

SEP

TNM

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

“Aplicación de la fotocatalisis como tratamiento de agua residual industrial para la degradación de la materia orgánica medida a través de la DQO, utilizando TiO_2 soportado sobre carbón activado”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

JESÚS PAZ GONZÁLEZ
No. CONTROL 0801M0685

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA

CODIRECTOR DE TESIS:
DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO 2015



"2014. Año de Octavio Paz"

Metepec, Méx., 08 Diciembre 2014

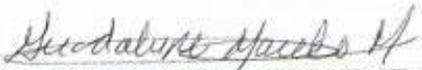
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1022/2014

DRA. YESICA I. SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "**APLICACIÓN DE LA FOTOCATALISIS COMO TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL, PARA LA DEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA MEDIDA A TRAVÉS DE LA DQO, UTILIZANDO TiO₂, SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVADO**", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el **C. JESÚS PAZ GONZÁLEZ**, con número de control 0801M0685 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
DIRECTORA DE TESIS



DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ
CO-DIRECTOR DE TESIS


DR. PEDRO ÁVILA PÉREZ
REVISOR


DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL
REVISOR


M. EN C. A. GUILLERMINA GÓMEZ BELTRÁN
REVISORA





"2014, Año de Octavio Paz"

Metepéc, Méx., **16/Diciembre/2014**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1070/2014

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. JESÚS PAZ GONZÁLEZ
Candidato al Grado de Maestro en Ciencias,
en Ingeniería Ambiental
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS COMO TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL PARA LA DEGRADACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA MEDIDA A TRAVÉS DE LA DQO, UTILIZANDO TiO₂ SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVADO**" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE



DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

YISB/MICM



DEDICATORIA

A Dios

Hoy que he concluido con esta etapa profesional de mi vida quiero agradecer a Dios y a la virgen maría, sobre todo por la vida y por esta oportunidad del saber. Porque a lo largo de esta trayectoria de mi vida hubo momentos muy difíciles, pero repito otra vez gracia Dios por inspirarme de sus dones de sabiduría, inteligencia y confianza.

A mi familia

Por su infinito amor y apoyo incondicional desde el principio de mi ámbito profesional hasta el final de la maestría, a mi mamá por sus bendiciones, consejos y enseñarme su humildad y prudencia, a mi padre que me ha motivado y enseñado a saber perseverar en cada momento, a mi esposa por acompañarme en todas las circunstancias, a mi hijo por ser mi motor y ser mi gran ejemplo de valor en momentos difíciles, a mis hermanas Linda y Christian por sus oraciones y su cariño, a mi tío Flavio y tía Graciela por su disposición, mis abuelitos y mis primos por toda su confianza puesta en mi.....Gracias.

*El pasado es la clave para el futuro
“Hydor (agua) es el principio de todo” Tales de Mileto*

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios por ser mi camino y mi fuerza.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo mediante la Beca Nacional de Estudios de Posgrado.

Agradezco con afecto a la Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda y al Dr. Julio Cesar González Juárez, por aceptarme como residente del Instituto Tecnológico de Orizaba y alentarme a estudiar la maestría, permitiéndome realizar este proyecto de investigación. Así como su apoyo incondicional, sus consejos, por brindarme su amistad, por ayudarme en cualquier duda y compartirme de sus conocimientos.

También a agradezco a la M. en C. Guillermina Gómez Beltrán, Dr. Pedro Ávila Pérez y al Dr. Jaime Jiménez Becerril por sus conocimientos y tiempo que me permitieron para la conclusión de esta investigación.

Al Dr. Jaime Jiménez Becerril por los análisis de área superficial BET en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

A mis amigos: Gio, Beatriz y Agustín por su apoyo y aliento que me brindaron, Gracias.

Al personal del Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental y al Instituto Tecnológico de Toluca por las facilidades otorgadas para el uso de laboratorios así como su apoyo en las determinaciones de MEB y FTIR y demás pruebas experimentales.

Este trabajo forma parte de la línea de investigación “Desarrollo de materiales, tratamientos físico – químicos y de oxidación para aplicación ambiental” y del proyecto “Remoción – degradación de compuestos no biodegradables presentes en efluentes líquidos contaminados, aplicando tratamientos combinados de coagulación – floculación y procesos de oxidación avanzada a escala piloto”, financiado por el Tecnológico Nacional de México, Clave: 5441.14-P.

RESUMEN

En la presente tesis se describen las actividades realizadas del proyecto “Aplicación de la fotocatalisis como tratamiento terciario de agua residual industrial para la degradación de la materia orgánica medida a través de la DQO, utilizando TiO_2 soportado sobre carbón activado”.

Se presentan resultados sobre la caracterización del agua residual de la Planta Tratadora de aguas residuales Industriales “Reciclagua Ambiental S. A. de C. V.” cuantificando los parámetros de DQO, turbiedad y pH. Se muestran los resultados del proceso de filtración como pretratamiento donde se lleva a cabo una remoción de la turbiedad y DQO. También se presentan los resultados de la impregnación de carbón activado en polvo (CA) con TiO_2 Aeroxide® P25 para obtener un catalizador; el material resultante fue caracterizado por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Este compuesto fue empleado como fotocatalizador para evaluar su efectividad en la remoción de un colorante y posteriormente en el tratamiento de agua residual en un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado, evaluando los parámetros de DQO, turbiedad y pH; se estudió también la reutilización de un fotocatalizador.

Por último, se discuten los resultados donde el efluente a tratar fue diluido con agua potable en diferentes porcentajes, para ser tratado por fotocatalisis con una concentración de 12g/L de catalizador, utilizando partículas de distinto tamaño (mm), durante 5.5 horas de tratamiento, donde se alcanzaron degradaciones de la materia orgánica (DQO) del 31% al 80%, y en la segunda reutilización hasta un 47% en comparación con el TiO_2 con el cual se logró un 29% a 35% bajo las mismas condiciones.

ABSTRAC

In this work, are present the results of the application of photocatalysis as a tertiary treatment of industrial wastewater, the degradation of organic matter was evaluated through of chemical oxygen demand (COD), using TiO_2 supported on activated carbon.

Results on the characterization of wastewater Treatment Plant Industrial Wastewater "Reciclagua Ambiental S. A. de C. V." with parameters as COD, turbidity and pH are presented. The results of the filtering process as a pretreatment which is carried out to remove turbidity and COD are shown. Subsequently impregnating powdered activated carbon (CA) with Aeroxide® P25 TiO_2 to obtain a catalyst was performed; the resulting material was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR). This compound was used as a photocatalyst for evaluated their ability in the removal of a dye and organic matter.

Finally the results of diluted effluent samples with potable water indifferent proportions treated by photocatalysis with a catalyst concentration of 12g/L and 5.5 hours of treatment, the degradation of organic matter (COD) obtained was between 31% to 80%, and in the second reuse up to 47% compared to the TiO_2 to which 29% to 35% under the same conditions is achieved.

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRAC	viii
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	ix
INTRODUCCIÓN	1
I FUNDAMENTOS.....	4
1.1 Aguas residuales.....	4
1.2 Composición de las aguas residuales típicas.....	5
1.3 Clasificación de las aguas residuales.....	5
A) Aguas residuales municipales	5
B) Aguas residuales industriales	5
1.4 Naturaleza de las aguas residuales industriales	6
1.5 La materia orgánica.....	8
1.5.1 La demanda química de oxígeno	9
1.6 Tratamientos de aguas residuales industriales	9
1.6.1 Importancia del tratamiento	9
1.6.2 Sistema de tratamiento.....	11
1.7 Procesos Avanzados de Oxidación.....	13
1.7.1 Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas y no fotoquímicas	15
1.7.2 Procesos heterogéneos.....	16
1.7.3 Fotocatálisis heterogénea – TiO ₂	16
1.7.4 Etapas del proceso de fotocatálisis heterogénea – TiO ₂	18
1.7.5 Soportes paraTiO ₂	24
1.7.6 Métodos de síntesis de carbono activado/TiO ₂	28
1.7.7 Actividad fotocatalítica de Carbón activado/TiO ₂	29

1.8 Filtración como etapa previa a fotocátalisis heterogénea.....	34
1.9 Reactores para fotocátalisis heterogénea.	37
1.10 Caracterización de materiales	38
1.10.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	38
1.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)	39
II PARTE EXPERIMENTAL.....	40
2.1 Muestreo y caracterización del agua residual	41
2.1.1 Muestreo de agua residual	41
2.1.2 Determinación del pH y temperatura	42
2.1.3 Determinación de turbiedad	42
2.1.4 Determinación de sólidos suspendidos totales.....	42
2.1.5 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	42
2.2 Preparación y caracterización del fotocatalizador	43
2.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	43
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	44
2.4 Pretratamiento de la muestra	44
2.4.1 Coagulación - floculación	44
2.4.2 Filtración.....	45
2.5 Fotocatálisis heterogénea	45
2.5.1 Escala laboratorio.....	45
2.5.2 Remoción del colorante Rojo 80	46
2.5.3 Escala piloto	47
2.5.4 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 1	48
2.5.5 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 2	49
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
3.1 Muestreo	51
3.2 Caracterización de la muestra	52
3.3 Preparación y caracterización del fotocatalizador CA/TiO ₂	53
3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	54

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)	55
3.3.3 Optimización de la preparación del fotocatalizador	58
3.4 Pruebas de fotocatálisis con colorante Rojo 80 a nivel laboratorio	59
3.4.1 Resultados de remoción del colorante Rojo 80	60
3.5 Caracterización de los precursores y fotocatalizadores	63
3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	63
3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)	64
3.5.3 Área superficial.....	66
3.6 Pretratamiento de la muestra: coagulación – floculación/filtración	67
3.6.1 Coagulación – Floculación	67
3.6.2 Filtración.....	68
3.7 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 1	69
3.8 Diseño y construcción de un reactor de lecho fluidizado - reactor 2.	70
3.9 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 2	72
3.9.1 Comportamiento de la DQO	72
3.9.2 Comportamiento de la turbiedad.	80
3.9.3 Comportamiento del pH durante la fotocatálisis	83
3.10 Caracterización de los catalizadores después de los tratamientos.	85
3.10.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	86
3.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)	87
CONCLUSIONES.....	88
RECOMENDACIONES	90
REFERENCIAS.....	92
ANEXOS	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de las Industrias según el tipo de contaminante generado.....	7
Tabla 1.2 Niveles de tratamiento de aguas residuales.....	12
Tabla 1.3 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	14
Tabla 1.4 POA fotoquímicos y no fotoquímicos.....	15
Tabla 1.5 Aplicación de catalizadores compuestos CA/TiO ₂	30
Tabla 3. 1 Condiciones de muestreo.....	52
Tabla 3. 2 Resultados de la caracterización de la muestra de agua residual.....	53
Tabla 3. 3 Catalizadores obtenidos por el método de impregnación simple.	54
Tabla 3. 4 Catalizadores obtenidos en la segunda etapa.....	58
Tabla 3. 5 Pruebas de turbiedad en catalizadores.	59
Tabla 3. 6 Resultados de turbiedad y pH por coagulación.	67
Tabla 3. 7 Resultados de DQO y turbiedad por filtración.	68
Tabla 3. 8 Remoción de Rojo 80 con 13CA/TiO ₂ y TiO ₂	104
Tabla 3. 9 Remoción de Rojo 80 con 13CA/TiO ₂ B (100°C y 300°C).	104
Tabla 3. 10 Remoción de DQO de agua residual industrial a escala piloto.....	105
Tabla 3. 11 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado primera etapa.	105
Tabla 3. 12 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado segunda etapa.	106
Tabla 3. 13 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado tercera etapa.	107
Tabla 3. 14 Porcentajes de degradación de materia orgánica (DQO inicial de 90).	107
Tabla 3. 15 Porcentajes de degradación de materia orgánica (DQO inicial de 150).	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Esquema de tratamiento convencional de aguas residuales (Abdel-Raouf <i>et al.</i> , 2012).	11
Figura 1. 2 Diagrama de banda de energía, el destino de los electrones y los agujeros en una partícula de semiconductores en la presencia de agua que contiene un contaminante (P) (Malato <i>et al.</i> , 2009).	17
Figura 1. 3 Estructura cristalina de la anatasa y rutilo del TiO ₂ . Las esferas blancas representan al O y las negras al Ti (Weissmanna y Errico, 2007; Pelaez <i>et al.</i> , 2012).	22
Figura 1. 4 Espectro de absorción del TiO ₂ comparado con el espectro de radiación solar (Malato <i>et al.</i> , 2009).....	23
Figura 1. 5 Impregnación de TiO ₂ sobre esferas de carbón activado (ECA).....	28
Figura 1. 6 Diferentes mecanismos que pueden realizar transporte.	35
Figura 2. 1 Equipo experimental a escala laboratorio.	46
Figura 2. 2 Equipo experimental a escala piloto.....	48
Figura 3. 1 Localización del punto de muestreo en Reciclagua.	51
Figura 3. 2 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm ⁻¹ para: CA, TiO ₂ y catalizadores (7%CA/TiO ₂ y 13%CA/TiO ₂).....	55
Figura 3. 3 Micrografía de CA (0.150 mm).	56
Figura 3. 4 a) Micrografía del catalizador 7CA/TiO ₂ (0.150 mm) a 500X.....	56
Figura 3. 5 Micrografía del catalizador 13CA/TiO ₂ (0.150 mm) a 1000X.....	57
Figura 3. 6 Remoción de Rojo 80 con 13CA/TiO ₂ , preparado con tamaños de 0.150 mm (A), 0.075 mm (B) y 0.045 mm (C) de CA; y con TiO ₂ (D);.....	61
Figura 3. 7 Remoción de Rojo 80 con 13CA-TiO ₂ - B (100 °C y 300 °C).	62
Figura 3. 8 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm ⁻¹ para: CA, TiO ₂ y 13%CA/TiO ₂	64
Figura 3. 9 Micrografía de a) CA a 2000X y b) TiO ₂ a 5000X.....	65

Figura 3. 10 Micrografía del catalizador 13CA/TiO ₂ a 500X.	65
Figura 3. 11 Micrografía del catalizador 13CA/TiO ₂ a 2000X.	66
Figura 3. 12 Remoción de materia orgánica (DQO) de agua residual industrial a escala piloto.	69
Figura 3. 13 Recubrimiento de la lámpara por TiO ₂	70
Figura 3. 14 Diseño de reactor de lecho fluidizado.	71
Figura 3. 15 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: 13CA/TiO ₂ (A, B y C), TiO ₂ y luz UV.	73
Figura 3. 16 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: 13CA/TiO ₂ (D, E y F), y CA.	74
Figura 3. 17 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: 13CA/TiO ₂ (G, G ₁ y G ₂), CA y TiO ₂	75
Figura 3. 18 Porcentajes de degradación final de materia orgánica con los catalizadores a partir de una DQO inicial de 92 ± 5.	76
Figura 3. 19 Porcentajes de degradación final de materia orgánica con los catalizadores a partir de una DQO inicial de 154 ± 5.	77
Figura 3. 20 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/TiO ₂ (A, B y C), TiO ₂ y luz UV.	80
Figura 3. 21 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/TiO ₂ (D, E y F), y CA.	81
Figura 3. 22 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/TiO ₂ (G, G ₁ y G ₂), CA y TiO ₂	82
Figura 3. 23 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO ₂ (A, B y C), TiO ₂ y luz UV.	83
Figura 3. 24 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO ₂ (D, E y F), y CA.	84
Figura 3. 25 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO ₂ (G, G ₁ y G ₂), CA y TiO ₂	85
Figura 3. 26 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm ⁻¹ para: 13%CA/TiO ₂ 1) antes y 2) después del proceso fotocatalítico.	86
Figura 3. 27 Micrografía del catalizador 13%CA/TiO ₂ G después del tratamiento, a 100X.	87

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los sistemas de tratamiento de agua se ven rebasados en su capacidad de tratamiento, ya que existen sustancias que no son eliminadas o reducidas a concentraciones inocuas, una de estas, es la materia orgánica (MO) no biodegradable medida a través de la demanda química de oxígeno (demanda bioquímica de oxígeno + MO no biodegradable). Los compuestos orgánicos no biodegradables que son descargados, afectan las opciones para la disposición o reúso del agua y cuando es descargada en los cuerpos de agua, provoca un impacto en la carga contaminante del ecosistema medida, ya sea en sólidos suspendidos totales (SST), demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), o la demanda química de oxígeno (DQO), los cuales pueden ser de decenas de miles de mg/L (Chan *et al.*, 2009), provocando daños a la salud pública y al medio acuático como la eutrofización, persistencia, efectos patógenos, entre otros. Según la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) una DQO mayor a 200 mg/l en un agua superficial indica un fuerte impacto provocado por descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales (CONAGUA y SEMARNAT, 2011). Por lo tanto, la eliminación de los contaminantes orgánicos tóxicos del agua es esencial en el escenario actual (Zhu y Zou, 2009; Imran *et al.*, 2012).

Los procesos de oxidación avanzada, AOP (por sus siglas en ingles), se basan en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas (es decir, H₂O₂, ·OH, O₂⁻, O₃) para la reducción de agentes patógenos del agua y la mineralización de los compuestos orgánicos no biodegradables y los subproductos de la desinfección (Chong *et al.*, 2010). Entre ellos se encuentra la fotocatalisis heterogénea la cual emplea catalizadores semiconductores (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP y ZnS), siendo un proceso atractivo para degradar contaminantes orgánicos no biodegradables y reducir iones metálicos (Shon *et al.*, 2007). El TiO₂ es el fotocatalizador más activo bajo la energía del fotón de 300nm < λ < 390 nm que representan el 5% del espectro

solar, y se mantiene estable después de varios ciclos de operación, mientras que otros como el CdS o GaP se degradan generando productos tóxicos (Alinsafi *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2009).

El desarrollo de este proyecto tiene como objetivo evaluar a escala piloto la eficiencia de un proceso combinado físico - fotoquímico para aguas residuales industriales, provenientes del efluente secundario de RECICLAGUA AMBIENTAL S. A. de C. V., a través de la degradación de materia orgánica expresada como DQO, mediante el uso de TiO₂ soportado en carbón activado, combinado con radiación UV.

Los objetivos específicos del presente trabajo son:

1. Desarrollar una técnica de impregnación simple por mezcla mecánica con el propósito de obtener un fotocatalizador compuesto por carbón activado comercial y TiO₂.
2. Caracterizar el material impregnado por FTIR y MEB.
3. Realizar una caracterización del agua residual: DQO, turbiedad y pH, para analizar su variación en los tratamientos.
4. Evaluar la factibilidad de aplicar filtración previa a la fotocatálisis del agua residual en función de su turbiedad.
5. Establecer las condiciones óptimas de operación a escala piloto para el proceso de fotocatálisis heterogénea: tiempo de tratamiento (dosis), y tipo catalizador – efluente.

En este documento se presenta en el apartado de fundamentos, los antecedentes sobre la contaminación causada por aguas residuales industriales, las características de procesos para su tratamiento; la aplicación de la fotocatálisis heterogénea como tratamiento avanzado, las características del TiO₂ Aeroxide® P-25, las ventajas del catalizador al ser soportado en carbón activado (CA), así como las técnicas de

caracterización estructural y de superficie utilizadas, se exponen las cinéticas que describen los procesos de fotocatalisis. De igual manera, se describe el uso de reactores de lecho fluidizado para procesos de fotocatalisis.

En el segundo apartado se describe la metodología, iniciando con muestreo y el desarrollo de la caracterización del agua residual industrial, la síntesis del fotocatalizador preparado con CA y TiO_2 , su caracterización y el proceso de evaluación del mismo para la degradación de un colorante a escala laboratorio y aplicado posteriormente a escala piloto para la degradación de materia orgánica (DQO) del agua residual.

En el apartado tres, se presentan los resultados obtenidos del procedimiento de caracterización del agua residual y pretratamiento por filtración; del proceso de preparación, caracterización y evaluación del fotocatalizador a través del proceso de fotocatalisis a escala laboratorio, así como a escala piloto donde el fotocatalizador es reutilizado y caracterizado después del tratamiento. Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo de investigación.

I FUNDAMENTOS

Una gran variedad de compuestos orgánicos son utilizados en las actividades humanas y muchos de ellos tienen alto potencial contaminante. Las plantas industriales generan cantidades cada vez mayores de aguas residuales, contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos, que causan graves problemas en el ambiente. Las aguas residuales producidas en los procesos industriales, a menudo contienen compuestos orgánicos que no son susceptibles de tratamiento biológico directo. Estas aguas residuales industriales deben ser tratadas con el fin de cumplir con las especificaciones de la descarga o para ser recicladas (Luan *et al.*, 2012).

Uno de los principales contaminantes de las aguas residuales industriales, es la materia orgánica, la cual debido a su naturaleza se requieren procesos adecuados de tratamiento para disminuir su contenido. La fotocátalisis es un proceso eficiente para degradar los contaminantes orgánicos persistentes en efluentes provenientes del tratamiento biológico. En muchos casos, las reacciones fotocatalíticas provocan la degradación completa de los contaminantes orgánicos (Shon *et al.*, 2005).

1.1 Aguas residuales

Con base en la norma oficial mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) se define a las aguas residuales como aguas de composición variada, provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas.

1.2 Composición de las aguas residuales típicas

Los cursos de agua reciben la contaminación de muchas fuentes diferentes, que varían tanto en carga (composición) y volumen. La composición de las aguas residuales es un reflejo de los estilos de vida y las tecnologías que se practican en la producción de la sociedad. Se trata de una mezcla compleja de materiales orgánicos e inorgánicos. Las tres cuartas partes de carbono orgánico en las aguas residuales están presentes como hidratos de carbono, grasas, proteínas, aminoácidos, y ácidos volátiles. Los constituyentes inorgánicos incluyen grandes concentraciones de sodio, calcio, potasio, magnesio, cloro, azufre, fosfato, bicarbonato, sales de amonio y metales pesados (Ng, 2006).

1.3 Clasificación de las aguas residuales

A) Aguas residuales municipales

Las aguas residuales domésticas o municipales se componen fundamentalmente, de materia orgánica en forma soluble o coloidal y de sólidos en suspensión (Domingo *et al.*, 1996).

B) Aguas residuales industriales

Las aguas residuales de las industrias incluyen los residuos sanitarios de los empleados, los residuos de proceso derivados de la manufactura, aguas de lavado y aguas relativamente poco contaminadas procedentes de las operaciones de calentamiento y enfriamiento. Las aguas residuales de los procesos son las que causan más preocupación, y varían con amplitud según el tipo de industria (Henry y Heinke, 1999). Las aguas residuales industriales tienen composiciones muy variadas

dependiendo del tipo de industria y materiales procesados. Algunas de estas aguas residuales pueden ser orgánicamente muy fuertes, esto significa que los SST, DBO₅ y DQO puede ser de decenas de miles de mg/L (Ng, 2006).

1.4 Naturaleza de las aguas residuales industriales

Los compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en aguas residuales proceden de diversas instalaciones industriales. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización (Rodríguez *et al.*, 2006). La Tabla 1.1 muestra la clasificación, por sectores de actividad industrial, de los principales compuestos orgánicos contaminantes en agua.

Tabla 1.1 Clasificación de las Industrias según el tipo de contaminante generado.

Contaminante	Actividad Industrial
Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos	Industria Química Orgánica de base. Industrias del petróleo y del gas. Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos.
Orgánicos halogenados	Instalaciones para la producción de pasta de papel.
Compuestos organoestánicos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y Sinterización de minerales metálicos. Industria Química Orgánica de base.
1,2,-Dicloroetano	Productos químicos orgánicos de base. Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes.
Diclorometano	Productos químicos orgánicos de base. Industria farmacéutica.
Bromuro de difeniléter	Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles.
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base. Industrias del metal e instalaciones de calcinación y Sinterización de minerales metálicos.
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos. Refinerías de petróleo y de gas. Industrias del metal e instalaciones de calcinación y Sinterización de minerales metálicos.
Tetracloroetileno	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos. Industrias del metal e instalaciones de calcinación y Productos químicos orgánicos de base. Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes.

Fuente: Rodríguez *et al.*, 2006.

Las aguas residuales industriales son generadas a partir de una amplia variedad de fuentes y tienen una amplia diversidad de propiedades químicas y componentes (Bielefeldt, 2009).

1.5 La materia orgánica

La contaminación orgánica de las aguas residuales está presente en forma de partículas solubles y coloidales, y convertida por los microorganismos en biomasa, dióxido de carbono, agua y subproductos orgánicos. En teoría el nivel de la MO (materia orgánica) residual debe estar en el orden de magnitud de la concentración de la materia orgánica en las aguas naturales, para que el efluente tratado sea liberado en el ambiente o reutilizado después de un tratamiento terciario (Dianac *et al.*, 2000).

La MO de aguas residuales es muy heterogénea, contiene moléculas de diferente peso molecular, que van de los compuestos simples como el ácido acético, a polímeros muy complejos. Sin embargo, la composición química de la MO de las aguas residuales y el agua tratada permanece en gran medida desconocido (Dianac *et al.*, 2000).

La materia orgánica presente en un sistema de tratamiento natural se compone de los residuos orgánicos y por el nuevo material sintetizado por organismos vivos. La materia orgánica presente en el agua se encuentra bajo dos formas, una fracción de partículas que se incluye en la turbiedad y una fracción disuelta, la cual se puede dividir en dos grandes grupos: sustancias húmicas y sustancias no húmicas (Araña *et al.*, 2002).

La composición y concentración de la MO residual dependen de las condiciones de operación de la planta. Además de compuestos orgánicos no biodegradables de

aguas residuales que podrían permanecer en el agua tratada después del tratamiento biológico. La producción y la liberación de compuestos refractarios por los microorganismos de lodos activados podrían disminuir la eficacia de la purificación de aguas residuales. La mayoría de estos productos microbianos solubles (PMS) son refractarios, o al menos lentamente biodegradables (Dianac *et al.*, 2000).

1.5.1 La demanda química de oxígeno

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), como la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte (NMX-AA-030/2-SCFI-2011).

La cantidad de compuestos orgánicos en un agua residual está indicada por los valores de DBO₅ y DQO de las aguas residuales. La DBO₅ es la demanda de oxígeno ejercida por los microorganismos para degradar compuestos orgánicos, mientras que en la DQO, es el oxígeno requerido para oxidar químicamente inorgánicos y orgánicos, sin tener en cuenta la biodegradabilidad de este último (Ng, 2006).

1.6 Tratamientos de aguas residuales industriales

1.6.1 Importancia del tratamiento

La escasez de agua dulce aumentan el riesgo de conflictos, problemas de salud pública, la reducción de la producción de alimentos, la inhibición de la expansión de la producción industrial, y estos problemas amenazan al ambiente.

Esta escasez es, sin embargo, no sólo debido a la distribución desigual de los recursos de agua dulce y la demanda de agua dulce, sino también, cada vez más, debido a la disminución de la calidad del agua en las fuentes de agua dulce. Esta disminución de la calidad del agua se debe principalmente a la contaminación.

Los efectos de los contaminantes del agua en el ambiente se pueden resumir en las siguientes categorías generales:

1) Los efectos físicos. Estos incluyen el impacto en la claridad del agua y la interferencia a la disolución de oxígeno en ella.

2) La oxidación y el oxígeno disuelto residual. Existe una capacidad finita para la re-oxigenación, y si el agotamiento del oxígeno, como resultado de procesos biológicos o químicos inducidos por la presencia de sustancias orgánicas o inorgánicas, que ejercen una demanda de oxígeno (DBO₅ o DQO), supera esta capacidad, entonces los niveles de oxígeno disuelto (OD) disminuirían.

3) La toxicidad y la persistencia. Estos efectos pueden ser causados por sustancias orgánicas o inorgánicas y pueden ser agudos o crónicos. La presencia de dichas sustancias en un ecosistema puede eliminar aquellas especies que son menos tolerantes, lo que resulta en una pérdida de la biodiversidad.

4) La eutrofización. La descarga de nitrógeno y los compuestos de fósforo en los cuerpos de agua receptores puede alterar la productividad. El mejoramiento de la fertilidad puede conducir a un crecimiento excesivo de plantas. El impacto subsiguiente de ese crecimiento en un cuerpo de agua puede incluir aumento de la turbidez, el agotamiento del oxígeno, y los problemas de toxicidad.

5) Efectos patógenos. Los agentes patógenos son organismos causantes de enfermedades y la infección se produce cuando estos organismos ingresan en un

huésped (por ejemplo, el hombre o un animal) y se multiplican en el mismo. Estos patógenos incluyen bacterias, virus, protozoos y helmintos (Ng, 2006).

1.6.2 Sistema de tratamiento

En el sistema de tratamiento de aguas residuales (figura 1.1), la remoción de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), sólidos suspendidos y nutrientes ($N-NO_3^-$, $N-NO_2^-$, $N-NH_4^+$ y $P-PO_4^{3-}$), así como la desinfección de bacterias coliformes son el principal objetivo para conseguir agua residual depurada (Abdel-Raouf *et al.*, 2012).



Figura 1. 1 Esquema de tratamiento convencional de aguas residuales (Abdel-Raouf *et al.*, 2012).

El propósito de cualquier tratamiento es eliminar los componentes definidos como contaminantes para el medio, y ajustar la calidad del agua vertida a las especificaciones legales (Rigola, 1999).

En tabla 1.2 se detallan los niveles de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 1.2 Niveles de tratamiento de aguas residuales.

Nivel de tratamiento	Descripción
Pretratamiento	Remoción de los constituyentes del agua residual tales como trapos, palos, materiales flotantes, arena y grasa que pueden causar problemas operacionales o de mantenimiento durante el tratamiento.
Tratamiento Primario	Remoción de una porción de sólidos suspendidos y materia orgánica.
Primario avanzado	Se lleva a cabo una mejor remoción de sólidos suspendidos y materia orgánica del agua residual, típicamente mediante la adición de químicos o la filtración.
Tratamiento Secundario	Remoción de materia orgánica biodegradable (en solución o suspensión) y sólidos suspendidos.
Secundario con remoción de nutrientes	Remoción de orgánicos biodegradables, sólidos suspendidos y nutrientes (nitrógeno y/o fósforo).
Tratamiento Terciario	Remoción de sólidos suspendidos residuales (después del tratamiento secundario) usualmente por filtración en medio granular. La desinfección también es parte del tratamiento terciario. La eliminación de nutrientes a menudo se incluye en esta etapa.
Tratamiento Avanzado	Remoción de materiales suspendidos y disueltos remanentes del tratamiento biológico normal, cuando el agua se requiere para varias aplicaciones de reutilización.

Fuente: Metcalf y Eddy, 2004.

1.7 Procesos Avanzados de Oxidación

En respuesta a la creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas residuales de la industria se han desarrollado en los últimos años nuevas tecnologías, que tienen en cuenta en su aplicación factores fundamentales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema. Los Procesos Avanzados de Oxidación (POA) se aplican generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia (Forero *et al.*, 2005).

Los POA han sido desarrollados para degradar contaminantes presentes en agua potable y efluentes industriales. Entre estos procesos, la fotocátalisis heterogénea usando nanopartículas de TiO_2 , es considerada como un método prometedor para la transformación de compuestos tóxicos y no biodegradables en especies inocuas (CO_2 , H_2O , etc.) (Daneshvar *et al.*, 2006).

La oxidación avanzada es utilizada para diversas aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, regeneración de agua, reutilización indirecta de agua potable, en la producción de agua potable y, recientemente, en el control de contaminantes de los efluentes de depuradoras de aguas residuales. En comparación con las otras tecnologías (por ejemplo, filtración en membrana, adsorción, intercambio iónico, evaporación y extracción), los compuestos orgánicos en el agua se degradan en vez de concentrarse o transferirse en diferentes fases (Sievers, 2011).

Los POA se caracterizan por la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Después del flúor (potencial 3.03 V vs potencial del electrodo estándar de hidrógeno SHE), el radical hidroxilo es el oxidante más fuerte conocido (2.8 V vs SHE). Ver tabla 1.3.

Tabla 1.3 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E_o (V, 25°C)	Especie	E_o (V, 25°C)
Flúor	3.03	Radical perhidroxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.80	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrógeno	1.78	Cloro	1.36

Fuente: Forero *et al.*, 2005.

El radical hidroxilo es la especie dominante en la degradación de contaminantes. La química de los radicales libres hace a los POA interesantes en la degradación de los contaminantes orgánicos no biodegradables presentes en el agua, en la remoción de patógenos y, por último, pero no menos importante, en el tratamiento de contaminantes traza.

Debido a su alto carácter oxidativo y no selectivo del radical hidroxilo en relación con otros oxidantes, los POA permiten la conversión de compuestos no biodegradables a biodegradables, así como la no generación de subproductos indeseables (Sievers, 2011).

Las principales ventajas de los POA respecto a los métodos tradicionales son:

- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- En general, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en rangos donde los sistemas convencionales no son factibles.
- Son ideales para preparar las corrientes de tratamiento convencionales.

- Mejorar la biodegradabilidad de los efluentes de la industria de la celulosa (Forero *et al.*, 2005).

Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; por lo que es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales (Rodríguez *et al.*, 2006).

1.7.1 Tecnologías avanzadas de oxidación fotoquímicas y no fotoquímicas

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Domenech, *et al.*, 2001). La tabla 1.4 muestra los principales procesos POA fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.4 POA fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en agua sub y supercrítica	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
UV/peróxido de hidrógeno	Procesos Fenton (Fe_2^+/H_2O_2) y relacionados
UV/O_3	Oxidación electroquímica
Foto-Fenton y relacionadas	Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones
Fotocatálisis heterogénea	Plasma no térmico; descarga electrohidráulica – ultrasonido

Fuente: Forero *et al.*, 2005.

1.7.2 Procesos heterogéneos

El uso de catalizadores sólidos en agua y tratamiento de aguas residuales se basa en la ciencia de la catálisis heterogénea que implica cinco etapas de reacción: (1) difusión de los reactivos a la superficie del catalizador, (2) la adsorción de reactivos sobre la superficie, (3) reacción en la superficie, (4) la desorción de los productos fuera de la superficie, y (5) de difusión de productos desorbidos. Los metales nobles (por ejemplo, Ir, Pd, Pt, Rh, y Ru) y óxidos de metales diferentes tales como Cu, Mn, Co, Cr, V, Ti, Bi, y Zn, se han usado comúnmente como catalizadores heterogéneos (Sievers, 2011).

1.7.3 Fotocatálisis heterogénea – TiO₂

La fotocatálisis, como su nombre indica, es la aceleración de una fotorreacción por la presencia de un catalizador. Cuando un semiconductor en contacto con el agua se ilumina con luz a una longitud de onda igual o mayor que su intervalo de banda prohibida, la energía radiante es absorbida y los electrones son promovidos a partir de la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a la formación del par electrón-hueco (e⁻ y h⁺) (ver figura 1.2). Estos portadores de carga pueden recombinarse con energía y ser reemitida como luz o calor, o pueden migrar a la superficie del catalizador. Si sobreviven el tiempo suficiente para llegar a la interfaz semiconductor/agua, pueden participar en reacciones redox (Malato *et al.*, 2013).

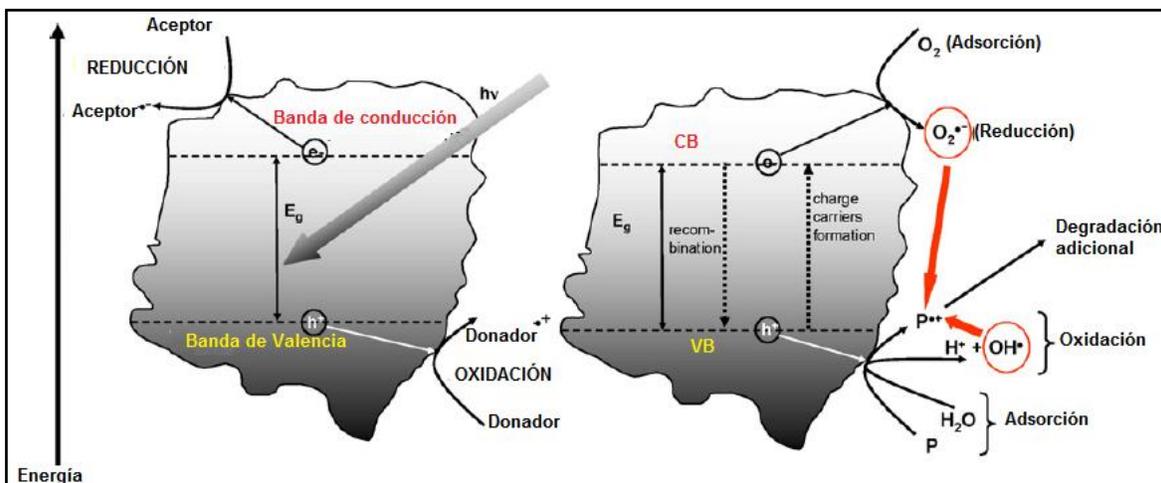


Figura 1. 2 Diagrama de banda de energía, el destino de los electrones y los agujeros en una partícula de semiconductores en la presencia de agua que contiene un contaminante (P) (Malato *et al.*, 2009).

El semiconductor más investigado como fotocatalizador es el TiO_2 en forma de anatasa. Es un producto química y biológicamente inerte y resistente a los productos químicos y foto-corrosión (Sievers, 2011). Otras propiedades funcionales son su estabilidad térmica y resistencia a la degradación química, y sus propiedades mecánicas más fuertes han promovido su amplia aplicación en el tratamiento fotocatalítico del agua (Chong *et al.*, 2010).

Los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocatalisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan ser mineralizados hasta CO_2 y H_2O . El pH influye en la reacción de fotooxidación de compuestos orgánicos, ya que no sólo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de los contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Rodríguez *et al.*, 2006).

1.7.4 Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea – TiO₂

El semiconductor TiO₂ ha sido ampliamente utilizado como un fotocatalizador para inducir una serie de reacciones reductivas y oxidativas en su superficie. Esto es contribuido solamente por el solitario electrón característico en su órbita externa. Cuando la energía del fotón ($h\nu$) mayor o igual a la energía de banda prohibida (band gap) de TiO₂ ilumina su superficie, por lo general 3.2 eV (anatasa) o 3.0 eV (rutilo), el electrón solitario es fotoexcitado a la banda de conducción vacía en femto-segundos. La longitud de onda de la luz de dicha energía fotónica suele corresponder a $\lambda < 400\text{nm}$. La excitación fotónica deja tras de sí una banda de valencia vacía, y creando así el par electrón-hueco ($e^- - h^+$). Las especies generadas en la activación de TiO₂ con UV pueden dar origen a reacciones de oxidación o reducción (ecuación 1 – 5) (Chong *et al.*, 2010; Rivera *et al.*, 2012):

Reacción 1



Reacción 2



Reacción 3



Reacción 4



Reacción 5



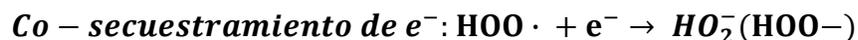
Reacción 6



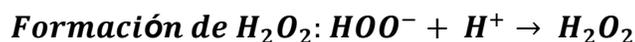
Reacción 7



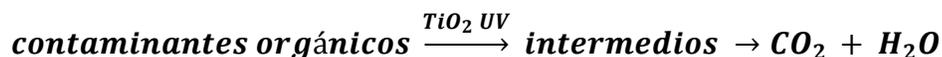
Reacción 8



Reacción 9



Reacción 10



Los $e^- + h^+$ (Reacción 1), representan el electrón en la banda de valencia y el hueco en la banda de conducción atrapados en la superficie respectivamente, los cuales han sido generados. Estos portadores son atrapados generalmente en una superficie limitada del TiO_2 y no se recombinan inmediatamente después de la excitación de fotones. En la ausencia de secuestradores de electrones (Reacción 2), los electrones se recombinan con el hueco fotoexcitado en la banda de valencia en nanosegundos con disipación simultánea de energía térmica. Por lo tanto, la presencia de captadores de electrones es vital para la prolongación de la recombinación y el funcionamiento con éxito de la fotocatalisis.

La reacción 3 representa cómo la presencia de oxígeno previene la recombinación del par electrón-hueco, al tiempo que permite la formación de radicales superóxidos ($O_2 \cdot^-$). La reacción 4 muestra la formación del radical $\cdot OH$ y su participación en la

degradación (Reacción 5), así mismo el hueco generado también puede participar directamente en la degradación (Reacción 6).

El radical $O_2 \cdot^-$ puede ser protonado adicionalmente para formar el radical hidroperoxilo ($HOO \cdot$) y, posteriormente, H_2O_2 como se muestra en reacciones 7, 8 y 9, respectivamente. Sin embargo debe tenerse en cuenta que todos estos sucesos en la fotocatalisis se atribuyeron a la presencia tanto de oxígeno disuelto (OD) y moléculas de agua. Sin la presencia de moléculas de agua, los radicales hidroxilo altamente reactivos ($\cdot OH$) no podrían formarse e impedir la fotodegradación de los compuestos orgánicos en fase líquida.

Para fotocatalisis heterogénea, los compuestos orgánicos en fase líquida se degradan a sus correspondientes intermedios y además mineralizados a dióxido de carbono y agua, si el tiempo de irradiación se extiende (Reacción 10). Para la fotocatalisis heterogénea los compuestos orgánicos son degradados a sus correspondientes intermedios y además de su mineralización después de tiempos prolongados de irradiación (Chong *et al.*, 2010).

1.7.4.1 Características del dióxido de titanio (TiO_2)

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros, son adecuados para catalizar un gran número de reacciones químicas. Dentro de estos, el TiO_2 es el más utilizado en aplicaciones ambientales por los siguientes motivos (Peiro, 2003):

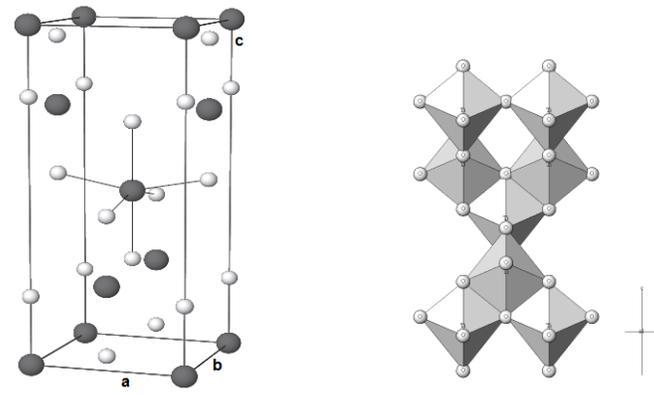
- Muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , y por lo tanto pueden ser oxidados fotocatalíticamente por éste.

- Es estable químicamente frente a ácidos y bases fuertes y es estable bajo iluminación. Es un material químicamente inocuo.
- Opera a temperatura ambiente (bajo consumo energético).
- Actúa bajo la acción de luz UV (que puede ser luz solar).
- Actúa de manera limpia, idealmente, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermedios generados en las reacciones de oxidación.
- No agota su fotoactividad tras una única utilización (puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo) (Gil, 2005).

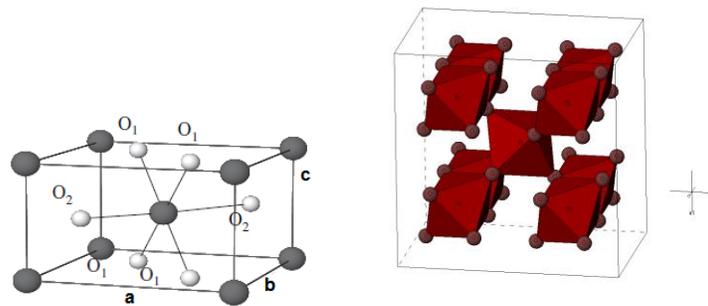
Otros semiconductores con actividad fotocatalítica, como el óxido de zinc, el sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, no son estables en todo el rango de pH y sufren procesos de fotocorrosión. El ZnO sufre fotocorrosión inducida por autooxidación, que da lugar a la formación de Zn(OH)_2 en la superficie de la partícula de ZnO, lo cual conduce a la inactivación del catalizador. Por otro lado, el CdS se descompone dando lugar a especies solubles de Cd^{2+} , ambientalmente nocivas.

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UV-A) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es rutilo o anatasa, respectivamente.

La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente, es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa. Ambas estructuras pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión entre cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas (figura 1.3); y por consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen estructuras de banda electrónica diferentes (Peiro, 2003).



(Anatasa)



(Rutilo)

Figura 1. 3 Estructura cristalina de la anatasa y rutilo del TiO_2 . Las esferas blancas representan al O y las negras al Ti (Weissmanna y Errico, 2007; Pelaez *et al.*, 2012).

Este semiconductor es de especial interés, ya que puede utilizar radiación UV natural (solar), debido tiene una separación adecuada entre sus bandas de valencia y de conducción (ver figura 1.4) que puede ser superada por el contenido de energía de un fotón solar ($390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$) (Malato *et al.*, 2009).

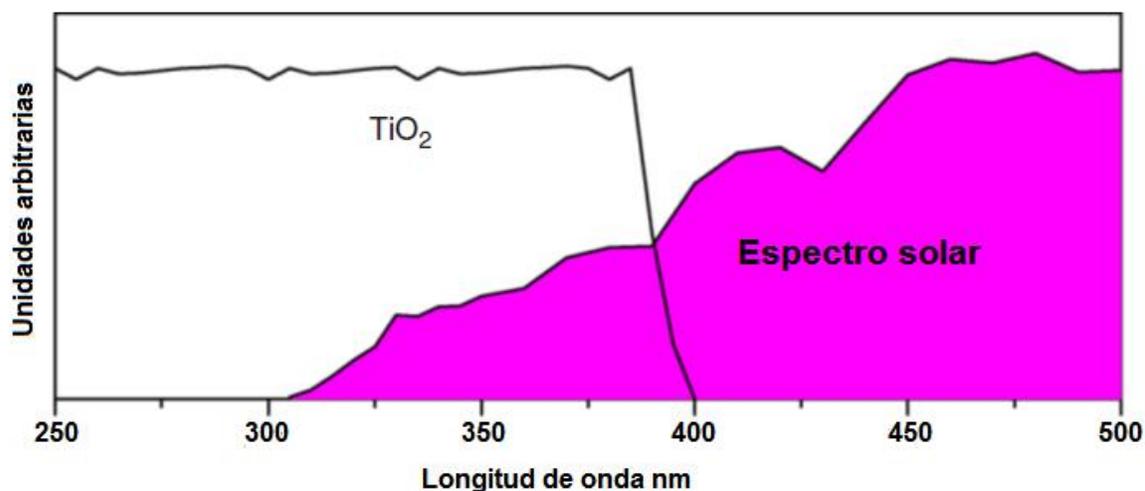
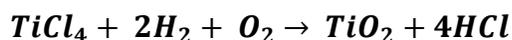


Figura 1. 4 Espectro de absorción del TiO₂ comparado con el espectro de radiación solar (Malato *et al.*, 2009).

1.7.4.2 Características del TiO₂ Aeroxide ® P25

El TiO₂ Aeroxide P25 se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C (Reacción 11).

Reacción 11



Aunque hay muchas fuentes diferentes de TiO₂, el TiO₂ Aeroxide P25 se ha convertido efectivamente en un estándar, ya que tiene (i) una naturaleza razonablemente bien definida (es decir, típicamente una mezcla anatasa 70-80% y 30-20% de rutilo, se trata de un material no poroso, con una área superficial BET de $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, tamaño medio de partícula 30 – 21 nm que forman agregados con un diámetro aproximado de $0.1 \mu\text{m}$, con una densidad de 3.7 g/cm^3 . Posee una elevada fotoactividad, que se ha sugerido es debida, precisamente, a que la presencia de

ambas estructuras promueve la separación del par electrón-hueco, inhibiendo su recombinación. También contiene pequeñas cantidades de óxidos ($\text{SiO}_2 < 0.2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01\%$) y de HCl ($< 0.3\%$) basados en materiales calcinados. Y (ii) tiene una actividad fotocatalítica sustancialmente mayor que la mayoría de otros fácilmente disponibles (comercial) (Peiro, 2003; Malato *et al.*, 2009).

El TiO_2 es químicamente inerte, no tóxico, eficiente y con estabilidad a largo plazo en las reacciones. Los polvos tales como TiO_2 Aeroxide P25 han estado disponibles comercialmente durante varios años. Sin embargo, el polvo de TiO_2 conduce a varios inconvenientes, tales como: (1) el difícil proceso de filtración o separación del polvo de la solución después de una reacción fotocatalítica, (2) la agregación de partículas en suspensión, en el caso de cargas elevadas, y (3) su aplicación a los sistemas de flujo continuo es bastante difícil. Debido a los problemas antes mencionados, ha sido inmovilizado sobre diversos soportes tales como gel de sílice, alúmina y carbón activado. Especialmente, el carbono activado se ha estudiado ampliamente como un soporte para el fotocatalizador TiO_2 (Baek, *et al.*, 2013).

1.7.5 Soportes para TiO_2

Los catalizadores son inmovilizados sobre soportes, que pueden ser clasificados por su naturaleza como soportes inorgánicos y orgánicos. Las tareas de los soportes son: aumentar el área de superficie del material catalítico, la disminución de sinterización, controlar la vida útil de los catalizadores.

Los materiales tales como carbón negro, óxidos de metales, sílice, zeolita, vidrio y fibras de carbono, materiales cerámicos, columnas de arcillas (Al - Cu y Al - Pt), y muchos otros han sido utilizados como soportes para catalizadores (Sievers, 2011).

Aunque el TiO_2 en nanoescala muestran una considerable mejora en términos de sus propiedades físicas y químicas, su tamaño de partícula y la morfología sigue siendo el principal problema en un proceso de tratamiento de agua en gran escala (Chong *et al.*, 2010).

Los resultados de la inmovilización de los catalizadores aumentan la dificultad de la operación, por ejemplo la penetración de fotones podría no llegar a todos los sitios de superficie para la activación fotónica (Pozzo *et al.*, 1997).

Con el sistema de suspensión de TiO_2 , se ocasiona una separación posterior de los catalizadores como un paso adicional del proceso. Este proceso de separación es crucial para evitar la pérdida de partículas de catalizador y la introducción de la nueva agua contaminada en el agua tratada con el TiO_2 . La recuperación del catalizador se puede lograr a través de la filtración de flujo cruzado o diversas filtraciones de membrana, junto con la estrategia del control de pH cerca del punto isoeléctrico para la coagulación inducida (Malato *et al.*, 2009).

Se han establecido los criterios básicos para la selección de un soporte óptimo para el TiO_2 , (Puma *et al.*, 2008) tales como:

- a) El material de soporte debe ser transparente o, al menos, permitir que algo de radiación UV pase a través de él, debe ser químicamente inerte o no reactivo a las moléculas de los contaminantes, a sus intermedios, o a los del sistema acuoso circundante.
- b) La unión necesaria con el material de apoyo, ya sea física o químicamente no debe reducir la reactividad del TiO_2 .
- c) El material de soporte debe tener una alta área superficial y una fuerte afinidad de

adsorción hacia los contaminantes (compuestos orgánicos o inorgánicos) a degradarse.

d) El material de apoyo debe permitir la recuperación del fotocatalizador rápida y fácilmente, y la reutilización con o sin regeneración.

Basándose en estos criterios, el carbón activado también ha sido ampliamente investigado y utilizado como un material de soporte para TiO_2 .

1.8.5.1 TiO_2 soportado en carbón activado

Además de ser utilizado el carbón activado como un soporte de TiO_2 , algunos investigadores utilizan una combinación de TiO_2 y mezclas de carbón activado para el tratamiento de contaminantes. Diversos investigadores han establecido que las especies oxidantes ($\bullet\text{OH}$) generados por el fotocatalizador, no migran muy lejos de los centros activos en la degradación con TiO_2 y por lo tanto se lleva a cabo prácticamente en la superficie del catalizador (Minero *et al.*, 1992).

El efecto sinérgico se puede explicar como una adsorción mejorada del contaminante dada en la fase de carbón activado seguido de cerca por una transferencia a través de una interfase para la fase de TiO_2 , dando un proceso de fotodegradación completa (Matos *et al.*, 1998).

Por lo tanto, desde el estudio de la literatura, se han establecido algunos de los beneficios del carbón activado como soporte del TiO_2 para la preparación de un fotocatalizador:

a) El mayor contenido de carbón activado en los fotocatalizadores se traduce a un área de superficie mayor para el TiO_2 soportado y mayor capacidad de adsorción.

b) La reducción del volumen de poro del carbón activado es directamente proporcional a su cantidad en el catalizador, lo que en realidad indica que las partículas de TiO_2 se aglomeran sobre la superficie de carbón sin ser adsorbidas en los poros del carbón.

c) El fotocatalizador con menos del 13% contenido de carbón activado en peso, creará una distribución homogénea de TiO_2 en su superficie. La distribución heterogénea se producirá si este porcentaje aumenta, haciendo que tanto el carbón activado y las partículas de TiO_2 formen conglomerados.

d) Los compuestos orgánicos son hidrofóbicas, mientras que las partículas de TiO_2 , cuando se expone a la radiación UV, son hidrófilas. El uso de carbón activado como un soporte fotocatalizador ayuda a llevar las moléculas de los contaminantes cerca del sitio activo de TiO_2 (al entrar en contacto con los radicales hidroxilo) para un proceso de fotodegradación eficiente y eficaz (efecto sinérgico).

e) El uso de carbono activado como un soporte permite a la degradación secundaria de intermedios a tener lugar "in situ", mejorando aún más la eficacia del fotocatalizador.

f) El uso de carbono activado, permite la recuperación del fotocatalizador de forma rápida y fácil. Esto es porque el fotocatalizador soportado se puede fabricar en forma granular, por lo tanto, proporciona una opción fácil de filtrado para la recuperación de la suspensión.

Además de tener todos los criterios y beneficios como un soporte para el TiO_2 tal como se establece en el estudio de la literatura, el carbón activado es no reactivo, altamente adsorbente y barato de fabricar o comprar (Puma *et al.*, 2008).

La figura 1.5 muestra una posible ejemplificación de las partículas de TiO_2 soportadas sobre carbón activado granular (Baek *et al.*, 2013).

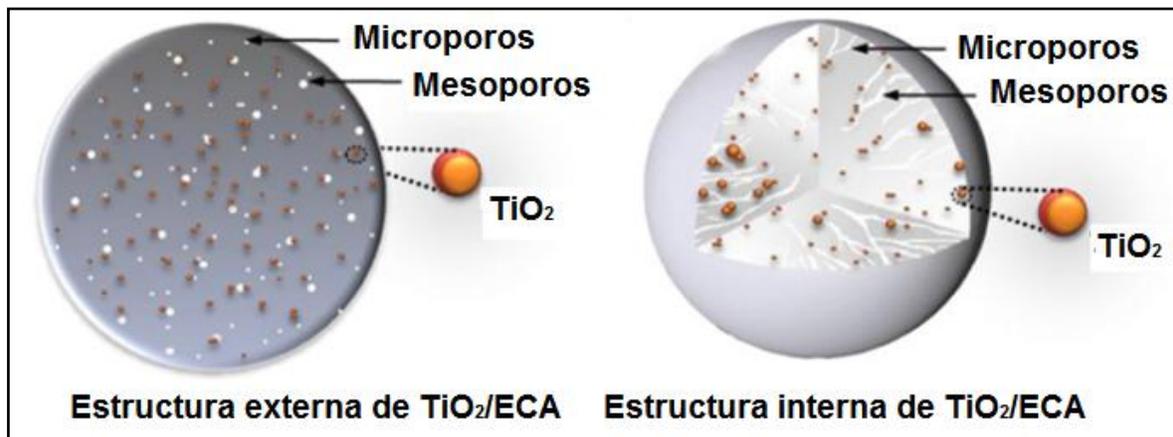


Figura 1. 5 Impregnación de TiO_2 sobre esferas de carbón activado (ECA).

1.7.6 Métodos de síntesis de carbono activado/ TiO_2

Con la finalidad de depositar óxido de titanio sobre un soporte adecuado, se han desarrollado y aplicado diversas técnicas y métodos. Entre ellos se encuentran métodos de preparación para soportar el TiO_2 en carbón activado tales como el hidrotérmico, sol-gel, deposición química de vapor, técnicas basadas en temperatura, etc., (Araña *et al.*, 2013; El-Sheikh *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2006; El-Sheikh y Sweileh, 2007; Liu *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2011).

La ruta básica para la creación de nanomateriales de carbono- TiO_2 implica la mezcla simple. Este método ha sido a la vez promovido por su sencillez y criticado por el bajo nivel de interacción, es decir, sin establecimiento de contacto íntimo o unión química (Leary y Westwood, 2011).

De igual forma existen cinco clases de compuestos del carbono/TiO₂:

1. Carbones activados cargados con TiO₂.
2. Mezclas de polvos de TiO₂ con CA.
3. TiO₂ dopado con carbón, incluyendo TiO₂ modificado con carbono.
4. TiO₂ recubierto de carbono.
5. Fotocatalizadores fabricados usando materiales a partir de carbón (Inagaki *et al.*, 2014).

1.7.7 Actividad fotocatalítica de Carbón activado/TiO₂

Para carbones activados (CA) comerciales, sus propiedades de superficie y texturas pueden diferir en gran medida, dependiendo de la materia prima utilizada, proceso de carbonización, y las condiciones de activación, lo que puede resultar potencialmente en distintas actuaciones fotocatalíticas de CA/TiO₂ (Gao *et al.*, 2011).

La eficiencia fotocatalítica de estos materiales se evalúa comúnmente por un simple experimento de degradación de materiales orgánicos, y los parámetros de la reacción no se han examinado exhaustivamente ni han sido optimizados. Además, el proceso de fotocátalisis rara vez se utiliza en el tratamiento de agua real (Gu *et al.*, 2010). La tabla 1.5 muestra ejemplos de la aplicación de catalizadores compuestos por CA/TiO₂.

Tabla 1.5 Aplicación de catalizadores compuestos CA/TiO₂

Actividad fotocatalítica y observaciones	Degradación de contaminante	Referencias
Analizaron que la reducción de la concentración de los contaminantes se obtenía hasta en un 10 al 20% en 1 hora; Al reutilizar del material impregnado obtuvieron resultados muy similares en comparación con los primeros.	fenol, 4-Aminofenol, Acido salicílico P-Nitrofenol	Araña <i>et al.</i> , 2003
Identificaron que el catalizador CA/TiO ₂ con 13% en peso de carbón activado, utilizando una concentración de 2.3 g/L de catalizador con luz solar y agitación continua con aire durante 1-14 horas se degrado hasta el 68% de TOC y un 63% de DQO; así mismo no se observaron variaciones en el grado de degradación al ser reutilizado.	Agua Residual proveniente de tratamiento biológico	Araña <i>et al.</i> , 2002
Observaron que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica del TiO ₂ con la textura y la superficie química del carbón activo presente. Estos estudios han puesto de manifiesto un incremento de la densidad electrónica en el carbón que actúa como soporte y que claramente produce una importante mejora en la degradación.	4-clorofenol	Cordero <i>et al.</i> , 2007-a

Estudiaron que el efecto sinérgico entre el TiO₂ y carbón activo, y la mejora en la actividad fotocatalítica, depende de las características propias de este último.

Fenol, 4 – clorofenol, herbicida 2,4-D (2,4diclorofenoxi-acético) Matos *et al.*, 2001

Observaron que el catalizador con 47% en peso de TiO₂ (sol-gel) en una concentración de 2 g/L, después de 100 minutos dejó una tasa de supervivencia de la bacteria del 23%. Para el mismo catalizador la inactivación se ve incrementada al aumentar la energía eléctrica de la lámpara, la temperatura y el pH.

Escherichia Coli Youji *et al.*, 2008

Mostraron que existe un incremento en el área superficial a favor de la elevada disminución de la DQO de efluentes de la industria del papel, al utilizar TiO₂ (en polvo) impregnado en fibras de carbón activado.

Aguas residuales de la industria del papel Yuan *et al.*, 2007

Con una relación de masa de 2:1; evaluaron la eficiencia fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo, utilizando 1g/L del fotocatalizador y un pH 7, es mayor en comparación con el TiO ₂ desnudo bajo las condiciones de luz UV, luz solar y sin luz, donde la degradación más rápida se debió al uso de luz solar. Las pruebas de SEM mostraron una distribución uniforme del TiO ₂ en el carbón.	Naranja de metilo	Jamil <i>et al.</i> , 2012
Prepararon fotocatalizadores CA/TiO ₂ por el método hidrotérmico y de reflujo, para ser caracterizados y realizar pruebas de degradación bajo irradiación UV, utilizando 0.025 g del catalizador por 25 ml de solución de Rodamina (50mg/L). El catalizador 10CA/TiO ₂ degradado hasta un 92.2% después de 140 minutos de irradiación y con el catalizador 15CA/TiO ₂ preparado por el método de reflujo se llegó hasta un 98% después de 110 minutos y la degradación expresada como DQO de 93%. Antes del proceso fotocatalítico las muestras fueron tratadas en agitación en cámara oscura (adsorción) durante 150 minutos.	Rodamina B	Asiltürk y Sener, 2012

<p>Prepararon mezclas de TiO₂ con diferentes dosis de nanotubos de CA, por medio de la técnica de agitación sencilla, para realizar experimentos de decoloración. Se utilizo MEB para dilucidar el fenómeno de mezcla. Y los resultados indican que transferencia de electrones es mayor para la irradiación a 410 nm que para 365 nm, revelando que la luz solar se puede utilizar. Basados en los resultados la transferencia de electrones en los materiales compuestos reduce la recombinación del par electrón/hueco.</p>	<p>Rojo Reactivo 2</p>	<p>Kuo, 2009</p>
<p>Los resultados indican claramente que las diferencias en la fotoactividad de TiO₂ dependen de las propiedades físico-químicas de carbones activados. Estos efectos se han atribuido a diferencias en la textura, la topología y principalmente a la química de la superficie de carbones activados.</p>	<p>4-clorofenol</p>	<p>Cordero <i>et al.</i>, 2007-b</p>
<p>Los resultados muestran un efecto sinérgico entre la mezcla de TiO₂ y CA, dicho efecto está determinado por el número de experimentos fotocatalíticos. Desde un punto de vista práctico, TiO₂/CA es capaz de mineralizar fenol y carbono orgánico total durante dos y tres corridas consecutivas, siendo más eficientemente que TiO₂ solo.</p>	<p>Fenol</p>	<p>Matos <i>et al.</i>, 2007</p>

1.8 Filtración como etapa previa a fotocátalisis heterogénea.

Las impurezas del agua son sólidos y coloides, que se muestran como turbidez, y materia orgánica disuelta que da coloración (Berne y Cordonnier, 1995).

La filtración consiste en la remoción de partículas suspendidas y coloidales presentes en una suspensión acuosa que escurre a través de un medio poroso. La filtración elimina físicamente las partículas del agua, las aguas residuales contienen tanto material inorgánico (por ejemplo, sedimentos, arcilla) y material particulado orgánico (por ejemplo, fragmentos orgánicos, algas y microorganismos) (Percival *et al.*, 2014).

El tratamiento de agua residual emplea tanto filtros de medios granulares o filtros de membrana. La capacidad de los filtros para eliminar las partículas depende del tamaño de los intersticios (es decir, la brecha entre los medios de filtración) o el tamaño de poro de la membrana utilizada. Filtración granular puede tratar sólo de forma fiable con partículas mayores de 0.01 mm (10 μm) de diámetro, lo que significa que sólo los microorganismos asociados con la materia particulada pueden ser retenidos (Percival *et al.*, 2014).

La filtración granular es un proceso importante empleado en casi todas las plantas de tratamiento. Se componen de camas de sílice o de arena, y gravas gruesas graduadas, aunque otros materiales inertes, tales como la antracita y el carbón activado también pueden ser incluidos. Los filtros son considerados como filtración lenta o rápida, y pueden ser operados por gravedad o el agua puede ser forzada a través del medio bajo presión (Gray, 2010).

Usualmente es considerada como el resultado de dos mecanismos distintos pero complementarios: transporte y adherencia. El transporte de partículas es un fenómeno físico e hidráulico, afectado principalmente por los parámetros que gobiernan la transferencia de masas. La adherencia entre partículas y granos es

básicamente un fenómeno de acción superficial, que es influenciado por parámetros físicos y químicos (figura 1.2).

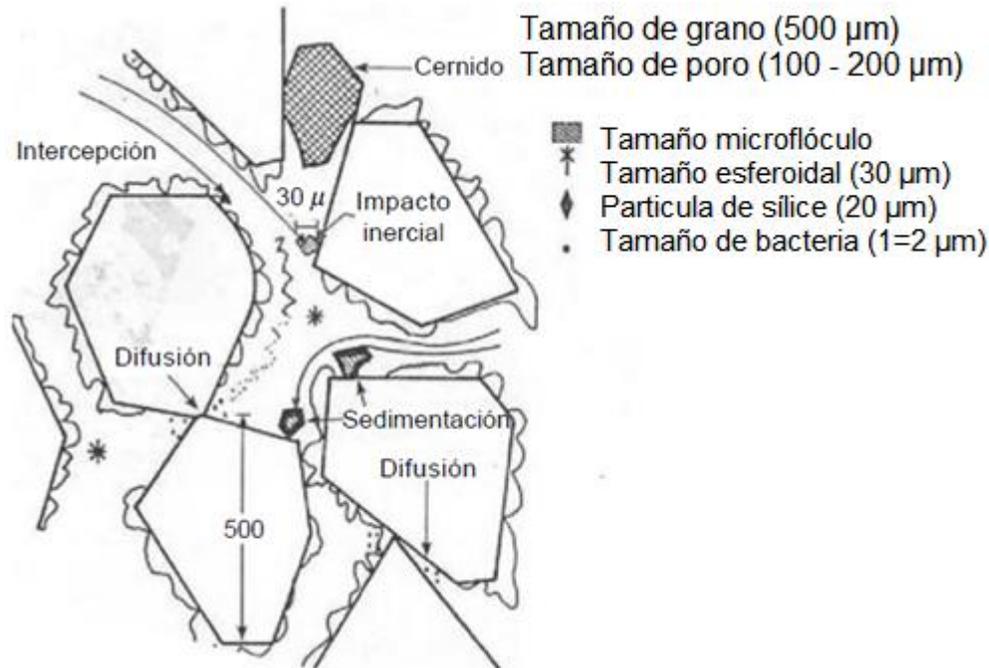


Figura 1. 6 Diferentes mecanismos que pueden realizar transporte.

La eficiencia de la filtración está relacionada con las características de la suspensión, del medio filtrante, de la hidráulica de la filtración y la calidad del efluente. La filtración rápida bajo presión puede ser de flujo ascendente, descendente con medios filtrantes constituidos por una o más capas y ascendente-descendente (Cánepa *et al.*, 2004).

El material filtrante se puede componer de una capa homogénea de arena (medio solo) o una capa de antracita en la parte superior de una capa de arena fina (medios dobles). Un filtro de presión no se limita en la caída de presión y como resultado es una filtración ideal para implementar (Berne y Cordonnier, 1995).

En los filtros de lecho múltiple se busca que la permeabilidad del lecho disminuya con la profundidad, de forma que los flóculos puedan penetrar y encontrar el medio más fino en las capas inferiores del filtro y el más grueso en las capas superiores (Cánepa *et al.*, 2004).

El Pre-tratamiento por filtración se utiliza generalmente para minimizar el ensuciamiento orgánico de los reactores y la lámpara en tratamientos de oxidación avanzada. Los filtros de arena como pre-tratamiento se utilizan actualmente para eliminar los sólidos en suspensión. La optimización de los procesos de tratamiento secuencial utilizando la energía limitada de la fotocatalisis con TiO_2 posterior a las operaciones de tratamiento convencionales, tales como la adsorción y filtración pueden orientar a la eliminación/destrucción de ambas fracciones hidrófobas e hidrófilas, y al mismo tiempo minimizar la formación de subproductos de desinfección (Hua y Reckhow, 2007; Mayer *et al.*, 2014).

El ensuciamiento del reactor y la baja eficiencia de la radiación UV en los procesos de oxidación avanzada, causados por contaminantes inorgánicos u orgánicos, son inevitables durante la operación y disminuyen la capacidad de tratamiento. Los métodos generales para resolver el problema de ensuciamiento son la limpieza química y el lavado posterior. La combinación de procesos de oxidación avanzada con el proceso de filtración es un enfoque eficaz para mitigar el ensuciamiento en el tratamiento de las aguas. En este proceso, los contaminantes (en suspensión y coloidales sustancias inorgánicas u orgánicas) son retenidas y se depositan en el medio filtrante, a continuación, los contaminantes son degradados (Mulligan *et al.*, 2009).

1.9 Reactores para fotocátalisis heterogénea.

Los reactores fotocatalíticos para tratamiento de aguas en general, se pueden clasificar en dos configuraciones principales, dependiendo del estado desplegado de los fotocatalizadores: (1) reactores con partículas de fotocatalizador en suspensión y (2) reactores continuos con fotocatalizador inmovilizado sobre un soporte inerte, los cuales son llamados de lecho fluidizado y de lecho fijo (Chong *et al.*, 2010; Pozzo *et al.*, 2000).

Los factores más importantes en la configuración de un reactor fotocatalítico son el área de superficie irradiada total de catalizador por unidad de volumen y la distribución de luz dentro del reactor. El reactor fotocatalítico de tipo suspensión por lo general lleva a cabo una alta área de superficie total de fotocatalizador por unidad de volumen, mientras que la configuración de lecho fijo se asocia a menudo con limitación de transferencia de masa sobre la capa inmovilizada de fotocatalizadores (Pareek *et al.*, 2008).

Los reactores tipo Batch funcionan a temperatura ambiente, la agitación (magnética o mecánica) permite una mezcla perfecta, la cual asegura que la capa límite cerca del sólido se mezcla bien con el resto del líquido. Además, el campo de radiación es intrínsecamente no uniforme. Este hecho podría poner algunas dudas sobre la posibilidad de contar con buenas condiciones de mezcla de especies de radicales de muy corta vida. En estos sistemas también podemos suponer que el volumen de reacción es constante (Sagawe *et al.*, 2003).

En los lechos fijos, el fotocatalizador se reviste sobre las paredes del reactor en forma de capa delgada. En consecuencia, existe una limitación en la cantidad de fotocatalizador revestido. Comparativamente en los lechos fluidizados debido a la utilización de partículas de TiO_2 recubiertas, esta limitación no es prominente. Por lo tanto, una alta carga de catalizador se puede utilizar como una ventaja en el reactor

de lecho fluidizado. La buena mezcla de catalizador y reactivo, la eficiente distribución y penetración de luz son otras ventajas de fotoreactores de lecho fluidizado (Hajaghazadeh, 2013). Entre las diversas configuraciones, los reactores de lecho fluidizado ofrecen las ventajas de una baja resistencia de transferencia de masa, y una exposición de la superficie de TiO_2 relativamente alta a la radiación UV (Vega *et al.*, 2011).

Los procesos de lecho fluidizado permiten la eliminación de calor más eficiente y un mejor control de la temperatura, evitando pérdidas de rendimiento y la degradación del catalizador (Gimeno *et al.*, 2008). En comparación con fotoreactores de lecho fijo, los fotoreactores de lecho fluidizado ofrecen una superior eficiencia de transferencia de masa y transmisión de luz. Se ha informado de que la configuración de lecho fluidizado de tipo anular podría permitir un uso más eficiente de la fuente de luz en reacciones fotoquímicas (Qiu y Zheng, 2007).

1.10 Caracterización de materiales

1.10.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Lin *et al.*, 2009).

La espectroscopía de infrarrojo medio (MIR), permite la elucidación estructural y la identificación de compuestos; los grupos funcionales absorben fotones a frecuencias características en el infrarrojo medio que se extiende de 670 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . El principio del funcionamiento del espectrómetro consiste en hacer incidir un haz de luz, la cual es refleja por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz que pasa sobre la muestra, estos son reenfocados a otro espejo

y reflejados en el difractor, el cual dispersa la luz similar a un prisma, la luz dispersa es enviada a un detector generando una señal eléctrica produciendo así un espectro de distribución donde se observa la cantidad de energía absorbida por el material como función de la longitud de onda y es característica de cada uno de los grupos funcionales (Skoog *et al.*, 2001; Abbas *et al.*, 2012).

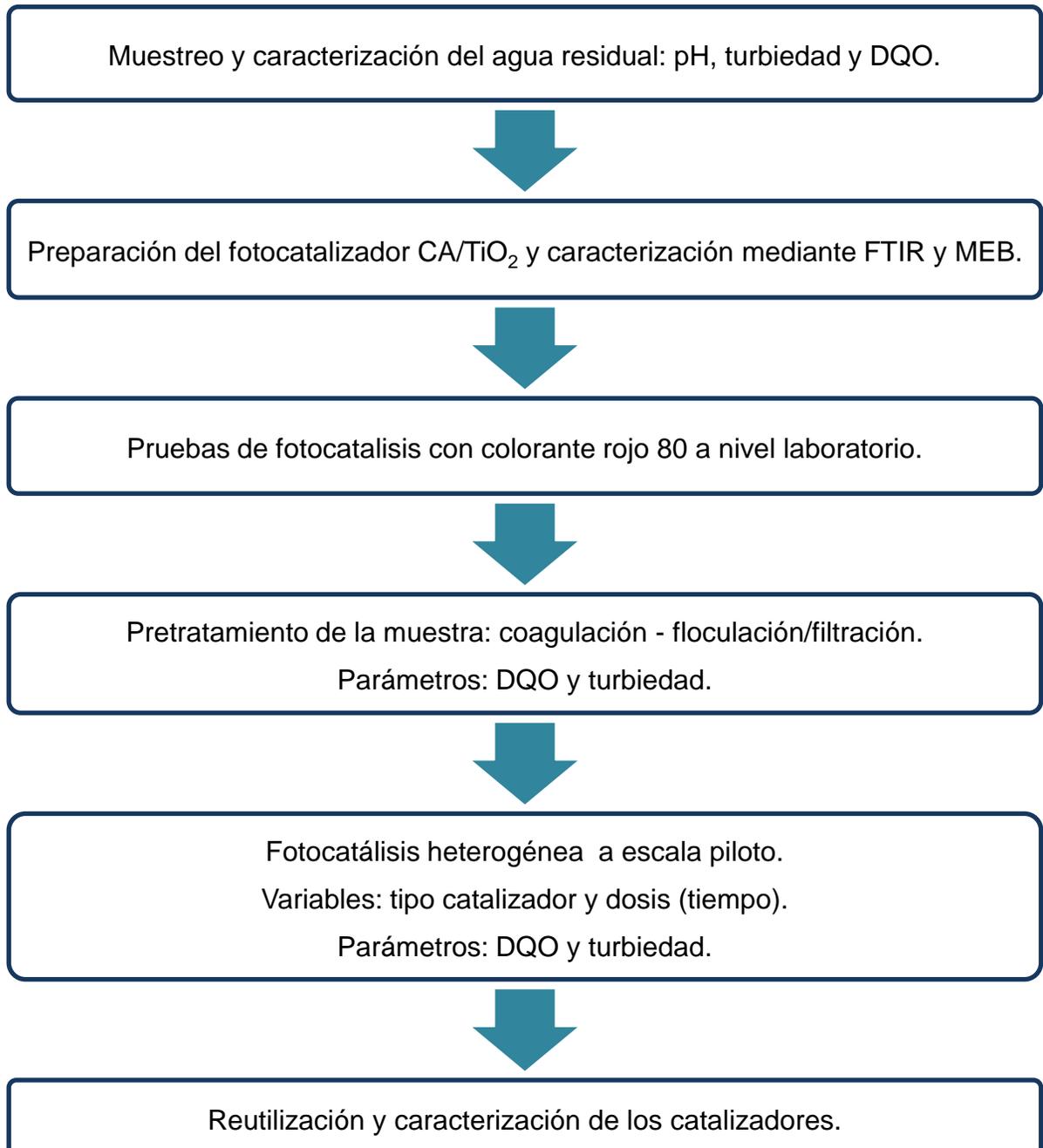
1.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies. Mediante esta técnica es posible observar la superficie de un material a ampliaciones de hasta 100 000 veces, para conocer la morfología de una muestra. El principio básico de la MEB se basa en escanear la muestra con un haz de electrones finamente enfocado de energía keV. Cuando el haz de electrones se barre (escanea) a través de la muestra repetidamente en un rastreo programado, se genera una imagen que representa las características topográficas de la muestra (Skoog *et al.*, 2001; Webb y Holgate, 2003).

La Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se basa en el análisis de los rayos x (Rx) emitidos por la superficie al ser bombardeada por electrones; la frecuencia de los Rx es característica de cada elemento, lo cual permite identificar la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos químicos presentes en la muestra analizada. Como resultado se obtiene un histograma, que permite identificar gráficamente la variación de la concentración de los elementos químicos presentes (Skoog *et al.*, 2001; Marassi y Nobili, 2009).

II PARTE EXPERIMENTAL

En el siguiente diagrama se representa las diferentes etapas en que se ha dividido el proyecto.



2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Por su parte la técnica de MEB permitió determinar la presencia de las partículas de TiO_2 en los fotocatalizadores preparados y morfología de los mismos. Se utilizó un microscopio de la marca Jeol modelo JSM-6610LV.

2.4 Pretratamiento de la muestra

Se realizaron dos pretratamientos del agua residual con la finalidad de disminuir material orgánico y turbiedad, debido a que estos factores afectan la radiación de la lámpara UV, lo que disminuye la eficiencia del proceso de fotocátalisis. El parámetro de DQO se cuantificó para conocer el porcentaje de remoción en este proceso.

La muestra fue tratada mediante el proceso de coagulación-floculación utilizando un equipo de prueba de jarras (PHIPPS & BYRD, modelo 7790-901B); Se determinó el pH y la turbiedad como parámetros de respuesta.

2.4.1 Coagulación - floculación

En esta etapa se realizaron una serie de experimentos de coagulación-floculación utilizando cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tomando en cuenta la alcalinidad del agua (M2) para la obtención de la dosis óptima del coagulante; estas pruebas se llevaron a cabo horas después de la recolección de la muestra, utilizando las siguientes condiciones (Shon *et al.*, 2007):

- 1) Agitación rápida a 200 rpm por 2 minutos.
- 2) Agitación lenta a 60 rpm por 30 minutos.
- 3) Reposo por 30 minutos.

en un espectrofotómetro UV – Vis (Thermo Spectronic, modelo Genesis 10 UV), para cuantificar la concentración del colorante inicial y residual en función del tiempo de tratamiento.

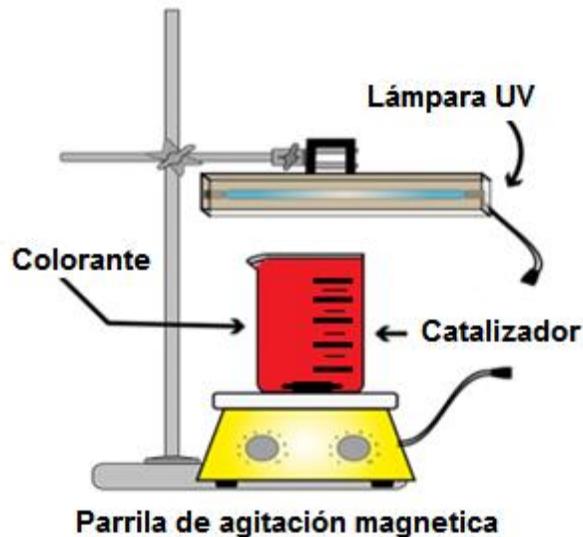


Figura 2. 1 Equipo experimental a escala laboratorio.

2.5.2 Remoción del colorante Rojo 80

En las pruebas experimentales de remoción se utilizaron tres catalizadores 13CA/TiO₂ (A, B y C) teniendo todos el mismo porcentaje de CA (13%) y TiO₂ (87%), los cuales difieren en el tamaño de CA, dichos catalizadores presentan como precursor tamaños de 0.150 mm (A), 0.075 mm (B) y 0.045 mm (C) de CA, y de igual forma se empleó el TiO₂ (D); estos experimentos se realizaron con el propósito de conocer la relación que presenta el tamaño de partículas de CA en el fotocatalizador preparado. Las condiciones fueron:

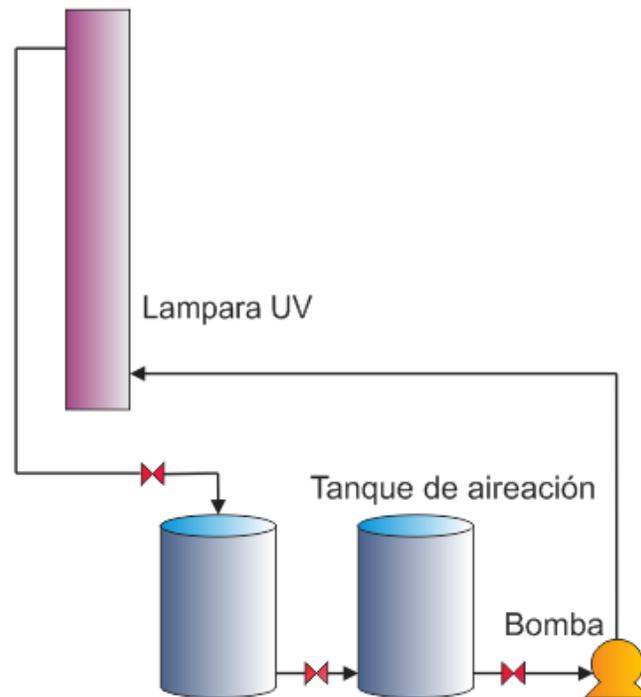


Figura 2. 2 Equipo experimental a escala piloto.

2.5.4 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 1

En esta prueba se utilizó agua residual filtrada perteneciente a la muestra M2 con una DQO aproximada de 785 mg/L, la cual fue diluida al 30% con agua potable (30 L de agua residual + 70 L de agua potable) con la finalidad de disminuir el color que afecta la irradiación de la muestra. El ensayo consistió, en el tratamiento del agua mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y $13\text{CA}/\text{TiO}_2$ (0.106 mm) por exposición en un reactor de recirculación con sistema de aireación en flujo continuo que consta de un reactor con lámpara UV concéntrica, una bomba y tanques de almacenamiento; las condiciones de operación fueron las siguientes:

- 0.25 g/L de catalizador.
- 100 L agua residual (M2) diluida al 30%.

- Radiación UV 5000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.
- Adición de aire: 150 L/h.

Se tomaron muestras a los 15, 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos, las cuales fueron filtradas con un filtro de nitrocelulosa de 45 μm de diámetro de poro, con la finalidad de retener los catalizadores, y así poder acidificar cada muestra para la determinación de la DQO.

2.5.5 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 2

Las pruebas se llevaron a cabo en un sistema piloto que consta de un reactor de lecho fluidizado con lámpara UV, una bomba y un tanque de aireación. Con el objeto de disminuir en parte la elevada intensidad de color de la misma agua se diluyó al 10% y 20% con agua potable. Se emplearon fotocatalizadores de distinto tamaño de partícula pertenecientes al catalizador seleccionado en las pruebas anteriores (13CA/TiO₂) en combinación con luz UV utilizando una lámpara de 55 W. Para el caso del CA se utilizó un peso del 13% con base al peso del fotocatalizador, y para el TiO₂ un peso del 87% (Araña *et al.*, 2002). Las condiciones de fotocatálisis fueron:

- 12 g de catalizador/volumen del reactor (Li *et al.*, 2010).
- 1.56 g de CA/volumen del reactor.
- 10.44 g de TiO₂/volumen del reactor.
- 13 litros de agua residual (filtrada) diluida (M2 y M3).
- Tratamiento de 5.5 h.
- Adición de aire: 150 L/h.

Para los correspondientes tratamientos, las muestras M2 y M3 fueron diluidas al 10 y 20% (2.6 L de agua residual + 10.4 L de agua potable), después de realizar las

diluciones en el caso del 10% la concentración final quedó al 12%, tanto para la muestra M2 y la M3, por ello es que los experimentos inician con concentraciones diferentes de DQO

La muestra M4 fue diluida al 20%, sin embargo después se determinó que la concentración final quedó al 23%. Para las determinaciones de DQO, turbiedad y pH, se tomaron muestras a los 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 270 y 330 minutos, en el caso de la DQO las muestras fueron filtradas por medio de un filtro de nitrocelulosa de 45 μm de diámetro de poro.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Muestreo

A continuación se describe las condiciones propias del sitio de muestreo y la caracterización de la muestra recolectada del efluente proveniente de un tratamiento biológico. Se realizaron cuatro muestreos en la empresa Reciclagua Ambiental, S.A. de C.V., ubicada en el margen superior izquierdo del Río Lerma, en el municipio del mismo nombre. El punto del lugar donde se tomó la muestra se localiza antes de la etapa de cloración y posterior al clarificador secundario (ver figura 3.1).

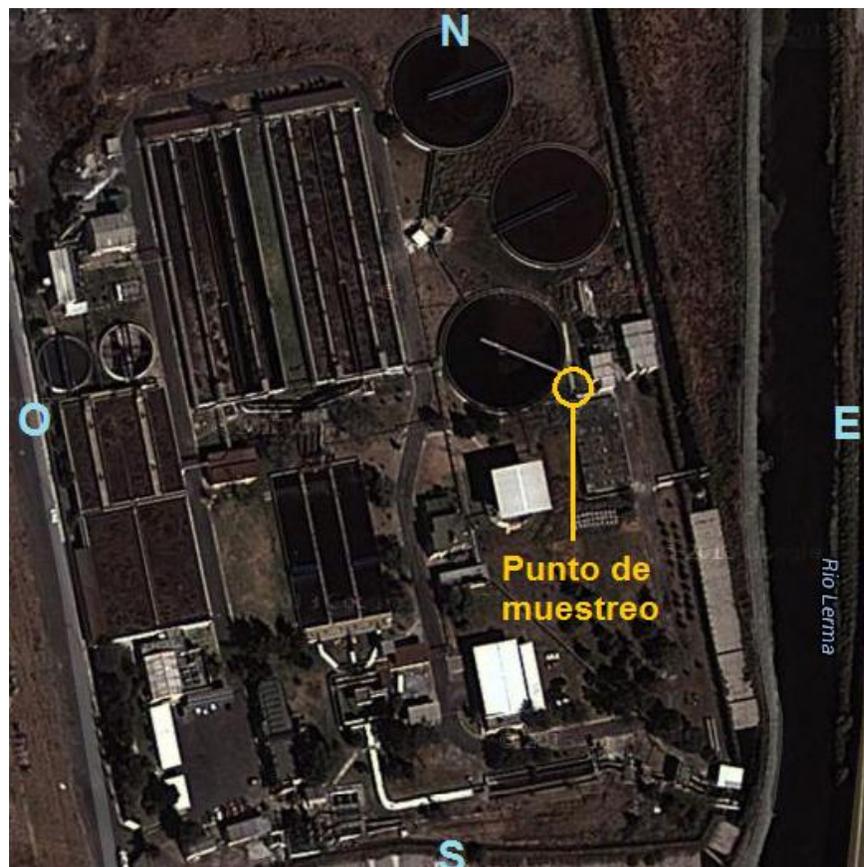


Figura 3. 1 Localización del punto de muestreo en Reciclagua.

3.2 Caracterización de la muestra

La tabla 3.1 resume las condiciones bajo las cuales se realizaron los muestreos además de las características de las muestras tomadas. En tales muestreos se pretende evaluar la diferencia que existen en las muestras dependiendo de la época del año.

Tabla 3. 1 Condiciones de muestreo

Fecha de Muestreo	Identificación de la muestra	Condiciones Ambientales T(°C)	Apariencia de la muestra	Observaciones
2013//10/17 10:00 h.	M1	27°C	Café intenso, presencia de sólidos suspendidos.	La muestra presento exceso de filamentosos. Muestra tomada en otoño. Época de lluvia.
2014/02/17 10:30 h.	M2	26°C	Café intenso, presencia de sólidos suspendidos.	Muestra tomada en invierno. Época de frio seco.
2014/05/02 10:10 h.	M3	28°C	Negro, presencia de sólidos suspendidos.	Muestra tomada en primavera. Época de estiaje.
2014/06/23 10:54 h.	M4	24°C	Café intenso, presencia de sólidos suspendidos.	Muestra tomada en verano. Época de frio cálido.

El aspecto que presentaba la muestra M1 indica que se encontraba mezclada con parte de lodos del tratamiento, debido a los problemas de operación. Es posible que los lodos remanentes hayan contribuido a la degradación de materia orgánica, sin embargo algunas investigaciones confirman el efecto de inactivación de bacterias coliformes y virus por parte del TiO₂, así como la inactivación de E. Coli utilizando materiales compuestos por CA/TiO₂ en combinación con la radiación UV (Watts *et al.*, 1995; Youji *et al.*, 2008).

Los resultados obtenidos en las determinaciones se reportan a continuación (ver tabla 3.2). Esta caracterización se realizó con el objetivo de cuantificar los parámetros que serán utilizados como respuesta en los tratamientos planificados.

Tabla 3. 2 Resultados de la caracterización de la muestra de agua residual.

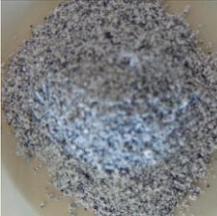
Muestra	Temperatura (°C)	pH	Turbiedad UNT EPA 180	DQO (mg/L)	SST (mg/L)
M1	37°C	7.94	604	4107.6	-----
M2	30°C	7.14	17.2	1137.3	48
M3	31°C	7.20	13.3	865	32
M4	30°C	7.33	43.6	708	113.35

3.3 Preparación y caracterización del fotocatalizador CA/TiO₂

A continuación se describen los catalizadores que fueron preparados a escala laboratorio por el método de mezcla mecánica, variando el porcentaje en peso y el tamaño de las partículas de carbón activado (CA); también se desarrolló el mejoramiento de la técnica para obtener un catalizador adecuado para los tratamientos de degradación.

Los catalizadores obtenidos se compararon visualmente con base en el carbón remanente sin impregnar, es decir, al utilizar CA granular existía una menor impregnación, en comparación al utilizar CA en polvo, por lo cual se decidió por emplear tamaños de partícula más pequeños. La tabla 3.3 muestra los catalizadores obtenidos en la primera etapa, de los cuales los catalizadores C y D mostraron mayor cantidad de material impregnado, siendo seleccionados para ser caracterizados.

Tabla 3. 3 Catalizadores obtenidos por el método de impregnación simple.

Catalizador				
Velocidad de agitación 350 rpm	7CA/TiO ₂	7CA/TiO ₂	7CA/TiO ₂	13CA/TiO ₂
Tamaño de CA (mm)	< 0.600 mm (malla 30)	< 0.212 mm (malla 70)		< 0.150 mm (malla 100)
porcentaje en peso de TiO ₂	93% A)	93% B)	93% C)	87% D)
Apariencia visual				

3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.2 se muestra el espectro infrarrojo de los catalizadores preparados con tamaños de 0.150 mm de CA (7%CA/TiO₂ y 13%CA/TiO₂) y sus respectivos precursores. La banda en el rango de los 520 a 550 cm⁻¹ se asigna al enlace Ti – O. La aparición de estas bandas en los catalizadores compuestos por carbón activado y TiO₂, indican la existencia de TiO₂ en los mismos (Zhang y Lei, 2008).

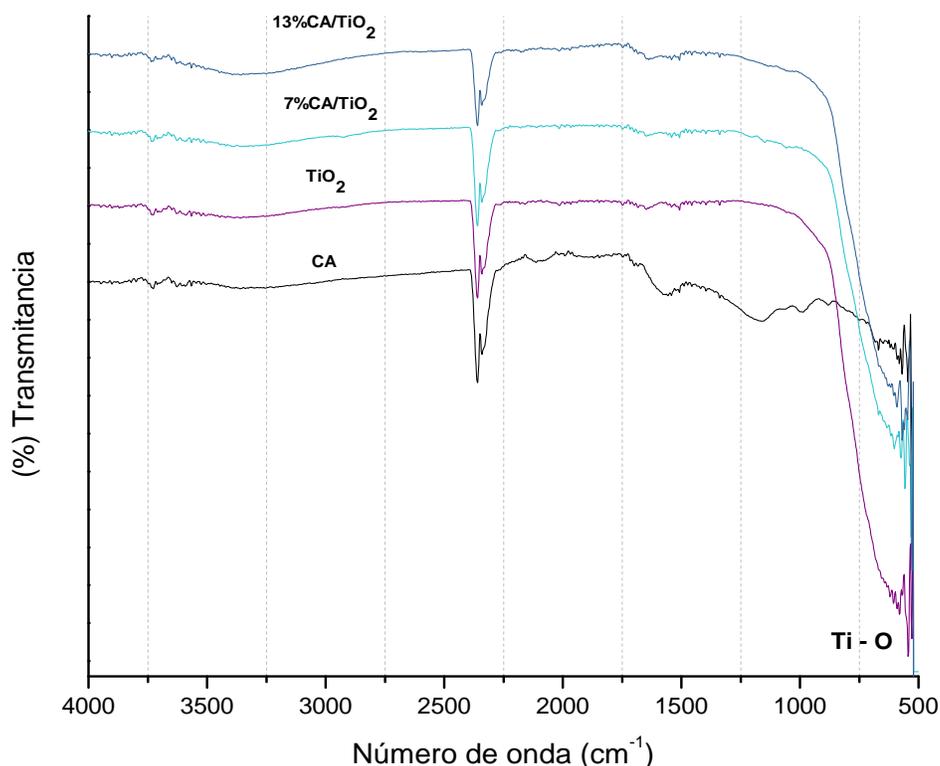


Figura 3. 2 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm^{-1} para: CA, TiO_2 y catalizadores (7%CA/ TiO_2 y 13%CA/ TiO_2).

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)

En las figuras 3.3 – 3.5 se muestran las micrografías correspondientes al CA y los catalizadores sintetizados (7CA/ TiO_2 y 13CA/ TiO_2 – 0.150 mm). En la figura 3.3 pueden observarse algunos canales en la topografía de la superficie de CA (0.150 mm), así mismo puede observarse distintos tamaños de partícula correspondientes a la misma muestra.

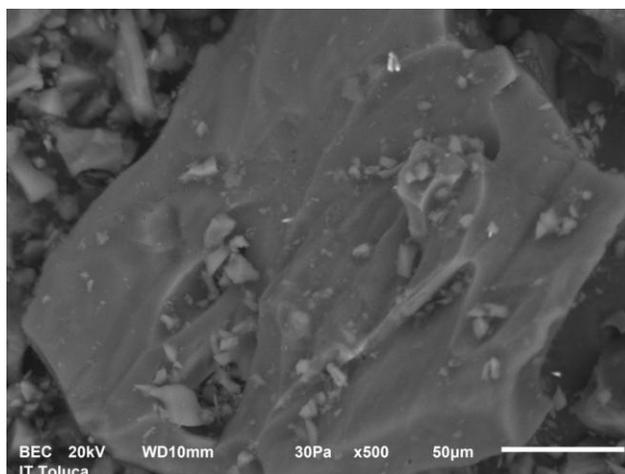


Figura 3. 3 Micrografía de CA (0.150 mm).

La figura 3.4 presenta la micrografía correspondiente a una muestra del fotocatalizador 7CA/TiO₂ (0.150 mm), en la cual se distingue una estructura heterogénea, se pueden identificar huecos cubiertos con partículas de TiO₂, y también existen zonas que no están cubiertas. El análisis EDS en una partícula muestra una composición de C (13.22%), O (49.64%), Al (0.24%), Si (0.14%), P (0.16%) y Ti (36.61%).

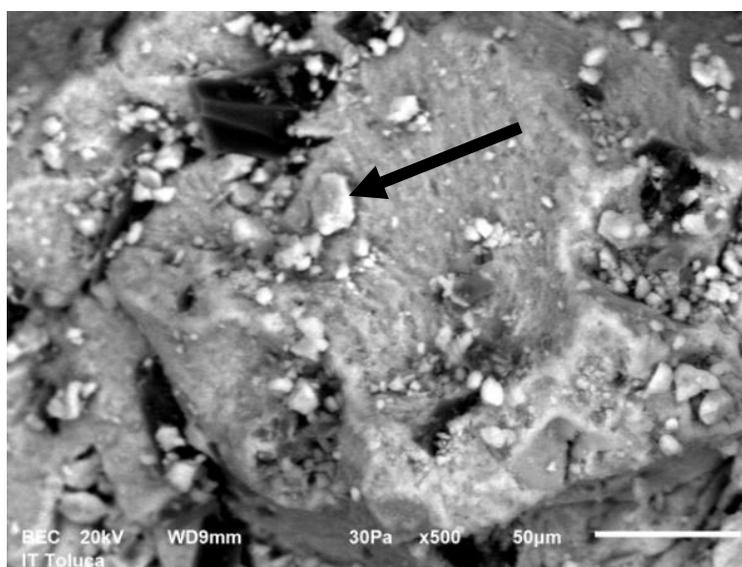


Figura 3. 4 a) Micrografía del catalizador 7CA/TiO₂ (0.150 mm) a 500X.

En la figura 3.5 se observa la micrografía a 1000x de una partícula del fotocatalizador 13CA/TiO₂ (0.150 mm), en una zona heterogénea que presenta poros con diámetro aproximado de 10 μm, que contiene partículas dispersas de TiO₂ en la superficie. Sin embargo se puede apreciar que existen aglomerados de partículas que cubren los poros de la partícula de CA. De acuerdo con el análisis EDS, el contenido de C (11.41%), O (52.81%) y Ti (35.43%) del área analizada es similar al cuantificado en el análisis de la partícula 7CA/TiO₂.

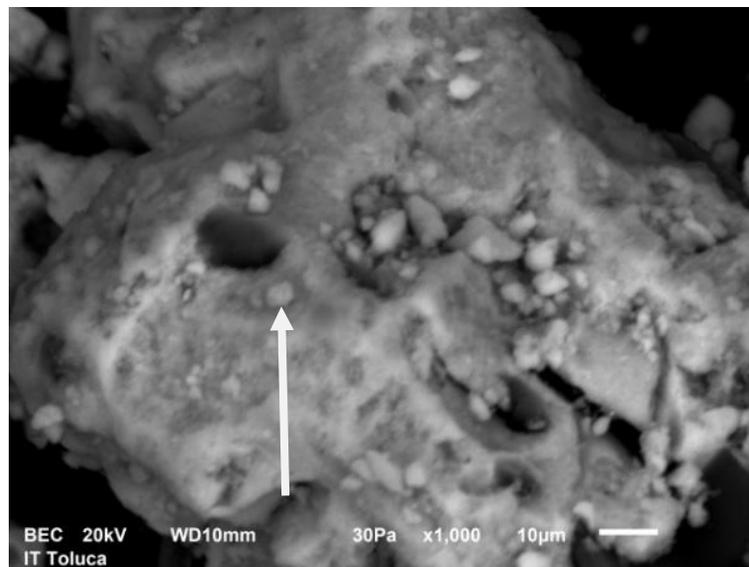


Figura 3. 5 Micrografía del catalizador 13CA/TiO₂ (0.150 mm) a 1000X.

Como se puede observar el % de C, O y Ti son los elementos principales que se encuentran en los catalizadores preparados por la técnica de mezcla mecánica, lo cual demuestra que ambos fotocatalizadores pueden ser aplicados en el tratamiento fotocatalítico.

3.3.3 Optimización de la preparación del fotocatalizador

Posterior al análisis estructural, semicuantitativo y morfológico de los catalizadores seleccionados, se optó por mejorar el método de preparación disminuyendo el tamaño de partícula del carbón activado, para lo cual se utilizaron tamaños de partícula de 0.075 mm (malla 200) y 0.045 mm (malla 325) correspondientes al CA. Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los catalizadores se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3. 4 Catalizadores obtenidos en la segunda etapa.

Catalizador				
	7CA/TiO ₂		13CA/TiO ₂	
Tamaño de carbón (mm)	0.075 (malla 200)	0.045 (malla 325)	0.075 (malla 200)	0.045 (malla 325)
porcentaje en peso de TiO ₂	93% E)	93% F)	87% G)	87% H)
Apariencia visual				

Se realizaron pruebas por duplicado, simulando un proceso de tratamiento en un sistema Batch, para determinar la turbiedad que resulta después de someter al TiO₂ y los fotocatalizadores 7CA/TiO₂ y 13CA/TiO₂ preparados a partir de CA con tamaño de 0.075 mm. Las condiciones fueron las siguientes:

- Prueba 1: 200 mL de agua desionizada + 0.2 g de 7CA/TiO₂.
- Prueba 2: 200 mL de agua desionizada + 0.2 g de 13CA/TiO₂.
- Prueba 3: 200 mL de agua desionizada + 0.2 g de TiO₂.

En la tabla 3.5 se muestra la turbiedad de cada una de los experimentos después de 10 minutos de reposo, al finalizar la prueba de agitación a 350 rpm durante 2.35 h. De esta manera se determinó que el fotocatalizador 13CA/TiO₂ es más efectivo, ya que presentó una menor turbiedad en comparación con el TiO₂ y 7CA/TiO₂, lo cual indica que hubo una mejor impregnación con este fotocatalizador, ya que mostró un menor desprendimiento y/o fragmentación al ser utilizado.

Tabla 3. 5 Pruebas de turbiedad en catalizadores.

catalizador	Turbiedad (UNT) EPA 180
TiO ₂ .	2462
7CA/TiO ₂ .	1476
13CA/TiO ₂ .	44.25

Posteriormente realizada la caracterización de los catalizadores y una vez mejorado el procedimiento de preparación, se seleccionaron muestras para determinar sus eficiencias.

3.4 Pruebas de fotocátalisis con colorante Rojo 80 a nivel laboratorio

Se evaluaron las capacidades de remoción de tres fotocatalizadores 13CA/TiO₂, seleccionados con base a la menor cantidad de TiO₂ que haya quedado sin ser impregnado durante su misma preparación, de acuerdo a la apariencia de los mismos, y en la turbiedad resultante de las pruebas, de acuerdo al tamaño de CA: 0.150 mm (A), 0.075 mm (B) y 0.045 mm (C), en las imágenes corresponden a los fotocatalizadores D), G) y H), así como el TiO₂.

3.4.1 Resultados de remoción del colorante Rojo 80

La remoción del colorante durante el proceso de fotocatalisis se observa en la figura 3.6, donde se alcanza una remoción final del 57.5% para A, del 63.5% para B, 55.6% para C y 78.8% para el TiO_2 . Así mismo presentan una tendencia casi lineal en función del tiempo los catalizadores A con una $R^2 = 0.9907$ y una $R^2 = 0.997$ para C.

Los resultados experimentales obtenidos utilizando el catalizador B muestra un porcentaje del 63.5% de remoción final, siendo el mejor en comparación con los demás catalizadores preparados, y con relación al TiO_2 presenta una diferencia menor del 15%. Este resultado comparado con los obtenidos por Díaz, 2012, en los cuales utilizando el mismo catalizador preparado con un 13% en peso de CA para la remoción del colorante rojo 80 se alcanza un porcentaje del 73% al minuto 160, ante esta comparación se demuestra una diferencia menor del 10% en eficiencia para el fotocatalizador B con mejor resultado; con lo cual se determina que la técnica de preparación influye de forma significativa en la eficiencia de remoción de los catalizadores.

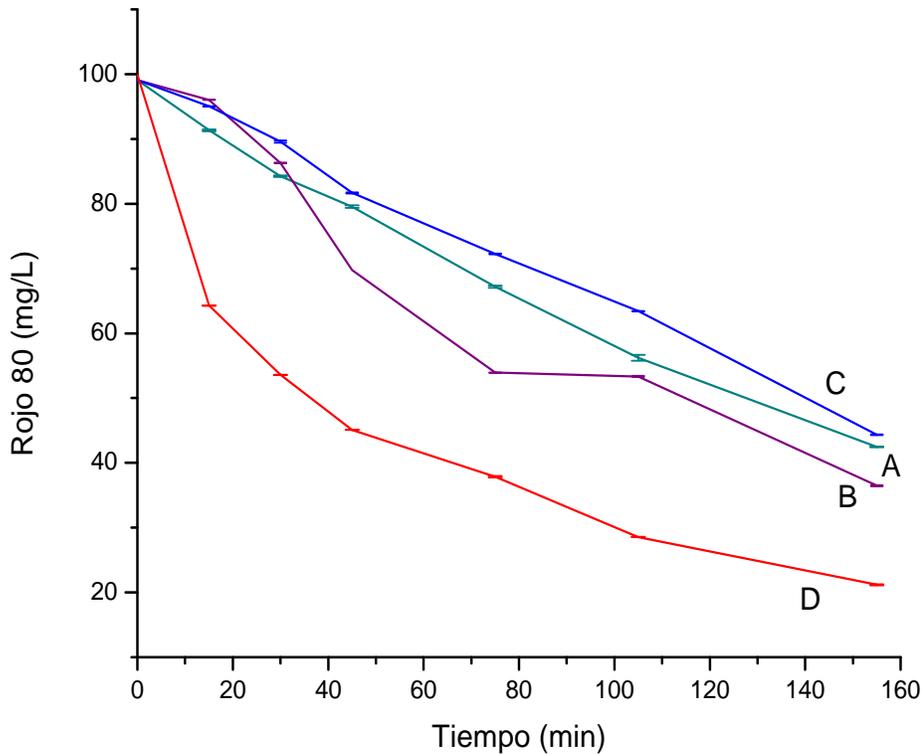


Figura 3. 6 Remoción de Rojo 80 con $13\text{CA}/\text{TiO}_2$, preparado con tamaños de 0.150 mm (A), 0.075 mm (B) y 0.045 mm (C) de CA; y con TiO_2 (D).

Con el objetivo de mejorar la estabilidad del fotocatalizador que obtuvo mejores resultados ($13\text{CA}/\text{TiO}_2 - \text{B}$), es decir, para que tuviese una menor fragmentación durante el tratamiento, se optó por aplicar un tratamiento térmico de 300°C por 2 h. para conocer la influencia de la temperatura durante su preparación.

Al final del tratamiento se observan eficiencias del 61.28% y 48.55% para los fotocatalizadores ($13\text{CA}/\text{TiO}_2 - \text{B}$) preparados a 100 y 300°C respectivamente. La figura 3.7 muestra los resultados de la remoción del colorante rojo 80 bajo las mismas condiciones de operación.

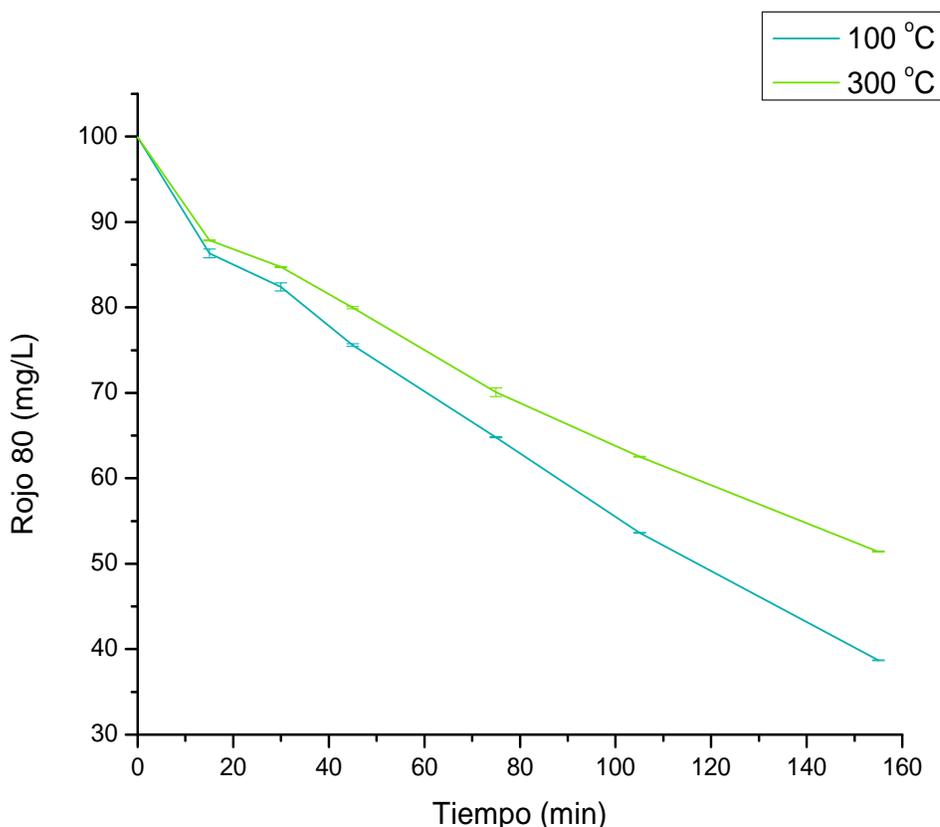


Figura 3. 7 Remoción de Rojo 80 con 13CA-TiO₂ - B (100 °C y 300 °C).

El fotocatalizador que presento mejores resultados fue 13CA/TiO₂ – B - 100 °C, dicho catalizador es preparado con un tamaño de 0.075 mm **B** (malla 200), con un secado a 100 °C por 2 horas y con un 87% de TiO₂, por lo que fue seleccionado para ser utilizado posteriormente a escala piloto.

Por lo tanto se dio a la tarea de conseguir con proveedores del mercado CA en polvo, el cual debiera cumplir con las características antes mencionadas. Finalmente se adquirió CA en polvo de la marca Micropol, del cual el 90% pasa la malla 140, con tamaño 0.106 mm, y se preparó el fotocatalizador con CA (malla 140) y con TiO₂ comercial Aeroxide® P25 con área superficial específica de 50 ± 15 m²/g.

Una vez obtenido el fotocatalizador **B** a partir de tamaños \leq a 0.106 mm (malla140) de CA, posteriormente fue tamizado y se caracterizó, para aplicarlo en los tratamientos de fotocátalisis; los tamaños de partícula que fueron caracterizados corresponden a la mezcla de malla 25 (0.710), 30 (0.600) y 40 (0.425 mm).

3.5 Caracterización de los precursores y fotocatalizadores

3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.8 se muestra los espectros de infrarrojo del CA, TiO_2 y el fotocatalizador ($13\text{CA}/\text{TiO}_2$) preparado con tamaños de 0.106 mm de CA, para comparar la existencia de TiO_2 . En el caso del TiO_2 un pico ancho en el rango de 500 a 800 cm^{-1} corresponde al de titanio (Foo y Hameed, 2010); en el espectro del dióxido de titanio se puede observar la aparición de bandas de 538 a 610 cm^{-1} y en el espectro correspondiente al fotocatalizador aparecen picos a $554 - 590\text{ cm}^{-1}$, los cuales se atribuyen a la vibración de estiramiento del enlace Ti – O (Subramani *et al.*, 2007). Por lo tanto se demuestra la presencia de dióxido de titanio en el fotocatalizador. Por otro lado, la muestra de $13\text{CA}/\text{TiO}_2$ no mostró la banda de Ti-O-C a 1062 cm^{-1} , lo cual indica que la impregnación de la capa de TiO_2 sobre el CA es un proceso de recubrimiento físico, es decir, que existe una adsorción del TiO_2 en los centros activos del CA (Zhang y Lei, 2008).

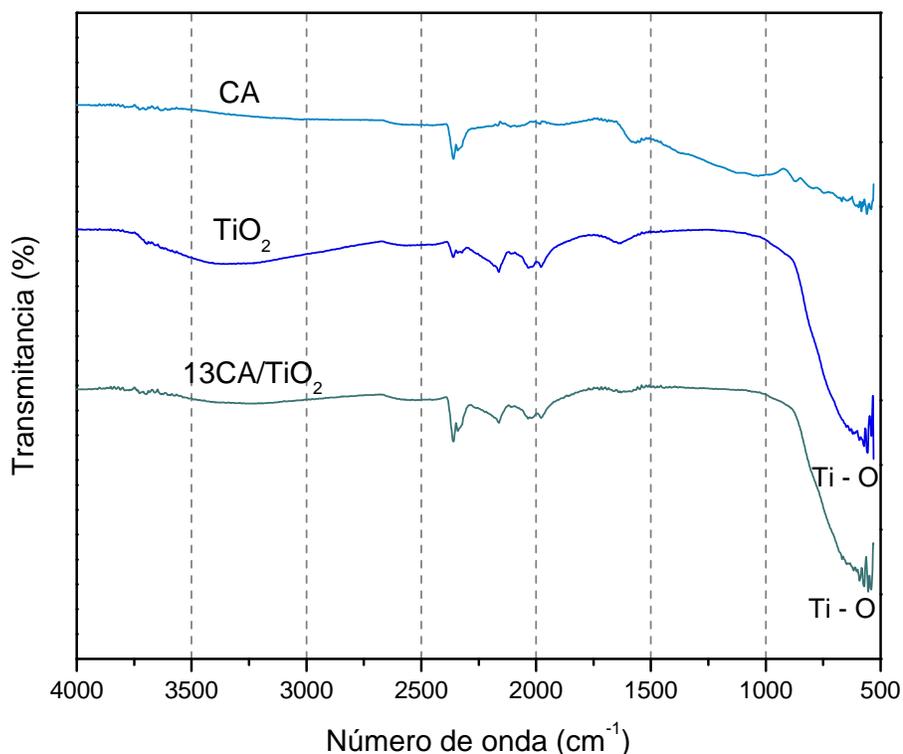


Figura 3. 8 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm⁻¹ para: CA, TiO₂ y 13%CA/TiO₂.

3.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)

La técnica MEB se utilizó para verificar la morfología y la composición química del fotocatalizador. En la figura 3.9 a) se observa la muestra de CA, la cual presenta partículas irregulares y de diferente tamaño, y en la figura 3.9 b) se pueden percibir aglomerados correspondientes al TiO₂, así mismo se puede distinguir más aglomerados presentes en el fotocatalizador compuesto (figura 3.10).

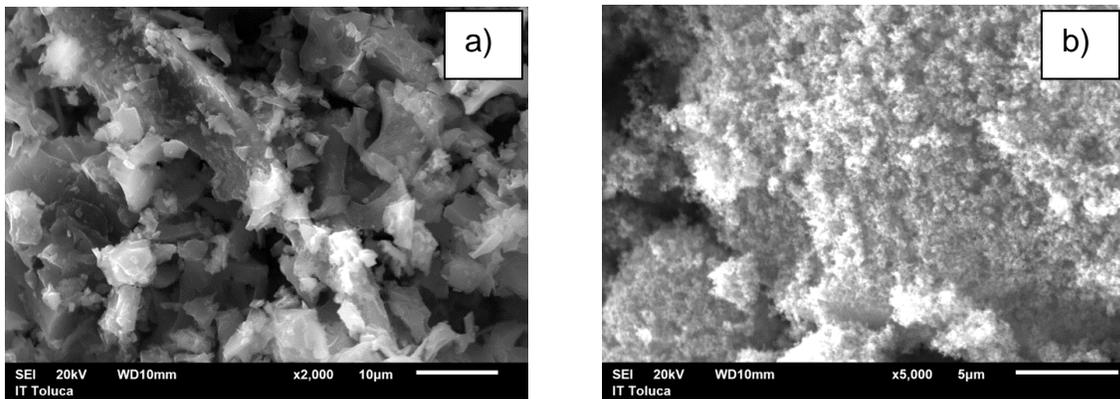


Figura 3. 9 Micrografía de a) CA a 2000X y b) TiO₂ a 5000X.

La figura 3.10 ilustra la micrografía del fotocatalizador compuesto por CA en polvo y TiO₂, en la cual se exhiben partículas de diferente forma y tamaño, así mismo se pueden apreciar algunos aglomerados de TiO₂ dispersos en el CA. El análisis EDS demostró que los principales elementos son el C (6.72%), O (43.44%) y Ti (49.84%).

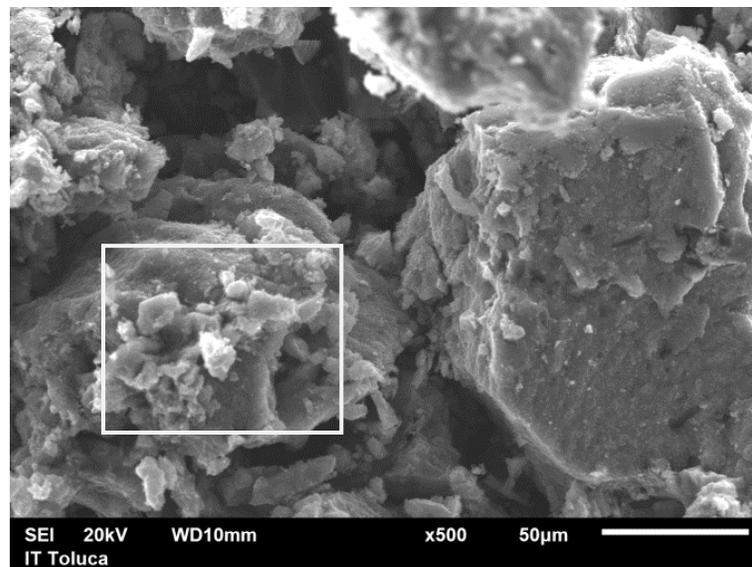


Figura 3. 10 Micrografía del catalizador 13CA/TiO₂ a 500X.

En la figura 3.11 se observa que los poros de CA y las partículas de TiO₂ se pueden distinguir. Sin embargo, se puede apreciar que la presencia de TiO₂ en la superficie

no es homogénea, ya que existen zonas de CA no recubiertas. El análisis EDS en un punto sobre la superficie confirmó que el recubrimiento de capa blanca se debe al dióxido de titanio mostrando los siguientes elementos: C (2.84%), O (37.58%), Ti (57.87%) y Cu (1.71%) (Este último debido al Cu presente en la cinta de soporte de la muestra).

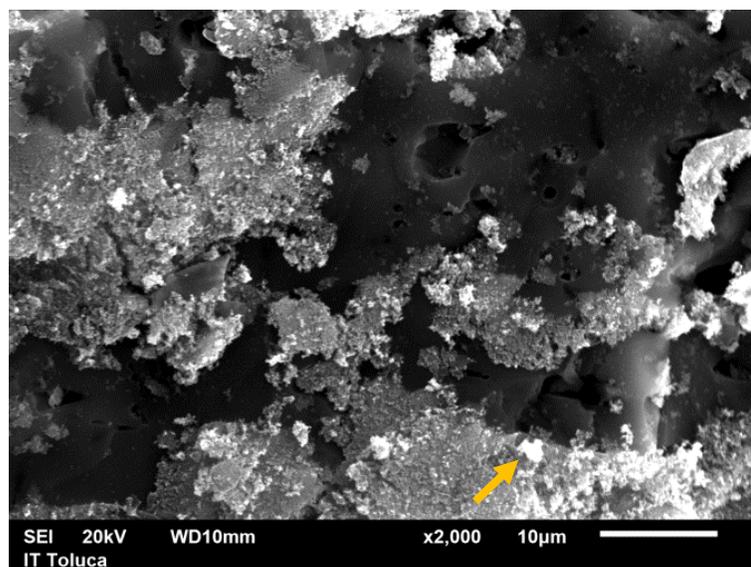


Figura 3. 11 Micrografía del catalizador 13CA/TiO₂ a 2000X.

3.5.3 Área superficial

Los análisis de área superficial BET dieron como resultado un área de 148.77 m²/g para el CA en polvo (0.106 mm de tamaño), mientras que el TiO₂ presentó un área de 48.07 m²/g, y por parte del fotocatalizador 13CA(0.106 mm)/TiO₂ (mezcla de 0.710 mm, 0.600mm y 0.425 mm de tamaño) el área fue de 61.91 m²/g, lo cual muestra que el CA incrementa la superficie del área final del fotocatalizador.

3.6 Pretratamiento de la muestra: coagulación – floculación/filtración

3.6.1 Coagulación – Floculación

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de la muestra con una turbiedad inicial de 17.2 y un pH de 7.14, después del tratamiento de coagulación – floculación.

Tabla 3. 6 Resultados de turbiedad y pH por coagulación.

FeCl₃·6H₂O (2 g/L)	Turbiedad (UNT) final EPA 180	pH final
0	11.9	8.23
18.92	55.2	8.67
37.84	66.6	8.87

El uso del agente coagulante aumenta la turbiedad inicial (17.2) un 220 y 287%, la agitación por sí sola la disminuye en un 30%. Debido a los resultados obtenidos en las pruebas de coagulación-floculación, se decidió optar por otro pretratamiento para disminuir la turbiedad y materia orgánica de la muestra antes de ser tratada por fotocátalisis.

Basándose en una mejor eficiencia del FeCl₃·6H₂O a pH 3 (Villegas, 2007), se decidió no modificar el pH de la muestra, considerando inadecuado bajar el pH de la muestra de 7 a 3, al manejar grandes volúmenes de agua a escala piloto.

3.6.2 Filtración

Los resultados de los parámetros de turbiedad y DQO antes del proceso y al final del mismo se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3. 7 Resultados de DQO y turbiedad por filtración.

Parámetro	Muestras			
	M1	M2	M3	M4
DQO (mg/L)				
Inicial	4107.6	1137.3	865	708
Final	-----	785.4	800	651.36
% remoción	-----	30.94%	7.51%	8%
Turbiedad (UNT)				
Inicial	604	17.2	13.3	43.6
Final	-----	3.71	7.38	8.82
% remoción	-----	78.43%	44.51%	79.77%

Se puede observar que la filtración remueve en mayor porcentaje la turbiedad (44% - 79%) en comparación con la DQO (7% - 31%), es decir, que en el filtro se retienen con facilidad los sólidos en suspensión, los cuales contribuyen a la DQO.

Con base a los resultados obtenidos a través del proceso de filtración se optó por utilizarlo como un pretratamiento previo a fotocátalisis.

3.7 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 1

La concentración inicial del agua residual diluida fue de 207.5 mg/L de DQO para la primera corrida con TiO_2 , y para la segunda presentó una concentración de 197.5 mg/L utilizando el fotocatalizador 13CA(0.106 mm)/ TiO_2 .

A partir de los resultados obtenidos en la evolución del tratamiento mediante fotocátalisis se observó que tanto el fotocatalizador presentó la misma eficiencia en el porcentaje de remoción, la cual fue del 2.4% y con el TiO_2 del 1.2 % respectivamente. La figura 3.12 muestra los resultados obtenidos de DQO durante 300 minutos de tratamiento del agua residual.

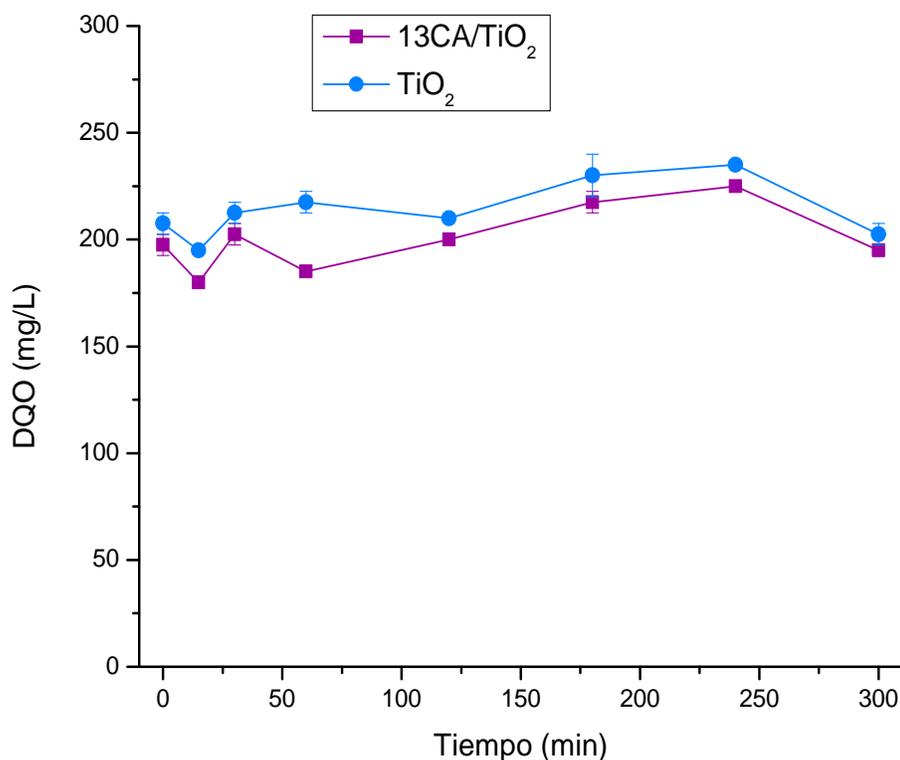


Figura 3. 12 Remoción de materia orgánica (DQO) de agua residual industrial a escala piloto.

Debido a los resultados obtenidos en la remoción de DQO, aunados a la sedimentación del catalizador 13CATiO_2 en los tanques, lo que limita su entrada a la bomba de succión, la cual causa problemas en la fragmentación del mismo y que origina una impregnación del material en el tubo de la lámpara. Esta impregnación bloqueaba el paso de la radiación UV en el sistema, esto fue confirmado por el sensor de luz UV del equipo, el cual detectaba 0% de transmitancia, en la Figura 3.13 a) se observa la lámpara antes y b) después del tratamiento.



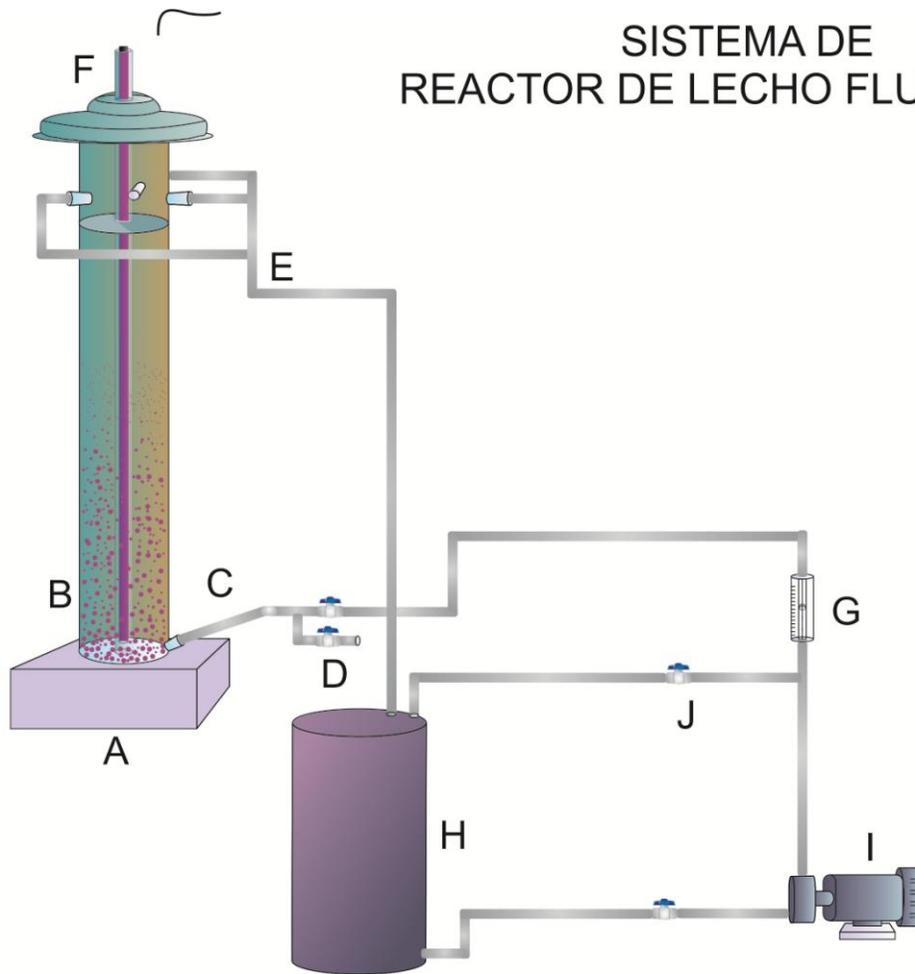
Figura 3. 13 Recubrimiento de la lámpara por TiO_2 .

Por lo cual se optó por diseñar un reactor en el cual el catalizador se mantuviera la mayor parte del tiempo dentro del mismo para evitar los problemas mencionados.

3.8 Diseño y construcción de un reactor de lecho fluidizado - reactor 2.

Basándose en la configuración del reactor 1 (lámpara concéntrica), se diseñó y construyó un reactor de lecho fluidizado que consiste en un cilindro con un diámetro de 8.5 cm y una altura de 80 cm, con un volumen de trabajo de 3.25 L. Se le adaptó un filtro que permite introducir una lámpara UV en el centro del reactor, y que impide el paso de partículas. La configuración del reactor se muestra en la figura 3.14.

SISTEMA DE REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO



A) Reactor, B) fotoctalizador, C) entrada D) válvula, E) salida, F) lámpara UV, G) rotámetro, H) tanque de almacenamiento, I) bomba, J) recirculación.

Figura 3. 14 Diseño de reactor de lecho fluidizado.

3.9 Fotocatálisis heterogénea a escala piloto – reactor 2

3.9.1 Comportamiento de la DQO

En la primera etapa se utilizaron tres fotocatalizadores 13CA(0.106 mm)/TiO₂ con luz UV, con tamaños de: 0.710 – 0.425 **A** (malla 25 a 40), 0.425 **B** (malla 40) y 0.300 **C** (malla 50) mm, de igual forma se utilizó el TiO₂ como blanco y el proceso de irradiación UV sin catalizador para comparar las eficiencias. En la figura 3.15 se muestran los resultados del proceso de remoción de la materia orgánica en función del tiempo de tratamiento con y sin fotocatalizador. Se puede apreciar que existe una variación de la DQO al tiempo cero, debido a que la primera dilución fue una prueba presuntiva.

Se observa que el catalizador 13CA/TiO₂ **A** remueve mayor cantidad de DQO que los otros catalizadores al final del tratamiento; el catalizador **B** presenta una tendencia similar. El catalizador **C** muestra un comportamiento semejante con el TiO₂, el cual alcanza un porcentaje de remoción del 29%. El tratamiento únicamente con luz **UV** exhibe una remoción del 2.38%, lo cual indica que aporta una eficiencia mínima en el proceso. Estos comportamientos demuestran que el fotocatalizador **A** (13CA/TiO₂) es significativamente más eficiente que los catalizadores **B** y **C** (13CA/TiO₂), y el TiO₂, alcanzando hasta un 91% de remoción.

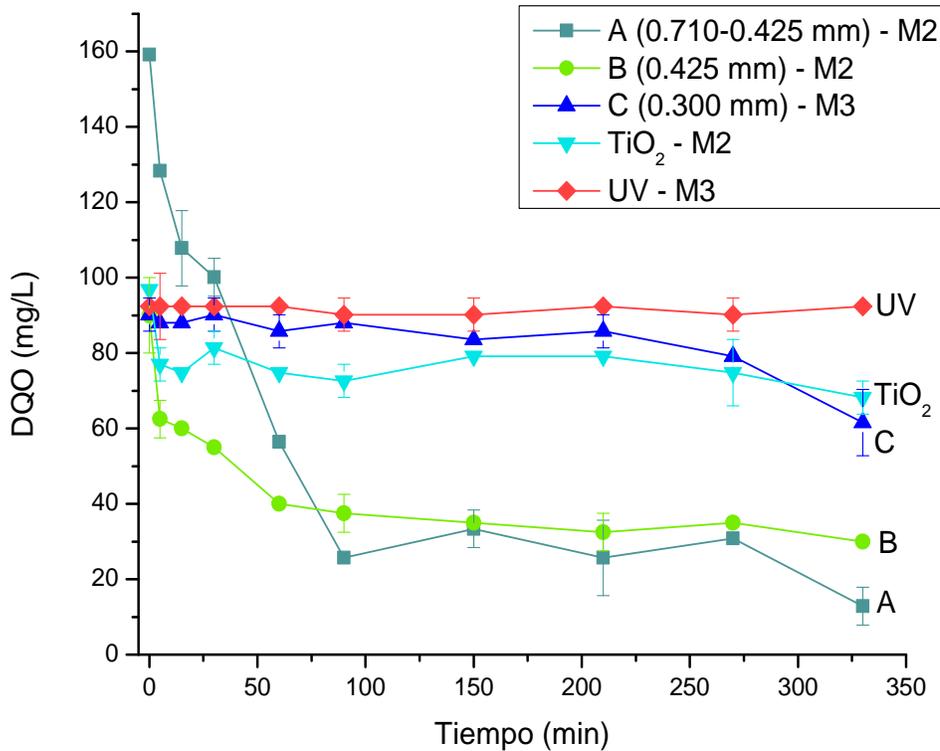


Figura 3. 15 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: 13CA/TiO₂ (A, B y C), TiO₂ y luz UV.

Debido a los resultados obtenidos, para la segunda etapa se seleccionaron partículas de 0.850 mm **D** (malla 20) que son de mayor tamaño que el fotocatalizador **A** y con agua residual diluida al 20%, es decir, la concentración con la que **A** obtuvo la mejor eficiencia en la etapa anterior, y así poder comparar el efecto del tamaño de partículas a una misma concentración inicial. De igual manera se utilizaron partículas de 0.710 mm **E** (malla 25) y 0.600 mm **F** (malla 30) que son tamaños incluidos en el mismo fotocatalizador **A**. Así mismo se llevo a cabo el tratamiento de adsorción con **CA** para identificar de forma indirecta el proceso de adsorción del proceso de fotocatalisis. Como se puede apreciar en la figura 3.16, los catalizadores **D**, **E** y **F**

presentan un porcentaje de remoción entre el 47 – 57% de materia orgánica (DQO). Por su parte el **CA** representa un porcentaje de adsorción alrededor del 15%.

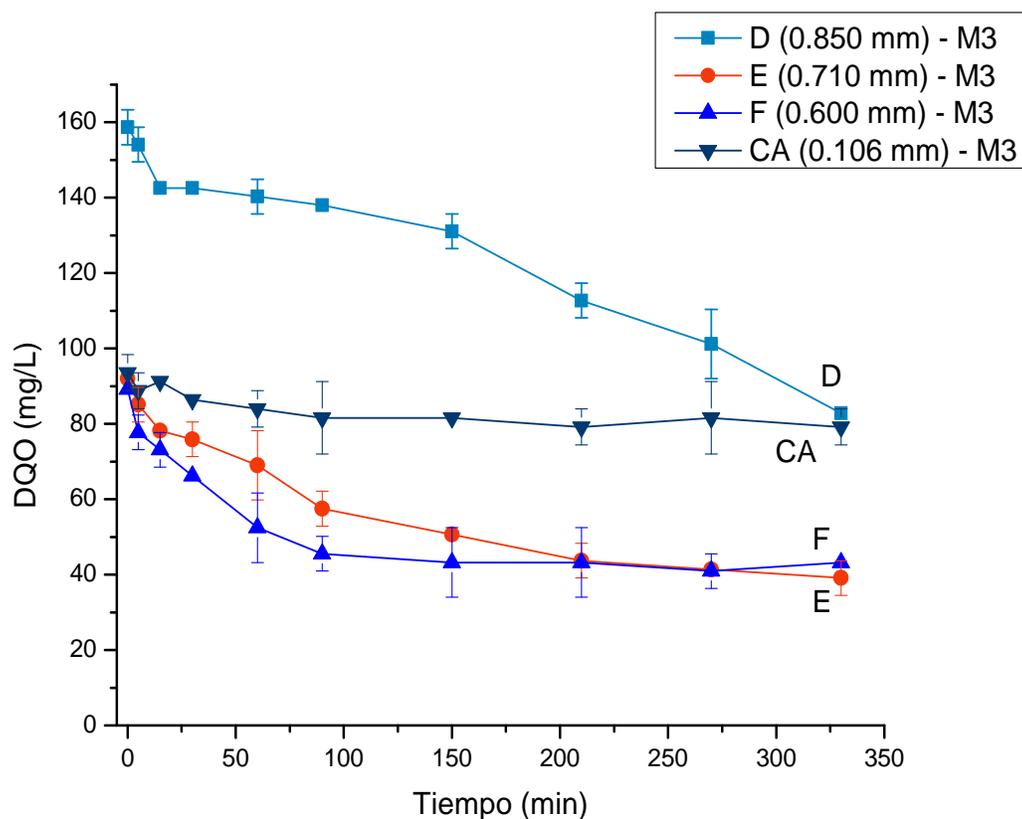


Figura 3. 16 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: $13\text{CA}/\text{TiO}_2$ (D, E y F), y CA.

En la tercera etapa tomando en cuenta los resultados anteriores, se seleccionó un fotocatalizador compuesto por diferentes tamaños de partículas: 23% con un tamaño de 0.710 mm **E** (malla 25), 25.5% de 0.600 mm **F** (malla 30) y un 51.5% de 0.425 mm **B** (malla 40). Este fotocatalizador fue denominado como **G**, posteriormente al primer uso el fotocatalizador fue separado por sedimentación y se reutilizó dos veces con la finalidad de conocer su capacidad de tratamiento. Así mismo fue comparado

con el TiO_2 y **CA** para distinguir entre el proceso de fotocátalisis y el proceso de adsorción.

En la gráfica de la figura 3.17 se observa que **G** alcanza un 83% de remoción en su primer uso, y presenta el mismo comportamiento en las reutilizaciones con un 58% en la primera G_1 y un 27% en la segunda reutilización G_2 . El TiO_2 presenta un comportamiento similar al fotocatalizador sin embargo alcanza un 35.48% de degradación. Por su parte el **CA** comportándose de forma lineal alcanza un 11.11% de adsorción al final del tratamiento sin luz UV.

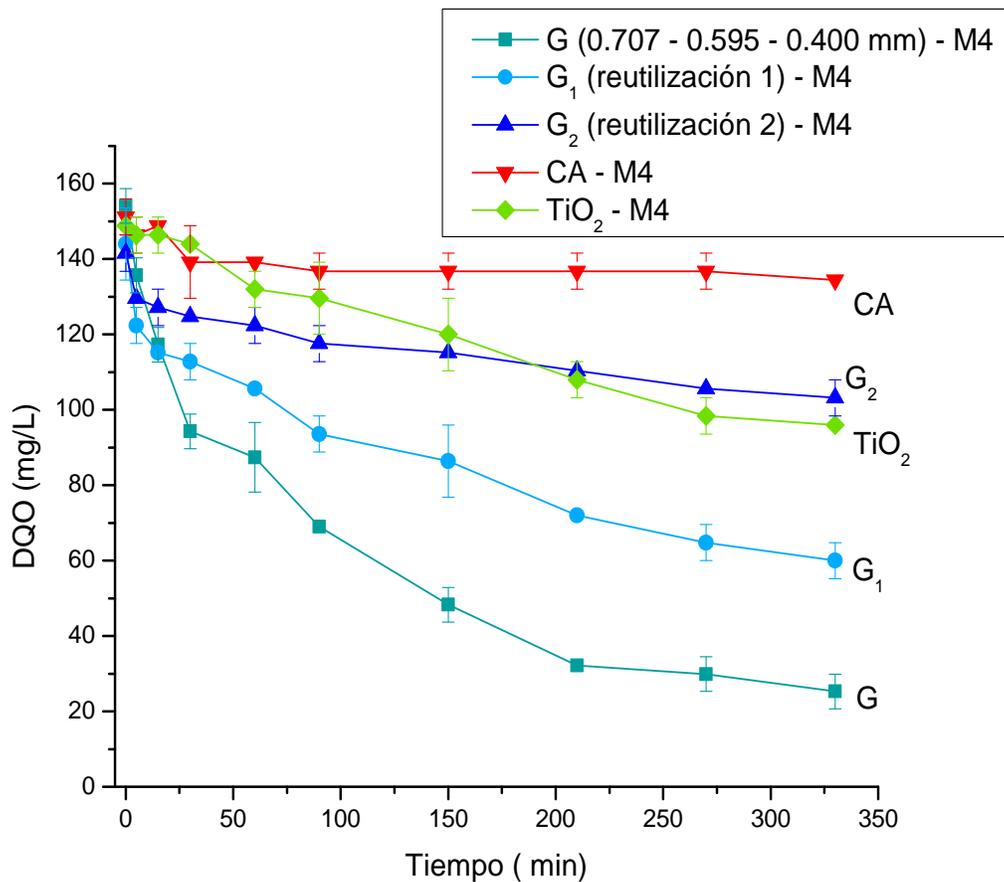


Figura 3. 17 Remoción de materia orgánica (DQO) en lecho fluidizado utilizando: $13\text{CA}/\text{TiO}_2$ (**G**, G_1 y G_2), **CA** y TiO_2 .

Finalmente se puede hacer una separación entre los procesos de adsorción y de degradación, los cuales están comprendidos en el proceso de remoción de la materia orgánica. Esto se llevo a cabo restando los valores de adsorción por parte del **CA** a los valores de remoción con los fotocatalizadores 13CA(0.106 mm)/TiO₂: para los tratamientos que iniciaron con una DQO de 92 ± 5 se restó el valor de 15.38 y para aquellos que iniciaron con DQO de 154 ± 5 se restó 11.11 (Tabla 3.15 y 3.16).

En la figura 3.18 al comparar los porcentajes de degradación final, se observa que los fotocatalizadores **B**, **E** y **F** presentan una degradación significativamente mayor que el TiO₂, en el caso del fotocatalizador **C** no existe una diferencia relevante con el TiO₂.

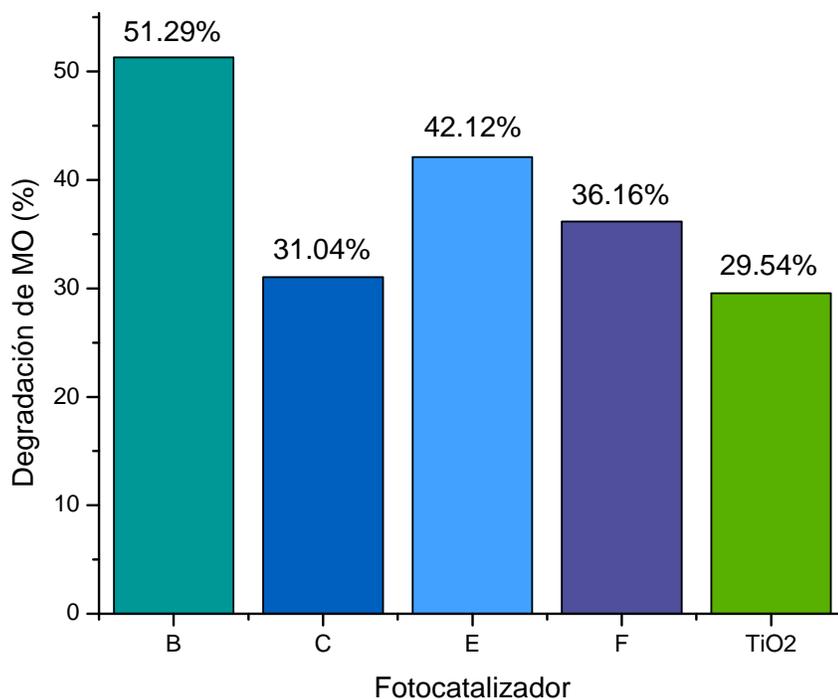


Figura 3. 18 Porcentajes de degradación final de materia orgánica con los catalizadores a partir de una DQO inicial de 92 ± 5 .

Estos resultados indican que las partículas con mayor capacidad de degradación son aquellas que presentan un tamaño aproximado de 0.425, 0.600 y 0.710 μm , respecto a partículas de menor tamaño y al TiO_2 .

Los tratamientos con una DQO inicial de 154 ± 5 (figura 3.19) muestran que los fotocatalizadores **A**, y **G** exhiben un porcentaje de degradación mayor en comparación con el TiO_2 , por su parte el **D** indica una degradación similar al TiO_2 . La primera reutilización del fotocatalizador **G**₁ obtiene un porcentaje notablemente superior que **D** y el TiO_2 , sin embargo la segunda reutilización **G**₂ presenta el menor porcentaje de degradación en contraste con los demás fotocatalizadores.

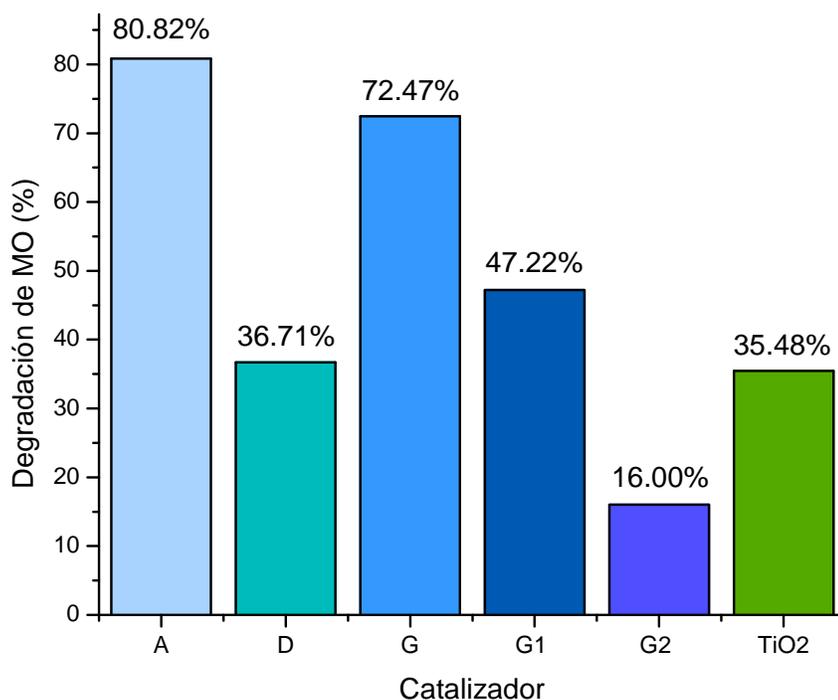


Figura 3. 19 Porcentajes de degradación final de materia orgánica con los catalizadores a partir de una DQO inicial de 154 ± 5 .

Lo anterior señala que una combinación de partículas con tamaño comprendido entre 0.425 a 0.710 mm, presentan una mayor efectividad que un fotocatalizador con partículas de 0.850 mm de tamaño. De igual forma esta combinación puede reutilizarse una vez manteniendo una capacidad mayor en comparación con el TiO_2 .

Estos resultados indican que la degradación de la materia orgánica medida a través de la DQO, depende del tamaño de partícula del fotocatalizador, siendo este más efectivo que el TiO_2 , lo cual sostiene que la técnica de preparación del fotocatalizador 13CA/ TiO_2 resulta práctica para el tratamiento de agua residual. Tomando en cuenta el comentario anterior se hace referencia al efecto sinérgico que ocurre al tener CA como soporte, ya que los centros activos es donde las moléculas son adsorbidas y atacadas por radicales para producir la degradación (Araña *et al.*, 2002), de este modo se observó una reducción de la DQO después de la primera reutilización del fotocatalizador

Las eficiencias obtenidas en el presente estudio, comparadas con los resultados del tratamiento fotocatalítico de agua residual proveniente de una laguna facultativa con un valor de 97.08 de DQO, donde se alcanza una remoción del 63 y 41.88%, utilizando 2g/L de CA/ TiO_2 y TiO_2 respectivamente, con agitación y aireación, durante 14 horas con luz solar, señalan la diferencia de emplear el catalizador con un soporte (Araña *et al.*, 2002).

Pekakis y colaboradores (2006) trataron agua residual proveniente de una industria de tintorería donde emplearon 0.5 g/L de TiO_2 , durante 4 horas de tratamiento con radiación UV, los cuales mostraron reducciones de la DQO del 40% a un pH de 9.8 (propio de la muestra) y un 90% variando el pH a 3, lo que es característico de los procesos fotocatalíticos con TiO_2 donde se obtienen mejores resultados a valores de pH ácidos. Sin embargo, en el presente trabajo se presenta lo opuesto, es decir, mejores eficiencias a pH básico, además de un efecto sinérgico entre el CA y el TiO_2 ,

ya que el TiO_2 por si solo alcanza degradaciones de la materia orgánica (DQO) del 29% y 35%, a diferencia del catalizador compuesto 13CA/ TiO_2 (A y G) con el cual se alcanzan degradaciones del 72% y 80%.

Por otra parte en el tratamiento de efluentes de la industria del papel, donde se muestra una mejor eliminación de la DQO mediante el uso de TiO_2 cargado en fibras de CA, cuya actividad fotocatalítica fue mayor que el TiO_2 P25 suspendido y sin ningún deterioro cuando se utiliza repetidamente, se demuestra la importancia que tiene el CA como un sistema de soporte para el TiO_2 (Yuan *et al.*, 2007).

3.9.2 Comportamiento de la turbiedad.

En la primera etapa se puede observar para los catalizadores 13CA/TiO₂ (figura 3.20), que a medida que avanza el tiempo de tratamiento se incrementa la turbiedad, lo cual indica de forma indirecta que existe una fragmentación de las partículas en el reactor y la liberación del TiO₂.

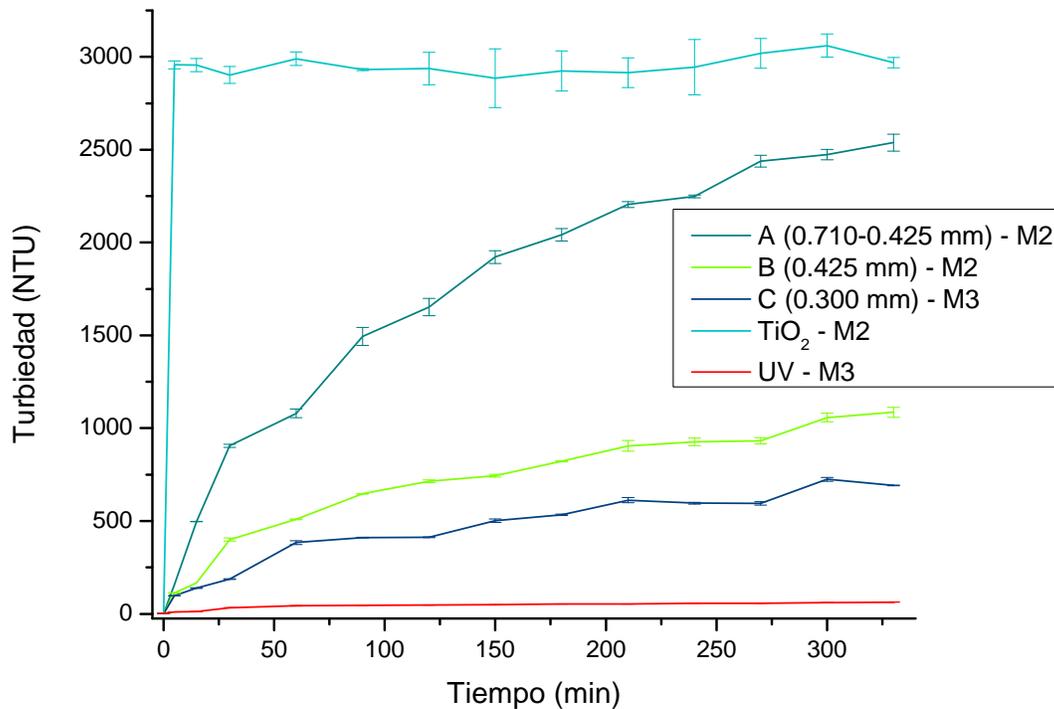


Figura 3. 20 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/TiO₂ (A, B y C), TiO₂ y luz UV.

La relación que existe entre el tamaño de catalizador y la turbiedad es directamente proporcional, una combinación de tamaños entre 0.710 a 0.425 mm, produce una turbiedad mayor en comparación con tamaños menores. Por el contrario con el TiO₂

la turbiedad se incrementa de 1.57 a 2957 UNT en los primeros 5 minutos, lo cual indica que las partículas rápidamente interfieren con la radiación UV.

En la segunda etapa, los fotocatalizadores **D** y **E** a medida que transcurre el tiempo de tratamiento va aumentando la turbiedad, donde el proceso que alcanza el mayor valor corresponde al fotocatalizador **D**. en el caso de **F**, a partir del min 120 este parámetro tiende a mantenerse constante hasta el final del tratamiento, lo cual indica que las partículas con un tamaño mayor a 0.600 mm presentan una mayor turbiedad causada por la fragmentación de las mismas. En el caso del tratamiento de adsorción con CA a partir del minuto 5 la turbiedad se mantiene estable a lo largo de todo el tratamiento (figura 3.21).

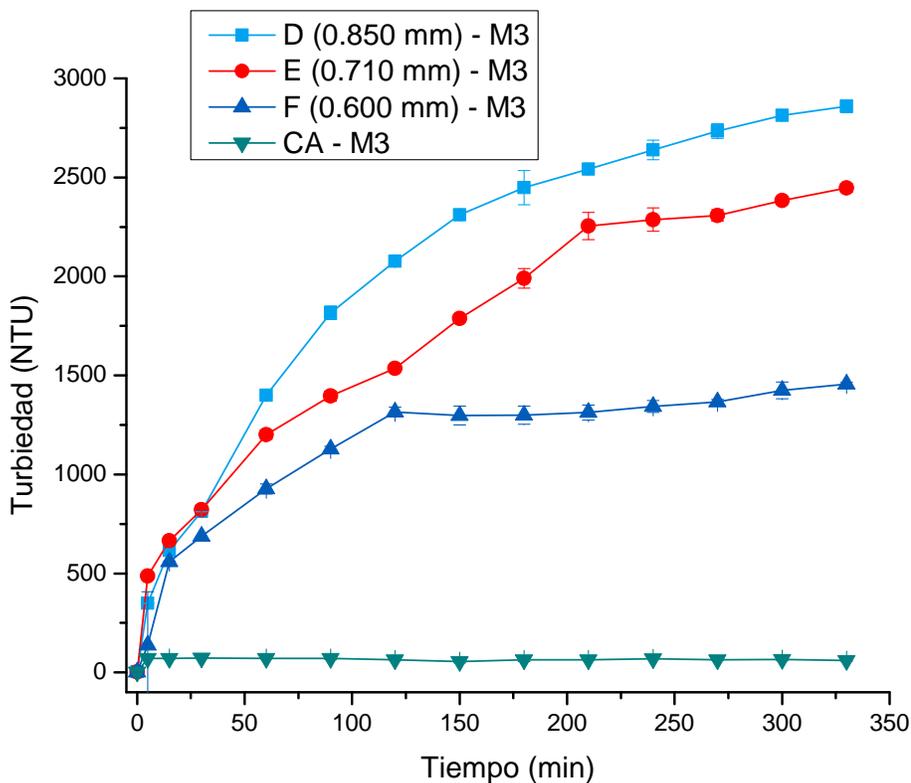


Figura 3. 21 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/TiO₂ (D, E y F), y CA.

En la tercera etapa de tratamientos se puede establecer que el fotocatalizador **G** tiende a aumentar la turbiedad conforme transcurre el tiempo, sin embargo en las reutilizaciones se puede notar que los procesos tienden a comportarse como el tratamiento con TiO_2 , las cuales alcanzan arriba de 2600 UNT y por parte del TiO_2 la turbiedad llega hasta un máximo de 2918 unidades. En el caso del CA la turbiedad se mantiene constante entre 65 a 82 unidades (figura 3.22).

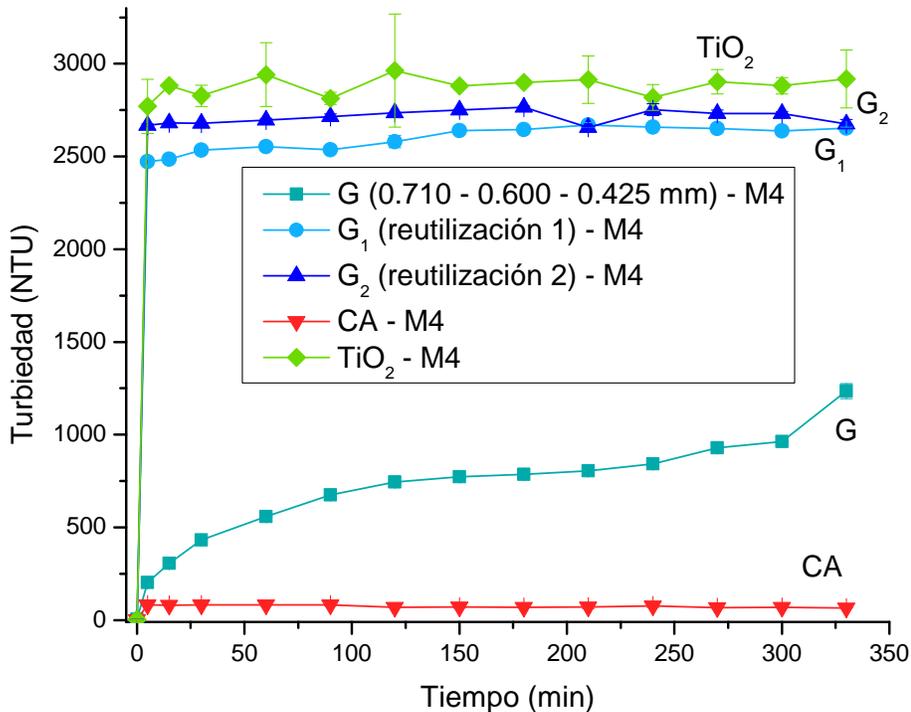


Figura 3. 22 Variación de la turbiedad producida por: 13CA/ TiO_2 (G, G₁ y G₂), CA y TiO_2 .

Ante estos resultados en la degradación de materia orgánica (DQO) y el comportamiento de la turbiedad, se puede demostrar que la reutilización del fotocatalizador afecta el tamaño de la partícula, ya que la turbiedad se debe principalmente a la fragmentación de los fotocatalizadores preparados 13CA/ TiO_2 .

Tratando de relacionar las eficiencias en las degradaciones con la turbiedad que se origina durante los procesos de fotocatalisis, este último parámetro afecta en el caso de emplear TiO_2 , y por parte de los fotocatalizadores no existe una concordancia puntual.

3.9.3 Comportamiento del pH durante la fotocatalisis

En la figura 3.22 se observa que los tratamientos con los fotocatalizadores conforme avanza el tiempo tienden a llegar a un pH de 7.8 aproximadamente, mientras que el proceso de irradiación tiende a comportarse de manera diferente.

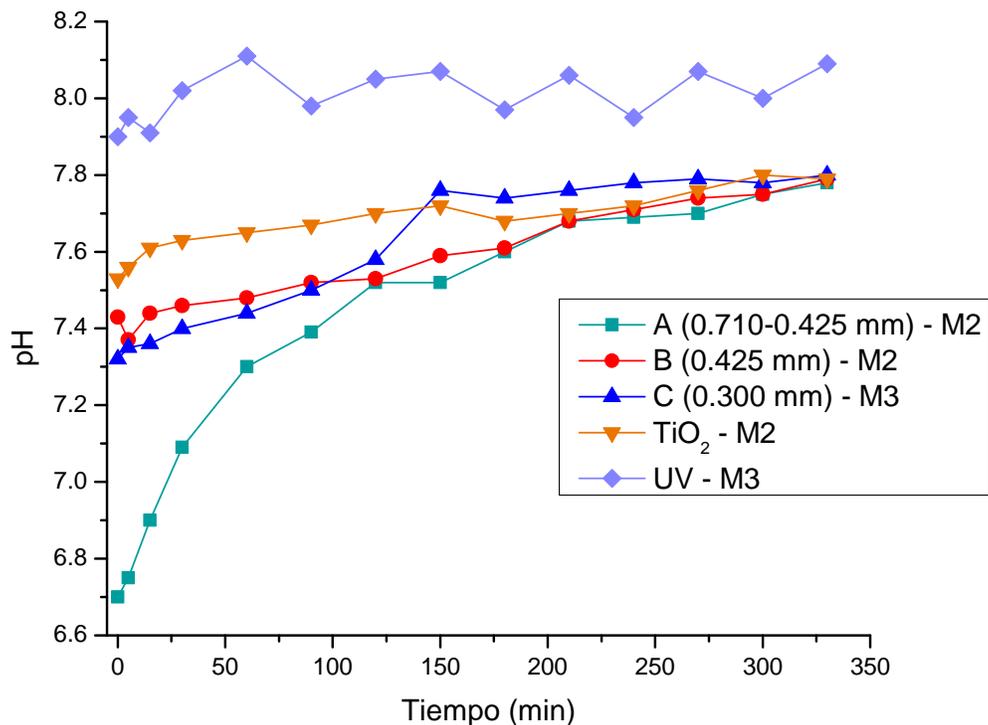


Figura 3. 23 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO₂ (A, B y C), TiO₂ y luz UV.

Los comportamientos del pH perteneciente a los procesos de la segunda etapa muestran un patrón similar tanto en los fotocatalizadores como con el CA, el cual va en aumento en relación con el tiempo de tratamiento. En la figura 3.24 se observa que los fotocatalizadores y el CA que inician con valor de pH entre 7.5 – 7.6 llegan a un pH alrededor de 8.1 al final de los mismos.

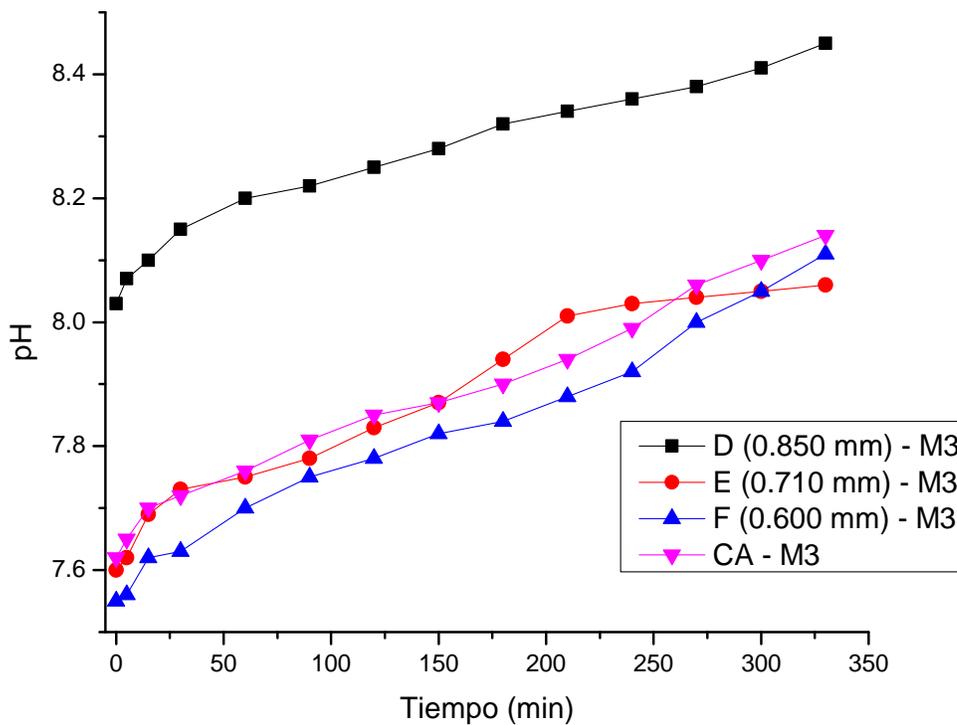


Figura 3. 24 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO₂ (D, E y F), y CA.

En la última etapa se puede apreciar el mismo comportamiento, donde el pH tiende a aumentar; partiendo en un rango de pH entre 7.4 – 7.7 hasta alcanzar valores superiores a 8.2 en el caso del fotocatalizador **G**, sus reutilizaciones y el **CA**. Sin embargo el TiO₂ se mantiene dos decimas por debajo de los otros tratamientos.

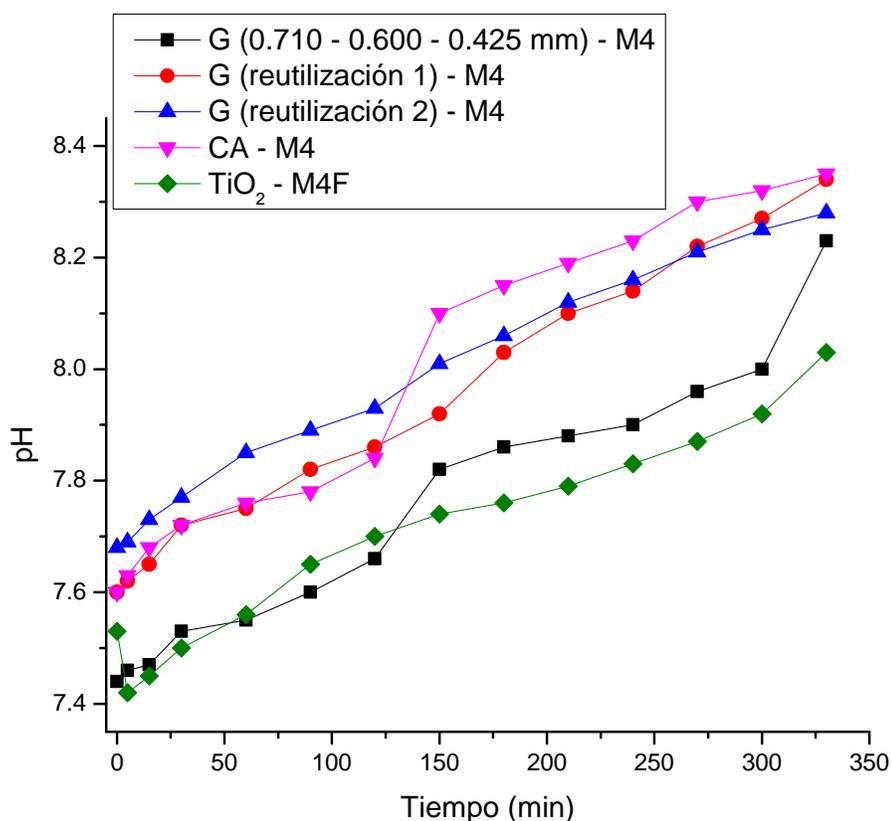


Figura 3. 25 Comportamiento del pH por: 13CA/TiO₂ (G, G1 y G2), CA y TiO₂.

Al igual que la turbiedad, los resultados de pH muestran que este parámetro tiende a aumentar tanto en los procesos de fotocatalisis como de adsorción, conforme transcurre el tiempo de tratamiento, sin tener una diferencia significativa.

3.10 Caracterización de los catalizadores después de los tratamientos.

Posteriormente del tratamiento una muestra del fotocatalizador G se filtró y fue secada a 100°C durante 1 hora para ser caracterizada por FTIR y MEB con el propósito de conocer cambios en su estructura y composición química.

3.10.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El espectro infrarrojo del fotocatalizador **G** después del tratamiento presenta picos a $540 - 600 \text{ cm}^{-1}$, que son asignados al enlace $\text{Ti} - \text{O}$, por lo tanto al compararlo con el espectro del fotocatalizador antes del tratamiento, ambos muestran una semejanza en sus espectros, lo cual demuestra que el dióxido de titanio aun permanece en el CA después de ser utilizado.

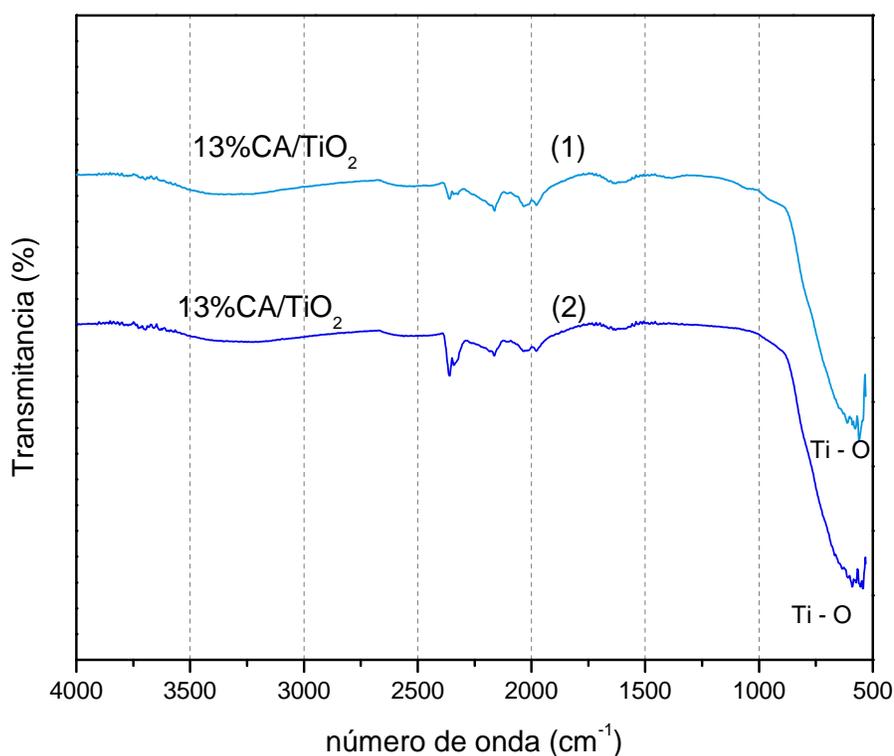


Figura 3. 26 Espectros infrarrojo de 4000 a 500 cm^{-1} para: $13\% \text{CA/TiO}_2$ 1) antes y 2) después del proceso fotocatalítico.

3.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico semicuantitativo (EDS)

La figura 3.27 muestra la micrografía perteneciente a la muestra del fotocatalizador **G** (0.710 – 0.600 – 0.425 mm) después del tratamiento, este análisis ha demostrado una superficie de aspecto irregular la cual está cubierta homogéneamente por partículas de dióxido de titanio. El análisis EDS muestra una composición de C (8.22%), O (37.02%), Si (0.3%), Ca (0.43%), Ti (52.17) y Cu (1.86) para la partícula señalada.

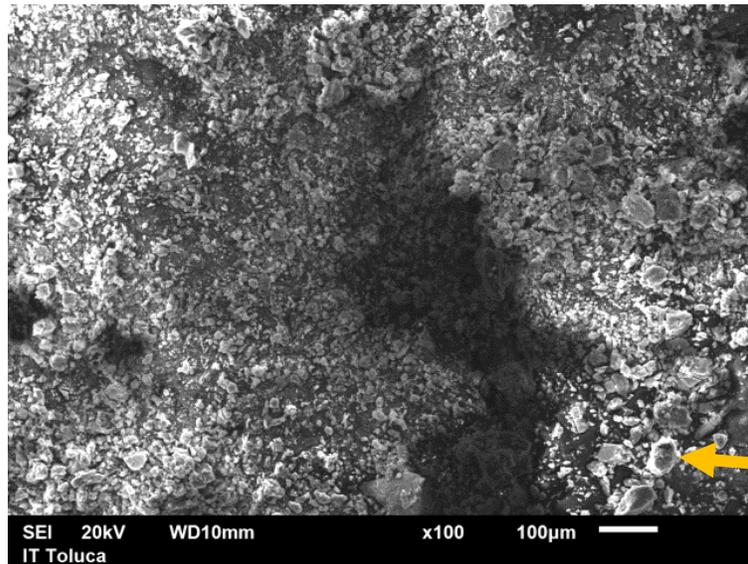


Figura 3. 27 Micrografía del catalizador 13%CA/TiO₂ **G** después del tratamiento, a 100X.

Lo cual demuestra que la técnica de impregnación sencilla resulta eficiente en la preparación de un fotocatalizador compuesto por CA y TiO₂, el cual puede ser empleado para la degradación de MO presente en agua residual industrial por medio de fotocatálisis heterogénea a escala piloto.

CONCLUSIONES

- I. La fotocatalisis heterogénea con CA/TiO₂ solo resulto eficiente en el tratamiento de una muestra tomada de un efluente secundario, proveniente de la empresa Reciclagua, después de ser filtrada en un lecho múltiple y a partir de una dilución del 20% se alcanzaron reducciones de la materia orgánica (DQO) de entre el 47% y 91%.
- II. El TiO₂ presenta una menor capacidad de degradación en comparación con el fotocatalizador CA/TiO₂.
- III. La reutilización del fotocatalizador G (13CA/TiO₂), en los procesos con una DQO inicial de 154 ± 5 mg/L. disminuye su eficiencia en el tratamiento desde un 72% en el primer uso hasta un 47% y 16% en el segundo y tercer uso respectivamente.
- IV. El proceso de filtración rápida es más eficiente utilizado como un pretratamiento de la muestra logrando remociones del 44%, 78% y 79% de turbiedad, y del 7.5%, 8% y 31% de DQO, en comparación con el proceso de coagulación – floculación.
- V. El fotocatalizador 13CA/TiO₂ (tamaños de 0.075 mm de CA), resulta más efectivo en la remoción del colorante rojo 80, que otros tipos de catalizadores. Una concentración de 1 gr/L, proporciona una remoción del 63% en un tiempo de 155 minutos, por lo cual es considerado para ser aplicado a escala piloto.
- VI. El proceso de fotocatalisis aplicado en un reactor UV, de recirculación con sistema de aireación en flujo continuo no resultó práctico en este trabajo debido a problemas de operación.

- VII. El diseño y aplicación de un reactor de lecho fluidizado (RLF) resulta eficiente en el tratamiento de agua residual con previa filtración y diluida con agua potable, por medio de fotocatalisis heterogénea logrando eficiencias de hasta el 91% de remoción de materia orgánica (DQO) con una concentración de 12gr catalizador/L (volumen del reactor).

- VIII. Los fotocatalizadores A y G con tamaños de partícula de 0.710 – 0.425 mm, disminuyen mayor cantidad de materia orgánica (DQO), en comparación con los otros fotocatalizadores preparados en este trabajo.

- IX. En el tratamiento correspondiente a la primera reutilización, el aumento de la turbiedad del fotocatalizador G similar a la producida con TiO_2 , no afecta su capacidad de degradación.

- X. El comportamiento de la turbiedad y el pH en los tratamientos de fotocatalisis, no guardan una relación directa con la disminución de la materia orgánica (DQO) en función del tiempo.

RECOMENDACIONES

1. Desarrollar a nivel laboratorio experimentos referentes a cinéticas e isotermas de adsorción sin luz UV, con la finalidad de conocer los tiempos de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción por parte de los catalizadores, para así poder aplicarlo a nivel piloto.
2. Modificar condiciones de operación en el equipo de tratamiento como lo son: el flujo de recirculación, alturas de lecho de partículas, relación catalizador – efluente, pH, etc., para optimizar el proceso de fotocátalisis.
3. Determinar el punto isoeléctrico de los fotocatalizadores, ya que de este dependerá la carga superficial de las partículas y por ende el pH en cual habrá una mejor degradación, ya que el TiO_2 funciona mejor a pH ácido.
4. Plantear la instalación de otras lámparas UV en el reactor de lecho fluidizado (RLF) con la finalidad de no utilizar diluciones del agua residual, ya que el color café intenso presente en el agua residual afecta el proceso.
5. Mejorar el diseño del reactor, atendiendo principalmente el área donde entra el efluente y la pieza que conforma el filtro, ya que de estos sectores depende que pueda ocurrir el fenómeno de fluidización.
6. Realizar una caracterización más amplia de los fotocatalizadores con la finalidad de conocer cambios en su band gap y en su estructura, para poder relacionarlos con su eficiencia.

7. Comparar el proceso de impregnación simple por mezcla mecánica con otras técnicas de impregnación, con la intención de tener un menor grado de fragmentación de los catalizadores.
8. Aplicar una técnica para cuantificar el TiO_2 en el agua, el cual se desprende del fotocatalizador, y así justificar si es conveniente su recuperación o no.
9. Desarrollar un método y equipos necesarios para ensayar pruebas de sedimentación de los catalizadores posterior a su utilización, y subsecuentemente reutilizarlos con mayor facilidad. De igual manera llevar a cabo experimentos de “reimpregnación” con los catalizadores que después del tratamiento terminan en forma de polvo.
10. Evaluar la posibilidad de descargar el agua tratada por fotocátalisis al ambiente, tomando en cuenta los límites máximos permisibles, y si existe o no la presencia de TiO_2 en el efluente.
11. Diseñar una planta piloto para hacer uso de la luz solar y de esta manera consumir una menor cantidad de energía eléctrica, lo cual se ve reflejado en los gastos de operación.

REFERENCIAS

- Abbas O., Dardenne P. y Baeten V., (2012). "Near-Infrared, Mid-Infrared, and Raman Spectroscopy". Edited by Y. Picó. *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*. Academic Press. 59-70.
- Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A. A. y Ibraheem I. B. M. (2012). "Microalgae and wastewater treatment". *Saudi Journal of Biological Sciences*, 19, 257 - 275.
- Alinsafi A., Evenou F., Abdulkarim E. M., Pons M. N., Zahraa O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A. (2007). "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis". *Dyes and Pigments*. Vol 74, pp. 439-442.
- Araña J., Doña-Rodríguez J. M., Tello Rendón E., Garriga i Caboia C., González-Díaz O., Herrera-Melián J. A., Pérez-Peña J., Colón G., Navío J. A. (2003). "TiO₂ activation by using activated carbon as a support Part I. Surface characterisation and decantability study". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 44, pp. 161-172.
- Araña J., Herrera Melián J. A., Doña Rodríguez J.M., González Díaz O. Viera A., Perez Peña J., Marrero Sosa P. M., Espino Jiménez V. (2002). "TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater". *Catalysis Today*, Vol 76, pp. 280-288.
- Asiltürk M. y Sener S., (2012). "TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities". *Chemical Engineering Journal*, 180, 354 - 363.
- Baek M. H., Jung W. Ch., Yoon J. W., Hong J. S., Lee Y. S., Suh J. K. (2013). "Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro-

and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry , Vol 19, pp. 469-477.

Berné F. y Cordonnier J. (1995). Industrial water treatment: Refinig, petrochemicals and gas processing Techniques, Gulf Publishing Editions Technip, Primer edition, 11, 89 – 93.

Bielefeldt A. R., (2009). Water Treatment, Industrial. Editec by M. Schaechter. Encyclopedia of Microbiology. Academic Press, pp. 570 - 571.

Cánepa V. L., Maldonado Y. V., Barrenechea M. A. y Aurazo Z. M. (2004). Filtración. Editec by CEPIS/OPS. Tratamiento de agua para consumo humano. Plantas de filtración rápida. Manual I: Teoría tomo II. Lima. pp. 83 - 144.

Chan Y. J., Chong M. F., Law C. L. y Hassell D. G., (2009). “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater”. Chemical Engineering Journal , Vol 155, pp. 1-18.

Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K. y Saint C. (2010). “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”. water research, Vol 44, pp. 2997-3027.

CONAGUA y SEMARNAT. (2011). Estadísticas Del Agua En México, Ed. 2011, Informe publicado en versión electrónica. Consultado el 20 de noviembre de 2013, de: <http://www.conagua.gob.mx>

Cordero T., Chovelon J.-M., Duchamp Ch., Ferronato C., Matos J. (2007-a). “Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons”. Applied Catalysis B: Environmental, Vol 73, pp. 227-235.

- Cordero T., Duchamp Ch., Chovelon J. M., Ferronato C., Matos J. (2007-b). "Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol 191, pp. 122-125.
- Daneshvar N. D., Salari A.N., Khataee, A. R. (2006). "Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: Comparison and modeling of reaction kinetics". *Journal of environmental science and health*, 41 (B), 1273-1290.
- Dianac F. M., Ginested P., Rybacki D., Bruchet A., Urbain V. Scribe P. (2000). "Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter". *Water Research*, 34(17), 4185 - 4186.
- Díaz, R. M. A. (2012). "Impregnación de carbón activado con TiO₂ para la degradación fotocatalítica de dos colorantes". Tesis de Licenciatura, Universidad Tecnológica del Valle de Toluca.
- Domenech X., Jardim W. Litter M. (2001). "Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de Contaminantes". *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea*. Ed. Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, Tomo 3, 3-26.
- Domingo J. B., Federico D. L. y Rubens S. R. (1996). "Tratamiento de Aguas Residuales". Editorial Reverté S. A. Reimpresión 2005, 76 – 80.
- El-Sheikh A. H., Newman A. P., Al-Daffaee H., Phull S., Cresswell N., York S. (2004). "Deposition of anatase on the surface of activated carbon". *Surface and Coatings Technology*, 187, 284 - 292.

- El-Sheikh A. H. y Sweileh J. A. (2007). "A rapid and simple microwave-assisted digestion procedure for spectrophotometric determination of titanium dioxide photocatalyst on activated carbon". *Talanta*, 71, 1867 - 1872.
- Foo K. Y. y Hameed B. H. (2010). "Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials". *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 130 - 143.
- Forero J., Ortiz O. y Fabian R. (2005). Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada como Tratamiento de Fenol en Aguas Residuales Industriales de Refinería". *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97 - 109.
- Gao B., Yap P. S., Lim T. M. y Lim T.-T. (2011). "Adsorption-photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO₂: Effect of activated carbon support and aqueous anions". *Chemical Engineering Journal*, 171 1098 – 1107.
- Gil P. E. (2005). Oxidación fotocatalítica de aguas residuales de la industria de lavandería utilizando TiO₂ como catalizador y luz UV. *Ingeniería y Ciencia*, 1(2), 25 - 28.
- Gimeno M. P., Gascón J., Téllez C., Herguido J., Menéndez M. (2008). "Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂: Kinetic study in a fluidized bed reactor". *Chemical Engineering and Processing*, 47, 1844.
- Gray, N. F., (2010). "Water Technology: An Introduction for Environmental Scientists and Engineers". Ed Butterworth-Heinemann, Third Edition. 301 – 327.

- Gu L., Chen Zh., Sun Ch., Wei B., Yu X. (2010). "Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using granular activated carbon supported TiO₂". *Desalination*, 263, 107 - 112.
- Hajaghazadeh M. (2013). "Photocatalytic degradation of methyl ethyl ketone by nano tio₂ in a fluidized bed reactor". *Fresenius Environmental Bulletin*, 22 (2), 435.
- Henry J. G. y Heinke, G. W., (1999). "Ingenieria Ambiental". Editorial Prentice Hall, Pearson educación, 2da edición, 421 – 428.
- Hua G., Reckhow D. A., (2007) "Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants". *Water Research*, 4, 1668.
- Huang D., Miyamoto Y., Matsumoto T., Tojo T., Fan T., Ding J., Guo Q., Zhang D. (2011). "Preparation and characterization of high-surface-area TiO₂/activated carbon by low-temperature impregnation". *Separation and Purification Technology*, 78, 9 - 15.
- Imran A. Mohd A., Tabrez A. K. (2012). "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater". *Journal of Environmental Management*, 113, 170 - 183.
- Inagaki M., Kang F., Toyoda M. y Konno, H. (2014). "Advanced Materials Science and Engineering of Carbon". Ed Butterworth-Heinemann, first Edition. 289 – 308.
- Jamil T. J., Ghaly M. Y., Fathy N. A., Abd el-halim T. A., Österlund, L. (2012). "Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation". *Separation and Purification Technology*, 98, 270 – 279.

- Kuo C.-Y. (2009). "Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process". *Journal of Hazardous Materials*, 163, 239 - 244.
- Leary R. y Westwood A. (2011). "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis". *Carbon*, 49, 744 - 745.
- Lin M., Rasco B. A., Cavinato A. G. y Al-Holy M. (2009). *Infrared (IR) Spectroscopy—Near-Infrared Spectroscopy and Mid-Infrared Spectroscopy*. Edited by S. Da-Wen, "Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control". Elsevier Inc, First edition, 119 - 125.
- Liu S. X., Chen X. y Chen X., (2007). "A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method". *Journal of Hazardous Materials*, 143, 257 - 263.
- Li Y., Chen J., Liu J., Ma M., Chen W., Li L. (2010). "Activated carbon supported TiO₂-photocatalysis doped with Fe ions for continuous treatment of dye wastewater in a dynamic reactor". *Journal of Environmental Science*, 22 (8), 1291.
- Li Y., Li X., Li J. y Yin J. (2006). "Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study". *Water Research*, 40, 1119 - 1126.
- Luan M., Jing G., Piao Y., Liu D., Jin L. (2012). "Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation". *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (3), 2 - 3.
- Malato S., Fernández - Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends". *Catalysis Today*, 147 (1), 1 - 59.

- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I. y Oller I. (2013). "Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and disinfection". Edited by S. L. Suib, "New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis". Elsevier, 371 - 376.
- Marassi R. y Nobili F. (2009). "Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy". Edited by J. Reedijk, "Módulo de Referencia en Química, Ciencias Moleculares e Ingeniería Química". Elsevier, 758 - 765.
- Matos J., Laine J. y Herrmann J. M. (1998). "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbón". Applied Catalysis B: Environmental, 18 (3 – 4), 281–284.
- Matos J., Laine J. y Herrmann J. M. (2001). "Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-Irradiated Titania". *Journal of Catalysis*, 200, 10 - 20.
- Matos J., Laine J., Herrmann J.-M., Uzcategui D., Brito J. L. (2007). "Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation". *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 461 - 463.
- Mayer B. K., Daugherty E., Abbaszadegan M., (2014). "Disinfection byproduct formation resulting from settled, filtered, and finished water treated by titanium dioxide photocatalysis". *Chemosphere*, Vol. 117, pp. 72 – 73.
- Metcalf & Eddy, I. (2004). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. Ed. Singapore: McGraw – Hill, Fourth edition, 10 – 15.

- Minero C., Catozzo F. y Pelizzetti E. (1992) "Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions, *Langmuir* 8 (2), 481 – 483.
- Mulligan C. N., Davarpanah N., Fukue M., Inoue T. (2009). "Filtration of contaminated suspended solids for the treatment of surface water". *Chemosphere*, 74, 779 – 782.
- Ng, W. J. (2006). "Industrial Wastewater Treatment". Singapore: edited by Imperial College press. Nine editions, 8 – 28.
- NMX-AA-003-1980. Aguas Residuales – Muestreo, México: Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-007-SCFI-2013. Análisis De Agua - Determinación De La Temperatura En Aguas Naturales, Residuales Y Residuales Tratadas - Método De Prueba, México: Diario Oficial De La Federación a 23 de enero de 2014.
- NMX-AA-008-SCFI-2011. Norma Mexicana: Análisis de Agua - Determinación de pH, México: Diario Oficial de la Federación a 5 de octubre de 2011.
- NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Análisis de Agua - Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba, México: Diario Oficial de la Federación a 27 de junio de 2013.
- NMX-AA-034-SCFI-2001. Medición de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, método de prueba., México, D.F.: Diario Oficial de la Federación a 1 de agosto de 2001.

- NMX-AA-038-SCFI-2001. Análisis de Agua - Determinación de Turbiedad en Aguas Naturales y Residuales Tratadas - Método de Prueba, México: Diario Oficial de la Federación a 1 de agosto de 2001.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales, México: Diario Oficial de la Federación a 23 de abril de 2003.
- Pareek V., Chong S., Tadó M., Adesina A. A. (2008). "Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors". *Chemical Engineering*, 3, 171 - 172.
- Peiro M. A. M. (2003). Nuevas aportaciones al desarrollo sustentable de metodologías en química verde: Eliminación Fotocatalítica de contaminantes fenólicos. Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos verdes., Unitat de Química Física Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 21 – 36.
- Pekakis P. A., Xekoukoulotakis N. P., Mantzavinos D. (2006). "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis". *Water Research*, 40, 1276 - 1286.
- Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H., Dionysiou D. D. (2012). "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications". *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 333.
- Percival S. L., Yates M. V., Williams D. W., Chalmers R. M., Gray N. F., 2014. "Microbiology of waterborne diseases: Microbiological Aspects and Risk". Ed Elsevier Ltd. Second edition 631 – 636.

- Pozzo R. L., Baltanás M. A., Cassano A. E., (1997). "Supported titanium dioxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art". *Catalysis Today*, 39, 219 - 220.
- Pozzo R. L., Giombi J. L., Baltanas M. A., Cassano A. E., (2000). "The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports". *Catalysis Today*, 62, 175 - 177.
- Puma G. L., Bono A., Krishnaiah D. y Collin J. G. (2008). "Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper". *Journal of Hazardous Materials*, 157, 209 - 219.
- Qiu W. y Zheng Y. (2007). "A comprehensive assessment of supported titania photocatalysts in a fluidized bed photoreactor: Photocatalytic activity and adherence stability". *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 151.
- Rigola M. L. (1999). "Tratamiento de aguas industriales, aguas de proceso y residuales". Editorial Alfaomega Marcombo, segunda edición, 65 – 70, 137.
- Rivera J. U., Sánchez M. P., Abdel M. M. D. y Ocampo R. P. (2012). "Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system". *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 105.
- Rodríguez A., Leton P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. M. (2006). "Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales", Informe de vigilancia tecnologica, Depósito Legal: M-30985, 10 – 14, 55- 57.

- Sagawe G., Brandi R. J., Bahnemanna D., Cassano A. E. (2003). "Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors". *Chemical Engineering Science*, 58, 2587 – 2589.
- Shon H. K., Vigneswaran S., Ngo H. H., Kim J. H., y Kandasamy J. (2007). "Effect of flocculation as a pretreatment to photocatalysis in the removal of organic matter from wastewater". *Separation and Purification Technology*, 56, 388 - 391.
- Shon H. K., Vigneswaran S., Ngo H. y Kim J. H., (2005). "Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter". *Water Research*, 39, 2549 - 2250.
- Sievers, M., (2011). "Advanced Oxidation Processes". Edited by Wilderer P. A. "Treatise on water science vol IV (Water-Quality Engineering)". First edition, 377 - 400.
- Skoog D. A., Holler F. J. y Nieman T. A. (2001). "Principios de analisis instrumental". Ed.: Aravaca Madrid Mc Graw Hill/interamericana de españa, S.A.U., 5ta edición, 577 – 605.
- Subramani A. K., Byrappa K., Kumaraswamy G. N., Ravikumar H. B., Ranganathaiah C., Lokanatha R. K. M., Ananda S., Yoshimura M. (2007). "Hydrothermal preparation and characterization of TiO₂:AC composites". *Materials Letters*, 61, 4828 - 4831.
- Vega A. A., Imoberdorf G. E. y Mohseni M. (2011). "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst". *Applied Catalysis A: General*, 405, 120.

- Villegas D. B. M. P. (2007). "Purificación de Aguas". Ed.: Escuela colombiana de ingeniería, 2da edición, 83 -84.
- Watts R. J., Kong S., Orr M. P., Miller G. C., Henry B. E. (1995). "Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent". *Water Research*, Vol 29, pp. 95.
- Webb J. y Holgate J. H. (2003). "Scanning Electron Microscopy". Edited by Caballero B. "Encyclopedia of food sciences and nutrition". Academic Press, 3922 - 3928.
- Weissmanna M. y Errico L. A. (2007). "The role of vacancies, impurities and crystal structure in the magnetic properties of TiO₂". *Physica B*, 398, 180.
- Youji L., Mingyuan M., Xiaohu W. y Xiaohua W. (2008). "Inactivated properties of activated carbon-supported TiO₂ nanoparticles for bacteria and kinetic study". *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1527 - 1533.
- Yuan R., Guan R., Liu P. y Zheng J. (2007). "Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO₂ loaded on activated carbon fibers". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 80 - 86.
- Zhang X. y Lei L. (2008). "Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂/AC photocatalysts". *Journal of Hazardous Materials*, 153, 830.
- Zhu B. y Zou L. (2009). "Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO₂ coated activated carbon". *Journal of Environmental Management*, 90, 3217 - 3219.

ANEXOS

Tabla 3. 8 Remoción de Rojo 80 con 13CA/TiO₂ y TiO₂.

Tiempo (min)	Tipo de catalizador			
	0.149 mm (A)	0.074 mm (B)	0.044 mm (C)	TiO ₂ mm (D)
	Concentración de Rojo 80 (mg/L)			
0	91.35 ± 0.14	96.03 ± 0.03	95.03 ± 0.03	64.27 ± 0.03
15	84.25 ± 0.10	86.30 ± 0.07	89.59 ± 0.17	53.59 ± 0.03
30	79.55 ± 0.17	69.75 ± 0.0	81.67 ± 0.07	45.10 ± 0.03
45	67.20 ± 0.17	53.93 ± 0.03	72.24 ± 0.07	37.85 ± 0.13
75	56.21 ± 0.46	53.34 ± 0.07	63.43 ± 0.03	28.55 ± 0.03
105	42.45 ± 0.07	36.47 ± 0.07	44.34 ± 0.07	21.17 ± 0.06
155	91.35 ± 0.14	96.03 ± 0.03	95.03 ± 0.03	64.27 ± 0.03
% Degradación	57.55%	63.53	55.66	78.83

Tabla 3. 9 Remoción de Rojo 80 con 13CA/TiO₂ B (100°C y 300°C).

Fotocatalizador	Tiempo							Remoción %
	0	15	30	45	75	105	155	
13CA/TiO ₂ -100	99.94	86.33	82.41	75.59	64.8	53.62	38.69	61.28%
		± 0.51	± 0.47	± 0.13	± 0.06	± 0.03	± 0.03	
13CA/TiO ₂ -300	99.94	87.85	84.74	79.98	70.06	62.53	51.41	48.55%
		± 0.06	± 0.06	± 0.13	± 0.051	± 0.03	± 0.06	

Tabla 3. 10 Remoción de DQO de agua residual industrial a escala piloto.

Fotocatalizador	Tiempo								% Rem
	0	15	30	60	120	180	240	300	
A	207.5	195	212.5	217.5	210	230	235	202.5	2.4%
B	197.5	180	202.5	185	200	217.5	225	195	1.2%

Tabla 3. 11 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado primera etapa.

Tiempo (min)	Tipo de catalizador			S/catalizador	
	(A)	(B)	(C)	TiO ₂	Luz UV
	DQO (mg/L)				
0	159.18	90.00	90.20	96.80	92.40
15	128.37	62.50	88.00	77.00	92.40
30	107.83	60.00	88.00	74.80	92.40
60	100.13	55.00	90.20	81.40	92.40
90	56.48	40.00	85.80	74.80	92.40
120	25.67	37.50	88.00	72.60	90.20
150	33.38	35.00	83.60	79.20	90.20
210	25.67	32.50	85.80	79.20	92.40
270	30.81	35.00	79.20	74.80	90.20
330	12.84	30.00	61.60	68.20	92.40
% Remoción	91.93%	66.67%	46.42%	29.54%	0.00%

Tabla 3. 12 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado segunda etapa.

Tiempo (min)	Tipo de catalizador			S/catalizador
	D	E	F	CA
	DQO (mg/L)			
0	158.70	92.00	89.24	93.60
15	154.10	85.10	77.74	88.80
30	142.60	78.20	73.14	91.20
60	142.60	75.90	66.24	86.40
90	140.30	69.00	52.44	84.00
120	138.00	57.50	45.54	81.60
150	131.10	50.60	43.24	81.60
210	112.70	43.70	43.24	79.20
270	101.20	41.40	40.94	81.60
330	82.80	39.10	43.24	79.20
%	47.82%	57.5%	51.54%	15.38%
Remoción				

Tabla 3. 13 Resultados de remoción de DQO en reactor de lecho fluidizado tercera etapa.

Tiempo (min)	Tipo de catalizador				S/catalizador
	(G)	(G ₁)	(G ₂)	TiO ₂	CA
	DQO (mg/L)				
0	154.10	144.00	141.60	148.80	151.20
15	135.70	122.40	129.60	146.40	146.40
30	117.30	115.20	127.20	146.40	148.80
60	94.30	112.80	124.80	144.00	139.20
90	87.40	105.60	122.40	132.00	139.20
120	69.00	93.60	117.60	129.60	136.80
150	48.30	86.40	115.20	120.00	136.80
210	32.20	72.00	110.40	108.00	136.80
270	29.90	64.80	105.60	98.40	136.80
330	25.30	60.00	103.20	96.00	134.40
% Remoción	83.58%	58.33%	27.11%	35.48%	11.11%

Tabla 3. 14 Porcentajes de degradación de materia orgánica (DQO inicial de 90).

Fotocatalizador	Remoción final	Adsorción final	Degradación final
B	66.67%	15.38%	51.29%
C	46.42%	15.38%	31.04%
E	57.5%	15.38%	42.12%
F	51.54%	15.38%	36.16%
TiO₂ – M2			29.54%

Tabla 3. 15 Porcentajes de degradación de materia orgánica (DQO inicial de 150).

Fotocatalizador	Remoción final	Adsorción final	Degradación final
A	91.93%	11.11%	80.82%
D	47.82%	11.11%	36.71%
G	83.58%	11.11%	72.47%
G1 (reutilización 1)	58.33%	11.11%	47.22%
G2 (reutilización 2)	27.11%	11.11%	16.00%
TiO₂ – M4			35.48%