelo matemático para la evaluación de la atenuación global de la intensidad

Los factores (absorción del colorante y catalizador, divergencia de luz y dispersión) que influyen en la atenuación de la intensidad, fueron agrupados en la ecuación 60; expresión que permitió hacer la evaluación de la intensidad luminosa en función de la distancia.

$I = I_0 * Y_b * 10^{-b((a_{catalizador})(c_{catalizador})+(a_{colorante})(c_{colorante}))}$	(60)
--	------

Los parámetros necesarios para realizar el cálculo de la intensidad (I) en la ecuación 60, son las absortividades del catalizador y colorante y la divergencia (previamente evaluados), además de sus concentraciones iniciales. Debido a que la ecuación 60 es aplicable para una sola longitud de onda (emisión monocromática), para conocer el valor de intensidad en todo el espectro de emisión, se evaluó la I_{At} en todo el espectro de análisis por medio de la ecuación 61.

$I_{At} = \int_{340}^{410} I d\lambda$	(61)
--	------

Las expresiones 60 y 61 se aplicaron a las concentraciones iniciales de catalizador y colorante establecidas en el programa de pruebas propuesto en la tabla 16, con

lo cual se evaluó la influencia de la concentración inicial de colorante y catalizador en la cinética de reacción.

La determinación de la absorptividad del colorante y del catalizador, se realizó preparando soluciones de diferente concentración de colorante y suspensiones de diferente concentración de catalizador. A las diferentes mezclas preparadas, se les midió la absorbancia en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo lambda 10, en el rango de emisión de 340 nm a 410 nm (rango de emisión de la lámpara de luz UV-A).

Con los valores de la absorbancia de las mezclas de colorante y catalizador, se procedió a determinar la absorptividad a cada longitud de onda por medio de la ecuación 55, la cual corresponde con la pendiente de la recta que se forma con las absorbancias en función de la concentración.

La evaluación numérica del modelo matemático propuesto, se realizó a través de la hoja de cálculo de Excel versión 2003. El programa generado, solo requiere de la alimentación de las variables iniciales de concentración de catalizador y colorante, para que realice las evaluaciones de la atenuaciones individuales de la intensidad monocromática de colorante, catalizador y también de su mezcla, así como su correspondiente integración en el espectro de emisión. El programa también genera el correspondiente valor de la absorptividad, si cuenta con la correspondiente base de datos de absorbancia a cada diferente concentración de colorante y catalizador.

4.1.2.7 Mediciones de la intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta.

La metodología desarrollada para determinar el radio de influencia de la luz ultravioleta en el apartado anterior por medio de las expresiones de la ley de Lambert – Beer, tiene la limitación de utilizar mediciones de absorbancia en mezclas diluidas, las cuales no muestran las interacciones entre las cargas generadas por las moléculas vecinas y que pueden variar el nivel de absorción en una longitud de onda de radiación (Carlos Brunatti y Ana María Martín). Otro aspecto que también puede modificar la capacidad de absorción de las soluciones

y/o dispersiones, es el índice de refracción, el cual se modifica por la concentración de las partículas presentes.

Ante esta incertidumbre que se tiene por utilizar los valores obtenidos de soluciones diluidas, para el cálculo de la atenuación de la intensidad luminosa, que se presenta en un reactor fotocatalítico, y más aún, con la necesidad de validar el modelo con las concentraciones a las cuales se llevaron a efecto las reacciones de degradación del colorante, se ideó, planeó, diseñó y construyó un prototipo de reactor denominado COVI, el cual presenta las mismas características que el reactor utilizado para las pruebas de degradación (cilíndrico, de lecho suspendido, completamente mezclado con espacio anular de reacción), con la particularidad, de tener un sistema que permite la inmersión del elemento sensor de la intensidad en la solución o suspensión.

4.1.2.8. Medición de la intensidad luminosa dentro del reactor.

Para la evaluación de la absorción de la intensidad luminosa por el catalizador y colorante a diferentes distancias de la lámpara, se prepararon suspensiones de TiO_2 con concentraciones de 150 mg L^{-1} , 300 mg L^{-1} , 450 mg L^{-1} y 600 mg L^{-1} y soluciones azul ácido 9 con concentraciones de 20 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 60 mg L^{-1} y 80 mg L^{-1} , que corresponden con las concentraciones con las cuales se estudió la degradación del azul ácido 9 (tabla 16). Cada suspensión o solución, se colocó en el prototipo COVI (figura 17) y se obtuvieron los espectros emisión de la intensidad luminosa conforme el elemento de captación de la señal espectrofotométrica a través de un brazo deslizante se fue separando de la lámpara. El diagrama integrado del proceso de la obtención de las intensidades se muestra en la figura 18. Las intensidades dentro del equipo fueron realizadas para los tres tipos de lámparas (UV-A, UV-B y UV-C).



Figura 17. Prototipo COVI para medición de intensidades.

La medición de los espectros de emisión, se desarrolló colocando la lámpara dentro del reactor en una posición fija, mientras que la posición del elemento de detección fue controlada con un equipo Traslador XYZ. Con los ajustadores Z e Y se colocó el sensor en el centro de la lámpara y con el ajustador X, se fue incrementando en intervalos de 0.2 cm la distancia de separación entre la pared de la lámpara ($X=0$) y el elemento sensor (detección). Todas las lecturas de Intensidad fueron determinadas con un espectrómetro marca Ocean Optics modelo SD-2000 con software de adquisición de datos OOIBASE-32. Las mediciones que se realizaron de intensidad de luz en el reactor fueron hechas en un rango de radios de 0 cm (pared de la lámpara) a 2.4 cm (pared del equipo).

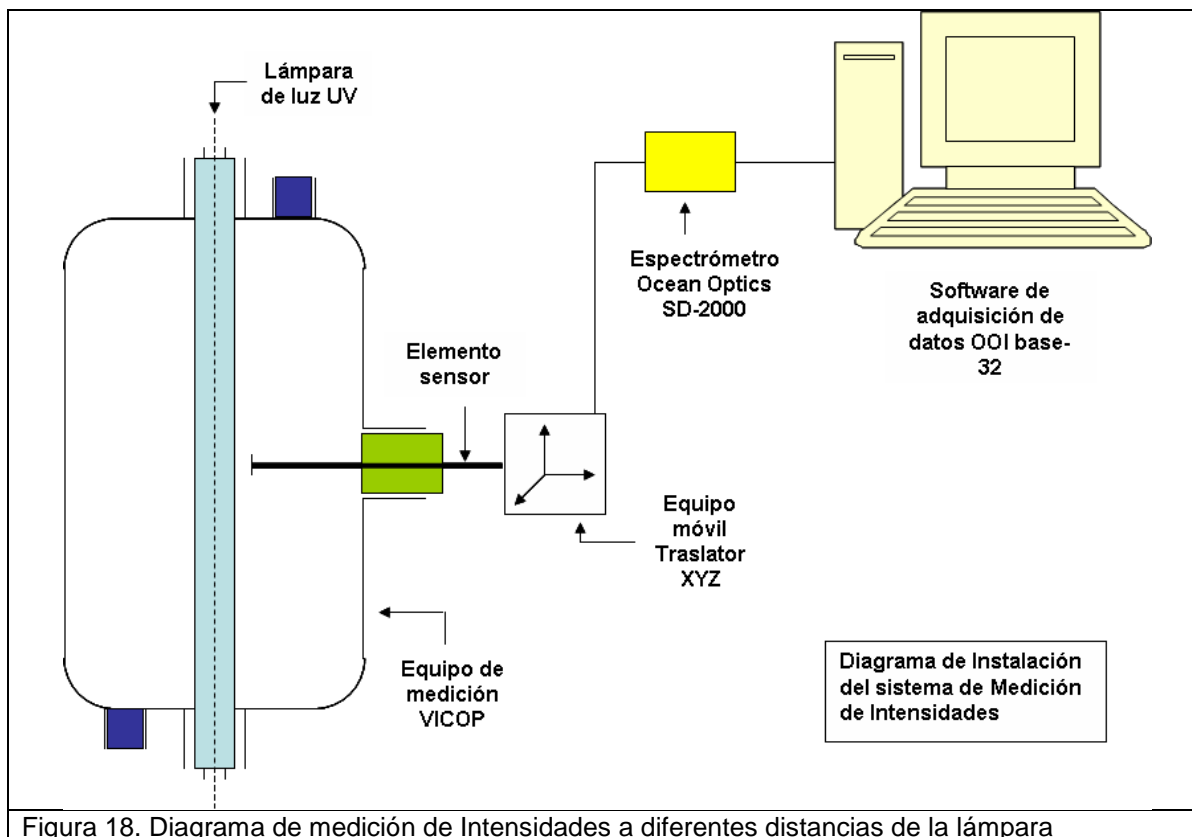


Figura 18. Diagrama de medición de Intensidades a diferentes distancias de la lámpara

La absorción conjunta de la mezcla (catalizador y colorante) no puede ser medida directamente, debido a que al estar juntos, catalizador, colorante y luz UV se lleva a cabo la reacción de degradación del colorante y como consecuencia los resultados obtenidos serían erróneos. En las investigaciones realizadas por Leda MariaSaragiotto-Colpini et al (2008) y E. Kusvuran et al (2004), se reportaron tiempos de degradación del orden de minutos, por lo que la aplicación de la metodología para estos casos es especialmente necesaria.

Para la evaluación de la absorción conjunta del catalizador y colorante se utilizaron las ecuaciones 62 – 66, aplicada a mezclas de diferente concentración de colorante y catalizador, y que son obtenidas bajo los siguientes principios:

- Debido a que la lámpara de luz UV presenta diferentes intensidades en su espectro de emisión, y con el fin de tener un valor total de Intensidad ($I_{t,x}$), a cada medición obtenida en función de la distancia, se le realizó la evaluación de la intensidad integrada por medio de la ecuación 62.
- De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la transmitancia es la relación que existe entre la intensidad de salida del haz de luz después de haber atravesado un cierto espesor de fluido ($I_{t,x}$), y la intensidad inicial obtenida

en la pared de la lámpara ($I_{t,X=0}$), por lo que la Transmitancia (T_X) para cada medición fue evaluada con la ecuación 63, valor que corresponde con la atenuación de la luz a diferentes distancias de la fuente de luz.

- La evaluación del efecto combinado de absorción de luz por el catalizador y el colorante se realizó convirtiendo los valores de transmitancia de ambos compuestos a absorbancia (A_X) mediante la ecuación 64.
- Dado que la absorbancia presenta un comportamiento lineal, entonces la absorbancia total de la mezcla ($A_{t,X}$) se obtiene con la suma de los valores individuales de absorbancia del catalizador y colorante (ecuación 65), con la condición de que ambos valores deben de corresponder con la misma distancia de la lámpara.
- La atenuación total de la mezcla es representada entonces por la transmitancia total ($T_{t,X}$), la cual se evaluó con la ecuación 66.

$I_{t,X} = \int_{\lambda=\min}^{\lambda=\max} I_{\lambda} d\lambda$	(62)
$T_X = \frac{I_{t,X}}{I_{t,X=0}}$	(63)
$A_X = -\text{Log}T_X$	(64)
$A_{t,X} = (A_X)_{\text{catalizador}} + (A_X)_{\text{colorante}}$	(65)
$T_{t,Y} = 10^{(-A_{t,X})}$	(66)

En la tabla 15, se muestran diferentes valores de tiempos de degradación, constantes cinéticas y orden de reacción para las mezclas que corresponden con las concentraciones a las cuales se evaluó previamente la degradación del azul ácido 9.

Tabla 15. Resultados de la degradación del azul ácido 9.

Número de Prueba	Concentración catalizador mgL^{-1}	Concentración colorante mgL^{-1}	Tipo de cinética (unidades)	Constante cinética	Tiempo de degradación (hr)
1	150	20	Primer orden (h^{-1})	1.872	2
2	150	40	Primer orden (h^{-1})	1.084	4
3	150	60	Primer orden (h^{-1})	0.617	7
4	300	40	Primer orden (h^{-1})	1.686	2.5
5	450	40	Primer orden (h^{-1})	2.542	2.0
6	600	40	Primer orden (h^{-1})	2.808	1.5
7	450	60	Medio orden ($\text{mg L}^{-1})^{0.5} \text{h}^{-1}$)	4.649	3
8	600	80	Medio orden ($\text{mg L}^{-1})^{0.5} \text{h}^{-1}$)	4.096	3.5

CAPITULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. Resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9.

5.1.1. Curva de calibración, absorbancia contra concentración de colorante

En la figura 19 se observa que el colorante azul ácido 9, presenta su banda principal de absorción en la región del visible con un máximo en el orden de los 630 nm, cuya intensidad varia en función de la concentración de la solución.

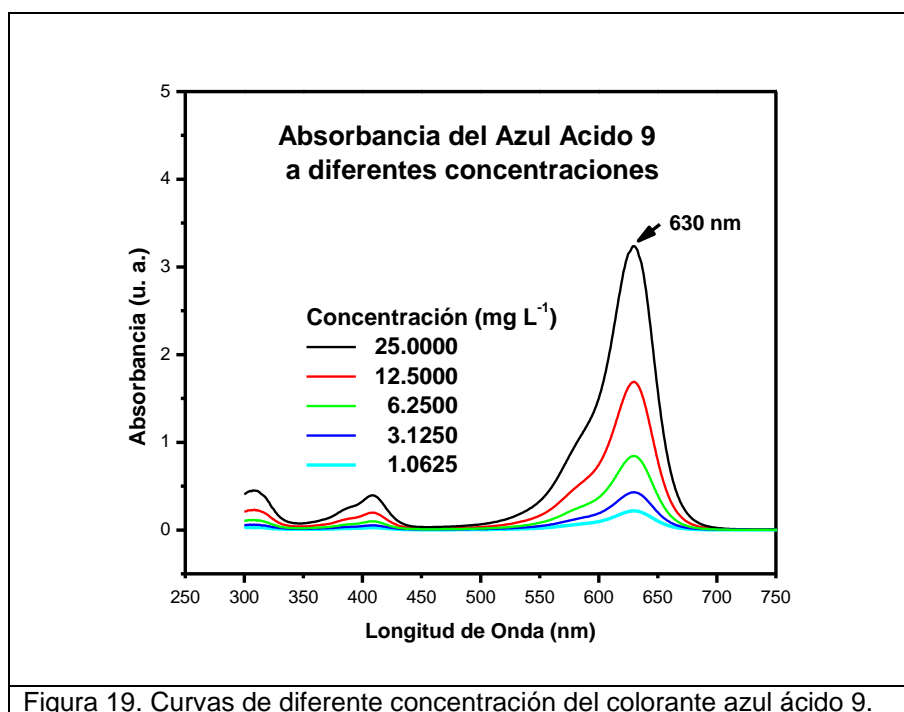


Figura 19. Curvas de diferente concentración del colorante azul ácido 9.

Con base en los datos de concentración contra absorbancia se generó la curva de calibración que se muestra en la figura 20. En ésta figura, se observa que la interpolación de los correspondientes puntos genera una línea recta,

comportamiento que corresponde con la ley de Lambert – Beer (Robert L. Pecsok y L. DonalShields, 1983), lo que indica que el seguimiento de la reacción se puede realizar correctamente utilizando esta correlación de concentración con la variable absorbancia.

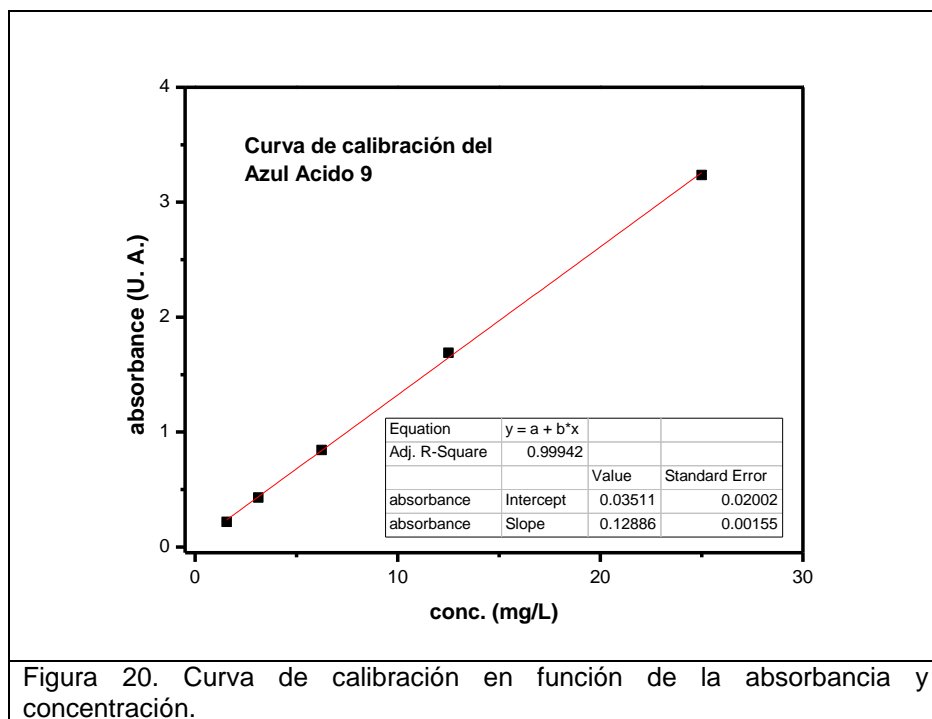


Figura 20. Curva de calibración en función de la absorbancia y concentración.

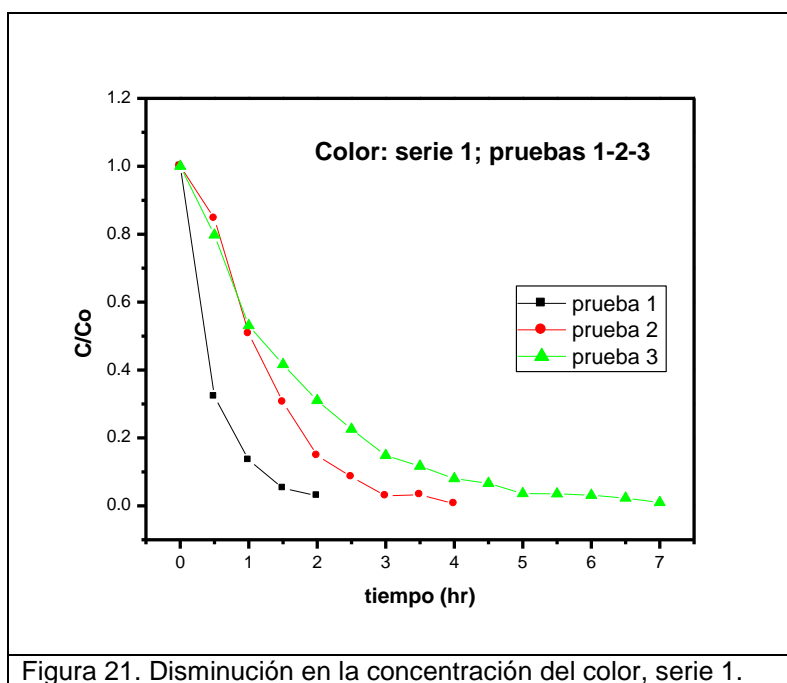
5.1.2. Niveles alcanzados de remoción de colorante.

En todas las pruebas realizadas se logró la total remoción de los grupos cromóforos; mientras que para la degradación total de la molécula de colorante (medida como DQO) se alcanzaron remociones del orden del 97 %. Los resultados y análisis para cada serie de pruebas se presentan a continuación.

5.1.2.1. Efecto del incremento de la concentración del colorante en las pruebas de degradación (serie 1; pruebas 1, 2 y 3).

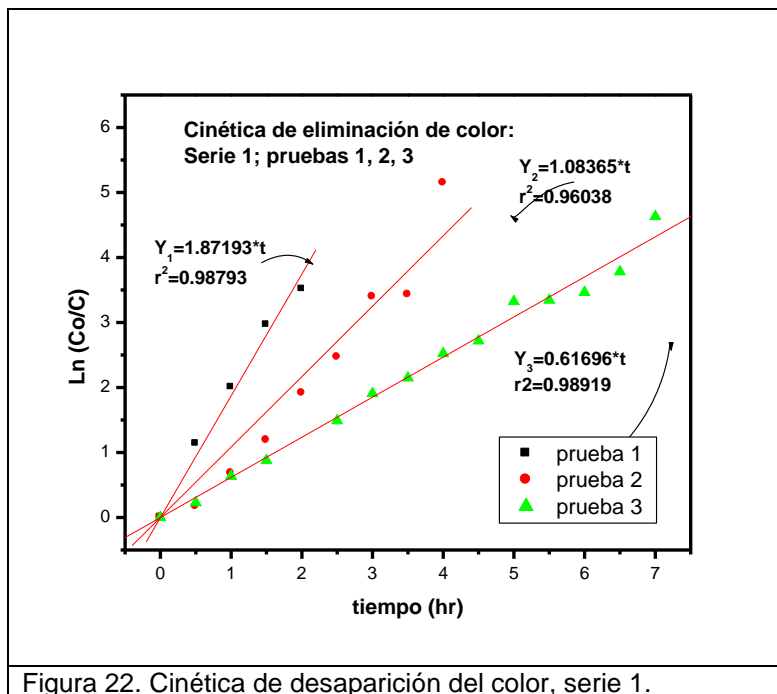
En las figuras 21 y 22 se muestra el comportamiento de la disminución del color respecto al tiempo de reacción para las pruebas 1, 2 y 3, que corresponden con las concentraciones de colorante de 20, 40 y 60 mg L⁻¹ para las concentraciones de 150 mg L⁻¹ de catalizador.

Los resultados muestran que la eliminación total del color se logró en tiempo de 2, 4 y 7 horas, con valores de las constantes cinéticas de 1.87, 1.08 y 0.62 h⁻¹ respectivamente. Las constantes cinéticas evaluadas, corresponden al modelo cinético de pseudo-primer orden, modelo que ha sido utilizado por diversos investigadores para evaluar el orden de reacción en la degradación de diversos colorantes del tipo azo (Juan Matías Chacón et al 2006; M. Muruganandham et al 2006; M. A. Behnajaday et al 2006; N. M. Mahmoodi et al 2005 y M. Styliidi et al 2003).



El incremento lineal en la concentración del colorante disminuye la cinética en forma logarítmica e incrementa el tiempo de degradación total de forma exponencial, esto se atribuye a que se tiene un incremento en la concentración del colorante a degradar, y al mismo tiempo se tiene una mayor absorbancia de la luz UV por la cantidad de colorante; condiciones que provocan que la transmitancia disminuya, lo que a su vez genera la disminución de la cantidad de fotones que inciden sobre el catalizador y como consecuencia la disminución de pares electrón-hueco. La disminución de éstos sitios sobre la superficie del catalizador, implican una disminución en la producción de los radicales OH⁰ y como consecuencia final, el incremento en el tiempo de reacción por deficiencia de radicales necesarios para la degradación del colorante.

El incremento en el tiempo de reacción cuando se incrementa la concentración del compuesto a degradar ha sido ampliamente reportado por Cabrera et al, 2000; Romero et al, 1997 y Cheng-HsinWuet al, 2006.



En las figuras 23 y 24 se muestra la cinética de eliminación de carga orgánica medida como DQO. Los niveles de oxidación que se alcanzaron en los tiempos de la eliminación total del color fueron del 97%, 64% y 78%, con constantes cinéticas de 43.13, 17.83, 11.10 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ para la pruebas 1, 2 y 3 respectivamente. Para la DQO se observa que la cinética de reacción es de orden cero, condición que se alcanza cuando se presenta una condición límite desde el punto de vista energético (Julián Blanco Gálvez et al 2001).

La diferencia encontrada en el orden de reacción entre la eliminación del color y la degradación total de la molécula, se explica con el hecho de que en la molécula del colorante, existen ligaduras con diferente energía de enlace, lo que hace que la molécula se rompa en diversos puntos con diferente velocidad, tal es el caso del grupo cromóforo, el cual, al presentar una baja energía de enlace (Jerry March, 1992), se rompe más fácilmente, efecto que se refleja en la rápida desaparición de color en las primeras etapas de la reacción (figura 21).

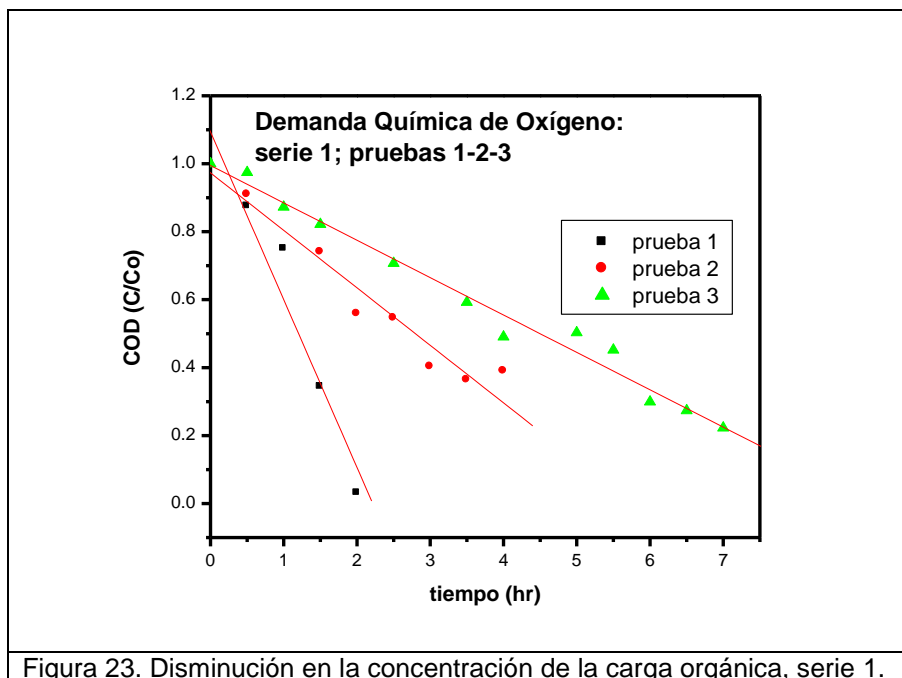
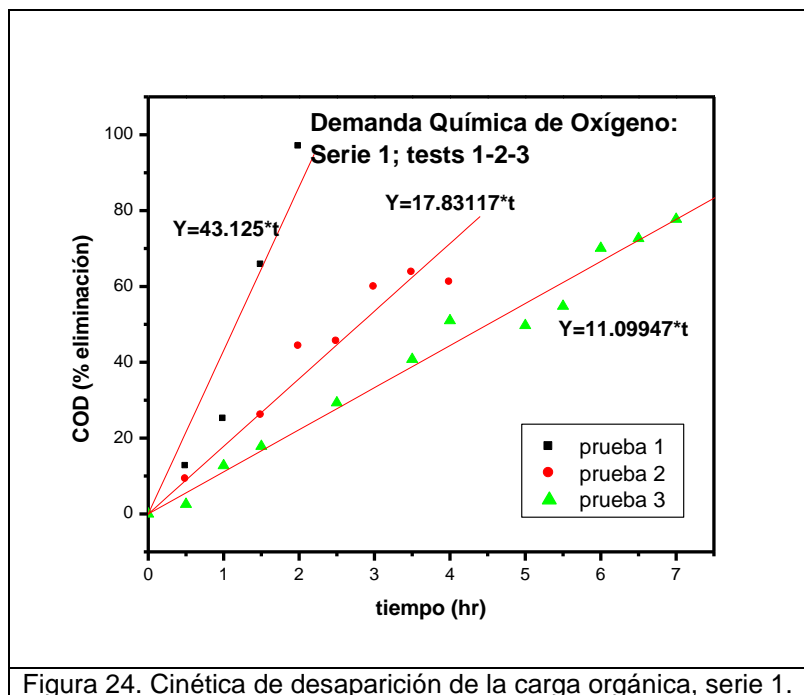


Figura 23. Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 1.

Para que se vea reflejada en la DQO la oxidación total de las moléculas de colorante, es necesario que se alcance el estado oxidado que produzca finalmente CO_2 y agua, para lo cual se tienen que llevar a cabo las reacciones 44 y 45 con radicales orgánicos de diferente tamaño. Esta secuencia de reacciones provoca que la degradación sea menos rápida (figura 25) y de forma pseudo-lineal, al ser el radical OH° un oxidante no selectivo.

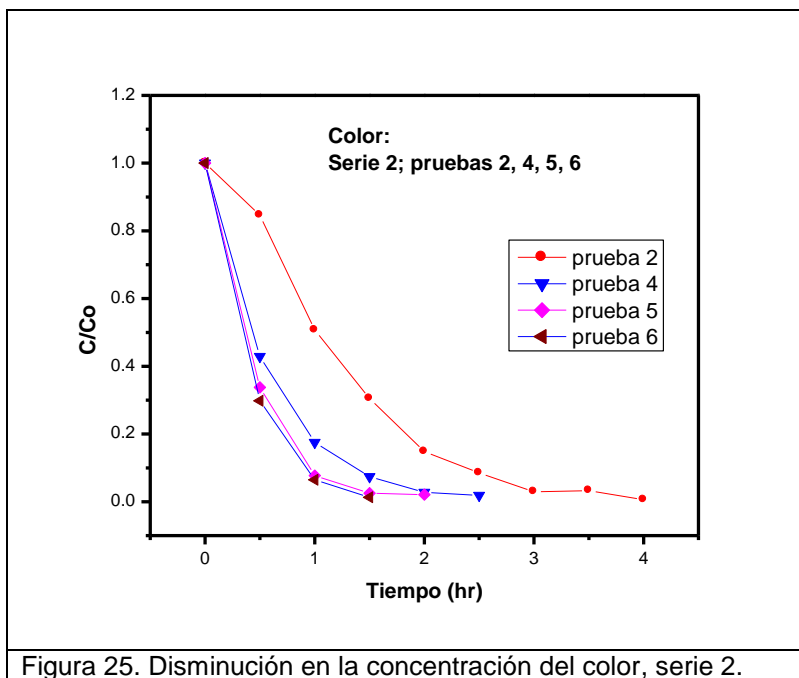


5.1.2.2. Efecto del incremento en la concentración del catalizador en la degradación del colorante (serie 2; pruebas 2, 4, 5 y 6).

En las figuras 25 y 26 se muestra el comportamiento de la degradación del color respecto al tiempo de las pruebas 2, 4, 5 y 6; en éstas pruebas, se mantiene constante la concentración de colorante en 40 mg/L y se varía la concentración de TiO_2 .

Los resultados indican que en esta serie de pruebas, la eliminación total del color se logra en un tiempo de 4, 2.5, 2.0 y 1.5 horas, con constantes cinéticas 1.08, 1.69, 2.54 y 2.81 h^{-1} para las concentraciones de catalizador de 150, 300, 450 y 600 mg L^{-1} respectivamente. Al igual que en la primera serie de pruebas, los modelos con los cuales se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas son de pseudo-primer orden.

El incremento en la concentración del catalizador aumenta la velocidad de la reacción y como consecuencia disminuye el tiempo de eliminación del color, este efecto puede ser atribuido a que mayor cantidad de fotones son absorbidos por el catalizador y como consecuencia se incrementa la cantidad de radicales OH° disponibles para la degradación.



El incremento lineal en la concentración del catalizador provoca la disminución exponencial en el tiempo de reacción, condición que permite inferir que; se presentará una concentración de éste, a partir de la cual los cambios en la cinética de reacción no son significativos, efecto que se observa en los resultados de las pruebas 5 y 6 en las cuales los valores de las constantes cinéticas son muy próximos (2.54 y 2.81 h^{-1} respectivamente).

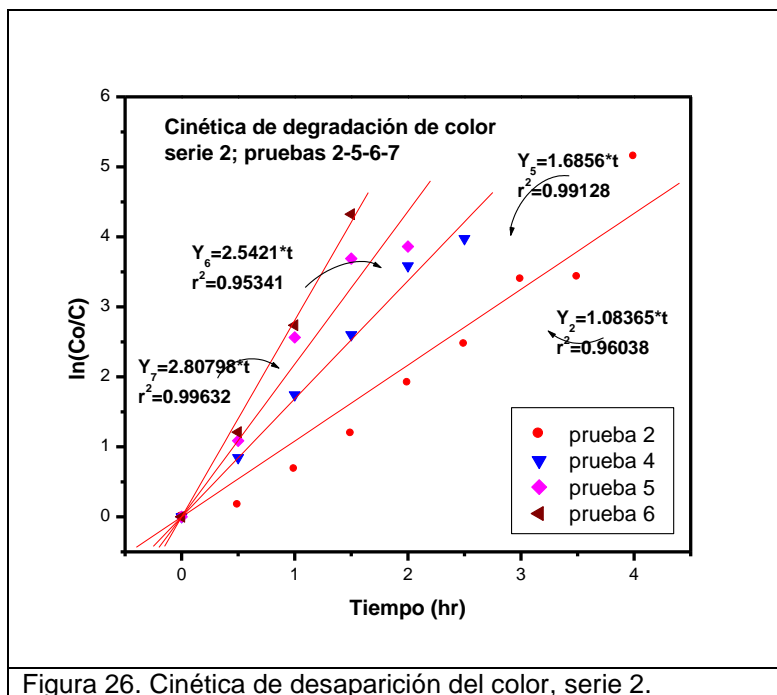


Figura 26. Cinética de desaparición del color, serie 2.

Con respecto a la DQO de esta serie, se observa que los niveles máximos de oxidación de la carga orgánica de las prueba 2, 4, 5 y 6 fueron de 64%, 75%, 97% y 95%, con valores de las constantes cinéticas de 17.83, 28.96, 46.89 y 49.51 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ respectivamente (figura 27 y 28). De igual forma que en la eliminación del color para ésta prueba, también se observa una disminución exponencial en el tiempo de reacción con el efecto de que las cinéticas de degradación para las pruebas 5 y 6 también son similares (46.89 y 49.51 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹).

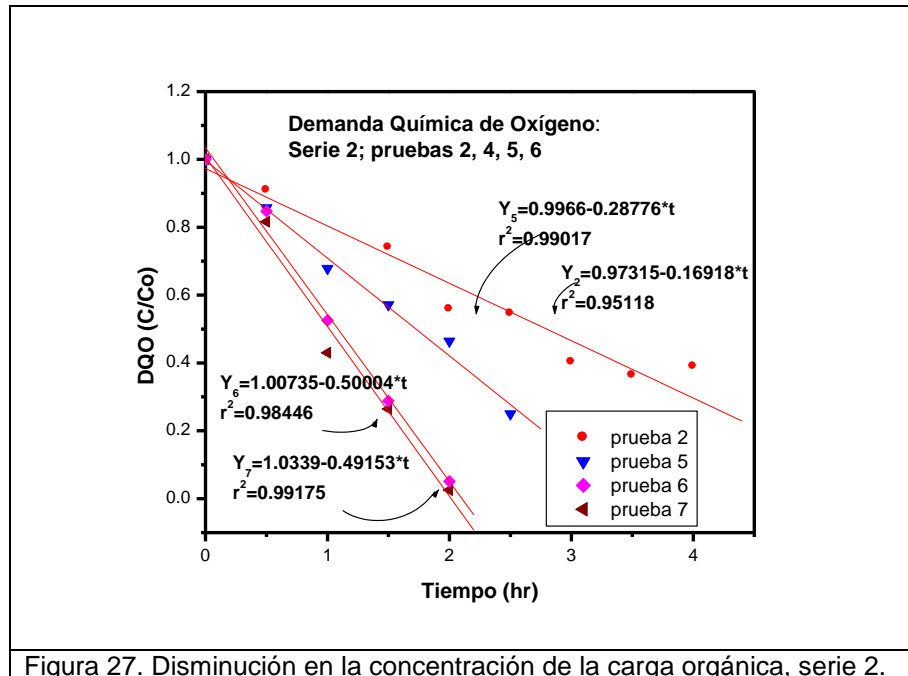
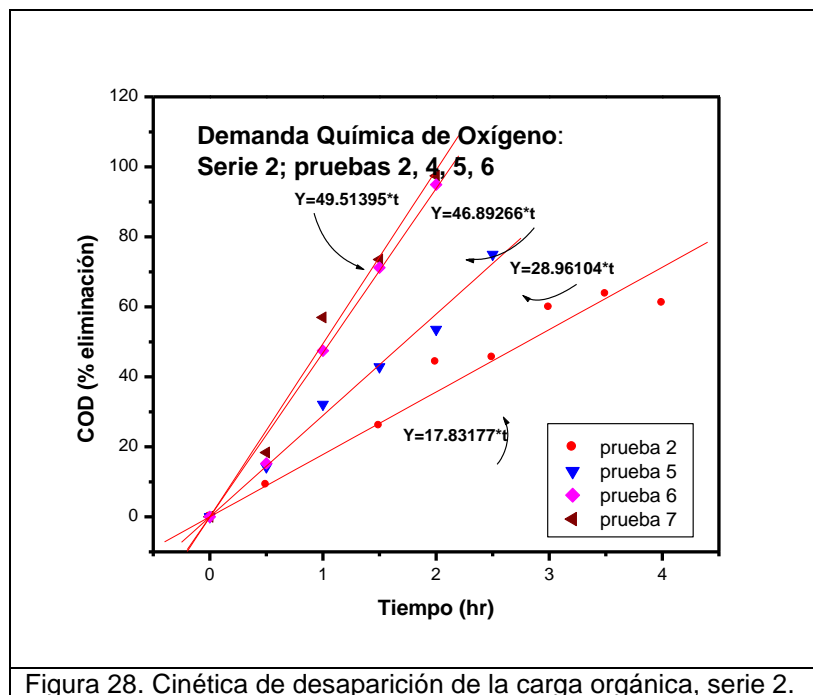


Figura 27. Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 2.

El efecto de la disminución exponencial del tiempo de reacción conforme se incrementa la concentración del catalizador es atribuible al incremento de partículas dentro del reactor, condición que provoca que la absorción de la intensidad luminosa se lleve a cabo cerca de la pared de la lámpara, intensidad que es mas alta conforme se acerca a su pared, lo que provoca un aumento en la formación de pares electrón hueco y como consecuencia mayor producción de radicales OH^\bullet .

Este incremento en la cinética de reacción conforme se aumenta la concentración inicial del catalizador, permite inferir que dentro del reactor se presentan zonas con diferente actividad catalítica. Siendo las zonas más cercanas a la lámpara las más activas y disminuyendo conforme se incrementa la distancia.

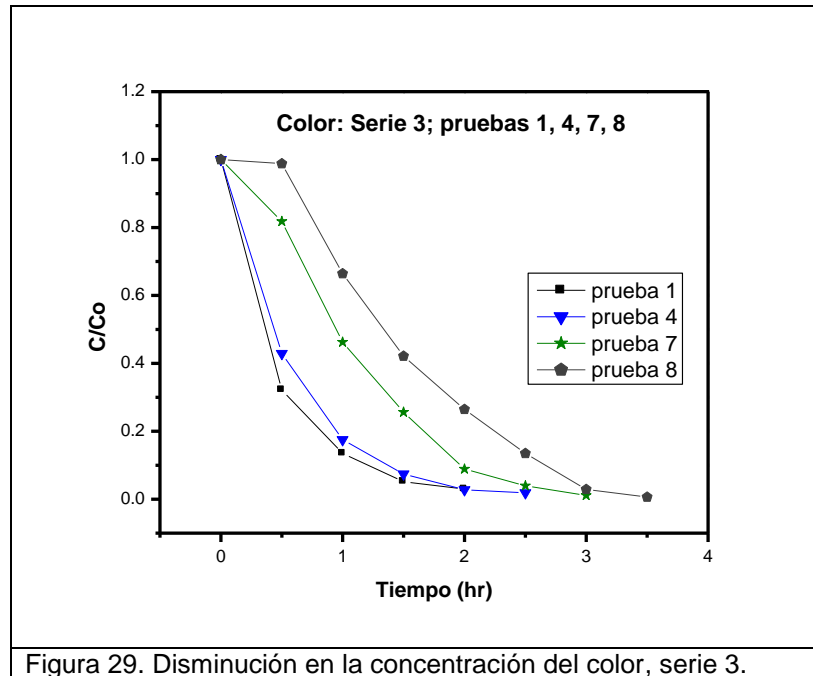
El efecto de disminución puede ser debido al sombreado que efectúan las propias partículas, o la disminución de la intensidad por cambio en el área de incidencia (divergencia) por incremento en la distancia de la partícula de catalizador a la pared de la lámpara, o la dispersión que presenta la luz al chocar con la superficie del catalizador o la conjunción de todas las causas mencionadas.



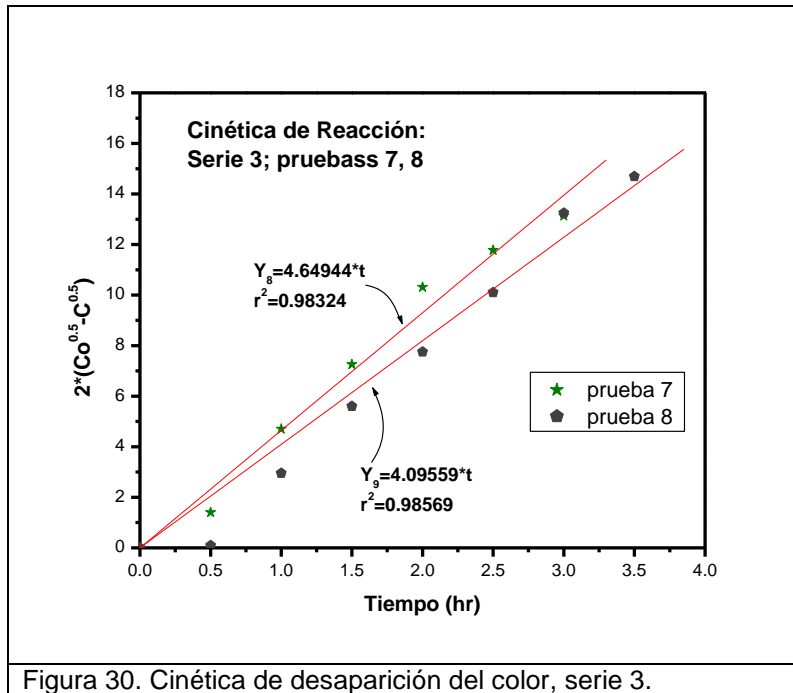
5.1.2.3. Efecto del incremento simultaneo en la concentración del catalizador y colorante en la degradación del colorante (serie 3; pruebas 1, 4, 7 y 8).

El grado de eliminación de color contra el tiempo de reacción y las constantes cinéticas de reacción de ésta tercer serie, se muestran en las figuras 29 y 30. Los resultados muestran que la eliminación del color se logra en un tiempo de 2, 2.5, 3 y 3.5 horas para las pruebas 1, 4, 7 y 8 respectivamente. Los resultados obtenidos nos indican que para un incremento simultaneo en la concentración de colorante y catalizador, el tiempo de reacción se incrementa de forma lineal.

Las pruebas 1 y 4 ya fueron analizadas previamente y siguen una cinética de pseudos-primer orden. Las pruebas 7 y 8 presentan un orden de reacción de pseudo-medio orden, con valores de las constantes cinéticas de 4.65 y 4.10 ($\text{mg L}^{-1})^{0.5} \text{hr}^{-1}$ respectivamente.



La disminución en el orden de reacción es atribuible a la disminución de la intensidad de radiación por manipulación de la potencia de la fuente luminosa o variación natural de la intensidad de la radiación cuando se utiliza energía solar (Juan MatiasChacón et al 2006; M. Behnajaday et al 2006; I. K.Konstantinou et al, 2004). Sin embargo, en ésta investigación el cambio en el orden de reacción se atribuye a las siguientes condiciones internas del proceso; Efecto combinado del bloqueo de la energía entre las partículas del catalizador (efecto observado en la segunda serie de pruebas) e incremento del número de moléculas a degradar con la misma intensidad luminosa.



De igual forma que en las series de pruebas anteriores la DQO (figuras 31 y 32) presenta una cinética de reacción de orden cero, con valores de las constantes cinéticas de 43.13, 28.96, 26.14, 17.96 mg O₂ L⁻¹ h⁻¹ y niveles de oxidación de la carga orgánica de 97%, 75%, 96% y 89% para las pruebas 1, 5, 8 y 9 respectivamente.

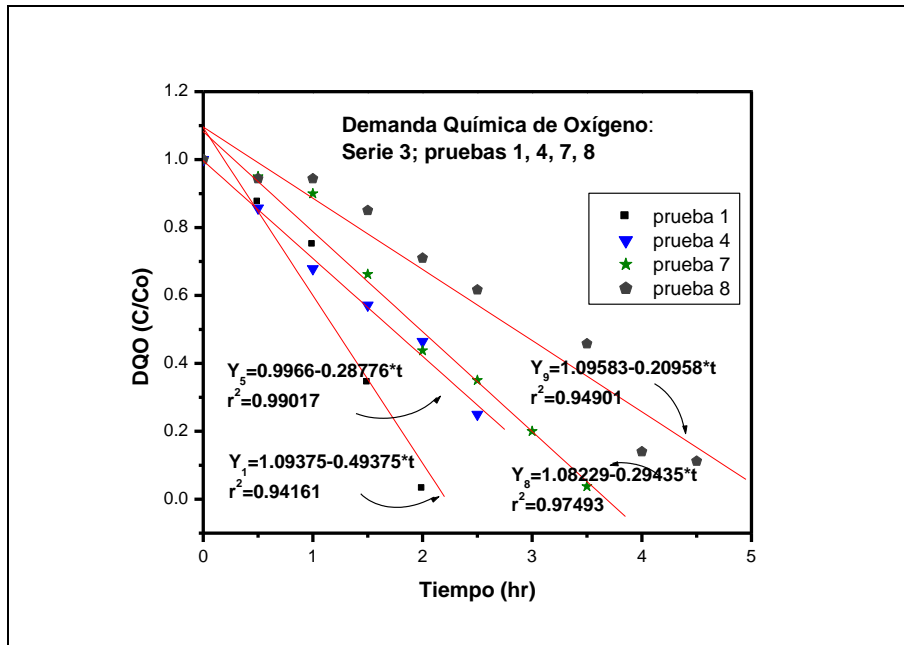


Figura 31. Disminución en la concentración de la carga orgánica, serie 3.

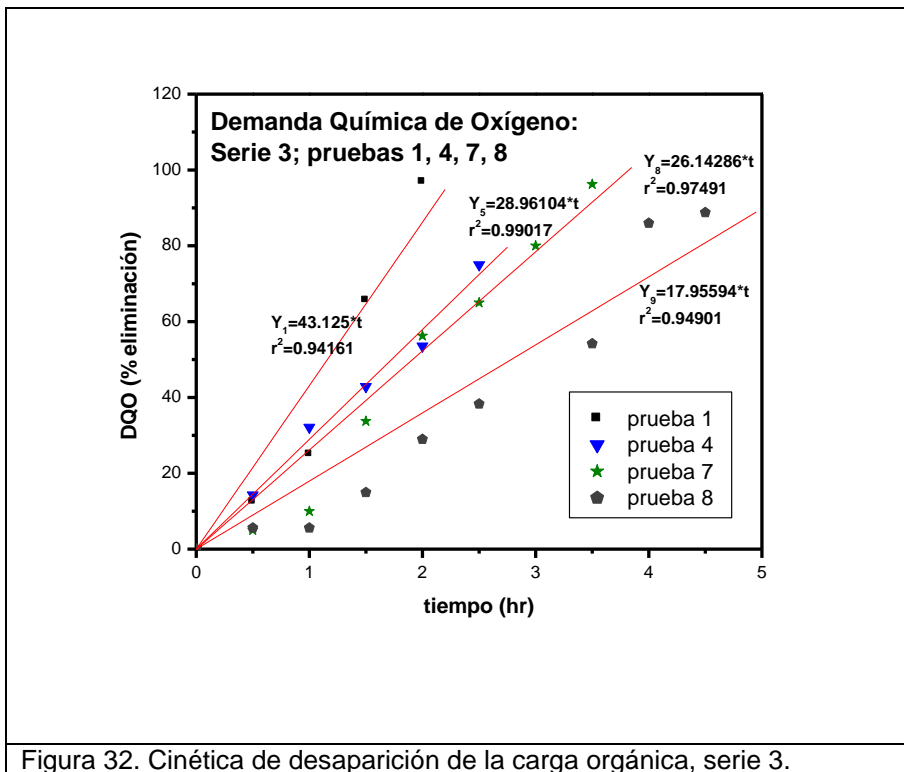


Figura 32. Cinética de desaparición de la carga orgánica, serie 3.

5.2. Resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9 utilizando diferente tipo de luz ultravioleta.

Como se observó en el planteamiento de la metodología de ésta prueba, se tiene como objetivo con éste desarrollo experimental, evaluar el impacto del uso de diferente tipo de radiación ultravioleta en la foto activación del catalizador, además de la propuesta de un análisis bidimensional a través de la superposición de bandas, para evaluar las posibles interacciones entre los elementos que conforman la reacción de fotocatalisis.

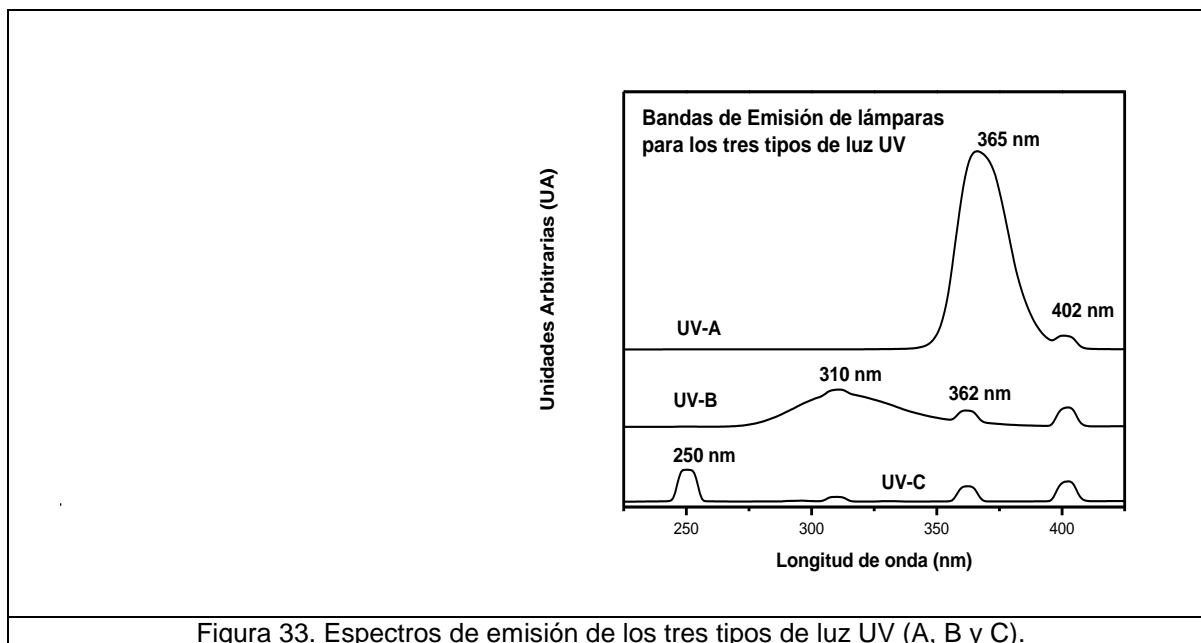
5.2.1. Espectros de emisión de las lámparas de luz ultravioleta.

En la figura 33 se muestran las bandas de emisión de las lámparas de luz ultravioleta, en donde se observan los espectros obtenidos bajo las mismas condiciones de suministro de energía y tiempos de integración utilizados en la medición. En los tres espectros se observa una marcada diferencia en el número de fotones que son emitidos conforme cambia la longitud de onda, efecto que es apreciado por la disminución en el área y la intensidad de la banda de emisión principal conforme disminuye ésta. También se observa que conforme la lámpara emite a menor longitud de onda, se presentan bandas adicionales de menor intensidad que coinciden con las bandas principales de emisión de las lámparas que emiten a mayor longitud de onda.

La lámpara de luz UV – C emite una banda principal en el orden de los 250 nm y tres bandas adicionales a mayores longitudes de onda que presentan la característica de coincidir con las bandas principales de los otros dos tipos de luz UV emitida (UV – B y UV – A); así, la primera banda adicional presenta su máximo de emisión a 312 nm, longitud de onda que coincide con la banda principal de la luz UV-B, mientras que la segunda banda adicional emite a 362 nm y coincide éste máximo con la banda principal de la luz UV-A y la primera banda adicional de la luz UV-B. La tercer banda adicional emite su longitud de onda a 402 nm, la cual coincide con la segunda banda adicional de luz UV-B y la primer banda adicional de luz UV-A.

El fenómeno de la disminución de la intensidad de las bandas conforme disminuye la longitud de onda, puede ser atribuido al efecto combinado del incremento en el nivel energético de los fotones conforme disminuye la longitud de onda (Nick

Serpone yEzioPelizzetti, 1989; Raymond Chang, 2008) y a la presencia de mayor número de bandas adicionales.



5.2.2. Espectros de absorción del colorante y catalizador.

En la figura 34 se muestran los resultados de la absorción de luz a diferentes longitudes de onda por el azul ácido 9 y el catalizador TiO_2 . Los resultados muestran que el colorante presenta tres bandas de absorción las cuales absorben en diferente longitud de onda, la primer banda y más intensa absorbe en la región del visible con un pico máximo en el orden de los 630 nm, la segunda banda de absorción se ubica en la frontera entre el ultravioleta y el visible con un máximo de absorción en los 409 nm, y la tercer banda se encuentra en la región del ultravioleta con un máximo de absorción en 309 nm.

Para el catalizador, se observa que éste inicia su absorción en el orden de los 410 nm, la cual es la longitud de onda que corresponde con 3.03 eV que es el band-gap del rutilo, fase que se encuentra presente en el TiO_2 Degussa P-25.

A partir de los 410 nm el catalizador incrementa su absorción de fotones conforme disminuye la longitud de onda de la luz UV; este incremento, presenta un tendencia lineal hasta llegar a un máximo, el cual se encuentra ubicado en el

orden de los 340 nm, longitud de onda a partir de la cual (y hasta llegar a 250 nm) el catalizador alcanza su máximo nivel de absorción.

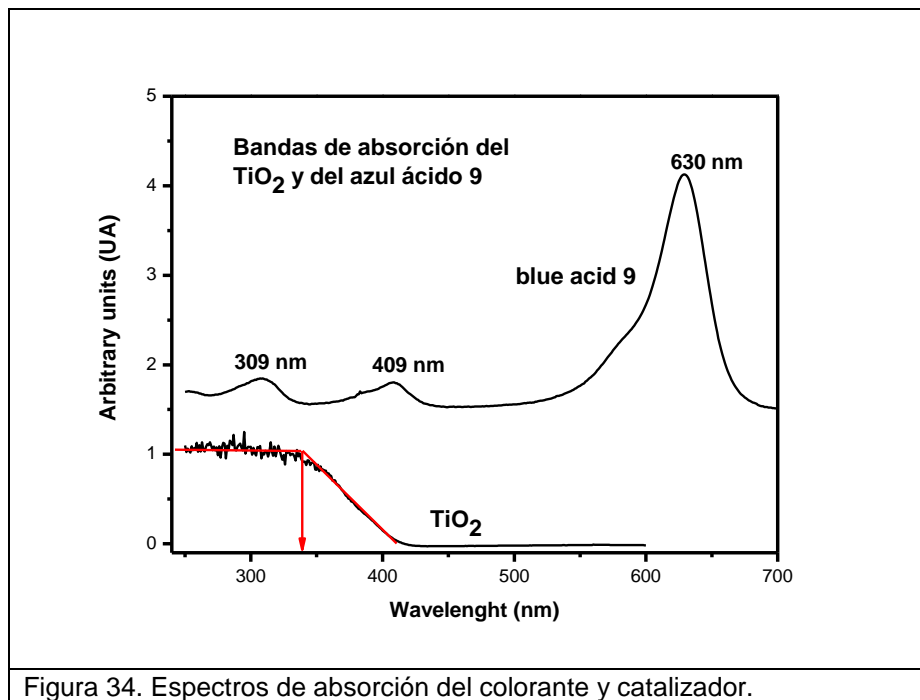


Figura 34. Espectros de absorción del colorante y catalizador.

5.2.3. Superposición de bandas.

La superposición de las bandas se acotó entre 250 nm y 410 nm, por ser el rango en el cual se interceptan los espectros de emisión de los diferentes tipos de luz ultravioleta y las bandas de absorción del colorante y del catalizador. En ésta superposición, se muestra el nivel de interacción que existe entre las diferentes bandas y como consecuencia el grado de competencia por la luz UV de cierta longitud de onda que se presenta por el catalizador y el colorante.

En la figura 35 se observa que la banda principal de emisión de la luz UV – A (con máximo en 365 nm), pasa por una zona de baja absorción del colorante, la cual se encuentra ubicada en el valle formado por las bandas cuyos máximos se encuentran en 309 y 409 nm, condición que permite establecer que el nivel de interacción entre el colorante y la luz emitida es bajo, por lo que del total de energía emitida, un bajo porcentaje es absorbido por el colorante. Con respecto a la banda secundaria de emisión con máximo en 402 nm, se observa que esta, se

superpone con la banda de absorción del colorante con un máximo en 409 nm, superposición que permite inferir que en ésta región se presenta un alto nivel de absorción por parte del colorante.

La interacción entre el TiO_2 y la luz UV-A, se lleva a cabo en el rango de 410 nm hasta 345 nm, la cual es la zona del incremento en la absorción de fotones por parte del catalizador conforme disminuye la longitud de onda. En éste caso una fracción de los fotones emitidos por la lámpara son absorbidos por las partículas del catalizador, mientras que otra parte son dispersados.

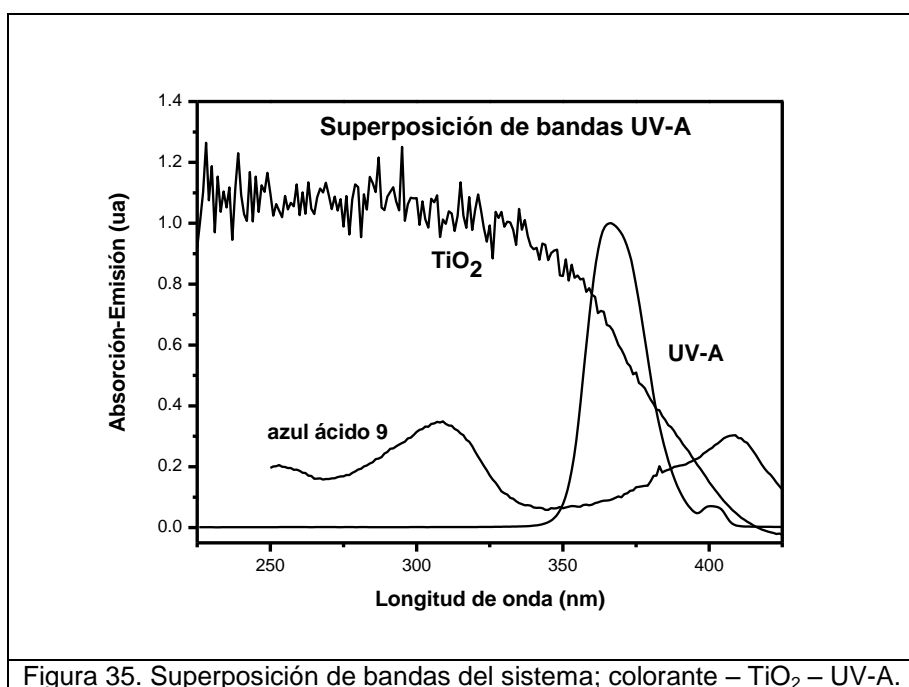


Figura 35. Superposición de bandas del sistema; colorante – TiO_2 – UV-A.

En la figura 36 se observa una alta interacción entre el colorante y la luz UV-B, debido a que la banda de absorción del colorante ubicada en 309 nm, se superpone con la banda de emisión principal de la luz UV-B ubicada en 312 nm, lo que provoca un alto porcentaje de absorción de fotones por el colorante. Las bandas secundarias de emisión ubicadas en 362 nm y 402 nm presentan tendencias similares de absorción al espectro de emisión de la luz UV – A (figura 37), las cuales ya fueron analizadas.

La interacción de la banda principal de la luz UV-B con el TiO_2 , está ubicada en la zona donde el catalizador presenta la máxima absorción (< 340 nm), por lo que el catalizador presentará una gran absorción de los fotones emitidos por la lámpara.

En ambos casos, la absorción del colorante y catalizador es alta, por lo que en éste caso, se presenta competencia por la cantidad de luz emitida por la lámpara.

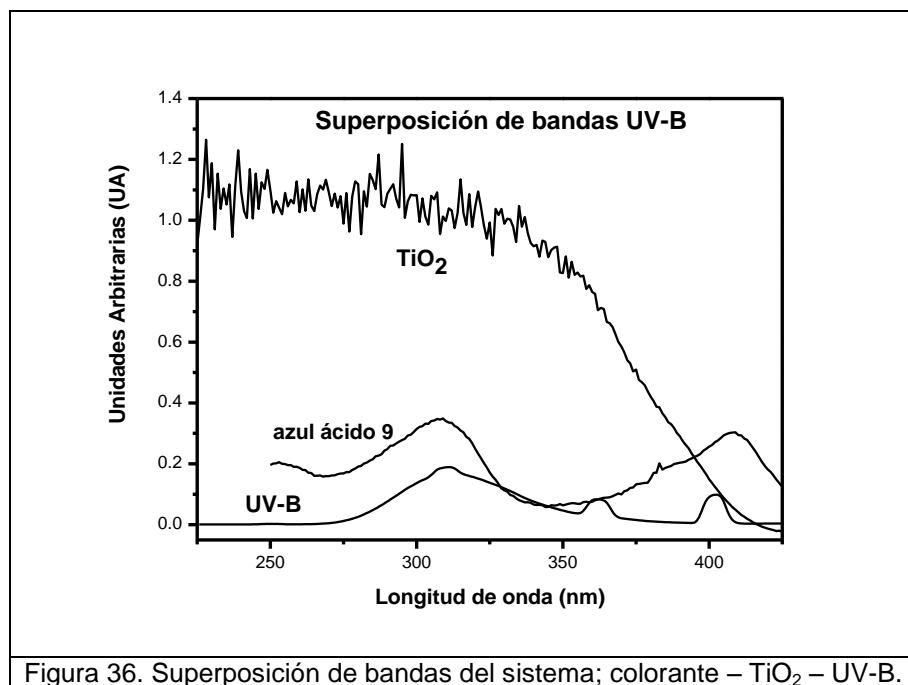
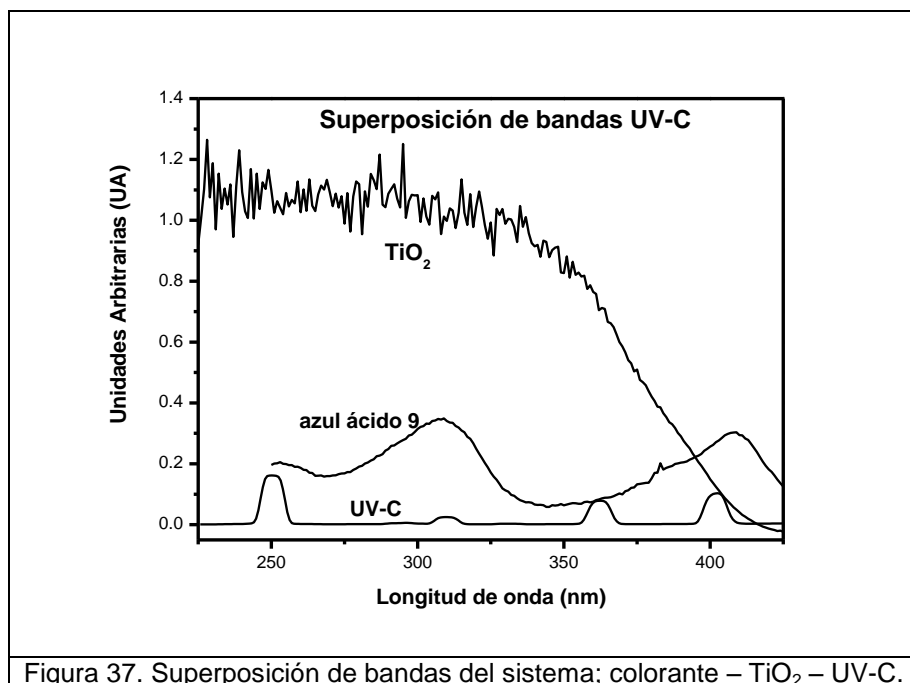


Figura 36. Superposición de bandas del sistema; colorante – TiO_2 – UV-B.

La figura 37 muestra una interacción de mediana intensidad entre la banda principal de luz UV – C y el colorante, dado que la absorción del colorante a 250 nm (ubicada entre el nivel de absorbancia mínimo del espectro y el máximo de la segunda banda de absorción del colorante) provoca la absorción de una parte de los fotones emitidos por la lámpara de luz UV.

Con respecto a la interacción entre la banda de emisión principal y el catalizador se tiene una máxima interacción debido a que está se sobrepone con la zona de máxima absorción del catalizador por lo que la absorción de fotones será muy importante.

La interacción de las bandas adicionales de éste espectro de emisión, con el colorante y el catalizador, presentan interacciones similares a las de las lámparas de luz UV-B y UV-A que ya fueron también previamente analizadas.



5.2.4. Degradación del colorante por la luz ultravioleta tipo A (365 nm).

En las figuras 38 y 39 se observa el nivel de degradación que se logra del colorante al ser expuesto exclusivamente a la radiación UV – A y cuando se adicionan las concentraciones de catalizador de 150 y 500 mg L⁻¹.

Al exponer por 3.5 h el colorante a la radiación UV-A exclusivamente, este no se degrada, ello se atribuye a la baja interacción entre la banda de emisión de luz UV-A y la banda de absorción del colorante (figura 35).

Cuando se lleva a cabo la degradación del colorante por foto-degradación con las concentraciones de catalizador de 150 mg L⁻¹ y 500 mg L⁻¹, se observa que existe una disminución en el tiempo total de reacción de 1.5 horas, con un

comportamiento cinético de pseudo-medio orden de reacción y valores de las constantes cinéticas de 4.266 y 8.411 (mg L^{-1})^{0.5} hr⁻¹ respectivamente (Figura 39).

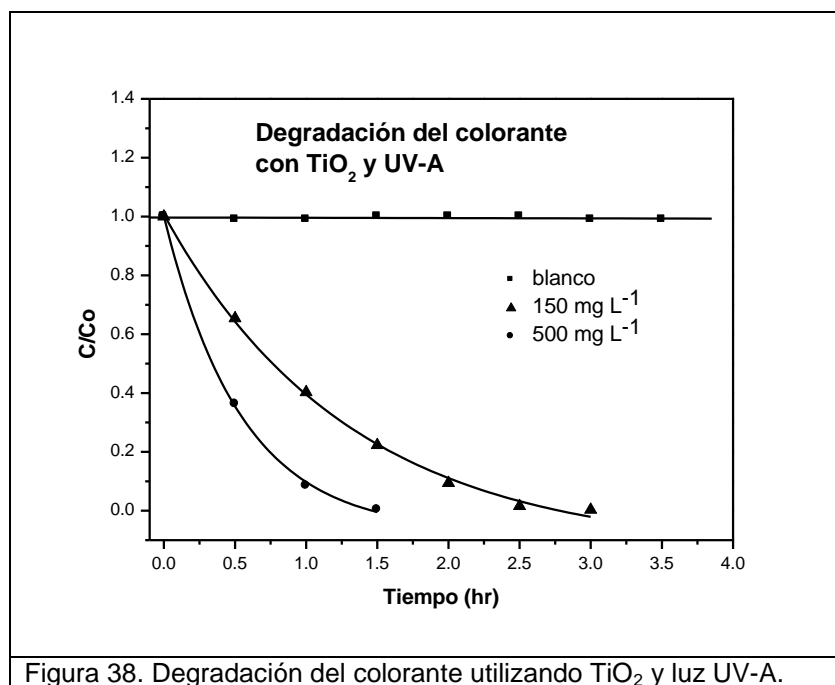


Figura 38. Degradación del colorante utilizando TiO₂ y luz UV-A.

La disminución en el tiempo de reacción se explica en el hecho de que al existir una mayor concentración de catalizador, un mayor número de moléculas se encuentran presentes en la cercanía de la lámpara, condición que permite una gran absorción de fotones, efecto que a su vez provoca mayor foto-actividad del catalizador y como consecuencia mayor capacidad de degradación (M. A. Behnajady et al, 2006).

Por el contrario, el hecho de tener menor concentración de catalizador, provoca menor absorción de energía en las proximidades de la lámpara, y el consecuente aumento de la distancia en la cual se lleva a cabo la absorción de los fotones emitidos (incremento en la capa de reacción). De forma inherente al aumento en ésta distancia, se presentan los efectos de divergencia provocada por el cambio del área de influencia (A. E. Cassano et al, 2001), sombreado del catalizador por las propias partículas más cercanas a la lámpara, y dispersión de luz por encontrarse la banda de emisión en una zona de parcial absorción (410 – 340 nm) del catalizador (figura 35). Todos éstos efectos provocan la atenuación de la intensidad luminosa a lo largo de la zona de reacción, y con ello la consecuente disminución de la actividad catalítica, ya que ésta es dependiente de la intensidad (M. A. Behnajady et al, 2006).

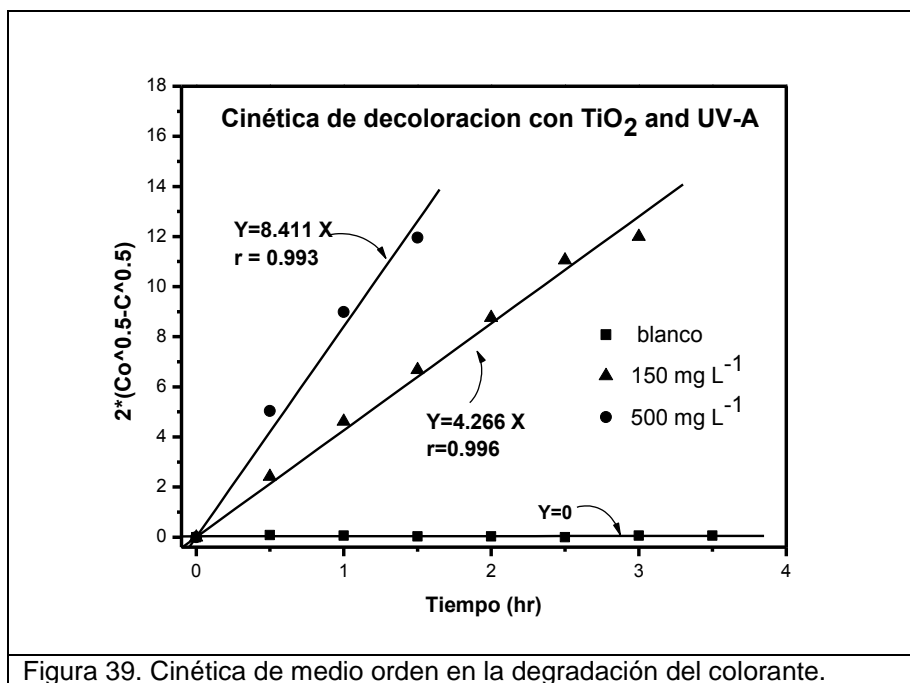


Figura 39. Cinética de medio orden en la degradación del colorante.

En esta serie de pruebas se obtuvo una cinética de medio orden. Aspecto que coincide con lo reportado por otros investigadores (C M. So et al, 2002; Gary A. Epling y Chistan Lin, 2002). Esto se atribuye a la recombinación del electrón-hueco, aspecto que limita el aprovechamiento de la energía disponible para la activación del foto-catalizador y/o la disminución de la intensidad de emisión de la lámpara (Juan Blanco Gálvez. et al, 2001).

5.2.5. Degradación del colorante por la luz ultravioleta tipo B (310 nm).

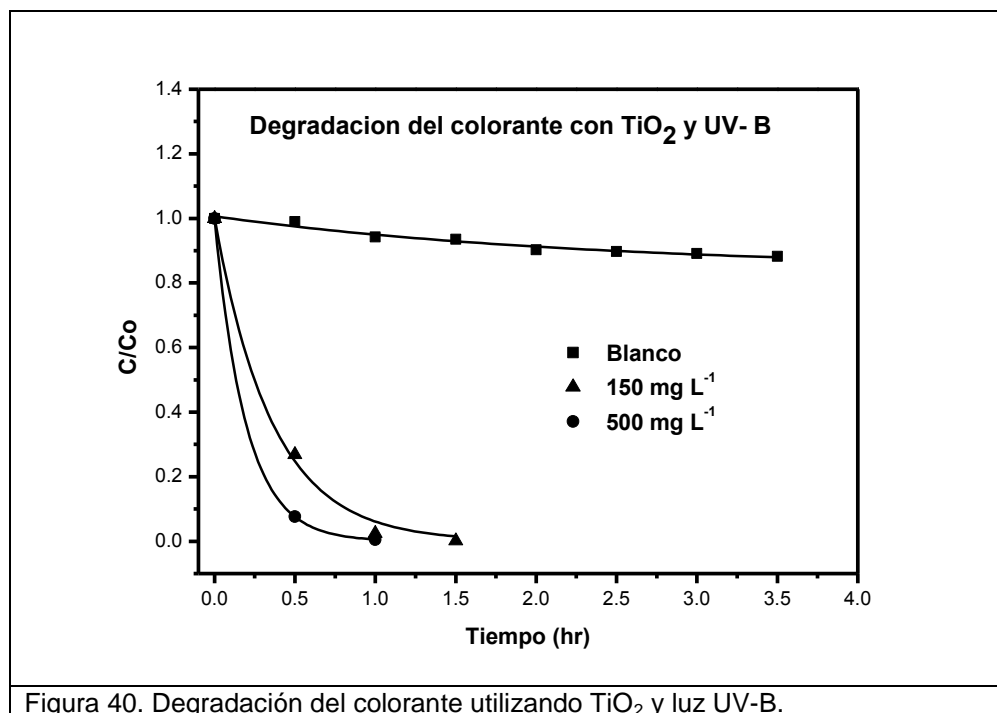
En las figuras 40 y 41 se presenta el nivel de degradación que se logra del colorante, al ser expuesto exclusivamente a la radiación UV – B, y con el uso de catalizador a las concentraciones de 150 y 500 mg L⁻¹.

En este caso se obtuvo 12% de degradación del colorante por efecto de la exposición exclusivamente a la luz UV. Éste nivel de degradación alcanzado se atribuye a que la banda de absorción del colorante, se superpone con la banda de emisión principal de la lámpara (la cual tiene el máximo en 309 nm), lo que implica que una gran cantidad de fotones emitidos son absorbidos por el colorante (figura 40); sin embargo, a pesar de ésta alta interacción, solamente una fracción de

estos fotones fue capaz de interactuar y alcanzar el nivel excitado necesario para lograr su degradación (N. Serpone and E. Pelizzetti, 1989; J. B. Birks, 1970).

Para la degradación foto-catalítica con la luz UV – B, se presenta la particularidad de tener una alta interacción del espectro de emisión de luz con los espectros de absorción del colorante y catalizador, efecto que se observa en los resultados de velocidad de degradación cuando se varían las concentraciones de catalizador. En las figuras 40 y 41 se muestra que la degradación total del colorante para las concentraciones de catalizador 150 y 500 mg L⁻¹ se alcanza en 1.0 y 1.5 horas, con valores de las constantes cinéticas de primer orden de 5.286 y 4.208 h⁻¹ respectivamente.

Esta diferencia en la velocidad de degradación entre ambas concentraciones de catalizador, se establece nuevamente (en menor proporción), por que el espesor de la capa de reacción es mayor para la concentración de 150 mg L⁻¹ que para 500 mg L⁻¹, con los consecuentes efectos adversos ya discutidos en la degradación del colorante cuando se utiliza luz UV – A para la foto-activación.



La degradación del colorante está influida en menor proporción por la degradación por efecto de exposición exclusivamente a la luz UV, cuya contribución del orden

de 5.75 % para 1 hora y 6.5% para 1.5 horas, por lo que se establece que el efecto de la degradación fotocatalítica es el más importante.

Las cinéticas de primer orden en la degradación del colorante que se observan en la figura 41, han sido ampliamente documentadas por los investigadores (Cheng-HsinWu and Cheng-Liang Chang, 2006; M. Sleiman et al, 2007; S. Mozia et al, 2005), y representan una clara dependencia entre la intensidad de luz y la velocidad de degradación (Julián Blanco Gálvez. et al, 2001).

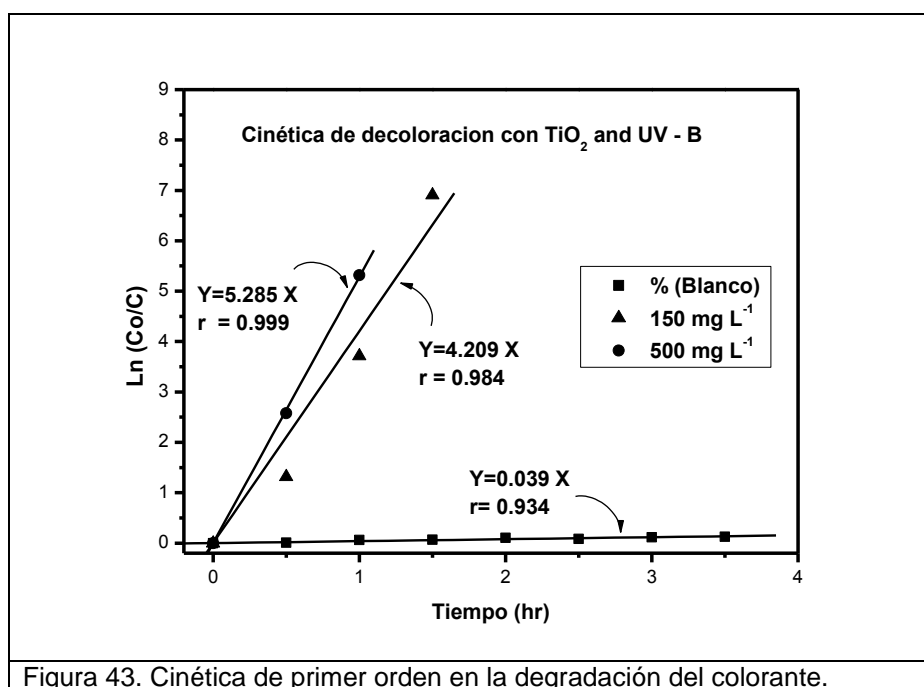


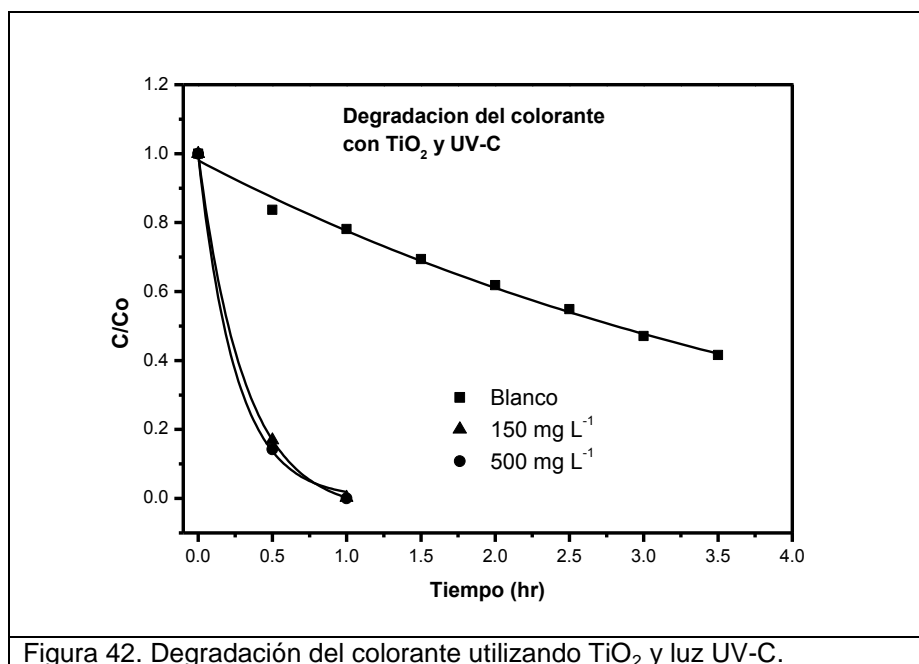
Figura 43. Cinética de primer orden en la degradación del colorante.

5.2.6. Degradación del colorante por la luz ultravioleta tipo C.

En las figuras 42 y 43 se observa la degradación del colorante al ser expuesto exclusivamente a la radiación UV – C y las reacciones foto-catalíticas con las concentraciones de catalizador de 150 y 500 $mg L^{-1}$.

La exposición del colorante a la radiación de luz UV – C logró degradar el colorante en 58% con un comportamiento cinético de primer orden (figura 42).

Este nivel de degradación alcanzado se atribuye a que la luz UV – C tiene un nivel energético del orden de 4.89 eV, el cual es suficiente para interactuar con la estructura electrónica de la materia orgánica (Cláudia Gomes da Silva and Joaquim Luís Faria, 2003); mas aún en éste caso, en el cual se presenta una interacción media a 250 nm (figura 37), con los grupos aromáticos presentes en la molécula del colorante (T. P. Saber et al, 2006).



Las cinéticas de reacción que se presentan en las reacciones de fotocátalisis fueron de medio orden con constantes cinéticas de 13.127 y 12.593 (mg L⁻¹)^{0.5} hr⁻¹ para las concentraciones de catalizador de 500 y 150 mg L⁻¹ respectivamente; el tiempo total de degradación en ambos casos fue del orden de 1 hora (figura 43).

La cercanía de los valores de las constantes cinéticas y el tiempo de 1 hora para alcanzar la degradación total del colorante en ambos casos, permite establecer que el aumento en el espesor de la zona de reacción por disminución en la concentración del catalizador, tiene un efecto mínimo sobre la velocidad de degradación. Esta cercanía que se presenta en ambas degradaciones, es probablemente provocada por un efecto compensatorio de la degradación del colorante exclusivamente por la luz UV – C (cuyo nivel es del orden del 22% para un tiempo de exposición de 1 hora), contra la atenuación que presenta la luz por efecto de la divergencia (cambio de área), sombreo y dispersión.

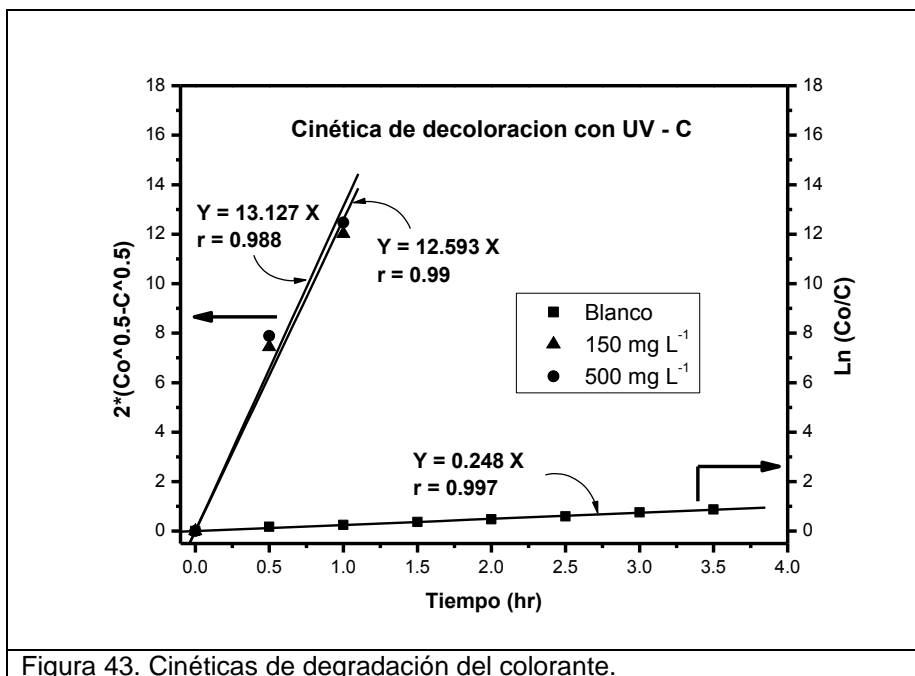


Figura 43. Cinéticas de degradación del colorante.

5.2.7. Análisis de las degradaciones del colorante por los tres tipos de lámparas.

La degradación observada por efecto a la exposición exclusivamente de la luz ultravioleta del colorante, es mayor cuando se usa la luz UV – C, que cuando se utiliza la luz UV – B, y ésta a su vez, es superior que el uso de luz UV – A. Los resultados indican que el nivel energético del tipo de luz UV a utilizar para la degradación es de alta importancia. Esta degradación se favorece conforme se incrementa el grado de interacción entre la banda de emisión del tipo de luz y la banda de absorción del colorante.

El análisis comparativo de los tiempos de degradación cuando se usa la concentración de 500 mg L⁻¹ y se varía la fuente de foto-activación (UV – A, UV – B, UV – C) indica que el mayor tiempo para la degradación del 100 % del colorante se tuvo cuando se utilizó la luz UV – A (1.5 horas), mientras que para los otros dos tipos de fuentes de luz UV el tiempo necesario fue el mismo (1 hora); como ya se discutió en el análisis particular de cada degradación, esto es debido a que la zona donde interactúan las bandas de emisión de las diferentes tipos de luz UV y la banda de absorción del catalizador son diferentes. Para el caso de la foto-activación por medio de los tipos de luz UV – B y UV – C, a pesar de presentar el mismo tiempo final de degradación, las cinéticas de reacción son de diferente

orden (primer orden y medio orden respectivamente); éste cambio en el orden de la cinética es atribuido a que la cantidad de fotones emitidos por la luz UV – B, es mayor que por la luz UV – C (figura 33), condición que provoca que más rápidamente se degraden las moléculas del colorante en la fase intermedia de la reacción.

Los resultados de la utilización de 150 mg L^{-1} de catalizador para la degradación del colorante indican que conforme se utilizó la luz UV de mayor energético, el tiempo de reacción fue disminuyendo de 3 horas para UV – A, a 1.5 horas para la UV – B y 1.0 horas para la UV – C. En los tres casos de degradación se presentan los fenómenos de divergencia y sombreo, los cuales son de la misma magnitud. Los aspectos que se infiere disminuyen la velocidad de degradación son, la dispersión de luz por el catalizador cuando se utiliza la fuente de luz UV-A, y la competencia de luz entre el colorante y catalizador cuando se utiliza la luz UV-B; mientras que para el caso de la del uso de luz UV-C, se presenta un efecto potenciativo de degradación por la propia luz y la fotocatalisis.

5.3. Resultados de la metodología para determinar el radio de influencia de la luz Ultravioleta.

La modificación en la concentración inicial del catalizador provoca también un cambio en la cinética de degradación del colorante, lo cual es atribuido a los fenómenos de dispersión, sombreo, divergencia e interacciones entre las bandas de emisión y absorción, que provocan se modifique el espesor de la capa de reacción. Debido a que no se conoce el espesor ésta capa, en ésta parte experimental se desarrolló una metodología que permite su evaluación.

Los cálculos se inician con los datos de absorbancias a diferentes longitudes de onda y concentraciones del colorante y catalizador, que se aplican a la ecuación 43 de donde se obtiene el parámetro de absortividad. En éste caso la expresión 43 representa una línea recta con la ordenada en el origen, y la absortividad es la pendiente de la recta que se forma con las absorbancias en función de la concentración a cada longitud de onda. El espectro en el cual se evaluaron las absortividades fue de los 300 a los 410 nm debido a que en este rango de emisión de la lámpara de luz ultravioleta tipo A (UV – A).

5.3.1. Absortividades del colorante.

El valor de la absortividad del colorante a la longitud de onda de 410 nm es de $0.01608 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (figura 44). De la misma forma que fue determinada ésta absortividad, se determinaron los valores restantes del espectro de emisión y se encuentran reportadas en el anexo A. Las absortividades obtenidas, muestran una tendencia de variación numérica que corresponde con los mínimos y máximos del espectro de absorción del colorante (figura 21).

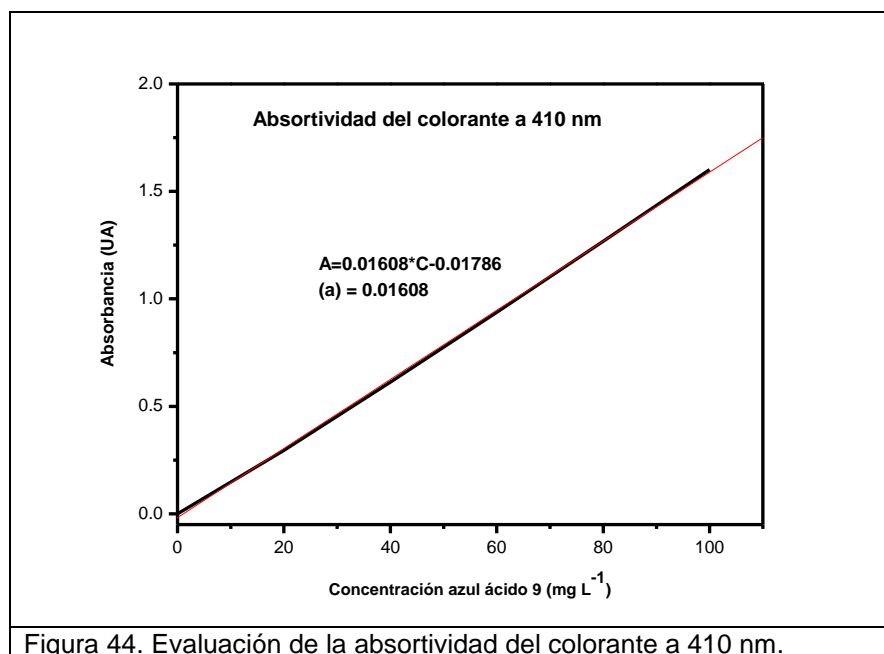
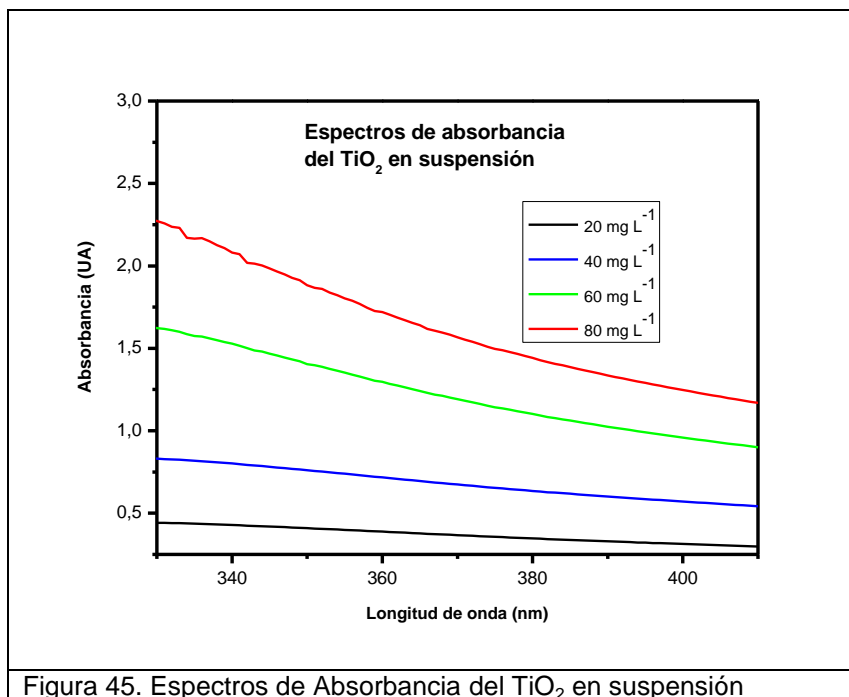


Figura 44. Evaluación de la absortividad del colorante a 410 nm.

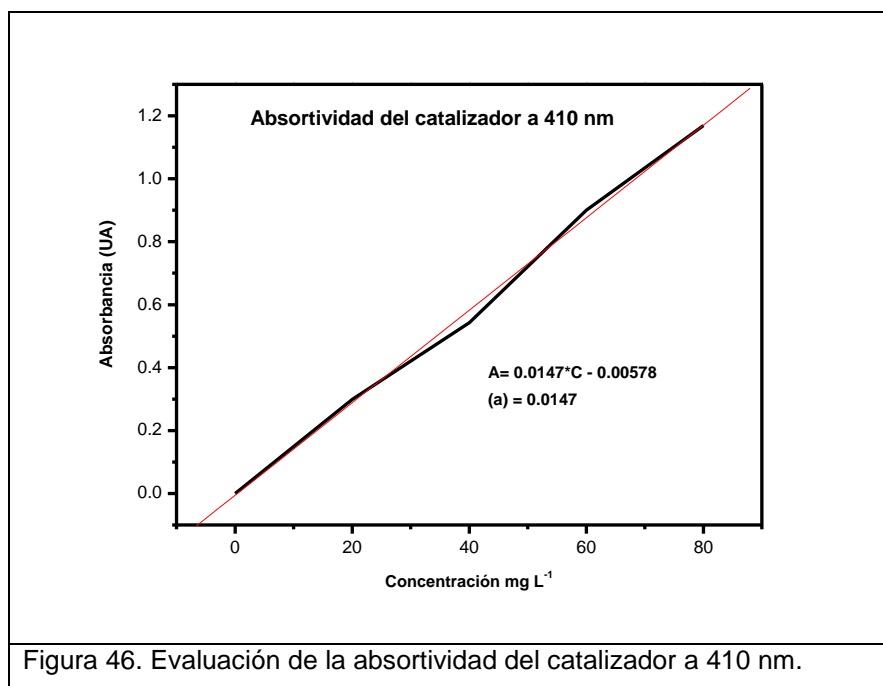
5.3.2. Absortividades del catalizador.

La misma metodología utilizada para la evaluación de las absortividades del colorante fue utilizada para la determinación del mismo parámetro para el TiO_2 .

Para la obtención de las absorbancias (figura 45) se prepararon suspensiones de TiO_2 con concentraciones de 20 a 80 mg L^{-1} y se analizaron en el espectrofotómetro. Con los valores de absorbancia y concentración se procedió a evaluar la absortividad de la suspensión a cada longitud de onda.

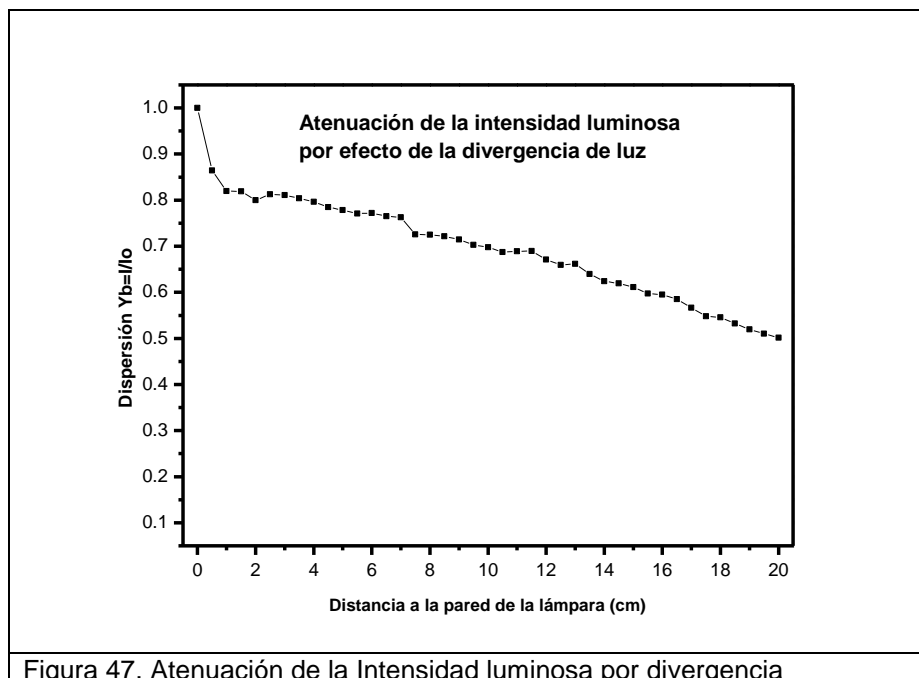


En la figura 46 se observa que para la longitud de onda de 410 nm, el valor de la absorptividad se encuentra en el orden de 0.0147 L mg⁻¹ cm⁻¹. El incremento en la Absorbancia conforme disminuye la longitud de onda, provoca que la absorptividad también se vea incrementada, comportamiento que se observa en el anexo B.



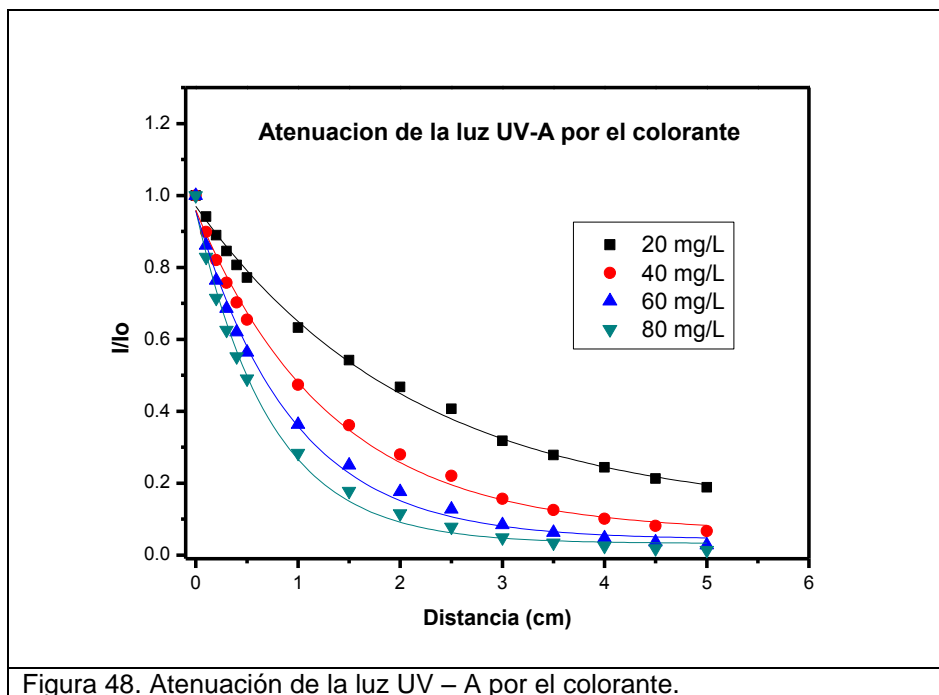
5.3.3 Evaluación del efecto de divergencia.

Los resultados obtenidos de la relación de fracciones (figura 47) indican que se tiene una disminución abrupta en la intensidad luminosa del orden de 20% en los primeros 2 cm. A partir de los 2 cm, el comportamiento de la atenuación cambia a una condición prácticamente lineal, con valores de dispersión (Y_b) que van desde el 80% hasta el 50% en un intervalo de 18 cm.

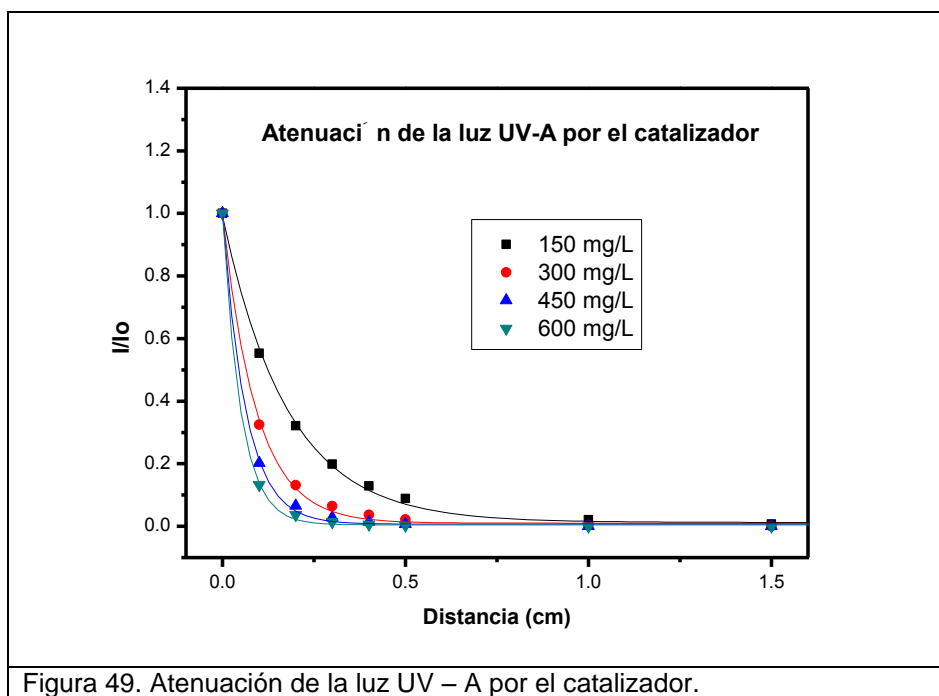


5.3.4. Resultados de la aplicación de las ecuaciones 60 y 61 a los datos del colorante y catalizador puros.

En la figura 48 se observa que el colorante azul ácido 9 presenta diferentes niveles de atenuación dependiendo de la concentración y la distancia de recorrido del haz de luz. En éstos resultados, se encuentran incluidos los efectos de absorción y divergencia. Los valores de la atenuación a 5 cms de la lámpara, son del orden 81, 93, 97 y 98 % para las concentraciones de 20, 40, 60 y 80 mgL^{-1} respectivamente.



En la figura 49 se muestran los resultados de la atenuación que se tiene cuando se encuentra el TiO_2 en suspensión. En ésta se muestra que la luz emitida por la lámpara es absorbida totalmente a 0.5 cm de distancia por las concentraciones de 150, 300 y 450 mg L^{-1} de catalizador, mientras que para la concentración de 500 mg L^{-1} la absorción se lleva a cabo a 1 cm.



Comparando ambas familias de espectros, se observa que la absorción del catalizador es mucho mayor que la del colorante, efecto que fue explicado a través de la superposición de bandas, en donde se observó que las interacciones del catalizador con el espectro de emisión de luz UV, son más importantes que la del colorante (figura 35).

5.3.5. Resultados de la metodología aplicada a la primera serie; pruebas 1, 2, 3.

En la figura 50 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se mantiene constante la concentración del catalizador en 150 mg L^{-1} y se varían las concentraciones del colorante. Las pruebas 1, 2, 3 corresponden a las concentraciones iniciales de colorante/catalizador en mg L^{-1} de 20/150, 40/150, 60/150 respectivamente.

El comportamiento mostrado en estas tres pruebas, indica que conforme se incrementa la distancia entre el punto de análisis y la pared de la lámpara, la intensidad luminosa va disminuyendo hasta llegar a desaparecer. Para ésta serie se tiene que la absorción total de la luz emitida se presenta en el orden de 1 cm.

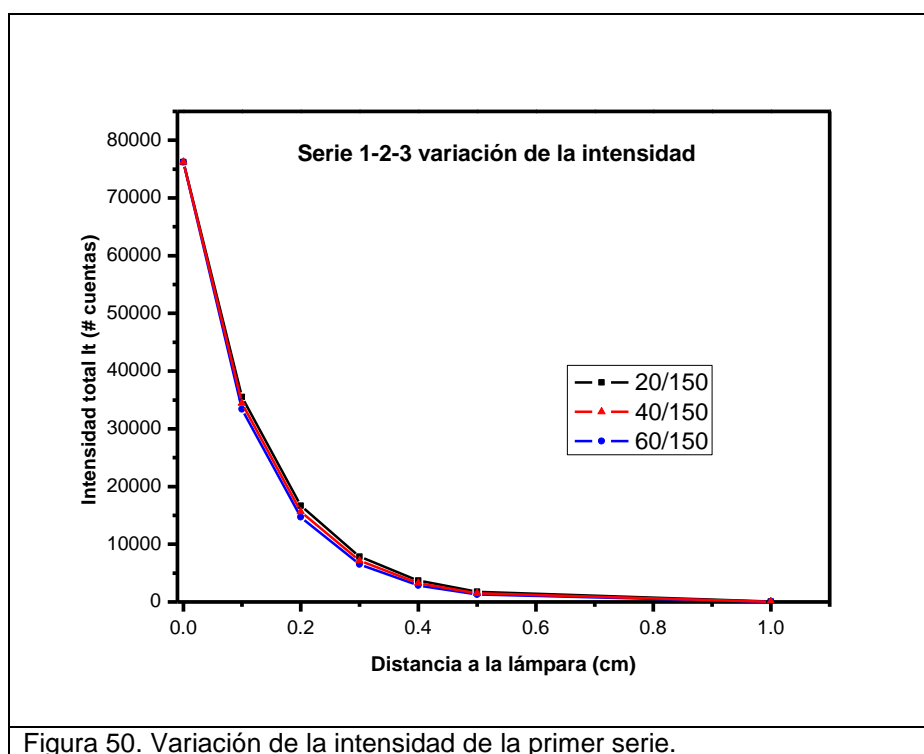
De manera particular, la prueba 1 muestra una intensidad ligeramente mayor que la prueba 2, y esta a su vez es superior a la prueba 3, dado que la diferencia existente entre las 3 pruebas es la concentración inicial de colorante, las diferencias de intensidad son entonces atribuibles a ésta diferencia en concentración. La cercanía que presentan las curvas a pesar del cambio de concentración del colorante, permite concluir que el catalizador TiO_2 tiene el efecto más importante sobre la atenuación de la intensidad.

También se observa que en la pared de la lámpara se encuentra la máxima intensidad y que disminuye rápidamente con la distancia; un ejemplo es la cantidad de energía que se absorbe en el primer milímetro (0.1 cm), la cual es del orden del 50% ($35529.95/76230.56$ # cuentas) del total que emite la lámpara.

Las disminuciones en la intensidad luminosa, aunada con la dependencia que se tiene, en la formación del par electrón-hueco, permite concluir que dentro del reactor existen zonas con diferente nivel de reacción (degradación), efecto que no

es apreciado en el muestreo, debido a la agitación presente en el sistema de reacción.

En investigaciones que hemos desarrollado sobre la degradación de éste colorante por el POA TiO_2/UV , se ha observado que el tiempo de decoloración total se incrementa conforme se incrementa la concentración del colorante, comportamiento que ahora es explicado y demostrado por el efecto combinado entre el incremento de la cantidad de moléculas a degradar y el incremento en la atenuación de la intensidad luminosa.



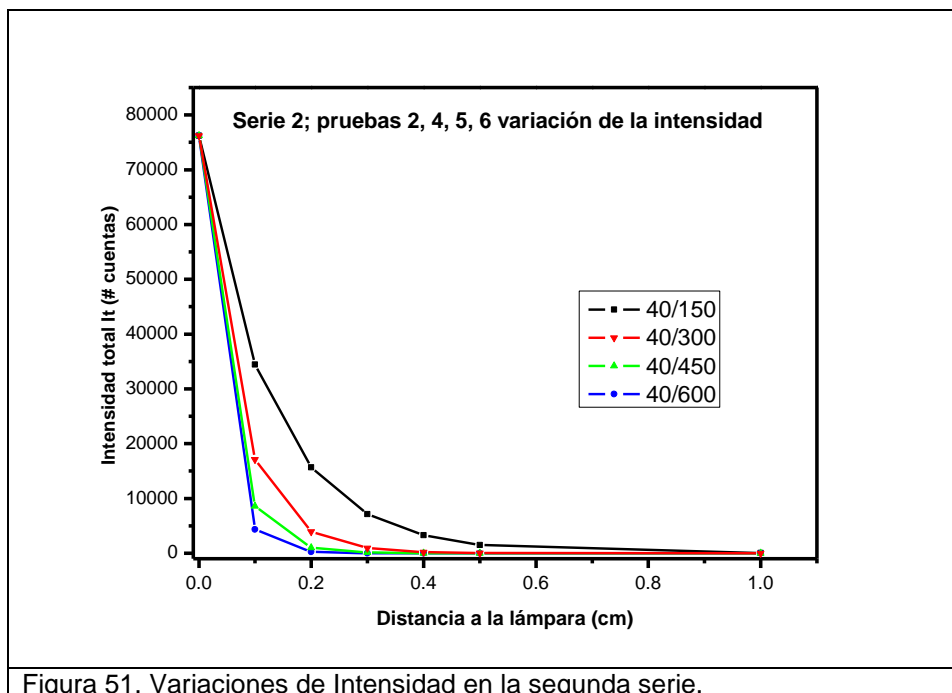
5.3.6. Resultados de la metodología aplicada a la segunda serie; pruebas 2, 4, 5, 6.

En la figura 53 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se mantiene constante la concentración inicial del colorante y se modifican las concentraciones del catalizador. Las pruebas 2, 4, 5, 6 corresponden a las concentraciones iniciales de colorante/catalizador de 40/150, 40/300, 40/450, 40/600 mg L^{-1} respectivamente.

En éste caso la modificación en la concentración inicial del catalizador tiene un marcado efecto sobre el nivel de penetración de la intensidad luminosa, mientras que para la prueba 2 (40/150) la distancia máxima que recorre el haz de luz se presenta a 1cm de distancia de la lámpara, para la prueba 4 (40/300) es 0.5 cm, para la prueba 5 (40/450) es de 0.4 cm y para la prueba 6 (40/600) es de 0.3 cm. Estas distancias determinadas por el modelo matemático nos indican cual es la distancia máxima a partir de la pared de la lámpara que debe tener el cuerpo del reactor con el fin de que no se presenten zonas muertas (sin actividad catalítica) dentro del mismo.

Los tiempos de reacción en los cuales se eliminó el color para las pruebas 2, 4, 5, 6 fueron de 4, 2.5, 2 y 1.5 horas respectivamente; condición que nos indica que al aumentar la concentración del catalizador se disminuye el tiempo de reacción, esto es debido a que conforme es mayor la concentración del catalizador una mayor cantidad de partículas se encuentra cercana a la pared del la lámpara, lo que provoca que mayor cantidad de partículas del catalizador absorban altos niveles de energía y como consecuencia mayor cantidad de pares electrón-hueco que inicien la reacción de oxidación del colorante.

En esa misma serie de pruebas se observó que la prueba 5 y 6 presentaron resultados prácticamente iguales en sus cinéticas de oxidación, esto se debe a que en ambas pruebas los perfiles de atenuación a éstas concentraciones de catalizador son similares, encontrándose que el 99% de la intensidad luminosa emitida por la lámpara es absorbida en los primeros 2 mm, por lo que en ambos casos se producen prácticamente la misma cantidad de pares electrón-hueco y como consecuencia la misma producción de radicales OH^\bullet .

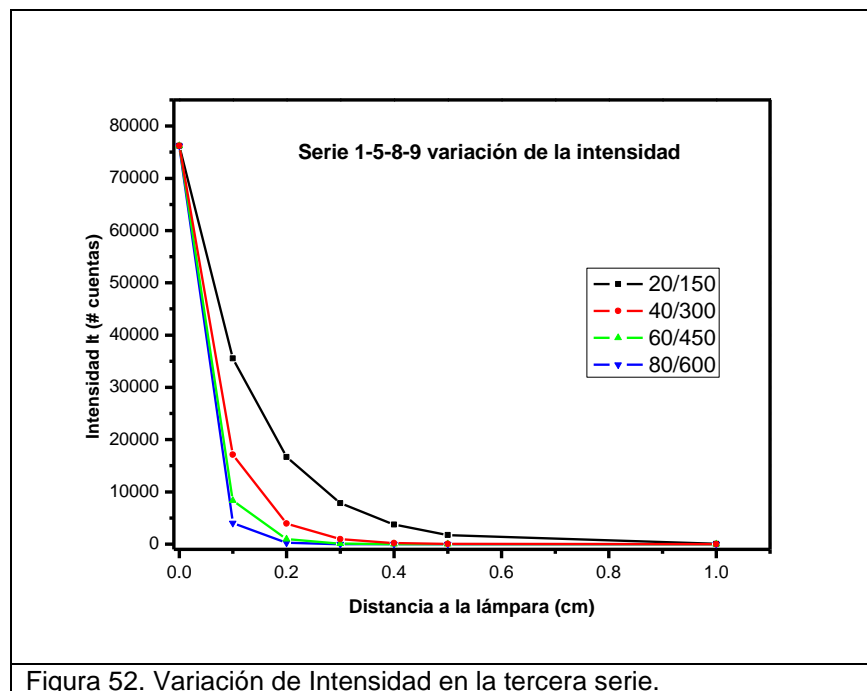


5.3.7. Resultados de la metodología aplicada a la tercera serie, pruebas 1, 4, 7, 8.

En la figura 52 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se modifican simultáneamente las concentraciones del colorante y del catalizador. Las pruebas 1, 4, 7, 8 corresponden a las concentraciones iniciales de colorante/catalizador de 20/150, 40/300, 60/450, 80/600 mg L⁻¹ respectivamente.

En ésta serie de pruebas se repite el comportamiento de la atenuación de intensidades encontrado en la serie 2, lo cual es debido a que en ambas series las concentraciones del catalizador varían en forma similar, aspecto que corrobora que el catalizador tiene el efecto más importante sobre la atenuación de la intensidad luminosa; sin embargo, al observar los tiempos de eliminación del color en la serie de pruebas 1, 4, 7, 8, observamos que estos se incrementan conforme se incrementa la concentración del colorante a 2, 2.5, 3 y 3.5 hr respectivamente. Las cinéticas de eliminación del color que presentan las pruebas 1 y 4 son de primer orden y las cinéticas para las pruebas 7 y 8 son de medio orden.

Esta modificación del orden de reacción puede ser atribuida a que al aumentar la concentración del catalizador la zona de reacción es muy pequeña (2 mm) para las pruebas 7 y 8, esto aunado con la alta concentración del colorante (60 y 80 mg L⁻¹), provoca que al inicio de la reacción los cambios de concentración sean apenas perceptibles, cuyo comportamiento se convierte en pseudo medio orden.



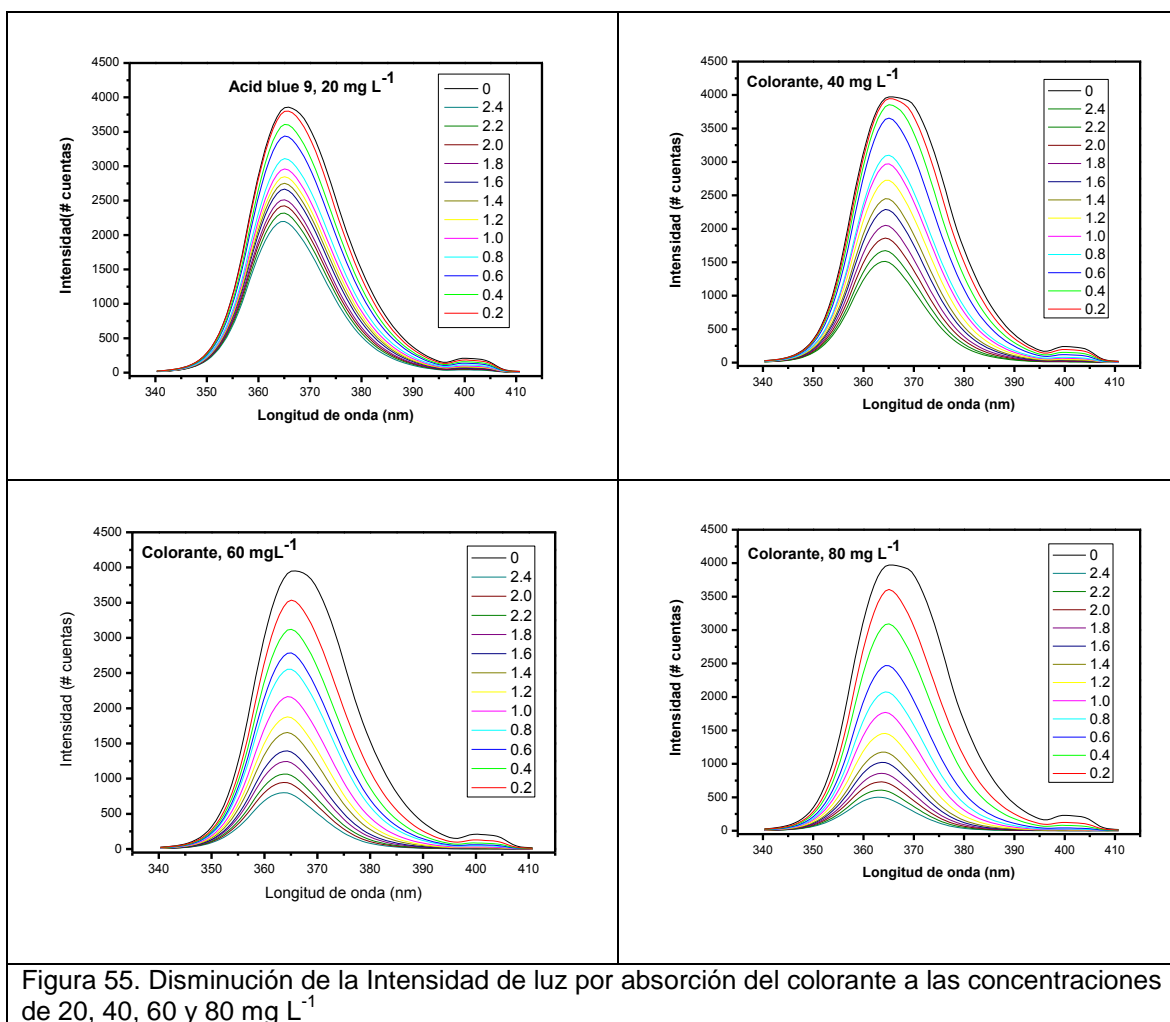
5.4. Resultados de la medición de intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta.

Pruebas que se realizan para corroborar el modelo matemático utilizado para el cálculo de las intensidades de luz a diferentes distancias de la lámpara. Las mediciones que se realizaron de intensidad de luz en el equipo COVI fueron hechas en un rango de longitud de 24 mm, iniciando las mediciones en la pared de la lámpara (X=0), con intervalos de distancia entre cada medición del espectro de intensidad luminosa de 2 mm.

5.4.1. Intensidad Luz UV-A a diferentes distancias.

5.4.1.1. Absorción del colorante

En los espectros mostrados en la figura 53, se observa que, conforme se incrementa la concentración del colorante (20, 40, 60 y 80 mg L⁻¹), la intensidad luminosa va disminuyendo, efecto que se presenta por la mayor cantidad de quantum de luz absorbidos, al aumentar el número de moléculas en solución, lo que provoca que para una distancia similar para todas las concentraciones, se detecte menor intensidad luminosa. Uno de los casos se presenta a la distancia de 24 mm, en la cual la medición de la intensidad luminosa es del orden de 2200, 1500, 800 y 500 # cuentas, para las concentraciones de 20, 40, 60 y 80 mg L⁻¹ respectivamente.



En todas las familias de espectros obtenidos para todas las concentraciones de colorante se observa un sesgo (desplazamiento) del punto de máxima intensidad hacia una longitud de onda menor a los 365 nm, conforme se va incrementando la distancia de la lámpara, este efecto puede ser explicado desde el punto de vista de la absorbancia del colorante, debido a que ésta disminuye conforme la longitud de onda es menor en el rango de 410 a 340 nm (figura 37), condición que provoca que mayor cantidad de fotones pasen a longitudes de onda menores al punto de máxima emisión de la lámpara.

De la aplicación de la ecuación 62 y 63 para la determinación de la intensidad total y la relación de intensidades a diferentes distancias de medición con respecto a la pared de la lámpara, se obtienen los resultados mostrados en la figura 54, en donde se observa que el comportamiento de la atenuación de la intensidad luminosa por absorción del colorante, sigue una función logarítmica, lo cual corresponde con el comportamiento que presenta la transmitancia de una sustancia ($-\text{Log } T = A$). La absorción de energía para las concentraciones de 20, 40, 60 y 80 mg L⁻¹ a la distancia de 24 mm de la lámpara es de 51%, 72%, 85% y 91% respectivamente.

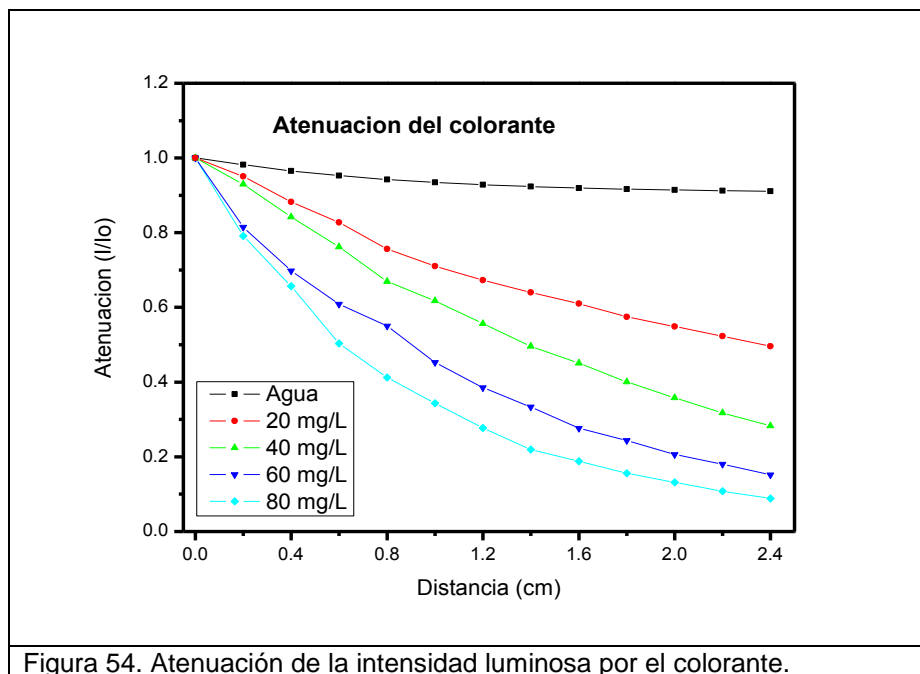


Figura 54. Atenuación de la intensidad luminosa por el colorante.

5.4.1.2. Absorción del catalizador.

En los espectros que se muestran en la figura 55, se observa que a las concentraciones del catalizador (150, 300, 450 y 600 mg L⁻¹) con las cuales se trabajó dentro del reactor, se presenta un incremento considerable en la absorción muy considerable conforme se incrementa su concentración. De ésta manera, para la concentración de 150 mg L⁻¹ se tiene una intensidad luminosa del orden de 150 # cuentas a 24 mm, mientras que para las concentraciones de 300, 450 y 600 mg L⁻¹ se obtuvieron 120 # cuentas a 16 mm, 80 # cuentas a 10 mm y 95 # cuentas a 8 mm respectivamente.

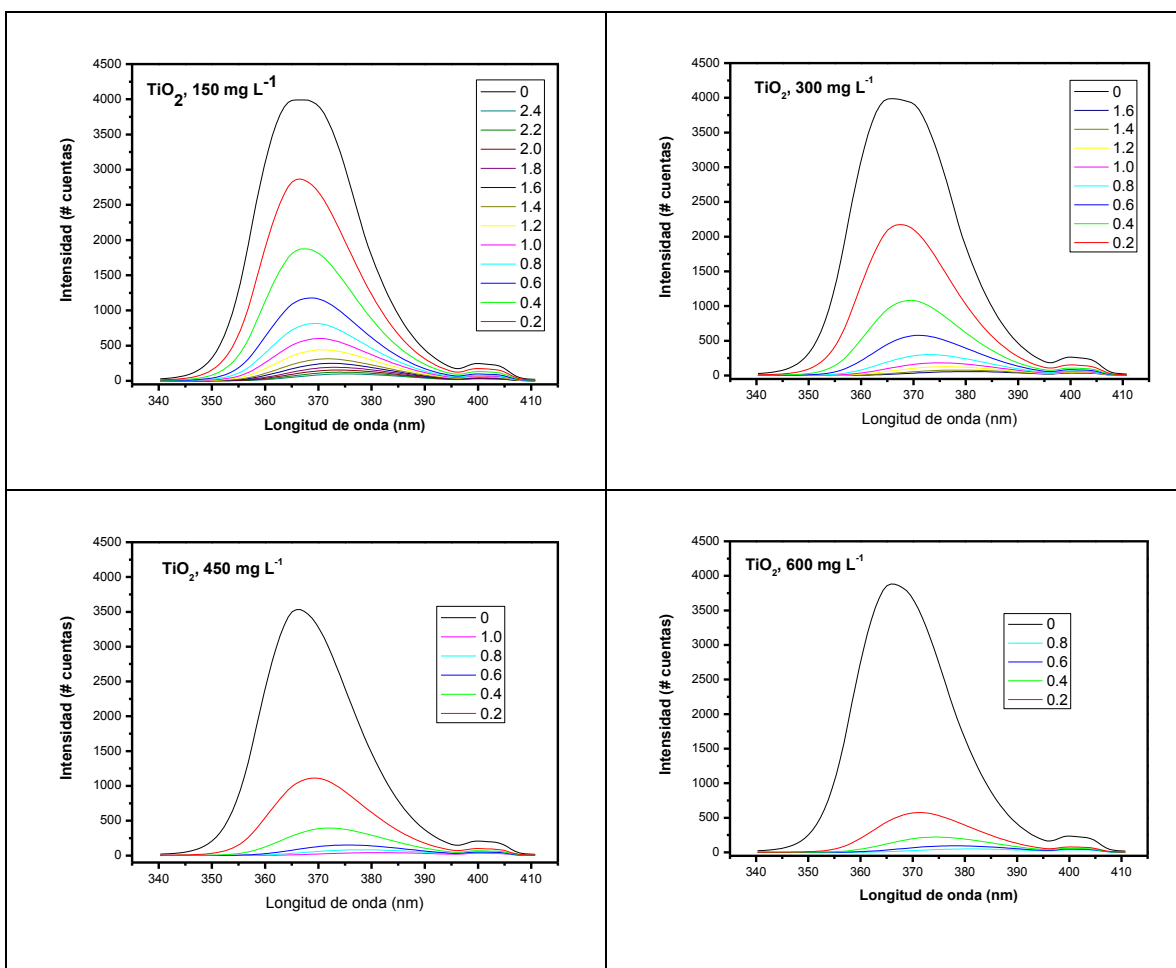


Figura 55. Disminución de la Intensidad de luz por absorción del catalizador a las concentraciones de 150, 300, 450 y 600 mg L⁻¹

Contrario a lo observado en la familia de espectros para el colorante, el catalizador presenta un sesgo (desplazamiento) del punto de máxima emisión de la lámpara (365 nm) hacia longitudes de onda mayores, este efecto puede ser explicado con la figura 35, en la cual se observa que la absortividad del catalizador disminuye conforme se incrementa la longitud de onda, condición que provoca que el punto máximo se desplace hacia longitudes de onda mayores a 365 nm, por el mayor paso de fotones.

Para la determinación de la intensidad total y la relación de intensidades a diferentes distancias de medición con respecto a la pared de la lámpara, nuevamente se aplicaron las ecuaciones 62 y 63, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 56. En ésta figura se observa que el comportamiento de la atenuación de la intensidad luminosa sigue una función logarítmica (comportamiento también obtenido con el colorante), lo cual corresponde con el comportamiento que presenta la transmitancia de una sustancia ($-\text{Log } T = A$). Los valores obtenidos de la atenuación luminosa se encuentran en el orden de 96% a 24 mm, 98% a 16 mm, 98% a 10 mm y 97% a 8 mm para las concentraciones de 150, 300, 450 y 600 mg L⁻¹ respectivamente.

Conforme se incrementa la concentración de catalizador, la absorción de energía a una distancia cercana a la lámpara se incrementa rápidamente, logrando alcanzar valores de remoción del 85% en los primeros 2 mm (concentración de 600 mg L⁻¹).

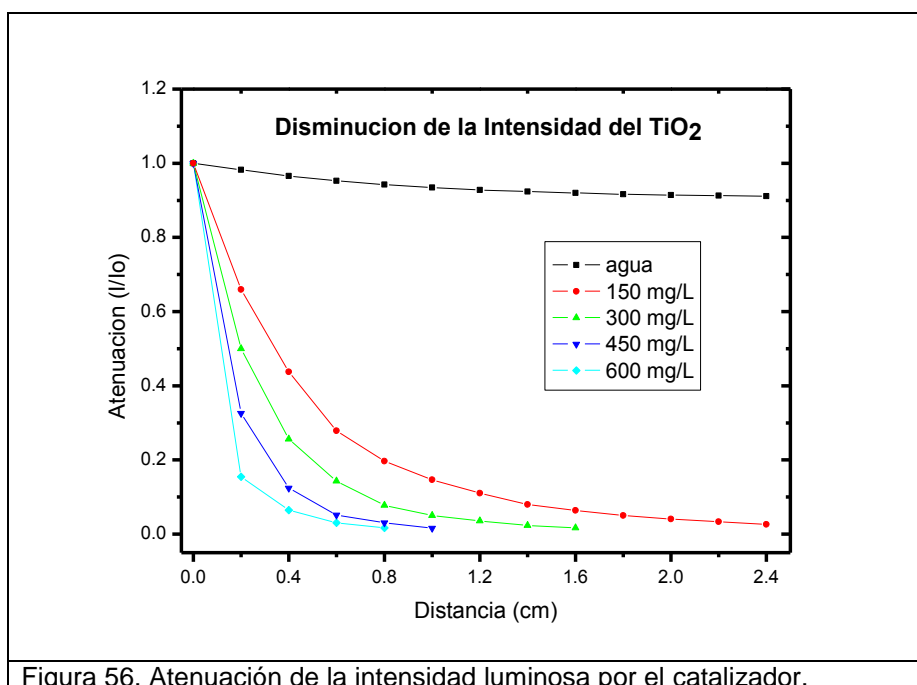


Figura 56. Atenuación de la intensidad luminosa por el catalizador.

En ambas figuras (55 y 56), además de las atenuaciones del catalizador y colorante, se representa la atenuación de la intensidad luminosa por el efecto de divergencia de la luz en el seno de un fluido. El valor de la máxima divergencia obtenida para el agua, es del orden del 9% y se presenta a 24 mm de la pared de la lámpara.

Realizando una comparación general de ambas figuras, se observa que, la absorción del catalizador TiO_2 , es más importante que la absorción del colorante, efecto que es debido a que la concentración del catalizador es más importante que la concentración del colorante y el espectro de emisión de la lámpara pasa por una zona de baja absorción del colorante.

Comparando los resultados que se obtienen con el método matemático que se desarrolló tomando como base las ecuaciones de Lambert – Beer para soluciones diluidas (figuras 50 y 51) y los resultados de la medición directa de la intensidad con el prototipo COVI (figuras 56 y 58), se observa que en ambos casos se presentan comportamientos logarítmicos de la disminución de la intensidad; sin embargo, desde el punto de vista de los resultados obtenidos de intensidad luminosa a diferente distancia de la lámpara, se observa que existe una diferencia numérica entre ambos métodos, presentándose de una manera más significativa para el caso del catalizador.

El análisis de las figuras 49 y 56 muestra que los valores obtenidos de atenuación luminosa para el colorante, tomados a 24 mm de distancia de la lámpara, presentan diferencias, las cuales pueden ser apreciadas en la tabla 16.

Tabla 16. Valores comparativos de atenuación luminosa para el colorante.

Concentración (mg L^{-1})	Modelo Teórico	Medición Experimental	Porcentaje Diferencia
20	0.39	0.49	0.78
40	0.21	0.28	0.75
60	0.12	0.15	0.80
80	0.07	0.09	0.78

El comportamiento de los valores tabulados, indica que para las soluciones de colorante el resultado del modelo teórico representa en promedio el 78% del valor

obtenido a través del método experimental. Para éste caso, la consistencia en las diferencias de valores obtenidas es atribuible a que las interacciones de las cargas entre las moléculas y el índice de refracción son prácticamente constantes en el rango de concentraciones analizadas (CarlosBtunnti y Ana María Martín, 2005).

El comparativo realizado entre los valores de atenuación para el catalizador por el método teórico y la medición experimental, indica que en éste caso los resultados reportados presentan grandes diferencias. En la figura 49 se observa que los valores de atenuación obtenidos por la metodología teórica reportan una alta absorción de la intensidad luminosa en las cercanías de la lámpara, y la absorción total de la luz a distancias máximas de 1 cm, valores que NO son obtenidos por la medición experimental con el prototipo COVI.

Los valores reportados con la medición experimental muestran que la penetración de la luz a través de la suspensión, es mayor que la reportada con el modelo teórico, por lo que las distancias a las cuales se mide la intensidad luminosa son 3 veces (en promedio) superiores. Esta gran diferencia puede ser atribuida principalmente al fenómeno de dispersión de la luz, por efecto de la desviación del rayo cuando impacta la partícula de catalizador.

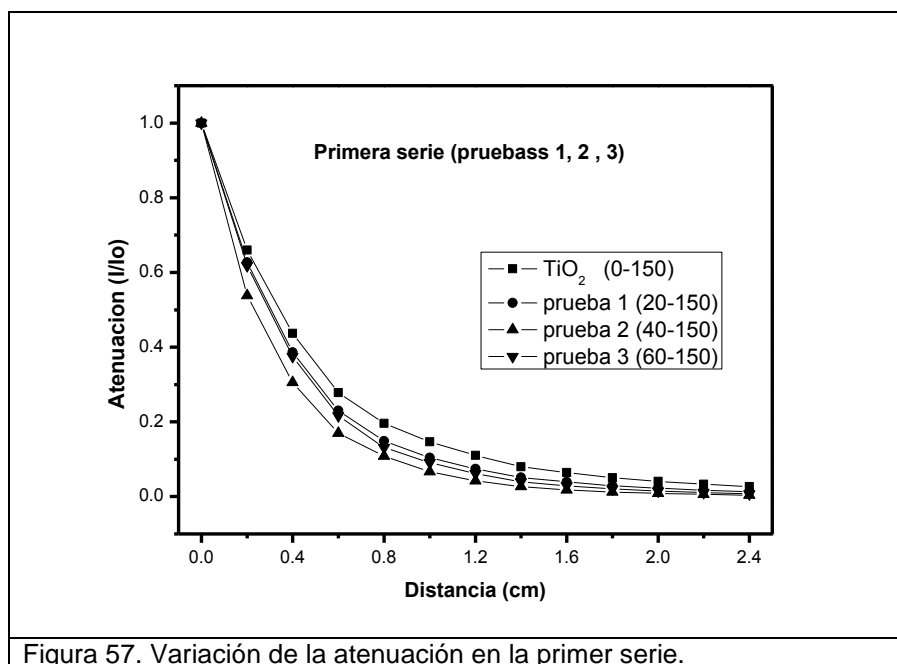
Debido a las diferencias observadas en los resultados por los dos métodos empleados, se concluye que el método teórico, el cual se basa en las mediciones de absorbancia de soluciones diluidas de colorante y catalizador no deben ser utilizadas para el cálculo de la atenuación de la luz a diferentes distancias.

Con los resultados obtenidos se comprueba que dentro del reactor se presentan zonas con diferente actividad catalítica, dada la dependencia de la velocidad de degradación con la intensidad de luz. Las zonas con máxima actividad se encuentran cercanas a la lámpara y disminuye conforme se aleja de la misma.

La aplicación del método experimental para el caso de mezclas, se realizó con el mismo principio que para cuando se usa el modelo teórico, por lo que la fundamentación reportada en la sección anterior sigue teniendo pertinencia; la parte que varía son los valores de distancia e intensidad. Con éste antecedente, en las figuras 57, 58 y 59 se reportan los resultados de las mezclas de atenuación luminosa para las series de pruebas que se programaron en la evaluación de la cinética del colorante a diferentes concentraciones iniciales del mismo y del catalizador (tabla 16).

5.4.1.3. Resultados de la evaluación experimental aplicada a la primera serie; pruebas 1, 2, 3.

En la figura 57 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se mantiene constante la concentración del catalizador en 150 mg L^{-1} y se varían las concentraciones del colorante. El comportamiento mostrado en estas tres pruebas, nos indica que conforme se incrementa la distancia entre el punto de análisis y la pared de la lámpara, la intensidad luminosa va disminuyendo. Esta disminución puede llegar a ser tan importante que llega a desaparecer a una cierta distancia, tal es el caso de éstas tres pruebas en donde a partir de 24 mm la intensidad es prácticamente cero. De manera particular, la prueba 1 muestra una atenuación ligeramente menor que la prueba 2, y esta a su vez es menor a la prueba 3, y debido a que la diferencia existente entre las 3 pruebas es la concentración inicial de colorante, dado que al existir un incremento en la misma, se incrementa la absorción y como consecuencia la intensidad luminosa disminuye.



5.4.1.4. Resultados de la evaluación experimental aplicada a la segunda serie; pruebas 2, 4, 5, 6.

En la figura 58 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se mantiene constante la concentración inicial del colorante en 40 mg L^{-1} y se modifican las concentraciones del catalizador. En éste caso la modificación en la concentración inicial del catalizador tiene un marcado efecto sobre el nivel de penetración de la intensidad luminosa, mientras que para la prueba 2 (40/150) la distancia máxima que recorre el haz de luz se presenta a 24 mm de distancia de la lámpara, para la prueba 4 (40/300) es 16 mm, para la prueba 5 (40/450) es de 10 mm y para la prueba 6 (40/600) es de 8 mm.

Estas distancias evaluadas por la metodología experimental, nos indican cual es la distancia máxima a partir de la pared de la lámpara que debe tener la pared del reactor con el fin de que no se presenten zonas muertas (sin actividad catalítica) dentro del mismo.

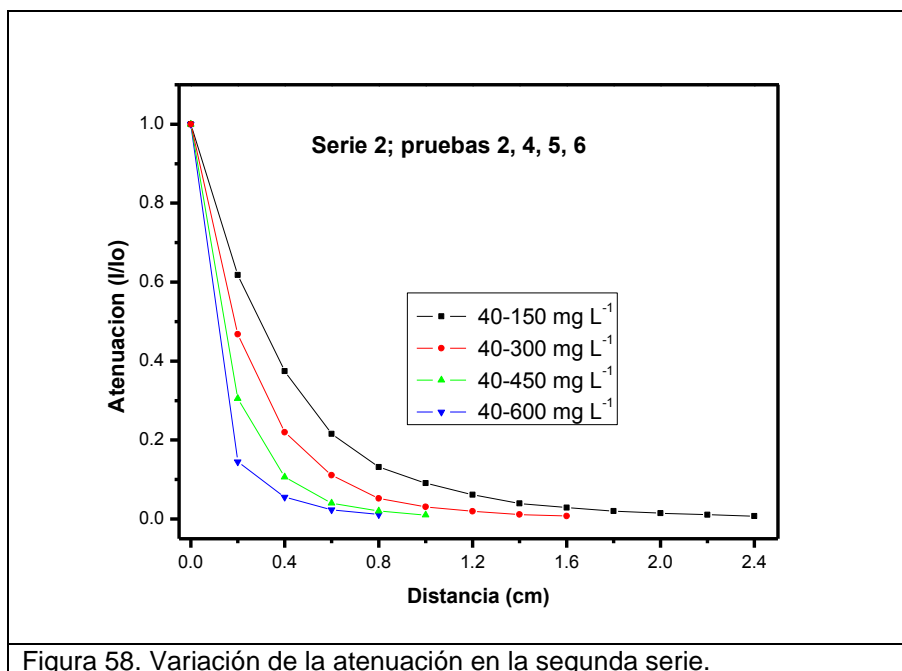


Figura 58. Variación de la atenuación en la segunda serie.

5.4.1.5. Resultados de la evaluación experimental aplicada a la tercer serie; pruebas 1, 4, 7, 8.

En la figura 59 se representan las atenuaciones de la intensidad luminosa cuando se modifican simultáneamente las concentraciones del colorante y del catalizador. En ésta serie de pruebas se repite el comportamiento de la atenuación de intensidades encontrado en la serie anterior, lo cual es debido a que en ambas series las concentraciones del catalizador varían en forma similar, aspecto que corrobora que el catalizador tiene el efecto más importante sobre la atenuación de la intensidad luminosa.

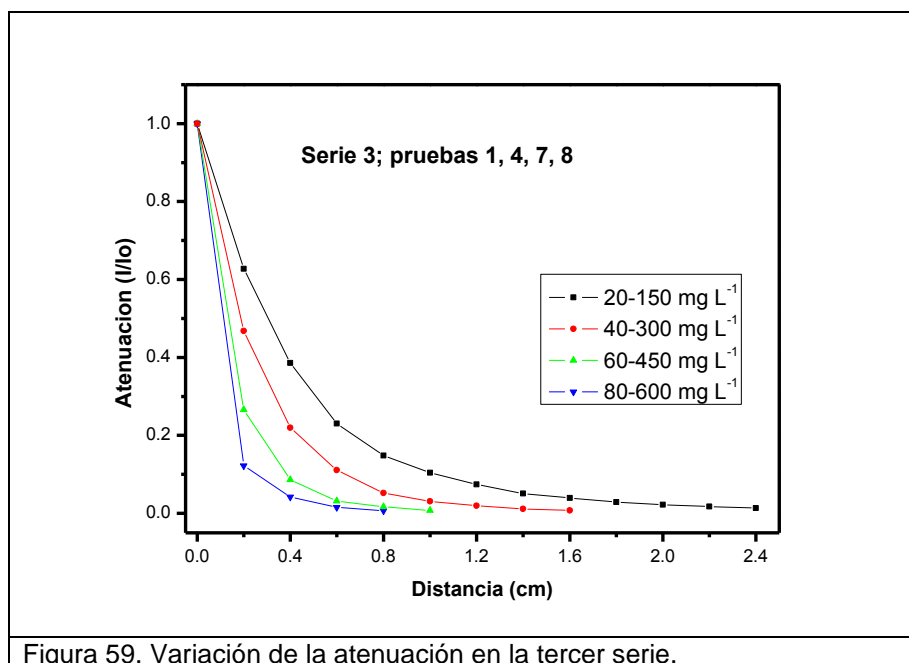


Figura 59. Variación de la atenuación en la tercer serie.

5.4.2. Evaluación de la atenuación luminosa dentro del reactor para la fuente de luz UV - B.

5.4.2.1. Atenuación luminosa generada por el colorante.

En la figura 60 se observa que existe una absorción muy importante de la intensidad luminosa por el colorante, la cual, no es constante en todo el espectro de emisión de la lámpara de luz UV-B, condición que provoca que los espectros de emisión a las diferentes distancias de la lámpara se modifiquen. El espectro de emisión presenta tres bandas de emisión bien definidas que ya fueron analizadas en el segmento de la superposición de bandas.

La banda de emisión de la lámpara (entre 270 y 355 nm) con el máximo en 312 nm, se superpone con la banda de absorción del colorante (figura 36). Esta superposición de la emisión – absorción no es simétrica, debido a que la absorción del colorante, disminuye más rápidamente que la de emisión de luz a longitudes de onda mayores a 312 nm, condición que provoca que la intensidad máxima de emisión se vaya desplazando a longitudes de onda mayores (hasta 335 nm) y por lo tanto, la incidencia de fotones sobre el catalizador sea de menor nivel energético.

La banda de emisión ubicada entre 355 y 370 con el máximo en 362 nm pasa en el valle formado entre las dos bandas de absorción del colorante, por lo que la disminución de la intensidad es menos rápida con respecto a la disminución de la banda con el máximo en 312 nm.

La tercer banda de emisión ubicada entre 396 y 410 nm con el máximo en 402 nm, presenta un disminución de la intensidad con velocidad similar a la de la banda con el máximo en 312 nm, esto es debido a que ésta banda de emisión tiene una alta coincidencia con la banda de absorción del colorante ubicada entre 350 y 450 nm con el máximo en 410 nm.

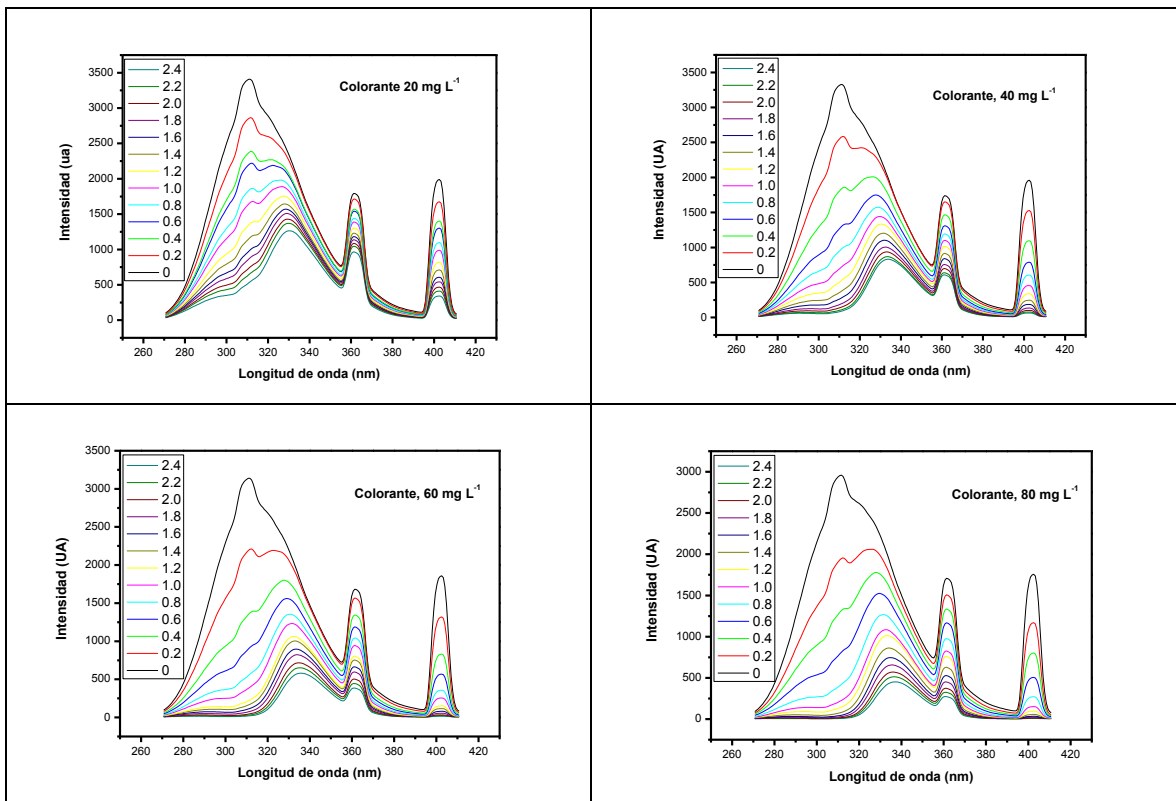
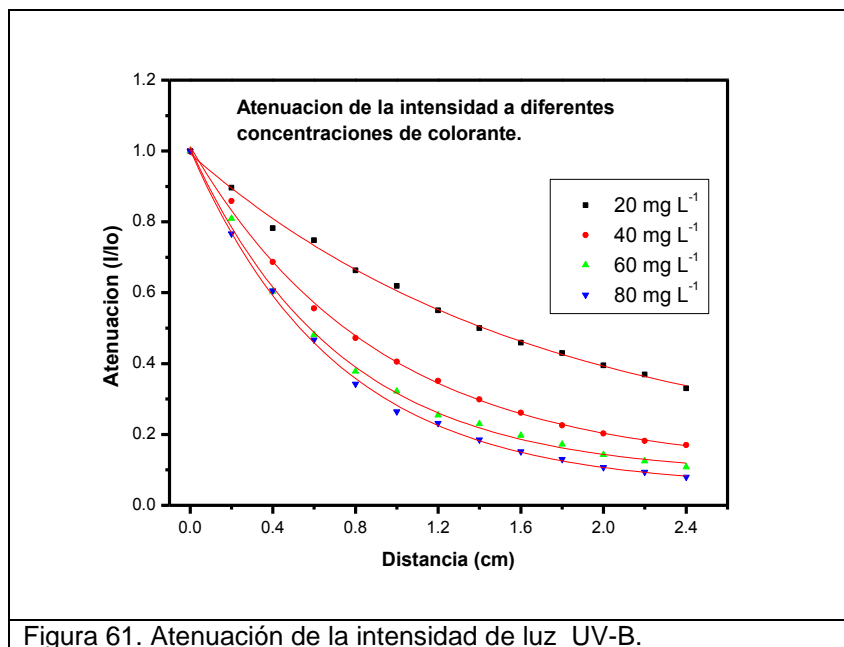


Figura 60. Disminución de la intensidad luminosa del colorante azul ácido 9, a diferentes concentraciones y distancias de la fuente de luz.

De forma general, se observa que el comportamiento anteriormente descrito se repite para cada medición realizada a las diferentes concentraciones de colorante, con la diferencia de que los cambios son más acentuados conforme se incrementa la concentración de colorante.

El incremento en la concentración del colorante también provoca que la atenuación de la intensidad luminosa sea más importante conforme se incrementa la distancia entre el punto de evaluación y la fuente de luz, comportamiento que puede ser observado en la figura 61. Las tendencias de disminución en el integrado del espectro de emisión, presentan un comportamiento de tipo logarítmico, lo cual coincide con el comportamiento de la transmitancia para una sustancia.

Los valores de máxima atenuación (I/I_0) que se alcanzaron a la distancia de 2.4 cm (pared del reactor) fueron 0.67, 0.83, 0.89 y 0.92 para las concentraciones de colorante de 20, 40, 60 y 80 mg L^{-1} respectivamente.



5.4.2.2. Absorción del catalizador.

Con respecto a la capacidad de absorción de fotones por parte del catalizador, se observa en la figura 62 que a 150 mg L^{-1} de catalizador y distancia de 2 mm de la lámpara, el espectro de emisión delimitado entre 270 y 355 nm, mantiene en 312 nm su máximo con una disminución en las pendientes de emisión antes y después del punto máximo. Posterior a ésta distancia se observa que, el espectro de emisión cambia totalmente su forma “de banda” para adquirir una forma lineal con pendiente ligeramente positiva conforme se incrementa la longitud de onda (figura 65, zona1). Este mismo cambio de forma, se observa en los espectros de emisión obtenidos a mayores concentraciones de catalizador, con la variante que las intensidades disminuyen rápidamente.

Con respecto a la banda cuyo máximo se presenta a 362 nm se observa que la disminución en la intensidad de las bandas a diferentes distancias se lleva a cabo con menor velocidad en comparación con la banda de 310 nm, efecto que es atribuido a la disminución en la absorbancia del catalizador por estar en el rango en el cual el catalizador inicia su disminución en la capacidad de absorción de fotones conforme aumenta la longitud de onda (figura 63, zona 2). Este efecto de absorción se ve incrementado por la concentración en el catalizador.

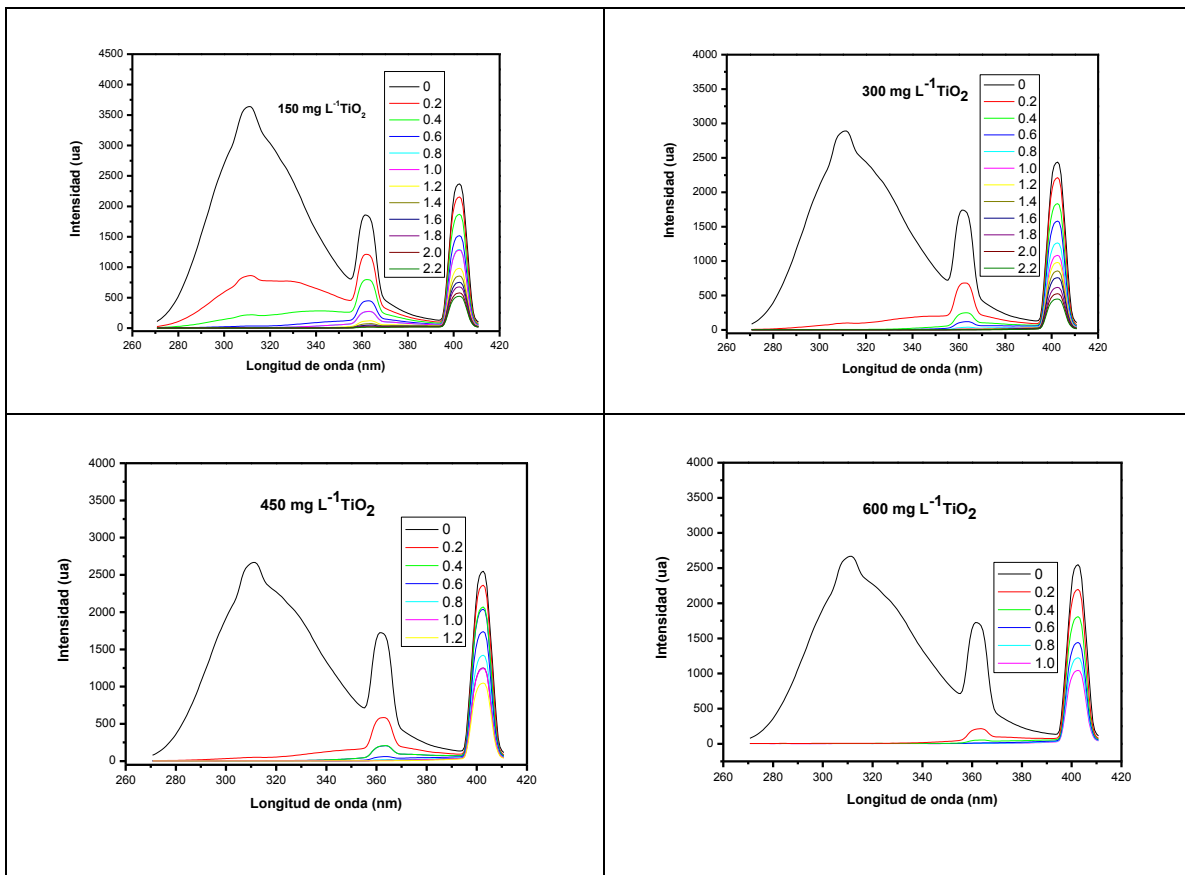


Figura 62. Disminución de la intensidad luminosa del catalizador (TiO_2), a diferentes concentraciones y distancias de la fuente de luz UV-B.

El cambio en la intensidad observado en la banda con máximo en 402 nm, es aún menos rápido que la banda que emite en 362 nm, esto es debido a que ésta banda se encuentra emitiendo en una zona donde el catalizador presenta un bajo nivel de absorción (figura 63, zona 3). La velocidad de disminución para éstas dos bandas (362 y 402 nm) se incrementa de forma muy importante con el incremento a la concentración en el catalizador, lo cual es debido al mayor número de moléculas que absorben la radiación.

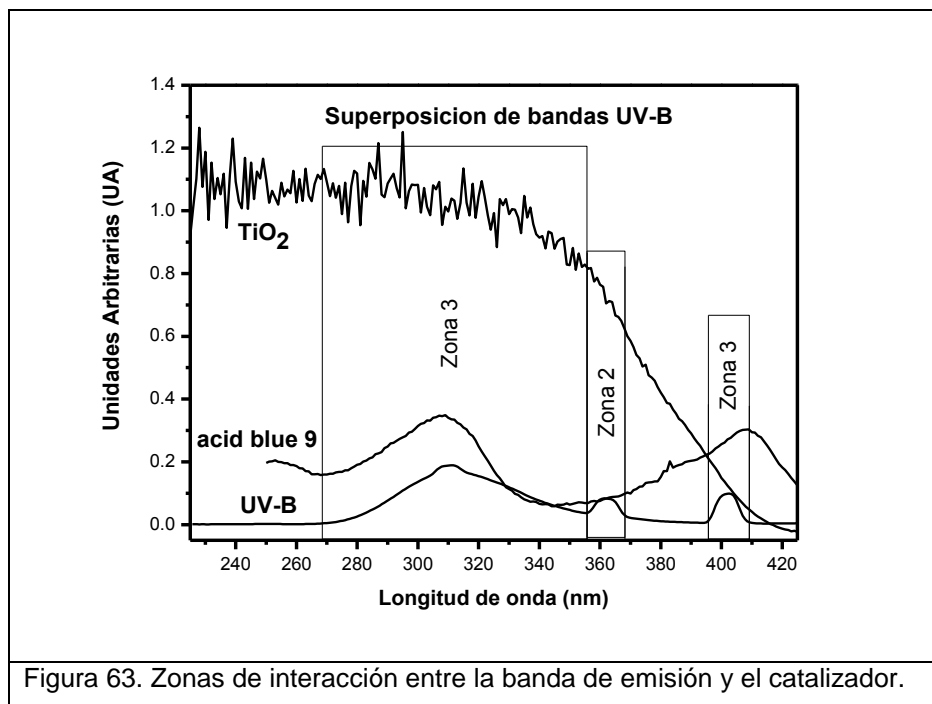


Figura 63. Zonas de interacción entre la banda de emisión y el catalizador.

En la figura 64 se muestra el comportamiento de atenuación con respecto a la intensidad total (en todo el espectro) y las diferentes distancias a la lámpara. Las tendencias observadas en las curvas para las concentraciones de 150, 300, 450 y 600 mg L⁻¹, indican que el 90 % de la atenuación total (I/I_0) se alcanza a los 0.7, 0.6, 0.5 y 0.4 cm respectivamente, condición que permite comprobar que a mayor concentración de catalizador la reacción de degradación se lleva a distancias más cercanas a la lámpara.

En éste caso, no se observa una absorción total de la intensidad luminosa, debido a que la banda de emisión a 402 nm, no alcanza a ser absorbida a éstas distancias. A partir de 1.2 cm de distancia de la lámpara en donde la absorción es del orden del 95% para las cuatro concentraciones de catalizador, la atenuación de la radiación se desarrolla de forma lineal con absorción constante.

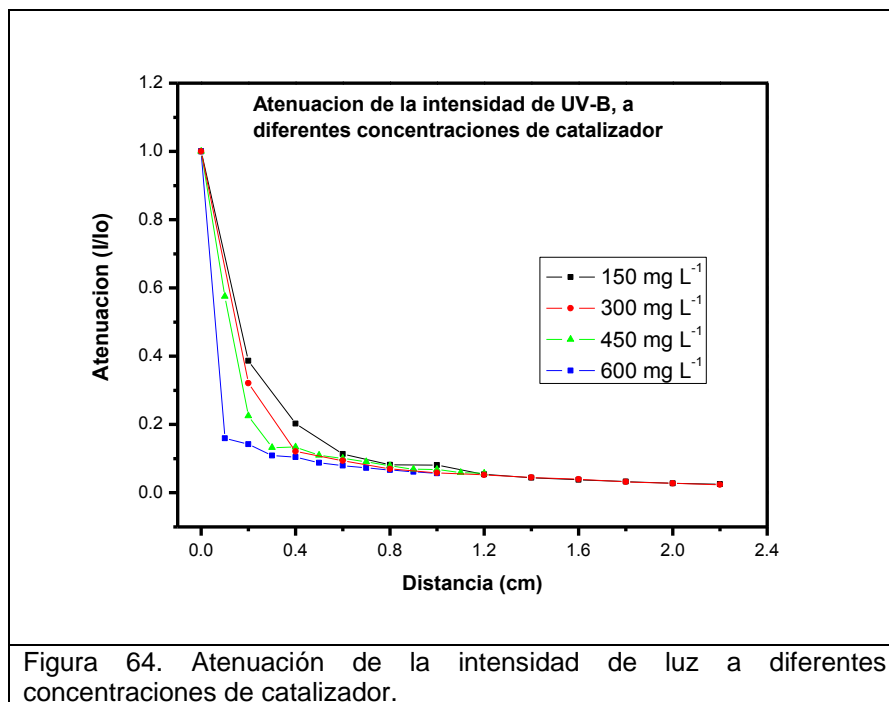
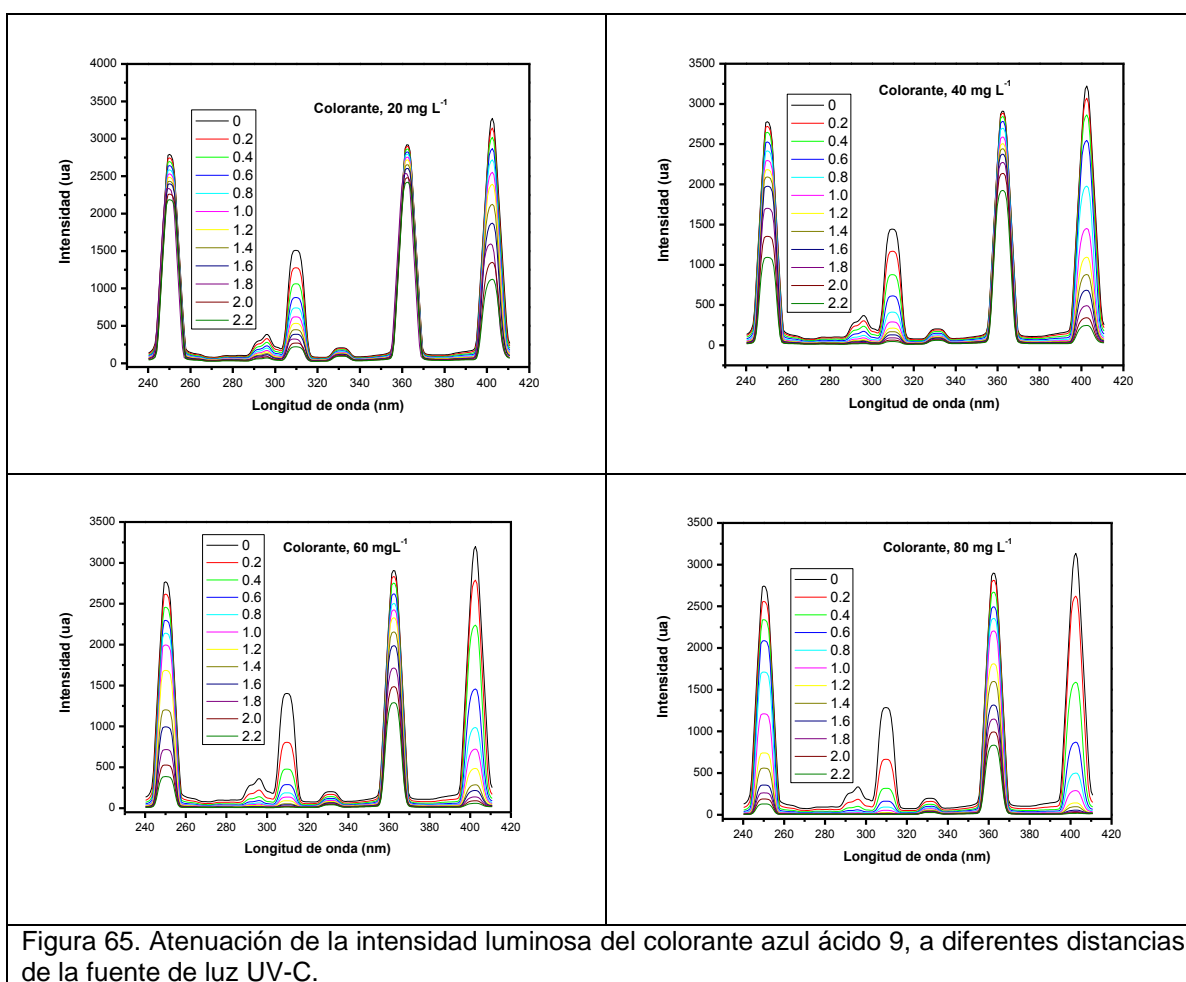


Figura 64. Atenuación de la intensidad de luz a diferentes concentraciones de catalizador.

5.4.3. Evaluación de la atenuación luminosa dentro del reactor para la fuente de luz UV - C.

5.4.3.1. Atenuación del colorante

Las cuatro bandas que emite la luz ultravioleta tipo C, presentan diferentes niveles de absorción por parte del colorante, los cuales están correlacionados con las bandas de absorción que presenta el colorante (figura 65).



Los resultados reportados en la figura 65 muestran que los niveles de interacción entre las bandas de emisión de la lámpara y las bandas de absorción del colorante, son de diferente magnitud. El menor grado de interacción se encuentra a 362 nm el cual pasa por la zona de más baja absorbancia del colorante (figura

66, zona 3) por lo que se detecta una señal importante (del orden de 1000 cuentas) a 80 mg L⁻¹ y distancia de 2.2 cm. El siguiente nivel de interacción se encuentra a 250 nm, en donde se presenta la banda de máxima emisión de la lámpara y pasa por una zona de absorbancia intermedia (figura 66, zona 1), en donde el nivel de detección a los 2.2 y 80 mg L⁻¹ es del orden de 150 cuentas. El tercer nivel de interacción se encuentra en la banda que emite a 402 nm la cual se sobrepone con la banda que absorbe a 406 nm (figura 66, zona 4), en la cual el nivel de interacción entre las bandas, provoca que a 60 mg L⁻¹ sea totalmente absorbida ésta. La absorción más importante se presenta a 310 nm, que es la banda de menor intensidad de la lámpara que interacciona con la banda de mayor absorbancia del colorante (figura 66, zona 2) y su absorción total se presenta a la concentración de 40 mg L⁻¹.

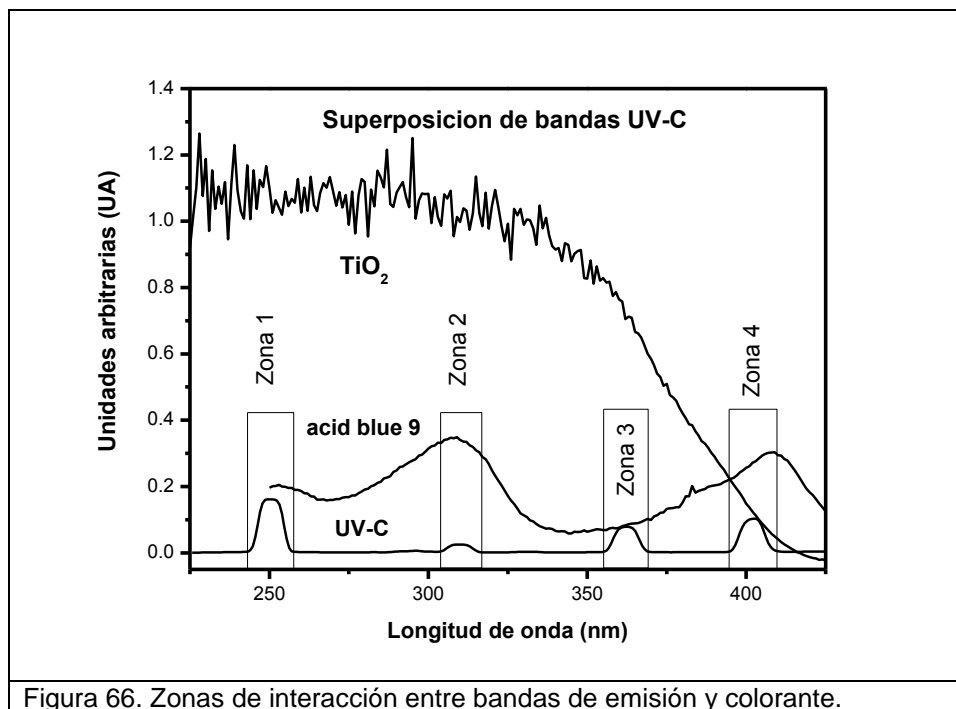
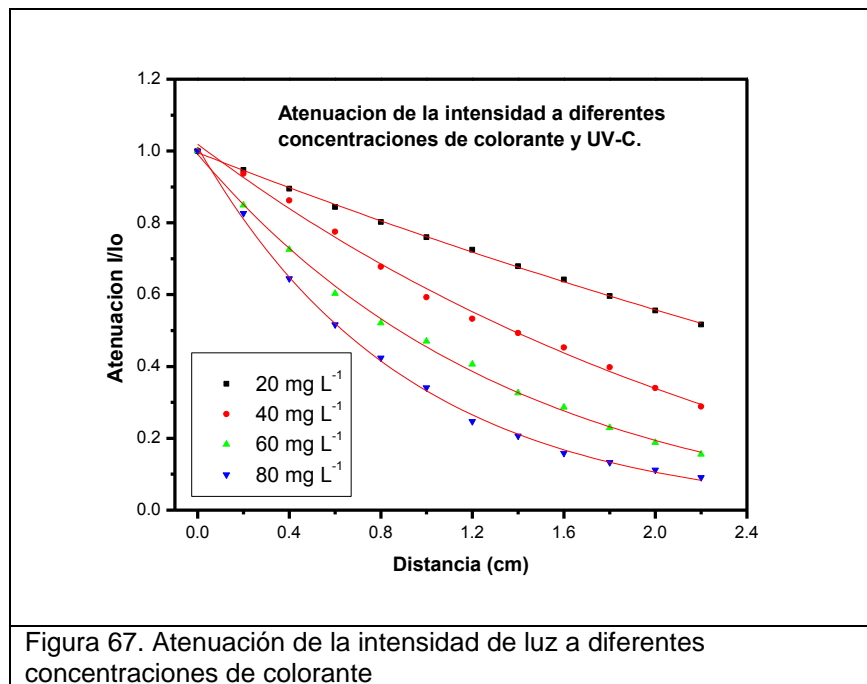


Figura 66. Zonas de interacción entre bandas de emisión y colorante.

La representación de la cantidad total de energía absorbida con respecto a la distancia de la lámpara se muestra en la figura 67. El comportamiento que presenta la atenuación de las curvas a diferente concentración de colorante es de tipo logarítmico, por lo que se puede representar su tendencia a través de la transmitancia (I/I_0). La máxima atenuación que se alcanza a 2.2 cm de la lámpara para las concentraciones de 20, 40, 60 y 80 mg L⁻¹, es 0.48, 0.71, 0.85 y 0.91 respectivamente. En los valores de atenuación total a las diferentes

concentraciones, no se observa una absorción total de la luz, lo cual se atribuye a las señales de luz obtenidas aún a altas concentraciones.



5.4.3.2. Absorción del catalizador

En la figura 68 se presentan los diferentes espectros de intensidad luminosa para las diferentes distancias de la fuente de emisión y concentraciones de colorante. De acuerdo con el comportamiento absorbancia del catalizador, hasta 340 nm se puede considerar constante e igual a la unidad, por lo que la desaparición de las bandas entre 240 y 337 nm depende exclusivamente de su intensidad de emisión; así, para la banda de menor intensidad que emite a 310 nm desaparece más rápidamente que la banda que emite a 250 nm (figura 66, zonas 1 y 2).

A longitudes de onda mayores de 340 nm la absorción del catalizador decrece con un comportamiento lineal hasta 412 nm (longitud donde el catalizador deja de absorber), segmento en el cual se observa que la banda de emisión que emite a 362 nm desaparece más rápidamente que la banda que emite a 402 nm. Estos comportamientos de cambio en la velocidad de desaparición de las bandas, se ven impactados por el incremento en la concentración del catalizador, lo cual se

observa con la desaparición completa la banda que emite a 310 nm con la concentración de catalizador de 300 mg L^{-1} , mientras que la banda de emisión de 250 nm es absorbida totalmente por la concentración de catalizador de 450 mg L^{-1} (figura 66, zonas 3 y 4).

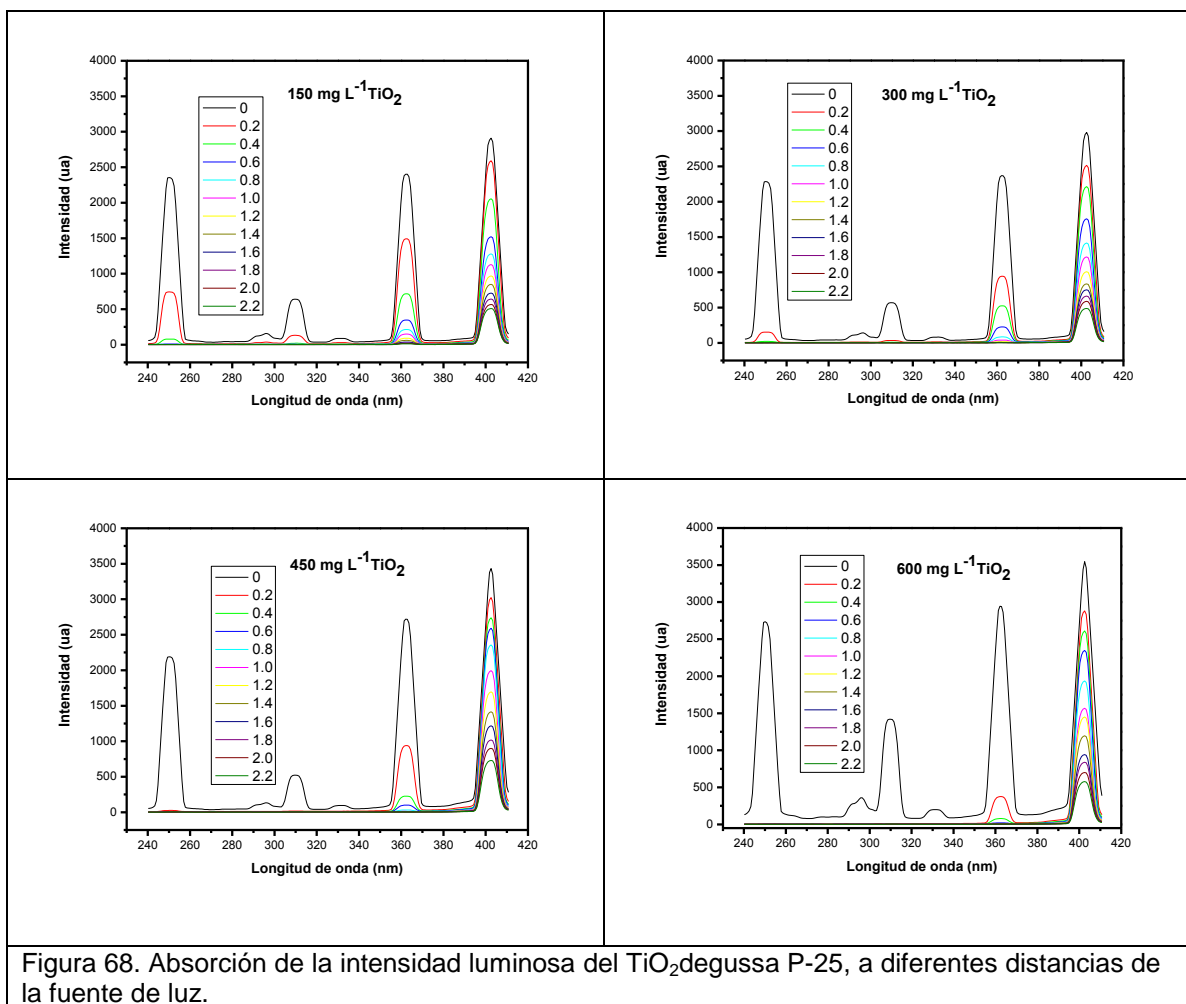


Figura 68. Absorción de la intensidad luminosa del TiO_2 degussa P-25, a diferentes distancias de la fuente de luz.

En la figura 69 se muestran las tendencias de absorción luminosa para cada una de las bandas que emite la lámpara. En ésta caso el análisis de la atenuación luminosa se realizó con la integración particular de cada banda, tomando como base el valor de intensidad máxima (I_0) que emite cada una de ellas.

Con respecto a la emisión de **250 nm** se observa que a la concentración de 150 mg L^{-1} la cantidad total de energía es prácticamente absorbida a 0.6 cm (figura 69a). Ésta misma distancia se presenta para la concentración de 300 mg L^{-1} , con la diferencia que a 0.2 cm se absorbe mas del 90% de la radiación. Para la

concentración de 450 mg L^{-1} la absorción total de la radiación se da a los 0.4 cm, mientras que a la concentración de 600 mg L^{-1} se alcanza a los 0.2 cm.

Para la banda de emisión de **310 nm** se observa que ésta tiene una intensidad de emisión menor que la banda de 250 nm; sin embargo en ambos casos, prácticamente se presenta las mismas distancias de atenuación, exceptuando en la concentración de 300 mg L^{-1} en donde la intensidad de luz desaparece a los 0.4 cm.

Para la banda de emisión de **362 nm**, se nota una marcada estratificación en las curvas de absorción de energía la cual depende de la concentración del catalizador, con comportamiento de tipo logarítmico. La absorción de la cantidad total de energía para las concentraciones de 150, 300, 450 y 600 mg L^{-1} de catalizador se presenta a 2.2, 1.4, 1.2 y 0.8 cm respectivamente.

La banda que presenta el máximo en **403 nm** al encontrarse en la zona de baja absorción por parte del catalizador (figura 68, zona 4), presenta una baja dependencia con la concentración del catalizador, todo el conjunto de curvas presentan prácticamente las mismas absorciones con niveles de las mismas del orden del 80% a los 2.2 cm de la fuente de luz.

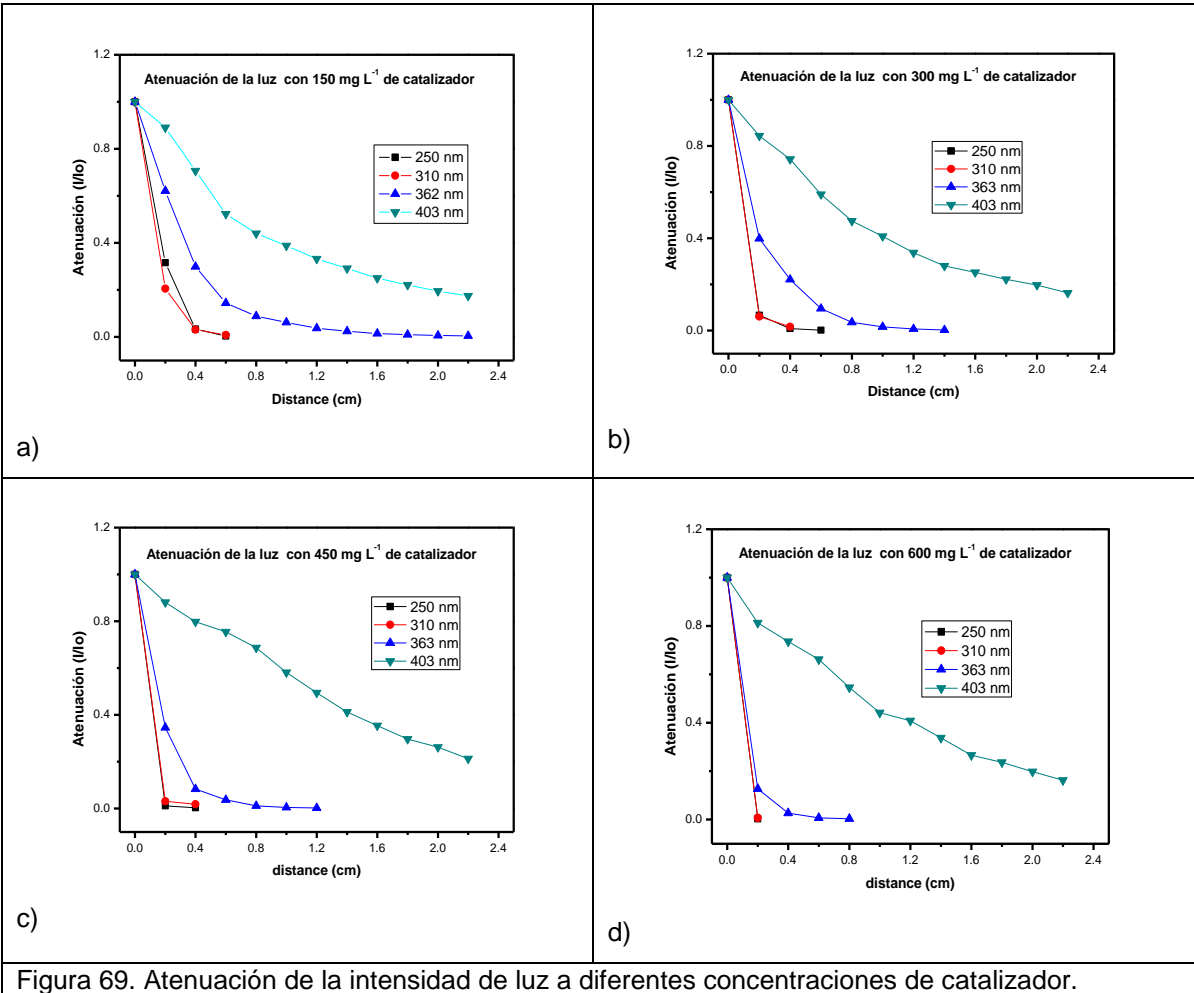


Figura 69. Atenuación de la intensidad de luz a diferentes concentraciones de catalizador.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Conclusiones parciales de las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante azul ácido 9.

- Los grupos cromóforos del colorante azul ácido 9 pueden ser completamente eliminados por el proceso de oxidación avanzada TiO_2 en suspensión con UV artificial.
- Las concentraciones iniciales del colorante azul ácido 9 y del catalizador afectan la cinética y el orden de la reacción.
- Las cinéticas de reacción de eliminación de color presentaron comportamientos de primer orden.
- Existen concentraciones iniciales de colorante (60 y 80 mg L^{-1}) y catalizador (450 y 600 mg L^{-1} respectivamente) en las cuales se presenta una cinética de reacción de medio orden.
- Se alcanzaron niveles de degradación de la molécula de colorante del orden del 97%.
- Las cinéticas de degradación total de la molécula del colorante para las condiciones analizadas fueron de orden cero.
- El incremento en la concentración del colorante provoca que los tiempos de reacción se incrementen de forma exponencial.
- El incremento en la concentración del catalizador disminuye los tiempos de reacción en forma exponencial.
- Existe una concentración del catalizador a partir de la cual no existen cambios apreciables en la velocidad de degradación.

Conclusiones parciales de las pruebas de oxidación fotocatalítica utilizando diferente tipo de luz ultravioleta.

- El uso de diferente tipo de luz Ultravioleta presenta un marcado impacto sobre la velocidad de degradación del colorante azul ácido 9.
- Conforme disminuye la longitud de onda de emisión de la luz ultravioleta se incrementa la velocidad de degradación del colorante.
- Con el uso de la luz UV tipo C se logro la mayor degradación en un menor tiempo, tanto en ausencia como en presencia del catalizador.
- La disminución en la concentración del catalizador provoca el incremento en el tiempo de degradación del colorante, conforme se incrementa la longitud de onda de la luz ultravioleta.
- El fenómeno de dispersión es el más impactante negativamente sobre la velocidad de degradación del colorante.
- La modificación de la longitud de onda de luz Ultravioleta utilizada para la foto activación del catalizador, provoca la modificación en el orden de la reacción.
- La técnica de superposición de bandas permite visualizar y explicar algunos de los posibles impactos sobre las modificaciones en la velocidad de degradación por las interacciones de las bandas de absorción entre el catalizador, colorante y emisión de luz ultravioleta.

Conclusiones parciales de al aplicación del modelo matemático para determinar el radio de influencia.

- El modelo matemático desarrollado para el cálculo de la atenuación de la intensidad luminosa por efecto de la dispersión de luz, absorción por el colorante y absorción por el catalizador nos permite determinar la distancia que debe de existir en el espacio anular entre la fuente luminosa y la pared del reactor.
- El modelo matemático para el cálculo de la atenuación luminosa puede ser utilizado también cuando el catalizador sea utilizado en forma de película fotocatalítica.

- Con éstos modelos tenemos información que nos permite refinar los diseños de los sistemas de reacción que han sido utilizados para realizar las pruebas de degradación del colorante.

Conclusiones parciales de los resultados de la medición de intensidad luminosa a diferentes distancias de la fuente de luz ultravioleta.

- El prototipo de medición de Intensidades COVI permite la determinación de las intensidades luminosas a diferentes distancias de la lámpara a las concentraciones reales de trabajo.
- Con los valores obtenidos de las diferentes mediciones de intensidad a diferentes distancias de la lámpara, es posible realizar el diseño del reactor fotocatalítico completamente mezclado.
- El fenómeno de dispersión de la luz disminuye considerablemente la absorción de la luz y por consecuencia disminuye la actividad fotocatalítica.
- A concentraciones de catalizador del orden de 600mg L^{-1} , la zona de reacción se considerablemente reducida.
- Los valores de la atenuación luminosa del catalizador cuando es iluminado con la luz ultravioleta tipo A (UV-A), puede alcanzar distancias de 2.4 cm para concentraciones de 150 mg L^{-1} .
- De acuerdo con los resultados obtenidos con las mediciones obtenidas con el prototipo COVI, se concluye que el modelo teórico NO debe ser utilizado para el cálculo de la intensidad luminosa a diferente distancia de la lámpara.
- Con respecto al colorante se observa que los valores de la atenuación luminosa calculados por el método teórico para la luz UV-A, se encuentran en el orden del 78% de los valores obtenidos por el método de medición directa experimental.

- Para el caso del catalizador, no existe correlación entre los valores obtenidos por el método teórico contra los valores obtenidos experimentalmente cuando se utiliza la luz UV-A.

Bibliografía

A Alinsafi, F. Evenov, E. M. Abdulkarin, M. N. Pens, O. Zahrea, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. Dyes and pigments, 74 (2007) 439-445.

Abramovitz J. Imperiled waters, impoverished future: The decline of freshwater ecosystems. Washington DC, Worldwatch Institute, (1996), 5 – 66.

A K Gupta,, Photocatalytic degradation of mixture of crystal violet (basic violet 3) and methyl red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. Dyes and Pigments, 69 (2006) 224 – 232.

AngelVelea Pérez, Jesús Ma. Alonso Girón. Radiación Infrarroja y Ultravioleta (Tecnología y Aplicaciones). 1ª edición, editorial Mac Graw Hill (1998), 11 – 21.

BUA report 242 (2002) pp 1 – 14. C. I. Acid Blue 9. http://www.hirzel.de/bua-report/PDF/Summary_Report242.pdf.

BunshoOthani. Nano crystalline Brookite-type titanium (IV) oxide photocatalysts prepared by solvothermal method: correlation between their physical properties and photocatalytic activities. Catalysis letters 91 (2003) 41 – 47.

C B. Chidambara Raj, Han Li, Quen. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. Chemical Engineering Science 60 (2005) 5305 – 5311.

C M. So, M. Y. Cheng, J. C. Yu, P. K. Wong. Degradation of azo dye procion Red Mx – 5B by Photocatalytic oxidation. Chemosphere 46 (2002) 905 – 912.

Cabrera M. I., Brandi R. J., Alfano O. M., Cassano A. E. Propiedades ópticas para el diseño de los sistemas fotocatalíticos de lecho suspendido dedicados al abatimiento de la contaminación en medios acuosos. COCINET, 2000.

Cáceres Vázquez. Evaluación Analítica y Optimización de Procesos de Oxidación Avanzada en planta solar. Tesis Doctoral (2002).

Carlos Bruntti, Ana María Martín. Introducción a la espectroscopía de absorción Molecular Ultravioleta, Visible e Infrarrojo cercano. <http://warm.fi.uba.ar/materias/6305/downloads/Espectrofotometría.pdf>.

Chem Blink online database of chemicals. <http://www.chemblink.com/products/2650-18-2.htm>.

Cheng-Hsin Wu, Chung-Liang Chang. Decolorization of reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. Journal of Hazardous Materials B128 (2006) 265 – 272.

Chun Hu, Jimmy C. Yu, Zhengping Hao, Po Keung Wong. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. Applied catalysis. Environmental. 2003. 47 – 55.

Claudia Gomes Da Silva, Joaquim Luís Faria. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. J. Photochemistry and photobiology. A: Chemistry 2003. 133 – 143.

Comisión Nacional del Agua (CNA). Estadísticas del agua en México (2007).

Creusa Maieru Macedo Costa. Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium dioxide catalysts obtained by the sol – gel method. Dyes and Pigments 76 (2008) 525 – 529.

D. Pokhrel. T. V. Ghavan. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. Science of the total environment (2004) 37 – 58.

Declaración de Johannesburgo sobre el Desarrollo Sostenible 2002.

Delia Teresa Sponza. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. J. Hazardous Materials A138 (2006) 438 – 447.

Douglas C. Montgomery. Design and Analysis of experiments. Fifth edition, John Wiley and Sons. Inc. (1997) chapter 5, p 170 – 217.

Erdal Kusvuran, Osman Gulnaz, Sibel Irmak, Osman M. Atanur, H. Ibrahim Yavuz, Oktay Erbartur. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials B109 (2004) 85 – 93.

Estadísticas del agua en México, Edición 2008.

Food and Agriculture Organization (FAO). Information System on Water and agriculture organization (2007).

Francisco Díaz Díaz M., Liliana Serrano O. Desinfección de agua con luz ultravioleta. Artículo de divulgación de la Empresa Germ-ex SA de CV (2007) 1 – 4 (<http://www.germ-ex.com.mx>).

Gerard D. Blair Arze. Análisis de la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en Perú. Diálogo andino sobre la convención de Estocolmo (2001).

Gilbert Degremont. Water Treatment Handbook. 6ª Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).

Hinda Lachheb, Eric Puzenat, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jaen-Marie Herrmann. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV irradiated titania. Applied catalysis B environmental 39 (2002) 75 – 90.

Hiroshi Kominami, Yoshinori Ishii, Masaaki Khono, ShunshukeKonishi, YoshiyaKera, Ferry Iskandar, Asep B. D. Nandiyanto, Ki Myoung Yun, Christopher J. Hogan, KikuoOkuyama, Pratim Biswas.Enhanced Photocatalytic performance of brookite TiO₂ macroporous particles prepared by spray drying with colloidal templating. *Advanced Materials*, supporting information (2007) S1 – S5.

I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dye in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *AppliedCatalysisenvironment* (2004) 1 – 14.

J. L. Sanz. El problema de los compuestos xenobióticos y recalcitrantes. *Notas del curso de Microbiología Ambiental* (2008).

Jerry March. *Advanced Organic Chemistry (Reactions, Mechanisms and Structure)*. Fourth edition. Ed John Wiley and Sons (1992), p 75 – 79.

John Griffiths. *Colour and Constitution of organic molecules*. 1^a edition (1976). ED Academic Press Inc. 1 – 17.

Jorge Enrique Forero, Olga PatriciaOrtíz, Fabian Rios. Aplicación de procesos de oxidación Avanzada como tratamiento del fenol en las aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2005, 97 – 110.

Juan Antonio Cabrera Jiménez, Ma. José Cuesta Santianes, Marta Pérez Martínez.Detoxificación Solar. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. (2006) 1 – 27.

Juan Matías Chacón, Ma Teresa Leal, Manuel Sánchez, Erick R. Bandala.Solar Photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 144 – 150.

Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. Miguel A. Blesa, (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, first ed., (pp. 51 – 75). Red CYTED VIII-G (2001).

Kamal Azrague, Eric Bonnefille, Vincent Pradines, VéroniquePimienta, Esther Oliveros,

Klohn, W. and Wolter, W.Perspectives on food and water. Presented at the International Conference of Water and Sustainable Development, Paris, Mar. 19-21, 1998. p. 1-6.

Laurent Jakob, Esther Oliveros, Omar Legrini, André M. Braun. TiO₂photocatalytic Treatment of water. Reactor Design and Optimization Experiments. *Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂*. (1993) 510 – 530.

Leda María SaragiottoColpini, Helton José Alves, Onélia Aparecida Andreo dos Santos, J. N. Murrell.The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. 1^a edition (1963), ED John Wiley and sons. 1 – 29.

Lean G. and Hinrichsen D. *Atlas of the environment*. New York, HarperPerennial, (1994), 57 – 64.

Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de las aguas residuales. Revista Lasallista 1 (2004) 83 – 92.

M. A. Bhenajaday, N. Modirshahla. Kinetic Modeling on photo oxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous flow photoreactor. Chemosphere 62 (2006) 1543 – 1548.

M. Muruganandham, M. Swaminathan. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV – H₂O₂. Dyes and Pigments 62 (2004) 269 – 275.

M. Styliidi, D.I.Kondarides, X.E. Verykios. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes aqueous TiO₂ suspensions. Applied Catalysis B: environ. 40 (2003) 271-286.

Marie Therese Maurette, Florence Benoit Marquie. Hydrogen Peroxide evolution during V – UV photolysis of water. J. Photochemistry and photobiology 4 (2005) 406 – 408.

Michel D. LaGrega, Phillip L. Buckingham, Jeffrey C. Evans. Gestión de Residuos Tóxicos. Tratamiento, eliminación y recuperación de suelos. Ed Mac Graw Hill 1997. pag. 274 – 353.

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. Chemosphere 55 (2004) 35 – 43.

N. M. Mahmoodi, M. Arami, N.Y. Limaee, N.S.Tabrizi. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst. Chemical Engineering Journal 112, (2005) 191 – 196.

N. Serpone, E. Pelizzetti, (1989), Photocatalysis fundamentals and applications. Ed John Wiley and Sons p 11 – 44.

Nash L. Water quality and health. In: Gleick P. ed. Water in crisis. New York, Oxford University Press, (1993), 25 – 39.

Nelson, L. and Sandell, C. Population and water resources. New York, National Audubon Society, 1990. p. 1-61.

O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33 – 177.

Olshansky S J, Carnes B, Gogers R, Smith L. Infectious diseases – New and ancient threats to world health. Population Bulletin 52 (2) (1993) 2 – 43.

Organization of the United Nations (ONU). Commission on sustainable development. Comprehensive assessment of the freshwater resources of the world. Report of the Secretary General. New York, (1997), 1 – 39.

Product Directory (2008). <http://www.made-in-china.com/china-products/productvieweqNxRUBrXEVd/Acid-Blue-9.html>

Pullen, S. and Hurst, P. Marine pollution prevention. WWF background report. Gland, Switzerland, World Wide Fund for Nature, Jul. 1993. p. 3-7.

R. Beldada. Ab-initio calculations of the optical band-gap of TiO₂ films. International Journal of Nanoscience 3, (2005), 439 – 445.

Raymond Chang. Fisicoquímica. tercera edición. Ed. Mc Graw Hill (2008), p 700 – 710.

Richard E. Dickerson, José Gálvez Flores, Gregorio López López, Vicente Iranzo Rubio. Principios de Química. Editorial Reverté (1992) 63 – 65.

Robert L. Pecsok, L. Donald Shields. Métodos Modernos de Análisis Químicos. Tercera edición, Ed LIMUSA, (1983) p 155 – 167.

Roberto L. Romero, Orlando M. Alfano, Roberto E. Cassano. Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by suspended Fine particles in an annular space. Ind. Chemical Research 36 (1997) 3094 – 3109.

S. E. Kegley, B. R. Hill, A.H. Choi. PAN pesticidedatabase. Pesticide Action Network. North America (San Francisco, CA, 2008).

Saila Karvinen, Ralf-Johan Lamminmaki. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatasa. Solid State Science 5 (2003) 1159 – 1166.

Stephen Westland. Cual es la geometría de un espectrofotómetro. 2001.
http://www.gusgsm.com/cual_geometria_optica_espectrofotometro.

Tom D. Reynolds, Paul A. Richards. Unit operations and processes in environmental engineering. Second edition. Ed EWS Publishing Company (1996), pp 104 – 111.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Federal Register, April 21, 1980, 45 (78), 26811 – 26812.

W. Wunderlich, L. Mia, M. Tanemura, S. Tanemura, K. Kaneko, A. Terai, N. Nabatova-Gabin,

World Health Organization. International agency for research in cancer. Monograph on the evaluation of the Carcinogenic Risk to Man. Some aromatic amines and related nitro compounds – Hair dyes, colouring agents and Miscellaneous Industrial chemicals. Vol 16 pp 171 – 186.

World Water Development Report (WWDR). Executive summary. World Bank. (2001). WashingtonDC

Xavier Domènech, Wilson F. Jardim Y Marta I. Litter. Procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes. Miguel A. Blesa, (Eds.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea, first ed., (pp. 3-26). Red CYTED VIII-G (2001).

Zheng Yanqing, Shi Erwei, Cui Suxian, Li Wenju, Hu Xingfang. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites. Journal of Material Science Letters 19 (2000) 1445 – 1448.