

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS

EXTRACTIVAS

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OXIDACIÓN AVANZADA CON UN REACTOR

FOTOCATALÍTICO DE MEMBRANA PARA LA DEGRADACION

DEL COLORANTE TIPO AZO RB5

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A

I.Q.P. JOSÉ DOMENZAIN GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



México. D.F

Diciembre 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 5 del mes de Enero del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"OXIDACIÓN AVANZADA CON UN REACTOR FOTOCATALÍTICO DE MEMBRANA PARA LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE TIPO AZO RB5"

Presentada por el alumno:

| | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| <u>DOMENZAIN</u> Apellido paterno | <u>GONZÁLEZ</u> Apellido materno | <u>JOSÉ</u> Nombre(s) | | | | | | | |
| Con registro: <table border="1"><tr><td>B</td><td>0</td><td>8</td><td>1</td><td>9</td><td>2</td><td>3</td></tr></table> | | | B | 0 | 8 | 1 | 9 | 2 | 3 |
| B | 0 | 8 | 1 | 9 | 2 | 3 | | | |

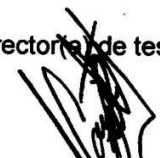

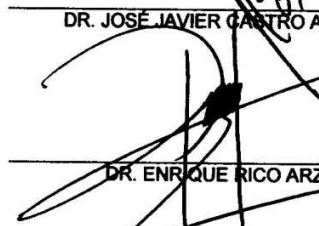





aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

| | |
|--|--|
|  _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO |  _____ DR. JIN AN WANG |
|  _____ DR. ENRIQUE RICO ARZATE |  _____ DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE |
|  _____ DR. RICARDO MACÍAS SALINAS |  _____ M. EN C. GREGORIO ZACAHUA TLACUATL |
|  ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN PRESIDENTE DEL COLEGIO DE INVESTIGACIÓN  _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO | |



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 5 del mes de enero del año 2011, el (la) que suscribe Ing. José Domenzain González alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B081923, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Javier Castro Arellano y cede los derechos del trabajo intitulado **Oxidación avanzada con un reactor fotocatalítico de membrana para la degradación del colorante tipo azo RB5**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jjcastro@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

ING. JOSÉ DOMENZAIN GONZÁLEZ



Agradecimientos

Agradezco:

Al **Instituto Politécnico Nacional (IPN)**, a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)** por la formación profesional que me ha otorgado, especialmente a la **Sección de Estudio de Posgrado e Investigación (SEPI)** en donde curse la maestría, al **Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI)** y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la ayuda económica ofrecida y que me permitió dedicarme a mis estudios.

Al **Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del CNMN del IPN** por las facilidades otorgadas para la obtención de las micrografías y el análisis elemental realizados en el microscopio electrónico de barrido.

Hago un agradecimiento muy especial al **Dr. José Javier Castro Arellano** quien fue un guía en la realización de este trabajo. Gracias por su atención, paciencia y por todo lo que aprendí de él tanto en lo académico como en lo personal.

A mis sinodales **Dra. María Elena de la Luz Navarro Clemente, Dr. Enrique Rico Arzate, Dr. Jin An Wang, Dr. Ricardo Macías Salinas, M. en C. Gregorio Zacahua Tlacuatl y Dr. Isaías Hernández Pérez** por sus valiosas correcciones y aportaciones las cuales ayudaron a darle forma a éste trabajo.

A todos los **profesores de la SEPI-ESIQIE** por compartirme sus conocimientos.

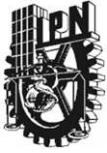
A los integrantes de mi familia **Armando Domenzain Martínez, Rosario González Acuña, Sofía Cruz Flores, Raúl Domenzain González, Dulce Domenzain González, Belén Domenzain González, Lourdes Domenzain González e Iván Domenzain González** por el apoyo incondicional, paciencia y motivación que me han brindado durante todo éste tiempo.

Realizó un agradecimiento especial al **Sr. Federico Domínguez Ramírez y a su familia** por la colaboración en la elaboración de la membrana, ya que sin su apoyo éste trabajo no podría haberse llevado a cabo y por ofrecerme en todo momento su ayuda y amistad.

Al **Dr. Luis Alejandro Galicia Luna y Dr. Octavio Elizalde Solís** por brindarme su amistad y su apoyo en la culminación de éste trabajo.

A mis compañeros y colegas **M. en C. Juan Rafael Macías, M. en C. Rodolfo Quevedo Nolasco, M. en C. Alfredo Pimentel Rodas, M. en C. Sergio Alvares Badillo y Dr. L. Enrique Camacho Camacho** por el buen equipo que formamos. También agradezco a mis compañeros de laboratorio **M. en C. Gregorio Zacahua Tlacuatl y al Ing. Samuel León Orozco** por su compañía y amistad durante éste tiempo.





A mis compañeros del laboratorio de termodinámica **Carmen Sánchez García, L. Alberto de la Cruz, Ricardo García, Moisés Duran, Fernanda Sánchez, R. Polux Mendo, Karla Vázquez, Hugo Pérez, Isael Barrera**, por su grata compañía durante mi estancia en este laboratorio.

Hago un agradecimiento muy especial a **Carmen Sánchez García** quien en muy poco tiempo se ha convertido en una persona muy importante en mi vida y siempre me ha brindado su apoyo incondicional y sobre todo su valiosa amistad.





ÍNDICE

| | |
|--|--------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | I |
| ÍNDICE DE TABLAS | IV |
| NOMENCLATURA | V |
| RESUMEN | IX |
| ABSTRACT | XI |
| INTRODUCCIÓN | XIII |
| CAPÍTULO I.- GENERALIDADES | - 1 - |
| I.1 REACTORES FOTOCATALÍTICOS | - 1 - |
| I.2 PARÁMETROS LIMITANTES DE DISEÑO | - 3 - |
| I.2.1 DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR | - 4 - |
| I.2.2 CONCENTRACIÓN E ILUMINACIÓN DEL CATALIZADOR | - 4 - |
| I.2.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE REACTIVO | - 7 - |
| I.2.4 TIEMPO DE RESIDENCIA | - 8 - |
| I.2.5 MATERIALES PARA EL DISEÑO DE REACTORES | - 9 - |
| I.2.5.1 SUPERFICIE REFLECTANTE | - 10 - |
| I.3 REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE MEMBRANA (RFM) | - 11 - |
| I.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS | - 14 - |
| I.4.1 PROPIEDADES DE LA ZEOLITA | - 17 - |
| I.5 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES | - 18 - |
| I.5.1 AIREACIÓN | - 19 - |
| I.5.2. MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS | - 20 - |
| I.5.3 PROCESOS FOTOQUÍMICOS | - 21 - |
| I.5.3.1 PRIMERA LEY DE LA FOTOQUÍMICA | - 21 - |
| I.5.3.2 SEGUNDA LEY DE LA FOTOQUÍMICA | - 22 - |
| I.5.3.3 PROCESOS A PARTIR DE MOLÉCULAS EXCITADAS | - 22 - |
| I.5.3.4 DISOCIACIÓN | - 23 - |
| I.5.3.5 DESACTIVACIÓN Y REACCIÓN QUÍMICA | - 24 - |
| I.5.3.6 REACCIONES FOTOSENSIBILIZADAS | - 25 - |
| I.5.3.7 FOTOLISIS DIRECTA | - 25 - |
| I.5.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA's) | - 26 - |





| | |
|--|--------|
| I.5.4.1 FOTOCATÁLISIS | - 28 - |
| I.5.4.2 SISTEMAS CON OZONO (O ₃) | - 29 - |
| I.5.4.2.1 UV/O ₃ | - 30 - |
| I.5.4.2.2 Mn ²⁺ /ÁCIDO OXÁLICO/O ₃ | - 30 - |
| I.5.4.3 FOTÓLISIS DEL H ₂ O ₂ | - 30 - |
| I.5.4.4 UV/Fe ³⁺ -OXALATO/H ₂ O ₂ | - 31 - |
| I.5.4.5 PROCESO FENTON | - 32 - |
| I.5.4.6 PROCESO FOTO-FENTON | - 33 - |
| I.6 ANTECEDENTES | - 35 - |

CAPÍTULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 38 -

| | |
|--|--------|
| II.5 MATERIALES Y MÉTODOS | - 38 - |
| II.5.1 MATERIALES UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DEL PMR | - 38 - |
| II.5.2 ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA | - 39 - |
| II.5.3 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X | - 39 - |
| II.5.4 ESPECTRÓMETRO UV-VIS | - 39 - |
| II.5.5 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) | - 40 - |
| II.5.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA-MÉTODO BET | - 41 - |
| II.5.7 ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) | - 41 - |
| II.5.8 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL COLORANTE RB5 | - 42 - |
| II.5.9 PROCESO FOTO-FENTON EN EL REACTOR BATCH DE VIDRIO | - 45 - |
| II.5.10 PROCESO FOTO-FENTON UTILIZANDO EL RFM TIPO BATCH | - 45 - |

CAPÍTULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 47 -

| | |
|--|--------|
| III.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZNM | - 47 - |
| III.1.1 PROCESO DE MOLIENDA DE LA ZNM | - 47 - |
| III.1.2 OBTENCIÓN DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO DE MEMBRANA (RFM) | - 48 - |
| III.1.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA) REALIZADAS A LA MEMBRANA | - 49 - |
| III.1.4 PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) | - 50 - |
| III.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | - 53 - |
| III.1.6 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL-MÉTODO BET | - 56 - |
| III.2 REACCIÓN FOTO-FENTON EN EL REACTOR DE VIDRIO A ESCALA LABORATORIO | - 59 - |
| III.3 REACCIÓN FOTO-FENTON EN EL RFM | - 69 - |

CONCLUSIONES

- 75 -

RECOMENDACIONES

- 77 -





BIBLIOGRAFÍA - 79 -

ANEXO 1 - 83 -

ANEXO 2 - 59 -

ANEXO 3 - 102 -





Índice de figuras

| | |
|---|--------|
| Figura 1.- (a) Reactor fotocatalítico con recirculación, (b) Reactor fotocatalítico agitado. | - 2 - |
| Figura 2.- Transmitancia de diferentes materiales utilizados en la fabricación de fotoreactores. | - 3 - |
| Figura 3.- (a) Fotoreactor tubular anular, (b) Fotoreactor con concentradores de luz. | - 5 - |
| Figura 4.- Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una cubeta de tamaño l . | - 6 - |
| Figura 5.- Ejemplos de la dispersión de la luz en fotoreactores. | - 9 - |
| Figura 6.- Reflectancia de diferentes metales. | - 10 - |
| Figura 7.- Colocación de la fuente de luz en un RFM. | - 14 - |
| Figura 8.- Estructura de la clinoptilolita. | - 15 - |
| Figura 9.- Sustitución isomórfica. | - 18 - |
| Figura 10.- Procesos fotoquímicos primarios. | - 23 - |
| Figura 11.- Adecuación de las tecnologías de tratamiento de agua de acuerdo al contenido de DQO. | - 27 - |
| Figura 12.- Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de semiconductor. | - 29 - |
| Figura 13.- Estructura del colorante Reactivo Negro 5 (RB5). | - 38 - |
| Figura 14.- Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer. | - 39 - |
| Figura 15.- Equipo de UV-vis. | - 40 - |
| Figura 16.- Microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 3D FEG. | - 41 - |
| Figura 17.- a) Espectrofotómetro HACH, b) Reactor para DQO y COT HACH. | - 42 - |
| Figura 18.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración del RB5. | - 43 - |
| Figura 19.- Curvas de calibración del colorante RB5 para las longitudes de onda en 597 nm, 392 nm, 312 nm y 254 nm. | - 44 - |
| Figura 20.- Esquema de reacción para el reactor de vidrio. | - 45 - |
| Figura 21.- Diagrama de reacción para el RFM. | - 46 - |
| Figura 22.-Proceso de molienda de la zeolita. | - 48 - |
| Figura 23.- Membrana cilíndrica de ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C. | - 49 - |
| Figura 24.- Difractogramas de la arcilla, ZNM y ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C. | - 51 - |
| Figura 25.- a) Difractogramas de la pasta de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización, b) Comparación con otros difractogramas obtenidos de la literatura. | - 52 - |
| Figura 26.- Micrografías de la pasta, a) sin sinterizar, sinterizada a: b) 200 °C, c) 400 °C, d) 600 °C, e) 700 °C y f) 800 °C. | - 54 - |
| Figura 27.- Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sin sinterizar y b) sinterizada a 200 °C. | - 57 - |
| Figura 28.- Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sinterizada a 400 °C y b) sinterizada a 600 °C. | - 57 - |
| Figura 29.- Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sinterizada a 700 °C y b) sinterizada a 800 °C. | - 58 - |
| Figura 30.- Comportamiento con respecto a la temperatura de sinterización: a) del área BET y b) del tamaño de poro. | - 58 - |
| Figura 31.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton del colorante RB5 con $C_{A0}=100$ ppm, $pH=3$, $H_2O_2=4$ g/l, $FeCl_3=0.015$ g/l y $T=25$ °C. | - 59 - |
| Figura 32.- Decoloración del RB5 ($\lambda=597$ nm) por el proceso Foto-Fenton en el reactor de vidrio a escala laboratorio utilizando concentraciones iniciales de colorante (C_{A0}) de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, d) 60 ppm y d) 40 ppm. | - 61 - |





| | |
|--|---------|
| Figura 33.- Reducción de la concentración en la banda de 392 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm. _____ | - 62 - |
| Figura 34.- Reducción de la concentración en la banda de 312 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm. _____ | - 63 - |
| Figura 35.- a) Espectro de UV-vis, b) difractograma de rayos X. _____ | - 64 - |
| Figura 36.- Reducción de la concentración en la banda de 254 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm. _____ | - 65 - |
| Figura 37.- Efecto de la concentración inicial de colorante RB5 como función del tiempo en la reacción Foto-Fenton en el reactor batch anular de vidrio para la $\lambda=312$ nm a pH=3.5, $H_2O_2=3$ g/l, $FeCl_3=0.015$ g/l y $T=25$ °C. _____ | - 66 - |
| Figura 38.- DQO del proceso Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5 en el reactor de vidrio a diferentes temperaturas de reacción. _____ | - 67 - |
| Figura 39.- Determinación de la constante cinética k, para la banda de 312 nm utilizando una C_{A0} de colorante de 100 ppm a diferentes condiciones de operación. _____ | - 68 - |
| Figura 40.- Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación (E). _____ | - 68 - |
| Figura 41.- Gráficas de t contra C_A para las bandas más representativas del espectro de UV-vis de la degradación del RB5: a) 597 nm, b) 392 nm, c) 312 nm y d) 254 nm, utilizando una $C_{A0}=100$ ppm para el •Proceso Foto-Fenton en el RFM y para el ° Proceso Foto-Fenton en el reactor batch anular de vidrio. _____ | - 69 - |
| Figura 42.- Espectros de UV-vis del primer permeado durante la reacción Foto-Fenton en el RFM. _____ | - 70 - |
| Figura 43.- Espectros del proceso de lavado del RFM utilizando: a) agua a pH=3.5 y b) agua con pH neutro. _____ | - 71 - |
| Figura 44.- Espectros de UV-vis del segundo permeado durante la reacción Foto-Fenton realizada después del proceso de lavado del RFM. _____ | - 72 - |
| Figura 45.- DQO del proceso de degradación del colorante RB5 en el RFM y DQO del permeado obtenido durante este proceso. _____ | - 73 - |
| Figura 46.- Cálculo de la constante de velocidad para la reacción Foto-Fenton realizada en el RFM. _____ | - 74 - |
| Figura 47.- Energía de activación. _____ | - 85 - |
| Figura 48.- Representación gráfica de las ecuaciones de diseño para reactores intermitentes, en condiciones isotérmicas y no isotérmicas. _____ | - 90 - |
| Figura 49.- Atomización con flama. _____ | - 92 - |
| Figura 50.- Difracción de rayos X por medio de un cristal. _____ | - 93 - |
| Figura 51.- a) Tipos de isotermas de fisisorción, b) Tipos de lazos de histéresis. _____ | - 100 - |
| Figura 52.- Espectros de DRX de la ZNM obtenidos de literatura (C=clinoptilolita, H=heulandita, E=erionita, M=mordenita, Q=cuarzo, F=feldespato). _____ | - 102 - |
| Figura 53.- Micrografías de la pasta sin sinterizar. _____ | - 103 - |
| Figura 54.- Micrografías de la pasta sinterizada a 200 °C. _____ | - 103 - |
| Figura 55.- Micrografías de la pasta sinterizada a 400 °C. _____ | - 104 - |
| Figura 56.- Micrografías de la pasta sinterizada a 600 °C. _____ | - 104 - |
| Figura 57.- Micrografías de la pasta sinterizada a 700 °C. _____ | - 105 - |
| Figura 58.- Micrografías de la pasta sinterizada a 800 °C. _____ | - 106 - |
| Figura 59.- Análisis elemental de la mezcla de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización. _____ | - 107 - |
| Figura 60.- Análisis elemental en diferentes zonas de la muestra sinterizada a: a) 600 °C y b) 700 °C. _____ | - 108 - |





| | |
|--|---------|
| Figura 61.- a) Diámetro de poro promedio y b) Superficie específica de las membranas de ZNM a diferentes temperaturas de sinterizado obtenidas de literatura. | - 109 - |
| Figura 62.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 100 ppm, b) 90 ppm, c) 80ppm y 70 ppm. | - 110 - |
| Figura 63.- .- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 60 ppm, b) 50 ppm, c) 40 ppm y d) 30 ppm. | - 111 - |
| Figura 64.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 20 ppm y b) 10 ppm. | - 112 - |
| Figura 65.- Espectros de Uv-vis del proceso de degradación del colorante RB5 obtenidos de literatura. | - 113 - |
| Figura 66.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando una C_{A0} de 100 ppm, 0.015 g/l de $FeCl_3$, 25 °C y: .a) pH=3, 4 g/l de H_2O_2 , b) pH=3, 3 g/l de H_2O_2 , c) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y d) pH=3.5, 4 g/l de H_2O_2 . | - 114 - |
| Figura 67.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) C_{A0} =100 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C, b) C_{A0} =100 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C, c) C_{A0} =100 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C y d) C_{A0} =80 ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C. | - 115 - |
| Figura 68.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando C_{A0} =80 ppm, 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) pH=3, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) pH=3.5, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C. | - 116 - |
| Figura 69.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) C_{A0} =80 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C, b) C_{A0} =80 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C, c) C_{A0} =60 ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) C_{A0} =60 ppm, pH=3, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C. | - 117 - |
| Figura 70.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando C_{A0} =60 ppm, 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) pH=3.5, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C y d) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C. | - 118 - |
| Figura 71.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) C_{A0} =60 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C, b) C_{A0} =40 ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) C_{A0} =40 ppm, pH=3, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) C_{A0} =40 ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C. | - 119 - |
| Figura 72.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando C_{A0} =40 ppm, 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) pH=3.5, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C, c) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C y d) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C. | - 120 - |
| Figura 73.- Comportamiento del proceso de degradación del RB5 en un PMR utilizando TiO_2 . | - 121 - |
| Figura 74.- Espectros de UV-vis del proceso Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5 en el RFM. | - 124 - |





Índice de tablas

| | |
|--|---------|
| Tabla 1.- Disponibilidad del agua en diferentes regiones de la Republica Mexicana. _____ | XIV |
| Tabla 2.- Escala de clasificación de la calidad del agua, conforme a la DBO ₅ y la DQO. _____ | XV |
| Tabla 3.- Efecto de las variables de operación en diferentes tipos de RFM's. _____ | - 13 - |
| Tabla 4.- Clasificación de las zeolitas naturales. _____ | - 16 - |
| Tabla 5.- Dependencia entre la temperatura de sinterización del caolín y el tipo de zeolita obtenida. _____ | - 17 - |
| Tabla 6.- Clasificación de los POA's. _____ | - 19 - |
| Tabla 7.- Métodos para producir radicales [•] OH. _____ | - 26 - |
| Tabla 8.- Trabajos reportados donde utilizan algún tipo de PMR. _____ | - 35 - |
| Tabla 9.- Distribución de bolas del molino. _____ | - 47 - |
| Tabla 10.- Resultados de las pruebas de absorción atómica _____ | - 50 - |
| Tabla 11.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta a distintas temperaturas de sinterización. _____ | - 55 - |
| Tabla 12.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta sinterizada a 600 °C en distintos cristales de la muestra. _____ | - 55 - |
| Tabla 13.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta sinterizada a 700 °C en distintos cristales de la muestra. _____ | - 56 - |
| Tabla 14.- Condiciones de operación para las reacciones Foto-Fenton en el reactor de vidrio a escala laboratorio. _____ | - 60 - |
| Tabla 15.- Propiedades de las flamas. _____ | - 92 - |
| Tabla 16.- Términos y símbolos que se utilizan en las mediciones de absorción. _____ | - 95 - |
| Tabla 17.- Datos de área BET y tamaño de poro a diferentes temperaturas de sinterización _____ | - 109 - |
| Tabla 18.- Datos de QDO obtenidos de las reacciones Foto-Fenton en el reactor de vidrio. _____ | - 121 - |
| Tabla 19.- Constantes cinéticas para la banda de 597 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación. _____ | - 122 - |
| Tabla 20.- Constantes cinéticas para la banda de 392 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación. _____ | - 122 - |
| Tabla 21.- Constantes cinéticas para la banda de 312 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación. _____ | - 123 - |
| Tabla 22.- Constantes cinéticas para la banda de 254 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación. _____ | - 123 - |
| Tabla 23.- Datos de QDO obtenidos de las reacciones Foto-Fenton en el RFM. _____ | - 124 - |





Nomenclatura

| | |
|------------------|---|
| A | Absorbancia |
| AA | Absorción atómica |
| AEEDE | Análisis elemental por espectroscopia de dispersión de electrones |
| BC | Banda de conducción |
| BET | Brunauer, Emmett y Teller |
| BV | Banda de valencia |
| c | Velocidad de la luz |
| COT | Carbón orgánico total |
| DBO ₅ | Demanda bioquímica de oxígeno |
| DQO | Demanda química de oxígeno |
| DRX | Difracción de rayos X |
| E | Energía de activación |
| E _g | Energía de la banda prohibida |
| h | Constante de Planck |
| I_0 | Intensidad de la luz incidente |
| I_1 | Intensidad de la luz reflejada |
| k | Constante cinética |
| k_λ | Coefficiente de extinción |
| l | Longitud que atraviesa la luz en un medio |
| MEB | Microscopio electrónico de barrido |
| MF | Microfiltración |





| | |
|--------|---|
| n | Orden de reacción |
| NF | Nanofiltración |
| OI | Ósmosis inversa |
| POA's | Procesos de oxidación avanzada |
| R | Constante universal de los gases, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$ |
| R^2 | Coefficiente de determinación para una regresión lineal |
| RFM | Reactor fotocatalítico de membrana |
| SST | Sólidos suspendidos totales |
| t_R | Tiempo de residencia |
| TRC | Tubo de rayos catódicos |
| UF | Ultrafiltración |
| UV-vis | Ultravioleta-visible |

Elementos y compuestos

| | |
|------------------------|-----------------------|
| Ca | Calcio |
| Cl | Cloro |
| Fe | Hierro |
| FeCl_3 | Cloruro férrico |
| H_2O_2 | Peróxido de hidrógeno |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| K | Potasio |
| Mg | Magnesio |
| Na | Sodio |





| | |
|------------------|--------------------------|
| $\cdot\text{OH}$ | Radicales hidroxilo |
| RB5 | Reactivo Negro 5 |
| SiO_2 | Óxido de silicio |
| TiO_2 | Óxido de titanio |
| ZNM | Zeolita Natural Mexicana |

Unidades

| | |
|-----------------------|----------------------------|
| Å | Angstroms |
| C | Concentración |
| C_A | Concentración de A |
| C_{A0} | Concentración inicial de A |
| °C | Grados centígrados |
| eV | Electrón volt |
| g | Gramos |
| g/l | Gramos por litro |
| kJ | Kilojoule |
| kV | Kilovolts |
| m | Metros |
| mA | Miliampers |
| mg | Miligramos |
| mg/l | Miligramos por litro |
| m^2/g | Metros cuadrados por gramo |
| min | Minutos |
| ml | Mililitros |





| | |
|---------|------------------------|
| nm | Nanómetros |
| pH | Potencial de hidrógeno |
| pm | Picómetros |
| p/p^0 | Presión relativa |
| ppm | Partes por millón |
| V | Volumen |

Letras griegas

| | |
|-----------|--|
| α | Coefficiente de absorción |
| θ | Ángulo formado entre un haz incidente de rayos X y la superficie de un cristal |
| λ | Longitud de onda, [nm] |
| μm | Micras |
| ν | Frecuencia de radiación |
| ϕ | Rendimiento cuántico |





Resumen

Los efluentes que provienen de las industrias y de los hogares muchas veces presentan compuestos tóxicos, estos en su mayoría no se degradan a condiciones ambientales y estos son desechados al drenaje. Las instituciones encargadas del control de calidad de los efluentes establecen parámetros para estimar el grado de contaminación; uno de los más importantes es la demanda química de oxígeno (DQO), la cual determina la cantidad de materia oxidable presente en el agua residual. Por este motivo es necesario desarrollar procesos que permitan el tratamiento de estos efluentes, los cuales sean eficientes y económicamente rentables.

En éste trabajo se realizó la caracterización de una Zeolita Natural Mexicana (ZNM), proveniente de la región de ETLA, Oaxaca, México, que al mezclarla con diferentes arcillas, mediante la técnica de moldeo, se obtuvo una membrana cilíndrica de 0.3 m de alto, 0.127 m de diámetro interno y un espesor de 0.5 cm. La presencia de las arcillas le proporciona al material una mayor resistencia. A partir de esta membrana se construyó un reactor fotocatalítico anular (RFM) para la degradación Foto-Fenton del colorante Reactivo Negro 5 (RB5) utilizando una lámpara de 8 watts.

Las técnicas de absorción atómica (AA), microscopia electrónica de barrido (MEB), fisisorción de N_2 (método BET) y difracción de rayos X (DRX) se utilizaron para determinar las propiedades fisicoquímicas que presentan la ZNM y la membrana utilizadas en este trabajo. De acuerdo con los resultados obtenidos, se determinó que la zeolita tiene una relación Si/Al de 4.37 y las fases principales son la clinoptilolita, heulandita, mordenita y erionita. Asimismo, la arcilla está formada por anortita, caolinita y hematita.

Por otra parte, en la etapa de sinterización realizada a 800 °C, se observó que el área superficial disminuye y el tamaño de poro aumenta. La cristalinidad de la membrana no presenta cambios significativos a 200, 400, 600 y 700 °C; sin embargo, algunas señales se desplazan en el difractograma y la muestra va adquiriendo un carácter amorfo a 800 °C. A partir del análisis elemental y MEB en distintas zonas de la membrana, se determinó que esta no es homogénea.

Las reacciones de degradación Foto-Fenton se evaluaron en un reactor de vidrio tipo batch anular a escala laboratorio con el objeto de tener un punto de referencia obteniendo un estudio cinético y las condiciones de operación óptimas. A partir de estas pruebas, se obtuvo una conversión de 0.79 a temperatura ambiente en un tiempo de 150 minutos y a concentración inicial de 100 ppm. Los análisis se realizaron en las longitudes de onda de 254, 312, 392 y 597 nm a las siguientes condiciones: pH de 3.5 en el medio de reacción utilizando HCl, 3 g/l de H_2O_2 como agente oxidante y $FeCl_3$ como catalizador en fase líquida con una concentración de 0.015 g/l. En base a los resultados obtenidos, se determinó que





esta reacción es de pseudo-primer orden, la constante cinética global para la decoloración de RB5 a 25 °C fue de 0.3503 min^{-1} y la eficiencia del proceso se mejora hasta 0.89 en términos de la conversión utilizando una mayor temperatura de 55 °C con una menor concentración inicial del colorante RB5.

Finalmente, la reacción de degradación del colorante RB5 se realizó en el reactor fotocatalítico de membrana tipo batch anular en presencia del catalizador FeCl_3 en suspensión. Las condiciones de operación del reactor fotocatalítico de membrana fueron las mismas que las utilizadas en el fotoreactor de vidrio. A presiones menores a 1 bar, se determinó que la degradación del colorante tiene un comportamiento similar en ambos reactores. Además, para el RFM se obtuvo un flujo de permeado mínimo de los productos de la reacción, por lo tanto el orden de la reacción fue de pseudo-primer como en el caso del fotoreactor de vidrio y la constante cinética global para la decoloración es de 0.1070 min^{-1} .





Abstract

Effluents from industries and home have toxicological compounds which cannot be degraded at ambient conditions and are wasted to the drainage. Regulatory institutions responsible of the quality control for the effluents establish parameters to know its pollutant quantity. One of most important parameters is the chemical oxygen demand (COD) which is used to determine the quantity of material susceptible to oxidation present in waste water. For this reason, it is necessary to develop efficient processes economically rentable that allows treating this kind of effluents.

In this work, a natural Mexican zeolite (ZNM) from the region of Etna, Oaxaca was characterized. A cylindrical membrane of 0.3 m height, 0.127 m internal diameter and 0.5 cm thickness was obtained using a molding technique by blending this zeolite with different clays which gives to the material high resistance properties. An annular type photocatalytic membrane reactor (PMR) was developed from the cylindrical membrane to perform the photo-Fenton degradation of the reactive black 5 colorant (RB5) using an 8 watts lamp.

The atomic absorption (AA), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption (BET method) and X-ray diffraction (DRX) techniques were used to determine the physicochemical properties of the ZNM and the membrane used in this work. According to these results, the zeolite has a Si/Al relation of 4.37 and the main phases are clinoptilolite, heulandite, mordenite and erionite. Also, the clay is composed by anorthite, kaolinite and hematite.

On the other hand, for the sinterization stage at 800 °C, it was observed that the surface area decreases and the porous size increases. The crystalline properties of the membrane do not change at 200, 400, 600 and 700 °C; however some signals displace in the diffractogram and samples becomes amorphous at 800 °C. From the elemental and SEM analyses of different parts of the membrane, it was concluded that this material is not homogeneous.

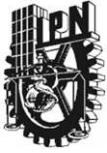
The photo-Fenton degradations were carried out in an annular batch reactor made of glass at laboratory scale to determine the kinetics and the proper operation conditions. In consequence, the highest efficiency of the reactions was 0.79 obtained at ambient temperature in a period of 150 minutes and an initial concentration of 100 ppm. The analyses were performed at a wavelength of 254, 312, 392 and 597 nm at the following conditions: 3.5 of pH for the reaction media using HCl, 3 g/l of H₂O₂ as oxidant agent and diluted FeCl₃ as catalyst at 0.015 g/l. According to the results, it was determined that the reaction is of pseudo-first order, the global kinetic constant for the RB5 discoloration at 25 °C was 0.3503 min⁻¹ and the process efficiency is enhanced up to 0.89 in terms of conversion at high temperature of 55 °C with a lower initial concentration for the RB5 colorant.





Finally, the degradation for the colorant RB5 was carried out in an annular batch type photo-catalytic membrane reactor in the presence of FeCl_3 catalyst in liquid state. The operating conditions for the photo-catalytic membrane reactor were the same as the used in the glass photo-reactor. At pressures lower than 1 bar, it was concluded that the degradation of the colorant has the similar behavior in both reactors. Besides, for the PMR a minimum permeate of the reaction products was obtained; therefore, this reaction is of pseudo-first order as well as in the glass photo-reactor and the global kinetic constant for the discoloration is 0.1070 min^{-1} .





Introducción

El desarrollo industrial del país ha influido en el panorama actual del medio ambiente, ya que las materias primas e insumos provienen de los recursos naturales. En particular, la industria genera bienes socialmente deseables, pero sus procesos arrojan al ambiente productos indeseables para los cuales no hay precios ni mercados. Entre ellos están las emisiones de contaminantes a la atmósfera, las descargas de aguas residuales y los residuos peligrosos.

La gran diversidad de estos residuos peligrosos, dificultan un establecimiento de criterios para su clasificación y por lo tanto para su manejo; por lo que se debe tomar en cuenta su composición química, estado físico, el proceso industrial que lo originó y las características que lo hacen peligroso. Dependiendo del volumen de generación y su concentración, estos residuos pueden representar mayor o menor impacto ambiental.

La naturaleza de los residuos depende del tipo de industria que los produce; incluso dos empresas que fabriquen el mismo producto, pueden generar residuos diferentes dependiendo del proceso que utilicen. Toda industria que consume agua contará con un efluente líquido, la calidad de estos efluentes varía mucho más que las emisiones atmosféricas y dependerá completamente del proceso industrial.

La industria textil es una de las más importantes a nivel mundial, la cantidad de sustancias químicas que utiliza en el proceso de tinción (aplicación de un colorante) y deslavado provoca descargas de agua residual con una considerable cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos tóxicos para el ambiente. Entre estos contaminantes se encuentran los colorantes orgánicos que son difíciles de degradar ya que los organismos presentes en la naturaleza no pueden realizar su descomposición de una forma rápida ocasionando contaminación por acumulación en el ecosistema [1].

Los recursos hidráulicos en México no son escasos pero tienen una distribución en general heterogénea, por que las lluvias se concentran en el sureste del país. Así mismo, la calidad del agua es muy diversa ya que ésta disminuye en las zonas más pobladas.

De acuerdo a los datos reportados por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) en la Tabla 1, la disponibilidad del agua por habitante disminuye año tras año y esto a futuro será un problema con mayor trascendencia en México [2]. Lo anterior ha sido causado por el crecimiento poblacional en las últimas décadas y en consecuencia por el crecimiento industrial. Ambos factores han propiciado un impacto en los cuerpos de agua debido a las descargas de los efluentes, los cuales vierten una serie de contaminantes tóxicos, tales como metales pesados, compuestos orgánicos, etc.

Por lo anterior, organismos encargados de salvaguardar el medio ambiente han decidido implementar tres indicadores para evaluar la calidad del agua.





Tabla 1.- Disponibilidad del agua en diferentes regiones de la Republica Mexicana.

| Región administrativa | Disponibilidad percapita del agua (m ³ /habitante) | | |
|--|--|--------|--------|
| | Año | | |
| | 2005 | 2006 | 2007 |
| I. Península de Baja California | 1.318 | 1.321 | 1.289 |
| II. Noreste | 3.294 | 3.116 | 3.192 |
| III. Pacífico Norte | 6.409 | 6.489 | 6.471 |
| IV. Balsas | 2.746 | 2.029 | 2.055 |
| V. Pacífico sur | 7.977 | 7.928 | 7.960 |
| VI. Río Bravo | 1.212 | 1.131 | 1.124 |
| VII. Cuencas Centrales del Norte | 1.712 | 2.055 | 1.888 |
| VIII. Lerma-Santiago-Pacífico | 1.846 | 1.663 | 1.650 |
| IX. Golfo Norte | 4.804 | 5.201 | 5.162 |
| X. Golfo Centro | 10.932 | 10.764 | 9.964 |
| XI. Frontera Sur | 25.008 | 24.450 | 24.270 |
| XII. Península de Yucatán | 8.011 | 7.750 | 7.603 |
| XIII. Aguas del Valle de México y Sistema Cutzamala | 192 | 144 | 143 |

Estos tres indicadores a considerar son la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST). La DBO₅ indica la cantidad de materia orgánica biodegradable y la DQO señala la cantidad de materia orgánica que es susceptible a oxidarse. Un incremento en la concentración de estos parámetros incide en la disminución del contenido de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua, lo cual tiene repercusiones en los ecosistemas acuáticos [2].

Los SST tienen su origen en las aguas residuales y en la erosión del suelo. El incremento en los niveles de SST involucra que un cuerpo de agua sea incapaz de soportar la diversidad de la vida acuática.

En México, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) utiliza dos parámetros indicadores para evaluar la calidad de los efluentes: la DBO₅ y la DQO, que muestra la influencia antropogénica desde el punto de vista de cómo es afectada el agua por la presencia de centros urbanos e industriales. Estos parámetros permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana, hasta





agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de aguas residuales municipales y no municipales [3]. En la Tabla 2 se muestran las escalas de clasificación correspondientes.

Tabla 2.- Escala de clasificación de la calidad del agua, conforme a la DBO₅ y la DQO.

| Criterio | Clasificación | Color |
|-----------------------------|---|----------|
| DBO ₅ ≤ 3 | EXCELENTE | Azul |
| DQO ≤ 10 | No contaminada. | |
| 3 < DBO ₅ ≤ 6 | BUENA CALIDAD | Verde |
| 10 < DQO ≤ 20 | Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable. | |
| 6 < DBO ₅ ≤ 30 | ACEPTABLE | Amarillo |
| 20 < DQO ≤ 40 | Con inicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente. | |
| 30 < DBO ₅ ≤ 120 | CONTAMINADA | Naranja |
| 40 < DQO ≤ 200 | Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal. | |
| DBO ₅ > 120 | FUERTEMENTE CONTAMINADA | Rojo |
| DQO > 200 | Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales. | |

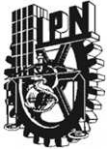
Fuente: CONAGUA

Por estas razones se requiere trabajar en la obtención de nuevas tecnologías las cuales permitan un tratamiento más eficiente de los efluentes contaminados con materia orgánica. Por ello, en este trabajo se propone realizar el diseño, construcción y análisis de un reactor fotocatalítico de membrana (RFM) el cual se empleará para la degradación del colorante Reactivo Negro 5 (RB5) por el proceso Foto-Fenton.

Los objetivos del presente trabajo son:

- Desarrollar un proceso de oxidación avanzada del tipo Foto-Fenton para el tratamiento de contaminantes orgánicos en fase acuosa;
- Obtener un reactor fotocatalítico de membrana;
- Proponer un sistema de reacción;
- Realizar pruebas de degradación del colorante RB5 en un fotoreactor tipo batch anular de vidrio para obtener las condiciones de operación más adecuadas;
- Realizar pruebas de degradación del colorante RB5 en un reactor fotocatalítico de membrana.





Este trabajo consta de tres capítulos; de los cuales se da una pequeña reseña.

En el Capítulo I se plasma una amplia y detallada descripción de los elementos utilizados para el desarrollo de este trabajo iniciando con los reactores fotocatalíticos en los cuales se describen los parámetros limitantes de diseño como las geometrías disponibles, combinación de flujos, disposición del catalizador ya sea en fase homogénea o heterogénea y el aprovechamiento energético de la reacción principalmente en reactores anulares tomando en cuenta la concentración e iluminación del catalizador; ya que la cantidad requerida de éste en fase homogénea o heterogénea, se encuentra en función del área iluminada por la lámpara por lo que a grandes cantidades de catalizador en solución la reacción se inhibe.

Con respecto al estudio cinético se ejemplifica el efecto de la concentración inicial del reactivo limitante y la importancia del tiempo de residencia, también se mencionan los materiales utilizados para el diseño de reactores ya que estos deben de contar con algunas especificaciones debido a que se utilizan fuentes de radiación por lo que se usan superficies reflejantes, además de discutir la reflectancia contra la longitud de onda lo que da una clara perspectiva sobre el tema.

Existen fotoreactores de diversas formas y combinaciones de flujos los cuales son diseñados con respecto a la radiación de luz generalmente ultravioleta o visible. Es bien conocido que el cuarzo es el material por excelencia utilizado en estos tipos de reactores pero uno de los inconvenientes para su utilización es su alto costo y además que su manejo no es tan sencillo como el del vidrio común. En lo que respecta a los materiales de construcción se han utilizado una amplia gama como son acrílicos, fluoropolímeros, entre otros, en sustitución del cuarzo.

Los reactores fotocatalíticos de membrana (RFM) se pueden considerar reactores híbridos ya que combinan un proceso de reacción con un proceso de separación en el mismo espacio lo que es energéticamente más eficiente; en la literatura existen diversos trabajos donde combinan la fotocatalisis con módulos de membranas, por lo regular la reacción se lleva a cabo en un recipiente y la separación se realiza en un módulo por separado.

Los procesos de separación se pueden clasificar en ultrafiltración, microfiltración, nanofiltración u ósmosis inversa dependiendo de las características de la membrana, sin embargo, al utilizar un catalizador en suspensión se observa un ensuciamiento de la membrana en particular en la microfiltración y ultrafiltración.

La base de este trabajo es encontrar materiales baratos que resistan altas temperaturas, que sean regenerables y efectivos para la fotodegradación en combinación con la separación utilizando membranas cerámicas porosas para aplicarlos al tratamiento de aguas residuales





contaminadas por componentes orgánicos, por esta razón se describen materiales zeolíticos los cuales por lo regular se utilizan como membranas, adsorbentes, filtros, etc.

Además en este capítulo se mencionan los procesos más utilizados para la degradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes líquidos, finalmente en los antecedentes, donde cabe resaltar que los datos de literatura son escasos, se presenta una tabla donde se resumen las características más importantes de los artículos encontrados relacionados con la problemática a resolver en este trabajo.

En el Capítulo II se hace mención de la teoría y características de las técnicas empleadas para la detección de los compuestos presentes en las reacciones y para la caracterización de los materiales usados en este trabajo, estos métodos utilizan radiación de diferente longitud de onda, por ejemplo, en la difracción de rayos X, esta radiación incide sobre una muestra cristalina y se difracta creando un ángulo con lo cual es posible detectar las fases presentes en un material. El método de la espectroscopia de ultravioleta-visible se basa en la interacción de un haz de luz con el material, esto se hace identificando en que longitudes de onda absorben las bandas más representativas de la molécula del material. En el caso de la absorción atómica se hace pasar la muestra a través de una llama la cual la descompone en los átomos que la constituyen y se hace pasar un haz incidente para identificar las especies presentes en la muestra. También se mencionan las características y funcionamiento del microscopio electrónico de barrido ya que con este se puede identificar la morfología del material, se mencionan las partes que lo conforman y los fenómenos que se llevan a cabo en el microscopio.

Además se describe la teoría del área BET como son los tipos de isothermas y el fenómeno de histéresis que se presentan en esta técnica. Asimismo se señala el método para realizar el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) mencionando sus limitaciones, se indican los modelos de los equipos utilizados, las características del colorante utilizado en las reacciones de degradación Foto-Fenton y se muestra la curva determinada de calibración en el espectrómetro de UV-vis para este compuesto.

Por último, se observa el esquema del reactor de vidrio utilizado para las reacciones de degradación del colorante, en este se muestra la forma en que se colocó la lámpara para tener un reactor anular y la forma en que se tomaron las muestras; también se presenta el diagrama empleado para llevar a cabo las reacciones de degradación en el RFM, en el cual se indica la forma en que se coloca la lámpara, la protección de acrílico y la recirculación con lo que se pretendió tener un sistema batch.

En el caso del Capítulo III se presentan los resultados obtenidos del proceso de molienda de la zeolita donde se indican las características del molino, las bolas y los tiempos utilizados, los cuales se obtuvieron de la literatura, asimismo, se expone la parte de la fabricación de la





membrana cilíndrica de zeolita + arcilla con las siguientes dimensiones: 0.30 m, 0.127 m de diámetro y 0.5 cm de espesor y la forma de sinterización de ésta.

En la sección de la caracterización de la membrana se corrobora que el mineral que se utilizó pertenece a la familia de las zeolitas en base de la relación Si/Al, también se muestran los resultados de la difracción de rayos X donde se observan las fases presentes en los minerales y el comportamiento de la mezcla de zeolita + arcilla con el incremento de la temperatura de sinterización. Un análisis similar se realizó en el microscopio electrónico de barrido, se obtuvieron las micrografías a diferentes temperaturas de sinterización y se determinó el análisis elemental en uno de los cristales más representativos de cada muestra, con este análisis se determinaron los elementos presentes en la membrana. Además se determinó el área superficial, tamaño de poro y la forma de las isotermas de adsorción y desorción por el método BET de fisisorción de nitrógeno, para saber qué características tiene la membrana.

En la parte final de este capítulo se muestran los resultados de las reacciones Foto-Fenton para el colorante RB5 realizadas en un reactor tipo batch anular de vidrio, donde se observa el proceso de degradación de los componentes presentes en la molécula de colorante tales como: el benceno, naftaleno, grupo azo y cromóforo. Se reportan las gráficas de tiempo contra concentración con las cuales se determina en que tiempo desaparece la banda que representa a cada uno de estos compuestos, estas reacciones se realizaron a diferentes condiciones de operación donde se cambio la concentración inicial de colorante, la cantidad de material oxidante, el pH y la temperatura, mientras que el catalizador de hierro se agregó en suspensión. También se ejemplifica el comportamiento de la reacción en función de la concentración inicial de colorante y la determinación de la DQO para las reacciones en las que se utilizaron las mejores condiciones de operación. Asimismo, se realizó el cálculo de la cinética, donde se determinó el orden de reacción, la constante de velocidad y la energía de activación para cada una de las bandas presentes en el espectro de UV-vis de este colorante.

De la misma forma, se reportan los resultados obtenidos del proceso de degradación en el RFM tipo batch anular, en el que se muestra un comportamiento muy similar que el que se observa en el reactor de vidrio, pero en este sistema se tiene un flujo que pasa a través de la membrana (permeado) el cual también se analizó en el espectrofotómetro de UV-vis, se le determinó la demanda química de oxígeno (DQO) y se calculó la constante de velocidad la cual resultó muy similar que la obtenida en el fotoreactor de vidrio. Además se plasman las conclusiones a las que se llegaron y algunas recomendaciones para trabajos posteriores, con los cuales se podría enriquecer este tema.





Capítulo I.- Generalidades





Capítulo I.- Generalidades

En las reacciones químicas es necesario utilizar equipos que ayuden a ser más eficientes estos procesos. En el caso de las reacciones fotoquímicas es necesario diseñar reactores que ayuden a la formación de los productos que se requieren obtener. Para los reactores fotocatalíticos se deben de tomar en cuenta aspectos importantes como por ejemplo la dispersión de la luz.

Los materiales con los que se elaboran los reactores fotocatalíticos son comúnmente rígidos, por ejemplo acero inoxidable que se utilizan a escala industrial (y en ocasiones en el laboratorio) y de vidrio para reactores de laboratorio. En otros casos se han elaborado de materiales porosos como membranas, a estos reactores se les denomina reactores fotocatalíticos de membrana (RFM) y se han utilizado para la eliminación de contaminantes presentes en efluentes líquidos y gaseosos [4].

Existen diversos sistemas que utilizan módulos de membrana donde pueden colocar la fuente de radiación fuera de este modulo, esto consiste en irradiar el sistema en un tanque separado de la membrana o se puede colocar la fuente de luz dentro del módulo de membrana para obtener mayor eficiencia [4].

I.1 REACTORES FOTOCATALÍTICOS

Los factores importantes en el diseño de un reactor fotocatalítico son un buen contacto de los reactivos con el catalizador, una exposición eficiente del catalizador con la luz, un buen flujo, mezclado e interacción entre los reactivos y el catalizador y la transferencia de masa [5].

Otro factor que se debe tomar en cuenta es la manera en que se agrega el catalizador ya que este se puede adicionar en suspensión o colocar en un soporte inerte en el caso de que la reacción sea en fase líquida, o bien un catalizador monolítico (catalizadores con canales longitudinales paralelos) o también soportado para reacciones en fase gas [5].

Al principio los reactores fotocatalíticos que se utilizaban en el laboratorio daban poca eficiencia y se ponía más atención a las condiciones experimentales que permitieran una adecuada reproducibilidad de los resultados para conocer la influencia que tienen los diferentes parámetros relevantes en el proceso. Este planteamiento resulta adecuado a nivel laboratorio pero no es suficiente cuando se intenta realizar el experimento a mayor escala. Los dos conceptos más comunes en sistemas a nivel laboratorio se muestran en la Figura 1, el primero representa un reactor fotocatalítico con recirculación (Figura 1a) y el segundo representa un sistema con un reactor fotocatalítico batch (Figura 1b). Estos sistemas son



ineficientes ya que solo se aprovecha un pequeño porcentaje de la luz emitida por la lámpara.

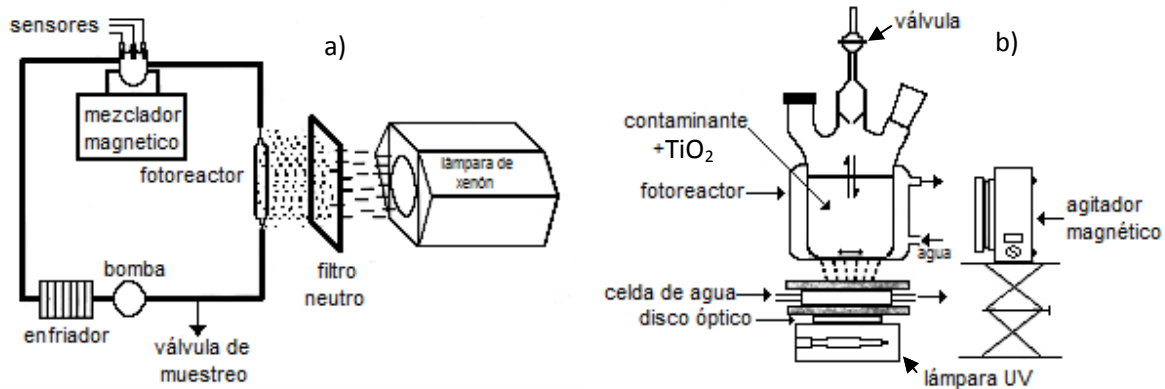


Figura 1.- (a) Reactor fotocatalítico con recirculación, (b) Reactor fotocatalítico agitado [5].

A finales de la década de los 80's se comenzaron a diseñar plantas piloto en los que se buscaba hacer más eficiente el proceso. De las primeras plantas que se diseñaron fueron del tipo de reactor con concentradores de luz (Figura 3b), donde utilizaron reflectores para concentrar la luz, tubo Pyrex[®] por donde fluía el agua o gas contaminado y que además se aprovechaba la luz solar para la degradación de contaminantes en el agua y en los gases. Para que un reactor fotocatalítico cuente con una buena eficiencia con respecto a la radiación de la luz se debe de tomar en cuenta su complejidad en el diseño, su elevada calidad de sus materiales o la fijación del catalizador [5].

A la hora de realizar la degradación en un reactor fotocatalítico de contaminantes provenientes de diferentes efluentes, uno de los parámetros más importantes para observar la evolución del proceso es el tiempo de residencia (t_R), que indica el tiempo de exposición a la luz de la mezcla que esté pasando por el reactor.

Con respecto a los materiales utilizados en reactores para procesos fotocatalíticos; la necesidad de tener una elevada transmisibilidad en el UV y una elevada resistencia a la degradación hace que las posibilidades de elección sean limitadas. Entre las posibles alternativas se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenidos de hierro ya que este absorbe la radiación UV). El cuarzo es un material excelente ya que absorbe una cantidad muy pequeña de luz en la zona del ultravioleta como se observa en la Figura 2, pero este material es muy costoso lo que hace que se consideren otros para remplazarlo.

La utilización de materiales plásticos es una buena opción ya que existen diversos tipos (politetrafluoroetileno, etileno-tetrafluoroetileno, etilpropileno fluorado, acrílicos, etc.) que pueden ser extruidos en forma tubular y poseen las características necesarias de transmisividad y resistencia térmica, así como el mantenimiento de sus propiedades durante su uso a la intemperie [5].

El vidrio es otro material alternativo para utilizarse en la fabricación de fotoreactores como se puede apreciar en la Figura 2, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al fotoreactor debido a su contenido de hierro. Por lo tanto resultan adecuados aquellos compuestos que poseen un bajo contenido de hierro, como es el caso del borosilicato.

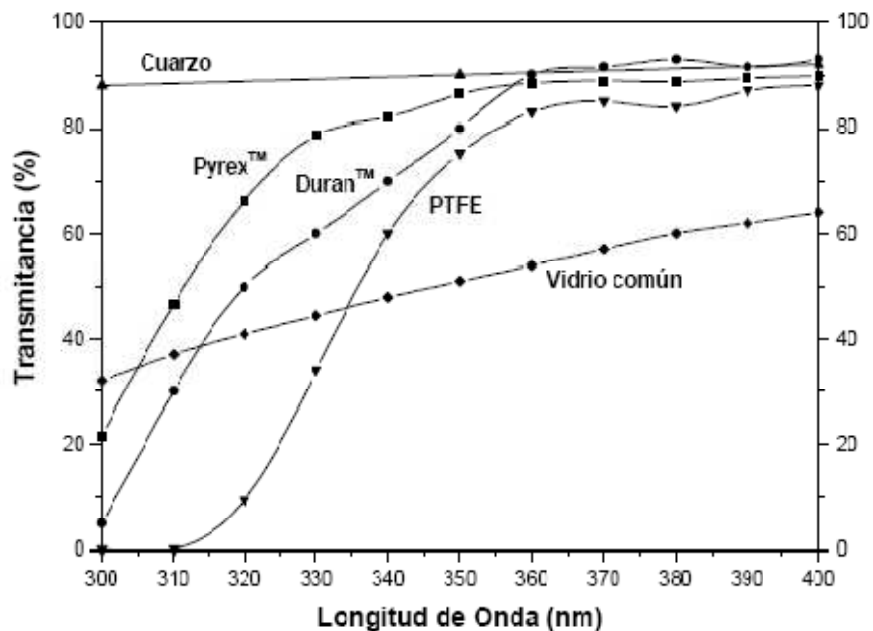


Figura 2.- Transmitancia de diferentes materiales utilizados en la fabricación de fotoreactores [5].

I.2 PARÁMETROS LIMITANTES DE DISEÑO

Hay una serie de factores que influyen en el diseño de fotoreactores los cuales se deben de optimizar para hacer más eficiente el proceso. La cantidad de catalizador y de reactivos que son expuestos a la radiación son de las variables que más influyen en reacciones fotocatalíticas. Por lo tanto se deben utilizar materiales que permitan un paso efectivo de la luz como los que absorben una mínima cantidad de radiación; en algunos casos se utilizan dispositivos que ayuden a un mejor aprovechamiento de la luz, esto es que concentre la



radiación en un punto o que la refleje para que esta regrese al sistema y vuelva a interactuar con las moléculas de catalizador y con los reactivos.

I.2.1 DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

En el caso de procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben de optimizar, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente energética en el centro de un reactor anular son los que arrojan mejores resultados.

La disposición del catalizador, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, son un aspecto todavía a desarrollar, se ha utilizado vidrio en forma de esferas, algunos materiales cerámicos, polímeros y metales. La ventaja de soportar el catalizador es que se puede recuperar fácilmente para su reutilización. Algunas de las desventajas son las limitaciones en la transferencia de masa a bajos flujos y la dificultad de lograr una eficiente absorción de la luz en el catalizador, entre otras.

Sin embargo, la utilización del catalizador en solución ha dado buenos resultados, ya que empleando las condiciones adecuadas de operación como flujo o tiempo de residencia, se mejora la interacción del catalizador con los reactivos; esto da como resultado una alta conversión. Por otra parte se reduce la posibilidad de reutilizar el catalizador ya que se debe de buscar la forma de separarlo de la solución, esto regularmente se hace después de neutralizar el fluido (en el caso de que la reacción se lleve a cabo a condiciones acidas) y su posterior separación con la utilización de filtros. También se debe tomar en cuenta que la cantidad de catalizador puede tener un efecto inhibitorio para la reacción y esto reduciría la eficiencia del proceso [5], ya que al aumentar la concentración de catalizador la suspensión se hace mas turbia y por lo tanto la luz se dispersa.

I.2.2 CONCENTRACIÓN E ILUMINACIÓN DEL CATALIZADOR

Se han realizado diversos estudios sobre la influencia de la concentración del catalizador en la eficiencia de los procesos homogéneos. Los resultados son diferentes, pero en la mayoría de ellos se deduce que la forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico son fundamentales para determinar la concentración óptima del catalizador. Como se presenta a continuación:

- Si la lámpara esta en el interior del reactor y coaxial con este, la concentración para un radio máximo es muy alta si el camino óptico es corto (del orden de varios g/l). En



cambio, la concentración de catalizador para un radio máximo es baja (cientos de mg/l) si el camino óptico alcanza varios centímetros;

- Si la lámpara está en el exterior del reactor, pero el camino óptico es corto (1-2 cm máximo), el radio máximo se consigue con 1-2 g/l de catalizador;
- Si la lámpara está en el exterior, pero el camino óptico alcanza varios centímetros, la concentración de catalizador es de unos cientos de mg/l.

La cantidad requerida de catalizador está en función del área iluminada por la lámpara, ya que mientras exista una mayor área iluminada es necesario una menor cantidad de catalizador [6].

Otro de los parámetros importantes en el diseño de reactores fotocatalíticos son las dimensiones de este ya que se debe de garantizar una interacción entre el catalizador, la luz y las moléculas a reaccionar. En el caso de los fotoreactores tubulares este parámetro es el diámetro del reactor.

También se produce un efecto de apantallamiento u opacidad en el caso de sistemas heterogéneos y con el catalizador en suspensión, cuando la concentración de éste es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la opacidad de la solución, que impide la iluminación del catalizador que se encuentra más retirado de la lámpara [5].

En la Figura 3a se muestra un reactor del tipo anular donde la lámpara se localiza en el centro de éste, con estos reactores se han obtenido mejores resultados. En la Figura 3b se muestra un reactor con concentradores de luz, el cual emplea un sistema de emisión donde se cuenta con reflectores para tener un mejor aprovechamiento de la luz.

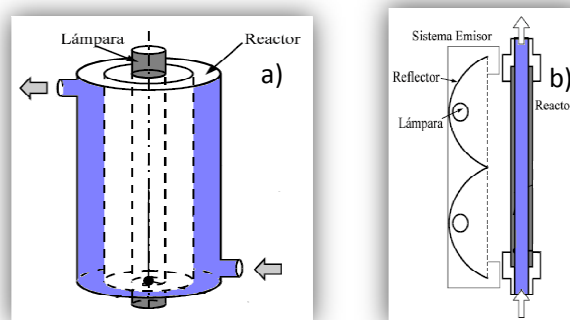


Figura 3.- (a) Fotoreactor tubular anular, (b) Fotoreactor con concentradores de luz [5].

La intensidad de iluminación afecta la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de catalizador. A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración del catalizador. Además, la dispersión y la absorción de la luz provocan un descenso exponencial de la densidad fotónica, como se muestra en la ecuación 1 la cual corresponde a la ley de Lamber-Beer, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador [6], esto se puede observar en la Figura 4. Por lo tanto se hace necesario definir la concentración óptima de catalizador para cada tipo de reactor con el objetivo de determinar, en el caso de reacciones en fase acuosa, la concentración mínima con la que se obtiene una velocidad de reacción máxima. En el caso de reactores anulares se debe hacer un análisis radial y axial en coordenadas cilíndricas tanto de masa como de luz.

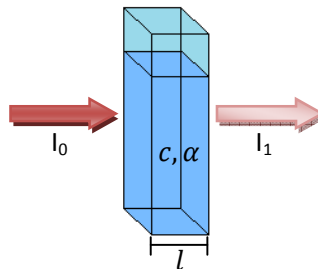


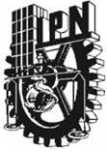
Figura 4.- Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una cubeta de tamaño l .

La ley de Lamber-Beer relaciona la intensidad de luz incidente en un medio con la intensidad reflejada después de pasar por dicho medio y producirse una absorción, la relación entre dichas intensidades se puede expresar a través de la siguiente expresión:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha lc} = e^{-A} \quad (1)$$

Donde:

| | |
|---|---|
| I_1, I_0 | Intensidad de luz reflejada e incidente, respectivamente; |
| $\alpha = \frac{4\pi k_\lambda}{\lambda}$ | Coefficiente de absorción; |
| l | Longitud que atraviesa la luz en el medio; |
| c | Concentración del absorbente en el medio; |
| $A = \alpha lc$ | Absorbancia; |
| k_λ | Coefficiente de extinción; |
| λ | Longitud de onda. |



I.2.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE REACTIVO

Una variable que se debe de tomar en cuenta cuando se realiza el diseño de un reactor es la concentración inicial de reactivo. La degradación de un contaminante se incrementa con el aumento de su concentración inicial hasta un cierto punto y posteriormente disminuye en algunos compuestos, en otros simplemente disminuye conforme las reacciones avanzan. Si la concentración inicial es demasiado elevada la tasa de degradación disminuirá. El modelo de Langmuir-Hinshelwood se aplica extensamente para describir el efecto de la concentración [4].

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 Kc}{1 + Kc} \quad (2)$$

La ecuación anterior será de orden cero, cuando la concentración c , sea relativamente alta ($>5 \times 10^{-3}$ mol/cm³), en cuyo caso la velocidad de reacción será máxima ($Kc \gg 1$). Cuando la solución se encuentra muy diluida ($c < 10^{-3}$ mol/cm³), el término Kc será $\ll 1$ y la reacción es de pseudo-primer orden.

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 Kc = kc \quad (3)$$

Separando variables e integrando entre límites:

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \quad (4)$$

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (5)$$

Esta última ecuación tiene la forma de una línea recta con lo cual $y = \ln c$, $x = t$, $m = -k$ y $b = \ln c_0$, por lo que se puede conocer el valor de la k si se cuenta con una gráfica t vs $\ln c$ [4].

El modelo de Langmuir-Hinshelwood define un mecanismo de reacción en donde interviene un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. Esta ecuación es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración.

Ésta ecuación puede hacerse más compleja debido a la presencia de uno o varios compuestos intermedios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta esta particularidad, que provoca que el proceso sea más lento ya que la desaparición del reactivo se lleva a cabo en un periodo de tiempo mayor, de acuerdo con la ecuación 6, donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermedios que aparezcan en el proceso [7].





$$\frac{dC}{dt} = - \frac{kKC}{1 + KC + \sum K_i C_i} \quad (6)$$

Determinadas sustancias inciden de forma importante en la eficiencia de los procesos fotoquímicos, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Aniones inorgánicos como, cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben la reacción; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad.

Además, se debe tomar en cuenta para las reacciones fotoinducidas el flujo fotónico φ , y el área iluminada S_i , las cuales se pueden englobar en la constante cinética ya que se puede considerar constantes. Esto se debe a que la radiación emitida por la lámpara y para el caso de que el catalizador éste en solución, el flujo fotónico y el área iluminada son constantes.

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{kKS_i\varphi C}{1 + KC + \sum K_i C_i} \quad (7)$$

1.2.4 TIEMPO DE RESIDENCIA

Otro parámetro relevante tanto para reacciones en fase acuosa como para reacciones en fase gas, es el tiempo de residencia o el tiempo que cada unidad de fluido va a estar expuesta a la radiación de la luz en su paso por el reactor. Este parámetro puede no ser relevante en procesos con recirculación (para aquellos procesos en los que el tiempo de reacción exceda el tiempo de residencia y sea necesario una serie de ciclos), pero si resulta importante en procesos de un solo paso o continuo, ya que en este hay que conseguir que el tiempo de residencia sea lo suficiente para que pueda ocurrir la reacción.

Un parámetro que permite modificar el tiempo de residencia es el flujo másico que se tiene en el proceso. En el caso de sistemas que implique luz solar, por lo regular se realiza con recirculación ya que no se puede garantizar una oxidación completa con una fuente de luz no controlable como el sol [5].

En la Figura 5 se muestran tres formas posibles en las que se coloca la fuente de radiación en los fotoreactores; en el ejemplo a) se observa la forma de un reactor anular, éstos reactores son los que tienen mejores resultados ya que aprovechan mejor la radiación emitida por la lámpara; b) se presenta un sistema en el cual se colocan varias fuentes de luz alrededor de la circunferencia del reactor; c) se muestra un reactor que tiene una fuente de radiación en un sólo lado del fotoreactor. Sin embargo, en los tres sistemas se observa una



parte que no está iluminada y esto repercute en la eficiencia del proceso ya que en las zonas no iluminadas no existe fotoactividad del catalizador.

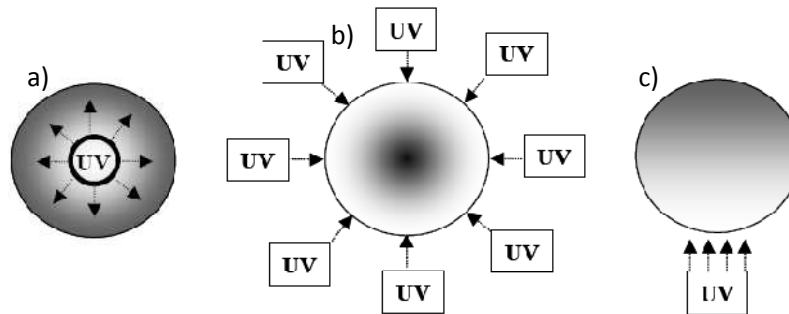


Figura 5.- Ejemplos de la dispersión de la luz en fotoreactores.

1.2.5 MATERIALES PARA EL DISEÑO DE REACTORES

Los fotoreactores que trabajan con luz solar son los que poseen mayores requisitos a la hora de su diseño, desde el punto de vista de su comportamiento y requerimientos de los materiales, no obstante, gran parte de los conceptos y especificaciones que se utilizan para reactores solares también se utilizan para otro tipo de reactores que utilicen lámparas eléctricas.

Para el caso de los reactores que aprovechan la luz solar estos han seguido diseños de captación de fotones, como son los reflectores cilíndricos-parabólicos (PTC) y los reflectores sin concentración (muy similar al mostrado en la Figura 3b). Para el diseño de los fotoreactores se toma en cuenta que el fluido debe estar expuesto a la radiación solar, por lo que conviene que el material del reactor sea transparente. También se asume que la temperatura no representa un papel significativo en los procesos fotocatalíticos por lo que no es necesario un aislamiento térmico [5].

Cada reactor cuenta con ciertas particularidades, estas dependen del tipo de superficie reflectiva que se utilice para la captación de fotones y de la forma en que circule el fluido a través del reactor (la cual es muy diferente en un tubo que en una superficie inclinada, etc.). Los componentes básicos que definen un reactor para aplicaciones fotocatalíticas son el reflector y el material del reactor. Los materiales que se utilizan comúnmente para la fabricación de reactores y fotoreactores son de material rígido como acero inoxidable o vidrio. Sin embargo, en los últimos años se ha adquirido gran interés en la utilización de materiales porosos para la elaboración de reactores los cuales ayuden a obtener una mayor eficiencia en las reacciones, éstos se han utilizado en un mayor número para reacciones en

fase gas pero se han comenzado a usar para reacciones en fase líquida. Para la sección del reactor donde se localiza la fuente de radiación es muy comúnmente utilizado el cuarzo, ya que es uno de los materiales que absorben una muy pequeña cantidad de luz inclusive las cubetas que se utilizan para el análisis UV-vis están elaboradas de este material [5].

I.2.5.1 SUPERFICIE REFLECTANTE

Esta superficie tiene por objeto dirigir y reflejar la luz hacia el reactor para obtener un máximo aprovechamiento de esta, debe de estar compuesta de un material altamente efectivo para la reflexión de la radiación UV.

Los espejos tradicionales fabricados en plata tienen una elevada efectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo entre 300 nm y 400 nm, para este intervalo son más eficientes los espejos elaborados de aluminio como se muestra en la Figura 6. Además, el vidrio que se utiliza comúnmente como cubierta de los espejos absorbe parte de la radiación UV. Esta absorción ocurre doblemente ya que la luz lo traspasa dos veces, hacia y desde la superficie metálica [5].

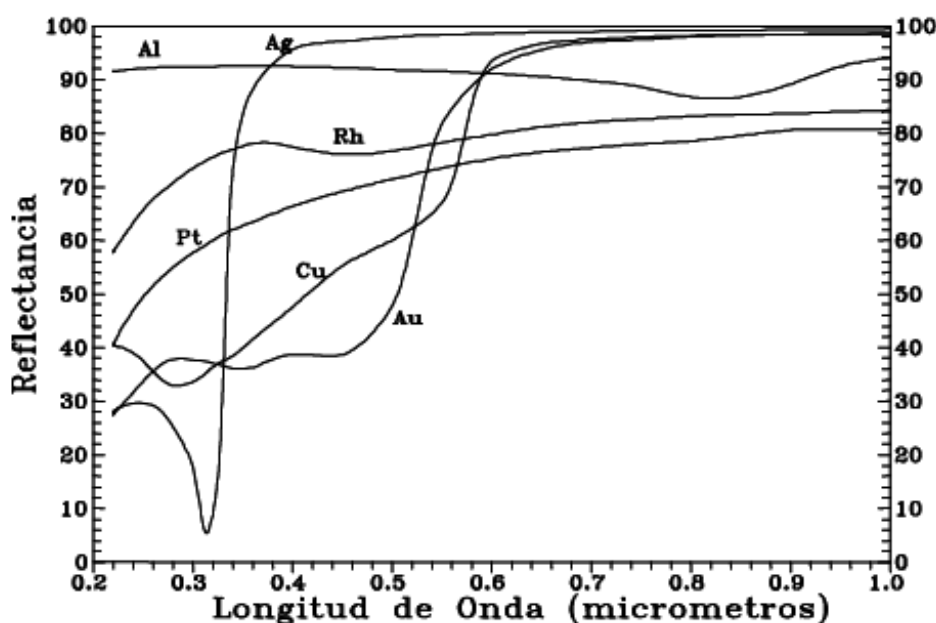


Figura 6.- Reflectancia de diferentes metales [5].



No ha sido fácil desarrollar una superficie que cuente con una alta reflectancia en el intervalo UV que además sea resistente. Por ejemplo una superficie de aluminio como se muestra en la Figura 6 se va a oxidar y degradar rápidamente con lo que va a perder sus características. Se han buscado soluciones a este problema, una de ellas es proteger la capa de aluminio con una capa de óxido; cuanto mayor sea esta capa, mayor será la resistencia a la abrasión, pero también irá disminuyendo la reflectancia [8].

Otra posible solución es el desarrollo de superficies flexibles tipo “sandwich” compuestas por tres partes: plástico-aluminio-plástico, estando formada la capa exterior por un material de elevada resistencia y reflectancia (como en el caso de varios polímeros obtenidos a partir de politetrafluoretileno y etileno) [8].

Una tercera posibilidad es el uso de la técnica sol-gel para proteger de forma eficaz el aluminio y, simultáneamente, mejorar su reflectancia en el UV utilizando el efecto de interferencia. Este efecto tiene lugar cuando un material es recubierto con una capa que posee un espesor próximo a la longitud de onda de la radiación incidente. La máxima reflectancia se obtiene cuando el producto del espesor de dicha capa y el índice de refracción de la misma es $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda. Para producir reflectores UV de alta eficiencia es necesario alternar capas con un material de alto índice de refracción, como el TiO_2 , con capas de otro material de bajo índice de refracción, como el SiO_2 [5].

I.3 REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE MEMBRANA (RFM)

Los procesos con membrana tienen amplias aplicaciones en los diferentes sectores de la industria como: en la alimenticia, química, petroquímica, farmacéutica, para tratamiento de aguas, entre otras. Las principales ventajas de estos procesos son: (1) bajo consumo de energía; (2) bajo consumo de productos químicos; (3) producción de agua de calidad, casi independiente de la condición del agua residual; (4) bajos costos de mantenimiento; (5) fácil escalamiento por la simple conexión de módulos de membrana adicionales. Entre las posibles desventajas que presentan estas técnicas es el ensuciamiento de la membrana debido a partículas y coloides presentes en la corriente de alimentación [4].

Las fuerzas impulsoras en los procesos con membrana pueden ser: diferencia de presión, diferencia de concentración, diferencia de temperatura, diferencia de potencial magnético, diferencia de presión parcial o diferencia de potencial eléctrico.

Los reactores fotocatalíticos de membrana (RFM's) se pueden considerar reactores híbridos ya que combinan un proceso (proceso de oxidación avanzada) con una separación, la membrana puede desempeñar tanto el papel de una barrera para el fotocatalizador o como una barrera selectiva para las moléculas degradadas. Como en el caso de los fotorreactores clásicos, el catalizador puede estar impregnado en la membrana (membrana fotocatalítica) o





puede estar en suspensión, los RFM's presentan algunas ventajas con respecto a los fotorreactores tradicionales, como son [9]; (1) el confinamiento de los fotocatalizadores en el medio de reacción por medio de la membrana, (2) el control del tiempo de residencia en el reactor; (3) la realización de un proceso continuo donde involucre la parte de reacción y la parte de separación de los productos; (4) permite evitar algunos pasos en el proceso como el de separar el catalizador de la solución tratada y su posterior reutilización; (5) la reducción del tamaño de instalación, ya que es posible ahorrarse la etapa de separación adicional [4].

En diversos trabajos se combina la fotocatálisis con membranas donde utilizan procesos de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI), sin embargo, si se aplica el catalizador en suspensión se aprecia un ensuciamiento de la membrana sobre todo en el caso de MF y de UF. Por otra parte la calidad del permeado no es muy alta ya que las moléculas pequeñas son capaces de pasar a través de la membrana [4]. El tamaño de las moléculas de los compuestos a separar juega un papel importante, ya que en base a esto se elige que tipo de membrana se va a utilizar (ya sea para MF, UF, NF o OI), por lo que, mientras más grande sea la resistencia de la membrana a la transferencia de masa mayor será la presión que se deba de aplicar para obtener los resultados esperados.

Hay una serie de técnicas en las cuales se utilizan los RFM's en las que se incluye la diálisis, la pervaporación y la destilación por contacto directo.

La diálisis es un proceso en el cual los solutos se difunden de un lado de la membrana hacia el otro de acuerdo con los gradientes de concentración, se obtiene la separación de los solutos como resultado de la difusión a través de la membrana por la diferencia de tamaños de partícula y la diferencia de solubilidades.

La pervaporación se utiliza para la separación de una mezcla líquida, esta puede ser binaria o multicomponente, por efecto de una vaporización parcial de un compuesto de la mezcla a través de la membrana. Lo que permite la permeación de un componente es la diferencia de potencial químico a través de la membrana, esta diferencia se puede lograr con la reducción de la presión del lado de la permeación.

La destilación por contacto directo es un proceso de evaporación de los compuestos volátiles a través de una membrana porosa hidrofóbica. Durante este proceso la fase gaseosa se mantiene dentro de los poros de la membrana, la transferencia de masa a través de esta se produce por una diferencia de presión; la cual depende de la temperatura y la composición de la solución.

Los principales factores que influyen en el desempeño de un RFM se muestran en la Tabla 3.





Tabla 3.- Efecto de las variables de operación en diferentes tipos de RFM's [4].

| Variable | Proceso de membrana | Observaciones |
|---|---------------------|---|
| Fuerza impulsora: Diferencia de presión | MF, UF, NF | Ensuciamiento de la membrana y disminución significativa del flujo de permeado debido a la presencia de partículas de catalizador |
| Concentración/presión parcial | Diálisis, | No existe ensuciamiento de la membrana y el flujo de permeado no es afectado |
| Condiciones hidráulicas: Velocidad de flujo cruzado | MF, UF, NF | A altas velocidades disminuye el contacto de la luz con el catalizador |
| Presión en la membrana | MF, UF, NF | Una alta presión contribuye a la formación de una capa de catalizador sobre la superficie de la membrana a valores bajos de la velocidad de flujo cruzado |
| Modo de operación: Presurizado | MF, UF | Contaminación de la membrana por las partículas de catalizador |
| Despresurizado | MF, UF | Menos propenso a la contaminación por las partículas de catalizador |
| Condiciones de operación en módulos de membrana: Aireación | MF, UF | Puede mejorar el rendimiento del proceso; sin embargo, con una elevada cantidad de aire, la formación de burbujas podría afectar la transmisión de la luz |
| Permeación intermitente | MF, UF | Reduce la acumulación de partículas de catalizador en la membrana, sin embargo, esto lleva a una menor producción de agua |
| Lavado con gas | MF-presurizada | Evita el ensuciamiento de la membrana con catalizador |
| Composición de la solución de alimentación: pH | MF, UF, NF | Al utilizar TiO_2 , el proceso se beneficia cuando el pH está alejado del punto isoeléctrico del catalizador, ya que existen menos incrustaciones |
| Concentración de catalizador | MF, UF, NF | A mayor concentración de catalizador menor permeado |
| | Diálisis | El permeado es independiente a la concentración del catalizador |
| Tipo de catalizador | MF, UF, NF | Partículas de catalizador de mayor tamaño presentan menor tendencia a incrustaciones |

Existen dos grupos principales de RFM's; reactores con el catalizador en solución y reactores con el catalizador soportado en la membrana. Para el caso de que el catalizador este soportado, la fuente de luz se suele colocar cerca de la membrana para que la radiación tenga un buen contacto con el catalizador, en el caso de que el catalizador este en suspensión existen tres opciones que se suelen utilizar: a) la fuente de luz se coloca en el tanque de alimentación; b) se adiciona un tanque extra en donde se irradia la solución con luz; c) la fuente de radiación se coloca en el modulo de la membrana como en el caso donde el catalizador se encuentra soportado, esto se ilustra en la Figura 7. Una de las principales desventajas de colocar el catalizador en solución es el deterioro del permeado y ensuciamiento de la membrana. Para el caso de que el catalizador se encuentre soportado en la membrana, la principal desventaja es la perdida de fotoactividad [4].



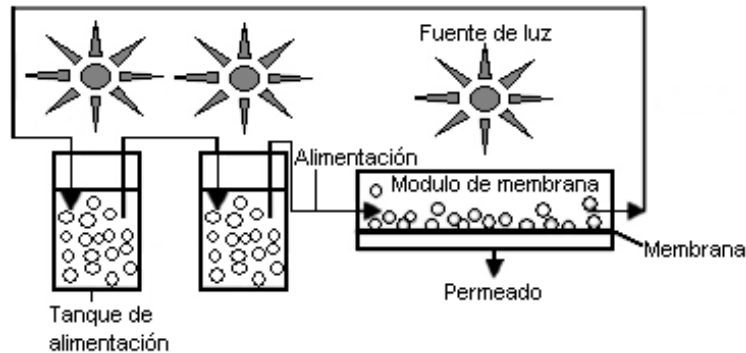


Figura 7.- Colocación de la fuente de luz en un RFM.

En ambos casos ya sea que el catalizador esté soportado o se encuentre en solución, la membrana puede actuar como una barrera para las moléculas a degradar, los productos y subproductos de la descomposición.

El diseño depende de las necesidades del proceso, de la membrana a utilizar (MF, UF, NF ó OI), la geometría de la membrana (ya sea laminar, en forma de cilindro, etc.), de la fuente de luz, entre otras variables.

1.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS

Los fotoreactores de laboratorio son comúnmente vidrio o acero inoxidable, ya que algunas reacciones se realizan en condiciones ácidas o básicas y estos materiales resisten estos procesos [10]. En sistemas donde se involucra una reacción con un proceso de separación en un mismo paso se han utilizado membranas poliméricas comerciales, como las empleadas por R. Molinari y col. (2002) [11], sin embargo, éstos materiales tienen altos costos de adquisición lo que les da una desventaja en comparación con los fotoreactores convencionales.

La utilización de membranas a base de productos naturales como las zeolitas abaten estos costos, ya que su precio es muy bajo en comparación con las membranas comerciales, aunque, estas presentan impurezas y variaciones en sus propiedades físicas como el tamaño de poro ó el área superficial.

La zeolita pertenece a la familia de los minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con un diámetro de poro mínimo (aproximadamente de 3 a 10 angstroms). La zeolita forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento lo cual permite el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Estos

minerales son tectosilicatos los cuales constan de un andamiaje de tetraedros de SiO_4 , el cual es el esqueleto de la estructura cristalina, la presencia de aluminio origina una deficiencia de la carga eléctrica local, lo cual se traduce en centros ácidos. Las moléculas del agua se introducen en los huecos abiertos de la estructura sin participar en la cohesión de la red; se trata del “agua zeolítica”, y es por esto que a la zeolita se le llama piedra que hierve o piedra efervescente y forma espuma al calentarse. Las zeolitas se pueden obtener de dos formas en la naturaleza 1) por medio de la roca volcánica después de una serie de pasos los cuales incluyen una caída súbita de la temperatura, algunas de las zeolitas de origen volcánico son la analcima, la chabasita, entre otras y 2) por sedimentación las cuales se caracterizan por ser aglomerados de cristales de muy pequeñas dimensiones y a menudo con caras cristalinas, de todas las zeolitas de origen sedimentario la clinoptilolita es la de mayor abundancia [12].

En un principio, las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, sin embargo, en la actualidad se clasifican en función de las características estructurales y de sus propiedades fisicoquímicas, ésta clasificación se muestra en la Tabla 4. A las zeolitas sintéticas se les suele designar una letra o un grupo de letras, por ejemplo: A, X, Y, L, ZSM, etc.

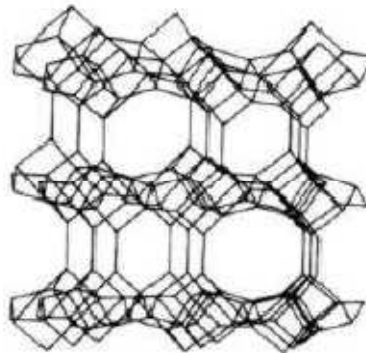


Figura 8.- Estructura de la clinoptilolita.

La clinoptilolita es una zeolita formada por la desvitrificación (la desvitrificación se produce por la cristalización, existe una separación y agrupamiento de cristales en la superficie; ésta se observa cubierta de una película opaca) de ceniza volcánica en lagos a aguas marinas. Este tipo de zeolitas son de las más estudiadas, tiene una estructura la cual se asemeja a una jaula como se puede observar en la Figura 8, la cual consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por átomos de oxígeno.

En contraste con otras zeolitas como la heulandita, la clinoptilolita es muy estable a la deshidratación y reabsorbe fácilmente H_2O y CO_2 . También su estabilidad térmica ($700\text{ }^\circ\text{C}$



en el aire) es mayor que la de la heulandita (250 °C en el aire) así como su relación Si/Al, ya que ésta va desde 2.47 hasta 3.73 para la heulandita y para la clinoptilolita es de 4.25 a 5.25 [13].

Las cargas negativas de AlO_4 se equilibran con la presencia de cationes intercambiables como calcio, magnesio, sodio, potasio y hierro. Estos iones pueden ser sustituidos por metales pesados u otras sustancias. A este fenómeno se le conoce como intercambio catiónico por lo que hace a la clinoptilolita un material de gran uso. Este tipo de zeolita tiene una gran capacidad de absorber ciertos gases [12].

Tabla 4.- Clasificación de las zeolitas naturales [12].

| Zeolitas | Formula | Volumen de poro* |
|-------------------------------------|---|------------------|
| <i>Grupo de las analcimas</i> | | |
| Analcima | $Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})16H_2O$ | 0.18 |
| Wairakita | $Ca_8(Al_{16}Si_{32}O_{96})16H_2O$ | 0.18 |
| Leucita | $K_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})$ | 0 |
| <i>Grupo de las natrolitas</i> | | |
| Natrolita | $Na_{16}(Al_{16}Si_{24}O_{80})16H_2O$ | 0.21 |
| Edingtonia | $Ba_2(Al_4Si_6O_{20})6H_2O$ | 0.35 |
| Thomsonia | $Na_4Ca_8(Al_{20}Si_{20}O_{80})24H_2O$ | 0.32 |
| <i>Grupo de las filipsitas</i> | | |
| Filipsita | $(K,Na)_5(Al_5Si_{11}O_{32})10H_2O$ | 0.30 |
| Garronita | $NaCa_{2.5}(Al_6Si_{10}O_{32})14H_2O$ | 0.41 |
| Gismondina | $Ca_4(Al_8Si_8O_{32})16H_2O$ | 0.47 |
| <i>Grupo de las heulanditas</i> | | |
| Heulandita | $Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72})24H_2O$ | 0.35 |
| Clinoptilolita | $Na_6(Al_6Si_{30}O_{72})24H_2O$ | 0.34 |
| Estilbita | $Na_2Ca_4(Al_{10}Si_{26}O_{72})32H_2O$ | 0.38 |
| <i>Grupo de las mordenitas</i> | | |
| Mordenita | $Na_8(Al_8Si_{40}O_{96})24H_2O$ | 0.26 |
| Ferrierita | $Na_{1.5}Mg_2(Al_{5.5}Si_{30.5}O_{72})18H_2O$ | 0.24 |
| Epistilbita | $Ca_3(Al_6Si_{18}O_{48})16H_2O$ | 0.34 |
| <i>Grupo de las chabasitas</i> | | |
| Chabasita | $Ca_2(Al_4Si_8O_{24})13H_2O$ | 0.48 |
| Erionita | $(Ca,Mg,Na,K)_{4.5}(Al_{12}Si_{27}O_{72})27H_2O$ | 0.36 |
| Zeolita L | $K_6Na_3(Al_9Si_{27}O_{72})21H_2O$ | 0.28 |
| <i>Grupo de las faujasitas</i> | | |
| Faujasitas (X,Y) | $Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}(Al_{59}Si_{133}O_{384})26H_2O$ | 0.53 |
| Zeolita A | $Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})27H_2O$ | 0.47 |
| Zeolita ZK-5 | $Na_{30}(Al_{30}Si_{66}O_{192})98H_2O$ | 0.45 |
| <i>Grupo de las laumontitas</i> | | |
| Laumontita | $Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48})16H_2O$ | 0.35 |
| Yugawaralita | $Ca_4(Al_8Si_{20}O_{56})16H_2O$ | 0.30 |
| <i>Grupo de las pentasil</i> | | |
| Zeolita ZSM-5 } Zeolita ZSM-11 } | $Na_n(Al_nSi_{96-n}O_{192})16H_2O$ | 0.32 |

* cm^3 de agua/ cm^3 de cristal





Las zeolitas son minerales los cuales se forman de manera natural a partir de ceniza volcánica a determinadas condiciones de temperatura y presión, sin embargo, también existe la posibilidad de obtenerlas a partir de una síntesis, de la misma manera que para una zeolita natural, dependerá de las condiciones (pH, concentración de reactivos, tiempo de síntesis, temperatura, concentración de los promotores) a las que se lleve a cabo este proceso lo que determina que zeolita se obtendrá.

También existe la posibilidad de obtener zeolitas a partir de la síntesis de algunos minerales como por ejemplo el caolín cuya composición en lo que respecta al Si y Al es muy parecida a la de algunas zeolitas. Para realizar esta síntesis es necesario destruir por completo la red del caolín antes de preparar el gel, esto se realiza a temperaturas elevadas y dependiendo de esta temperatura de calcinación va a ser el tipo de zeolita obtenida. Esto se observa mejor en Tabla 5 donde se muestran algunas temperaturas de sinterización y el producto final que se obtiene a estas condiciones [12].

Tabla 5.- Dependencia entre la temperatura de sinterización del caolín y el tipo de zeolita obtenida [12].

| Calcinación | | Zeolita |
|-------------|--------|-------------|
| Temperatura | Tiempo | |
| 750 °C | 60 min | A |
| 900 °C | 60 min | A |
| 950 °C | 60 min | X |
| 1000 °C | 60 min | Y |
| 1100 °C | 60 min | No se forma |

I.4.1 PROPIEDADES DE LA ZEOLITA

El intercambio iónico se considera como una propiedad intrínseca ya que es producto de la sustitución isomórfica (Figura 8) de los átomos de silicio por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico que al igual es una manifestación de su estructura cristalina microporosa, ya que las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes [12]:

- Naturaleza de los cationes en solución;
- Temperatura;
- Concentración de los cationes en solución;



- Aniones asociados con los cationes en solución;
- Solvente;
- Las características estructurales de la zeolita.

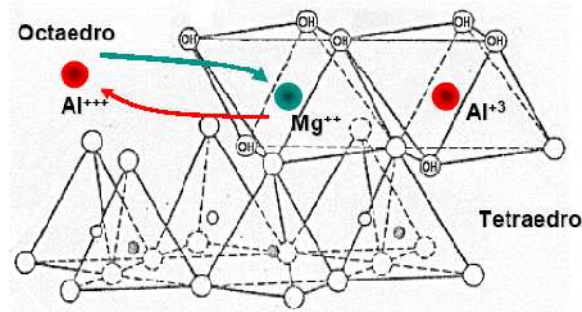


Figura 9.- Sustitución isomórfica.

La capacidad de intercambio iónico de la zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [14]. Una aplicación del intercambio iónico se da, por ejemplo, en la zeolita A, en la que, en lugar de unirse las cavidades por canales hexagonales lo hace por canales cuadrados. La sustitución de cuatro iones de sodio por iones de calcio altera la estructura cristalina de tal forma que permite la difusión rápida de ciertas moléculas e impide el paso de otras.

En México la zeolita se puede localizar en los estados de Sonora, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla y Guanajuato.

Algunas aplicaciones de las zeolitas son:

- Tratamiento de aguas y remoción de metales presentes en los efluentes;
- Como membrana (filtración);
- Agricultura y horticultura;
- Deshumidificadores (purificación y separación de gases)
- Adsorbedores.

1.5 MÉTODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Debido a las grandes cantidades de contaminantes provenientes de la industria y los hogares se han desarrollado métodos de tratamiento los cuales tienen la finalidad de



eliminar la mayor cantidad posible de compuestos tóxicos presentes en los efluentes. Existen métodos tradicionales como la aireación o el método fisicoquímico el cual consta de los proceso de coagulación-floculación, sin embargo, se ha puesto especial interés en una serie de procesos en los cuales se utilizan agentes oxidantes y/o fuentes de radiación que ayuden a ser más eficiente la descomposición de contaminantes orgánicos. Estos procesos son denominados procesos de oxidación avanzada (POA), la clasificación de estos procesos se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6.- Clasificación de los POA's.

| Procesos no fotoquímicos | Procesos fotoquímicos |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Ozonación en medio alcalino• Ozonación con peróxido de hidrogeno• Proceso Fenton• Oxidación Electroquímica• Radiolisi δ y tratamiento con haces de electrones• Plasma no térmico• Descarga electrohidráulica-ultrasonido | <ul style="list-style-type: none">• Fotólisis• UV/H₂O₂• UV/TiO₂• UV/O₃• Foto-Fenton• Fotocatálisis heterogénea |

I.5.1 AIREACIÓN

La aireación como otras operaciones de transferencia de gas tiene varios propósitos en el tratamiento de aguas residuales. La aireación es un fenómeno físico donde un gas intercambia moléculas con un líquido, este fenómeno ocurre en la interface gas-liquido, esta operación física va acompañada frecuentemente de cambios químicos, bioquímicos y biológicos. El objetivo de la aireación consiste, ya sea en la remoción de gases y otras sustancias presentes en el agua, o bien la adición de alguno de estos componentes a la misma. La aireación para intercambio de gases puede tener los siguientes objetivos:

- Adición de oxígeno para procesos de oxidación;
- Remoción de bióxido de carbono para evitar la corrosión;
- Remoción de ácido sulfhídrico para eliminar olores y sabores;
- Remoción de aceites y otras sustancias.

Existen otras operaciones de aireación donde el agua puede estar expuesta a un gas puro específico, al aire sobrecalentado con un gas específico o a una mezcla aire-gas a diferentes condiciones de presión y temperatura; por ejemplo:

- Adición de bióxido de carbono para recarbonatar agua suavizada mediante cal.;





- Adición de ozono o de cloro ya sea para la desinfección del agua o la destrucción de olores y sabores;
- Remoción de oxígeno y otros gases que producen corrosión [15, 16].

I.5.2. MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS

Las aguas pueden contener sustancias tanto disueltas como en suspensión las cuales pueden ser orgánicas e inorgánicas. La materia en suspensión puede tener un tamaño y densidad la cual permite eliminarla por simple sedimentación, pero algunas partículas son muy pequeñas y tiene carga eléctrica superficial que hace que se repelan continuamente, a estas partículas se les denomina coloidales [16].

Los coloides son estables en solución al predominar los factores estabilizantes sobre los desestabilizantes. Los factores estabilizantes son aquellas fuerzas que provocan repulsión entre las partículas como lo son las fuerzas electrostáticas. Los factores desestabilizantes son de atracción, entre estas están las fuerzas de Van der Waals y, en menor grado, las fuerzas de gravedad. Por lo tanto la coagulación es el proceso de desestabilización de las partículas coloidales con el objeto de anular o disminuir las fuerzas de repulsión. En el proceso de tratamiento de agua, la coagulación tiene por objeto el de agrupar las partículas coloidales dispersas en el agua en otras de mayor volumen y de menor peso, las cuales puedan ser separadas más fácilmente del agua [16, 17].

La neutralización de la carga del coloide que es el objetivo de la coagulación, se realiza aplicando al agua determinadas sales de aluminio y hierro (coagulantes), de forma tal que los cationes de aluminio y hierro neutralizan las cargas eléctricas negativas que suelen rodear a las partículas coloidales. Las reacciones de coagulación son muy rápidas del orden de fracciones de segundo desde que se ponen en contacto las partículas con el coagulante.

La coagulación se consigue mediante una difusión rápida de las sustancias coagulantes en el agua, empleando medios de agitación rápida. Una vez conseguida la desestabilización coloidal, las partículas formadas están en disposición de aglomerarse, ayudadas por una agitación lenta, este es el objetivo de la floculación [16].

En la eficiencia de la coagulación influyen diversos factores entre los cuales están el pH, otras características fisicoquímicas del agua, así como una adecuada agitación para conseguir una buena dispersión del coagulante.

La floculación tiene lugar al someter a los flóculos generados en la coagulación a una agitación más lenta para que estos adquieran un mayor volumen y un mayor peso, por lo cual estos flóculos se podrán sedimentar con mayor facilidad. Este paso se puede mejorar





con el uso de coadyuvantes, conocidos como polielectrolitos, estas pueden ser macromoléculas de polímeros orgánicos [16].

I.5.3 PROCESOS FOTOQUÍMICOS

Los procesos fotoquímicos son los más simples para obtener un radical libre por descomposición de una molécula utilizando irradiación con luz de una determinada longitud de onda, el número de radicales libres producidos en un tiempo determinado depende de la intensidad de luz absorbida. El término fotoquímico se le denomina a aquellos procesos en donde se utiliza luz visible o luz ultravioleta, a estas longitudes de onda la radiación lleva a la molécula de un estado fundamental a un estado excitado. Cuando la luz se irradia, esta puede ser transmitida, dispersada, refractada o absorbida [18].

I.5.3.1 PRIMERA LEY DE LA FOTOQUÍMICA

Esta ley dice que sólo la luz absorbida por el sistema produce el efecto necesario para que se lleve a cabo la reacción fotoquímica. Si un haz luminoso de intensidad I_0 y una longitud de onda λ , pasa a través de una muestra, se sabe que la luz transmitida I_1 está dada por la ley de Beer [18]:

$$I_1 = I_0 e^{(-\alpha c l)} \quad (1)$$

Donde k es el coeficiente de extinción neperiano molar, c es la concentración de la especie absorbente y l es la longitud que recorre el haz a través de una muestra.

Para que una reacción fotoquímica se lleve a cabo debe de haber una interacción entre la radiación y el reactivo. Según la teoría cuántica de la energía, está cuantizada; esto es que se pueden considerar unidades de energía conocidas como cuantos. La energía de un cuanto E está dada por:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (8)$$

Donde: h es la constante de Planck; ν es la frecuencia de la radiación; c es la velocidad de la luz, y λ es la longitud de onda [18].





I.5.3.2 SEGUNDA LEY DE LA FOTOQUÍMICA

Esta segunda ley de la fotoquímica está dada por la ley de Stark-Einstein, la cual dice que “cada molécula que interviene en una reacción fotoquímica absorbe un cuanto de luz”, en otras palabras, una reacción fotoquímica es un proceso monocuántico; por lo que el rendimiento cuántico está dado por [18]:

$$\phi = \frac{\text{No. de moles de reactivo destruidos o de producto formado por unidad de tiempo}}{\text{No. de cuantos absorbidos por unidad de tiempo}} \quad (9)$$

Cada molécula es capaz de absorber un cuanto de energía y producir una molécula excitada. Si cada una de las moléculas excitadas da lugar a una molécula de producto se dice que el rendimiento cuántico es igual a la unidad. Cuando una molécula excitada da lugar, aparte de un cambio químico, a otros procesos que no impliquen la ruptura de un enlace, el rendimiento cuántico será inferior a la unidad. En otro tipo de reacciones, si el proceso primario de absorción de la radiación forma radicales libres, esto puede iniciar una reacción en cadena en la que se producen un mayor número de moléculas de producto por cada cuanto de luz absorbida, en este caso el rendimiento cuántico será mayor a la unidad. Por lo tanto, se debe resaltar que la ley de Stark-Einstein solo se aplica a procesos primarios en el que un cuanto de luz absorbida produce una molécula excitada [18].

I.5.3.3 PROCESOS A PARTIR DE MOLÉCULAS EXCITADAS

Un proceso fotoquímico primario es una reacción donde intervienen una sola molécula y un fotón, es decir, monomolecular. La transición al estado excitado se produce de acuerdo con el principio de Franck-Condon [18].

Este principio se relaciona con la importancia relativa de las subbandas vibracionales de una transición electrónica, por lo tanto, con la forma de la banda. Mediante este principio se analiza cómo se distribuye la intensidad total entre las subbandas vibracionales de una transición electrónica. Las moléculas ricas en energía se denominan excitadas, esto es, que son activas electrónicamente, vibracionalmente o rotacionalmente.

Las especies excitadas experimentan dentro de un tiempo de vida media: disociación, desactivación o reacción química mediante colisiones con otras moléculas; o cambios internos de energía.

El destino de una molécula excitada depende de la forma y posición de su curva de energía potencial del estado excitado con respecto a la curva del estado fundamental. En la Figura 9 se muestran cuatro transiciones; a) se observa que tanto la curva de energía potencial en el



estado estable y la del estado excitado son similares en forma y posición, esto lleva a un estado excitado estable; b) el estado excitado tiene una distancia internuclear mayor que la del estado fundamental y esto produce la disociación, esto ocurre cuando la energía absorbida excede la energía de disociación del enlace de la molécula excitada; c) se observa que la curva del estado excitado es inestable y, por lo tanto, cualquier transición del estado fundamental dará lugar a la disociación; d) la curva del estado excitado inestable corta la curva del estado excitado estable, con esto durante la excitación la molécula podrá cambiar del estado estable al inestable y posteriormente disociarse, aunque la energía absorbida sea menor que la energía de disociación del enlace en el estado estable; a esto se le conoce como predisiociación [18].

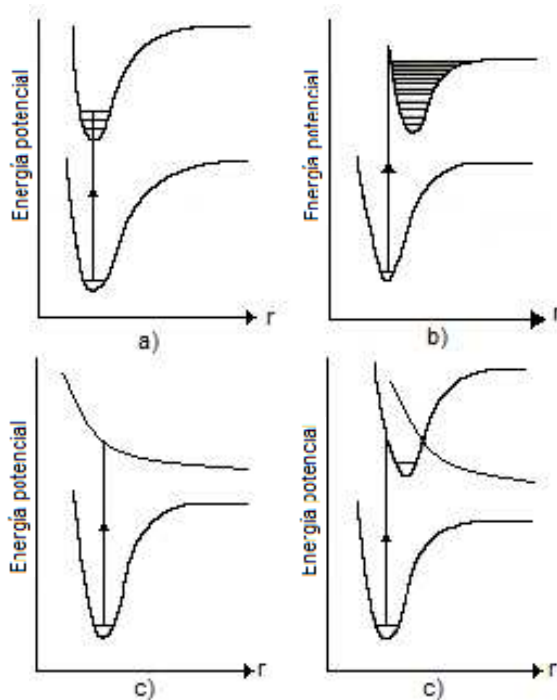
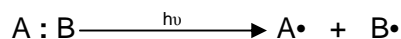


Figura 10.- Procesos fotoquímicos primarios [18].

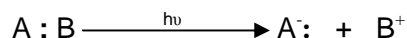
I.5.3.4 DISOCIACIÓN

La disociación de una molécula rica en energía lleva a la formación de dos o más átomos o radicales libres, y en algunos casos una molécula. Para la molécula diatómica, la ruptura homolítica del enlace produce dos monoradicales.





Mientras que la ruptura heterolítica da lugar a iones.



Uno o varios fragmentos serán ricos en energía. Estas moléculas experimentarán reacciones con moléculas de reactivo o entre sí. El proceso de disociación se lleva a cabo casi inmediatamente después de la excitación de la molécula dentro del periodo de vibración del enlace, el cual es del orden de 10^{-14} s [18].

I.5.3.5 DESACTIVACIÓN Y REACCIÓN QUÍMICA

Cuando una molécula excitada choca con una en estado fundamental debido al movimiento térmico del sistema, esta pierde parte de su energía. Como resultado de esta colisión la molécula caliente se degrada a un estado menor de energía o interviene en una reacción térmica normal [18].

La mayoría de los catalizadores no mantienen su misma actividad por periodos indefinidos, por lo que experimentan la desactivación, esto consiste en que la actividad catalítica disminuye conforme transcurre el tiempo. Esta desactivación puede ocurrir por 1) *envejecimiento*, que se puede deber a un cambio en la estructura de la superficie; 2) *envenenamiento*, lo cual se le puede atribuir a la formación de depósitos en el sitio activo; 3) *contaminación*, por formación de depósitos sobre toda la superficie [19].

Cambios internos de energía.

Si durante la vida de la molécula excitada no se disocia ni sufre colisión, puede volver a su estado más bajo de energía reemitiéndola. Si se emiten los mismos cuantos de energía que se absorbieron, este será el único proceso que ocurra, y se dice que la luz emitida es una *radiación de resonancia* [18].

Una molécula en el estado excitado puede experimentar cambios internos de energía, y mediante procesos sin radiación esta disminuye por etapas hasta el estado vibracional más bajo. Al proceso de emisión de la radiación desde ésta etapa hasta cualquier estado vibracional se le denomina fluorescencia.

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de la radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones.





Normalmente, el tiempo de vida media de una especie excitada es breve porque hay diversas formas en las cuales un átomo o una molécula excitada liberan su exceso de energía y se relajan a su estado fundamental. Dos de los mecanismos más importantes son la relajación (desactivación) no radiante y la relajación fluorescente. La fluorescencia se observa en los gases a bajas presiones cuando la vida media del estado excitado es mayor que el tiempo entre colisiones.

Para que la fluorescencia pueda observarse en una disolución, la molécula excitada debe de ser resistente a la desactivación por colisión. Se sabe que la intensidad de la radiación de fluorescencia depende de la concentración de la disolución y de la naturaleza del disolvente [18].

I.5.3.6 REACCIONES FOTSENSIBILIZADAS

Las moléculas que no absorben energía en un intervalo adecuado de longitud de onda pueden disociarse en presencia de otro átomo o molécula que absorben la radiación. A este proceso se le conoce como fotosensibilización. Lo que hace el sensibilizador es absorber la energía luminosa y transferírsela al reactivo por colisión.

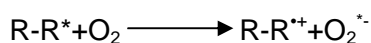
Los metales en estado vapor son fotosensibilizadores muy comunes. Deben tener una alta presión de vapor a temperaturas bajas y tener una energía de excitación del adecuado orden de magnitud [18].

I.5.3.7 FOTOLISIS DIRECTA

Se puede irradiar un sistema con luz, sin utilizar reactivos y ser eficiente. Por ejemplo, un fotón con longitud de onda de 254 nm equivalente a 4.89 eV, esta energía es suficiente para ocasionar rupturas homolíticas y heterolíticas en una molécula. Una irradiación directa conduce a una molécula del estado fundamental al estado excitado, estos estados excitados pueden sufrir homólisis, heterólisis o fotoionización. La ruptura homolítica produce los siguientes radicales.



A la vez estos radicales comienzan reacciones en cadena y se obtienen productos de menor peso molecular. En presencia de oxígeno una posible reacción es la generación del radical superóxido.





La fotólisis directa se puede utilizar cuando los compuestos no reaccionan o lo hacen muy lentamente con $\cdot\text{OH}$, como los compuestos halogenados [18].

I.5.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S)

Los procesos de oxidación avanzada están basados en procesos fisicoquímicos los cuales pueden producir grandes cambios en la estructura química de los contaminantes. Aunque utilizando sistemas de reacción diferentes, se caracterizan por producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los radicales $\cdot\text{OH}$ son altamente reactivos, atacan a la mayor parte de moléculas orgánicas con constantes de velocidad del orden de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

También se caracterizan por su poca selectividad el cual es un atributo útil para un oxidante utilizado en el tratamiento de aguas residuales. La versatilidad de los POA's se ve favorecida por el hecho de que ofrecen diferentes formas de producir radicales $\cdot\text{OH}$ como se muestra en la Figura 10.

Tabla 7.- Métodos para producir radicales $\cdot\text{OH}$ [20].

| | |
|--|-----------------|
| $-\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | (Fenton) |
| $-\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ | (tipo-Fenton) |
| $-\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ | (Foto-Fenton) |
| $-\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Oxalato | |
| $-\text{Mn}^{2+}/\text{ácido oxálico}/\text{O}_3$ | |
| $-\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$ | (Fotocatalisis) |
| $-\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | |
| $-\text{O}_3/\text{UV}$ | |
| $-\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | |

Otro aspecto de la aplicación de los POA's es la referida a la carga de contaminante que normalmente es expresada por la DQO. Solo residuos con contenido de DQO relativamente pequeño ($\leq 5 \text{ g/l}$) pueden ser adecuadamente tratados por medio de estas técnicas, ya que a un mayor contenido en la DQO requerirá el consumo de cantidades muy grandes de reactivos caros como el H_2O_2 . Residuos con contenido de contaminante de mayor masa es mejor tratarlos por medio de oxidación húmeda o incineración como se muestra en la Figura 11 [20].

La oxidación húmeda hace uso de O_2 o aire para lograr la oxidación de contaminantes a altas temperaturas ($130 \text{ }^\circ\text{C}$ - $300 \text{ }^\circ\text{C}$) y altas presiones (0.5 MPa - 20 MPa). Dado que la oxidación es un proceso exotérmico, el equilibrio térmico muestra que los residuos con contenido de DQO aproximadamente mayor a 20 g/l , es objeto de una oxidación húmeda autotérmica, el consumo de combustible se debe de tomar en cuenta para alcanzar



temperaturas de combustión más reducidas para las aguas residuales. Para estos residuos, la evaluación de los costos de combustible dará los criterios de selección para la aplicación de un POA o de la oxidación húmeda.

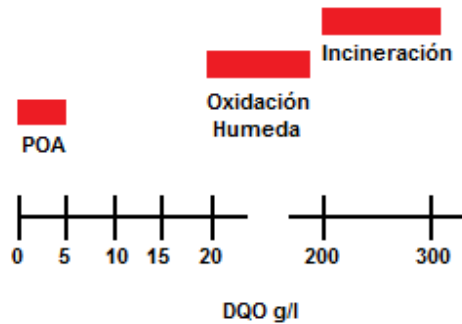


Figura 11.- Adecuación de las tecnologías de tratamiento de agua de acuerdo al contenido de DQO [20].

Una parte importante de los procesos fotoquímicos es el catalizador, este debe caracterizarse por: 1) su elevada actividad; 2) resistencia a la desactivación y una buena estabilidad a temperaturas elevadas; 3) selectividad. Es conveniente que el catalizador se pueda utilizar no solo en la región del UV sino también en la región visible, para ello existen diferentes materiales semiconductores como los óxidos (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , etc.) y sulfuros (CdS , ZnS , etc.), sin embargo los mejores resultados se han obtenido con el TiO_2 ; no obstante debido a que su energía de *band-gap* es muy grande (aproximadamente de 3.2 eV) el TiO_2 es inactivo en el intervalo de luz visible [4].

Ventajas de los POA's:

- Además de cambiar de fase al contaminante, la transforma químicamente;
- Generalmente se obtiene la destrucción completa del contaminante. Las técnicas convencionales no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica;
- Usualmente no generan lodos;
- Se pueden tratar contaminantes a muy baja concentración;
- Se forman subproductos a muy baja concentración en ocasiones no existen subproductos;
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada;
- Consumen menos energía que otros métodos.

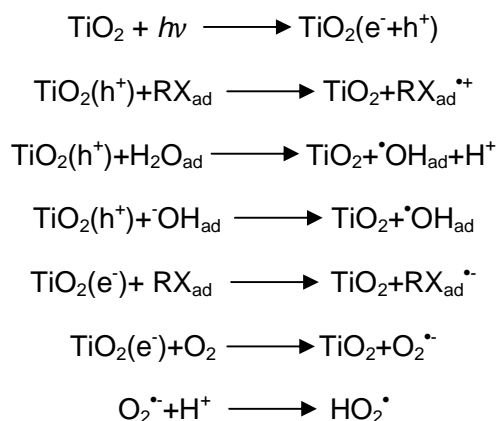
Para que ocurran cambios fotoquímicos en una molécula se debe de irradiar el sistema con luz en el intervalo UV-vis. Este intervalo comprende longitudes de onda de 400 nm a 800 nm. La luz solar puede utilizarse pero esta solo contiene de un 3% a un 5% de luz visible [20].



Como se observa los procesos de oxidación avanzada muestran ventajas en comparación con los procesos clásicos de oxidación, a continuación se mencionan las características de algunos POA's.

I.5.4.1 FOTOCATÁLISIS

Para el caso de la oxidación fotocatalítica heterogénea a través de TiO_2 , cuando este semiconductor es suspendido en agua e irradiado con luz UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$), se generan los radicales $\cdot\text{OH}$ por la formación de pares electrón-hueco, generándose donantes y aceptores de electrones como se muestra en el siguiente mecanismo. Los radicales $\cdot\text{OH}$ son altamente tóxicos para los microorganismos y muy reactivos en la oxidación de materia orgánica [21].



Lamentablemente, una parte significativa de pares electrón-hueco se recombinan reduciendo así el rendimiento cuántico.

En los procesos homogéneos, el uso de la luz UV puede conducir a la degradación de materia orgánica de dos maneras: 1) foto-degradación directa o fotólisis; 2) foto-oxidación, donde se genera el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que posteriormente ataca a los contaminantes orgánicos [22].

En la Figura 12 se muestra el proceso de absorción en un semiconductor de un fotón de energía igual o mayor que el ancho del espacio entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), un electro puede ser promovido desde la BV hasta la BC, con lo que genera una vacante de electrones "hueco" (h^+). A la energía necesaria para que un electro pase de la BV a la BC se le llama energía de *band-gap* (E_g). Tanto el electro como el hueco pueden migrar a la superficie del catalizador en las que participa en reacciones redox con diferentes especies absorbidas, los huecos pueden reaccionar con el agua en la superficie para formar los radicales $\cdot\text{OH}$, mientras que los electrones pueden generar radicales superóxido durante la reacción con el oxígeno [22].



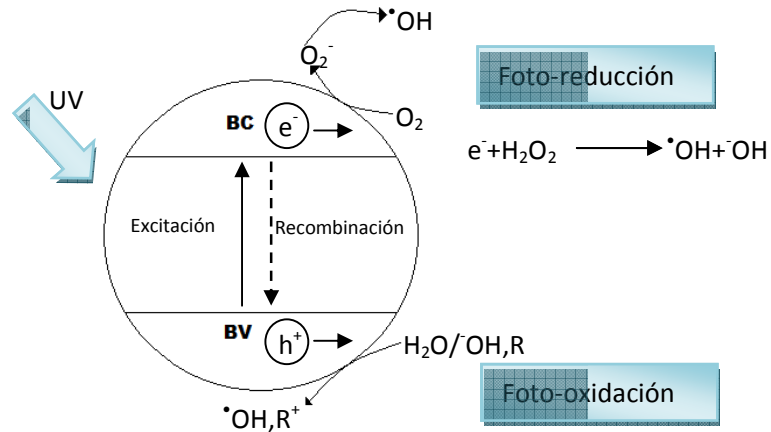
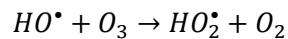
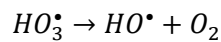
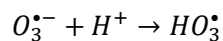
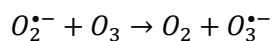
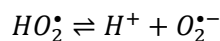
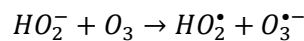
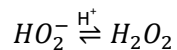
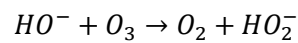


Figura 12.- Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de semiconductor [22].

1.5.4.2 SISTEMAS CON OZONO (O_3)

Se ha demostrado que la descomposición del ozono (O_3) en soluciones acuosas se desarrolla a través de la formación de radicales $\bullet OH$, estos iones tienen la función de iniciadores en estas reacciones.

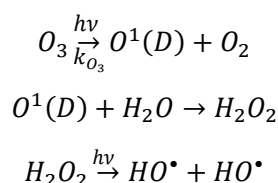


La adición de peróxido de hidrogeno a la solución acuosa con ozono aumenta la descomposición de este y ayuda a la formación de radicales $\bullet OH$, de la misma forma el pH básico favorece este proceso ya que a estas condiciones también existe un aumento en la formación del radical hidroxilo [20].



I.5.4.2.1 UV/O₃

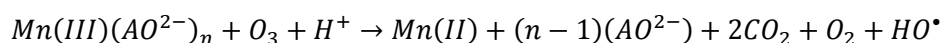
El proceso de oxidación con ozono y luz UV es un método efectivo para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos y refractarios presentes en los efluentes. Por lo regular los sistemas con ozono se irradian con luz ultravioleta de 254 nm, el coeficiente de extinción del O₃ a esta longitud de onda es de 3600 M⁻¹cm⁻¹ el cual es mucho más grande que el del H₂O₂. En este proceso la producción de radicales hidroxilo es muy compleja ya que estos radicales se forman a través de caminos diferentes. Las reacciones que producen estas especies son las siguientes [20]:



A estas condiciones este sistema presenta un comportamiento químico de los sistemas O₃/H₂O₂ y H₂O₂/UV, con este proceso los compuestos que son complicados de degradar, por ejemplo los aromáticos, presentan menor resistencia [20].

I.5.4.2.2 Mn²⁺/ÁCIDO OXÁLICO/O₃

Se ha demostrado que el sistema de Mn²⁺/ácido oxálico/O₃ forma una gran cantidad de radicales •OH si este proceso se lleva a cabo a pH>4 en el que se forman Mn(III)-dioxalato y Mn(III)-trioxalato.

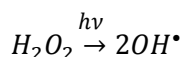


A estas condiciones el proceso de oxidación procede a través de la formación de radicales •OH como resultado de la reacción entre los complejos de manganeso y ozono. Se ha demostrado que este sistema es eficiente para la eliminación de contaminantes refractarios como la piridina [20].

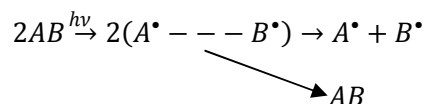
I.5.4.3 FOTÓLISIS DEL H₂O₂

Este proceso se realiza mediante la irradiación de una solución que contiene peróxido de hidrógeno con luz UV que cuente con una longitud de onda menor de 280 nm, esto provoca una ruptura homolítica del H₂O₂ [20].

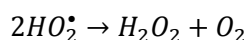
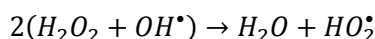




En una solución acuosa el agua provoca una reducción del rendimiento cuántico a la mitad:



Si el H_2O_2 es atacado por el radical hidroxilo este produce agua y oxígeno:

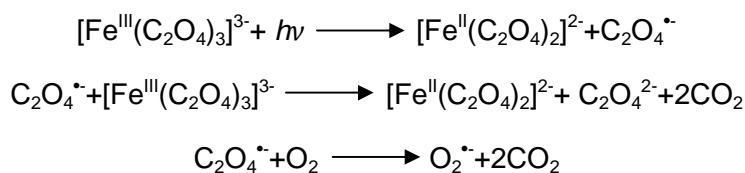


Por lo que el rendimiento global se convierte en uno.

El mayor inconveniente de este proceso es que el coeficiente de extinción del H_2O_2 es muy pequeño ($18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 254 nm), por lo tanto se aprovecha sólo una pequeña fracción de la luz incidente. La fotólisis del H_2O_2 en medio acuoso se beneficia a condiciones alcalinas, esto se puede deber a que el coeficiente de extinción molar de los aniones HO_2^- ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 254 nm) es mayor que el del H_2O_2 [20].

I.5.4.4 UV/Fe³⁺-OXALATO/H₂O₂

Una mejora en los procesos donde se utiliza Fe y luz es el UV-vis/ferrioxalato en presencia de H_2O_2 , que ha demostrado ser en ocasiones más eficiente que el proceso Foto-Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos [20].



El ferroxilato es el ejemplo más antiguo y mejor conocido para obtener los complejos Fe^{3+} , la irradiación de éste compuesto en solución ácida genera CO_2 y iones de hierro (II) o complejos con oxalato, que en combinación con H_2O_2 proporciona una fuente continua de reactivo Fenton. A. Safarzadeh y col. (1997) [23] informa que la energía necesaria para tratar el mismo volumen de agua residual q contiene tolueno, xileno y MEK es aproximadamente el 20% de la energía requerida por el proceso Foto-Fenton. La alta eficiencia de este proceso, en comparación con otros se le atribuye al hecho de que:

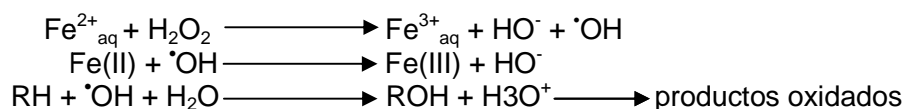




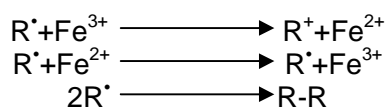
- El ferroxilato absorbe sobre una amplia longitud de onda (200 nm-400 nm), por lo que utiliza más eficientemente la radiación UV;
- El rendimiento cuántico de formación de Fe^{2+} en el intervalo de radiación es 1-1.2 mientras que en el proceso Foto-Fenton disminuye de 0.14 a 313 nm y de 0.017 a 360 nm.

1.5.4.5 PROCESO FENTON

Los ensayos de Fenton (1894) [24] de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de H_2O_2 y sales ferrosas eran capaces de oxidar el ácido tartárico, maleico y otros compuestos orgánicos. Posteriormente Haber y Weiss (1934) [25] sugirieron que se formaban iones $\cdot\text{OH}$.



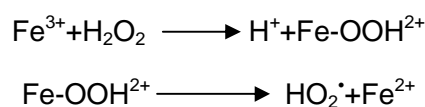
Los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales, que a su vez pueden ser oxidados por Fe^{3+} , reducidos por Fe^{2+} o dimerizados.

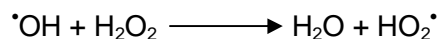
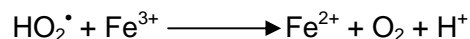
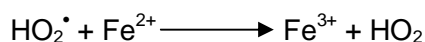


El renovado interés de los investigadores por este sistema clásico, descubierto por Fenton, es hoy subrayado por un número significativo de trabajos dedicados a su aplicación en tratamientos de aguas residuales, donde se ha demostrado que el reactivo Fenton es capaz de destruir compuestos tóxicos como fenoles, herbicidas entre otros.

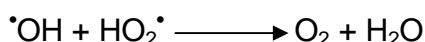
Este sistema oxidativo es atractivo para tratamiento de aguas residuales debido al hecho de que el hierro es muy abundante y no tóxico mientras que el peróxido de hidrógeno es un compuesto de fácil manejo y ambientalmente seguro. Hay que tomar en cuenta que el comportamiento del sistema no puede ser explicado sobre la base de una reacción única. Como se ha señalado en muchos estudios recientes, la adopción de un valor adecuado de pH puede resultar en la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (tipo-Fenton). En estas condiciones, el hierro puede ser considerado como un verdadero catalizador [20].

A $\text{pH} < 3$, la reacción es automática, ya que el Fe(III) descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena.

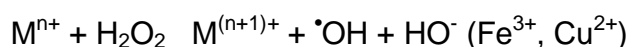




Este proceso es potencialmente útil para la destrucción de contaminantes, porque es muy efectivo para la generación de radicales hidroxilo, pero un exceso de iones Fe^{2+} , puede inhibir la reacción al igual que una gran cantidad de H_2O_2 o el radical perhidroxilo [26].



Actualmente se piensa que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) como FeO^{3+} , son en realidad los agentes activos del proceso [27, 28]. La constante de velocidad para la reacción del ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o en minutos en el caso de que el peróxido de hidrógeno se encuentre en exceso. Por lo que se cree que la destrucción de residuos por el reactivo Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- H_2O_2 , y que el reactivo Fenton con exceso de H_2O_2 , es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por este motivo, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) o el Cu(II) y a estas reacciones se les conoce como tipo Fenton:

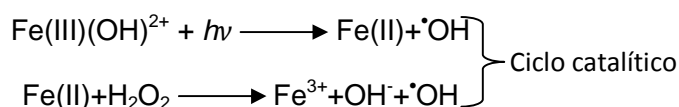


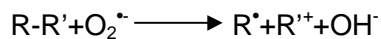
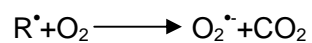
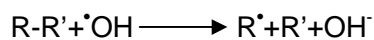
1.5.4.6 PROCESO FOTO-FENTON

Este proceso se basa en irradiar con luz UV-vis compuestos de Fe(II) y/o Fe(III), en presencia de H_2O_2 a condiciones ácidas. Las reacciones que tienen lugar originan, entre otros, la producción de radicales hidroxilo, que oxidan la materia orgánica generando nuevos radicales. Estos nuevos radicales (orgánicos, hidroxilo, superóxido, etc.) mediante un mecanismo en cadena de degradación oxidativa, descomponen la materia orgánica dando lugar a la formación de CO_2 y agua [20].

Sin embargo, en ocasiones el proceso de mineralización no es completo, ya que depende de los compuestos presentes en el agua. Esto ocurre por ejemplo, en el caso de aguas residuales urbanas, donde se puede llegar a eliminar más del 90% en relación al carbón orgánico total (COT).

Algunas de las reacciones que tienen lugar en este proceso son [20]:





Los compuestos de hierro se agregan como $FeSO_4$, $Fe(ClO_4)_3$, $FeCl_3$ y complejos de $Fe(III)$, tales como el ferroxilato ($Fe(C_2O_4)_3^{3-}$) y otros carboxilatos de hierro. La utilización de ferroxilato conlleva un significativo ahorro de energía.

La utilización de este proceso se hace más frecuentemente para tratamiento de aguas residuales, suelos y lixiviados. Con este proceso se pueden tratar con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles, policlorados, herbicidas y plaguicidas [5].





I.6 ANTECEDENTES

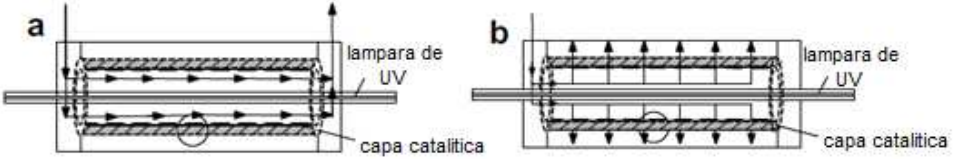
Se han encontrado trabajos relacionados con este, sin embargo ninguno en el que se utilicen las condiciones que se proponen; ya que las membranas reportadas en los trabajos que anteceden a este son en su gran mayoría poliméricas comerciales y por lo regular utilizan el proceso fotocatalítico en donde usan TiO_2 como catalizador. En este trabajo se propone emplear el proceso Foto-Fenton, utilizando para ello cloruro férrico (FeCl_3) en solución como catalizador, peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como material oxidante, una lámpara UV de 8 watts y una membrana con forma cilíndrica elaborada de zeolita natural mexicana (ZNM) mas una arcilla formada de caolinita y anortita en mayor proporción la cual le aporta mayor resistencia al material. En la Tabla 8 se muestran algunos de los trabajos reportados donde utilizan un RFM combinado con algún proceso de oxidación avanzada.

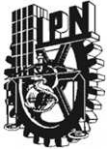
Tabla 8.- Trabajos reportados donde utilizan algún tipo de PMR.

| Autor y año | Observaciones |
|-----------------------------------|---|
| R. Molinari, y col., (2000) [29] | En este trabajo utilizaron una membrana plana comercial polimérica y un catalizador de TiO_2 en suspensión y soportado en la membrana. Utilizaron 4-nitrofenol como contaminante modelo, obtuvieron mejores resultados con el catalizador en suspensión ya que la degradación fue casi completa mientras que con el catalizador soportado solo obtuvieron un 50% de degradación. |
| T. Tsuru, y col., (2001) [30] | Realizaron un sistema donde llevan a cabo una reacción fotocatalítica utilizando TiO_2 y la filtración al mismo tiempo. Encontraron que en el permeado la concentración de reactivo disminuye 5 ppm y que existe un ensuciamiento en la membrana por efecto de los compuestos formados de la reacción, esto hace que el flujo de permeado disminuya. |
| M. A. Artale, y col., (2001) [31] | Utilizaron una membrana polimérica de ultrafiltración a la cual se le colocó una capa de TiO_2 por el método de inversión de fase. Para evaluar la actividad fotocatalítica se utilizó 4-nitrofenol como molécula modelo. |
| R. Molinari, y col., (2002) [9] | Utilizaron diferentes sistemas de reacción para observar la eficiencia de cada uno de estos, donde la fuente de radiación se ubicó en el módulo de membrana con el catalizador soportado en ella y con el catalizador en suspensión, posteriormente colocaron la lámpara en un tanque de recirculación con el catalizador en suspensión. Concluyeron que para aplicaciones industriales el sistema donde la radiación se lleva a cabo en un tanque separado de la membrana resulta más eficiente ya que permite un mejor análisis para cada una de las secciones. |
| R. Molinari, y col., (2004) [32] | Usaron una membrana polimérica comercial; la cual utilizaron en dos sistemas, 1) con el catalizador de TiO_2 soportado en la membrana y 2) con el catalizador en suspensión; esto se realizó para la degradación de dos colorantes. En este caso obtuvieron mejores resultados con el catalizador en suspensión. |



Continuación

| | |
|---|---|
| F. Bosc, y col., (2005) [33] | En este trabajo utilizaron una membrana cerámica en donde esta se recubrió con una capa de anatasa la cual hace la función de catalizador. Emplearon un colorante orgánico como reactivo modelo y observaron que los coloides y las moléculas de mayor tamaño no pasaban por la membrana, mientras que las moléculas que lograban pasar a través de ésta fueron degradadas por una fuente de radiación. |
| I.R. Bellobono, y col., (2005) [34] | Llevaron a cabo la degradación de seis diferentes herbicidas utilizando un módulo de membrana comercial la cual tiene como catalizador TiO_2 soportado en la membrana y usan como agente oxidante el ozono. |
| I.R. Bellobono, y col., (2005) [35] | En este trabajo manejaron una serie de módulos de membrana de microfiltración, carbón activado ósmosis inversa y una membrana fotocatalítica para quitarle los posibles contaminantes orgánicos y la dureza al agua proveniente de una red hidráulica. Obtuvieron una disminución considerable en la medición del carbón orgánico total (COT) del agua después del tratamiento. |
| S. Mozia, y col., (2005) [36] | Usaron un sistema de destilación por contacto directo con una membrana polimérica para la degradación de un colorante, utilizaron TiO_2 como catalizador y una lámpara UV de mercurio. Este sistema resulto más eficiente que los sistemas con membranas presurizadas ya que estas presentan incrustaciones y esto afecta el permeado. |
| Wen-Yu Wanga, y col., (2008) [37] | <p>Para este trabajo emplearon una membrana cerámica con forma cilíndrica la cual cuenta con una capa catalítica de TiO_2. Además se valieron de dos sistemas para observar la eficiencia del reactor: a) sistema con flujo cruzado en el cual el caudal solo pasa una sola vez por el reactor y b) el sistema "cerrado" en donde se forzó a que el flujo pasara a través de la membrana lo cual se logra obstaculizando un extremo del cilindro. Los resultados fueron más favorables utilizando el sistema "cerrado" ya que el tiempo de residencia del primer sistema resulta muy pequeño.</p>  |
| J. Domenzain-González, (2009), [38] | Se realizó el análisis de la influencia de la zeolita en polvo en la reacción Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5, se obtuvo una máxima actividad de la reacción a concentraciones bajas de zeolita en comparación del proceso sin zeolita y a concentraciones más altas la reacción se lleva a cabo en un mayor tiempo, esto es porque la solución se hace más opaca y no se logra un buen contacto entre los reactivos y la luz. |
| Rahul A. Damodar, Sheng-Jie You, (2010), [39] | En este trabajo se utiliza una membrana plana polimérica para la degradación del colorante Reactivo Negro 5 (RB5) usando dos lámparas UV de mercurio y un catalizador de TiO_2 . Obtuvieron una alta eliminación de color y una eficiente degradación. |
| H. Jiang, y col., (2010) [40] | Utilizaron un módulo de membrana de ultrafiltración y un catalizador de TiO_2 para la degradación de un colorante. Realizaron en un recipiente la fotodegradación del colorante y posteriormente la etapa de ultrafiltración para separar los productos de la degradación. |

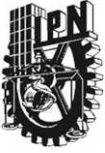


En base a lo anterior, se muestra que los métodos de tratamiento donde involucra un proceso de separación utilizan membranas en su mayoría poliméricas. Estos materiales presentan características bien definidas, por ejemplo: área superficial grande y tamaño de poro adecuado a las necesidades requeridas para utilizarlo como membrana de microfiltración o de ósmosis inversa.

Sin embargo, estos materiales tienen un alto precio en el mercado y al utilizarlos para métodos de tratamiento de efluentes elevarían el costo del proceso, porque estas membranas presentan un ensuciamiento después de un periodo de uso y deben tratarse a través de un ciclo de lavado para su reutilización o en todo caso ser sustituidas por unas nuevas.

En el presente trabajo se utilizó una zeolita natural ya que su costo de adquisición es más accesible comparado con las membranas comerciales, además se podrían obtener materiales con distintas dimensiones en función de las necesidades del proceso.





Capítulo II.-

Desarrollo experimental



Capítulo II.- Desarrollo experimental

II.5 MATERIALES Y MÉTODOS

El contaminante propuesto para realizar la reacción es el colorante Reactivo Negro 5 (RB5), se trabajó con este colorante ya que es uno de los más utilizados en la industria textil y por lo tanto de fácil acceso, su número CAS, color index, fórmula, peso molecular y la longitud de onda máxima de absorción son 17095-24-8, 20505, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, 991.82 g/mol y 597 nm [41], respectivamente. El colorante RB5 tiene un tamaño de partícula de 2.99 nm de largo y 0.857 nm de ancho [42] como se puede ver en la Figura 13. Este colorante se emplea para teñir artículos de algodón y presenta buena resistencia al lavado. Es un compuesto diazoico, por lo que es muy probable que se trate de un compuesto cancerígeno, aunque ningún estudio le ha dado esta característica.

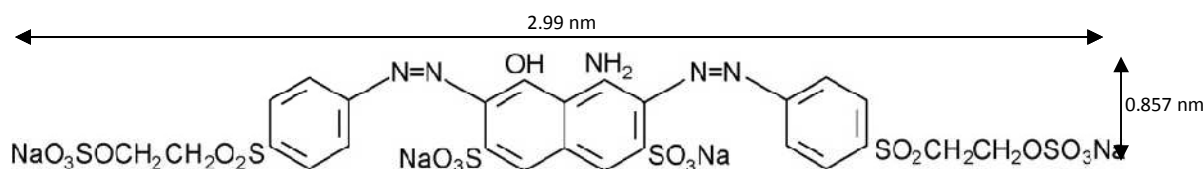


Figura 13.- Estructura del colorante Reactivo Negro 5 (RB5) [43].

II.5.1 MATERIALES UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DEL PMR

Para la elaboración del RFM se utilizó una zeolita natural proveniente de Etlá, Oaxaca la cual se llevó a un proceso de molienda en un molino de bolas por un periodo de 180 minutos. Inicialmente se le agregó a la ZNM un aglutinante y un dispersante (Metocel[®], Darvan C) [44] para la obtención de la pasta pero no se lograron reproducir los resultados obtenidos de la literatura, por lo tanto se cambió la composición inicial. Se usó una arcilla para que esta evite el agrietamiento de la membrana y ayude a que se obtenga una mayor resistencia. La relación de ZNM/arcilla fue de 4:1, puesto que se pretendió que la mezcla estuviera compuesta en su mayoría de zeolita, se utilizó ésta composición porque al disminuir la cantidad de arcilla la membrana sufría cuarteaduras al perder humedad. El método utilizado fue el de moldeo ya que no se contaba con el equipo necesario para realizarlo por extrusión, el moldeo se llevó a cabo por la técnica de alfarería por éste motivo es complicado reproducir las dimensiones de la membrana.

II.5.2 ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La técnica empleada para determinar la composición de los minerales expresada en porcentaje peso de óxidos metálicos se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 Atomic Absorption Spectrometer (Figura 14). Para realizar las pruebas se utiliza como combustible acetileno-aire, óxido nitroso-aire o acetileno-óxido nitroso dependiendo del elemento que se requiera analizar.

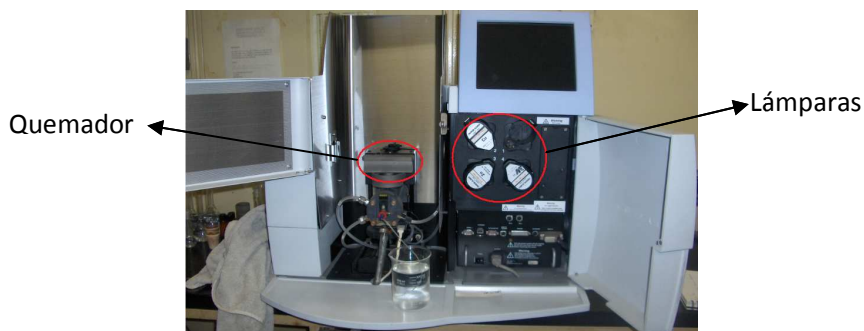


Figura 14.- Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer*.

II.5.3 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X

Se empleó un equipo modelo SIEMENS D500 para la obtención de los difractogramas de las fases presentes en los minerales, el cual está acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre y filtro de níquel. El equipo se operó a 35 kV y 25 mA con un incremento de 0.02° y una velocidad de escaneo de $2^\circ/\text{min}$ en un intervalo desde 5 hasta 75 en 2θ . La identificación de las fases se realizó por comparación de los picos de la Joint Committee Powder Diffraction Estándar (JCPDS).

Para poner las muestras en el porta-muestras del difractómetro de rayos X se les agregó alcohol isopropílico para hacer una pasta y con una espátula u otro material con forma plana se colocó en el porta-muestras, para posteriormente introducirlas al equipo.

II.5.4 ESPECTRÓMETRO UV-VIS

Para las pruebas de degradación del colorante RB5 se utilizó un espectrómetro de la marca Ocean Optics, Inc. modelo Jaz provisto de una lámpara de UV-vis Analytical Instruments Systems, Inc., este equipo se muestra en la Figura 15.

* Cortesía del Laboratorio de Análisis Metalúrgicos de la ESIQIE

El sistema consta del espectrofotómetro (3), de la lámpara UV-vis (1), de las cubetas de cuarzo para la toma de muestra (2), fibras ópticas (4) las cuales van de la lámpara al porta-muestras y de este al espectrofotómetro. El detector (3) se conecta por medio de un puerto USB (5) a un CPU para la recopilación de los datos. Los parámetros que se manejaron en el equipo fueron: un tiempo de integración de 3 milisegundos, 100 escaneos (scan to average) y para hacer la línea más tenue 40 (boxcar width), con estos parámetros se obtuvieron los mejores resultados ya que permite que el equipo tenga mayor sensibilidad, aunque sólo se logró medir en el intervalo de 10 -100 ppm como se muestra en la curva de calibración para el colorante.

Las muestras líquidas se introdujeron en la celda de cuarzo, para la curva de calibración, la cual se muestra en la Figura 15, se comenzó desde una concentración de colorante RB5 de 100 ppm hasta 10 ppm con buena señal de los espectros en el intervalo de 200 nm a 700 nm. Sin embargo, para las reacciones de degradación se tomaron muestras cada minuto y esto hizo que en las señales de los espectros, que se encuentran por debajo de 230 nm, se generara ruido y por lo tanto no se logró observar un buen espectro a esta longitud de onda o menores.

Por éste motivo no se logró realizar el análisis de las señales que se obtuvieron por debajo de 230 nm.



Figura 15.- Equipo de UV-vis.

II.5.5 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

El equipo utilizado para obtener las micrografías de la mezcla de ZNM + arcilla se presenta en la Figura 16, éste es un microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 3D FEG, el cual cuenta con doble haz y con la capacidad de obtener los espectros EDS con los cuales se puede saber de que está constituida la muestra a analizar. La muestra se colocó sobre una película adherente de carbón, la cual se coloca sobre un porta-muestras circular de 0.01 m de diámetro y posteriormente con aire comprimido se quita el exceso de muestra; el equipo se operó a bajo vacío y a 25 kV.

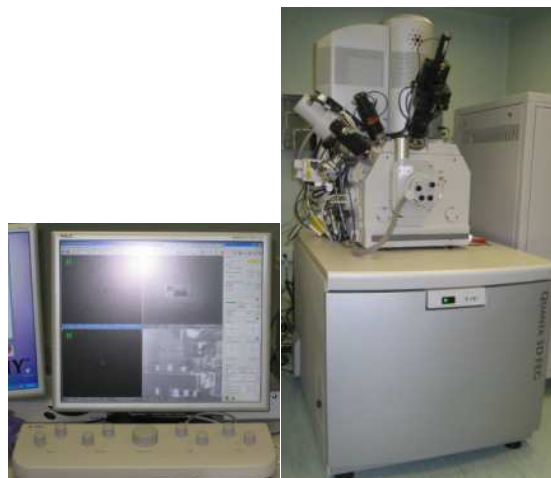


Figura 16.- Microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 3D FEG.†

II.5.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICA-MÉTODO BET

El análisis de área BET se realizó en un equipo MICROMERITICS ASAP 2405N, este utiliza nitrógeno en fase gas como adsorbato; el equipo opera a alto vacío y a una temperatura constante de $-176\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cual se logra utilizando nitrógeno líquido. Para la realización de éste método se emplearon aproximadamente entre 0.5368 g y 0.7328 g de muestra.

II.5.7 ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

El método para determinar la DQO se realizó por la técnica espectrofotométrica. La digestión se llevó a cabo en un reactor digital HACH modelo DRB200 (Figura 17b) el cual tiene programado los métodos de DQO y carbón orgánico total (COT), para la DQO se debe de llegar a una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mantenerse a estas condiciones por un periodo de 120 minutos, para el COT se llevan las muestras hasta una temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 120 minutos, para las dos técnicas se dejan enfriar las muestras a temperatura ambiente. El reactor HACH cuenta con dos rejillas de calentamiento independientes una de la otra, con esto es posible realizar las dos técnicas a la vez.

Para realizar la digestión en el reactor se utilizaron soluciones estándar de DQO para intervalos de 0-1500 ppm (número de identificación Cat. 21259-15). Estos estándares son las soluciones preparadas con dicromato de potasio como marca la norma, a cada estándar se le adicionan 2 ml de la solución problema.

† Cortesía del Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del CNMN del IPN

Para la medición de la DQO se utilizó un espectrofotómetro HACH modelo DR 2700 (Figura 17a) el cual cuenta con una pantalla táctil, y diversos métodos programados como son DQO, COT, determinación de cloro, aluminio, etc., además tiene la capacidad para almacenar hasta 200 datos y puede determinar la transmitancia, absorbancia o concentración. Cuenta con una lámpara de tungsteno, la cual permite medir en un intervalo de 400 nm a 900 nm con una resolución de 1 nm.



Figura 17.- a) Espectrofotómetro HACH, b) Reactor para DQO y COT HACH.

II.5.8 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL COLORANTE RB5

Como se puede observar en la Figura 18, el colorante RB5 presenta cuatro picos representativos identificados de la literatura: 597 nm, 392 nm, 312 nm y 254 nm en los cuales se encuentra la parte cromófora, el grupo azo, naftaleno y benceno respectivamente [41].

Se realizó la curva de calibración para el colorante RB5 en el espectrofotómetro de UV-vis como se muestra en la Figura 18. Se comenzó con una concentración inicial de 100 ppm hasta una concentración final de 10 ppm con intervalos de 10 ppm, las diluciones se realizaron con la relación $C_1V_1 = C_2V_2$ para un volumen de 10 ml y la solución inicial se hizo en 1000 ml con agua destilada. La curva de calibración se efectuó cinco veces para observar si existe una buena repetitividad, las gráficas experimentales de estas repeticiones se muestran en el Anexo 3. Además, tanto el catalizador (FeCl_3) como el colorante RB5 se pesaron en una balanza analítica Sartorius CC1200 la cual tiene un error de 0.1 mg, con lo que se asegura que prácticamente se tiene la misma cantidad de colorante y catalizador. Ejemplo:

Para una concentración requerida de 90 ppm en 10 ml

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{90 * 10}{100} = 9 \text{ ml} \quad (10)$$



Por lo que se necesitan 9 ml de solución de colorante a 100 ppm y 1ml de agua destilada para realizar la disolución en un volumen de 10 ml.

Donde:

C_2 concentración a la que se requiere llegar [ppm];

V_2 volumen en el que se requiere la concentración deseada [ml];

C_1 concentración inicial [ppm],

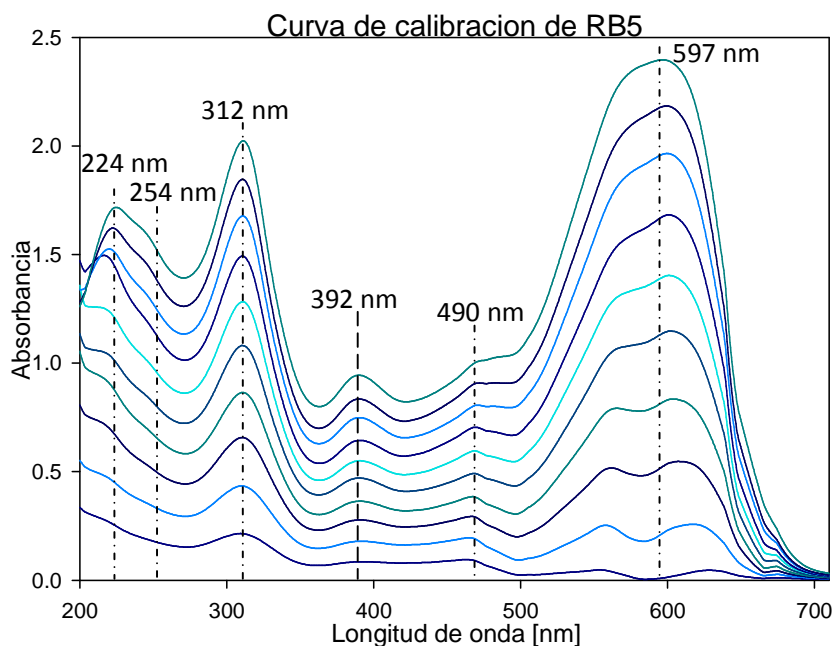


Figura 18.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración del RB5.

En la Figura 18 se muestran cinco picos los cuales se localizan en 597 nm, 490 nm, 392 nm, 312 nm y 224 nm. Sin embargo, de estas señales sólo están identificadas tres (597 nm, 392 nm y 312 nm) [43], además se puede observar que la señal en 254 nm que se reporta en la literatura aparece en la curva de calibración como un pequeño hombro de la banda más importante de 224 nm.

Para las reacciones de degradación del colorante RB5 se observa ruido en el espectro de UV-vis por debajo de los 230 nm, esto es debido a que las muestras se analizaron con un minuto de diferencia y es necesario calibrar el espectrofotómetro de UV-vis entre una y otra muestra, lo anterior se podría corroborar observando la Figura 65 del Anexo 3 donde se muestran los espectros de UV-vis del proceso de degradación para el colorante RB5 reportados de literatura [45]. En éste proceso tomaron las muestras en un intervalo de





tiempo mayor que le utilizada en este trabajo, por lo cual se conto con más tiempo entre una muestra y otra; y esto dio oportunidad de calibrar el equipo. También se puede deber a que en el intervalo de 190 nm a 230 nm el equipo no presenta mucha resolución; por lo tanto no se obtuvieron los datos necesarios para observar cómo cambia la concentración con respecto al tiempo en ésta zona.

Sin embargo, se optó por utilizar las señales en 312 nm, 392 nm y 597 nm; las cuales están identificadas y la señal del espectro no se distorsiona; Además, se realizó el análisis en la longitud de onda de 254 nm, aunque no se asegura que los resultados sean los indicados por el ruido que se genera cerca de esta zona.

En la Figura 19 se observa la linealidad que presenta cada banda identificada del colorante RB5 (254 nm, 312 nm, 392 nm y 597 nm) en la curva de calibración. Se puede ver la relación que se tiene entre la concentración y la absorbancia del colorante en el equipo de UV-vis, se aprecia que el intervalo donde ésta relación es lineal es el de 10 a 100 ppm.

La relación entre concentración y absorbancia debe ser lineal ya que solo de esta manera se ajusta a la ley de Beer. La mayor linealidad se obtuvo para la longitud de onda correspondiente a los 392 nm con una desviación de $R^2 = 0.999$ y la menor corresponde a la longitud de onda de 597 nm, la cual es la más representativa de éste colorante, con una desviación de $R^2 = 0.996$, como se puede observar en la Figura 19.

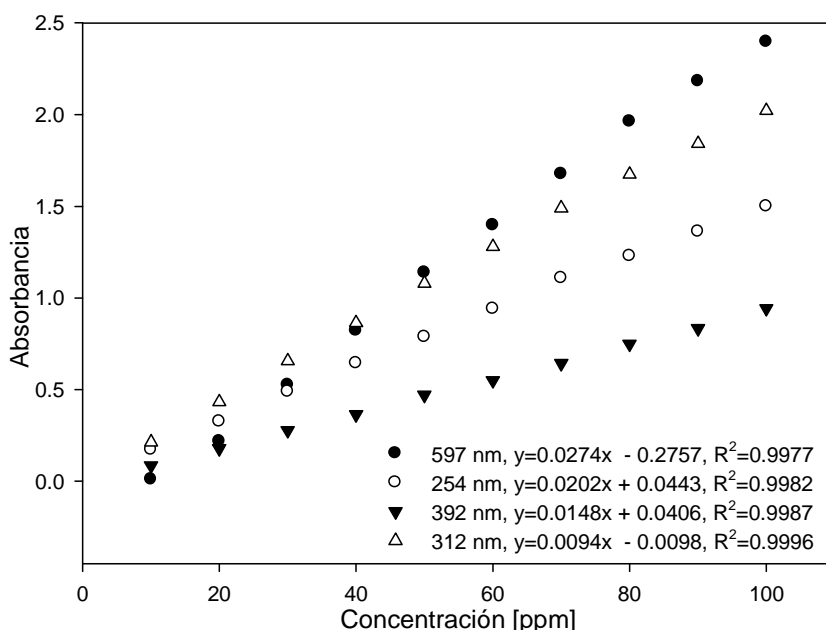


Figura 19.- Curvas de calibración del colorante RB5 para las longitudes de onda en 597 nm, 392 nm, 312 nm y 254 nm.



II.5.9 PROCESO FOTO-FENTON EN EL REACTOR BATCH DE VIDRIO

Para esta reacción se utilizaron concentraciones iniciales del colorante RB5 de 100 ppm, 80 ppm, 60 ppm y 40 ppm disueltas en agua destilada, para cada una de estas concentraciones iniciales de colorante se empleó 0.015 g/l de cloruro férrico, pH=3 y 3.5 y una concentración de H₂O₂ de 4 g/l y 3 g/l. Se emplearon estos valores de pH porque a estas condiciones la reacción Foto-Fenton tiene mejores resultados [27], éste parámetro se controló con ácido clorhídrico. El proceso de degradación se llevó a cabo en un reactor de batch anular de vidrio con un volumen de 800 ml utilizando una lámpara de UV de 8 watts protegida por un tubo de cuarzo, como se muestra en la Figura 20, ya que este material es muy utilizado en la fabricación de este tipo de reactores por que absorbe una cantidad muy pequeña de luz y tiene una buena respuesta a bajas longitudes de onda. Las reacciones se llevaron a cabo a temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C y 55 °C, para mantener constante esta variable se utilizó un baño con recirculación el cual tiene variaciones de ± 0.1 °C. La agitación se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción.

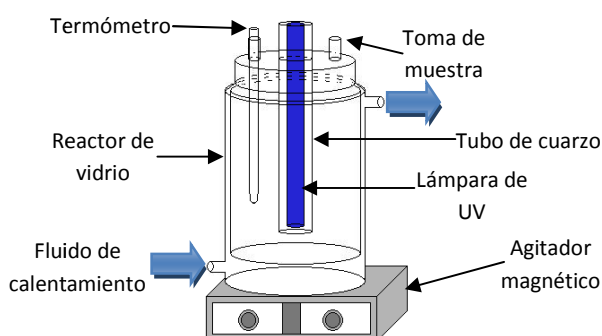


Figura 20.- Esquema de reacción para el reactor de vidrio.

II.5.10 PROCESO FOTO-FENTON UTILIZANDO EL RFM TIPO BATCH

Para la realización de este sistema se usó una membrana en forma cilíndrica elaborada de ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C, ésta se instaló dentro de un cilindro de acrílico. Éste cilindro funciona como protección en caso de que la membrana se fracture y además ayuda a recuperar el permeado. Se colocó una lámpara UV protegida con un tubo de cuarzo en el centro de la membrana cilíndrica, con lo que se tiene un RFM anular tipo batch; estos sistemas presentan una gran eficiencia ya que se aprovecha una buena parte de la luz emitida por la lámpara. Para la recirculación del fluido se utilizó una bomba de $\frac{1}{4}$ de HP, a la salida del reactor se ubicó una válvula que permite presurizar el sistema, después de esta válvula se instaló una toma de muestra y un venteo. Se colocó una segunda toma de

muestra en el espacio libre entre la protección de acrílico y el RFM, para obtener el permeado y a su vez drenar este, como se muestra en la Figura 21.

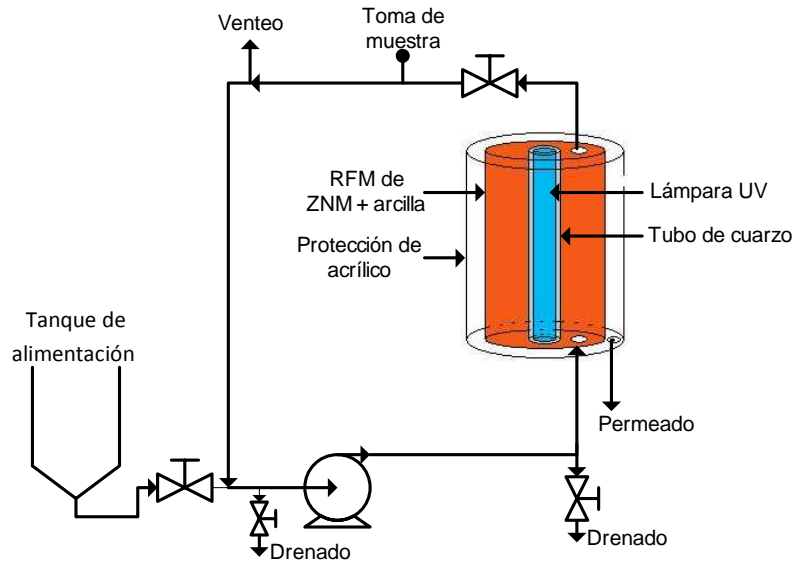
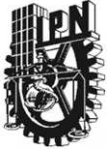


Figura 21.- Diagrama de reacción para el RFM.



Capítulo III.- Resultados y discusión





Capítulo III.- Resultados y discusión

III.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZNM

Para identificar el tipo de material con el que se está trabajando es necesario realizar diversas pruebas con las cuales se puede determinar los elementos que conforman la muestra, la morfología, la cristalinidad e inclusive el tamaño de poro en el caso de que la muestra sea un material poroso. Para ello es necesaria la aplicación de diversas técnicas que ayuden a determinar las propiedades antes mencionadas.

III.1.1 PROCESO DE MOLIENDA DE LA ZNM

La ZNM se llevó a un molino de bolas de 0.203 m de diámetro por 0.203 m de longitud con una distribución de bolas como se muestra en la Tabla 9, la molienda se llevó a cabo por lotes de 1000 g de muestra y se le dio un tiempo de 180 min por cada lote; este proceso se efectuó como se indica en la literatura [44] para obtener los mismos tamaños de partícula, aunque no se realizó la homogenización de los polvos como lo menciona éste trabajo citado ya que la mezcla se hizo en el momento de hacer las pastas, las cuales se utilizaron para obtener el reactor de membrana. Después del proceso de molienda los polvos se pasaron a través de una malla No. 80 con lo que se obtienen partículas menores de 177 μm .

Tabla 9.- Distribución de bolas del molino.

| Cantidad | Diámetro [cm] |
|----------|---------------|
| 4 | 4 |
| 8 | 3.5 |
| 7 | 3 |
| 16 | 2.5 |
| 18 | 2 |
| 27 | 1 |

En la Figura 22 se presentan las imágenes del molino utilizado para el proceso de molienda y los rodillos que hacen girar a éste, también se observan los polvos después de la molienda. Estos polvos se depositaron en bolsas para posteriormente mezclarlos con la arcilla y así hacer la mezcla con la que se formó la membrana.





III.1.2 OBTENCIÓN DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO DE MEMBRANA (RFM)

En un principio se utilizó la formulación propuesta por G. Zacahua (2011) [44], en ese trabajo el autor usa un dispersante (Darvan C) y un aglutinante (Metocel[®]) en combinación con la zeolita natural para preparar una mezcla, empleándose en la fabricación de las membranas por el método de extrusión.

Ya que para este trabajo se requería fabricar una membrana con mayores dimensiones (0.30 m de alto, 0.127 m de diámetro y 0.5 cm de espesor) que las reportadas de literatura [44], y no se contaba con el equipo necesario para realizarlo por extrusión, se decidió hacerlo por el método de moldeo. Se utilizaron los mismos materiales y en las mismas proporciones que las utilizadas por este autor, sin embargo no se obtuvieron los resultados esperados ya que la membrana sufrió de múltiples cuarteaduras al perder humedad a temperatura ambiente por lo que se decidió cambiar la composición de la mezcla.

Para ello se empleó un tipo de arcilla combinada con el aglutinante (Metocel[®]), con lo cual se buscaba darle a la zeolita mayor resistencia; sin embargo, los resultados no fueron los esperados ya que aun se presentaban cuarteaduras. Se observó que al descartar el Metocel[®] y el Darvan para dejar solo la arcilla en la formulación la membrana ya no sufrió fracturas.

Para realizar las pastas se utilizó una cantidad de agua de aproximadamente 250 ml para 600 g de polvos, esta medición no es exacta ya que al estar formando la pasta se le debe agregar algunos mililitros adicionales, ya que el tiempo que tarda en tomar la consistencia adecuada se pierde humedad y no adquiere las características idóneas para que esta sea moldeada.

Obtenida la membrana compuesta de ZNM + arcilla se dejó que perdiera humedad a temperatura ambiente, posteriormente se sometió a un proceso de sinterización aumentando la temperatura cada 70 °C con una velocidad de 4 °C/min. Con cada aumento de

temperatura se mantuvo a estas condiciones por un lapso de 15 minutos hasta llegar a 600 °C. Al alcanzar esta temperatura de sinterización se conservó a estas condiciones por 120 minutos y transcurrido este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente, en la Figura 23 se muestra la membrana obtenida en el presente trabajo.



Figura 23.- Membrana cilíndrica de ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C.

III.1.3 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA) REALIZADAS A LA MEMBRANA

La composición de los óxidos metálicos presentes en la molécula de la ZNM se obtuvieron por AA, los resultados se presentan en la Tabla 10, se observó que los materiales utilizados están compuestos en su mayoría por silicio (Si), aluminio (Al) y en menor proporción de otros metales como hierro (Fe). En base a trabajos anteriores se sabe que la contaminación de hierro por efecto de la molienda se considera despreciable (<0.08% peso) [44]. En la Tabla 10 se muestran, en las primeras cuatro columnas, los datos experimentales de este trabajo correspondientes a la arcilla, ZNM, mezcla de zeolita + arcilla sin sinterizar y sinterizada a 600 °C y, en la última columna se muestran los datos obtenidos de literatura [44].

Al comparar los resultados obtenidos por este autor y los presentados en éste trabajo se observa que existe una variación en la composición del mineral, esto se puede deber a que el material no es homogéneo. En el caso de la arcilla se observa que está formada en su gran mayoría de Si y Al como en el caso de la ZNM sin estar en la misma proporción, aunque presenta una gran cantidad de Fe y Ca en comparación con la zeolita. Para la mezcla de zeolita y arcilla se observa un aumento considerable en la cantidad de hierro,



calcio, magnesio, sodio y potasio, esto se debe a que la adición de la arcilla cambia la proporción de los componentes.

También se presenta la composición de la mezcla después del proceso de sinterización hasta 600 °C, con esto se observa una variación en las cantidades de los óxidos metálicos, sin embargo esto no modifica considerablemente la relación Si/Al, ayudando a identificar junto con la difracción de rayos X de que zeolita se trata.

Ya que para la zeolita el total de los componentes fue muy bajo se realizó la cuantificación de otros óxidos como el Zn y el Li, se muestra que estos están presentes en una cantidad muy pequeña por lo que no se llevó a cabo éste análisis para las otras muestras.

Tabla 10.- Resultados de las pruebas de absorción atómica

| Óxido | Arcilla | ZNM después de 180 min de molienda | Mezcla sin sinterizar | Mezcla sinterizada a 600 °C | ZNM después de 180 min de molienda [‡] |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| SiO ₂ | 57 | 64.65 | 64.5 | 64.7 | 65.60 |
| Al ₂ O ₃ | 16 | 13.66 | 13.8 | 14.8 | 11.45 |
| Fe ₂ O ₃ | 6.42 | 2.66 | 3.7 | 3.84 | 1.74 |
| CaO | 6.78 | 1.68 | 2.86 | 2.84 | 1.35 |
| MgO | 3.85 | 0.8 | 2 | 2 | 1.10 |
| Na ₂ O | 3.29 | 2.27 | 3.05 | 2.8 | 5.56 |
| K ₂ O | 1.9 | 3 | 2.46 | 2.41 | 2.44 |
| ZnO | No se realizó el análisis | 0.065 | No se realizó el análisis | No se realizó el análisis | ----- |
| Li ₂ O | No se realizó el análisis | 0.011 | No se realizó el análisis | No se realizó el análisis | ----- |
| Total | 95.24 | 88.796 | 92.37 | 93.39 | 89.24 |
| Relación Si/Al | 3.56 | 4.73 | 4.92 | 4.37 | 5.73 |

Los datos mostrados se presentan en % peso.

III.1.4 PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se realizó la caracterización de los polvos de ZNM y de la mezcla compuesta de ZNM + arcilla (esta última se llevó a un proceso de sinterización a diferentes temperaturas) por DRX para identificar las fases presentes en estos minerales. Para la identificación de estas fases se efectuó la comparación de los difractogramas obtenidos con los patrones de la Join

[‡] Datos obtenidos por G. Zacahua (2011) [44]



Comite Powder Diffraction Estándar (JCPDS), los patrones de cada compuesto son los siguientes: JCPDS 240319 (clinoptilolita), JCPDS 210131 (heulandita), JCPDS 022-0854 (erionita), JCPDS 060239 (mordenita), JCPDS 250618 (feldespato), JCPDS 331161 (cuarzo), JCPDS 020204 (caolinita), JCPDS 090465 (anortita) y JCPDS 330664 (hematita).

En la Figura 24 se muestra el difractograma de la arcilla que se utilizó como aglutinante en la elaboración de la mezcla, el difractograma indica que se trata de una mezcla de tres arcillas: anortita y caolinita en su gran mayoría y hematita en una menor proporción. Las dos primeras pertenecen a la familia de los silicatos y se utilizan en la fabricación de material cerámico, pinturas, refractarios, etc., mientras que la hematita es un mineral compuesto de óxido férrico (Fe_2O_3).

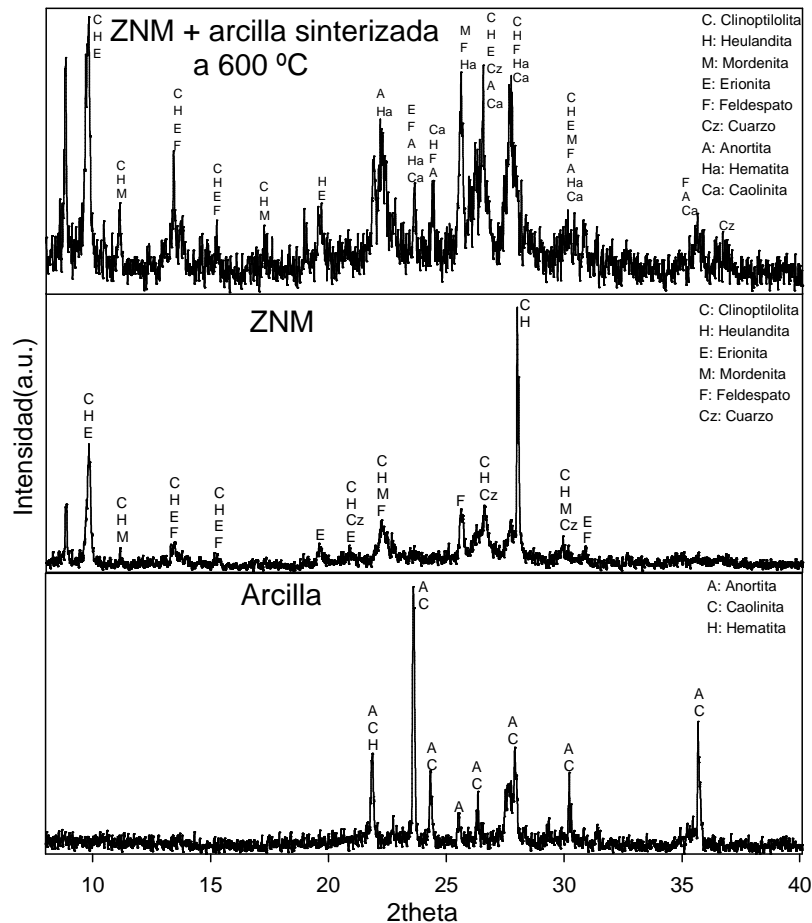


Figura 24.- Difractogramas de la arcilla, ZNM y ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C.

En la misma Figura se muestra el difractograma de la ZNM sin sinterizar y de la mezcla compuesta de ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C. La ZNM está compuesta por dos fases mayoritarias, la primera de clinoptilolita-heulandita y la segunda de mordenita-erionita, también está presente el cuarzo y el feldespato en pequeñas cantidades, las cuales se pueden considerar como impurezas. De acuerdo con los difractogramas y la relación de Si/Al de 4.73 obtenida por absorción atómica se puede asegurar que se tiene una zeolita del tipo clinoptilolita.

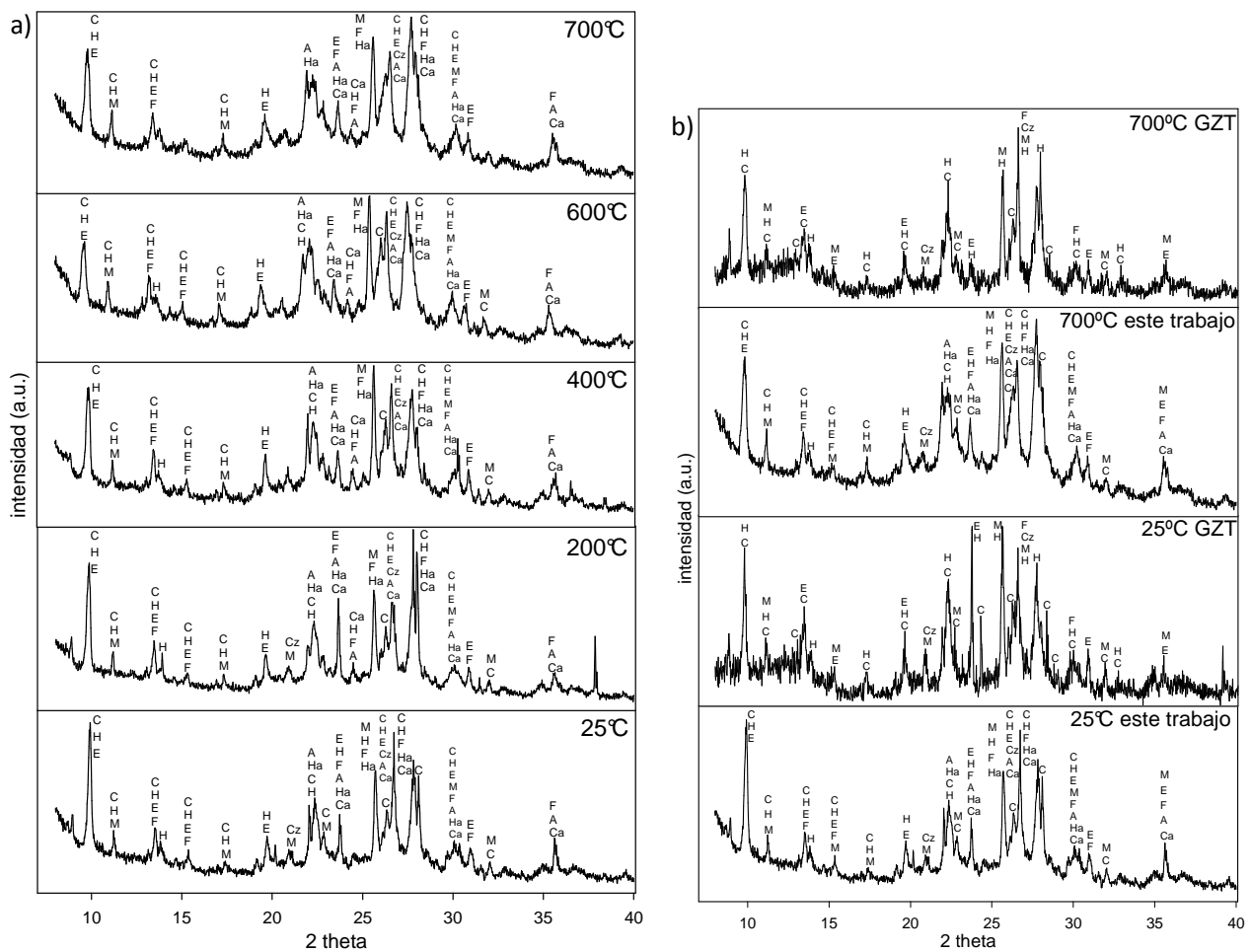


Figura 25.- a) Difractogramas de la pasta de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización, b) Comparación con otros difractogramas obtenidos de la literatura [44].

Al sintetizar la mezcla a 600 °C, se observa una disminución de la intensidad para las fases mayoritarias por efecto de la temperatura, en donde la mayoría de los picos más intensos se agrupan en el intervalo de 20 a 30 2θ . En éste intervalo se puede ver un cúmulo de picos en los cuales se aglomeran las señales tanto de la ZNM como de las arcillas presentes en la



pasta, esto se puede deber a que los minerales están compuestos prácticamente de los mismos elementos.

En la Figura 25a se muestran los difractogramas de la pasta a diferentes temperaturas de sinterización obtenidos en este trabajo, alrededor de 10 en la escala de 2θ se observa que el pico en el cual está presente la clinoptilolita, la heulandita y la erionita disminuye y los tres picos más representativos que se encuentran en el intervalo de 25 a 30 de 2θ cambian su intensidad conforme aumenta la temperatura.

Se muestran picos menos finos esto puede deberse a que existe un cumulo de señales y todas se agrupan en una misma región por lo tanto no se tiene una gran certeza de que fases disminuyen y cuales otras aumentan por el proceso de sinterización. Como se presenta en la Figura 24 la arcilla no presenta señales debajo de 20 en 2θ por lo que los cambios por efecto de la sinterización en esta zona son exclusivos de la ZNM, esto se puede observar mejor en la Figura 25b en donde se muestran los difractogramas obtenidos de la literatura [44], y los obtenidos en este trabajo en donde se presentan las posibles similitudes entre el material utilizado por este autor (ZNM) y el material propuesto en este trabajo (ZNM + arcilla).

En los difractogramas que corresponden a la mezcla de los minerales (ZNM + arcilla) se aprecian variaciones en las intensidades de los picos con respecto a los difractogramas de la ZNM, también se muestra que la mezcla de minerales presenta una menor cristalinidad (presencia de material amorfo), esto es, que las señales son menos finas en comparación con las de la ZNM. Sin embargo, se presenta un comportamiento similar de los materiales ya que las señales de la fase compuesta de clinoptilolita-heulandita por parte de la ZNM siguen siendo las de mayor intensidad.

Además, en la Figura 25a se observa que las señales se van haciendo angostas en la base con el aumento de la temperatura, esto se debe a que las muestras van perdiendo cristalinidad y se vuelven amorfas, lo anterior se puede comparar con el estudio obtenido de trabajos preliminares como se logra observar en la Figura 52 de los Anexos 3, a la temperatura de sinterización de 1000 °C se van perdiendo señales en el difractograma, por lo que se demuestra que el mineral pierde cristalinidad.

III.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 26 se muestran las micrografías de la pasta de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización, se presentan distintos tamaños de cristales ya que las escalas van desde 5 μm hasta 20 μm , se pueden observar algunos aglomerados, los cuales están presentes en la ZNM. Como se puede ver en las micrografías el proceso de



sinterización hasta 800 °C no tiene efecto alguno en la morfología de la muestra ya que a esta temperatura aun persiste la cristalinidad del material y pudo confirmarse mediante rayos X descrito en la sección anterior.

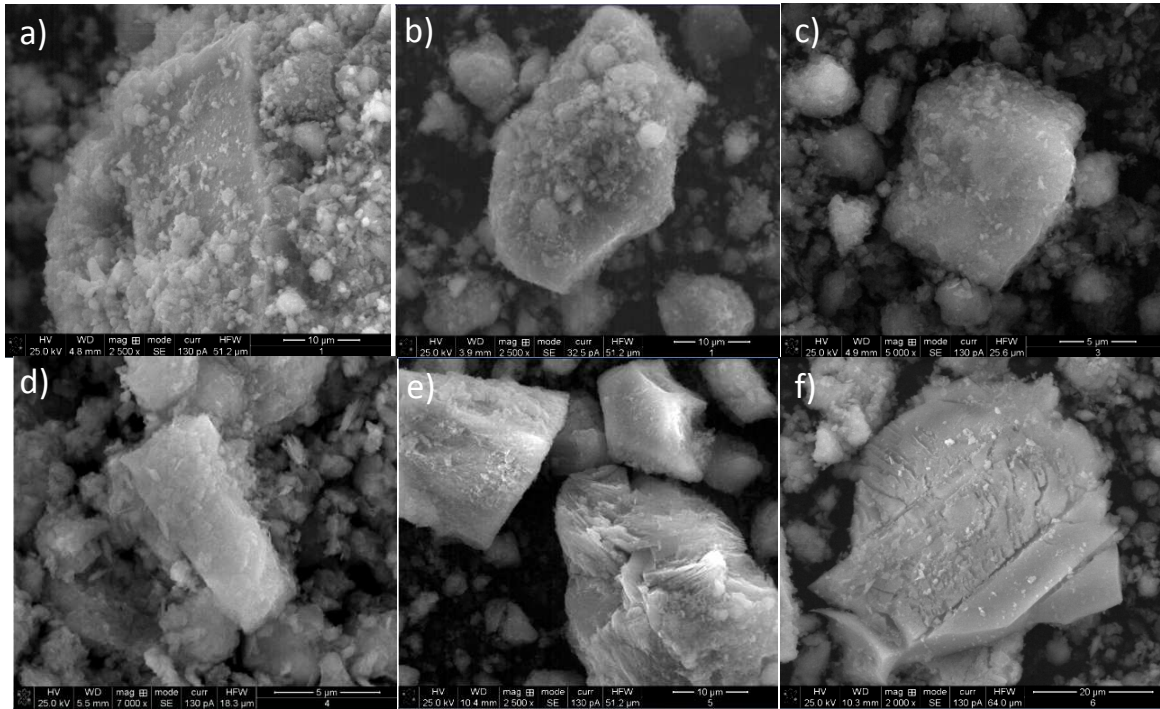


Figura 26.- Micrografías de la pasta, a) sin sinterizar, sinterizada a: b) 200 °C, c) 400 °C, d) 600 °C, e) 700 °C y f) 800 °C.

El microscopio que se utilizó para la determinación de la morfología también se empleó para realizar el análisis elemental por espectroscopia de dispersión de electrones (AEDE), este análisis se realizó en un área de $1 \mu\text{m}^2$ en uno de los cristales más representativos de cada muestra.

En la Tabla 11 se muestran los resultados del análisis elemental el cual se le realizó a un cristal representativo que conforma cada muestra de ZNM + arcilla sinterizada a distintas temperaturas, estos datos se reportan en porcentaje peso, se puede observar mucha similitud con los resultados determinados por absorción atómica (AA), aunque con esta última técnica el análisis se llevó a cabo en una cantidad definida de muestra (aproximadamente 1g); por otra parte el MEB también permite cuantificar la composición en un cristal o en una zona específica de esta muestra con ello se puede obtener la composición en distintas zonas.

Los resultados revelan que el silicio (Si) sigue siendo el elemento que se encuentra en mayor cantidad, se observa que las relaciones de Si/Al van desde 3.04 hasta 5.53 para las muestras a diferentes temperaturas de sinterización; con lo cual se podría decir que la



mayoría de las zonas donde se llevó a cabo el AEEDE pertenecen a cristales de heulandita, esto coincide con los resultados obtenidos por la difracción de rayos X ya que este mineral forma parte de la fase mayoritaria junto con la clinoptilolita.

Tabla 11.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta a distintas temperaturas de sinterización.

| Elemento | 25 °C | 200 °C | 400 °C | 600 °C | 700 °C | 800 °C |
|----------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 41.88 | 51.77 | 43.37 | 41.99 | 42.74 | 51 |
| Al | 12.07 | 9.81 | 12.23 | 11.06 | 11.7 | 9.21 |
| O | 32.79 | 31.45 | 32.6 | 38.39 | 35.18 | 31.48 |
| Mg | 0.43 | 0.44 | 0.44 | 0.42 | 0.35 | 0.38 |
| Na | 1.83 | 0.69 | 2.83 | 2.84 | 2.63 | 2.12 |
| K | 2.61 | 2.47 | 2.38 | 2.32 | 2.65 | 2.98 |
| Ca | 6.18 | 1.86 | 4.43 | 2.29 | 3.68 | 1.41 |
| Fe | 2.21 | 0.62 | 1.71 | 1.02 | 1.04 | 1.43 |
| Si/Al | 3.46 | 5.27 | 3.54 | 3.79 | 3.91 | 5.53 |

Se realizó el AEEDE en distintas zonas para dos muestras en particular, la primera fue para la pasta de ZNM + arcilla sinterizada a 600 °C, los resultados se muestran en la Tabla 12; se observa que la composición no es homogénea en cada punto de la muestra ya que la relación de Si/Al cambia dependiendo de la zona donde se realice el análisis. En esta muestra se localizó un mayor número de cristales de clinoptilolita, las cantidades tanto de Si como de Al son muy similares en cada zona analizada, sin embargo, se observa un cambio significativo en el valor de la relación Si/Al.

Tabla 12.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta sinterizada a 600 °C en distintos cristales de la muestra.

| Elemento | 600 °C | | | | | | | |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | Zonas del cristal | | | | | | | Promedio |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| Si | 41.53 | 43.02 | 39.51 | 41.69 | 44.92 | 41.07 | 42.24 | 41.99 |
| Al | 13.24 | 8.61 | 13.26 | 8.98 | 9.51 | 15.1 | 8.77 | 11.06 |
| O | 34.88 | 42.12 | 37.27 | 42.75 | 36.95 | 31.73 | 43.06 | 38.39 |
| Mg | 0.42 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 0.42 |
| Na | 3.57 | 1.65 | 4.22 | 2.13 | 1.65 | 4.85 | 1.83 | 2.84 |
| K | 1.44 | 2.5 | 1.53 | 2.64 | 4.81 | 1.46 | 1.86 | 2.32 |
| Ca | 3.5 | 1.27 | 3.31 | 0.79 | 0.99 | 5.11 | 1.08 | 2.29 |
| Fe | 1.42 | 0.82 | 0.91 | 1.02 | 1.17 | 0.67 | 1.17 | 1.02 |
| Si/Al | 3.13 | 4.99 | 2.97 | 4.64 | 4.72 | 2.71 | 4.81 | 3.79 |





En la Tabla 13 se presentan los valores del análisis elemental para la pasta de ZNM + arcilla sinterizada a 700 °C, en esta muestra se puede observar que un cristal contiene una gran cantidad de magnesio (Mg) y una pequeña cantidad de Al esto hace que la relación Si/Al aumente considerablemente, por lo tanto no se consideró para calcular la composición promedio. En las otras zonas de esta muestra la cantidad de Mg no es tan importante como en el primer cristal. De igual forma que para la muestra a 600 °C las cantidades de Si y Al son muy similares entre cada cristal.

En todas las muestras se observa que las cantidades de los metales presentes en la pasta como el Fe, K, Ca y Na; también cambia su composición dependiendo del cristal donde se realice el análisis.

Tabla 13.- Análisis elemental (AEEDE) de la pasta sinterizada a 700 °C en distintos cristales de la muestra.

| Elemento | 700 °C | | | | | |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | Zonas del cristal | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Promedio |
| Si | 36.4 | 42.59 | 42.27 | 40.69 | 45.43 | 42.74 |
| Al | 3.55 | 13.98 | 9.19 | 15.1 | 8.53 | 11.7 |
| O | 33.49 | 30.14 | 40.33 | 31.75 | 38.53 | 35.18 |
| Mg | 18.59 | 0.53 | 0.44 | 0.44 | ----- | 0.35 |
| Na | 0.61 | 3.24 | 1.65 | 3.57 | 2.07 | 2.63 |
| K | 0.41 | 2.06 | 4.27 | 1.26 | 3.04 | 2.65 |
| Ca | 0.95 | 5.98 | 1.21 | 6.15 | 1.4 | 3.68 |
| Fe | 6.01 | 1.48 | 0.65 | 1.04 | 1 | 1.04 |
| Si/Al | 10.25 | 3.04 | 4.59 | 2.69 | 5.32 | 3.91 |

Las zonas en donde se llevó a cabo el análisis se muestran en las micrografías presentes en el Anexo 3 así como cada uno de los espectros del AEEDE obtenidos por el microscopio electrónico de barrido.

III.1.6 DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL-MÉTODO BET

Se determinó el área superficial y el volumen de poro de la mezcla de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización por el método BET de fisorción de nitrógeno. Las isotermas de adsorción presentadas corresponden a un Tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [46], el cual corresponde a un material mesoporoso.

En las gráficas de las Figuras 27, 28 y 29 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de la pasta a diferentes temperaturas de sinterización, además se muestra la distribución de



tamaño de poro la cual es bimodal ya que se tiene un pico angosto y uno ancho en el intervalo de 20 hasta 1400 Å, con dos máximos uno cerca de 33 Å y el otro alrededor de los 435 Å. De acuerdo con este análisis se trata de un material mesoporoso con partículas esféricas y poros en forma de cuellos de botella de acuerdo con el tipo de histéresis que se presenta. Ya que el Tipo de isoterma IV es un lazo de histéresis se puede saber que se cuenta con una condensación capilar a altas presiones y que al inicio de la isoterma existe una adsorción en multicapas lo cual es característico de estos materiales mesoporosos y de las zeolitas.

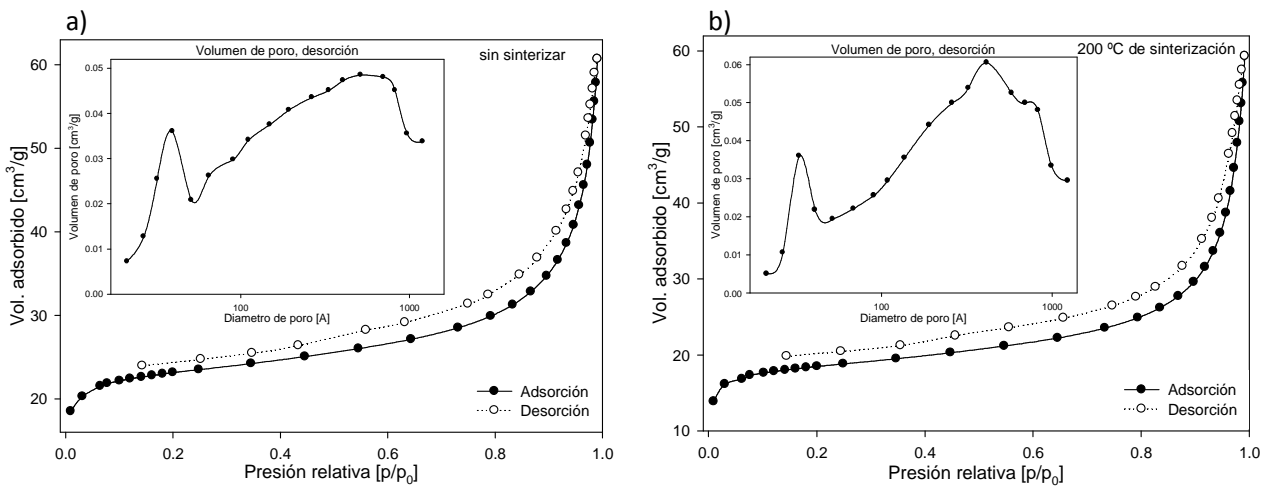


Figura 27.- Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sin sinterizar y b) sinterizada a 200 °C.

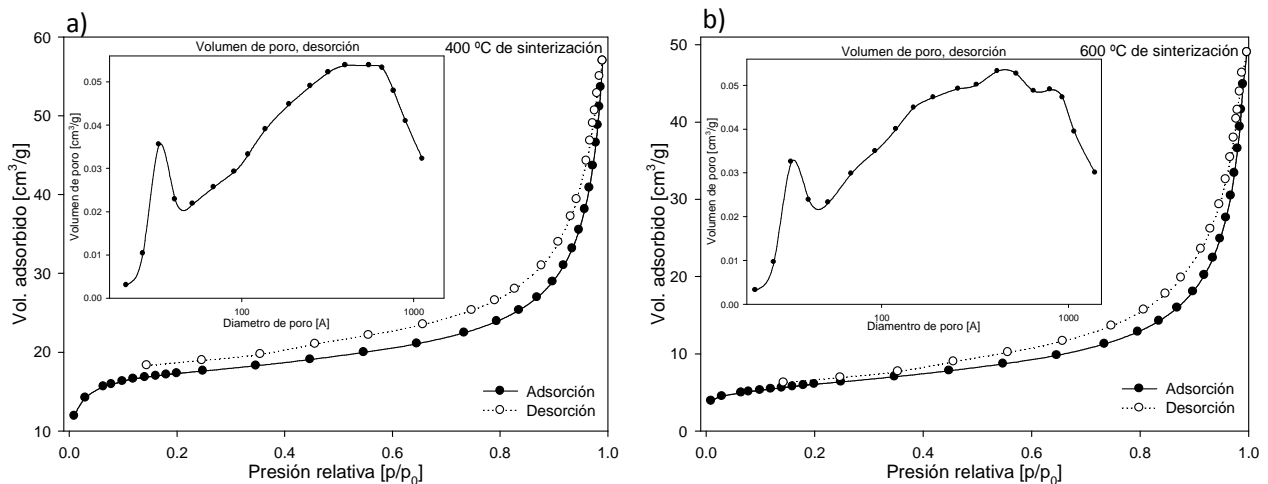


Figura 28.- Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sinterizada a 400 °C y b) sinterizada a 600 °C.

En las isothermas obtenidas la desorción no sigue el mismo camino que la adsorción y en este caso tampoco finalizan en el mismo punto, como se muestra en las Figuras 27, 28 y 29, esto puede tener dos explicaciones posibles: a) que la desorción del nitrógeno es más rápida que la adsorción o b) que quedan atrapadas moléculas de adsorbato en los poros del adsorbente y por lo tanto la desorción no termina en el mismo punto donde comienza la adsorción.

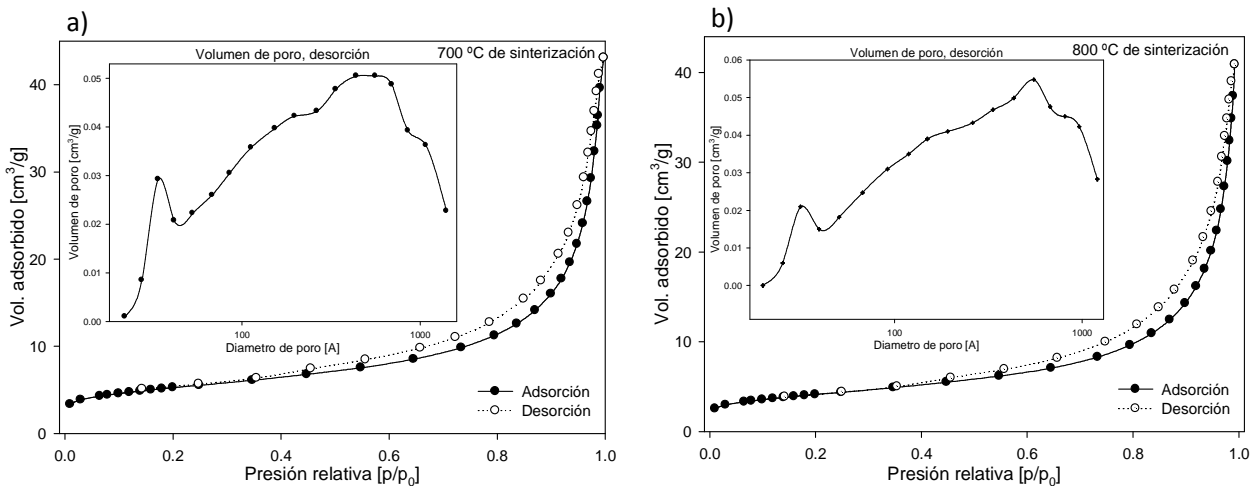


Figura 29.- Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de la mezcla de ZNM + arcilla: a) sinterizada a 700 °C y b) sinterizada a 800 °C.

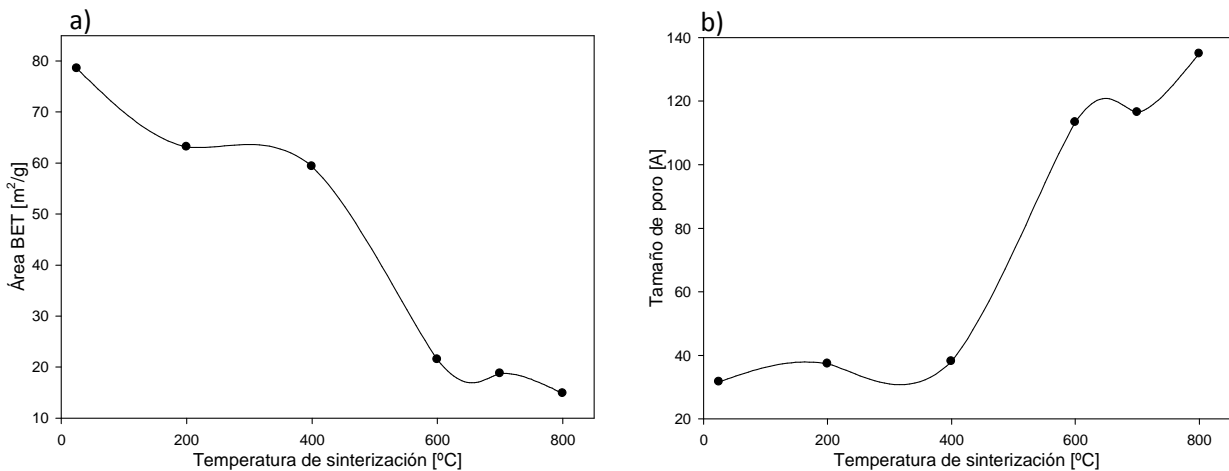


Figura 30.- Comportamiento con respecto a la temperatura de sinterización: a) del área BET y b) del tamaño de poro.

En la Figura 30 se puede observar que el área superficial disminuye y el tamaño de poro se incrementa aumentando la temperatura, obteniéndose que la relación entre área BET y tamaño de poro es inversamente proporcional con el incremento de la temperatura para este material. Esto se debe probablemente a que ésta variable afecta las características físicas

del material y esto puede hacer que la estructura del mineral se modifique a temperaturas altas, disminuyendo el área superficial hasta llegar a un punto en que el material pierde su porosidad como se muestra en la literatura (Figura 61 del Anexo 3) [44].

III.2 REACCIÓN FOTO-FENTON EN EL REACTOR DE VIDRIO A ESCALA LABORATORIO

Durante el proceso de degradación del colorante Reactivo Negro 5 (RB5) a temperatura ambiente las muestras se tomaron cada minuto durante los primeros veinte minutos y se analizaron en el equipo de UV-vis, a partir de éste tiempo se muestreó en intervalos de diez minutos hasta 150 min que duró la reacción (a mayor temperatura la degradación fue más rápida). Se realizó este procedimiento debido a que la parte que le da el color a la molécula (cromóforo) la reacción es muy rápida y al tomar las muestra en un intervalo de tiempo mayor no se podría contar con datos suficientes para observar el comportamiento de la reacción, esto se puede ver en la Figura 31 donde se presentan los espectros del proceso de la reacción Foto-Fenton con respecto al tiempo.

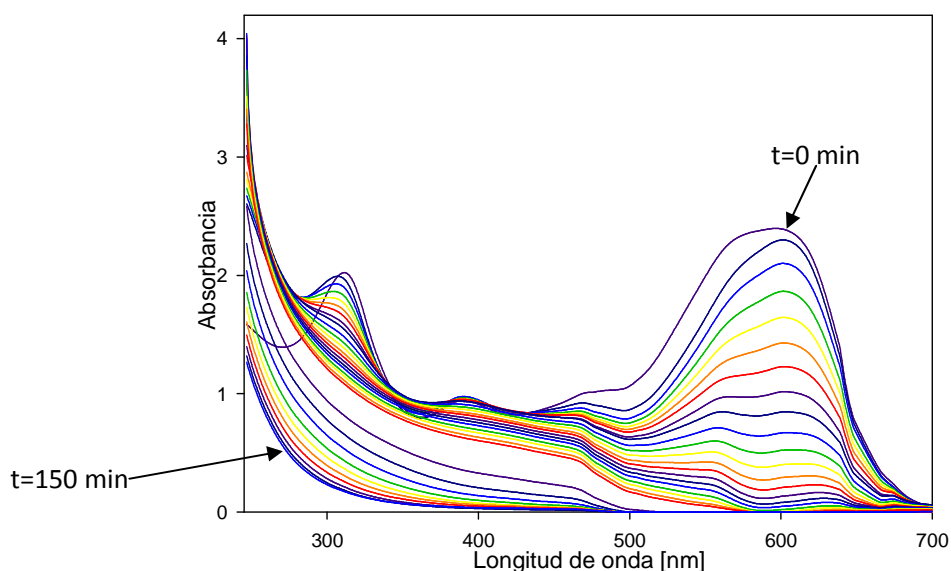


Figura 31.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton del colorante RB5 con $C_{A0}=100$ ppm, $\text{pH}=3$, $\text{H}_2\text{O}_2=4\text{g/l}$, $\text{FeCl}_3=0.015\text{g/l}$ y $T=25^\circ\text{C}$.

El espectro con mayor intensidad pertenece a la concentración inicial de reactivo, se observa que conforme pasa el tiempo existe una disminución en la intensidad de los espectros, por lo tanto con la ayuda de la curva de calibración (Figura 18 del Capítulo II), se puede cuantificar



la reducción de la concentración en función del tiempo; lo que permite la construcción de las gráficas de tiempo (t) contra concentración (C_A).

Se llevaron a cabo las reacciones utilizando concentraciones iniciales de colorante de 100 ppm, 80 ppm, 60 ppm y 40 ppm, para cada caso se utilizó un pH de 3, una concentración de H_2O_2 de 4 g/l y 0.015 g/l de $FeCl_3$; se emplearon estas cantidades ya que se ha reportado que a condiciones acidas de entre 3-3.5 esta reacción es más eficiente. Estos datos de catalizador y material oxidante se han utilizado para el tratamiento de efluentes contaminados con derivados de hidrocarburos [47, 48]. En la Tabla 14 se muestran las condiciones utilizadas para cada reacción.

Tabla 14.- Condiciones de operación para las reacciones Foto-Fenton en el reactor de vidrio a escala laboratorio.

| Condiciones Reacción | pH | H_2O_2 [g/l] | $FeCl_3$ [g/l] | Temperatura [°C] |
|-------------------------|-----|----------------|----------------|------------------|
| 1 | 3 | 4 | 0.015 | 25 |
| 2 | 3 | 3 | 0.015 | 25 |
| 3 | 3.5 | 3 | 0.015 | 25 |
| 4 | 3.5 | 4 | 0.015 | 25 |
| 5 | 3.5 | 3 | 0.015 | 35 |
| 6 | 3.5 | 3 | 0.015 | 45 |
| 7 | 3.5 | 3 | 0.015 | 55 |

Como se observa en la Figura 32 se aprecia una mejoría en la decoloración al disminuir la cantidad de material oxidante de 4 g/l a 3 g/l y aumentando el pH a 3.5. Esto es debido a que la formación de radicales hidroxilo se favorece a pH básico ya que la fotólisis del H_2O_2 en solución acuosa se reduce a la mitad, se puede asumir que este compuesto se encuentra en exceso, y por lo tanto se puede suponer que la cantidad de peróxido de hidrógeno que no reaccionó interfiere en la interacción de la luz con el catalizador provocando que el proceso sea menos eficiente.

En la Figura 32 se muestran las gráficas de tiempo contra concentración obtenidas de los espectros de UV-vis, se observa que la decoloración de la molécula mejora considerablemente con el incremento en la temperatura (utilizando pH=3.5, H_2O_2 =3 g/l y $FeCl_3$ =0.015 g/l), esto se debe a que existe una mayor interacción entre las moléculas presentes en la reacción. La influencia de la temperatura se determinó con incrementos de 10 °C observándose que la velocidad de reacción aumenta drásticamente. De la misma forma se observa como con la disminución de la C_{A0} la reacción es más rápida.



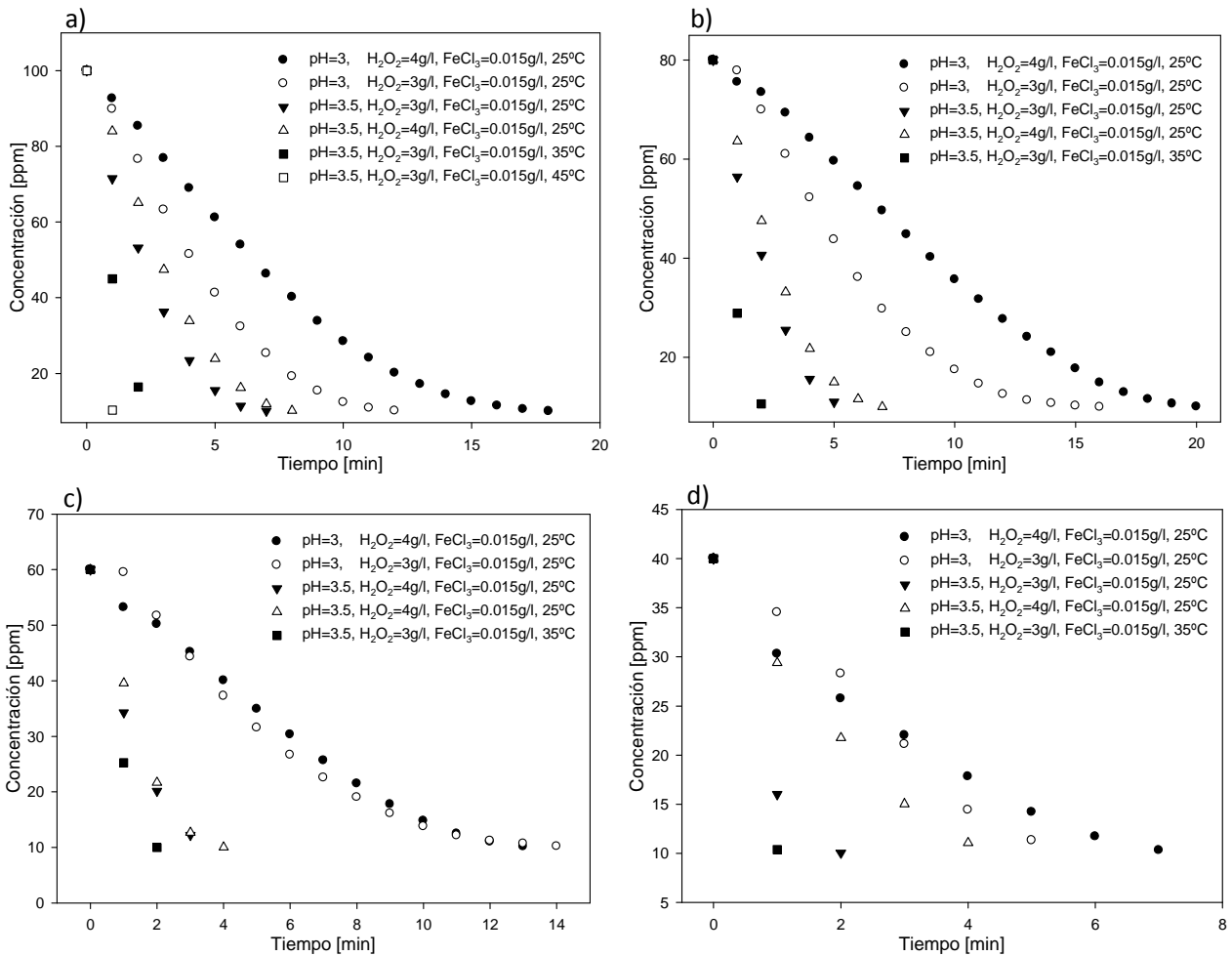


Figura 32.- Decoloración del RB5 ($\lambda = 597 \text{ nm}$) por el proceso Foto-Fenton en el reactor de vidrio a escala laboratorio utilizando concentraciones iniciales de colorante (C_{A0}) de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm.

Por otra parte la eliminación de la banda de adsorción en 392 nm (Figura 33) en la cual se encuentra el grupo azo ($-N=N-$) presentó el mismo comportamiento que la decoloración como se observa en la Figura 32, para todos los sistemas se obtuvieron mejores resultados a las condiciones de pH de 3.5, 3 g/l de peróxido de hidrógeno y manteniendo la misma concentración de catalizador (0.015 g/l).

Posteriormente, utilizando estas mismas condiciones de operación se obtuvieron los datos de las reacciones a diferentes temperaturas con lo que se observa una muy rápida eliminación del grupo azo, sin embargo no se podría decir que en la banda de 392 nm sólo se tiene este compuesto ya que por causa de la reacción es posible que se formen subproductos los cuales adsorban en la misma longitud de onda y con ello incrementen la intensidad de la banda de absorción, aunque como se observa en los espectros del proceso

de degradación (Figuras 66-72 del Anexo 3) es uno de los lugares donde se observa un cambio significativo en la absorbancia y además se tiene identificado que este compuesto (grupo azo) aparece en esta zona.

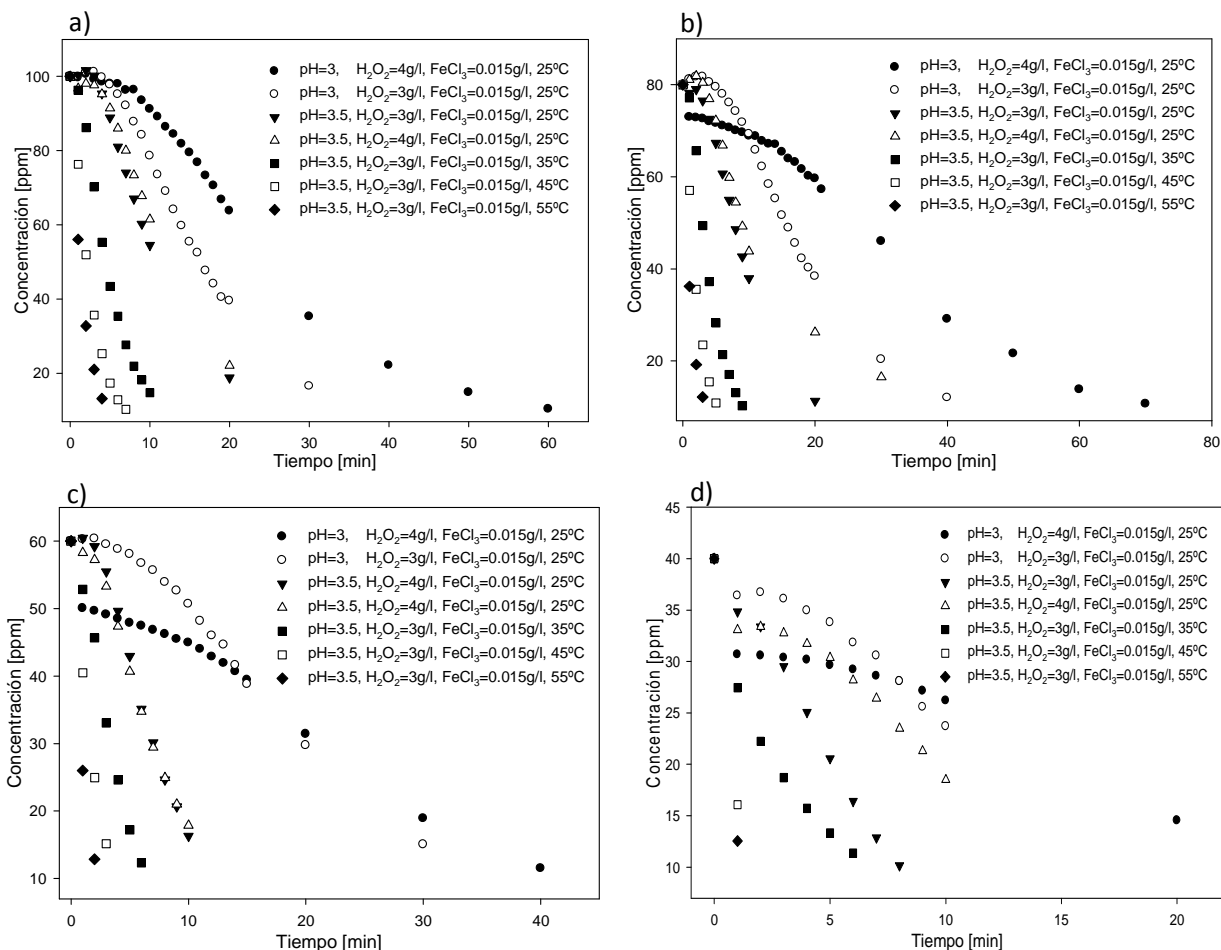


Figura 33.- Reducción de la concentración en la banda de 392 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, c) 60 ppm y d) 40 ppm.

Lo mismo ocurre con las otras bandas (312 nm y 254 nm) por lo que sólo se habla de la señal y no de un compuesto en particular. En la Figura 34a, 34b, 34c y 34d se observa que, para las reacciones donde se utilizaron concentraciones iniciales del colorante tipo azo menores que 100 ppm a las condiciones de pH igual a 3, 4g/l de peróxido de hidrógeno y a temperatura ambiente en el primer minuto de reacción existe una disminución muy grande en la concentración de este componente y posteriormente disminuye lentamente hasta llegar a concentraciones menores de 10 ppm. Esto se puede deber a que al inicio de la reacción la actividad es muy alta y se consumen muchos de los reactivos; conforme avanza el tiempo el

proceso se hace más lento ya que entre menos especies reactivas existan en el sistema más difícil se hace la interacción entre el contaminante, el catalizador y la luz

Para la reacción con 100 ppm de colorante inicial todas las reacciones siguen la misma tendencia ya que desde el inicio la eliminación del grupo azo es lenta pero mejora considerablemente ajustando las condiciones del proceso ya sea de pH, H₂O₂ o temperatura.

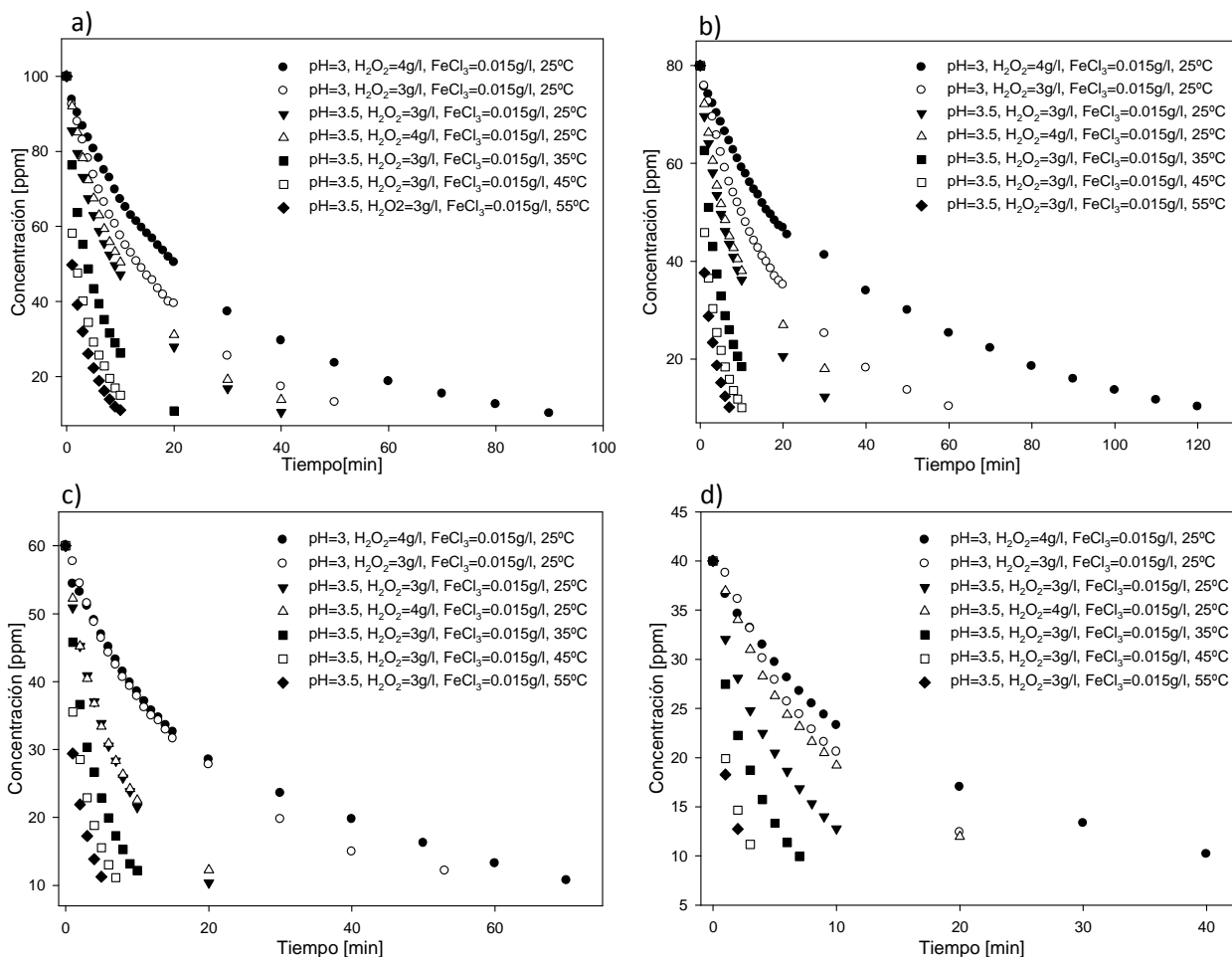


Figura 34.- Reducción de la concentración en la banda de 312 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, d) 60 ppm y d) 40 ppm.

En el caso de la banda de UV-vis en 312 nm (Figura 34) esta reduce su intensidad paulatinamente conforme avanza la reacción se puede apreciar que sigue la misma tendencia que el cromóforo y el grupo azo. Con el ajuste de las condiciones de reacción el proceso de eliminación de este compuesto, conformado de dos anillos benzoicos, resulta mucho más eficiente que en los casos anteriores. La cantidad de colorante inicial tiene

grandes repercusiones en la eficiencia de la reacción debido a que conforme disminuye la C_{A0} la reacción se lleva a cabo en un menor tiempo en comparación con las reacciones donde se utilizan mayores cantidades iniciales de reactivo.

Para la señal en 254 nm donde se identifica la parte benzoica de la molécula, se puede ver que en los primeros minutos de la reacción existe un incremento en la absorbancia del espectro de UV-vis esto hace que la concentración en este punto también se incremente, con esto no se pretende decir que se produzca benceno por efecto de la reacción ya que es posible que se formen subproductos provenientes del proceso de degradación los cuales pueden absorber en la misma longitud de onda que este compuesto, sin embargo, no se cuentan con antecedentes para saber que compuestos se forman de la descomposición del colorante RB5 mediante el proceso Foto-Fenton, lo anterior se puede aclarar realizando la identificación de estos subproductos .

Se debe de recordar que en el espectro de UV-vis las señales no son exactamente picos como en el caso de la difracción de rayos X (DRX) si no que son áreas en las cuales se pueden agrupar una serie de compuestos que absorban en una longitud de onda muy cercana como se aprecia en la Figura 35a. En esta Figura se muestra un espectro de UV-vis de una muestra orgánica, mientras que en la Figura 35b se observa el ejemplo de un difractograma de rayos X de un mineral.

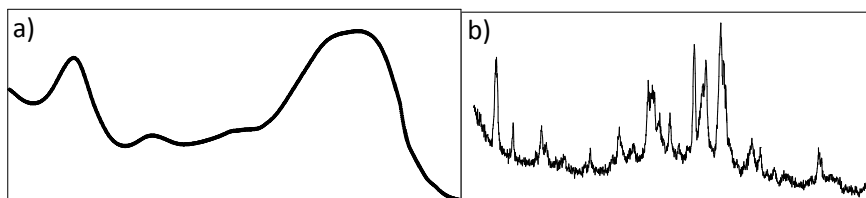


Figura 35.- a) Espectro de UV-vis, b) difractograma de rayos X.

En la Figura 36 se señala el incremento de la concentración en la longitud de onda de 254 nm, se muestra que en los primeros minutos de reacción la concentración es mayor que la cantidad inicial, sin embargo para concentraciones por encima de 100 ppm; no se podría asegurar que las mediciones sean las correctas ya que el intervalo en que la curva de calibración permite trabajar es de 10 ppm a 100 ppm y esto genera una incertidumbre fuera de este intervalo. Por otra parte, se observa en la Figura 36d que para los procesos donde se usó una C_{A0} de 40 ppm se tiene la misma tendencia que las reacciones donde se utilizó una C_{A0} mayor, las concentraciones generadas después de los primeros minutos de reacción no salen del intervalo de trabajo, por lo que se puede decir que el comportamiento para los otros procesos es el adecuado.

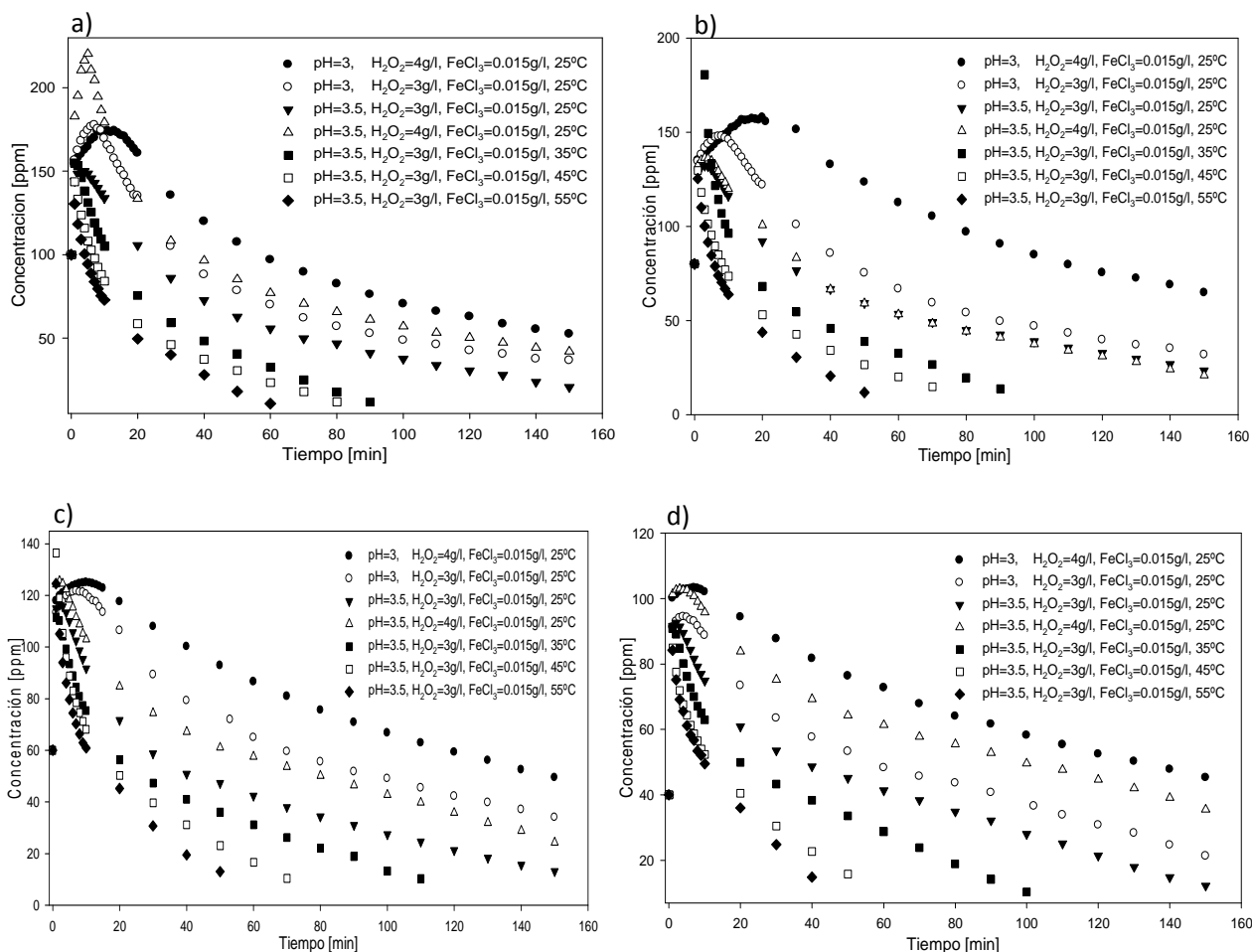


Figura 36.- Reducción de la concentración en la banda de 254 nm del espectro UV-vis para el colorante RB5 por la reacción Foto-Fenton utilizando concentraciones iniciales de colorante RB5 de: a) 100 ppm, b) 80 ppm, d) 60 ppm y d) 40 ppm.

En esta Figura también se muestra que con el aumento de la temperatura la degradación de estos compuestos presentes en la longitud de onda de 254 nm es mayor, como ocurre para los otros compuestos presentes (naftaleno, grupo azo y cromóforo) en el sistema.

Debido a que en la literatura no existen trabajos relacionados con el estudio de la degradación del colorante RB5 ha sido complicado realizar alguna comparación de los resultados. Aunque R. A. Damodar y col. (2010) [39] realizaron la degradación de este colorante utilizando TiO₂ y obtuvieron un comportamiento similar en la absorbancia a 254 nm como se muestra en la Figura 73 del Anexo 3.

En la Figura 37 se puede ver que la concentración inicial del colorante tiene una influencia considerable en la velocidad de reacción, ya que al disminuir la C_{A0} el proceso de degradación se llevó a cabo en un tiempo menor, por ejemplo, para una concentración inicial de 100 ppm se requieren de 40 min de reacción para eliminar los compuestos presentes, mientras que para una concentración inicial de 40 ppm solo se requieren de 10 min para tener el mismo efecto para una misma longitud de onda de 312 nm.

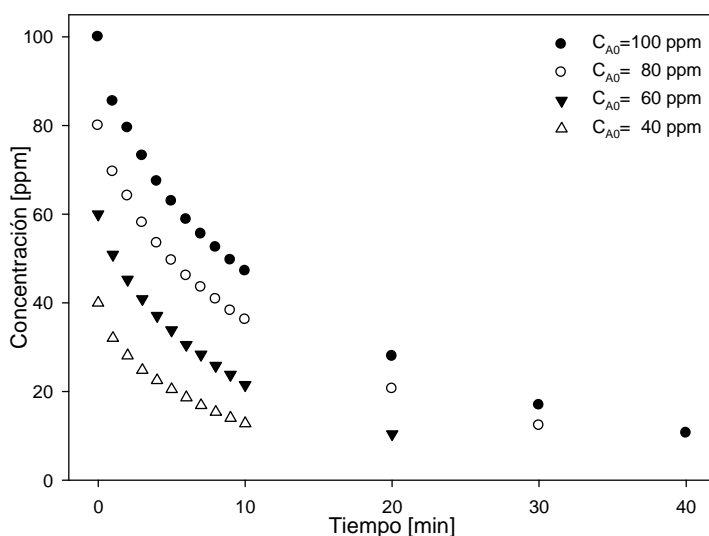


Figura 37.- Efecto de la concentración inicial de colorante RB5 como función del tiempo en la reacción Foto-Fenton en el reactor batch anular de vidrio para la $\lambda=312$ nm a pH=3.5, $H_2O_2=3$ g/l, $FeCl_3=0.015$ g/l y $T=25$ °C.

DQO de la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio

Se realizó la determinación de la DQO para los procesos Foto-Fenton utilizando C_{A0} de 100 ppm, pH de 3.5, 3 g/l de H_2O_2 , 0.015 g/l de $FeCl_3$ a diferentes temperaturas de reacción (25 °C, 35 °C, 45 °C y 55 °C). Se observa en los primeros minutos de la reacción que hay un incremento de la DQO (Figura 38); posteriormente va disminuyendo cuando el proceso transcurre a temperatura ambiente. Sin embargo, para el proceso a temperatura ambiente se observa después de 150 minutos que se tiene una DQO mayor que la inicial. Sin embargo el espectro de UV-vis demuestra que hay eliminación casi total de los componentes más significativos de la molécula tales como: benceno, naftaleno, grupo azo y cromóforo aun queda materia oxidable en el agua la cual necesita de mayor tiempo de reacción para eliminarse.

En las reacciones donde se incremento la temperatura del sistema se puede apreciar una mejoría en la disminución de la DQO, con una temperatura de 55 °C se logra bajar éste

parámetro por debajo de 10 ppm, mientras que con una temperatura de 35 °C el DQO sólo llega hasta 125 ppm. Éste comportamiento es congruente con lo obtenido por UV-vis, esto se debe posiblemente a que se genera una mayor cantidad de materia oxidable al inicio de la reacción y conforme ésta avanza los subproductos generados se van degradando.

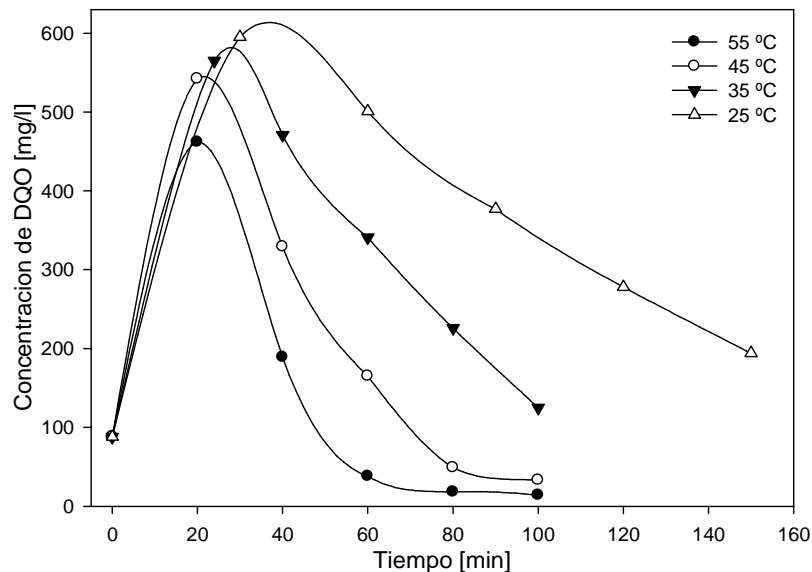


Figura 38.- DQO del proceso Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5 en el reactor de vidrio a diferentes temperaturas de reacción.

Cálculo de las constantes cinética k , y de la energía de activación E , de la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio.

Para la determinación del orden de reacción se utilizó el método integral en el cual se experimentó con las ecuaciones en su forma lineal para primer, segundo y tercer orden. La forma que mejor se ajustó a los datos experimentales fue la de primer orden, para esto se usó la ecuación (5), se realizaron las gráficas de tiempo contra logaritmo natural de la concentración como se muestra en la Figura 39, se llevó a cabo de esta manera ya que el valor de la pendiente corresponde a la constante cinética, k . En la misma Figura se muestra un ejemplo del cálculo de la constante cinética para una concentración inicial de colorante de 100 ppm a diferentes condiciones de operación. Cuando las condiciones de operación cambian como el pH, temperatura y concentración de peróxido de hidrógeno la reacción se lleva a cabo en un menor tiempo y por lo tanto el valor de la constante cinética es mayor.

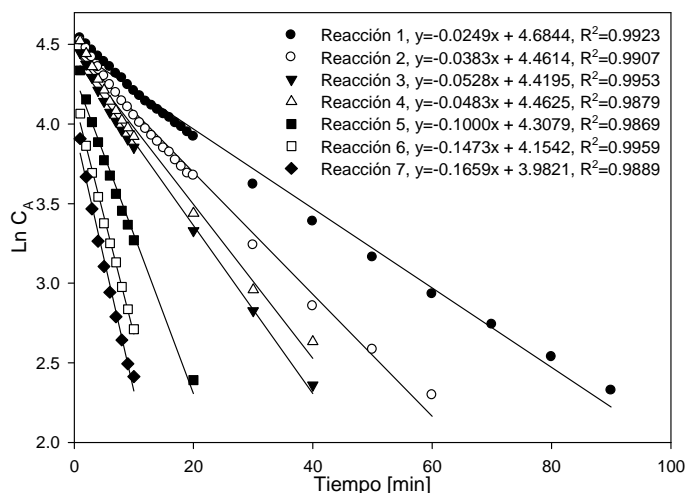


Figura 39.- Determinación de la constante cinética k , para la banda de 312 nm utilizando una C_{A0} de colorante de 100 ppm a diferentes condiciones de operación (ver Tabla 14).

Para el cálculo de la energía de activación (E) se utilizó la ecuación de Arrhenius (ecuación 14 del Anexo 1); en la gráfica de $1/T$ contra $\ln(k)$ (Figura 40) el valor de la pendiente que corresponde a $-E/R$, donde: E es la energía de activación y R es la constante de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} / (\text{mol K})$). Los valores de esta energía para las longitudes de onda de 392 nm, 312 nm y 254 nm son: 47.57 kJ/mol , 30.758 kJ/mol y 38.024 kJ/mol respectivamente.

Para la longitud de onda de 597 nm no se logró realizar este cálculo por qué no se obtuvieron los datos necesarios ya que la reacción resultó ser muy rápida a temperaturas mayores al ambiente. Los resultados muestran que la E no es tan grande, por lo que no se necesita de una gran energía para que los reactivos se conviertan en productos.

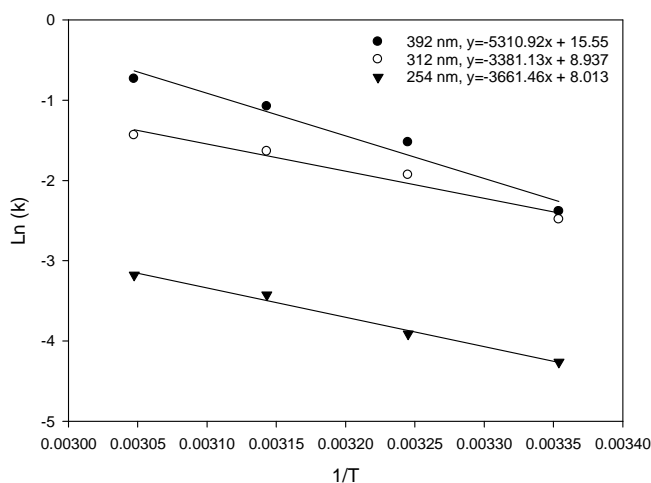


Figura 40.- Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación (E).

III.3 REACCIÓN FOTO-FENTON EN EL RFM

Se realizó la reacción Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5 en el reactor fotocatalítico de membrana (RFM) utilizando el sistema de la Figura 21 del Capítulo II. Esta reacción se llevo a cabo utilizando una concentración inicial de colorante de 100 ppm, pH de 3.5, 3 g/l de H_2O_2 , 0.015 g/l de $FeCl_3$ y a una temperatura de 25 °C; el volumen del reactor fue de 4000 mililitros.

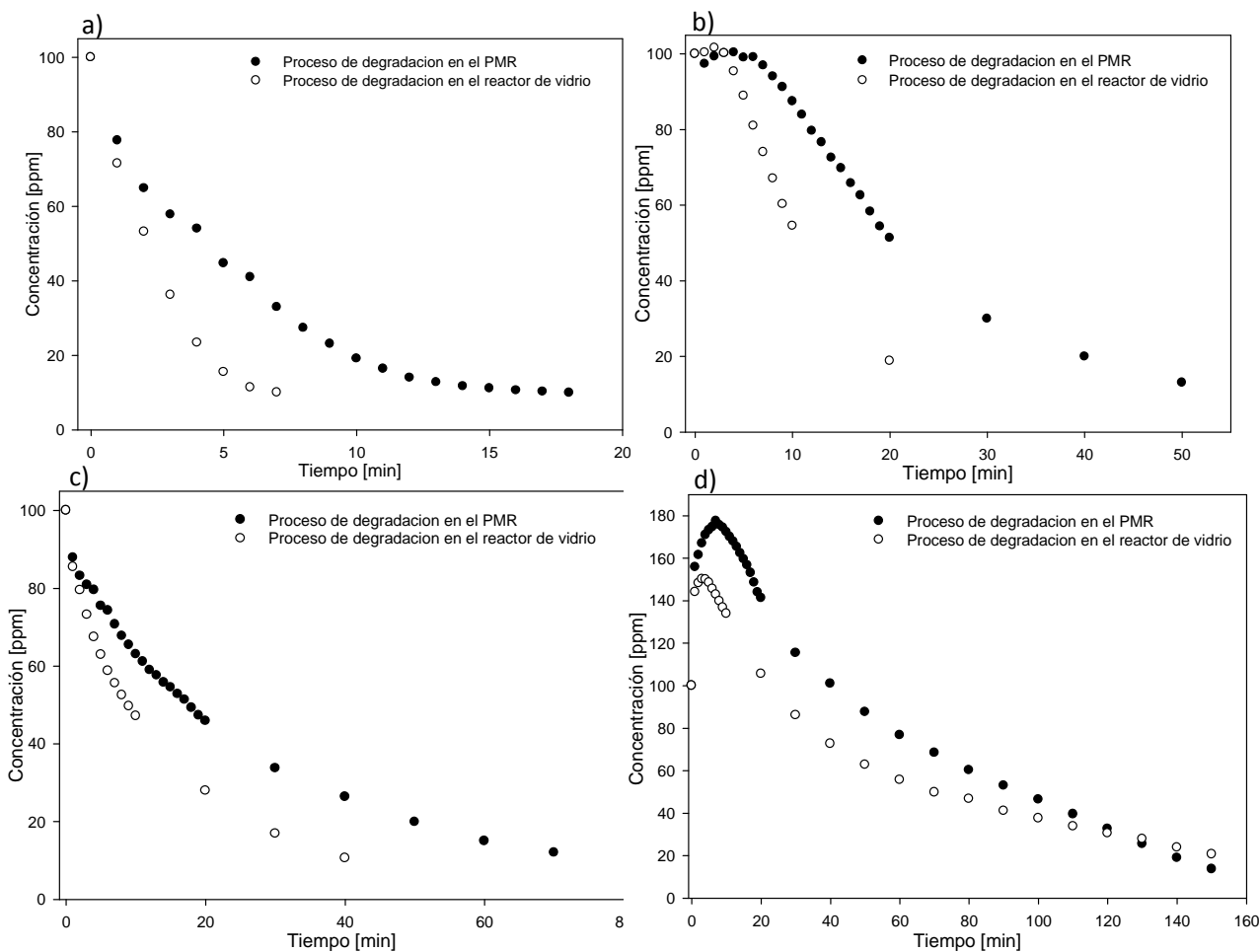


Figura 41.- Gráficas de t contra C_A para las bandas más representativas del espectro de UV-vis de la degradación del RB5: a) 597 nm, b) 392 nm, c) 312 nm y d) 254 nm, utilizando una $C_{A0}=100$ ppm para el ●Proceso Foto-Fenton en el RFM y para el ○Proceso Foto-Fenton en el reactor batch anular de vidrio.

La Figura 41 muestra una comparación de la reacción de degradación del colorante RB5 realizada en el reactor de vidrio y en el RFM, se puede observar que para las bandas más representativas del espectro de UV-vis del colorante se tiene un comportamiento similar para los dos sistemas. Sin embargo, la reacción realizada en el RFM requirió de un tiempo mayor

para eliminar los compuestos presentes en las longitudes de onda de 597 nm, 392 nm y 312 nm, esto se debe posiblemente a que en el reactor de vidrio la solución se mantiene todo el tiempo que dura la reacción en contacto con la lámpara de UV-vis.

Por lo tanto en el sistema RFM la solución solo está en contacto con la luz en el momento de pasar por el reactor de membrana. Al final de la reacción prácticamente se tiene el mismo resultado en los dos sistemas (con el reactor de vidrio y con el RFM), ya que los compuestos que adsorben en las longitudes de onda antes mencionadas se terminan por degradar y para los compuestos que adsorben en la longitud de onda de 254 nm donde se tiene la misma degradación con el reactor de vidrio y con el RFM.

Con lo que se podría decir que los dos reactores presentan la misma eficiencia a las condiciones de operación antes mencionadas, debido a que en el RFM se utilizó con una presión mínima en el sistema (>1bar), por lo tanto se obtuvo un flujo muy pequeño de permeado.

En la Figura 42 se muestran los espectros de UV-vis del permeado que se obtuvo durante la reacción de degradación en el RFM, el espectro con mayor intensidad pertenece al colorante RB5 a 100 ppm y los demás corresponden a los permeados obtenidos durante el proceso.

Se observa que en el primer permeado las bandas de 392 nm y de 254 nm aumentan de intensidad y conforme transcurre el tiempo estas disminuyen.

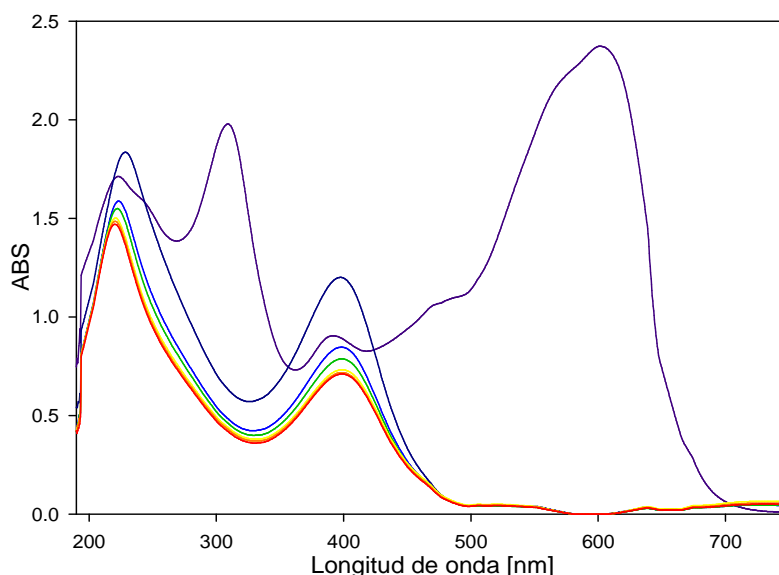


Figura 42.- Espectros de UV-vis del primer permeado durante la reacción Foto-Fenton en el RFM.

Sin embargo, éste comportamiento resultó inusual ya que con la reacción Foto-Fenton no aumenta la intensidad en la longitud de onda de 392 nm, por el contrario ya que desde el primer minuto de reacción esta banda comienza a disminuir hasta prácticamente desaparecer, por este motivo no se puede asumir que el incremento en la intensidad se debe solamente al paso de compuestos o subproductos provenientes de la reacción, por lo tanto se realizó un proceso de lavado utilizando agua destilada a pH ácido y a pH neutro como se muestra en la Figura 43.

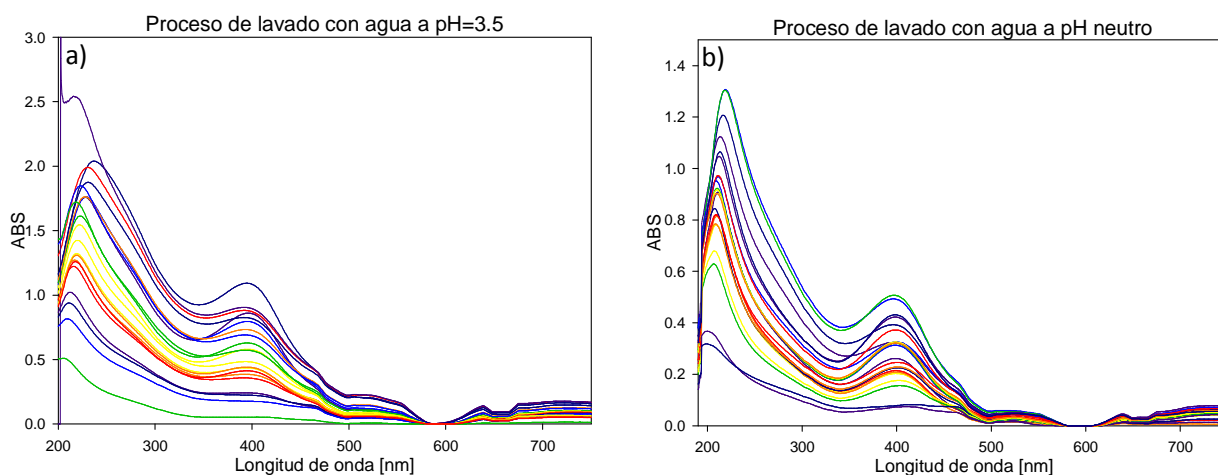


Figura 43.- Espectros del proceso de lavado del RFM utilizando: a) agua a pH=3.5 y b) agua con pH neutro.

En la Figura 43a se puede ver un primer lavado de la membrana utilizando agua a pH=3.5 se observa que el espectro disminuye, sin embargo este decremento es irregular ya que esta intensidad en el espectro oscila con respecto al tiempo, esto mismo se observa cuando la membrana se lava utilizando agua a pH neutro (Figura 43b), aunque conforme pasa el tiempo de lavado los espectros son cada vez menos intensos. Todo ello podría deberse al paso del agua a través de la membrana ésta arrastra compuestos atrapados en la zeolita y por este motivo el permeado presenta señales en el espectro de UV-vis y también se observa materia oxidable al determinar la DQO como se muestra más adelante.

En la Figura 44 se muestran los espectros del permeado de la reacción de degradación del colorante RB5 después del proceso de lavado del RFM, el espectro con mayor intensidad es del colorante a 100 ppm y los otros espectros son del permeado obtenido durante el proceso de degradación a diferentes tiempos de reacción (los datos del permeado fueron tomados en intervalos de 30 minutos); se observa que estos espectros son muy similares a los presentados en las Figuras 43a y 43b.

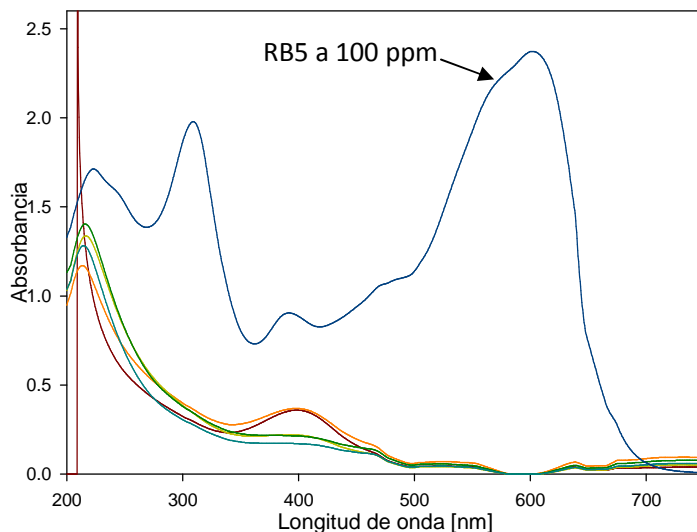


Figura 44.- Espectros de UV-vis del segundo permeado durante la reacción Foto-Fenton realizada después del proceso de lavado del RFM.

Debido a que los espectros del permeado durante el proceso de lavado y los obtenidos durante la degradación del colorante son muy similares y además de que presentan un incremento en el pH del permeado se puede asumir que estas señales de UV-vis no solo provienen de los compuestos que se producen por la reacción de degradación y que logran atravesar la membrana sino que posiblemente se está efectuando un intercambio iónico, lo que podría estar afectando la calidad del permeado. También se pudo apreciar en el proceso de lavado utilizando agua con un carácter ácido un incremento en el pH de 3.5 a ± 7.3 del agua al pasar a través de la membrana, mientras que el flujo dentro del sistema permanecía con un pH ácido.

Este intercambio iónico podría corresponder a la presencia de calcio (Ca), magnesio (Mg), Sodio (Na), Hierro (Fe) y potasio (K) los cuales podrían ser intercambiados y generar señales en el espectro de UV-vis, además del cloro (Cl) que proviene del ácido clorhídrico (HCl), que se utiliza para ajustar el pH a 3.5, que puede generar interferencias en la señal del UV-vis.

DQO de la reacción Foto-Fenton en el RFM

Se determinó la DQO al proceso de degradación del colorante RB5 en el RFM, como se muestra en la Figura 45. En esta Figura se observa un comportamiento muy similar al que se tiene para la reacción de degradación en el reactor batch anular de vidrio ya que ambas

curvas son muy semejantes, aunque al inicio de la reacción se presenta una mayor DQO en el RFM al final de la reacción se logró tener un valor menor de ésta variable que la obtenida en el reactor batch anular de vidrio.

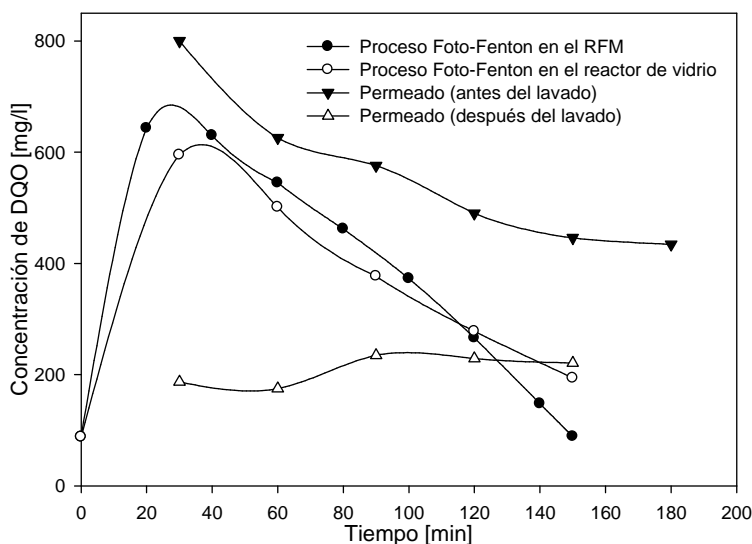


Figura 45.- DQO del proceso de degradación del colorante RB5 en el RFM y DQO del permeado obtenido durante este proceso.

También se presentan dos gráficas que corresponden a las mediciones de la DQO del permeado antes y después del proceso de lavado de la membrana, para cada una de las reacciones se obtuvieron flujos con características diferentes. Se observa en la Figura 45, para la reacción antes del lavado, que el permeado tiene una DQO muy alta y conforme pasa el tiempo esta disminuye, aunque después e 180 minutos de reacción todavía se tienen grandes cantidades de materia oxidable.

Para el segundo permeado se observa una DQO casi constante durante todo el tiempo que dura la reacción, sin embargo al inicio se muestra que existe una menor cantidad de materia oxidable en comparación con el permeado al termino de la reacción, esto podría deberse a que al iniciar el proceso de degradación el flujo de permeado contiene menos contaminantes y con el transcurso del tiempo se van obteniendo subproductos de bajo peso molecular que se generan por la degradación del colorante RB5 los cuales disminuyen la calidad del permeado.

Determinación de la constante cinética k , de la reacción Foto-Fenton en el RFM.

Como en el caso del reactor de vidrio se determinó la constante cinética para el RFM, el proceso Foto-Fenton presenta el mismo comportamiento en los dos reactores por lo tanto se utilizó la misma metodología para el cálculo de la constante cinética. En la Figura 46 se aprecia que la reacción presenta un buen ajuste a la forma de la ecuación de pseudo-primer orden ($\ln c = -kt + \ln c_0$). El valor de la constante de reacción obtenida en el reactor de vidrio es muy parecido a la obtenida en el RFM, por ejemplo: para la banda de 254 nm se tiene un valor de $k=0.0135 \text{ min}^{-1}$ para el reactor de vidrio y de $k=0.011 \text{ min}^{-1}$ para el RFM. Con lo que se puede corroborar que dentro del RFM la reacción tiene el mismo comportamiento que en un fotoreactor convencional.

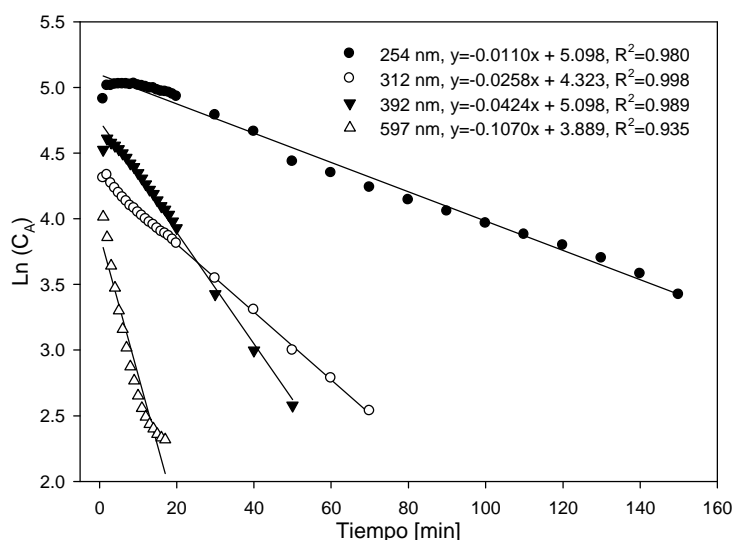


Figura 46.- Cálculo de la constante de velocidad para la reacción Foto-Fenton realizada en el RFM.



Conclusiones

Con esta mezcla de zeolita + arcilla se obtuvo una membrana cilíndrica de 0.3 m de longitud, 0.127 m de diámetro interior y 0.5 cm de espesor. Este material se utilizó como un reactor fotocatalítico de membrana (RFM), en el cual se llevó a cabo la reacción Foto-Fenton para la degradación del colorante Reactivo Negro 5 (RB5).

Con base a las pruebas de absorción atómica (AA) se demuestra que se tiene una zeolita del tipo clinoptilolita ya que la relación Si/Al de ésta fue de 4.73, esto se puede corroborar con el trabajo realizado por G. Zacahua (2011) [44] quien utilizó el mismo mineral. La arcilla utilizada para dar una mayor resistencia a la membrana está compuesta en su gran mayoría por silicio (Si) y aluminio (Al) esto significó que la relación entre estos elementos (Si/Al) no cambia significativamente para la mezcla de ZNM + arcilla.

El análisis de rayos X indica que la zeolita está formada por dos fases mayoritarias, la primera está compuesta de clinoptilolita-heulandita y la segunda está formada de erionita-mordenita. Por otra parte la arcilla está compuesta por anortita-caolinita como fases mayoritarias y una segunda fase conformada por la hematita. Esto se pudo corroborar con el análisis elemental obtenido por el microscopio electrónico de barrido, con lo cual se observa que la composición no es homogénea en toda la pasta debido a que algunos cristales pertenecen a la heulandita y otros pertenecen a la clinoptilolita, modificando así las relaciones de Si/Al van desde 3.04 hasta 5.53 en las muestras.

Se observa en la difracción de rayos X que con el incremento de la temperatura las señales pierden intensidad y se van ensanchando de la base con lo que se puede determinar que la muestra se hace amorfa, sin embargo, en las micrografías obtenidas en el MEB se aprecia que hasta la temperatura de sinterización de 800 °C la muestra aun es cristalina, por lo que se concluye que el material con el que se trabajó mantiene una estructura ordenada.

En el método BET se observa que se tiene una isoterma del Tipo IV confirmando la característica de que se tiene un material mesoporoso, aunque también se determinó que se cuenta con una distribución de poros bimodal con máximos en 33 Å y 435 Å. Con esta técnica también se determinó que con el incremento de la temperatura de sinterización (de





25 °C hasta 800 °C) el tamaño de poro aumentó de 31 Å a 135 Å respectivamente, mientras que el área superficial disminuyó de 78 m²/g hasta 14 m²/g.

Para las reacciones de degradación en el reactor tipo batch anular de vidrio se tuvieron mejores resultados al reducir la cantidad de peróxido de hidrógeno de 4 g/l a 3 g/l y aumentando el pH de 3 a 3.5 con lo que se logró una mejoría en la conversión. Ya que a un mismo tiempo de reacción se logra obtener una mayor degradación del colorante al ajustar estas condiciones y a temperatura ambiente. Sin embargo, al incrementar la temperatura del sistema se observa que la reacción es mucho más rápida, porque la constante cinética global para la decoloración a $C_{A0}=100$ ppm va de 0.092 min⁻¹ a temperatura ambiente hasta 0.4791 min⁻¹ a 55 °C y esto hace que la reacción se lleve a cabo en un menor tiempo.

Esto último se corrobora con la medición de la DQO durante el proceso de reacción, donde se muestra una disminución considerable de materia orgánica con el aumento de la temperatura de 10 °C hasta 55 °C en intervalos de 10 °C. También se observa que la velocidad de reacción aumenta al disminuir la concentración inicial del reactivo.

Para las reacciones de degradación del colorante en el RFM se observa un comportamiento muy similar al mostrado en el reactor de vidrio, ya que al final de la reacción se tiene el mismo resultado tanto en la composición de las bandas características como en la cantidad de materia oxidable, esto se debió posiblemente a que el flujo de permeado es muy pequeño (10 ml cada 30 min aproximadamente). No obstante que el sistema con el RFM operó a una presión baja (>1bar). Además, se observó un incremento en el pH de 3.5 a ±7.3 en el flujo del permeado, esto se debe posiblemente a que existe un intercambio iónico cuando pasa el líquido a través de la membrana.





Recomendaciones

En base al trabajo realizado se pueden dar recomendaciones para elaborar trabajos a futuro los cuales ayudaran a enriquecer este trabajo, estas recomendaciones se mencionan enseguida:

Una vez que se sabe que la mezcla de arcillas (anortita, caolinita y hematita) le proporcionan una mayor resistencia al material se recomienda realizar pruebas con tan solo un tipo de arcilla a la vez para observar el efecto que tiene cada una de estas y saber cuál es la que proporciona la resistencia a la membrana. Así como utilizar arcillas que se usan comúnmente en la fabricación de materiales cerámicos como lo es la bentonita, ya que se sabe que este tipo de minerales son muy moldeables al estar húmedos y una vez que pierden agua presentan una dureza considerable.

También se recomienda utilizar otra técnica para la obtención del RFM que permita una mejor manipulación de las dimensiones del reactor, ya que por el método del moldeo resulto complicado obtener el mismo espesor para todos los reactores elaborados.

Como ya se mencionó se debe de trabajar con otros materiales que le proporcionen mayor resistencia al mineral para que se pueda operar el sistema a una mayor presión y así lograr mejores flujos de permeado para poder tener un sistema continuo.

Para la parte del permeado se debe de realizar un lavado a la membrana y elaborar un análisis a éste flujo obtenido para discriminar si se tratan de iones provenientes de la zeolita o si se tratan de compuestos generados de la reacción que se realiza dentro del RFM.

También se recomienda llevar a cabo la identificación de los subproductos y productos obtenidos de la reacción de degradación para así proponer un mecanismo de reacción y saber si los productos obtenidos no son más tóxicos que los reactivos iniciales. Para que éste trabajo se complemente es recomendable realizar el análisis cinético para las reacciones de degradación en el RFM, lo que involucra el cálculo de la constante de velocidad a diferentes temperaturas para así obtener el valor de la energía de activación.





Además, se debería identificar a que corresponden las bandas que no han sido caracterizadas las cuales están presentes en el espectro de UV-vis del colorante RB5 y realizar el análisis cinético para estas longitudes de onda.





Bibliografía

1. S. Meriç, D. Kaptan, T. Ölmez, Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process, *Chemosphere* 54 (2004) 435–441.
2. SEMARNAT
3. Subdirección general técnica, CONAGUA
4. S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMR's) in water and wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 73 (2010) 71-91.
5. J. Blanco-Galvez, S. Malato-Rodriguez, *Solar Detoxification*, Ed. UNESCO, 2003.
6. P. Fernández-Ibáñez, S. Malato y F.J. De Las Nieves, Relationship between TiO_2 particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency, *Catalysis Today*, 54 (1999) 195-204.
7. M. A. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, red CYTED, Argentina, (2001).
8. G. Jorgensen y R. Govindarajan, Ultraviolet Reflector Materials for Solar Detoxification of Hazardous Waste, Report SERI/TP-257-4418. DE91 002196. SERI, (1991).
9. R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *Journal of Membrane Science* Volume 206, Issue 1-2, 31 August (2002), Pages 399-415.
10. I. Peternel, N. Koprivanac, H. Kusic, UV-based processes for reactive azo dye mineralization, *Water research* 40 (2006) 525-532.
11. R. Molinari, M. Borgese, E. Drioli, L. Palmisano, M. Schiavello, Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water, *Catalysis Today* 75 (2002) 77-85.
12. P. Bosch, I. Schifter, *La zeolita una piedra que hierve*, Ed. Fondo de Cultura Económica, (1988).
13. D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1974).
14. A. Curi, W. J. V. Granda, H. M. Lima, W. T. Sousa, *Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros*, Universidad Federal de Ouro Preto, Departamento de Ingeniería de Minas, Escuela de Minas, CEP 35.400 Tecnológica (2006).
15. Gordon Maskew Fair, John Charles Geyer y Daniel Alexander Okun, *Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales*, Ed. Limusa, México 1976.
16. H. E. Hilleboe, *Manual de tratamiento de aguas*, Ed. Limusa, 81, 87.
17. T. H. Y. Tebbutt, *Fundamentos de control de la calidad del agua*, Ed. Limusa, (1994), 133-141.
18. H. E. Avery, *Cinética química básica y mecanismos de reacción*, Ed. Reverte, (1982).
19. H. S. Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Ed. Prentice Hall, (2008).





20. R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
21. A. G. Rincon, C. Pulgarin, Comparative evaluation of Fe^{3+} and TiO_2 photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 222-231.
22. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
23. A. Safarzadehet-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Carter, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, 31(4) (1997) 787-798.
24. H.J. H. Fenton, M. A. Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron, *Journal of the Chemical Society* 1894, 65, 899-910.
25. F. Haber, J. J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. London* (1934), 147, 332-351.
26. F. Hunter, "Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties". W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth Editores. Technomic Publication (1997).
27. J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951 (1992).
28. J.J. Pignatello, D. Liu y P. Huston, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1832-1839 (1999).
29. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification, *Catalysis Today* Volume 55, Issue 1-2, 5 January (2000), Pages 71-78.
30. T. Tsuru, T. Toyosada, T. Yoshioka, M. Asaeda, Photocatalytic reactions in a filtration system through porous titanium dioxide membranes, *Journal of Chemical Engineering of Japan* Volume 34, Issue 6, June (2001), Pages 844-847.
31. M. A. Artale, V. Augugliaro, E. Drioli, G. Golemme, C. Grande, V. Loddo, R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, Preparation and characterisation of membranes with entrapped TiO_2 and preliminary photocatalytic tests, *Annali di Chimica* Volume 91, Issue 3-4, March (2001), Pages 127-136.
32. R. Molinari, F. Pirillo, M. Falco, V. Loddo, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 1103-1114.
33. F. Bosc, A. Ayrat, C. Guizard, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *Journal of Membrane Science* Volume 265, Issue 1-2, 15 November (2005), Pages 13-19.
34. I. R. Bellobono, F. Morazzoni, R. Bianchi, E. S. Mangone, R. Stanescu, C. Costache, P. M. Tozzi, Solar energy driven photocatalytic membrane modules for water reuse in agricultural and food industries. Pre-industrial experience using s-triazines as model molecules, *International Journal of Photoenergy* Volume 7, Issue 2, (2005), Pages 87-94.
35. I. R. Bellobono, F. Morazzoni, P. M. Tozzi, Photocatalytic membrane modules for drinking water purification in domestic and community appliances, *International Journal of Photoenergy* Volume 7, Issue 3, (2005), Pages 109-113.





36. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 131–137.
37. Wen-Yu Wang, Agus Irawanb, Young Kub, Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube, *water research* 42 (2008) 4725–4732.
38. J. Domenzain-González, Sistema de oxidación avanzada utilizando zeolita natural mexicana para la degradación del colorante RB5 comparado con el proceso fisicoquímico, IPN-ESIQIE, México, D.F. (2008)
39. R. A. Damodar, Sheng-Jie You, Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5, *Separation and Purification Technology* 71 (2010) 44–49.
40. H. Jiang, G. Zhang, T. Huang, J. Chen, Q. Wang, Q. Meng, Photocatalytic membrane reactor for degradation of acid red B wastewater, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 571–577.
41. Chien-Hwa Yu, Chung-Hsin Wu, Tsung-Han Ho, P.K. Andy Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 578-583.
42. W. M. Alvin, J. P. Barford, G. McKay, A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char, *Chemical Engineering Journal* 157(2010) 434-442.
43. E. Kusvuran, S. Irmak, H. I. Yavuz, A. S. Oktay-Erbatur, Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye, *Journal of Hazardous Materials B* 119 (2005) 109-116.
44. G. Zacahua-Tlacuatl, Obtención de membranas porosas por el método de extrusión, IPN-ESIQIE, México, D.F. (2011) (examen próximo).
45. S. León-Orozco, Estudio de agua contaminada por compuestos BTX: a nivel laboratorio, planta piloto e industrial, IPN-ESIQIE, México, D.F. (2010) (examen próximo).
46. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603-619, (1985).
47. A. Coelho, A. V. Castro, M. Dezotti, G. L. Sant'-Anna Jr., Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 178-184.
48. C. J. Philippopoulos, S. G. Pouloupoulos, Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials B* 98 (2003) 201-210.
49. O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Ed. Limusa Wiley, Tercera edición, (2010).
50. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Ed. Cengage learning, (2008).
51. B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley.





52. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning electron Microscopy and X-Ray microanalysis, Plenum Press, New York, (1981).
53. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press.
54. Norma Mexicana, NMX-AA-030-SCFI-2001.





Anexo 1

Cinética





Para un mejor entendimiento de este apartado se deben de recordar algunas de las definiciones importantes que se manejan en el área de la cinética, por ejemplo:

Velocidad de reacción, $-r_A$: La velocidad de reacción indica con qué rapidez se consume cierta cantidad de moles de una especie química para formar otra especie química.

Conversión, X_A : Para definir la conversión, se debe de elegir uno de los compuestos reaccionantes y posteriormente se relacionan las otras especies que participan en la reacción. Por lo que, la conversión X_A es el número de moles de A (siendo por lo general A el reactivo limitante) que reaccionan por mol de A alimentada al sistema:

$$X_A = \frac{\text{Moles de A que reaccionan}}{\text{Moles de A alimentadas}} \quad (11)$$

Orden de reacción, n : El orden de reacción se refiere a las potencial a las cuales se elevan las concentraciones en la ley de velocidad cinética. En la siguiente ecuación, la reacción es de orden α , con respecto al reactivo A, y de orden β , con respecto al reactivo B.

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (12)$$

Por lo que el orden global de la reacción, n , es

$$n = \alpha + \beta \quad (13)$$

Constante de velocidad de reacción o velocidad de reacción específica, k_A : La constante de reacción k no es verdaderamente una constante, solo es independiente de las concentraciones de las especies que interactúan en la reacción. Este parámetro por lo regular depende fuertemente de la temperatura y de que esté presente un catalizador o no, y en las reacciones en fase gas puede estar en función de la presión total. [19]

Existe una ecuación la cual ayuda a correlacionar la k_A con la temperatura, a esta se le llama ecuación de Arrhenius:

$$k_A(T) = A e^{-E/RT} \quad (14)$$

Donde: A = factor preexponencial o factor de frecuencia
 E = energía de activación, J/mol
 R = constante de los gases = $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$
 T = temperatura absoluta, K





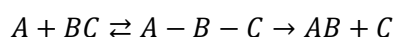
Las unidades de la k_A son:

$$k = \frac{(\text{Concentración})^{1-n}}{\text{Tiempo}} \quad (15)$$

Por consiguiente el orden de reacción determina las unidades de k_A :

| | | |
|---------------------|--------------------|--|
| Orden cero (n=0) | $-r_A = k_A$ | $[k] = \text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$ |
| Primer orden (n=1) | $-r_A = k_A C_A$ | $[k] = \text{s}^{-1}$ |
| Segundo orden (n=2) | $-r_A = k_A C_A^2$ | $[k] = \text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ |
| Tercer orden (n=3) | $-r_A = k_A C_A^3$ | $[k] = (\text{dm}^3/\text{mol})^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |

Energía de activación, E: La energía de activación se puede considerar como una barrera para la transferencia de energía (de energía cinética a energía potencial) entre moléculas reactivas la cual debe de ser vencida. Una de las maneras de considerar esta barrera para las reacciones es a través de coordenadas de reacción, esto es que se lleva un seguimiento a la trayectoria de la reacción. Estas coordenadas de reacción denotan el progreso en el sistema de la energía potencial a lo largo de la trayectoria de reacción, al ir desde los reactivos hasta un producto intermediario y después hacia el producto final, por ejemplo: para la reacción



La energía de activación se muestra en la Figura 47. Inicialmente A y BC están muy apartados y la energía del sistema es solo la energía del enlace BC, al final de la reacción los productos AB y C están muy separados y la energía del sistema es solo la energía del enlace AB. Conforme se mueva hacia la derecha sobre la coordenada x los reactivos A y BC se aproximan uno al otro, el enlace BC se va rompiendo y la energía de reacción aumenta hasta llegar a la parte superior de una barrera. Estando en esta zona, se alcanza el estado de transición, en el cual la distancia entre AB y BC son iguales. Conforme avanza la reacción, la distancia entre A y B comienza a disminuir y se va formando el producto AB. Para que la reacción ocurra, los reactivos deben vencer la barrera energética, E_B , la cual se relaciona con la energía de activación.



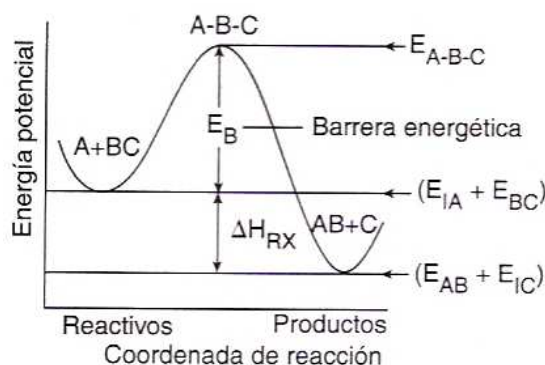


Figura 47.- Energía de activación [19].

Reactor intermitente de volumen constante

Una ecuación cinética caracteriza la velocidad de reacción ya sea a partir de consideraciones teóricas u obtenidas de un procedimiento empírico de ajuste de curvas. La determinación de la ecuación de velocidad es por lo regular un procedimiento de dos etapas: primero se encuentra la dependencia de la velocidad a la concentración a temperatura constante y posteriormente la dependencia de la constante a la temperatura.

Los equipos para obtener los datos experimentales se pueden clasificar en dos tipos: reactores intermitentes o por lotes y reactores de flujo continuo. Lo que se hace es medir la evolución de la reacción a diferentes tiempos, lo que se puede alcanzar de varias formas:

- Siguiendo la composición de un determinado componente;
- Observando la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción;
- Siguiendo la variación de la presión total del sistema a volumen constante;
- Observando la variación del volumen del sistema a presión constante.

Un reactor intermitente experimental por lo general se opera isotérmicamente y a volumen constante, debido a que esto facilita la interpretación de los resultados obtenidos a tales condiciones. Por lo anterior existen dos métodos para analizar datos cinéticos: el integral y el diferencial. En el método integral se supone una forma de ecuación cinética y, posterior a la integración, se predice que la interpretación de una función determinada de la concentración contra el tiempo debe de dar una línea recta. Si los datos graficados de tiempo contra concentración se ajustan a una línea razonablemente recta, la ecuación propuesta es satisfactoria.





Para el método diferencial se comprueba directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos obtenidos sin la necesidad de recurrir a la integración. Sin embargo, como esta expresión cinética es una ecuación diferencial, antes de intentar el ajuste se deben de calcular los valores de $(1/V)(dN/dt)$ a partir de los datos experimentales.

Cuando se está hablando de un reactor intermitente a volumen constante, se está haciendo referencia al volumen de la mezcla reaccionante y no al tamaño del reactor. Por lo que, este término significa en realidad un sistema reaccionante de densidad constante.

En estos sistemas a volumen constante, la determinación de la velocidad de reacción de un componente i se expresa como

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (16)$$

Y para gases ideales, donde $C = p/RT$

$$r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt} \quad (17)$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción de cualquier componente está dada por la velocidad en el cambio de su concentración o de su presión parcial.

Método integral de análisis de datos

En este método el análisis se ensaya con una ecuación cinética particular la cual se integra y se comparan las curvas de los datos calculados de C contra t con respecto a los datos experimentales. En el caso de que el ajuste no se satisfaga, se debe de ensayar otra ecuación.

Para el caso de reacciones monomoleculares irreversibles de primer orden, se considera la siguiente reacción:



Para esta reacción la ecuación cinética es del tipo

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (18)$$





Separando variables e integrando

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (19)$$

Por lo que

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (20)$$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt \quad (21)$$

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (22)$$

Para reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden, existen varios casos posibles los cuales se mencionan a continuación.



La ecuación cinética correspondiente es la siguiente:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (23)$$

Si se toma en cuenta que las cantidades de A y B que reaccionan en cualquier tiempo t son iguales y están dadas por $C_{A0}X_A$, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera.

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k(C_{A0} - C_{A0}X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A) \quad (24)$$

Siendo $M = C_{B0}/C_{A0}$ la ecuación queda de la siguiente forma:

$$-r_A = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A) \quad (25)$$

Integrando y acomodando términos.

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{A0}k \int_0^t dt \quad (26)$$





$$\ln \frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{C_B}{M C_A} = C_{A0}(M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt, \quad M \neq 1 \quad (27)$$

En el caso de que C_{B0} sea mucho mayor que C_{A0} , entonces C_B será aproximadamente constante para cualquier tiempo t , por lo que la ecuación anterior se convertirá en una reacción de pseudo-primer orden.

2A → Productos

Para la reacción anterior la ecuación cinética queda de la forma:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (28)$$

Por lo que

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \quad (29)$$

A + 2B → Productos

Esta reacción es de primer orden con respecto a A y B, por lo que el balance global de la reacción es de segundo orden.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - 2X_A) \quad (30)$$

La ecuación integrada queda de la siguiente manera:

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = \ln \frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M - 2)kt, \quad M \neq 2 \quad (31)$$

Para el caso de que los reactivos se encuentren en forma estequiométrica, la ecuación integrada quedara:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{(1 - X_A)} = 2kt, \quad M = 2 \quad (32)$$





Reactor intermitente ideal

Ya que en un reactor intermitente la composición es uniforme en cualquier instante, se puede efectuar el balance referido a todo el reactor. Si se toma en cuenta que durante la reacción no sale ni entra fluido al sistema, se puede realizar el balance para el componente A de la siguiente forma:

$$\text{entrada} = \text{salida} + \text{desaparición} + \text{acumulación} \quad (33)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{velocidad de pérdida de reactivo} \\ \text{debida a la reacción química} \end{array} \right) = - \left(\begin{array}{l} \text{velocidad de acumulación} \\ \text{del reactivo} \end{array} \right) \quad (34)$$

Si se evalúan los términos se tiene:

$$\left(\begin{array}{l} \text{desaparición de A} \\ \text{por reacción,} \\ \text{moles/tiempo} \end{array} \right) = (-r_A)V = \left(\frac{\text{moles de A reaccionados}}{(\text{tiempo})(\text{volumen de fluido})} \right) (\text{volumen de fluido}) \quad (35)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{acumulación de A,} \\ \text{moles/tiempo} \end{array} \right) = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1 - X_A)]}{dt} = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (36)$$

Si se sustituyen las ecuaciones 43 y 44 en la ecuación 42 se tiene que:

$$(-r_A)V = N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (37)$$

Reacomodando e integrando la ecuación anterior se tiene:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (38)$$

Esta ecuación indica el tiempo necesario para conseguir una conversión X_A a condiciones isotérmicas y no isotérmicas. El fluido y la velocidad de reacción permanecen dentro de la integral ya que por lo regular estos cambian durante el transcurso de la reacción [49].

Esta ecuación podría modificarse dependiendo de la situación, por ejemplo, si la densidad del fluido permanece constante se tiene:





$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A} \quad \text{para } \varepsilon_A = 0 \quad (39)$$

Para las reacciones donde el volumen del material reaccionante cambia proporcionalmente con la conversión, la ecuación 46 toma la siguiente forma:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (40)$$

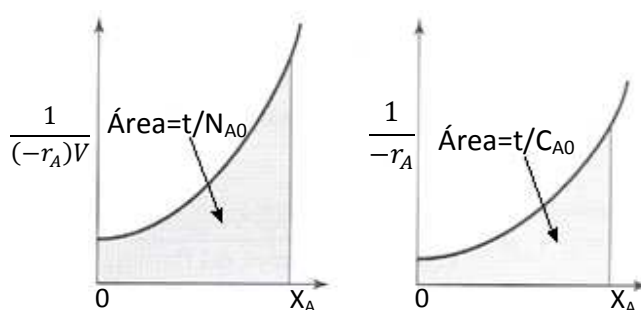


Figura 48.- Representación gráfica de las ecuaciones de diseño para reactores intermitentes, en condiciones isotérmicas y no isotérmicas [49].





Anexo 2

Técnicas de caracterización





Espectroscopia atómica

Los métodos espectrométricos son un gran grupo de técnicas analíticas las cuales se basan en la espectroscopia atómica y molecular. La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata con las interacciones de diversos tipos de radiación con la materia. La espectrometría y los métodos espectrométricos se refieren a la medición de la intensidad de la radiación con un transductor fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico [50].

Espectrometría de Absorción Atómica

Las técnicas espectroscópicas atómicas (absorción, emisión o fluorescencia) consisten en transformar la muestra en átomos en estado vapor (atomización) y medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por dichos átomos.

Los espectros atómicos están constituidos por picos estrechos (teóricamente líneas) y bien definidos, originados por transiciones entre distintos niveles de energía electrónica.

Para la obtención del vapor atómico pueden utilizarse distintos sistemas de atomización, tales como una llama, energía eléctrica o un plasma, dando lugar a distintas técnicas.

Atomización de flama

En los atomizadores de flama, una solución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible, esto se lleva hacia una flama donde ocurre la atomización, en la flama ocurren una serie de procesos interconectados. El primero es la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Posteriormente, este se volatiliza para formar moléculas de gas. La disociación de la mayor parte de dichas moléculas producen un gas atómico, algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones; otras moléculas y átomos se producen en la flama como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y con las distintas especies de la muestra. Una fracción de los iones, átomos y moléculas se excitan también por el calor de la flama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares [50]. En la Figura 49 se muestra el esquema de un atomizador, en el cual ocurre la nebulización y la muestra se manda al quemador, en este se produce la flama por donde pasa el haz de energía, dicho haz se utiliza para la detección de los elementos.



Tipos de flamas

En la Tabla 15 se dan los combustibles y oxidantes más comunes en la espectroscopia de flama y el intervalo aproximado de temperaturas que se logran con estas mezclas. Cuando el aire es el oxidante, se logran temperaturas de 1700 °C a 2400 °C con varios combustibles. A estas temperaturas solo se atomizan las muestras que se descomponen con facilidad, así que se debe de utilizar otro oxidante para muestras más refractarias. Estos oxidantes producen temperaturas de 2500 °C a 3100 °C con los combustibles comunes.

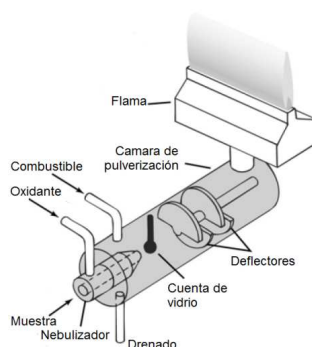


Figura 49.- Atomización con flama.

Tabla 15.- Propiedades de las flamas [50].

| Combustible | Oxidante | Temperatura [°C] | Velocidad de combustión máxima [cm s ⁻¹] |
|--------------------|---------------|------------------|--|
| Gas natural | Aire | 1700-1900 | 39-43 |
| Gas natural | Oxígeno | 2700-2800 | 370-390 |
| Hidrógeno | Aire | 2000-2100 | 300-440 |
| Hidrógeno | Oxígeno | 2550-2700 | 900-1400 |
| Acetileno | Aire | 2100-2400 | 158-266 |
| Acetileno | Oxígeno | 3050-3150 | 1100-2480 |
| Acetileno | Óxido nitroso | 2600-2800 | 285 |

Espectroscopia Atómica de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitudes de onda corta que se producen cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por la transición de estos los cuales se encuentran en los orbitales internos de los átomos [51]. Para fines analíticos, los rayos X se pueden obtener de cuatro formas diferentes: 1) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de energía elevada, 2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objeto de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X, 3) al utilizar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X y 4) a

partir de una fuente de radiación sincrotrón.

Difracción de rayos X

Los rayos X utilizados en la difracción tienen longitudes situadas en el intervalo de 0.5-2.5 Å, mientras que las longitudes de la luz visible esta en el orden de 6000 Å [51].

En la difracción de rayos X, cuando la radiación atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir una difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, existen interferencias tanto constructivas como destructivas de los rayos dispersados ya que la distancia entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

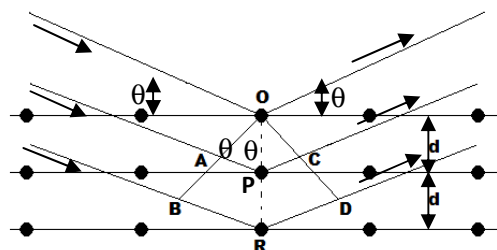


Figura 50.- Difracción de rayos X por medio de un cristal [50].

Ley de Bragg

Al chocar un haz de rayos X contra una superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz se difunde por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos donde una fracción es difundida y la restante pasa a la tercera capa, así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que la separación de las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos de una manera muy regular [51].

Cuando un haz de radiación choca con una superficie del cristal a un ángulo θ , la difusión tiene lugar por consecuencia de la interacción entre la radiación y los átomos localizados en los puntos O, P y R como se muestra en la Figura 50. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (41)$$



Donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en OCD, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. También

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (42)$$

Donde d es la distancia entre las placas del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (43)$$

La ecuación anterior es la ecuación de Bragg. Se debe de señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (44)$$

En todo los demás ángulos se producen interferencias destructivas [50].

Espectroscopia UV-vis

Esta espectroscopia se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de soluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen una longitud de onda de trayectoria de b centímetros. Comúnmente, la concentración de una solución se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer [50].

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (45)$$

Ley de Beer

La ecuación 43 representa la ley de Beer, esta ley se puede entender considerando un bloque de material absorbente (sólido, líquido, gas) por el cual pasa un haz de radiación monocromático paralelo con potencial P_0 , el cual choca de manera perpendicular con el bloque. Después de atravesar éste bloque de material absorbente con una longitud b , el potencial P_0 disminuye hasta un valor P como resultado de la absorción.

En la Tabla 16 se muestran los términos utilizados en la espectroscopia de UV-vis, su definición y los símbolos alternativos con los son conocidos.





Tabla 16.- Términos y símbolos que se utilizan en las mediciones de absorción [50].

| Termino y símbolo | Definición | Nombre y símbolos alternativos |
|--|---|---------------------------------------|
| Potencia radiante incidente, P_0 | Potencia radiante en watts que incide en la muestra | Intensidad incidente, I_0 |
| Potencia radiante transmitida, P | Potencia radiante que transmite la muestra | Intensidad transmitida, I |
| Absorbancia, A | $\log(P_0/P)$ | Densidad óptica, D ; extinción, E |
| Transmitancia, T | P/P_0 | Transmisión, T |
| Longitud de trayectoria de la muestra, b | Longitud sobre la que ocurre la atenuación | l, d |
| Concentración del absorbente, c | Concentración | |
| Absortividad, a | $A/(bc)$ | Coefficiente de extinción, k |
| Absortividad molar, ϵ | $A/(bc)$ | Coefficiente de extinción molar |

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles para examinar y analizar las características microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones por lo que el MEB es de gran utilidad es la alta resolución con que puede obtenerse el análisis en el bulk de un objeto, los valores que utilizan usualmente los instrumentos comerciales están en el orden de 5 nm (50 Å). Se han reportado que para los equipos de investigación avanzada se alcanzan valores de 2.5 nm [52].

Otra función importante del MEB es la apariencia tridimensional de las imágenes. Este tipo de equipos también tienen la capacidad de examinar objetos a ampliaciones muy bajas.

Los componentes básicos del MEB son: el sistema de lentes, el cañón de electrones, colector de electrones, los tubos de rayos catódicos (TRC) y toda la electrónica que está asociada con estos sistemas.

La óptica de electrones del MEB proporciona la capacidad de formar un haz definido por tres parámetros: la corriente del haz, i (en el intervalo de 1 picómetro (pm) hasta 1 micra (μm)), diámetro del haz, d (5 nm a 1 μ), y la divergencia del haz, α (10^{-4} - 10^{-2} sr). Todos los parámetros que caracterizan el haz de electrones incidente pueden ser determinados experimentalmente y estos no son independientes. La relación entre ellos está dada por la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{\text{energía}}{(\text{área})(\text{ángulo sólido})} = \frac{4i}{\pi^2 d^2 \alpha^2}, \quad A/cm^2 sr \quad (46)$$

La cual puede considerarse como la primera de las dos relaciones importantes en microscopía electrónica de barrido para determinar y controlar el rendimiento (β) y la segunda relación





importante es la del umbral de energía/contraste. Dentro del volumen de interacción se producen señales detectables a partir de electrones retrodispersos, electrones secundarios y electrones absorbidos [52].

Mediante la medición de la magnitud de estas señales con ayuda de los detectores adecuados, la determinación de ciertas propiedades de la muestra, por ejemplo, la topografía y la composición, se pueden realizar en el mismo lugar de la incidencia del haz de electrones.

Construcción de la imagen

La información del MEB consiste en la exploración en un espacio X-Y y del conjunto de las intensidades de cada detector para medir la interacción de electrones de la muestra. Esta información puede ser apreciable de dos maneras:

- (a) Línea de análisis: El haz lleva a cabo una exploración en una sola dirección ya sea en X o Y, la señal que se deriva del generador de exploración se utiliza para llevar a cabo el análisis horizontal de un tubo de rayos catódicos (TRC). La línea resultante de la exploración de la muestra y del TRC producen una correspondencia uno a uno entre una serie de puntos en el “espacio de muestra” y en el TRC. La intensidad medida por uno de los detectores se puede utilizar para ajustar la desviación en Y del TRC. Para la elaboración de una línea de exploración es necesario obtener: (1) el lugar del análisis; (2) la exploración de Y modulada; (3) la señal del nivel cero y (4) la señal máxima.
- (b) Área de exploración: En la formación de la imagen en el MEB con la que se está familiarizado, el haz de electrones explora la muestra en una cuadrícula XY, mientras que el TRC explora la misma área que el haz de electrones. Como en el caso anterior se establece una correspondencia uno a uno entre el conjunto de haces que interactúan con la muestra y los puntos obtenidos en el TRC, la intensidad de la señal derivada del detector se utiliza para ajustar el brillo en el tubo de rayos catódicos. Por lo que, la creación de una imagen en el MEB consiste en la construcción de un mapa en el TRC, el cual transforma la información desde un espacio muestra al espacio del TRC [52].

Magnificaciones

El aumento de la imagen en el MEB se logra mediante el ajuste en la escala del mapa en el TRC. La magnificación se obtiene al relacionar la información a lo largo de una línea l en el espacio modelo con la línea L en un espacio en el TRC, por lo que la magnificación, M , es:

$$M = L/l \quad (47)$$





Existen una serie de puntos importantes acerca de la magnificación en el MEB:

- En el TRC la longitud de exploración, L , es fija, por ejemplo; con un incremento en la ampliación se logra disminuir la longitud, l , la cual es el escaneado de la muestra;
- El aumento en el MEB solo depende de la excitación de las bobinas de exploración y no de la excitación de la lente, que determina el enfoque del haz;
- La imagen no rota conforme cambia el aumento, ya que la excitación de la lente es constante [52].

Proceso de detección

La clave para entender cómo trabaja un espectrómetro de energía dispersa (AEEDE), el cual cuenta con un detector de Si(Li), es reconocer que los pulsos de tensión producidos por el detector son en promedio de tamaño proporcional a la energía de los fotones de rayos X. El detector de Si(Li) es un cristal el cual tiene una estructura de bandas, en la que la banda de conducción tiene huecos y la banda de valencia tiene los sitios ocupados. Cuando un fotón de energía es atrapado, proceso al que se le denomina absorción fotoeléctrica, los electrones son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia.

Los fotones incidentes de rayos X son primero absorbidos por un átomo de silicio y se emite un electrón. Estos fotoelectrones crean pares electrón-hueco a medida que viajan en el detector de silicio. El átomo de silicio queda en un estado alto de energía debido a la expulsión del fotoelectrón, esta energía se libera posteriormente en la forma de un electrón. Este electrón se dispersa y crea pares electrón-hueco, los rayos X que fueron absorbidos por el átomo de silicio pueden ser reabsorbidos, iniciando de nuevo el proceso [52].

Área BET

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) de adsorción de gas se ha convertido en el procedimiento estándar para la determinación de la superficie de materiales finamente divididos y porosos, a pesar de la simplificación del modelo en que se basa la teoría. Se acostumbra aplicar la ecuación de BET en forma lineal [45].

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1)p}{n_m^a C p^0} \quad (48)$$

Donde n^a es la cantidad adsorbida a la presión relativa p/p^0 y n_m^a es la capacidad de





monocapa. De acuerdo con la teoría del BET, C se relaciona de manera exponencial con la entalpia de la adsorción de la primera capa adsorbida, aunque el valor de C puede utilizarse para caracterizar la forma de la isoterma no proporciona una medida cuantitativa de la entalpia de adsorción.

La ecuación de BET requiere de una relación lineal entre $p/n^a(p^0 - p)$ y p/p^0 . El intervalo de linealidad se limita a una parte de la isoterma por lo general dentro del intervalo de 0.05 a 0.3 p/p^0 [46].

La segunda etapa de la aplicación del método BET es el cálculo de la superficie (a menudo llamado área BET) de la capacidad de monocapa. Esto requiere de un conocimiento de la zona medida, a_m (área molecular de corte transversal), ocupada por la molécula de adsorbato en la monocapa completa. Por lo tanto:

$$A_s(BET) = n_m^a L a_m \quad (49)$$

$$a_s(BET) = A_s(BET)/m \quad (50)$$

Donde $A_s(BET)$ y $a_s(BET)$ son áreas de superficie total y específica, respectivamente, m es la masa del adsorbente y L es la constante de Avogadro.

Actualmente el N_2 es considerado como el adsorbente más adecuado para la determinación de la superficie y se asume generalmente que la monocapa esta compacta, dando $a_m(N_2) = 0.162 \text{ nm}^2$ a 77 K.

Clasificación de las isothermas de adsorción

La mayoría de las isothermas de fisisorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos que se muestran en la Figura 51a. En muchos casos la superficie es suficientemente baja con lo que la isoterma se reduce a una forma lineal, esta región se refiere a menudo a la ley de Henry.

La isoterma reversible del Tipo I es cóncava hacia el eje p/p^0 y n^a se aproxima a un valor limite cuando la $p/p^0 \rightarrow 1$. Las isothermas del Tipo I están dadas por sólidos microporosos los cuales tienen superficies externas relativamente pequeñas.

La isoterma reversible del Tipo II se obtiene de sólidos no porosos o macroporosos. Esta isoterma representa la adsorción monocapa-multicapa.

La isoterma Tipo III es convexa hacia el eje de p/p^0 , las isothermas de este tipo no son comunes; pero existen una serie de sistemas que dan las isothermas con una curvatura gradual,





en estos casos las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

La isoterma del Tipo IV es un lazo de histéresis, que se asocia con la condensación capilar la cual tiene lugar en los mesoporos, y limita la adsorción en un intervalo alto de p/p^0 . La parte inicial de la isoterma del Tipo IV se le atribuye a la adsorción de la monocapa-multicapa, ya que tiene el mismo comportamiento que la isoterma del Tipo II.

La isoterma del Tipo V es muy poco común, la cual está relacionada con la isoterma del Tipo III en la que la interacción adsorbente-adsorbato es débil.

La isoterma del Tipo VI depende del sistema y de la temperatura, la cual representa paso a paso la adsorción multicapa en una superficie uniforme sin poros. El primer paso representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y se mantiene casi constante durante dos o tres capas adsorbidas [53].

Histéresis de adsorción

La histéresis que aparece en el intervalo de multicapas de las isotermas de fisorción se asocia generalmente con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas. Estos lazos de histéresis pueden tener una gran variedad de formas. En la Figura 51b se muestran dos tipos extremos como H1 y H4. En la primera las isotermas son verticales y paralelas en un intervalo considerable de la captación de gas, mientras que para el segundo tipo de histéresis se mantienen casi horizontales y paralelas sobre un amplio intervalo de en p/p^0 . En ciertos aspectos, los tipos de histéresis H2 y H3 se pueden considerar que se encuentran entre estos dos extremos.

Una característica común de los ciclos de histéresis es que la región punteada, que se muestra en la Figura 51b, de la isoterma de desorción la cual lleva a un punto de cierre se produce a una presión relativa (para un adsorbente dado a una temperatura dada), la cual es casi independiente de la naturaleza de los adsorbentes porosos ya que depende principalmente de la naturaleza de la adsorción [46].

Las formas de los ciclos de histéresis se han identificado con la estructura de poros específicos, por lo que el Tipo H1 se asocia a menudo con materiales porosos conocidos, los cuales son aglomerados de esferas uniformes por lo que se tienen distribuciones de tamaño de poro estrechas. Muchos adsorbentes porosos tienden a dar lazos de histéresis del Tipo H2 pero en estos sistemas la distribución del tamaño de poro y la forma no están bien definidos.

El lazo de histéresis del Tipo H3 no representa ninguna limitación en la adsorción a alta p/p^0 , se observa que los agregados de capas de partículas dan lugar a las hendiduras en forma de



poro. Del mismo modo, el lazo de histéresis del Tipo H4 se asocia a menudo con el tamaño de los poros, en este caso la isoterma del Tipo I es indicativa de microporosidad.

En muchos sistemas, especialmente en aquellos que contienen microporos, la histéresis se extiende hasta la menor presión posible. La eliminación del material residual adsorbido es posible solo si el adsorbente es gasificado a temperaturas más altas. Este fenómeno puede estar asociado con la hinchazón de la estructura porosa o con la deposición irreversible de las moléculas en los poros de aproximadamente el mismo ancho que la de la molécula de adsorbato o en algunos casos se debe a la interacción química irreversible entre el adsorbato y el adsorbente [46].

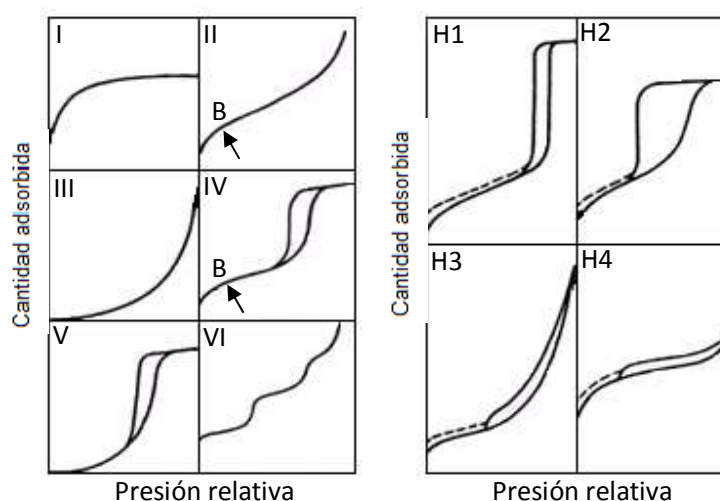


Figura 51.- a) Tipos de isothermas de fisorción, b) Tipos de lazos de histéresis [46].

Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de materia orgánica e inorgánica presentes en un cuerpo de agua susceptible a ser oxidada. Esta materia en condiciones naturales puede ser degradada lentamente a CO_2 y H_2O mediante un proceso que puede durar desde unos cuantos días hasta miles de años dependiendo del tipo de materia presente y de las condiciones de biodegradación. La DQO se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mgO_2/l).

En las pruebas de DQO se acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y métodos debidamente estandarizados [54].

La DQO varía en función de las características de la materia presente, de sus proporciones, la



posibilidad de oxidación, entre otras variables.

El método en el cual se involucra el uso de dicromato de potasio es preferible sobre otros en los que se utiliza un oxidante diferente debido a su mayor potencial redox y su aplicabilidad a una mayor variedad de muestras.

Existen dos métodos para la determinación de la DQO utilizando dicromato de potasio. El método a refluo abierto (método de titulación) es conveniente para aguas residuales en las que sea necesario utilizar grandes cantidades de muestra, el método a refluo cerrado (método espectrofotométrico) es más económico en cuanto al uso de reactivos, pero se requiere una mayor homogenización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener una buena reproducibilidad. En este método se utiliza la espectroscopia de UV-vis mediante mediciones fotométricas del color producido por la reducción del dicromato a ion cromo (III) posterior a la digestión.

Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos son oxidados con una mezcla de ácido crómico y sulfúrico a ebullición. Para la realización del método se coloca la muestra a refluo en una disolución de ácido fuerte con un exceso conocido de dicromato de potasio. Después de la digestión, el dicromato no reducido se determina por titulación o espectrofotométricamente para determinar la cantidad de dicromato consumido y calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente [54].





Anexo 3

Resultados experimentales



Difractogramas de la ZNM reportados de literatura.

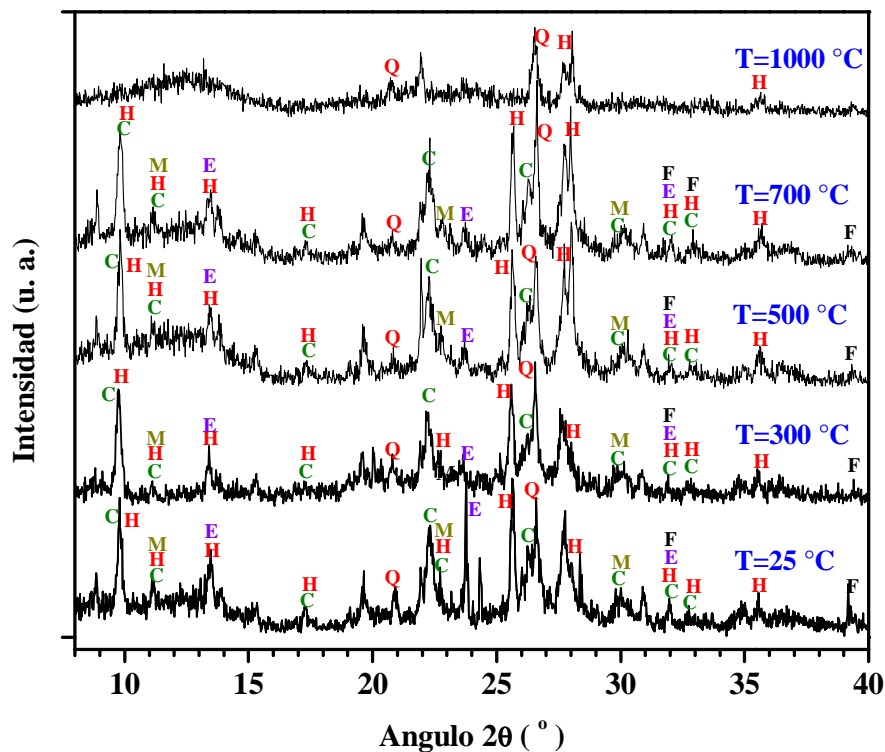


Figura 52.- Espectros de DRX de la ZNM obtenidos de literatura [44] (C=clinoptilolita, H=heulandita, E=erionita, M=mordenita, Q=cuarzo, F=feldespato).

En la Figura 52 se muestran los difractogramas de rayos X de la ZNM a diferentes temperaturas de sinterización obtenidos de la literatura [44]. En ésta Figura se observa como con el incremento de la temperatura se van perdiendo las fases que se encuentran por debajo de 20 en 2θ , además se aprecia que a 1000 °C la mayoría de las señales ya no aparecen en el difractograma esto se debe a que la muestra pierde cristalinidad y se va haciendo amorfa. Este mismo fenómeno se obtuvo al combinar la zeolita con la arcilla para formar la membrana.

Micrografías de la pasta a diferentes temperaturas de sinterización

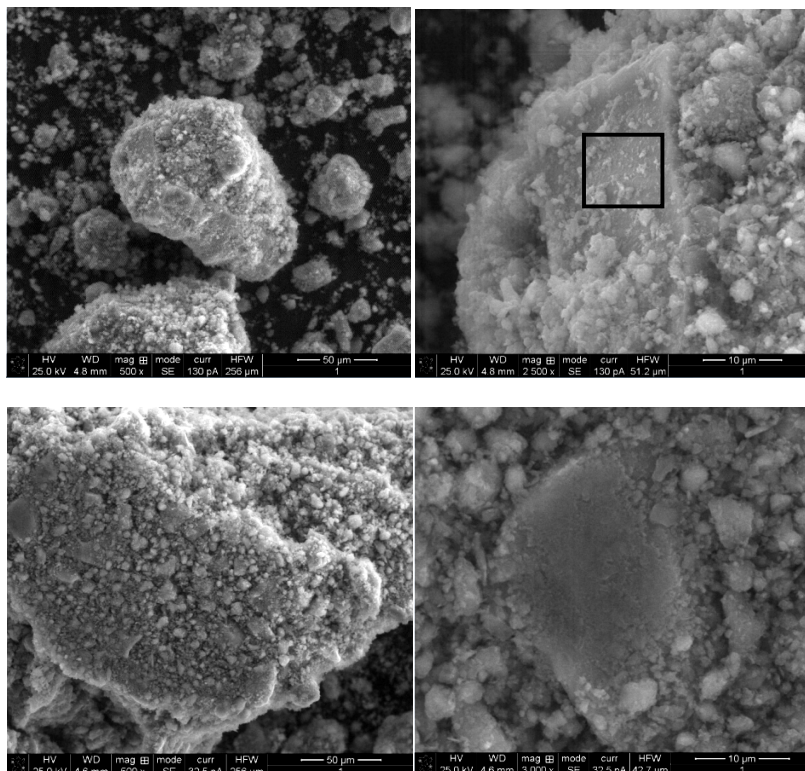


Figura 53.- Micrografías de la pasta sin sinterizar.

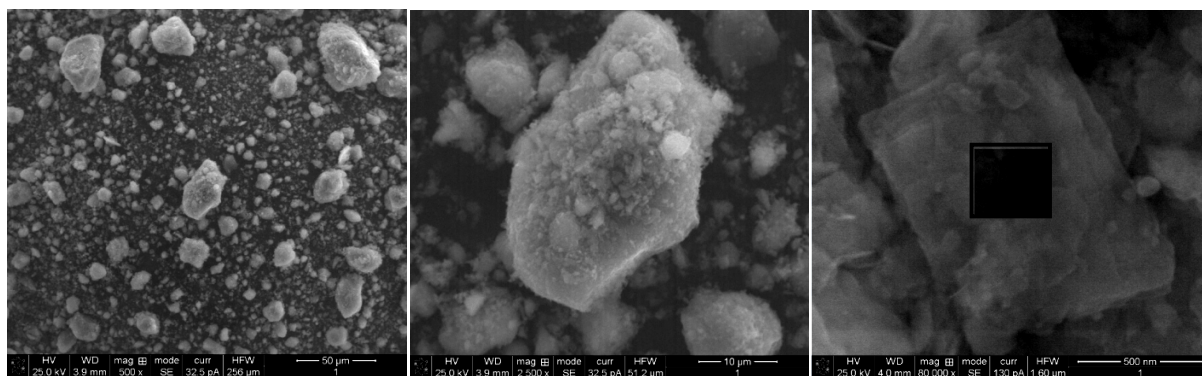


Figura 54. Micrografías de la pasta sinterizada a 200 °C.

En la Figura 53 se observan las micrografías en distintas zonas de la pasta sin sinterizar, se logran apreciar los cristales los cuales según el análisis elemental son de zeolita; la parte dentro del recuadro fue donde se realizó éste análisis. En la Figura 54 se muestran las micrografías en distintos lugares de de la pasta sinterizada a 200 °C para la cual se llevó a cabo el mismo proceso que para la muestra sin sinterizar.

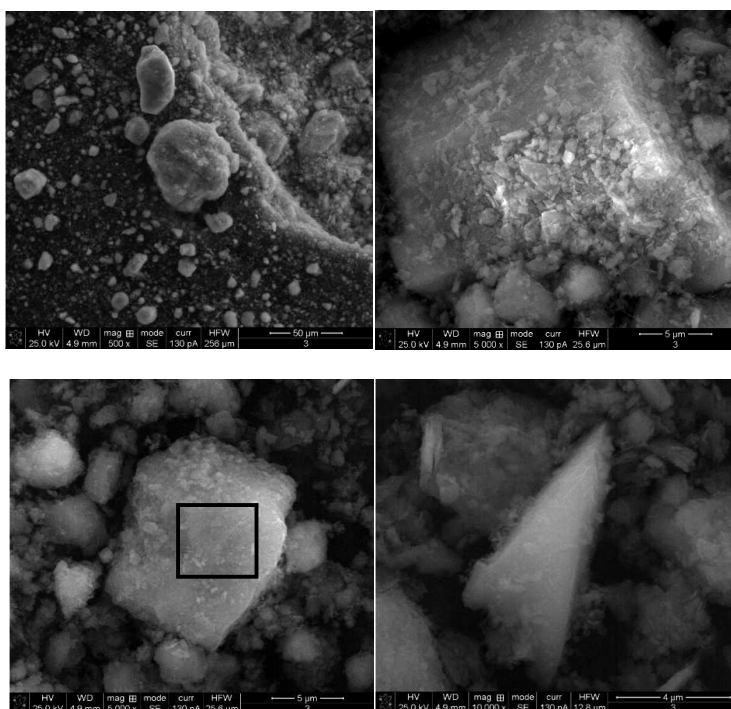


Figura 55.- Micrografías de la pasta sinterizada a 400 °C.

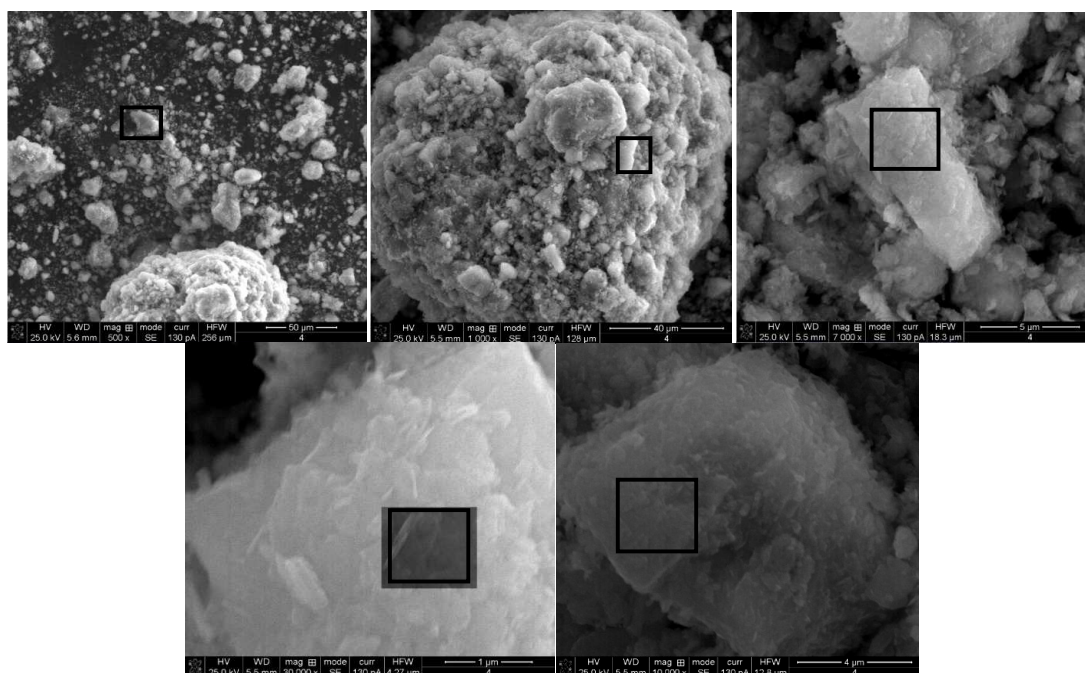


Figura 56.- Micrografías de la pasta sinterizada a 600 °C.

En la Figura 55 se muestran los difractogramas de diferentes zonas de la pasta de ZNM + arcilla sinterizada a 400 °C, en las cuales se observa que la muestra es cristalina y también se indica la parte donde se realizó el análisis elemental.

En la Figura 56 se aprecian los difractogramas de la mezcla sinterizada a 600 °C, sin embargo para esta muestra se llevó a cabo el análisis elemental en distintos cristales de la pasta, los cuales pertenecen a la clinoptilolita y heulandita; esto se puede corroborar por la relación Si/Al.

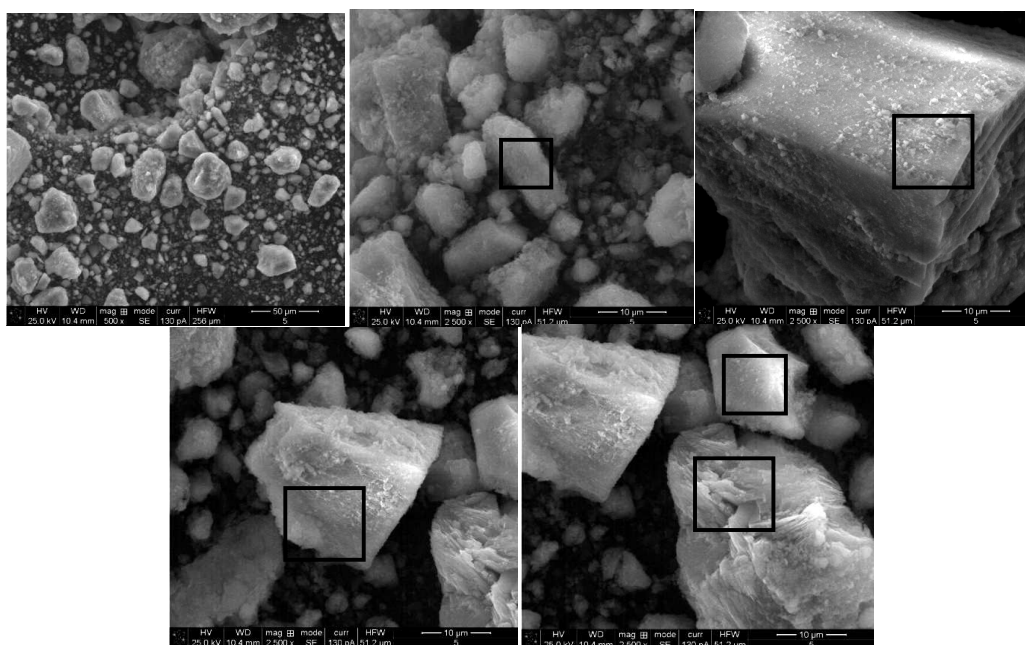


Figura 57.- Micrografías de la pasta sinterizada a 700 °C.

En el caso de la Figura 57 se presentan las micrografías en diferentes lugares de la mezcla de ZNM + arcilla sinterizada 700 °C, se logran observar cristales los cuales pertenecen a la zeolita, aunque en éste caso se obtuvieron partes con alto contenido de Mg. Estas no se consideraron para realizar el cálculo del promedio de los compuestos presentes en la muestra.

Para la Figura 58 se muestran las micrografías correspondientes a la ZNM + arcilla sinterizada a 800 °C, a esta muestra solo se le realizó el análisis elemental en un cristal representativo, sin embargo, se ven otros cristales a los cuales no se les hizo éste análisis.

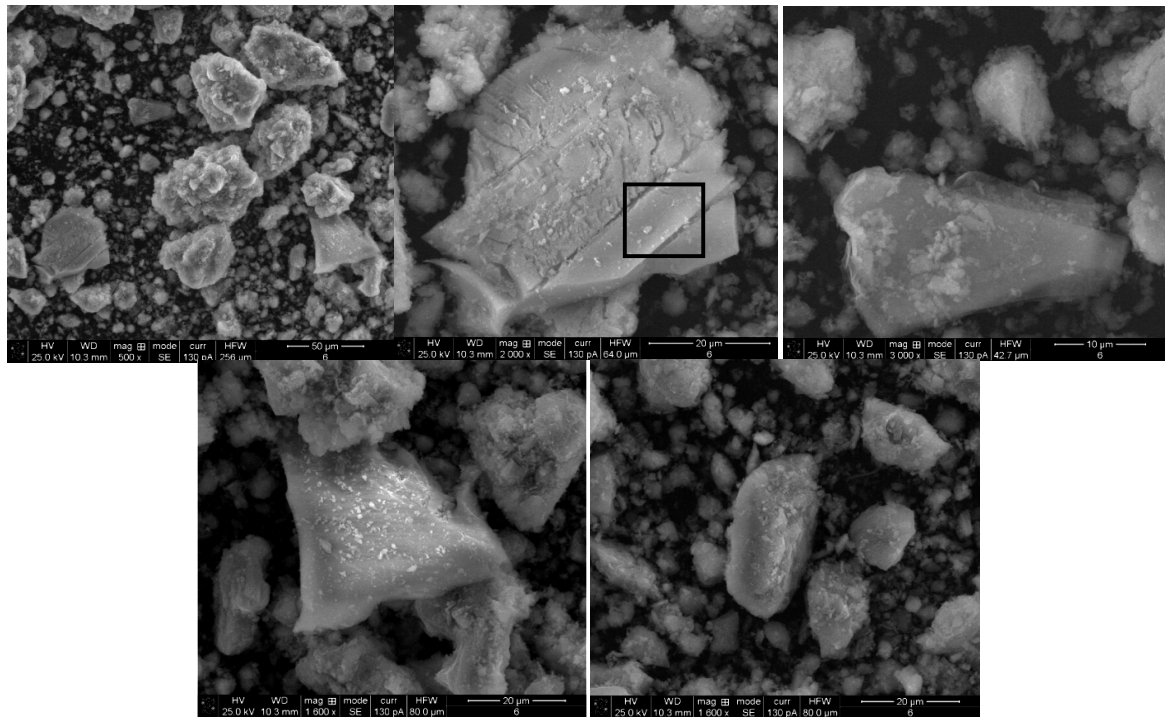


Figura 58.- Micrografías de la pasta sinterizada a 800 °C

Análisis elemental de la ZNM + arcilla a diferente temperatura de sinterización.

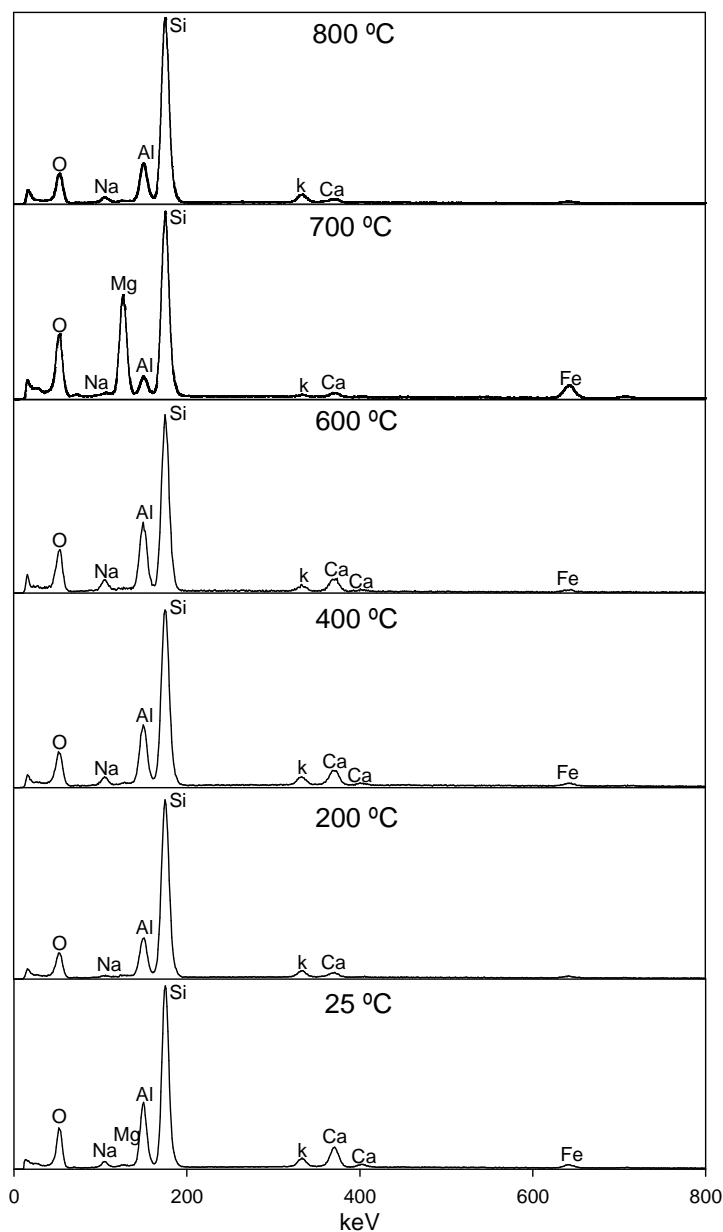


Figura 59.- Análisis elemental de la mezcla de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización.

En la Figura 59 se observa el análisis elemental realizado a las muestras de ZNM + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización, en los cuales se aprecian los elementos presentes como el Al, Si, Ca, entre otros; los cuales conforman tanto en la zeolita como en la arcilla.

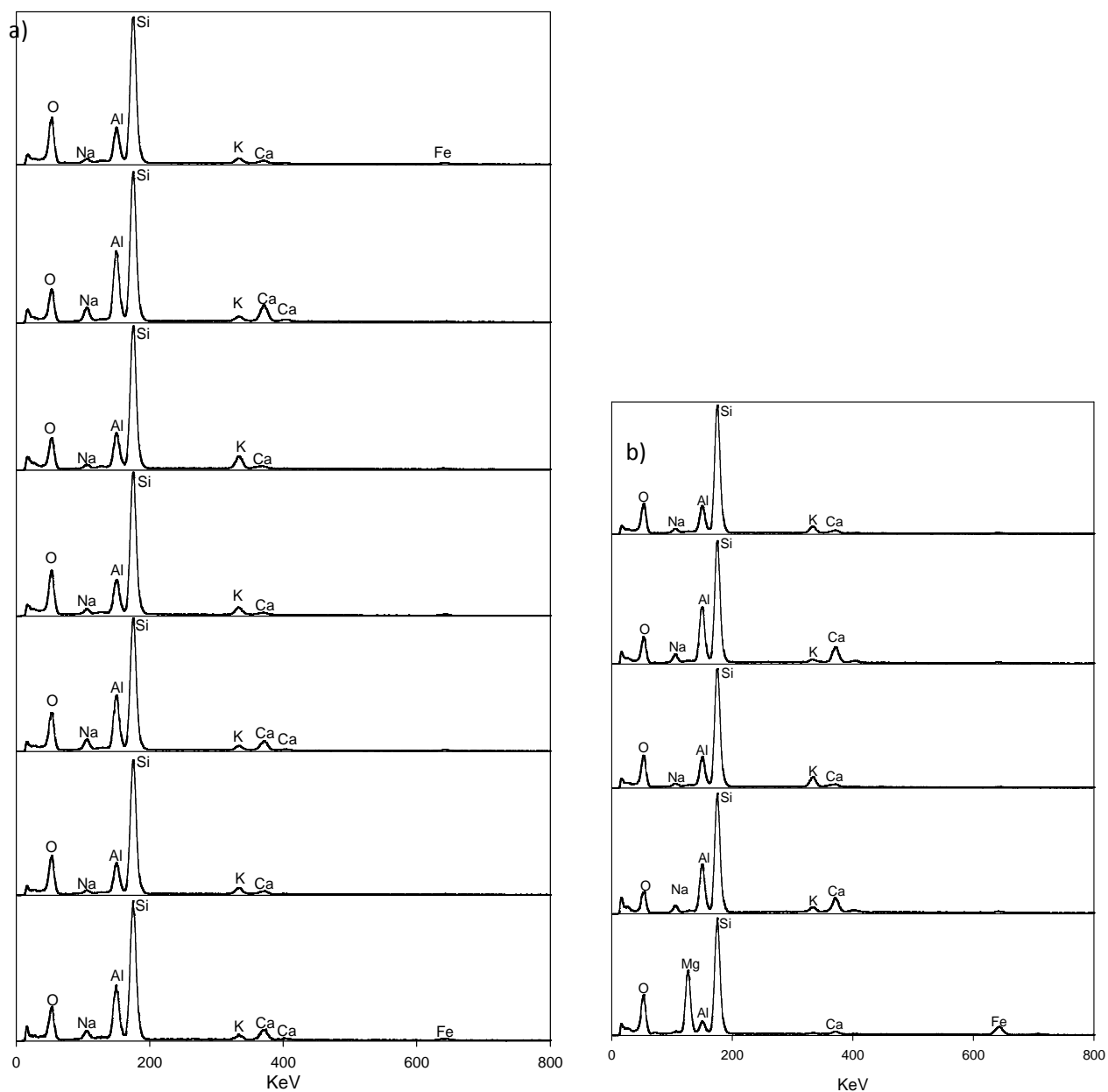


Figura 60.- Análisis elemental en diferentes zonas de la muestra sinterizada a: a) 600 °C y b) 700 °C.

En las Figuras 60a y 60b se observa el análisis elemental realizado a la mezcla de zeolita + arcilla a temperaturas de sinterización de 600 °C y 700 °C respectivamente. Se obtuvo la composición de cada una de las muestras en diferentes zonas con lo que se puede ver que las muestras no son homogéneas, ya que esta cambia dependiendo del lugar donde se realice el análisis.



Área BET y tamaño de poro

Tabla 17.- Datos de área BET y tamaño de poro a diferentes temperaturas de sinterización

| Temperatura de sinterización [°C] | Área BET [m ² /g] | Tamaño de poro [Å] |
|-----------------------------------|------------------------------|--------------------|
| 25 | 78.5411 | 31.6753 |
| 200 | 63.1330 | 37.3692 |
| 400 | 59.3425 | 38.0991 |
| 600 | 21.4902 | 113.3138 |
| 700 | 18.7432 | 116.4819 |
| 800 | 14.8520 | 134.9397 |

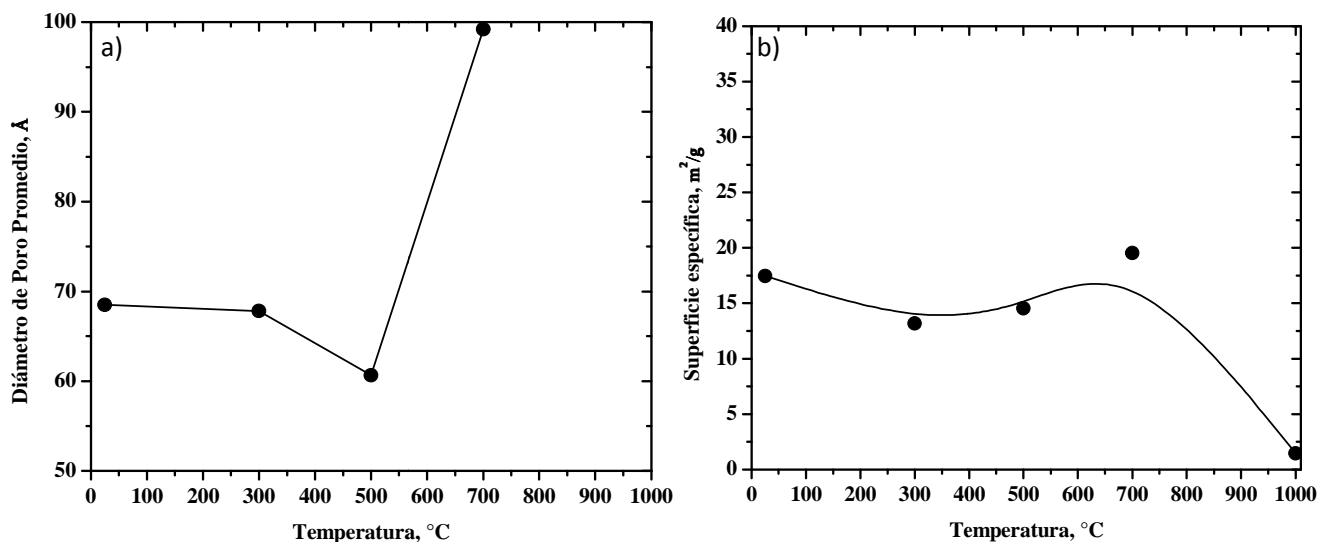


Figura 61.- a) Diámetro de poro promedio y b) Superficie específica de las membranas de ZNM a diferentes temperaturas de sinterizado obtenidas de literatura [42].

En la Tabla 17 se muestran los datos del área superficial y del tamaño de poro obtenidos en el presente trabajo para la mezcla de zeolita + arcilla a diferentes temperaturas de sinterización. Mientras que en la Figura 61 se muestra el efecto que tiene la temperatura sobre el área superficial y diámetro de poro obtenidos de la literatura [44].





Espectros de UV-vis de la curva de calibración.

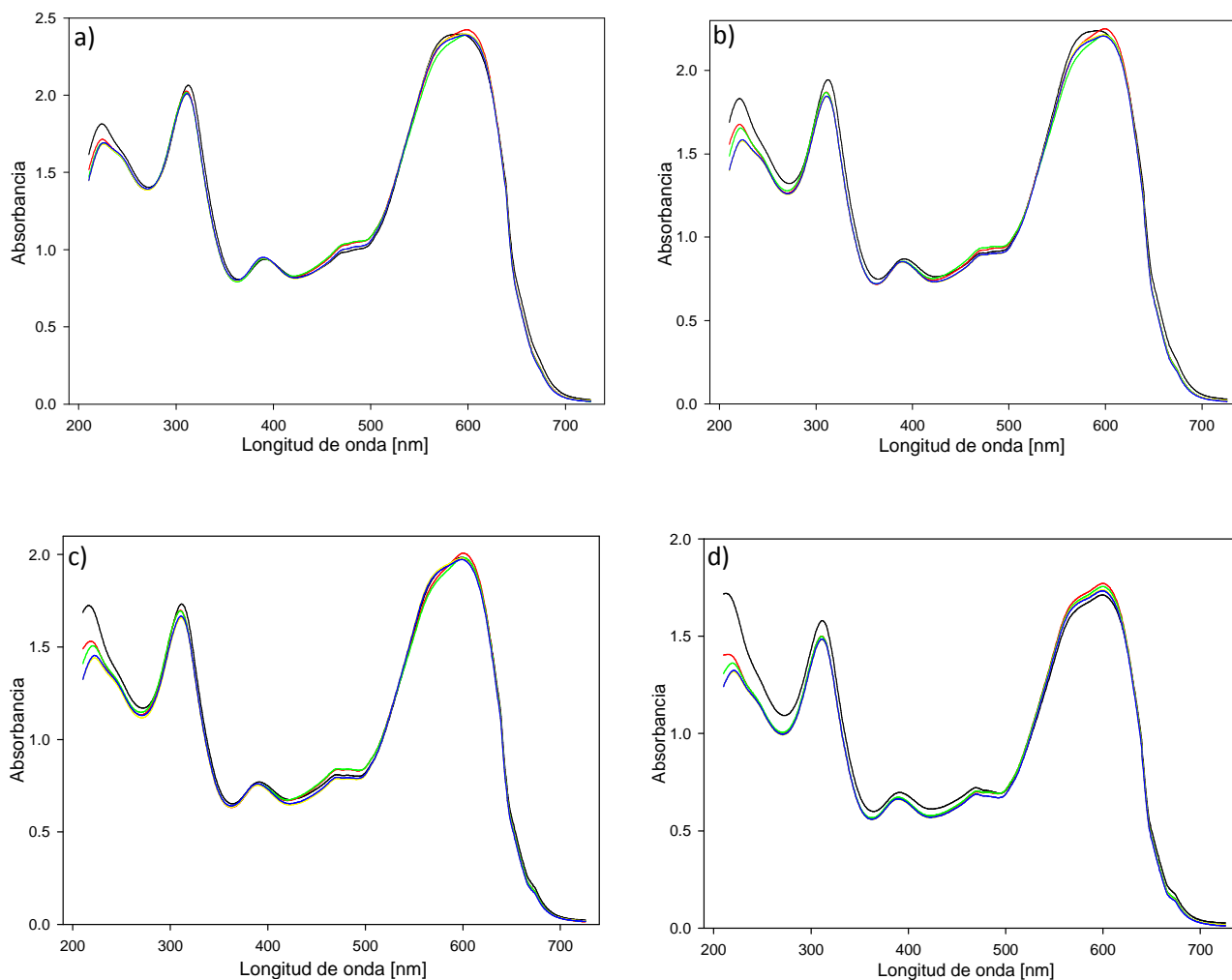


Figura 62.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 100 ppm, b) 90 ppm, c) 80ppm y 70 ppm.



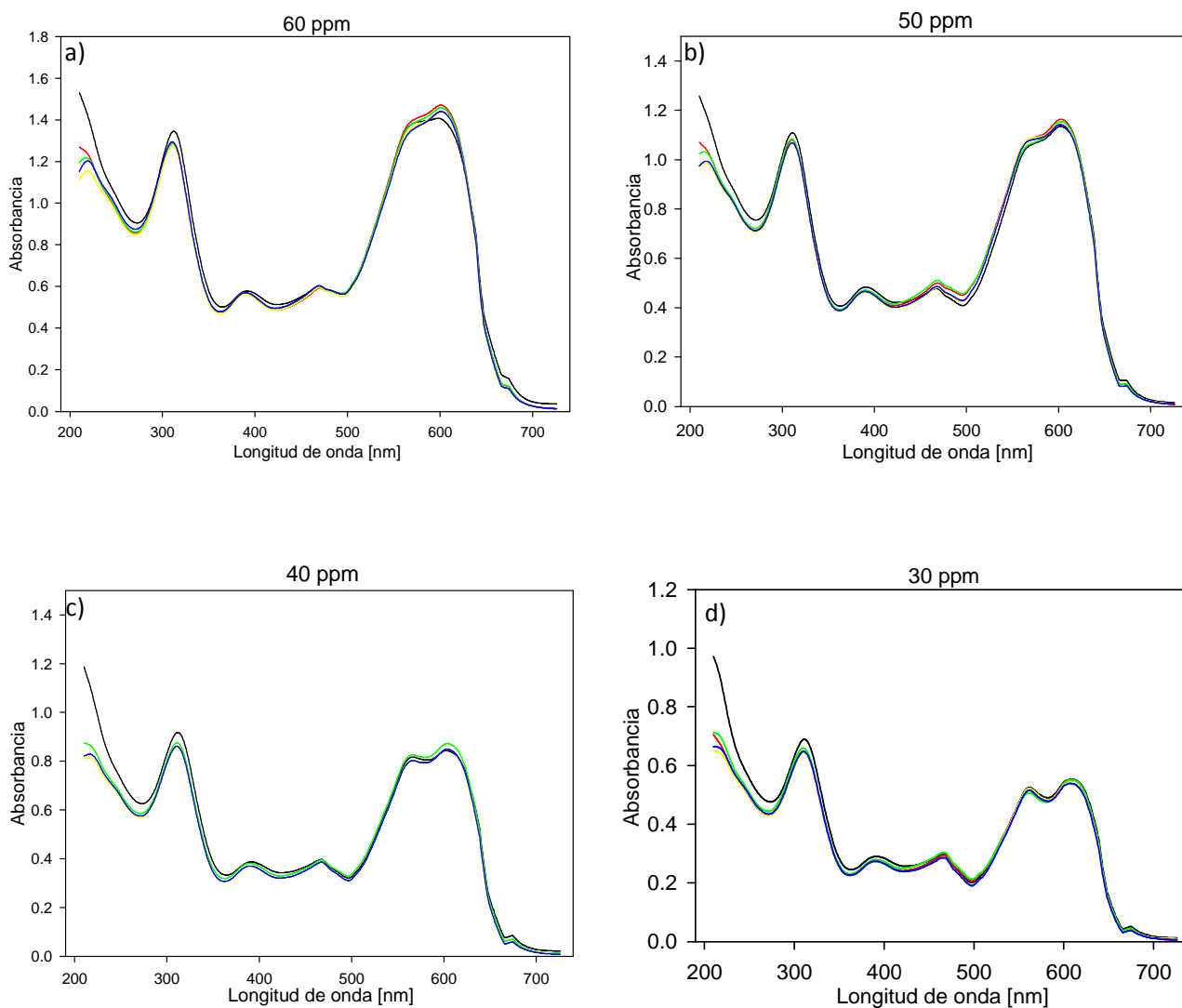


Figura 63.-.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 60 ppm, b) 50 ppm, c) 40 ppm y d) 30 ppm.



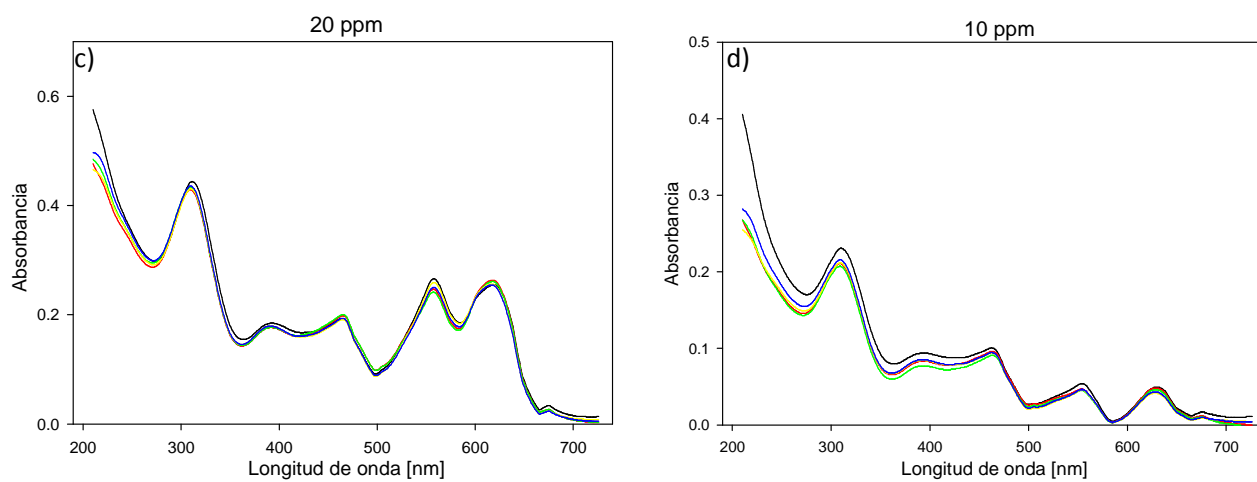


Figura 64.- Espectros de UV-vis de la curva de calibración para las concentraciones de colorante de: a) 20 ppm y b) 10 ppm.



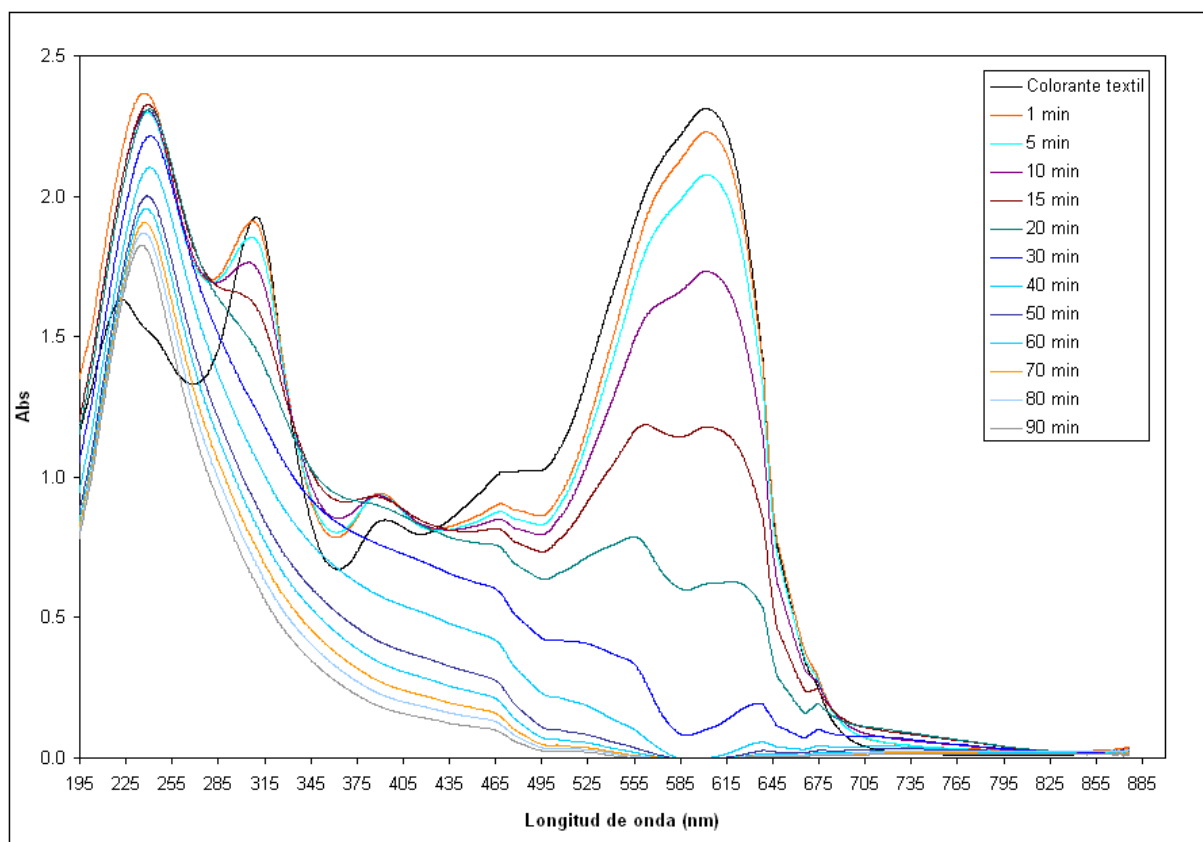


Figura 65.- Espectros de Uv-vis del proceso de degradación del colorante RB5 obtenidos de literatura [45].

En la Figura 65 se observan los espectros de UV-vis del proceso de degradación del colorante RB5 por el método Foto-Fenton obtenidos de literatura [45], en esta Figura se aprecia que las señales que se encuentran por debajo de 230 nm tienen una mejor respuesta, esto se debe a que se tomaron las muestras en intervalos de tiempo mayores, por lo que se pudo realizar la calibración del equipo entre una muestra y otra. En el trabajo presentado no se logró este efecto ya que se tomaron las muestras en intervalos de 1 minuto y por lo tanto se obtuvo ruido en esta zona. Se realizó de esta manera por que se buscaba obtener la cinética del proceso y con mayores tiempo se tienen menores resultados experimentales.



Espectros de UV-vis del proceso de degradación a diferentes condiciones de operación.

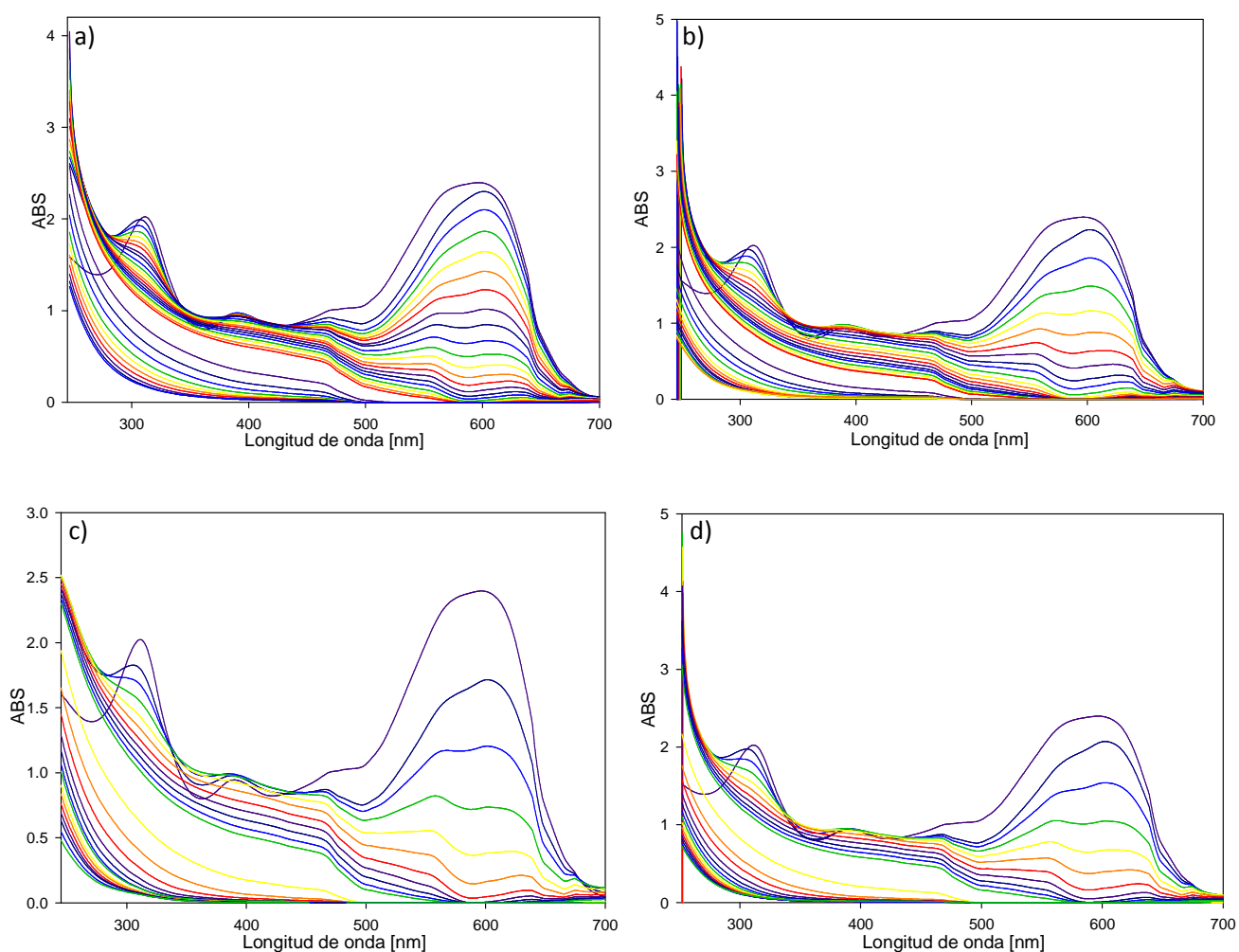


Figura 66.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando una C_{A0} de 100 ppm, 0.015 g/l de $FeCl_3$, 25 °C y: .a) pH=3, 4 g/l de H_2O_2 , b) pH=3, 3 g/l de H_2O_2 , c) pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y d) pH=3.5, 4 g/l de H_2O_2 .



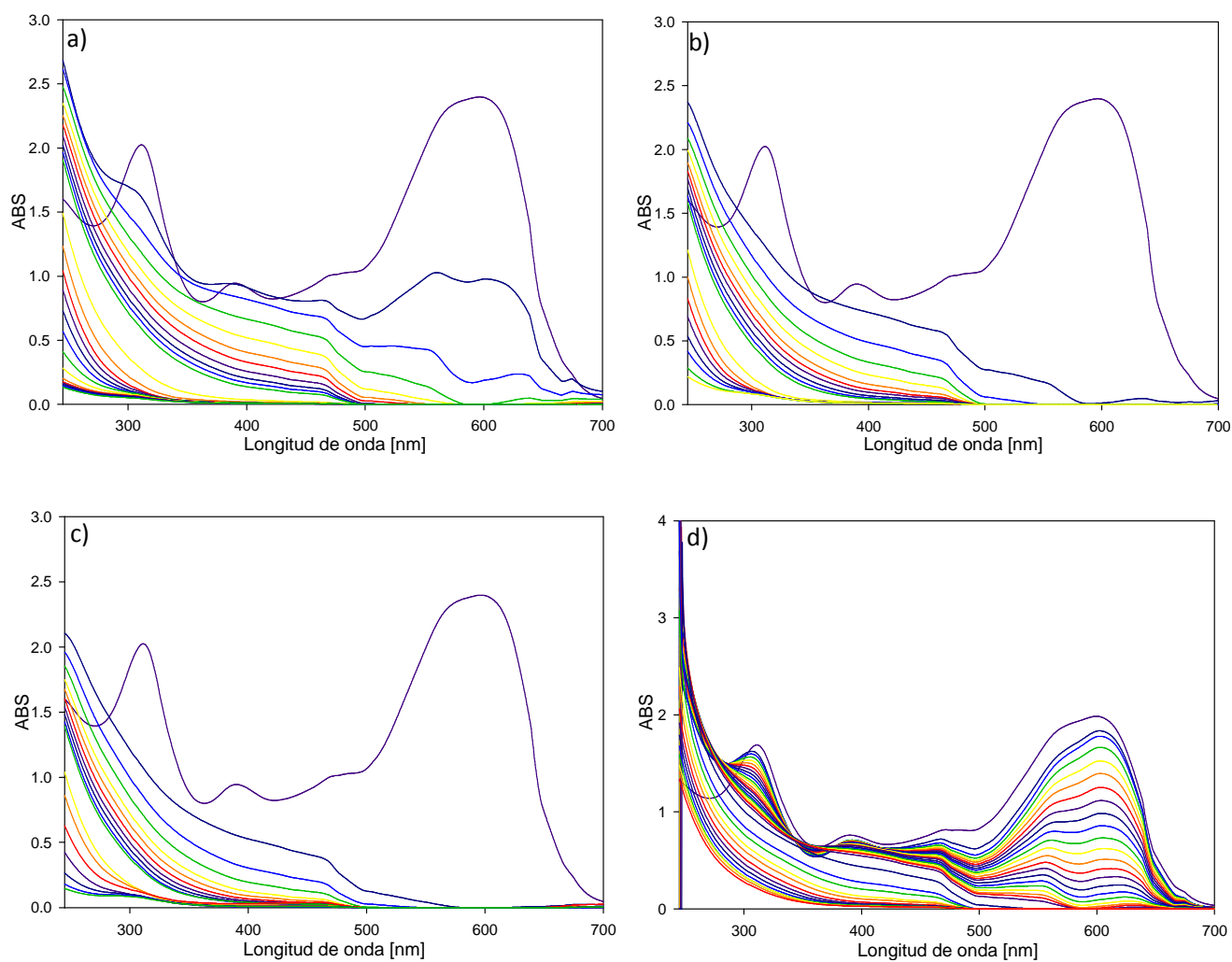


Figura 67.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) $C_{A0}=100$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C, b) $C_{A0}=100$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C, c) $C_{A0}=100$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C y d) $C_{A0}=80$ ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C.



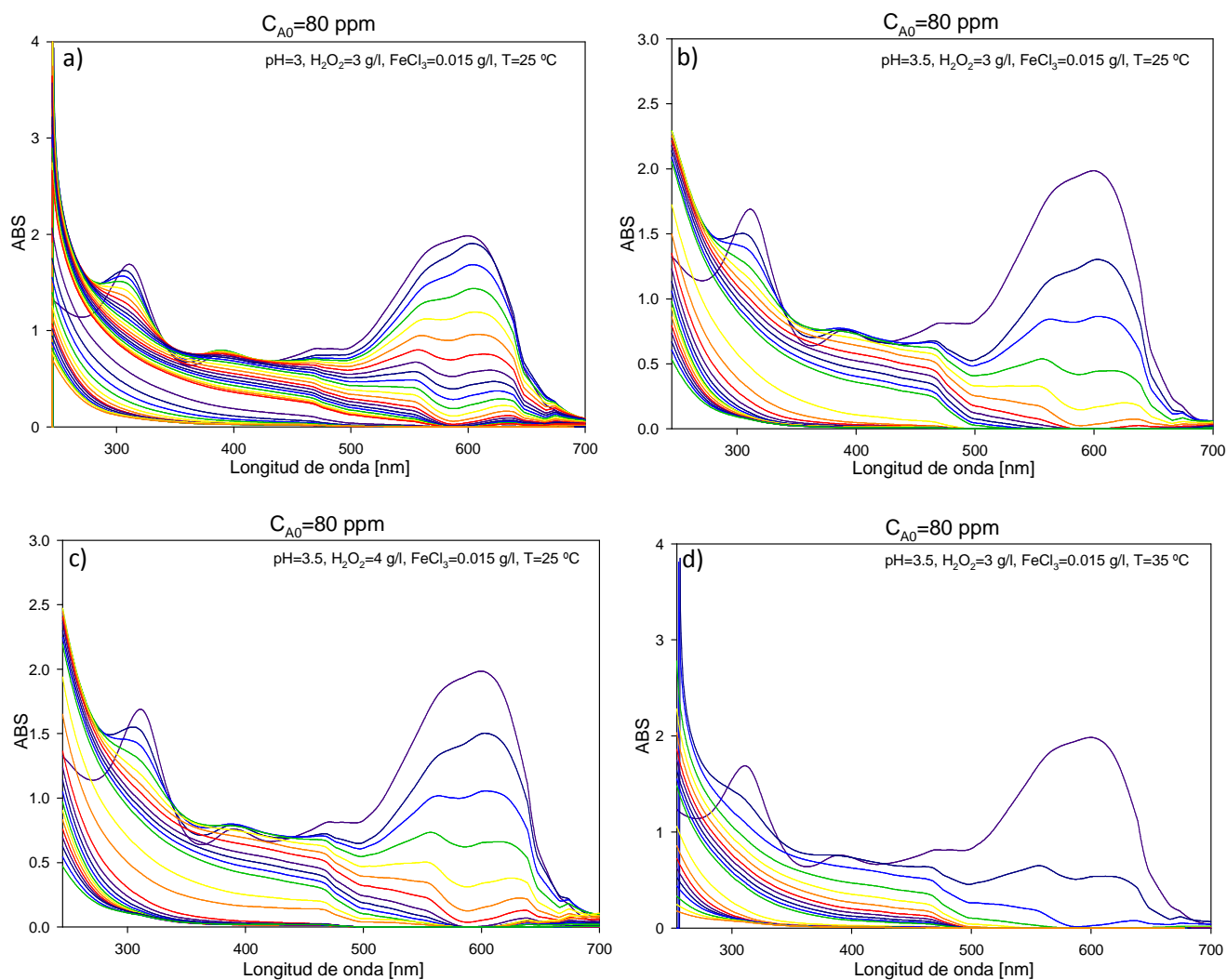


Figura 68.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando $C_{A0}=80$ ppm, 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) $pH=3$, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) $pH=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) $pH=3.5$, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) $pH=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C.



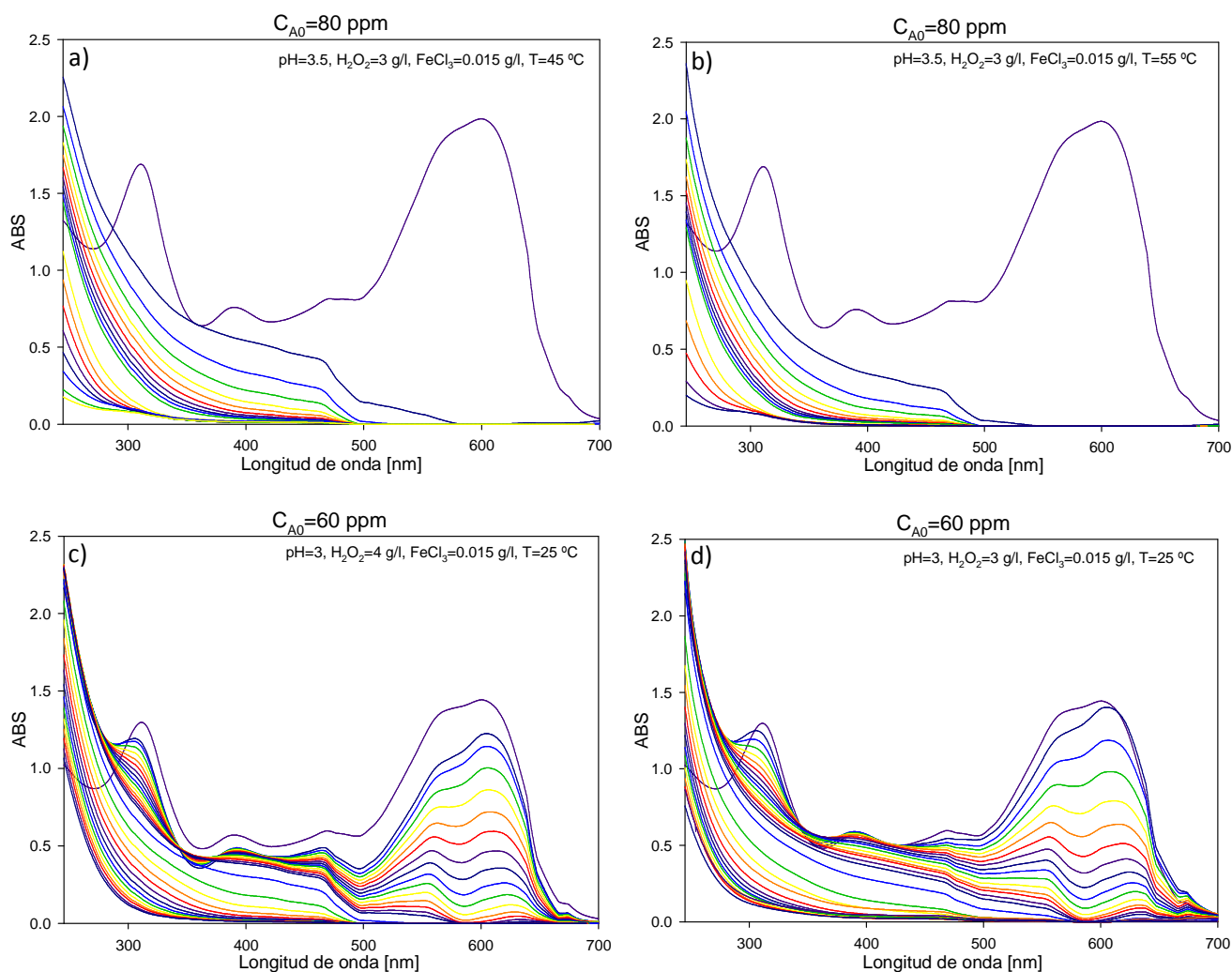


Figura 69.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) $C_{A0}=80$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C, b) $C_{A0}=80$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C, c) $C_{A0}=60$ ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) $C_{A0}=60$ ppm, pH=3, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C.



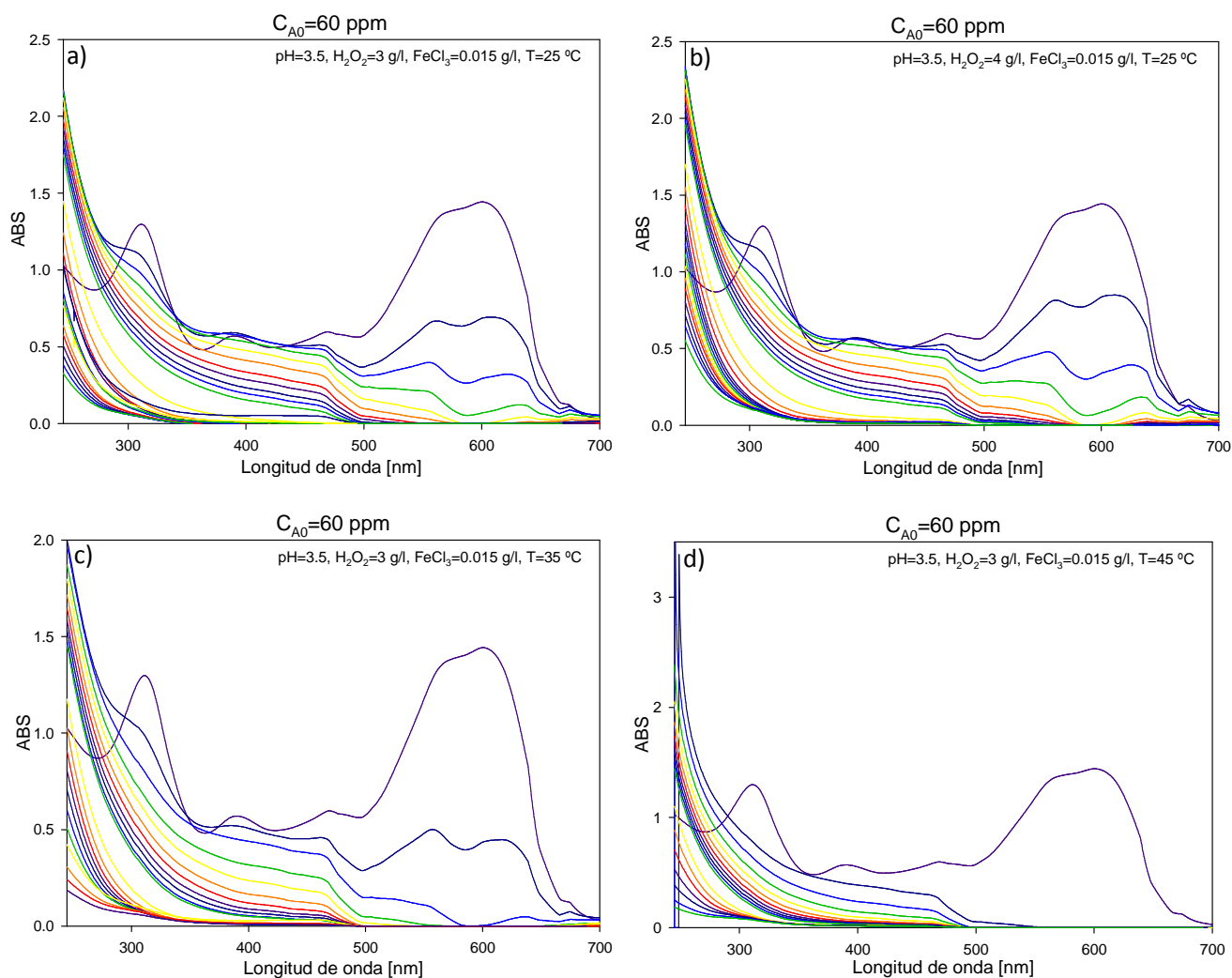


Figura 70.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando $C_{A0}=60$ ppm, 0.015g/l de FeCl_3 y: .a) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) $\text{pH}=3.5$, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C y d) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C.



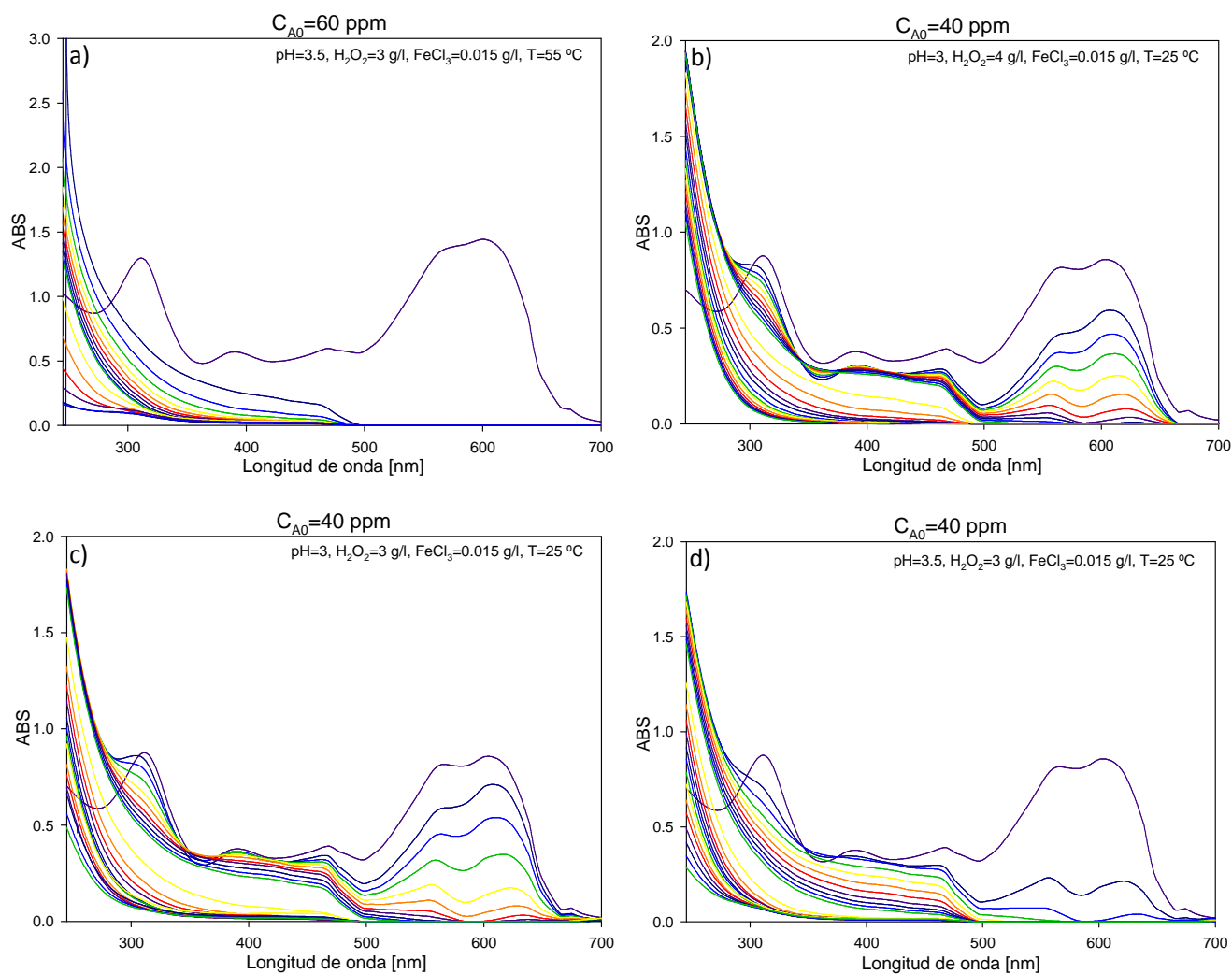


Figura 71.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando 0.015g/l de $FeCl_3$ y: .a) $C_{A0}=60$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C, b) $C_{A0}=40$ ppm, pH=3, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, c) $C_{A0}=40$ ppm, pH=3, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C y d) $C_{A0}=40$ ppm, pH=3.5, 3 g/l de H_2O_2 y 25 °C.



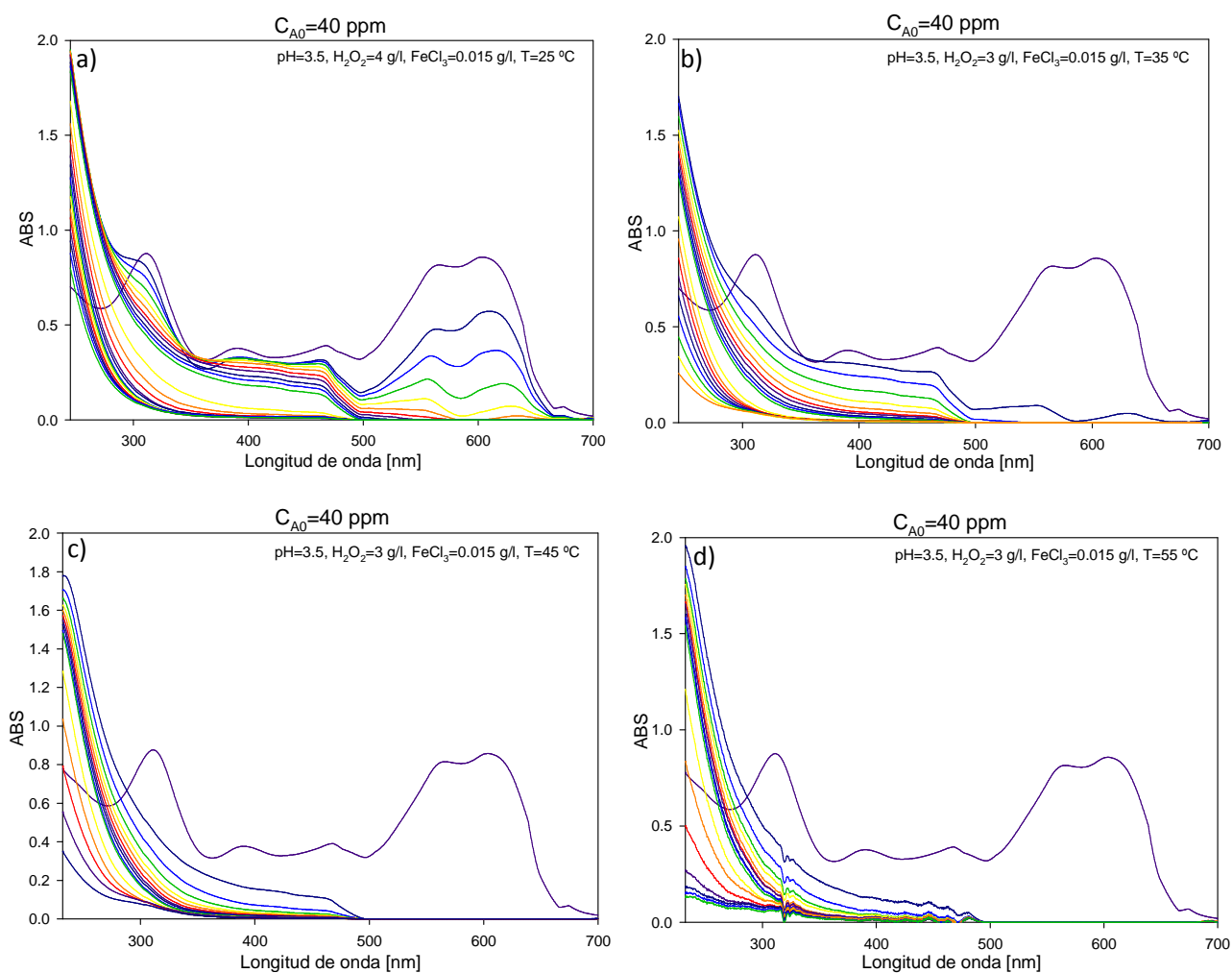


Figura 72.- Espectros de UV-vis del proceso de degradación Foto-Fenton para el colorante RB5 utilizando $C_{A0}=40$ ppm, 0.015g/l de FeCl_3 y: .a) $\text{pH}=3.5$, 4 g/l de H_2O_2 y 25 °C, b) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 35 °C, c) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 45 °C y d) $\text{pH}=3.5$, 3 g/l de H_2O_2 y 55 °C.



Datos de literatura del comportamiento de la reacción de degradación del colorante RB5 utilizando fotocatalisis.

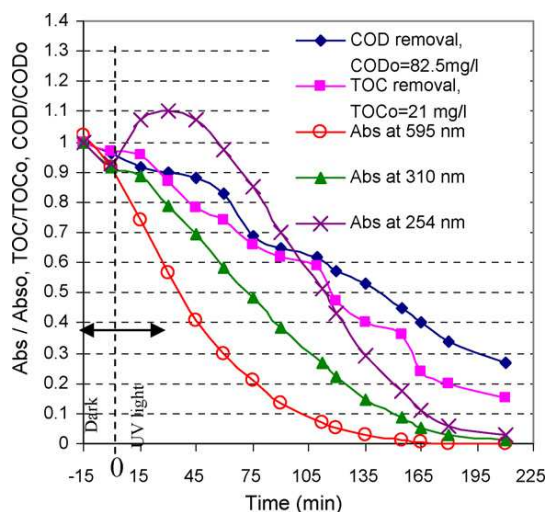


Figura 73.- Comportamiento del proceso de degradación del RB5 en un PMR utilizando TiO₂ [37].

Datos de DQO de las reacciones de degradación realizadas en el reactor de vidrio

Tabla 18.- Datos de QDO obtenidos de las reacciones Foto-Fenton en el reactor de vidrio.

| Temp. de reacción Tiempo [min] | 55 °C | 45 °C | 35 °C | 25 °C ³ |
|-----------------------------------|-------|-------|------------------|--------------------|
| 0 | 88 | 88 | 88 | 88** |
| 20 | 462 | 542 | 565 ⁴ | 595** |
| 40 | 189 | 329 | 471 | 501** |
| 60 | 38 | 165 | 341 | 377** |
| 80 | 18 | 49 | 226 | 278** |
| 100 | 14 | 33 | 125 | 194** |

³ (**) Puntos determinados en intervalos de 30 min hasta 150 min.

⁴ Se determino a los 24 min (error experimental).



Constantes de velocidad de reacción para las bandas representativas del espectro UV-vis del colorante RB5 a diferentes condiciones de operación.

En las Tablas 18 a la 21 se muestran los valores de las constantes de velocidad y de los coeficientes de determinación (R^2) para cada la reacción Foto-Fenton a diferentes condiciones de operación y para cada una de las bandas más representativas del espectro UV-vis del colorante RB5.

Tabla 19.- Constantes cinéticas para la banda de 597 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación.

| Reacción | 597 nm | | | | | | | |
|----------|------------------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | Concentración inicial [C_{A0}] | | | | | | | |
| | 100 ppm | | 80 ppm | | 60 ppm | | 40 ppm | |
| | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 |
| 1 | 0.1440 | 0.993 | 0.1161 | 0.9843 | 0.1502 | 0.9906 | 0.1875 | 0.9956 |
| 2 | 0.2153 | 0.9927 | 0.1524 | 0.9809 | 0.1382 | 0.973 | 0.2905 | 0.9904 |
| 3 | 0.3503 | 0.9859 | 0.4229 | 0.9954 | 0.5157 | 0.9997 | ----- | ----- |
| 4 | 0.3192 | 0.9944 | 0.3272 | 0.986 | 0.4644 | 0.9671 | 0.3301 | 0.9984 |
| 5 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 6 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 7 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |

Tabla 20.- Constantes cinéticas para la banda de 392 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación.

| Reacción | 392 nm | | | | | | | |
|----------|------------------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| | Concentración inicial [C_{A0}] | | | | | | | |
| | 100 ppm | | 80 ppm | | 60 ppm | | 40 ppm | |
| | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 | k[min^{-1}] | R^2 |
| 1 | 0.0414 | 0.9678 | 0.0287 | 0.953 | 0.0371 | 0.9326 | 0.0385 | 0.8786 |
| 2 | 0.0615 | 0.9515 | 0.0511 | 0.967 | 0.0463 | 0.9304 | 0.0492 | 0.9177 |
| 3 | 0.0920 | 0.9699 | 0.1060 | 0.9719 | 0.1510 | 0.9653 | 0.1828 | 0.9697 |
| 4 | 0.0802 | 0.9384 | 0.0593 | 0.9806 | 0.1397 | 0.9763 | 0.0646 | 0.9019 |
| 5 | 0.2175 | 0.9973 | 0.2599 | 0.9983 | 0.2997 | 0.9886 | 0.3479 | 0.9835 |
| 6 | 0.3404 | 0.9946 | 0.4145 | 0.9975 | 0.4911 | 0.9999 | ----- | ----- |
| 7 | 0.4791 | 0.9983 | 0.5464 | 0.9917 | ----- | ----- | ----- | ----- |



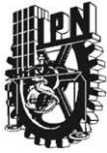


Tabla 21.- Constantes cinéticas para la banda de 312 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación.

| Reacción | 312 nm | | | | | | | |
|----------|--|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| | Concentración inicial [C _{A0}] | | | | | | | |
| | 100 ppm | | 80 ppm | | 60 ppm | | 40 ppm | |
| | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² |
| 1 | 0.0249 | 0.9923 | 0.0165 | 0.9917 | 0.0230 | 0.9795 | 0.0323 | 0.9787 |
| 2 | 0.0383 | 0.9907 | 0.0337 | 0.9908 | 0.0305 | 0.9777 | 0.0601 | 0.9793 |
| 3 | 0.0528 | 0.9953 | 0.0588 | 0.9916 | 0.0833 | 0.9927 | 0.1000 | 0.9968 |
| 4 | 0.0484 | 0.9879 | 0.0459 | 0.964 | 0.0749 | 0.9772 | 0.0591 | 0.9754 |
| 5 | 0.1000 | 0.9869 | 0.1315 | 0.9902 | 0.1450 | 0.9913 | 0.1689 | 0.9966 |
| 6 | 0.1473 | 0.9959 | 0.1647 | 0.9962 | 0.1942 | 0.9967 | 0.2886 | 0.9988 |
| 7 | 0.1659 | 0.9889 | 0.2155 | 0.9981 | 0.2375 | 0.9949 | ----- | ----- |

Tabla 22.- Constantes cinéticas para la banda de 254 nm presente en el colorante RB5 para la reacción Foto-Fenton en el reactor de vidrio a diferentes condiciones de operación.

| Reacción | 254 nm | | | | | | | |
|----------|--|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| | Concentración inicial [C _{A0}] | | | | | | | |
| | 100 ppm | | 80 ppm | | 60 ppm | | 40 ppm | |
| | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² | k[min^{-1}] | R ² |
| 1 | 0.0089 | 0.9709 | 0.006 | 0.9317 | 0.0065 | 0.9897 | 0.0058 | 0.9942 |
| 2 | 0.0119 | 0.9613 | 0.0113 | 0.9776 | 0.0092 | 0.9833 | 0.0097 | 0.9878 |
| 3 | 0.0135 | 0.9835 | 0.0118 | 0.9757 | 0.0141 | 0.9848 | 0.0124 | 0.9867 |
| 4 | 0.0117 | 0.9391 | 0.0127 | 0.9823 | 0.0104 | 0.9798 | 0.0071 | 0.9813 |
| 5 | 0.0269 | 0.991 | 0.0254 | 0.9687 | 0.02 | 0.9842 | 0.0195 | 0.9845 |
| 6 | 0.029 | 0.9851 | 0.0291 | 0.9813 | 0.0325 | 0.9764 | 0.0315 | 0.9864 |
| 7 | 0.0382 | 0.9872 | 0.0438 | 0.9845 | 0.0417 | 0.978 | 0.0405 | 0.9873 |





Espectros de UV-vis de la degradación del colorante RB5 en el RFM de ZNM + arcilla

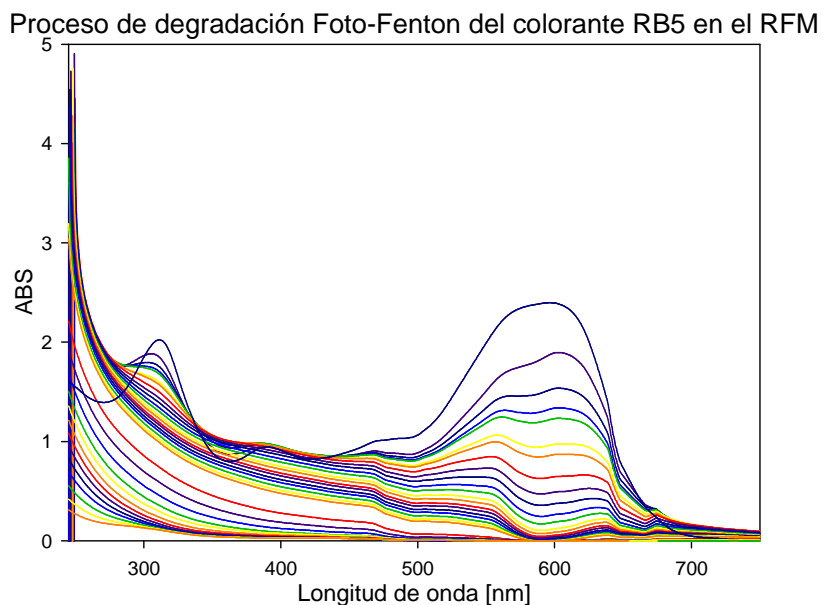


Figura 74.- Espectros de UV-vis del proceso Foto-Fenton para la degradación del colorante RB5 en el RFM.

Datos de DQO de las reacciones de degradación realizadas en el RFM.

Tabla 23.- Datos de QDO obtenidos de las reacciones Foto-Fenton en el RFM.

| DQO del proceso Foto-Fenton en el PMR | | DQO del permeado antes del lavado | | DQO del permeado después del lavado | |
|---------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| Tiempo [min] | DQO [mg/l] | Tiempo [min] | DQO [mg/l] | Tiempo [min] | DQO [mg/l] |
| 0 | 88 | 30 | 800 | 30 | 187 |
| 20 | 643 | 60 | 626 | 60 | 175 |
| 40 | 630 | 90 | 576 | 90 | 235 |
| 60 | 545 | 120 | 490 | 120 | 229 |
| 80 | 462 | 150 | 446 | 150 | 221 |
| 100 | 373 | 180 | 434 | ----- | ----- |
| 120 | 266 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 140 | 148 | ----- | ----- | ----- | ----- |
| 150 | 89 | ----- | ----- | ----- | ----- |

