

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



***“FOTODECOLORACION DE UN AZO
COLORANTE MEDIANTE EL PROCESO
UV/H₂O₂”***

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADA EN QUIMICA

PRESENTADA POR:

ROSARIO CRISTINA LOPEZ CISNEROS

LIMA - PERÚ

2001

INDICE

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

INTRODUCCIÓN..... 1

OBJETIVOS..... 4

CAPITULO I..... 5

1. ANTECEDENTES..... 5

1.1 Importancia de las tecnologías de descontaminación..... 5

1.2 Impacto sobre el ambiente y la salud humana..... 6

1.2.1 Efectos de los efluentes textiles sobre los sistemas de drenaje..... 6

1.2.2 Efectos de los efluentes textiles en el tratamiento biológico..... 6

1.2.3 Efecto de la disposición de lodos..... 6

1.2.4 Efectos de los efluentes textiles en las aguas superficiales..... 6

1.2.5 Efectos de los efluentes textiles para abastecimiento doméstico..... 7

1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)..... 8

1.4 Comparación entre la oxidación UV y otras Tecnologías..... 13

1.4.1 Air Stripping..... 13

1.4.2 Carbón Activado..... 13

1.4.3 Oxidación Biológica..... 14

1.4.4 Floculación y Coagulación..... 14

1.4.5 Ultrafiltración..... 15

CAPITULO II..... 16

2. FUNDAMENTO TEÓRICO..... 16

2.1 Fotoquímica..... 16

2.2 Fuentes de Radiación Ultravioleta..... 18

2.2.1 Fuentes Artificiales de Radiación UV..... 18

2.2.2 Fuente Solar de Radiación UV..... 22

2.3 Interacción Radiación-Molécula	23
2.4 Color de las especies químicas.....	25
2.4.1 Color en las especies orgánicas.....	26
2.4.2 Color y estructura de la molécula orgánica	29
2.5 Colorantes.....	30
2.5.1 Clasificación química de colorantes y pigmentos	32
2.5.2 Azocolorante.....	33
2.6 Disociación del H₂O₂ por radiación UV	35
2.7 Reacción de compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo	36
CAPITULO III	38
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	38
3.1 Construcción del Reactor fotoquímico.....	38
3.1.1 Fuente de luz UV y suministro de potencia.....	39
3.1.2 Recipiente de reacción y sistema de soporte de la lámpara UV.....	42
3.1.3 Sistema de agitación y flujo	43
3.2 Espectrofotometría de Absorción UV-Visible	43
3.2.1 Determinación de la concentración óptima de H ₂ O ₂	46
3.2.2 Fotólisis	46
3.2.2.1 Degradación del azocolorante con fotólisis directa.....	46
3.2.2.2 Reacción en la oscuridad.....	47
3.2.2.3 Fotólisis con H ₂ O ₂	47
3.3 Carbono Orgánico Total (TOC).....	47
3.3.1 Preparación de la curva estándar.....	50
3.3.2 Determinación de CONP en las muestras.....	50
CAPITULO IV	51
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	51
4.1 Caracterización de la lámpara	51
4.2 Fotodegradación del azocolorante.....	55

4.2.1	Determinación de la concentración óptima de H ₂ O ₂	57
4.2.1.1	Influencia del pH sobre concentración óptima de H ₂ O ₂	57
4.2.2	Decoloración por Fotólisis directa UV	58
4.2.3	Decoloración en la oscuridad.....	60
4.2.4	Decoloración con el sistema UV/H ₂ O ₂	60
4.3	Análisis de Carbono Orgánico Total.....	63
4.3.1	Preparación de la curva estándar.....	63
4.3.2	Determinación de CONP.....	64
CAPITULO V.....		65
5.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	65
5.1	Diseño del Reactor Fotoquímico.....	65
5.1.1	Flujo y Agitación.....	65
5.1.2	Lámpara.....	65
5.2	Fotodecoloración	68
5.3	Fotodegradación.....	74
5.4	Cinética de la degradación.....	77
CAPITULO VI.....		79
6.	CONCLUSIONES.....	79
BIBLIOGRAFÍA.....		81
APÉNDICE I		
APÉNDICE II		
APÉNDICE III		
APÉNDICE IV		
APÉNDICE V		

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados del estudio de un Proceso de Oxidación Avanzada, con la finalidad de desarrollar un sistema para la decoloración de aguas que contengan colorantes de origen orgánico y del tipo AZO. En nuestro caso, el tratamiento es aplicado a un azocolorante llamado Negro de Hispamin, frecuentemente usado en la industria textil.

El Proceso de Oxidación Avanzada que se utiliza en éste trabajo consiste en la generación de especies activas, radicales $\cdot\text{OH}$ usando radiación UV y pequeñas cantidades de H_2O_2 . Este proceso es conocido abreviadamente como UV/ H_2O_2 . Los radicales así generados degradan las moléculas del colorante, dejando la solución transparente.

Un volumen de 2,5L de solución coloreada con una absorbancia inicial de 1,0, fue completamente decolorado después de 30 minutos de tratamiento y el 52,3% de carbono orgánico presente fue mineralizado. Al continuar la irradiación, se encontró que después de 60 minutos el 82,1% del carbono orgánico fue mineralizado.

La influencia de la dosis de peróxido de hidrógeno en este tratamiento también ha sido estudiada encontrándose que la velocidad de degradación del colorante aumenta al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo, para la cual, la velocidad de decoloración es máxima, mas allá de esta concentración, el peróxido de hidrógeno ejerce un efecto negativo e inhibitorio sobre el sistema. La velocidad de degradación es también modificada por el cambio de pH.

Se encontró que al usar la cantidad óptima de peróxido y pH determinados experimentalmente, el proceso de degradación del colorante en los primeros minutos, sigue un modelo cinético de orden cero.

INTRODUCCIÓN

La industria textil es una actividad manufacturera de gran impacto social, pues proporciona elementos esenciales para la vestimenta de la población. Se estima además, que es una de las actividades manufactureras que utiliza mayor volumen de agua y por lo tanto es una fuente importante de contaminación por efluentes líquidos.

La inadecuada disposición de los efluentes de esta industria es uno de los mayores problemas que las autoridades estatales deben enfrentar, pues ocasiona efectos negativos para la salud, debido principalmente a los insumos utilizados en los procesos.

Estos procesos emplean gran variedad de compuestos químicos y sustancias tóxicas que generan vertimientos, principalmente líquidos, entre ellos tenemos^[1]:

a) Productos químicos empleados

Ácidos / álcalis	Pigmentos
Blanqueadores auxiliares	Auxiliares para el tenido
Suavizantes	Detergentes / jabones
Colorantes	Aceites lubricantes
Aceleradores de tintura	

b) Sustancias tóxicas presentes según EPA^(*)

Naftaleno	Etilbenceno	1,2,4-Triclorobenceno
Tolueno	Fenol	2,4,6-Triclorofenol
Antimonio	Tricloroetileno	p-clorometacresol
Cadmio	Arsénico	1-2-Diclorobenceno
Bis-(2-Etiexil)-ftalato	Cromo	Triclorofluorometano
Cloroformo	Plomo	Cobre
Zinc	Selenio	Mercurio
Acrilonitrilo	Benceno	Plata
N-nitrosodi-N-propilamina	Tricloroetileno	Pentaclorofenol

* (*) EPA: Environmental Protection Agency

En cuanto a los efluentes, las aguas residuales que se producen en la industria textil, con excepción de las generadas en el lavado de lanas, se caracterizan por^[1,2]:

- Gran variabilidad de caudal y carga contaminante.
- Temperatura elevada.
- pH alto.
- Bajo contenido en materias coloidales y en suspensión.
- La mayor parte de su contaminación esta bajo la forma soluble.
- Generalmente presentan fuerte coloración
- Alta carga orgánica, aproximadamente el doble del agua residual urbana.
- Contiene residuos peligrosos, corrosivos y tóxicos.

La *Figura.1* nos muestra el proceso productivo y los residuos que se generan en la industria textil^[1].

Los procesos con mayor volumen de efluentes tóxicos son el lavado, teñido y blanqueo, mientras que los procesos de engomado y desengomado aportan aproximadamente el 50% del DBO total del proceso.

Dado que los colorantes poseen generalmente estructuras de gran tamaño, estas son muy difíciles de romper biológicamente. Existen procesos físicos efectivos para remover el color de las aguas residuales de la industria textil, entre ellos tenemos: floculación, ósmosis inversa, adsorción con carbono activado y procesos químicos de oxido-reducción, en las cuales se transfiere el contaminante a otro medio que produce sedimento y causa problemas de depósito. Debido a la escasez de espacio y altos costos de operación, es muy apreciado un tratamiento simple para aguas residuales coloreadas, que requiera un consumo mínimo de productos químicos y de espacio.

El presente trabajo presenta una propuesta eficiente para el tratamiento de aguas coloreadas la cual supera en muchos aspectos las técnicas precedentes utilizadas en la industria textil y su importancia radica en el hecho de que contribuye no sólo al desarrollo una nueva tecnología en el Perú, sino que además contribuye a la preservación del medio ambiente.

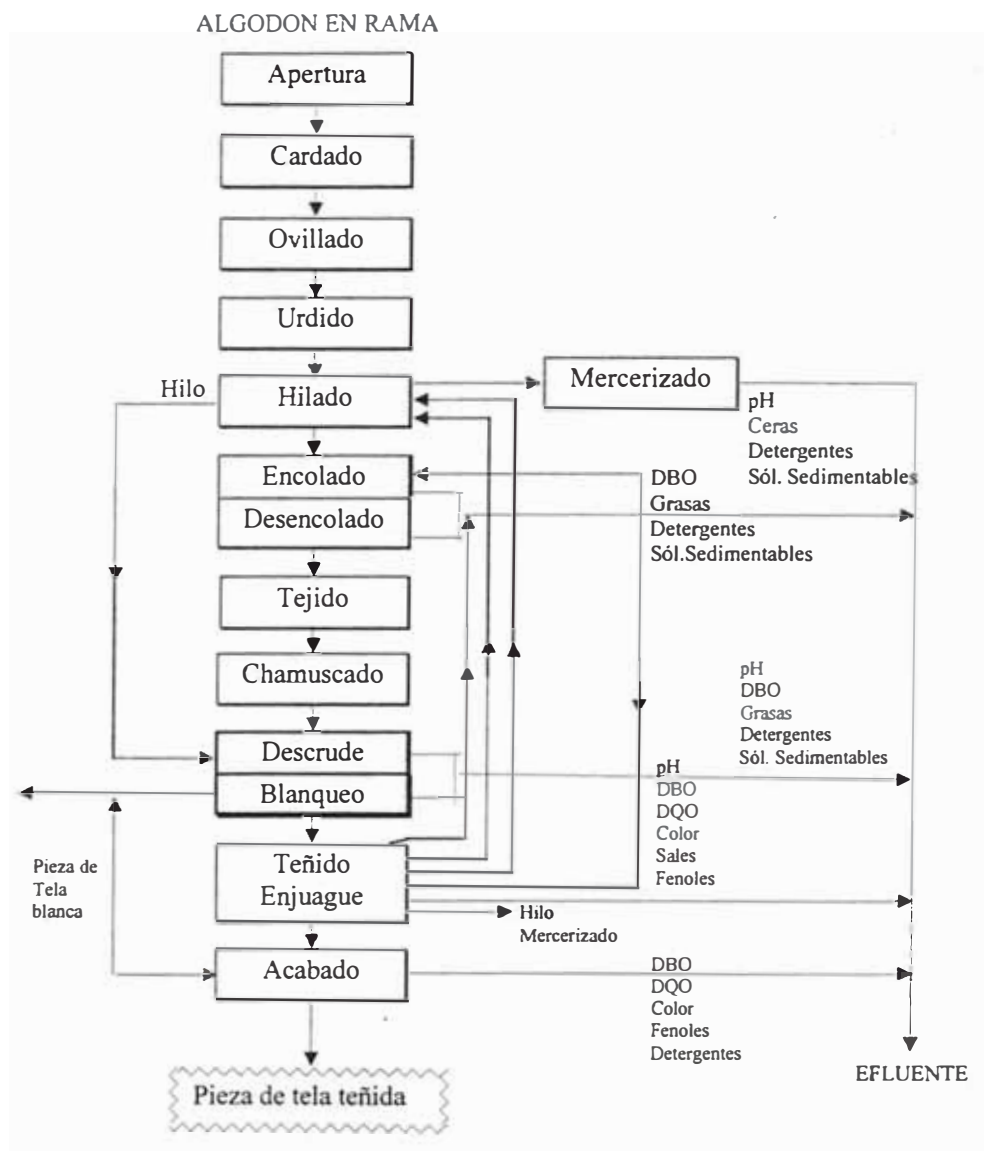


Figura 1. Diagrama del proceso productivo de una planta textil y los residuos que se generan

OBJETIVOS

Los objetivos de éste trabajo son:

- Diseñar un reactor fotoquímico, de flujo continuo recirculante, con el cual se aplicará un proceso de oxidación avanzada, para degradar una solución del colorante azoico Negro Hispamin hasta obtener su decoloración.
- Explicar el proceso de decoloración por efecto de radicales $\cdot\text{OH}$ generados por la combinación de radiación UV y H_2O_2 , a partir de reacciones químicas establecidas.
- Determinación de valores óptimos de concentración de H_2O_2 y pH para obtener un proceso de decoloración más eficiente.

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

1.1 Importancia de las tecnologías de descontaminación^[2]

El problema de la contaminación ambiental ha tomado, los últimos años, una importancia mundial que no tuvo en las décadas anteriores. Las actividades industriales que generan productos masivos, pueden ocasionar daños irreparables al medio ambiente si los residuos que generan no son debidamente tratados.

Entre los recursos naturales con alto riesgo de contaminación, destaca el agua, recurso vital y escaso, que debido a su continua recirculación sobre el planeta, puede difundir su efecto contaminante sobre grandes distancias desde donde se generó la contaminación y la naturaleza de estos vertimientos, depende de la actividad industrial.

La industria textil es una de las que consume mayor volumen de agua y figura entre las de mayor incidencia en la contaminación de efluentes líquidos.

La minimización de residuos puede enfrentarse desde diferentes estrategias. Baststone, Smith & Wilson destacan tres actividades en la minimización de residuos las cuales se ilustran en la *Figura. 1*.

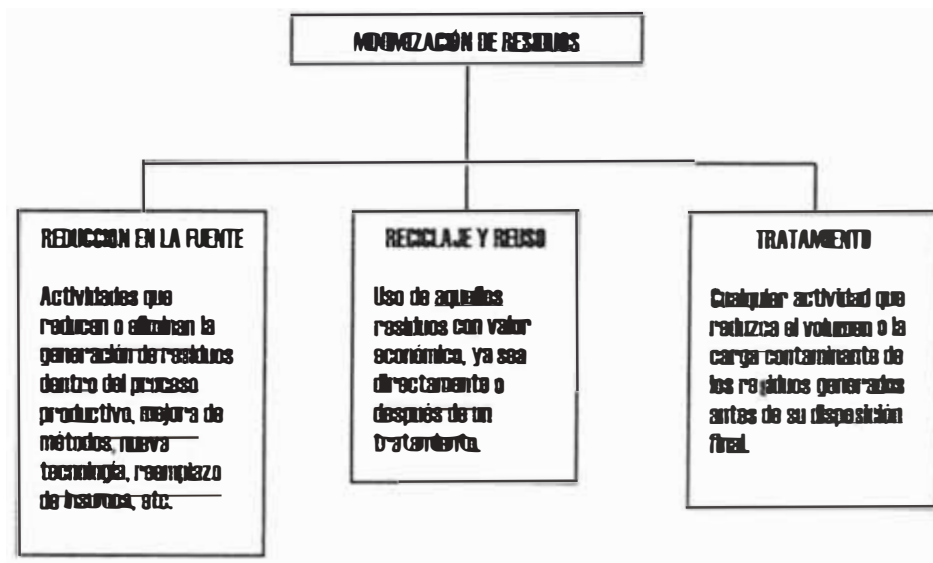


Fig. 1.1. Minimización de residuos según Baststone, Smith y Wilson

1.2 Impacto sobre el ambiente y la salud humana

Se entiende por impacto ambiental al conjunto de efectos positivos o negativos que una actividad económica, ejerce sobre el nivel de vida y el ambiente físico de su zona de influencia. En este contexto, haremos una enumeración sucinta sobre los efectos nocivos de los efluentes de la industria textil sobre la salud humana.

1.2.1. Efectos de los efluentes textiles sobre los sistemas de drenaje.

- Causa corrosión, grietas o roturas de tuberías y partes metálicas.
- Generación de gases tóxicos.
- Incrustaciones.
- Restricción del flujo, por acumulación de partículas.

1.2.2. Efecto de los efluentes textiles en el tratamiento biológico

- Afectan la eficiencia de operación de las plantas de tratamiento biológico.
- Producen una disminución en la transferencia de oxígeno, lo cual inhibe la acción de bacterias aeróbicas encargadas de oxidar ciertos compuestos como el amoníaco, a nitritos y nitratos.

1.2.3. Efecto de la disposición de lodos

- En la agricultura, son los metales los que se acumulan en los suelos y vegetales; estos últimos pueden alcanzar niveles tóxicos que afectan la salud si se utilizan en la alimentación de animales y seres humanos.

1.2.4. Efecto de los efluentes textiles en las aguas superficiales

- Cuando los efluentes se descargan sin el debido tratamiento, se pueden observar diferencias en la coloración original del volumen del agua y la

formación de espumas en la superficie, debido a los tintes y tensoactivos respectivamente.

- La espuma reduce la proporción de oxígeno transmitido a través de la superficie del río (si fuera el caso) y limita la capacidad de autodepuración.
- La descarga de compuestos fácilmente biodegradables en grandes cantidades ocasiona la disminución del oxígeno disuelto en el agua y extingue la vida acuática directamente.
- Los tóxicos y metales pesados en pequeñas concentraciones pueden acumularse en los tejidos de animales acuáticos o incrementar el nivel tóxico del agua en los ríos; sus efectos se muestran a largo plazo, pero son igualmente peligrosos y, en la mayoría de los casos, son más difíciles y costosos de tratar.
- Es posible que las descargas aumenten la población de peces y algas debido a su alto contenido de nitrógeno y fósforo (proceso de eutroficación) agotándose el contenido del oxígeno disuelto en el agua.
- Los colorantes comerciales básicos, como el trifenilmetano, fenacina y tiacina causan menor deterioro ambiental por su mayor fotodegradación o pérdida del color en solución que los tintes básicos modernos o “modificados” como el AZO, antraquinonoides y otros, que contrariamente, pierden mas fácilmente el color sobre la fibra que en solución. La Fotodegradación óptima de tintes comerciales calculada por *Porter* (1973) fue de 40% frente a la luz artificial por aproximadamente 200 horas.

1.2.5. Efecto de los efluentes textiles para abastecimiento doméstico

- Los efluentes textiles contienen componentes orgánicos provenientes de la fibra o de los aditivos químicos, los que llegarán al agua si no se practica un tratamiento adecuado.
- La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido parámetros que determinan la calidad del agua usada para el abastecimiento público. Cuanto más contaminada se halle la fuente de captación, más dificultosos y costosos resultarán los mecanismos que permitan su potabilización.

1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)^[3,4,5]

Las reacciones de oxidación química son muy comunes en procesos industriales, el uso de oxidantes convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos no siempre es factible debido a limitaciones cinéticas. Estas limitaciones cinéticas han sido superadas por los procesos de oxidación avanzada en la cual la rapidez de oxidación de un contaminante es ampliamente incrementado por la simple adición de agentes oxidantes.

En la última década, una serie de nuevos métodos, llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), han sido desarrollados para degradar (por ejm. Mineralizar) contaminantes orgánicos *in situ*, hasta obtener como productos CO₂, H₂O, y una pequeña cantidad de sales inorgánicas.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son todos aquellos procesos que envuelven la generación de especies intermediarias altamente reactivas para la iniciación de la oxidación de compuestos orgánicos en agua o en gases. Las reacciones vía radicales libres (Apéndice I) son de la mayor importancia en este tipo de procesos. Actualmente se utilizan para purificar aguas residuales que contengan sustancias resistentes a la descomposición por cloración y/o ozonización.

En soluciones acuosas, el ingrediente activo de los POA es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) el cual es un agente oxidante extremadamente fuerte ($E_{ox}^{\circ}=2,8\text{V}$), y reacciona de un millón a un billón de veces mas rápido que otros oxidantes químicos tales como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Apéndice II).

Existen diferentes alternativas para la formación de estos radicales, unas mas eficaces que otras, dependiendo del compuesto. Entre ellas tenemos:

- UV/H₂O₂
- UV/O₃
- O₃/H₂O₂
- UV /H₂O₂/ O₃
- Fe²⁺/H₂O₂ (Proceso Fenton)

- $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Proceso foto-Fenton)
- UV/TiO_2 (Fotocatálisis heterogénea)
- Irradiación con haz de electrones
- Plasma no térmico
- Sonólisis/cavitación hidráulica

El método más directo para la generación de radicales hidroxilo es a través del fotoclivaje del peróxido de hidrógeno (reactivo químico relativamente barato y fácilmente accesible), con luz ultravioleta.

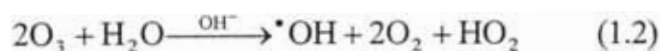


Una vez formados los radicales libres hidroxilo, éstos reaccionan con el oxígeno y se inicia una serie de reacciones de oxidación que degradan las moléculas orgánicas disueltas por captura de átomos de hidrógeno o por adición a un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en moléculas aromáticas o alguna molécula insaturada.

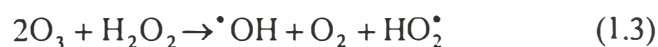
Los POA se divide en dos familias:

Oxidación No-Fotoquímica, que no utiliza luz para la generación de radicales hidroxilo y son:

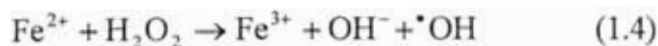
- Ozono a pH alto



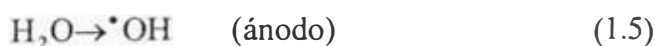
- Ozono + peróxido de hidrógeno



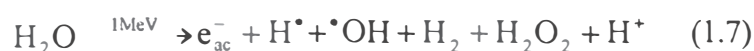
- Reacción de Fenton



- Oxidación Electroquímica



- Radiólisis



Oxidación Fotoquímica u Oxidación/UV que utiliza luz UV junto con oxidantes estándares para la generación de radicales hidroxilo.

Los POA que utilizan luz UV (Oxidación/UV) pueden ser divididos en dos grupos: *homogéneos y heterogéneos*.

Los procesos *homogéneos* incluyen fotólisis UV del H₂O₂, O₃, o de aquellos absorbentes que tengan la propiedad de generar radicales hidroxilo.

- Fotólisis del ozono



- Fotólisis del Peróxido de hidrógeno



En algunos casos, la fotólisis directa de los contaminantes (por ejm. N-nitrosodimetilamina) es efectivo sin aditivos o sensibilizadores.

Los procesos *heterogéneos* se basan en la irradiación UV sobre partículas sólidas con propiedades fotocatalíticas, como el TiO₂ (fase anatasa).

Teóricamente, el proceso UV/H₂O₂ es capaz de oxidar todos los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono (CO₂) y agua; sin embargo, en algunos casos, la mineralización total requerirá una gran potencia de radiación y dosis de oxidante, y por lo tanto alto capital y costos de operación, en comparación con tecnologías de tratamiento más convencionales, tales como precipitación, adsorción con carbono activado, oxidación biológica, etc.

En algunas ocasiones, generalmente por razón de costos, se utilizan técnicas de oxidación avanzada, como la primera etapa del tratamiento. En ésta etapa, la oxidación parcial causa la conversión de la especie química original, indeseable y/o tóxica, en subproductos que:

- 1) Hayan reducido su toxicidad;
- 2) Hayan incrementado su biodegradabilidad
- 3) Puedan ser eliminados por tratamiento subsecuente, o
- 4) No afecten adversamente la calidad estética del agua (Ej. sabor, color, olor).

Las características mas importantes de los POA pueden resumirse en las siguientes:

- a) Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc., respectivamente.
- b) Reactividad con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante pues el tratamiento secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada reactividad especialmente si se trata de compuestos de elevado peso molecular, poco biodegradables o si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos como compuestos organoclorados.

En los últimos años se han realizado gran número de investigaciones acerca de la capacidad del sistema UV/H₂O₂ para degradar sustancias contaminantes disueltas en el agua, especialmente trihalometanos y sus precursores. En este campo Sundstrom y colaboradores^[6] investigaron la eficiencia del sistema con una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos encontrando una gran dependencia de estos compuestos y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era *tricloroetileno > cloroformo > diclorometano > tetracloroetano > tetracloruro de carbono para compuestos alifáticos y triclorofenol > tolueno > benceno > diclorofenol > fenol > clorobenceno > clorofenol para compuestos aromáticos.*

En 1987, Glaze y colaboradores investigaron la destrucción del TCE (tricloroetileno) con el sistema UV/H₂O₂ en un reactor tanque agitado que operaba en continuo de 70 L de capacidad y dotado de una lámpara de mercurio de baja presión con una potencia de 13W, el TCE se descomponía a una velocidad razonable, sin embargo el

peróxido de hidrógeno se acumulaba en exceso, lo que constituye una limitación del sistema.

Este mismo compuesto, tricloroetileno y tricloroetano disueltos en aguas superficiales han sido estudiados por Beltrán y colaboradores calculándose las constantes cinéticas del radical hidroxilo con ambos sustratos y observándose el efecto negativo de sustancia húmicas, presentes en aguas naturales sobre la conversión de estos.

Lay también estudió este proceso de oxidación obteniendo un modelo cinético que fue comprobado para la oxidación de bajas concentraciones de 1,2-dibromo-3-cloropropano.

En la *Tabla 1*. se resumen los datos más interesantes de algunos trabajos publicados en los últimos años referentes a la degradación mediante UV/H₂O₂ de contaminantes específicos.

Tabla 1. Degradación de compuestos orgánicos mediante el sistema UV/H₂O₂^[7]

Compuesto	[H ₂ O ₂]	pH / T(°C)	Concentrac.	t (min)	%
Benceno	1,3x10 ⁻³ M	6,8 / 25	2x10 ⁻⁴ M	90	98
Tricloroetileno	10 mg/L		500 µg/L	25	84
Hexaclorobenceno	5x10 ⁻³ M	7/16	1,4x10 ⁻⁷ M	60	50
Clorobenceno	1x10 ⁻³ M		8x10 ⁻⁵ M	30	98
Nitrobenceno			2x10 ⁻⁴ M	8	98
Fenol	2x10 ⁻⁴ M		1x10 ⁻⁴ M	7	90
Tetracloruro de carbono		7/16	6,3x10 ⁻⁷ M	50	0
Cloroformo			7,5x10 ⁻⁷ M	50	100
1,1,2 tricloroetano	9,4x10 ⁻⁵ M		1x10 ⁻⁴ M	60	85
Tetracloroetileno	8 mg/min	7,5 / -	704 µg/L	2.5	100

El sistema de oxidación avanzada UV/H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante.

1.4 Comparación entre la Oxidación/UV y otras Tecnologías^[8]

A continuación se compararan las ventajas, desventajas y costos del tratamiento con Oxidación/UV y otras tecnologías convencionales tales como air stripping, carbón activado y oxidación biológica.

1.4.1 Air Stripping

Esta técnica consiste en la transferencia de compuestos orgánicos volátiles desde la fase líquida por exposición al aire dependiendo de su área de contacto.

- ✓ Ventajas Esta técnica esta más establecida y ampliamente estudiada, su aplicación es directa, si las emisiones de aire no son reguladas, esta técnica se convierte en la más simple y económica para la eliminación de compuestos volátiles del agua.
- ✓ Desventajas El material de las torres de empaque usados en esta técnica son muy susceptibles a la contaminación de partículas metálicas y biológico, lo cual incrementa considerablemente los costos de mantenimiento y operación. Esta técnica no destruye al contaminante, solamente lo transfiere a la fase de vapor. La eficiencia del tratamiento para compuestos semi-volátiles se reduce considerablemente. Si las emisiones de aire son controladas, los costos de operación y capital se incrementan y el sistema es más complejo. Los equipos para esta técnica son típicamente grandes, ruidosos y molestos.

1.4.2 Carbón Activado

Esta tecnología envuelve el paso de agua contaminada o gas a través de un lecho de carbón altamente poroso. Los contaminantes son colectados y adheridos a la superficie del carbón como resultado de fuerzas débiles de Van der Waals.

- ✓ Ventajas Esta técnica esta bien establecida y ha sido ampliamente estudiada para tratamientos tanto en la fase líquida como en fase gaseosa. El modo de operación de esta tecnología es usualmente simple y no requiere de atención, es económicamente viable para una amplia variedad de contaminantes de baja concentración. Los costos de capital de este sistema son casi siempre menores que los sistemas de Oxidación/UV.
- ✓ Desventajas Para concentraciones sobre los 10 ppm, los costos de reemplazo del carbón comienzan a competir con la técnica de Oxidación/UV para cualquier contaminante. En fase líquida, la operación con carbono activado granulado es

susceptible a problemas de matriz tales como gran presencia de hierro, alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y contaminación biológica. Un análisis económico puede incluir incremento de costos de manejo, disposición o regeneración del carbono gastado, análisis y monitoreo del avance del tratamiento. Algunos compuestos tales como el cloruro de vinilo, N-nitrosodimetilamina, cloroformo y 1,4-dioxano no son adsorbidos eficientemente a ninguna concentración y no pueden ser tratados usando carbono activado.

1.4.3 Oxidación Biológica

Los bioreactores utilizados en esta técnica, usan una población microbiana adherida a un soporte inerte que digesta aeróbicamente la materia orgánica para producir nuevas células.

Ventajas Para una mejor eficiencia del tratamiento biológico, se requiere concentraciones elevadas ~100 ppm de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno). Es barato y versátil.

- ✓ Desventajas Es necesario eliminar los metales presentes en la muestra para evitar el envenamiento de los microbios u obstruir el sistema. Es necesario contar con operadores hábiles para empezar y mantener el sistema en condiciones óptimas.

La mayoría de los compuestos orgánicos volátiles no pueden ser degradados por este proceso, a pesar de que se le hace pasar aire, debido a que el oxígeno es consumido por las bacterias. Presenta una baja velocidad de eliminación de contaminantes

1.4.4 Floculación y Coagulación

Por medio de ésta técnica, la materia coloidal y la que se encuentra finamente dividida, se aglomeran formando flóculos grandes que sedimentan con un adecuado tiempo de retención y que a su vez, activa la sedimentación de otras partículas. El flóculo formado durante este proceso adsorbe también ciertos contaminantes orgánicos, reteniendo también por medio de uniones químicas o fisicoquímicas, una porción de sólidos disueltos.

La coagulación y floculación es un proceso utilizado generalmente en todas las plantas de tratamiento de agua (potabilizadoras) para eliminar la turbiedad del agua y también el color.

- ✓ Ventajas Es una técnica bien estudiada, fácil de tratar, no requiere de operarios durante todo el tiempo del tratamiento.
- ✓ Desventajas Involucra otro tipo de procesos como la cloración, agitación lenta y rápida, sedimentación, filtración y desinfección. Los costos se incrementan por el uso de aditivos, floculantes o coagulantes.

1.4.5 Ultrafiltración

Sistema de separación líquida a baja presión (1.8 Kg/cm² a 10 Kg/cm²) para macromoléculas seleccionadas. Las membranas de ultrafiltración tienen un poro de 20 a 1000 Å.

- ✓ Ventajas
Proceso rápido y sencillo, retiene diferentes tipos de moléculas, las especies retenidas pueden ser biomoléculas, polímeros y partículas coloidales.
- ✓ Desventajas
Costos para la fabricación y regeneración de membranas, el método funciona a bajas presiones. El contaminante no se destruye.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Fotoquímica^[9, 10]

La fotoquímica estudia el intercambio energético entre la radiación y las moléculas de un compuesto. Dependiendo de la energía del fotón incidente, la radiación puede excitar los niveles energéticos de la molécula o eventualmente, disociarla.

En lo que concierne a éste trabajo, el rango de energías de radiación que nos interesa es aquel cuya longitud de onda va desde la región visible (800nm) hasta la zona inferior del UV lejano (<50nm). Cuando la luz interactúa con átomos o moléculas pueden ocurrir los siguientes cambios:

- Es posible que la luz simplemente sea absorbida y que a continuación no se observe ningún fenómeno químico, sino un aumento de temperatura de la materia irradiada.
- Alteración de la configuración electrónica de los átomos o de las moléculas generando átomos o moléculas excitadas. Estas últimas se pueden descomponer o isomerizar, o bien pueden ceder parte o toda la energía adquirida al chocar contra otra molécula.
- Es posible que emitan radiación de una frecuencia distinta a la radiación incidente. Si esta radiación se emite después de un corto intervalo de tiempo se conoce como fluorescencia y si se emite después de un largo intervalo, se denomina fosforescencia.
- En casos en que la energía de la radiación incidente sea muy alta (rango UV o mayor) es posible también que la molécula pierda uno o más electrones y se convierta en una molécula ionizada.

Por medio de una fuente de radiación monocromática de intensidad conocida, es posible seguir las transformaciones que sufre un reactante luego de interactuar con la radiación.

Leyes de la Fotoquímica

Grotthus (1817), enunció que "sólo la luz absorbida por un compuesto puede conducir a una reacción química". Esta ley fue completada por Draper (1843) quien descubrió que la velocidad de una reacción es proporcional a la intensidad de la luz que la provoca. Estas dos leyes explican que la determinación del espectro de absorción sea el primer paso que hay que dar en el estudio fotoquímico de una molécula, puesto que de esta manera se puede saber qué longitudes de onda son capaces de producir una reacción química. Por ejemplo, una radiación de 185 nm puede producir la descomposición del etileno porque es absorbida por él, en cambio la misma radiación no produce ningún efecto sobre el metano ya que este compuesto solo absorbe radiaciones de longitudes de onda menores.

La segunda ley, también conocida como la de "*Equivalencia Fotoquímica*", fue enunciada por Albert Einstein. Según ella, cada molécula activada por la luz sólo requiere la absorción de un cuanto ($h\nu$) para que pueda ocurrir el proceso fotoquímico.

El concepto de *eficiencia cuántica*^[10, 11, 12] es de gran interés en fotoquímica porque está directamente relacionado con el mecanismo de cada proceso. La *eficiencia cuántica* (ϕ) se define como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido. Estos eventos podrían ser moléculas formadas del producto o descompuestas del reactante, fluorescencia o fosforescencia, moléculas de cruce intrínseco o de conversión interna.

Son ejemplos típicos de reacciones fotoquímicas, la producción de radicales libres, halogenaciones de compuestos orgánicos alifáticos y de compuestos aromáticos de cadena lateral; producción de mercaptanos primarios; oxidaciones; isomerizaciones; polimerizaciones y fotólisis.

Algunos productos de la fotoquímica industrial son químicos agrícolas, intermediarios, caprolactamas (ácido caproico + lactona + amida; $C_6H_{11}NO$; usado para preparar un tipo de nylon) y vitamina D, por nombrar unos cuantos. Otras aplicaciones de la fotoquímica son la polimerización de tintas para imprimir especialmente formuladas, oxidación y descomposición de efluentes tóxicos.

2.2 Fuentes de Radiación Ultravioleta^[13,14,15]

2.2.1 Fuentes Artificiales de radiación UV

La producción de luz está relacionada al fenómeno de luminiscencia de átomos o moléculas excitadas: las transiciones electrónicas de estados excitados hacia el estado fundamental podrían estar acompañadas de la emisión de radiaciones luminosas.

Las fuentes de luz se diferencian por el método de creación de estados excitados en la materia luminiscente:

En las *lámparas de arco*, un gas es activado por descarga eléctrica entre dos electrodos, los átomos del gas son excitados por colisión con los electrones libres;

En las *lámparas de incandescencia*, un filamento (Ej. tungsteno) es llevado a altas temperaturas por una corriente eléctrica; la energía de excitación está bajo forma de calor.

En las *lámparas y tubos fluorescentes*, la descarga eléctrica en gas da la energía necesaria para la excitación de un compuesto fluorescente depositada sobre las paredes del tubo;

Los *láser*s son fuentes luminosas especiales. Las fuentes de luz citadas anteriormente emiten en todas las direcciones una luz no coherente (emisión espontánea por átomos o moléculas excitadas), el efecto *LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)* permite producir un haz de luz coherente, colimado y de alta intensidad.

Las fuentes de luz ultravioleta y visible mayormente usadas en los experimentos de fotoquímica convencional son las de *arco de vapor de mercurio*.

En las lámparas de arco de vapor de mercurio, la descarga eléctrica entre los electrodos provoca la excitación de los electrones de los átomos de mercurio que, al retornar a su estado fundamental, emiten las radiaciones. Las intensidades relativas de las diferentes líneas de emisión dependen de la presión de mercurio de la lámpara. (Tabla 2.1.)

Tabla 2.1. Principales líneas de emisión del mercurio y rango espectral utilizable en función de la presión de mercurio de las lámparas de arco de vapor de mercurio

λ (nm)	Presión de mercurio (mmHg)	Tipo de lámpara
184.9	~10 ⁻³ - 10	presión baja
194.2		
253.7		
265.2		
280.4	~10 ⁻³	presión media
296.7		
302.1		
312.6		
313.1		
334.1	~8x10 ⁴	presión alta
365.0		
366.3		
404.6		
407.8		
435.8		
546.1		
577.0		
579.1		

Existen tres tipos principales de arcos de vapor de mercurio: presión baja, presión media y presión alta.

a) Lámpara de arco de mercurio de presión baja o resonancia

En estas lámparas, la presión de mercurio se sitúa entre 10⁻³ y 10 mmHg, opera casi a temperatura ambiente y emite esencialmente dos bandas de radiación en 253,7nm (más del 80%) y 184,9 nm. (Figura 2.1.) Estas líneas corresponden a las transiciones:

$$\text{Hg } 6(^3P_1) \rightarrow \text{Hg } 6(^1S_0) + h\nu \quad (1.10)$$

$$\text{Hg } 6(^1P_1) \rightarrow \text{Hg } 6(^1S_0) + h\nu' \quad (1.11)$$

respectivamente.

La línea en 184,9nm es intensa debido a que proviene de una transición permitida. Sin embargo, es rápidamente absorbida por el oxígeno, agua o la cubierta transparente (cuarzo ordinario) que cubre la lámpara.

En consecuencia **el arco de vapor de mercurio de baja presión proporciona una radiación prácticamente monocromática en 253,7 nm.**

Sólo con estas lámparas de baja presión es posible obtener las líneas de resonancia “puras” requeridas para iniciar las reacciones de fotosensitización del mercurio y casi siempre son útiles cuando se quiere hacer fotólisis directa en 253,7 nm en sistemas sin mercurio.

Estas son ampliamente usadas como lámparas germicidas para esterilizar agua y aire en sistemas comerciales de POA que dependen de la fotólisis del ozono, O_3 , para generar radicales hidroxilo, $\cdot OH$.

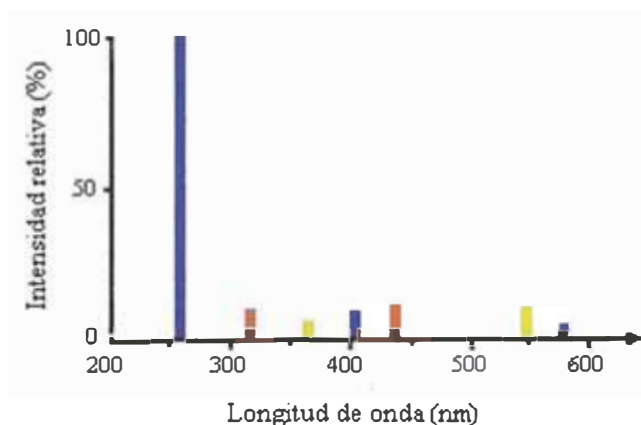


Figura 2.1. Distribución espectral relativa característica de la emisión de lámparas de mercurio a presión baja: lámpara BBC, tipo UV-C13 (BBC AG, Brown, Boveri & Cie, CH-5400 Baden).

b) Lámpara de mercurio de presión media

Estas lámparas operan a 1 atm. o más de presión. A tales presiones se produce un fenómeno de auto-absorción en la línea de emisión de 253,7 nm. por los átomos de mercurio. El resultado final de éste efecto es que la emisión en 253,7 nm aparece bajo la forma de dos líneas separadas por una banda oscura, aparecen además, muchas líneas de alta intensidad (Figura 2.2.). Esto se debe al aumento de población de estados excitados diferentes al 3P_1 . Los átomos 3P_1 los cuales podrían normalmente irradiar en presiones mas bajas de la lámpara de resonancia son ahora en parte excitadas hacia estados más altos debido a las más frecuentes colisiones con electrones, iones y

moléculas e irradian de esos estados; en parte son des-excitados al estado metaestable 3P_0 . Como vemos en la *Figura 2.2.* la línea de mayor intensidad relativa es un doblete de 365,0 – 366,3 nm, presenta además líneas el 577,0-579,0 (amarilla), 546,1 (verde), 435,8 (azul), 404,5-407,8 (violeta), 334.1, 312.6-313.2, 302.2-296.7, 280.4, 265.2-265.5, 253.7 y un grupo de líneas en los 238 nm.

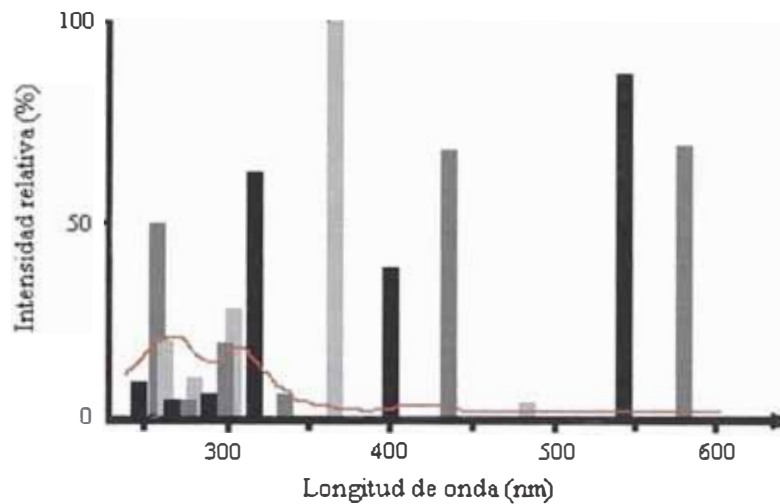


Figura 2.2. Distribución espectral relativa de lámparas de vapor de mercurio de presión media: lámpara Philips. Tipo HPK 125

c) Lámpara de vapor de mercurio de presión alta

Operando a su máxima potencia, la temperatura de la envoltura de cuarzo alcanza temperaturas entre los 600 a 800°C. Cuando está actuando en su máximo rendimiento, aproximadamente el 20% de la potencia eléctrica suministrada a la lámpara es emitida como radiación ultravioleta, el resto está distribuida al otro lado del espectro, desde el visible al infrarrojo. Las líneas más intensas en el espectro de emisión de este tipo de lámparas son las de 436.0 nm y 546.0 nm, (*Figura 2.3.*) su espectro es casi continuo debido a la cantidad de estados excitados que existen debido a la mayor cantidad de mercurio presente en la lámpara.

La vida útil de la lámpara de mercurio está especificada en horas de duración y es de aproximadamente 2 000 horas, luego de este período, el rendimiento total disminuye poco menos del 75% del valor inicial. Este decaimiento es debido al oscurecimiento de la envoltura de cuarzo, depósitos del electrodo metálico evaporado sobre la pared de la lámpara y la cristalización del cuerpo de la lámpara

de cuarzo. La disminución en el rendimiento es más rápido en la región de onda corta (bajo 270 nm) que en la región de onda larga (sobre 365nm).

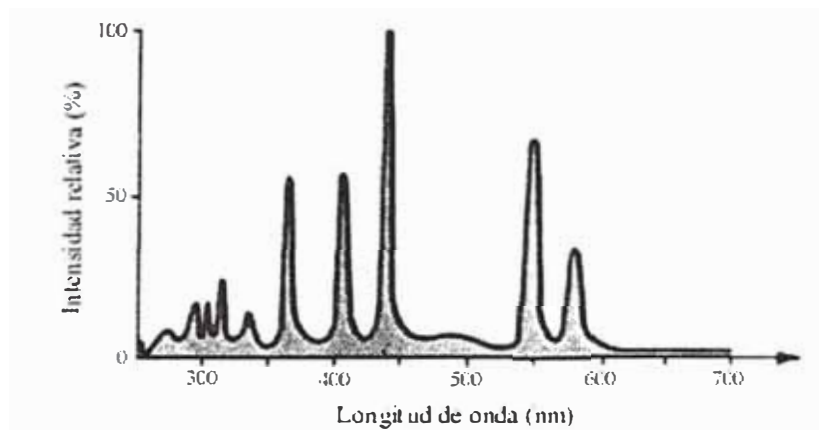


Figura 2.3. Distribución espectral relativa característica de la emisión de lámparas de vapor de mercurio a presión alta: lámpara Philips, tipo SP500 y SP 1000

2.2.2 Fuente Solar de Radiación UV

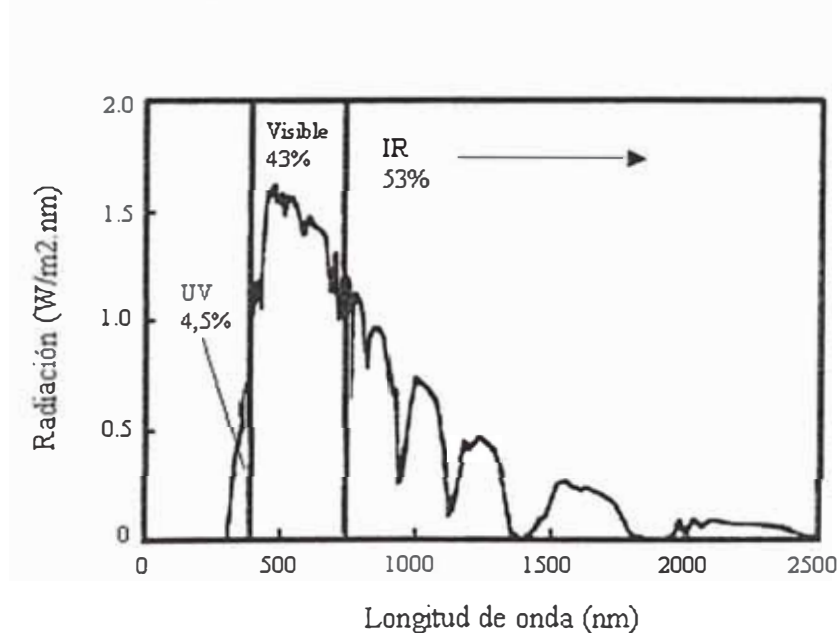


Figura 2.4. Distribución espectral de la irradiación solar calculada para el espectro solar global estándar AM 1.5G (De Hulstrom, R., Bird, R., y Riordan, C., *Solar Cells*, 15, 365, 1985)

La Figura 2.4. muestra la distribución espectral de la irradiación solar para el espectro solar estándar AM 1.5, el cual es característico de la radiación solar como la recibida en la superficie de la tierra. Sólo el 4.5% de la irradiación solar está en la región UV (<400nm) y nada bajo los 300nm. Dado que el H₂O₂ y O₃ no absorben

significativamente sobre los 300nm, la fuente de luz solar no puede ser usada eficientemente con éstos absorbentes, es decir que esta fuente de luz no puede utilizarse tan eficientemente en los POA. Sin embargo, la radiación solar es utilizada para procesos de disociación fotoquímica utilizando catalizadores como el TiO_2 .

2.3 Interacción Radiación-Molécula

Una molécula puede interactuar con la radiación electromagnética de diferentes formas.

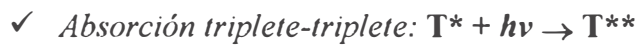
Desde el punto de vista cuántico, esta variación se debe a la gran diferencia de los tipos de transición que una molécula puede experimentar bajo la influencia de la radiación cuando el campo eléctrico de la radiación interactúa con el momento dipolar eléctrico de la molécula.

En general, cuando una molécula recibe algún tipo de radiación electromagnética (UV o visible para procesos fotoquímicos), esta pasa a un estado electrónicamente excitado el cual no puede persistir indefinidamente, debido a que representa un estado inestable con respecto al estado fundamental, ocurriendo por esta razón, la des-excitación del electrón mediante diferentes procesos^[16], entre ellos tenemos:

Absorción primaria: $S \rightarrow S^*$ seguido por relajación de vibración y rotación.

- **Procesos Físicos:**

- ✓ *Fluorescencia:* $S^* \rightarrow S + h\nu$
- ✓ *Emisión inducida por colisión:* $S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$
- ✓ *Emisión estimulada:* $S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$
- ✓ *Cruce entre sistemas (CES):* $S^* \rightarrow T^*$
- ✓ *Fosforescencia:* $T^* \rightarrow S + h\nu$
- ✓ *Conversión interna (CI):* $S^* \rightarrow S'$
- ✓ *Transferencia de energía electrónica singulete:* $S^* + S \rightarrow S + S^*$
- ✓ *Acumulación de energía:* $S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$
- ✓ *Transferencia de energía electrónica triplete:* $T^* + S \rightarrow S + T^*$



Los procesos fotofísicos de las transiciones electrónicas se resumen en la *Figura 2.5.* en un diagrama de Jablonski^[11, 17, 18]. A partir del estado fundamental, que generalmente es un singlete S_0 , se llega por absorción (A) a estados singletes más elevados S_1, S_2 , etc. El retorno a S_0 a partir de S_1 y en casos contados, a partir de estados singletes más altos, S_n , se puede realizar por emisión de radiación denominada **fluorescencia** o por des-excitación no radiante (IC). Los procesos de inversión de espín no radiantes (ISC) llevan a estados triplete T, que oponiéndose a la prohibición de espín, pueden volver a S_0 por emisión de radiación, llamada **fosforescencia** o mediante un nuevo cruce intersistemático.

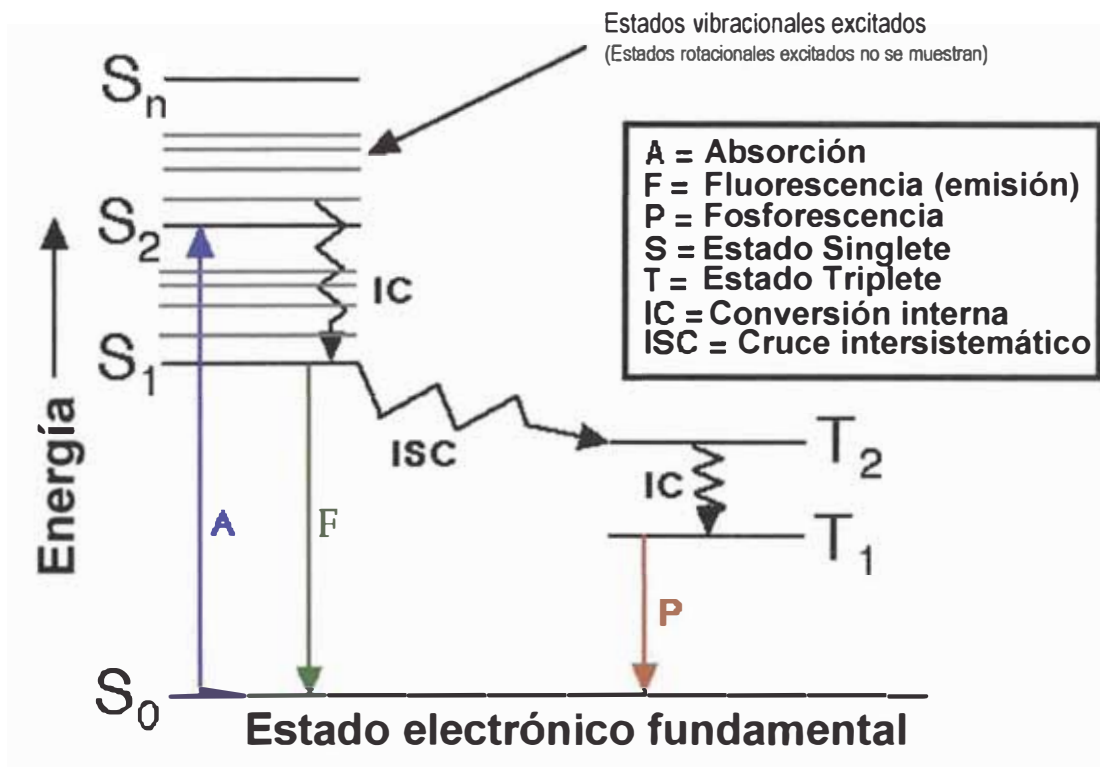


Figura 2.5.

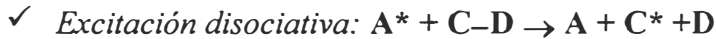
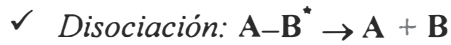
Diagrama de Jablonski

• **Ionización:**

- ✓ *Ionización Pennig: $A^* + B \rightarrow A + B$*
- ✓ *Ionización disociativa: $A^* + B-C \rightarrow A-B^+ + C + e^-$*
- ✓ *Ionización colisional: $A^* + B \rightarrow A^+ + B + e^-$ (o B^-)*



● **Procesos Químicos:**



2.4 Color de las especies químicas^[19]

En el fenómeno cromático se superponen componentes físico, fisiológicos y psíquicos, sin embargo, en lo que concierne a éste trabajo, podemos considerar al color como energía electromagnética comprendida dentro del espectro visible, es decir entre 400 y 700nm, que en términos energéticos corresponden a energías de fotón entre 1,77 y 3,10 eV y que, al incidir sobre la materia, puede ser absorbida parcialmente produciendo una alteración tanto en la luz incidente como en la estructura material del cuerpo sobre el que incide. Cuando la absorción del espectro visible es total, el objeto aparece de color negro; si rechaza todas las radiaciones es de color blanco; de color gris si las absorbe en igual proporción, y diversamente coloreado si absorbe de preferencia alguna de las radiaciones componentes; en el último caso, el color es complementario de las radiaciones absorbidas.

La percepción del color se produce como consecuencia de una serie de procesos físicos. En primer lugar puede llegar al ojo la luz de una longitud de onda particular: (1) por **emisión de luz** producida cuando electrones excitados regresan a orbitales de menor energía; (2) por **difracción de luz** causada por un prisma o un dispositivo semejante, que nos permite observar las radiaciones componentes en forma de arco iris; (3) por **interferencia de luz**, cuando ésta se refleja en las dos superficies de una película muy fina. La luz reflejada por la superficie más alejada se combina en desfase con la reflejada por la superficie más próxima, dando lugar a una interferencia destructiva y a la consiguiente cancelación de algunas longitudes de onda; a causa de ellos vemos un solo color neto, en lugar de blanco.

Existe un cuarto método de generación de color, quizás el más común de todos: **la absorción de luz de ciertas longitudes de onda**. La característica más importante de la absorción de energía electromagnética es su selectividad. El hecho de que una sustancia absorba determinadas radiaciones y otras no, sugiere que la absorción está condicionada por cierta disposición estructural de la misma. Hoy sabemos que la existencia de estructuras electrónicas que originan coloraciones particulares están asociadas a la conformación energética de los enlaces electrónicos.

2.4.1 Color en las especies orgánicas

En estado fundamental, una molécula orgánica contiene electrones de valencia en tres tipos de orbitales moleculares; **orbitales sigma (σ)**, **orbital pi (π)** y **orbitales ocupados pero no enlazados (η)**. Tanto los orbitales σ como los orbitales π surgen de la superposición o traslape de los orbitales atómicos o híbridos; por consiguiente cada uno de estos orbitales tiene asociado un orbital enlazante σ^* ó π^* . Un orbital con electrones η no tiene un orbital antienlazante asociado puesto que no se forma a partir de dos orbitales. Las transiciones electrónicas implican la promoción de un electrón desde uno de los tres estados fundamentales (σ , π ó η) a uno de los orbitales antienlazantes (σ^* ó π^*). Hay seis posibles transiciones, de las cuales la *Figura 2.6* muestra las cuatro más importantes, junto con sus energías relativas.

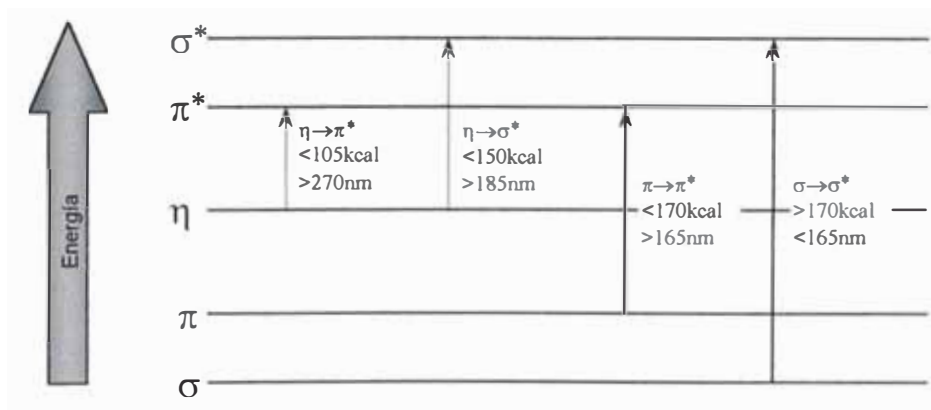


Figura 2.6. Orbitales Moleculares y Transiciones electrónicas. Requerimientos energéticos para las transiciones electrónicas importantes.

$\pi \rightarrow \pi^*$, en alquenos, alquinos y moléculas aromáticas.

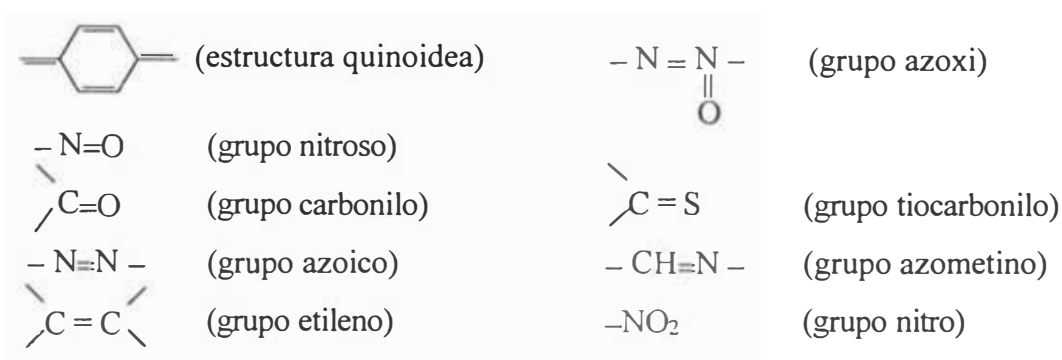
$\eta \rightarrow \pi^*$, en compuestos con grupos carbonilo, tiocarbonilo, nitro, azo e iminas

$\eta \rightarrow \sigma^*$, en aminas, alcoholes y haloalcanos.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, en alcanos.

En general, todas las moléculas orgánicas absorben radiación electromagnética en mayor o menor proporción, pero la mayoría lo hacen en las regiones infrarrojas y ultravioleta del espectro, por lo que aparecen incoloras; pero si una molécula orgánica posee electrones móviles o poco localizados (electrones π generalmente) tiene muchas posibilidades de que éstos sean excitados por fotones de baja energía proporcionada del espectro visible, con la consiguiente aparición del color, es decir el desplazamiento del máximo de absorción hacia una longitud de onda superior (efecto batocrómico). De aquí que el color en las moléculas orgánicas este asociado, frecuentemente, a la existencia de centros no saturados (dobles o triples enlaces, estructuras quinoideas, etc.) o a la posibilidad de resonancia entre dos o más configuraciones moleculares, es decir a agrupaciones de alta labilidad electrónica.

La primera teoría general que relaciona el color a una estructura molecular fue hecha por Witten en 1876, quien reconoció que todos los colorantes hasta entonces conocidos contenían anillos arilo presentando grupos insaturados capaces de experimentar transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $\eta \rightarrow \pi^*$, a los cuales denominó “ **cromóforos** ” (portador del color). La denominación prosperó y actualmente se considera cromóforo todo sistema orgánico con enlaces múltiples. Una relación de los principales grupos cromóforos en orden decreciente (de izquierda a derecha) de su facilidad de excitación (posibilidad de originar color) es la siguiente:



En general se necesita más de un grupo cromóforo para que aparezca el color, por ejemplo, la acetona, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, es incolora, el diacetilo, $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$, es amarillo y el tricetopentano $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CO-CH}_3$, es amarillo anaranjado. A medida que aumentan los cromóforos se desplaza el color.

La presencia de grupos cromóforos conjugados intensifica el color (efecto hiperocrómico), siendo este efecto mayor cuando la conjugación es “en cruz” (quinonas, fulvenos, etc.) que cuando es “lineal”.

La excitabilidad de los distintos grupos cromóforos varía mucho; la de los cinco primeros de la serie citada es tal que basta uno solo de ellos para colorear el anillo bencénico.

Por ejemplo, el azobenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$, es anaranjado y la tiobenzofenona,

$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-C-C}_6\text{H}_5 \end{array}$, es de color azul, pero el estilbenceno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=H-C}_6\text{H}_5$, ya es incoloro.

El mismo Witten observó que ciertos radicales de tipo salinógeno son capaces de reforzar la acción de un cromóforo, aunque de por sí no puedan comunicar color alguno a las moléculas incoloras; ya que ejercen por lo general un efecto batocrómico e hipsocrómico (desplazamiento hacia longitudes de onda menores) cuando se encuentran unidos directamente a un cromóforo. A estos radicales los llamó “auxóchromos” (exaltador del color). Los más importantes en orden decreciente de su efecto son los siguientes:

$-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$. También los átomos de los halógenos intensifican su color, decreciendo su efecto del yodo al cloro.

La magnitud de la eficacia de los auxóchromos se demuestra en los siguientes compuestos:

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ (amarillo)

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ (rojo amarillento)

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$ (rojo)

En un anillo bencénico que contenga un cromóforo, la posición en un grupo auxócrono en *orto* o en *para* tiene un efecto mucho más notable que en *meta*, posición que apenas ejerce influencia cromática.

El efecto de los auxócronos se atribuye a un aumento de las posibilidades de resonancia en las moléculas donde se verifica la sustitución. Por ejemplo, el catión trifenilmetilo $(C_6H_5)_3C^+$ es incoloro en medio ácido; las formas de resonancia de éste catión están asociadas al anillo bencénico, absorben en el UV cercano, por lo que es incoloro. Pero si en el mismo se introducen dos grupos $-N(CH_3)_2$, que es auxócrono, en posición *para*, se obtiene el verde de malaquita y con tres grupos de los citados se origina el violeta de cristal. Parece ser que por la introducción de estos grupos auxócronos se ha hecho posible la formación de nuevas estructuras de resonancia, aparte de las que ya tenía el catión trifenilmetilo.

2.4.2 Color y estructura de la molécula orgánica

La idea fundamental de la teoría de orbitales moleculares es que los electrones de valencia que participan en el enlace de los átomos para construir una molécula se extienden al conjunto de los átomos de la misma, por lo que reciben el nombre de electrones deslocalizados. En realidad un orbital molecular está formado por la superposición, de un orbital atómico con los átomos contiguos.

Con dos orbitales atómicos, mediante combinación lineal se obtienen dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. De los orbitales correspondientes a n átomos resultarían $n/2$ orbitales moleculares enlazantes y $n/2$ orbitales moleculares antienlazantes. La característica principal de estos orbitales moleculares en relación con el color, es que a medida que aumenta su número disminuye la diferencia de energía entre ellos, por lo que son posibles transiciones electrónicas por excitación de las frecuencias del espectro visible y en consecuencia, la aparición del color. En las moléculas orgánicas saturadas solo pueden haber transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ que requieren una gran energía, por lo que absorben en el ultravioleta lejano (*Figura 2.6.*).

Los electrones no enlazantes suelen encontrarse deslocalizados o móviles, por lo que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ requieren poca energía para su excitación bastando la

escasa energía de la región visible del espectro.

Las energías de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ adquieren valores intermedios a las dos citadas anteriormente y para ellos la absorción se produce en el visible o en el ultravioleta cercano.

Cuando un compuesto orgánico tiene varios dobles enlaces con un enlace sencillo entre ellos (molécula conjugada) se origina un desplazamiento batocrómico en el máximo de absorción de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$

Por otro lado, el *modelo del enlace de valencia* explica los fenómenos de *resonancia*, responsables en muchas ocasiones de la aparición del color ya que se aumentan las posibilidades de absorción de las longitudes de onda correspondientes al espectro visible debido fundamentalmente, a los electrones π de los dobles enlaces. En moléculas orgánicas con enlaces múltiples, los electrones π no están localizados cerca de los átomos de carbono, sino que son comunes a toda la molécula; se pueden mover u oscilar cerca de uno de los átomos a los que comunica una carga negativa, quedando cargado positivamente el átomo vecino y formándose así, un dipolo. Cuando estos desplazamientos de electrones se producen a lo largo de una cadena con enlaces conjugados resulta una polarización de la molécula adoptando dos o más formas iónicas.

A medida que aumenta la conjugación de la molécula y esta es mas larga, decrece la energía necesaria para una transición. Por otra parte, todos los átomos que por su polarización faciliten los desplazamientos de los electrones y conduzcan mas fácilmente a formas iónicas resonantes, facilitaran la absorción luminosa para la molécula y, por lo tanto, la aparición del color. El nitrógeno, el oxígeno y el azufre son los átomos que más frecuentemente facilitan la formación de especies en resonancia.

2.5 Colorantes^[20]

Un colorante o tinte puede ser definido como una sustancia coloreada capaz de ser aplicada en solución acuosa, no acuosa o dispersión acuosa a un sustrato, hasta que éste adquiriera una apariencia coloreada. Desde el punto de vista puramente químico, la fórmula

del mismo debe contener un grupo cromóforo y otro auxóchromo. La historia de los colorantes se remonta a tiempos prehistóricos. El *indigo* es el colorante más antiguo, fue utilizado por los egipcios para teñir las vestiduras de las momias. La *púrpura de Tiro*, obtenida de los caracoles del género *Murex* fue empleada por los romanos para teñir las togas de los emperadores. La *alizarina* conocida también como *rojo turco*, se obtiene de la raíz de la granza y fue empleada por los británicos en los siglos XVIII y XIX para teñir de rojo las casacas de los soldados.

Los colorantes pueden ser usados con seguridad, en la medida en que las exposiciones sean adecuadamente controladas. La mayoría de los colorantes tienen baja toxicidad por ingestión y son no-tóxicos por contacto con la piel. La intoxicación por inhalación, depende del colorante en particular.

La tintura de lana, nylon poliéster y otras fibras sintéticas pueden dejar una pequeña o ninguna cantidad de colorante residual en el baño de teñido. La tintura de algodón, sin embargo, puede dejar cantidades significativas de colorante en el agua debido a que el colorante es incapaz de diferenciar entre el agua y el algodón, por este motivo una gran cantidad de colorante puede reaccionar con el agua y permanecer en él.

Un colorante descargado a un efluente, en suficiente concentración, puede impartir color a este efluente, generalmente se espera que no dañe los organismos acuáticos, este puede ser eliminado del agua por métodos físicos y químicos antes de su descarga.

Los métodos físicos consisten en el uso de floculantes como aluminio o polímeros para precipitar los colorantes del agua de desecho y pasar luego por filtros de membranas.

Entre los métodos químicos están la oxidación o reducción que causan el rompimiento de la molécula del colorante eliminando el color. El color puede disiparse también por dilución o por blanqueo a consecuencia de la luz solar, la desventaja es que tarda varios días y en su transcurso puede provocar daños en el ecosistema acuático.

Debido a que los colorantes han sido desarrollados para tener una excelente estabilidad frente a la mayoría de condiciones (luz, sudor, etc.), son muy difíciles de disociar y no son

generalmente biodegradables en las plantas de tratamiento de aguas servidas, el color puede ser removido por la adsorción del colorante en la planta de tratamiento. Sin embargo en algunos colorantes, particularmente reactivos, la solución coloreada pasa a través de la planta al efluente final, a menos que se le dé un tratamiento especial.

2.5.1 Clasificación de colorantes y pigmentos^[21]

Los colorantes pueden ser clasificados por su clase química o por su clase de aplicación.

a) Por su clase química

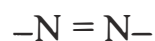
- Colorante Azoico
- Colorante Tiazólico
- Colorante Estilbénico y agente fluorescente brillante
- Colorante Antraquinónico
- Colorante Indigoide
- Pigmento Quinacridónico
- Colorante Quinofthalónico
- Colorante Aminocetónico y hidroxicetónico
- Colorante Ftalocianínico
- Colorante Cianínico
- Colorante Nitro y nitroso
- Colorante difenilmetano y triarilmetano
- Colorante Xanteno
- Colorante Acridínico
- Colorante azínico, oxacínico y tiazínico
- Colorante Indamínico, Indofenólico y lactónico

b) Por su Aplicación

- Colorante de Tina
- Colorantes al azufre
- Colorantes Reactivos
- Colorantes Directos
- Colorantes Dispersos
- Colorantes Básicos
- Colorantes Ácidos
- Colorantes Mordentados
- Colorantes para Cuero
- Colorantes para alimentos
- Colorantes Solventes
- Pigmentos
- Componentes Azoicos y composiciones
- Reveladores
- Bases para oxidación
- Colorante de teñido en rama
- Agente Fluorescente abrillantador
- Agentes Reductores

2.5.2 Azocolorante

Pertenece a la familia de colorantes en las que se incluyen todos los tipos que presentan el distintivo común de contener en su molécula uno o más grupos cromofóricos azo,



constituyendo numéricamente, la familia más importante de materias colorantes manufacturadas. Su solidez al lavado es excelente, su solidez al frote no muy buena.

El uso expandido de los azo colorantes en la industria textil ha mostrado que algunos de ellos y algunos de sus productos de reacción tales como las aminas aromáticas, podrían ser altamente cancerígenas.

Estudios de biodegradabilidad sobre residuos coloreados muestran que los azocolorantes son no-biodegradables bajo condiciones aeróbicas y tampoco son sensibles al tratamiento biológico de aguas residuales que provienen de la industria textil.

En 1994 la Ordenanza Alemana sobre el Consumo de Productos prohibió para Alemania ciertos colorantes AZO específicos y ciertos productos teñidos con ellos. Estos colorantes son aquellos que liberan alguna de las 22 aminas^[22] conocidas como cancerígenas. Estas aminas cancerígenas son:

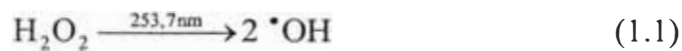
- 1) 4-Aminodifenil
- 2) Benzidina
- 3) 4-Cloro-*o*-toluidina
- 4) 2-Naftilamina
- 5) *o*-aminoazotolnol
- 6) 2-amino-4-nitrotoluol
- 7) *p*-Cloroanilina
- 8) 2, 4-Diaminoanisol
- 9) 4, 4'-Diaminodifenilmetano
- 10) 3, 3'-Diclorobenzidina
- 11) 3, 3'-Dimetoxibenzidina
- 12) 3, 3'-Dimetilbenzidina
- 13) 3,3'-Dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano
- 14) *p*-Kresidina
- 15) 4, 4' Metilen-bis (2-cloroanilina)
- 16) 4, 4' Oxidianilina
- 17) 4, 4' Tiodianilina
- 18) *o*- Toluidina
- 19) 2, 4-Toluendiamina
- 20) 2,4,5-Trimetilnilina
- 21) *o*-Anisidina
- 22) *p*-Aminoazobenceno

2.6 Disociación del H₂O₂ por radiación UV^[4, 23, 24]

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas la combinación de la radiación UV y el peróxido de hidrógeno se muestra prometedor cuando se desea obtener agua de alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno quienes a su vez inician una cadena de reacciones intermedias que llevan eventualmente, a la degradación de las moléculas del colorante original.

Aun cuando el radical hidroxilo es el agente oxidante más importante en los POA en solución acuosa, éste no puede ser guardado o almacenado debido a que es altamente reactivo. Esto implica que debe ser generado solamente cuando se necesite que reaccione con el contaminante orgánico.

El mecanismo mas comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O – O por la acción directa de la radiación UV (253,7nm) para formar 2 radicales hidroxilo:

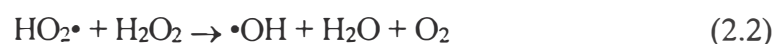


donde $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2, 253,7\text{nm}) = 18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $\phi(\text{H}_2\text{O}_2, 253,7\text{nm}) = 0,98$ ^[29].

Si los radicales $\cdot\text{OH}$ generados según la ecuación 1.1 se producen en altas concentraciones, tienden a recombinarse o a reaccionar de acuerdo al esquema de Haber y Willstätter^[24]:



$$k(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,5 \times 10^7 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$

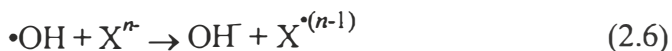


Una reacción común de los radicales libres en solución acuosa es la transferencia de un electrón de un anión a un radical libre neutro; tales reacciones proceden rápidamente debido al electrón extra en algunos aniones que no son retenidos fuertemente^[26]. Por ejemplo, los

radicales libres reaccionan frecuentemente en solución acuosa mediante la captura del “electrón” de un anión:



o de manera más general:



Hay que tener en cuenta además que la efectividad del radical hidroxilo, $\bullet\text{OH}$, como agente oxidante para sustancias orgánicas en agua es en gran parte disminuido si el agua contiene altas concentraciones del ion bicarbonato, ion carbonato, o el ion sulfato ya que se producirían reacciones alternas con estos iones, según las siguientes reacciones químicas:



2.7 Reacción de compuestos orgánicos con los radicales hidroxilo^[5,8,14,27]

Una vez formados, los radicales libres hidroxilo atacan agresivamente a todos los compuestos orgánicos iniciando así la oxidación por sucesivas etapas de reacción que no se conocen con exactitud, sólo se sabe que depende de la naturaleza de las especies orgánicas.

Aunque no se conoce muy bien el mecanismo de reacción de ataque del radical hidroxilo al compuesto orgánico, se sabe que el ataque inicial puede ser de dos tipos de igual modo como ocurre en el aire:

1. El radical hidroxilo puede asociarse a un átomo de hidrógeno hasta producir CO_2 y H_2O ; esto sucede con alcanos o alcoholes. En la *Figura 2.7*. se indican las posibles vías de reacción en la degradación de un compuesto orgánico de la forma RH_2 :
2. Por adición del radical hidroxilo a un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en un aromático o alguna otra molécula insaturada. En solución acuosa, existe la alternativa de oxidación de la molécula vía captura del electrón por el radical hidroxilo.

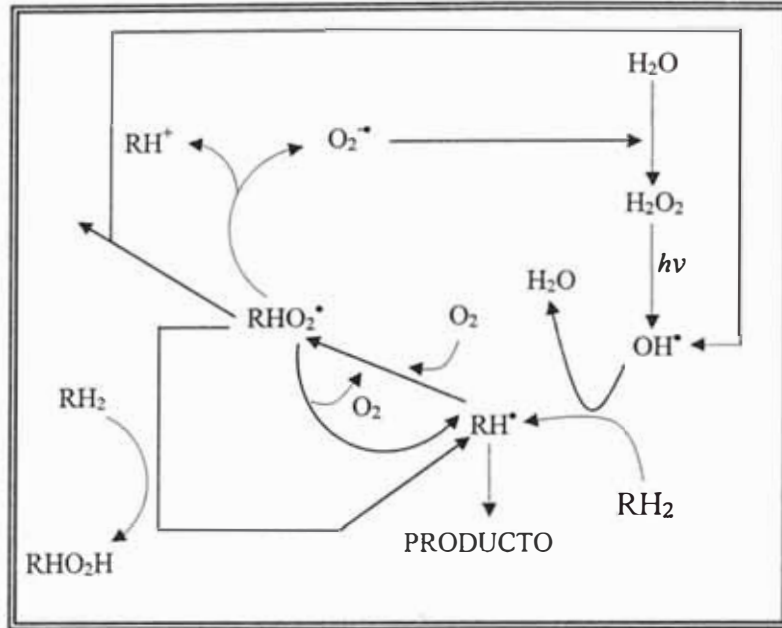
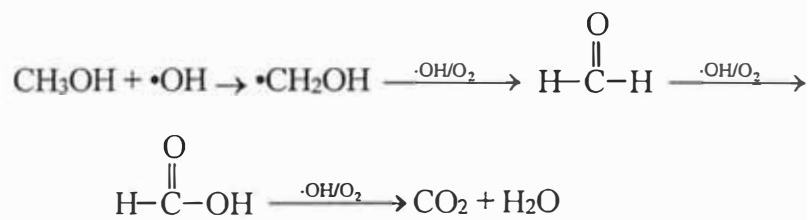


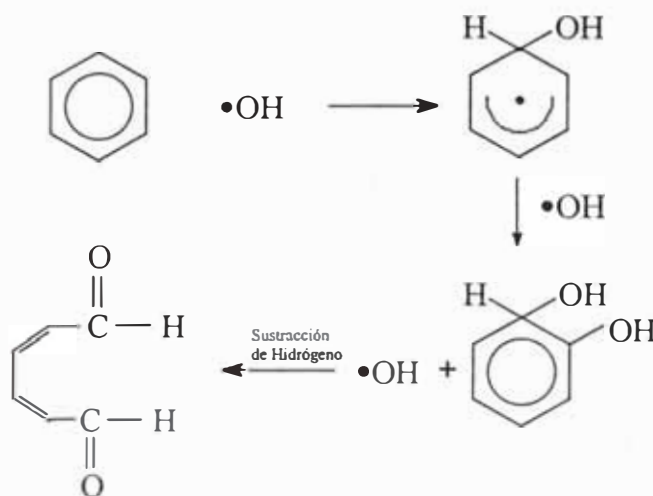
Figura 2.7. Mecanismo de oxidación en agua de un compuesto orgánico mediante el sistema de radiación UV/ H₂O₂

Para visualizar mejor estos mecanismos se presentan los siguientes ejemplos:

- *Sustracción de hidrógeno*



- *Adición de hidrógeno*



CAPÍTULO III

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1 Construcción del Reactor Fotoquímico

En la *Figura 3.1*. se muestra un diagrama del reactor construido.

El sistema completo para llevar a cabo la reacción fotoquímica consiste de:

1. Fuente de luz Ultravioleta y suministro de potencia.
2. Recipiente de reacción y sistema de soporte de la lámpara UV.
3. Sistema de agitación y reflujo.

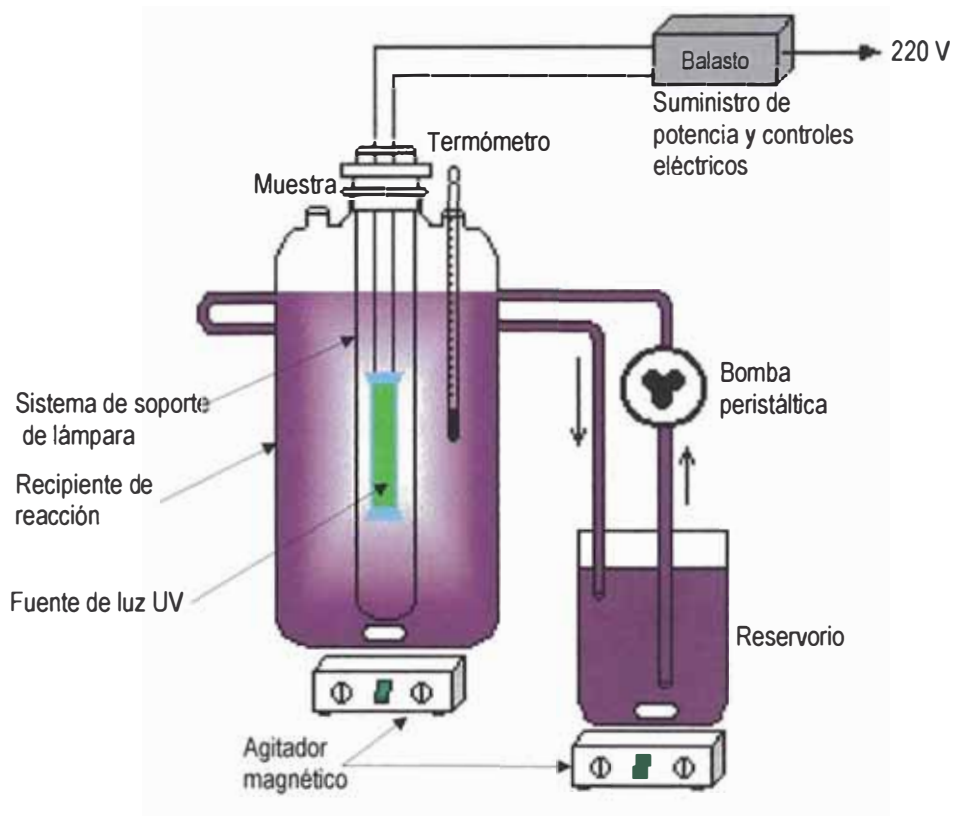


Figura 3.1. Reactor Fotoquímico

3.1.1. Fuente de luz Ultravioleta y suministro de potencia

La fuente de luz Ultravioleta (Apéndice III) usada en este sistema, es una lámpara lineal de vapor de mercurio de 125W de presión media*, de marca General Electric. La lámpara es un tubo transparente de cuarzo fundido con electrodos de tungsteno (*Figura. 3.2.*) que distan entre sí 55mm, está rellena de una cantidad medida y precisa de mercurio y un gas inerte el cual facilita su encendido.

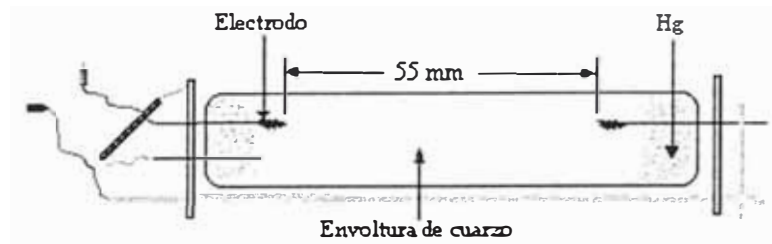


Figura. 3.2. Lámpara de vapor de mercurio de presión media. General Electric de 125W.

Para el encendido de la lámpara es necesario una fuente de poder llamada Balasto. Esta fuente de poder^[9] (balasto) usada con una lámpara de vapor mercurio debe ser capaz de dar un potencial inicial suficientemente alto para encender la lámpara y establecer un arco. Después del encendido, el voltaje de la lámpara regresa a su nivel de operación. También es necesario un dispositivo limitador de corriente para prevenir la corriente excesiva a través de la lámpara durante su período de encendido. Para mantener constante el voltaje así como para ampliar el tiempo de vida de la lámpara, el sistema es regulado por un estabilizador de corriente.

El balasto-estabilizador consiste de un transformador tipo “air-gap” y una combinación de componentes de reactancia inductiva y capacitiva. Se requiere un balasto estabilizador para cada lámpara con diferente potencia.

El balasto está encerrado en una caja de metal, que contiene un transformador.

Cuando se enciende la lámpara, el mercurio es vaporizado. La presión de vapor se incrementa hasta que consigue completar plenamente su presión de operación, cuyo valor depende de si se trata de una lámpara de presión baja, media o alta. Este período de calentamiento es diferente para cada tipo de lámpara, tiempo en el cual la intensidad de la lámpara se estabiliza.

* Según fabricante.

Cierta parte de la potencia eléctrica de la lámpara es emitida como radiación UV, el resto es distribuida como radiación visible e infrarroja.

Dentro de lo que es radiación UV, lo que nos interesa es saber sobre la radiación a 253,7nm ya que a esta longitud de onda se da inicio todo el proceso para la decoloración y degradación del colorante en estudio. Para este fin se realizaron 3 métodos de caracterización de la lámpara, que se describirán a continuación.

Caracterización de la Lámpara

1. Tiempo de Estabilización de la Intensidad de la Lámpara

Este parámetro fue medido con un fotodiodo el cual da la respuesta en voltaje.

2. Espectroscopía de emisión atómica^[28]

El espectro de emisión se originan cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos métodos, tales como el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, el tratamiento térmico en un arco o llama, la absorción de la radiación electromagnética o por la exposición a chispas de corriente alterna de potencial elevado.

Las partículas elementales radiantes (átomos o iones atómicos) que están muy separadas entre sí, como en el estado gaseoso, se comportan como cuerpos independientes y, a menudo, producen radiación que contiene solo unas pocas de longitudes de onda específicas. Por lo tanto el espectro resultante es *discontinuo* y se denomina un *espectro de líneas* las cuales son bien definidas que provienen de las transiciones de los electrones más externos. En el caso de los metales, las energías de esas transiciones son tales que producen radiación ultravioleta, visible y la infrarroja cercana. Por otro lado, un *espectro continuo* es aquel en el que todas las longitudes de onda están presentes dentro de un intervalo apreciable, o en el que las longitudes de onda están tan próximas entre sí que la resolución no es factible.

Este método de espectroscopía atómica fue utilizado para comprobar que efectivamente la lámpara de vapor mercurio utilizada emitía radiación de 253,7 nm y para determinar la intensidad relativa de esta radiación con respecto de las demás.

Por medio de espectro obtenido se pudo además determinar si se trataba de una lámpara de presión alta, media o baja (*Figura 2.1., 2.2. y 2.3.*)

Instrumentación

La espectroscopía de emisión no necesita una fuente externa de radiación; la propia fuente es el emisor. El recipiente de la muestra es un arco, chispa o llama, que a la vez contiene a la muestra y le hace emitir una radiación característica.

Los componentes de los instrumentos difieren en los detalles, dependiendo de la región de longitudes de onda en la que se vayan a utilizar. La *Figura. 3.3.* ilustra los componentes en general del instrumento para la espectroscopía de emisión.

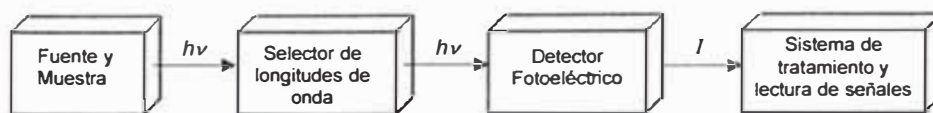


Figura 3.3. Componentes de instrumentos para Espectroscopía de Emisión

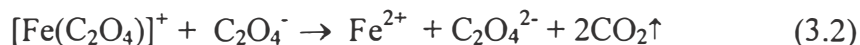
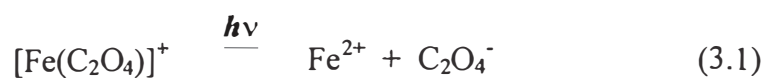
3. Actinometría

En actinometría química^[11,14,29], un proceso químico que posee una eficiencia cuántica exacta y conocida internacionalmente es usada para cuantificar la cantidad de energía de radiación incidente. La dosis de radiación recibida por el actinómetro es convertida fácilmente en una cantidad cuantificable de producto químico. Las ventajas de la actinometría química incluyen reproducibilidad, insensitividad a las fluctuaciones durante la exposición y amplia aplicación para una gran variedad de geometrías de irradiación.

Existen diferentes actinómetros, entre ellas tenemos: (a) Ferrioxalato de potasio, (b) Uranil Oxalato, (c) Benzofenona-Bencidrol, (d) 2-Hexanona, (e) cetona-Pentadieno, (f) Azobenceno, (g) Azoxibenceno, (h) otros.

La dosis de radiación de la lámpara usada en este trabajo fue determinada usando actinometría química en fase acuosa con el ferrioxalato de potasio como actinómetro desarrollado por *Parker y Hatchard*^[30]. Una solución de ferrioxalato de potasio, $K_3Fe(C_2O_4)_3$ (alternativamente puede prepararse esta solución a partir de otras), es preparada en solución de ácido sulfúrico diluido. En solución ácida, los

iones $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ forman iones $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ y $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$. Al irradiar esta solución con luz en el rango de longitud de onda de 250-500 nm da como resultado la descomposición del complejo mono-oxalato, y una serie de reacciones químicas:



Luego, la cantidad de Fe^{2+} producido es analizada por vía espectrofotométrica usando *o*-fenantrolina como agente acomplejante y una serie de reactivos adicionales con la finalidad de estabilizar el complejo y eliminar interferencias.

La absorbancia de la solución es medida en 510nm y la concentración de Fe^{2+} determinada a partir de una curva de calibración de la absorbancia de muestras preparadas de cantidades conocidas de Fe^{2+} .

3.1.2 Recipiente de reacción y sistema de soporte de la lámpara UV

Para una máxima eficiencia en la utilización de la energía, la lámpara debe bajarse hasta que la longitud del arco (distancia entre electrodos) esté completamente sumergida en la solución. Debido a que la temperatura de la envoltura de la lámpara es muy alta y a las conexiones eléctricas, ésta no puede operar en contacto con la solución, por esta razón, la lámpara necesita un sistema de soporte (*Figura 3.4.a*) que consta de un tubo de cuarzo sellado por abajo dentro del cual es colocada la lámpara con sus respectivas conexiones.

Se diseñó un recipiente cilíndrico, de vidrio de 1,4 litros de volumen eficiente, contiene al tubo de cuarzo que soporta la lámpara, cuyas dimensiones son indicadas en la *Figura 3.4.b*. En la parte superior del recipiente de reacción se acondicionaron 2 entradas desde donde se puede registrar el pH, temperatura y sacar las muestras durante la irradiación.

El recipiente de reacción es cubierto completamente con papel aluminio con la finalidad de protección del pequeño porcentaje de radiación UV que pueda salir del reactor.

Todas las tapas son de teflón, material apropiado por sus propiedades mecánicas y estabilidad química.

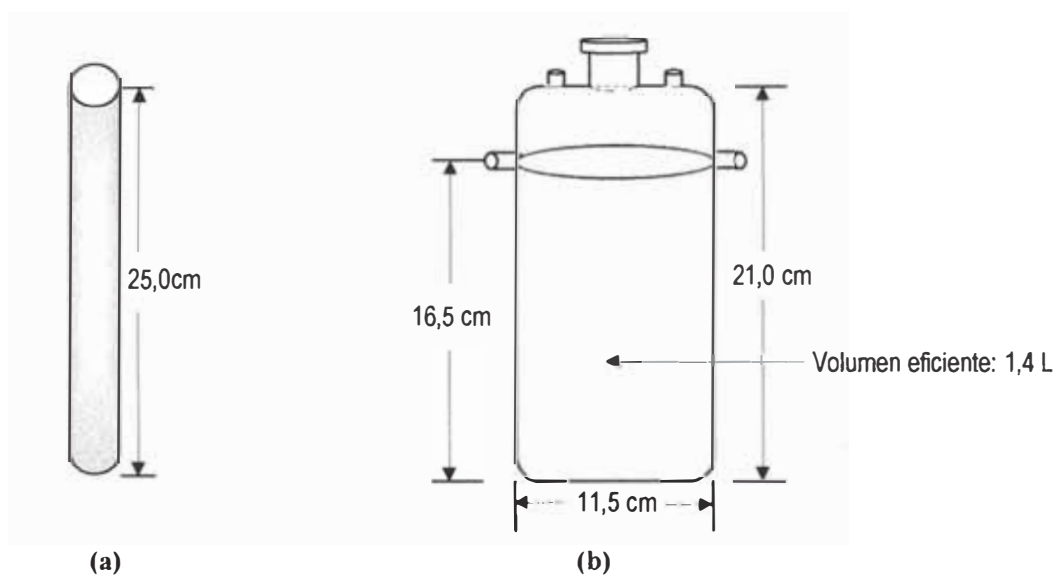


Figura. 3.4. (a) Sistema de soporte de la lámpara de cuarzo y (b) Recipiente de Reacción de vidrio Pyrex

3.1.3. Sistema de agitación y reflujo

Una bomba peristáltica Master Flex Pump Controller Modelo 7518-00 Cole Parmer de velocidad variable proporciona un flujo continuo de 0,52 L/min de solución coloreada que la lleva del recipiente de reacción al reservorio y viceversa.

Entre el reservorio y el recipiente de reacción con un volumen total de 2,5 litros.

Además se instalaron tanto bajo el recipiente de reacción como en el reservorio, agitadores magnéticos para mantener homogénea la solución durante todo el tiempo de tratamiento.

3.2 Espectrofotometría de Absorción UV-Visible^[18, 28, 31]

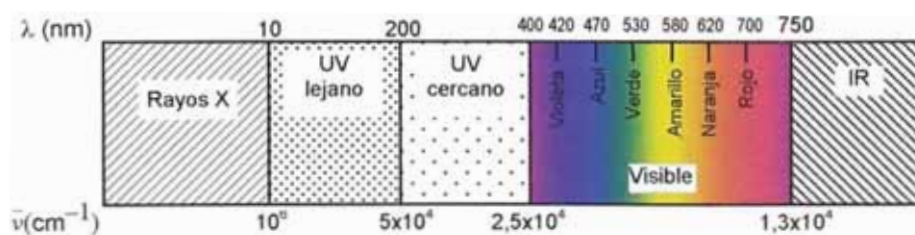


Figura. 3.5. Región UV/Visible del Espectro Electromagnético.

Si se hace incidir un haz de radiación electromagnética a una sustancia (gas, líquido o sólido), ésta puede ser absorbida, transmitida, reflejada o refractada por la sustancia. Para que haya absorción es necesario que la energía de la radiación incidente sea igual a la necesaria para producir una transición electrónica en los átomos o moléculas de la sustancia absorbente. En consecuencia en un haz policromático, sólo parte de las radiaciones son absorbidas; el resto es transmitido (o reflejado).

La absorción en estas regiones del espectro involucra transformaciones en los electrones externos o de valencia de las moléculas, pasando del estado fundamental a estados excitados.

La región visible del espectro se extiende entre 400 y 750nm y la ultravioleta entre 10 y 380nm (*Figura. 3.5.*), aunque rara vez se utiliza en espectroscopía el UV lejano que se encuentra antes de los 200nm.

La mayor energía que posee la radiación UV hace posible la excitación de moléculas orgánicas, originándose transiciones entre los diversos orbitales σ , π , o η y pueden revelar la presencia de estructuras lábiles como son las que poseen dobles enlaces, o enlaces conjugados y ciertos grupos funcionales presentes en la molécula mediante el uso de tablas; sin embargo la posición de las bandas está influenciada por diversos factores mencionados en la sección 2.4.1.

En general, la espectroscopía de absorción se basa en el paso de una radiación monocromática de intensidad I_o , que incide sobre un medio homogéneo isótropo de espesor d . A causa de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes de la solución analizada, la intensidad I_o del haz incidente se atenúa a I .

La relación I/I_o se denomina *Transmitancia*, T .

Al logaritmo decimal del inverso de T , se le denomina *Absorbancia*, A

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_o}{I} \quad (3.3)$$

Las leyes fundamentales de la absorciometría fueron establecidas por Bouger (1728), Lambert (1760) y Beer (1852), conocidas actualmente como ley de Beer (la cual tiene algunas condiciones para su cumplimiento). Esta ley establece que la absorbancia presentada por una sustancia es función directa de su espesor (espesor de la celda, b) y de su concentración (c)

$$A = abc \quad (3.4)$$

donde a es una constante de proporcionalidad característica del sistema absorbente si se expresa en gramos/litro y b en centímetros, ϵ si se expresa en mol/litro y b en centímetros.

$$A = \epsilon bc \quad (3.5)$$

Si se determina la absorción para todas las longitudes de onda (λ) se obtiene una curva de absorción y con ella el espectro UV/Vis. Debido a la anchura (en términos energéticos) del nivel electrónico, se trata de un espectro de bandas.

Esta técnica de espectroscopía de absorción UV-Vis, es utilizada, en éste trabajo de dos formas. La primera es en el aspecto cuantitativo, mediante las curvas de calibración para la determinación de la concentración de ciertas sustancias como el Fe^{2+} en la actinometría y la del H_2O_2 en la fotólisis de la solución coloreada; y la segunda es para observar el decaimiento de la intensidad del color durante la fotólisis de la solución coloreada bajo las diferentes formas descritas más adelante y a partir de las medidas de absorbancia hacer el estudio de la rapidez de la decoloración bajo ciertas condiciones dadas.

Instrumentación

En general los aparatos destinados a la medición de la radiación absorbida por una sustancia reciben distintos nombres (espectrómetro, fotómetro y espectrofotómetro) y pueden clasificarse de diferente forma atendiendo al selector de longitud de onda, a la utilización de un solo haz luminoso o de dos y al sistema de detección final.

En la *Figura 3.6.* se representa un esquema general de un espectrómetro de haz simple.

Se debe disponer de una fuente de radiación, con requisitos propios para cada región espectral. Para la región visible se utilizan lámparas con filamento de tungsteno; para la UV, la lámpara de hidrógeno o de deuterio.

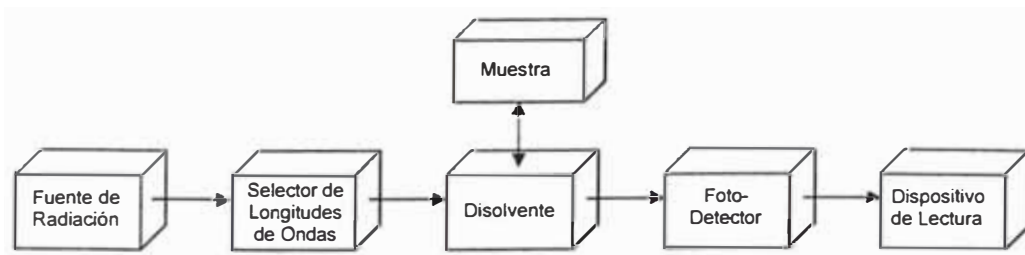


Figura 3.6. Esquema de espectrofotómetro para medir la absorción de la radiación

Todos los espectrofotómetros poseen alguna forma de discriminar entre las frecuencias de radiación mediante el uso de filtros, prismas o redes de difracción. La muestra absorbe una porción de la radiación incidente; el resto de ella es transmitida hasta un detector (células fotovoltaicas, fototubo, fotomultiplicador, arreglo de diodos, etc.), en donde se transforma en una señal eléctrica y se visualiza generalmente después de ser amplificada, en un medidor, un registrador de papel o algún otro tipo de dispositivo de lectura (PC).

3.2.1 Determinación de concentración óptima de H₂O₂

La determinación de la concentración óptima de H₂O₂ se refiere a aquella cantidad en la cual la solución coloreada es decolorada completamente y a la vez degradada (mineralizada) en el menor tiempo, manteniendo constantes parámetros tales como el flujo, agitación, concentración del colorante, potencia e intensidad de la lámpara UV y volumen de muestra.

Esta determinación fue netamente experimental, para ello se realizó la degradación de la solución coloreada con diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno al ~30% (5,2M), todas las veces bajo las mismas condiciones, y se hizo un seguimiento de la decoloración a través de un espectrofotómetro UV-Visible.

3.2.2 Fotólisis

3.2.2.1 Degradación del azocolorante con fotólisis directa

Este análisis consiste en irradiar con luz UV, 2,5L de solución de 40mg de colorante en agua durante 60 min., e ir tomando una pequeña cantidad de muestra (3mL) en diferentes intervalos de tiempo y tomarle su espectro de absorción en el

rango UV-Visible con la finalidad de estudiar la acción que ejerce la luz UV sobre la solución coloreada.

3.2.2.2 Reacción en la oscuridad

Este análisis consiste en estudiar el efecto que ejerce, solamente el peróxido de hidrógeno a la concentración óptima ya determinada, sobre la solución coloreada.

Esto se obtiene al preparar la solución coloreada (40mg de colorante en 2,5L de agua dest.), añadirle la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno e ir tomando una pequeña cantidad de muestra (3mL) en diferentes intervalos de tiempo y tomarle el espectro de absorción en el rango UV-Visible. Dado que se desea estudiar solamente el efecto del peróxido de hidrógeno, la solución recién preparada tiene que estar en completa oscuridad; siempre bajo las mismas condiciones y manteniendo los parámetros de trabajo constantes.

3.2.2.3 Fotólisis con H₂O₂

En este análisis se estudia el efecto, en conjunto, que ejerce la luz UV y el peróxido de hidrógeno sobre la solución coloreada (40mg de colorante en 2,5L de agua dest.).

La concentración de peróxido de hidrógeno con la que se estudia este efecto, es aquella cantidad óptima determinada en 3.2.1.1.

3.3 Carbono Orgánico Total (COT)^[32,33]

El carbono orgánico de las aguas limpias y residuales corresponde a diversos compuestos orgánicos en varios estados de oxidación. Algunos de tales compuestos del carbono pueden ser sometidos a una oxidación posterior por procesos químicos y biológicos.

Para determinar la cantidad de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben romperse en unidades de carbono simples y ser convertidas en una forma molecular sencilla que pueda medirse en forma cuantitativa. Los métodos de COT utilizan calor y oxígeno, irradiación UV, oxidantes químicos o combinación de oxidantes para convertir el carbono orgánico en dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ puede medirse directamente en un analizador

infrarrojo no dispersivo, puede ser reducido a metano y medido con un detector de ionización de llama, o puede ser titulado químicamente.

Los métodos e instrumentos utilizados para medir COT analizan fracciones de carbono total (CT) mediante dos o más determinaciones. Estas fracciones de carbono total se definen como carbono inorgánico CI (carbonato, bicarbonato y CO₂ disuelto); carbono orgánico total COT (todos los átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en moléculas orgánicas); carbono orgánico disuelto COD (fracción de COT que atraviesa un filtro de 0,45 μm); carbono orgánico purgable COP (también conocido como carbono orgánico volátil y es la fracción de COT extraído de una solución acuosa por eliminación de gases bajo condiciones específicas); y carbono orgánico no purgable CONP (fracción de COT no extraído por eliminación de gases).

En la mayoría de muestras, la fracción de CI es muchas veces superior a la fracción de COT y pueden ser eliminadas acidificando las muestras a pH 2 o inferior para convertir las especies de CI en CO₂. Subsiguientemente, la purga de la muestra con un gas purificado elimina el CO₂ por volatilización. La purga de la muestra elimina también el COP, de forma que la determinación de carbono orgánico hecha después de eliminar las interferencias del CI es en realidad una determinación del CONP; debe determinarse el COP para medir el COT verdadero. En aguas superficiales y subterráneas la contribución del COP al COT es despreciable y en la práctica, la determinación del CONP es sustituida por la del COT.

Esta técnica experimental nos permite entonces determinar el grado de mineralización de la materia orgánica tratada o sea que tanto carbono orgánico de la muestra original (azocolorante) es degradada y convertida a CO₂.

Instrumentación

El gas conductor (oxígeno ultrapuro) fluye a 150mL/min a través del tubo de combustión relleno con catalizador (Pt) y calentado a 680° C. Cuando la muestra líquida o sólida entra en el tubo, todo el carbono orgánico presente en la muestra es oxidado a dióxido de carbono. El gas conteniendo los productos de la combustión (CO₂ y H₂O) fluye a través del recipiente de reacción, del deshumidificador, del

removedor de halógenos, y finalmente llega a la celda del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) que mide el contenido de CO₂ (Ver *Figura 3.7.*).

La señal (analógica) de salida del NDIR se presenta en forma de picos. Las áreas de los picos (proporcionales a las concentraciones de carbono) son medidas y procesadas por la unidad de procesamiento de datos. Se utilizan soluciones patrón de concentración conocida de carbono para la calibración.

El carbono total es la suma de COT (carbono orgánico total) más IC (carbono inorgánico).

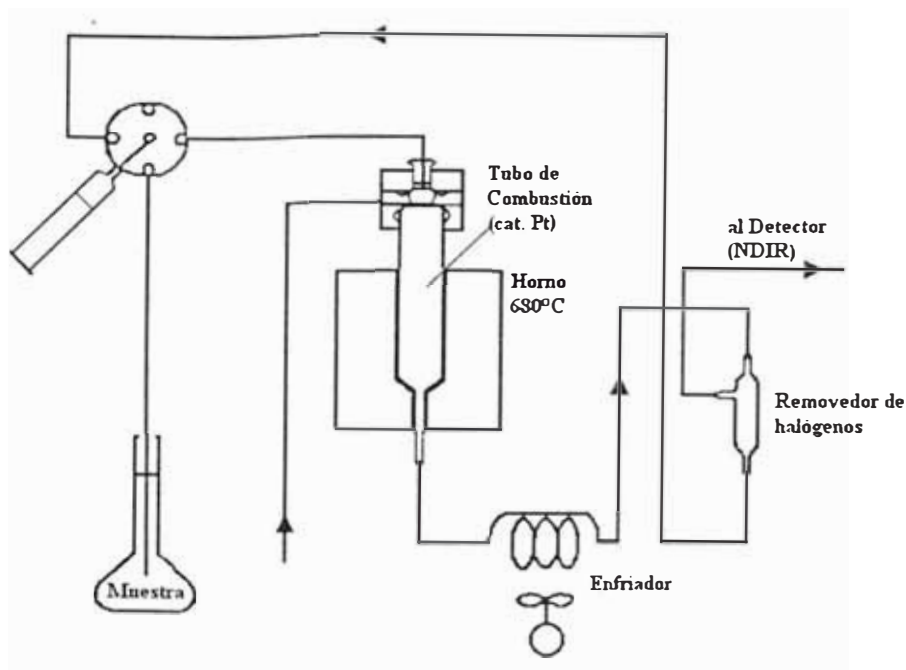


Figura 3.7. Esquema del equipo para la determinación de Carbono Orgánico Total, TOC 5000 A-SHIMADZU

.1 Preparación de la curva estándar

La curva estándar para el análisis de COT se prepara a partir de una solución patrón de ftalato ácido de potasio (KHP) de 1000 ppm de Carbono Orgánico.

Se prepararon soluciones de 5, 15 y 25ppm de Carbono Orgánico las cuales fueron previamente acidificadas con ácido clorhídrico, HCl 1N (unas cuantas gotas) con la finalidad de eliminar el CO₂ del ambiente que se disuelve en la solución a analizar.

Una vez preparadas las soluciones se colocan una a una las soluciones en el equipo para hacer las lecturas correspondientes. Previamente se hace pasar un blanco de reactivos que consiste de agua destilada (la misma que se utilizó para preparar los estándares) acidificada con HCl 1N.

.2 Determinación del CONP en las muestras

La solución coloreada (40mg de colorante en 2,5L de agua dest.) con la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno en 3.2.1, es irradiada con luz UV proveniente de la lámpara caracterizada en 3.1.1. durante 60 minutos. Cada 5 minutos se toma una pequeña muestra (~5 mL) que es acidificada con unas 3 gotas de HCl 1N e inyectada en el recipiente de reacción del equipo para medición de COT, haciéndose las lecturas correspondientes.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Caracterización de la lámpara

Tiempo de Estabilización de la Intensidad de la Lámpara

Como se explicó en el fundamento teórico, la descarga en el gas del tubo, toma un tiempo antes de estabilizarse. En la *Figura 4.1.* observamos que bastan aproximadamente tres minutos para que la intensidad de la lámpara sea constante (línea roja). El voltaje suministrado por el balasto se mantiene constante (línea negra).

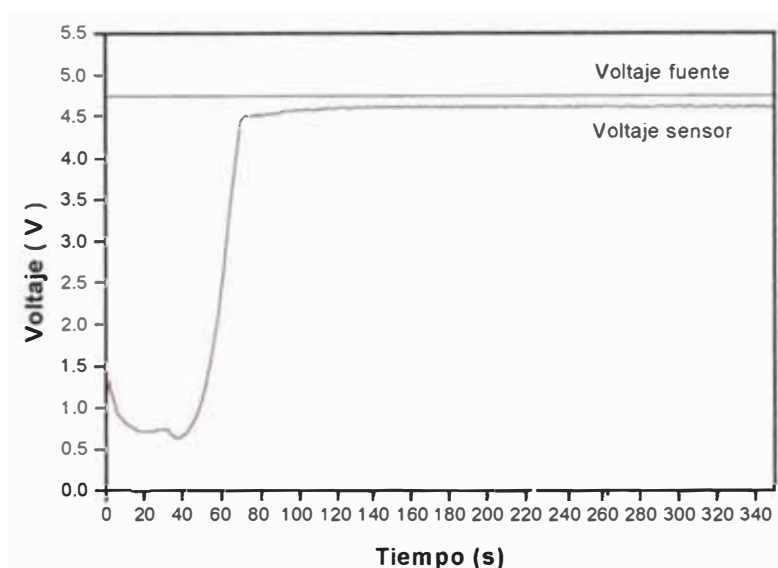


Figura 4.1. Tiempo de estabilización de la Lámpara de Vapor de Mercurio 125W General Electric

Espectroscopía de Emisión

El espectro de emisión de la lámpara se midió en el rango de 200 a 370nm. Se utilizó un monocromador programable **Jobin-Yvon IP38** con las siguientes especificaciones:

Fuente : Lámpara de vapor de mercurio (a caracterizar)

Distancia focal: 1m

Monocromador: Red Holográfica de 3600 líneas/min

Detector : Fototubo multiplicador 1P28.

Registrador gráfico.

El espectro obtenido de la lámpara de trabajo se observa en la *Figura 4.2.*

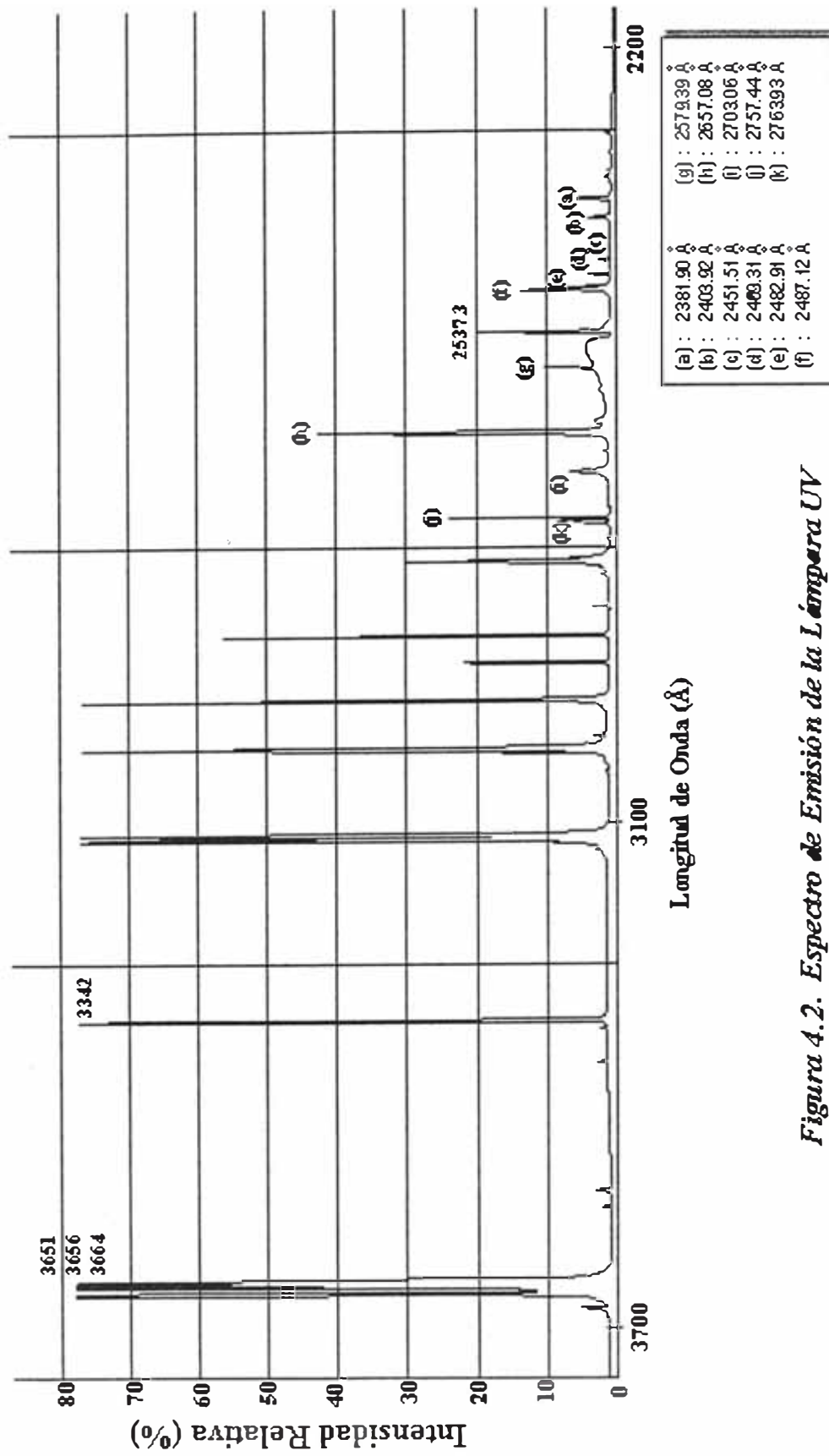
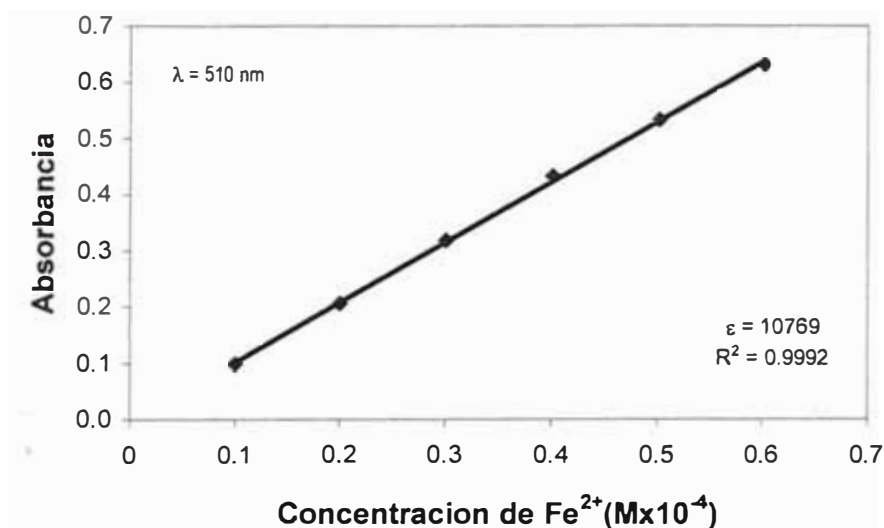


Figura 4.2. Espectro de Emisión de la Lámpara UV

2. Actinometría

La curva de calibración obtenida midiendo la absorbancia de muestras preparadas con cantidades conocidas de Fe^{2+} se muestra en la *Figura 4.3*.



*Figura 4.3. Curva de Calibración para la determinación de Fe^{2+} con *o*-fenantrolina ($\lambda=510\text{nm}$).*

La solución estandarizada de ferrioxalato de potasio se irradió con la misma lámpara de trabajo, durante diferentes intervalos de tiempo. Luego, las muestras tomadas se trataron con *o*-fenantrolina para formar el complejo. Los resultados obtenidos son los que se dan a continuación:

Tiempo (s)	V muestra (mL)	V fiola (mL)	A (510 nm)
0	2	50	0,004
40	2	50	0,555
70	2	50	0,968

A partir de estos datos se calcula la intensidad de radiación de la lámpara a 254nm mediante la siguiente expresión:

$$I(\text{einsteins/min}) = \frac{A \times V_2 \times V_3}{\epsilon \times d \times \phi_\lambda \times t \times V_1} \quad (4.1)$$

donde:

A: Absorbancia (en 510nm) de la solución actinométrica irradiada corregida por el blanco (para $t=0$).

d: paso de luz (en cm) de la celda de absorción usada en la medida de A

ϵ : coeficiente de extinción del complejo Fe^{2+} -fenantrolina en 510nm (10769 $\text{L/mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ϕ_{λ} : Eficiencia cuántica de la producción del Fe^{2+} a la longitud de onda usada.

V_1 : Volumen (en mL) de muestra tomada de la solución actinométrica irradiada

V_2 : Volumen (en L) de la solución actinométrica irradiada

V_3 : Volumen (en mL) de la fiola usada para la dilución de la alícuota irradiada

t: Tiempo de irradiación (en minutos).

Debido a que la reacción de iniciación del proceso se produce por la radiación de 253,7nm, se busca en tablas el valor de ϕ_{λ} para $\lambda=253,7\text{nm}$, sin embargo solamente se encontró para el valor de 254nm, muy próximo al que se busca y es el que se considerará en los cálculos. Reemplazando valores se tiene que:

En 40 s de irradiación:

$$I = 2,2018 \times 10^{-3} \text{ einsteins/min}$$

Hay que tener en cuenta además que:

1 einstein = 1 mol de fotones = $6,023 \times 10^{23}$ fotones, por lo tanto:

$$I_0 = 1,3261 \times 10^{21} \text{ fotones/min}$$

Este valor se corrobora tomando otra alícuota a un tiempo diferente,

En 70 s de irradiación:

$$I = 2,2012 \times 10^{-3} \text{ einstein/min}$$

$$I_0 = 1,3258 \times 10^{21} \text{ fotones/min}$$

El valor final se obtiene del promedio de los datos obtenidos y se tiene que:

$$I = 2,2015 \times 10^{-3} \text{ einstein/min}$$

$$I_0 = 1,3260 \times 10^{21} \text{ fotones/min}$$

4.2 Fotodegradación del azocolorante

El azo colorante estudiado es un colorante directo cuyo nombre comercial es *Negro Hispamin CA* (Figura 4.1.), y cuyo color index es: *Direct Black 22*.

Fórmula : $C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_6$

Peso Molecular: 1179g/mol

Su representación estructural es:

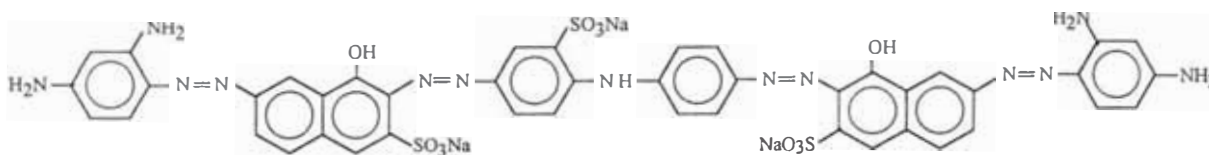


Figura 4.1. Representación estructural de la molécula del azocolorante Negro Hispamin CA

y su espectro de absorción UV-Visible se muestra en la Figura. 4.2.

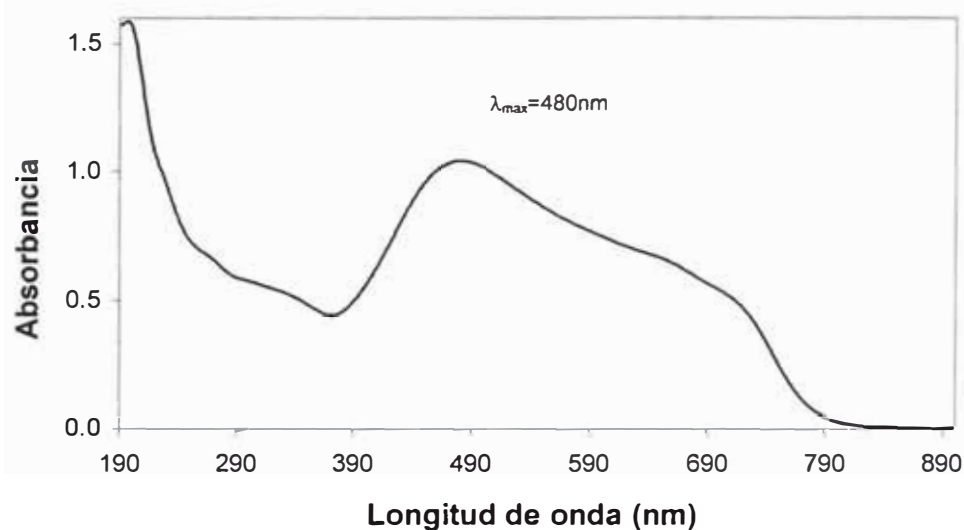


Figura. 4.2. Espectro de absorción del azocolorante Negro Hispamin CA.(Direct Black 22) en solución acuosa

La concentración del colorante de trabajo, se escogió de tal manera que su absorción máxima sea igual a 1.0. Para ello se preparó una serie de soluciones de distintas concentraciones de colorante (solución acuosa) y se determinó su absorbancia con un espectrofotómetro, para una longitud de onda específica (la de máxima absorción). A partir de la Figura. 4.3., que muestra concentración de

colorante vs. absorbancia, podemos determinar cualquier valor de concentración dentro del rango de mediciones.

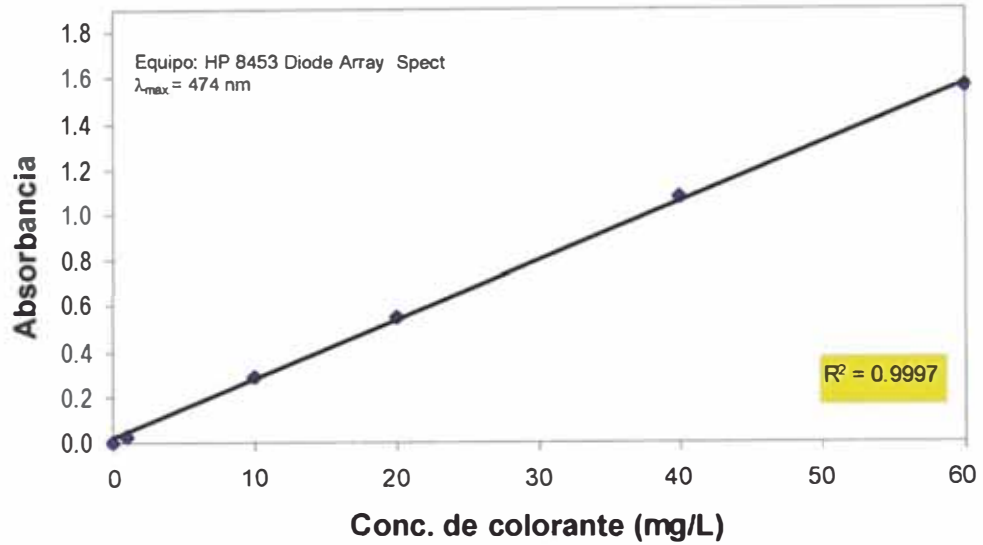


Figura. 4.3. Curva de calibración para la determinación de concentración de colorante a trabajar (con $A=1$)

Dado que vamos a trabajar en un sistema con peróxido de hidrógeno, es necesario distinguir el espectro de absorción UV-Visible del colorante, la del peróxido de hidrógeno y la de la mezcla de ellos en agua destilada. Estos espectros se presentan en la Figura. 4.4.

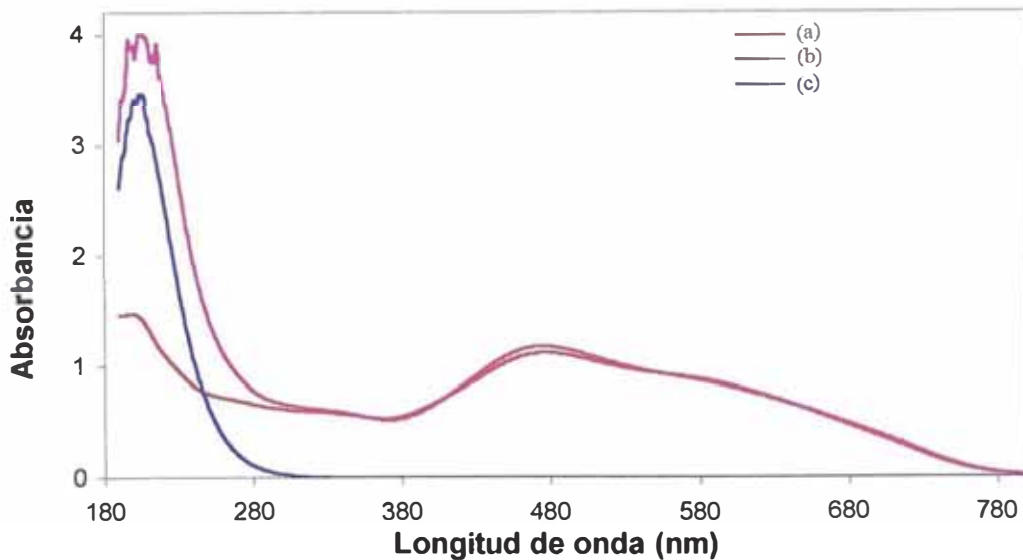


Figura.4.4. Espectros de absorción UV-Visible del sistema estudiado en solución acuosa: (a) 40mg/L colorante Negro Hispamin CA; (b) 40mg/L colorante + 564.76 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$; (c) 564.76 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$

4.2.1 Determinación de la concentración óptima de H₂O₂

Esta determinación fue netamente experimental. Se probaron diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno al ~30% (5,2M) y se hizo un seguimiento de la decoloración a través de un espectrofotómetro UV-Visible. Los parámetros bajo los que se realizaron cada una de las determinaciones fueron:

Concentración del colorante: 40 mg/L

Flujo: 5,2 L/min

Volumen total: 2,5 L

Tiempo: 20 min

Los resultados de esta determinación se observan en la gráfica de la concentración normalizada del colorante (C/C_0) vs. concentración de H₂O₂ dada por la *Figura 4.5*.

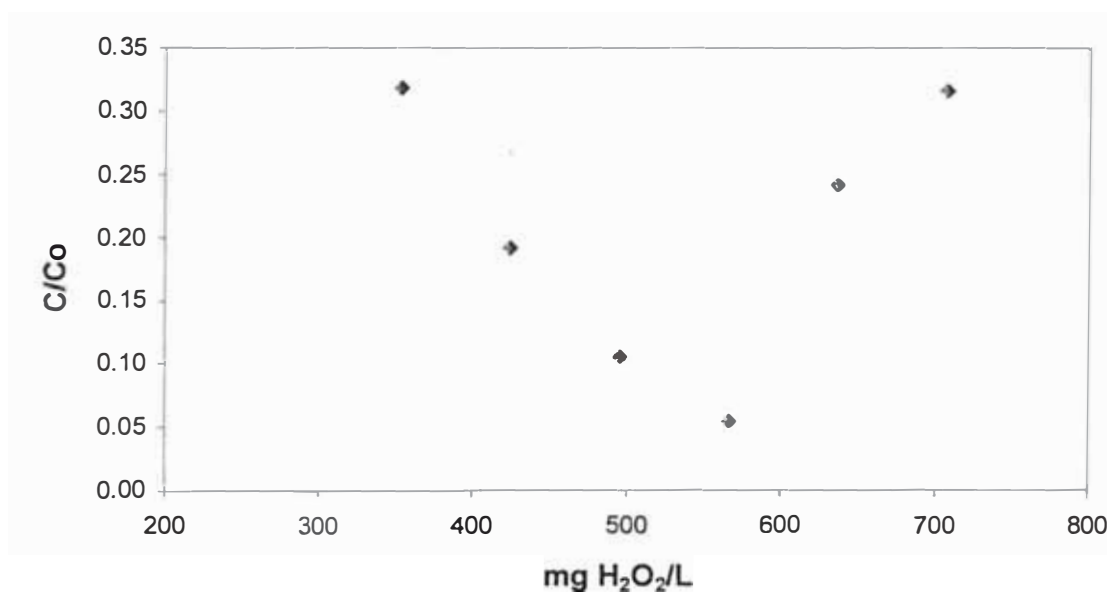


Figura 4.5. Degradación del colorante con diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno para un tiempo de irradiación de 20 minutos, bajo condiciones iniciales iguales.

4.2.1.1 Influencia del pH sobre la concentración óptima de H₂O₂

Una vez determinada la concentración óptima de peróxido de hidrógeno para nuestro sistema y bajo las condiciones y parámetros ya establecidos, se estudió la influencia que ejerce el pH en el proceso, de manera de saber en que medio se

reduce aun más el tiempo de degradación; o por el contrario, si el proceso requiere de más tiempo, es decir, si lo desfavorece. Para estudiar esta influencia se llevaron soluciones de colorante a 2 pHs extremos, de 2,5 y 11,0 con HCl y NaOH respectivamente. Se inició el proceso a las mismas condiciones, manteniendo los mismos parámetros de trabajo y se compararon los valores con aquella solución a la que no se le varió el pH y cuyo valor era de 7,5. El monitoreo de la degradación de la solución coloreada se realiza de la misma manera y bajo las mismas condiciones de las antes trabajadas. La *Figura 4.6.* muestra los resultados.

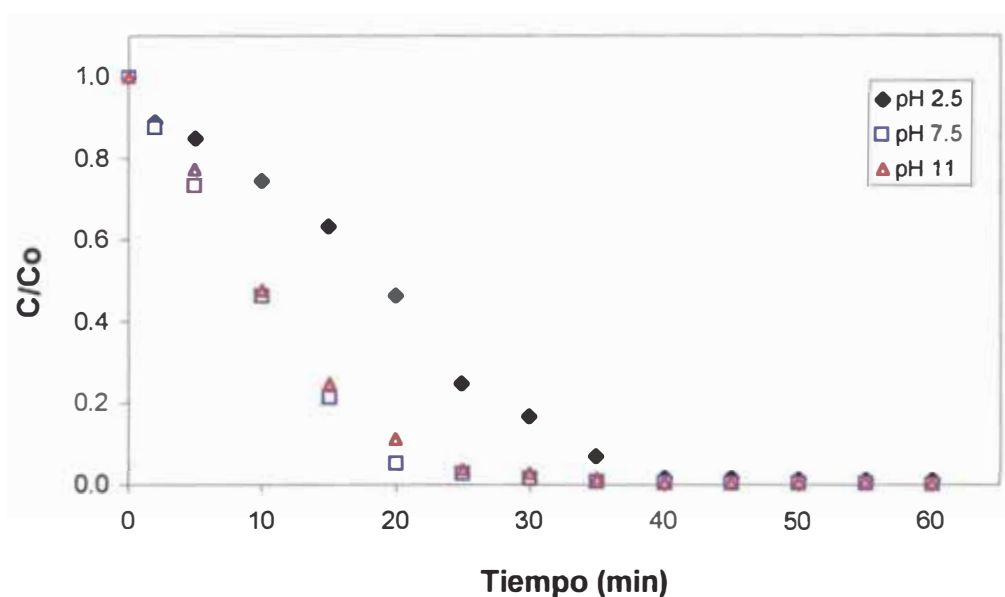


Figura 4.6. Estudio de la influencia del pH en el proceso UV-H₂O₂ para la decoloración del Negro Hispamin (40mg/L) y 565,76 mg H₂O₂/L

4.2.2 Decoloración por Fotólisis directa (UV)

Con esta medición determinamos el efecto directo de la radiación UV sobre la solución, sin adicionar el oxidante.

Espectralmente, la decoloración de la solución coloreada que se produce sólo bajo el efecto de la luz UV, sin presencia de oxidante, se observa en la *Figura 4.7.*, mediante la gráfica de absorbancia vs. longitud de onda para diferentes tiempos de irradiación, manteniendo los otros parámetros constantes.

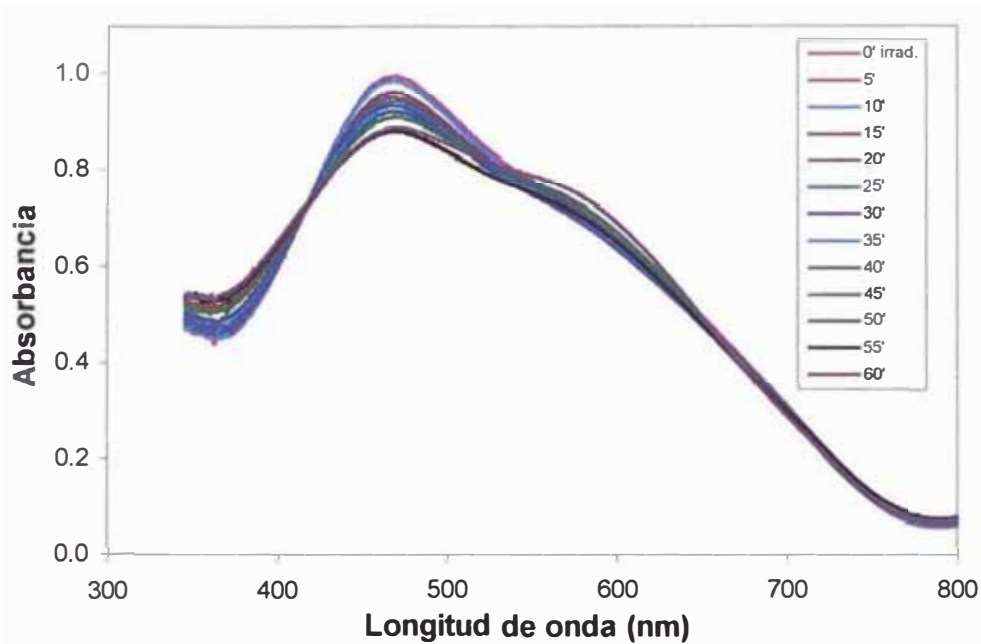


Figura 4.7. Curvas espectrales de la degradación del Negro Hispamin (40mg/L) con fotólisis UV.

A partir de la *Figura 4.7.* determinamos la longitud de onda de máxima absorción y basándose en la ecuación de Lambert-Beer, obtenemos la gráfica de la *Figura 4.8.* que muestra la pequeña variación de la concentración normalizada del colorante vs. tiempo de irradiación para la fotólisis directa.

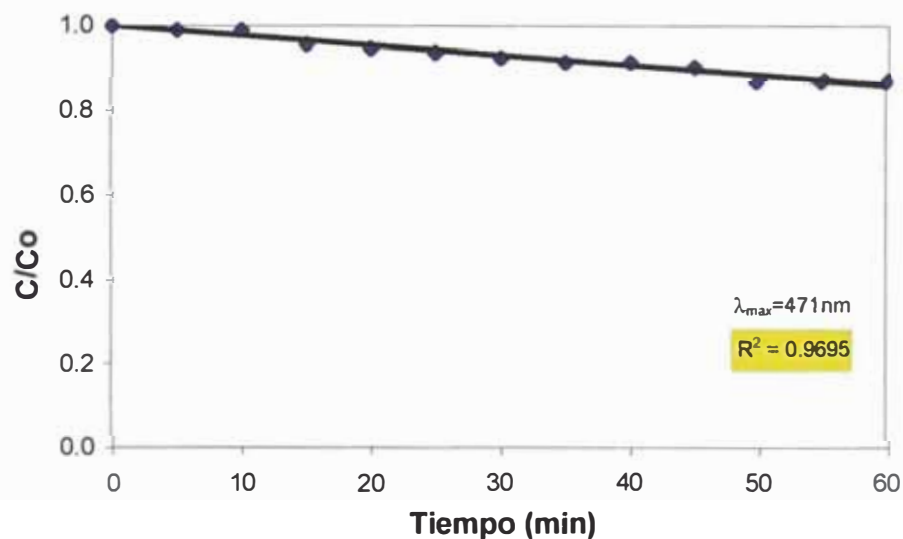


Figura 4.8. Degradación química del Negro Hispamin (40 mg/L) mediante fotólisis UV. Seguimiento de la decoloración en función de la concentración y el tiempo de irradiación.

4.2.3. Decoloración en la oscuridad

La influencia de la radiación UV en el proceso es determinante. Para demostrarlo, se dejó la solución coloreada cubierta con un material opaco a la radiación, de modo que cualquier efecto de decoloración debe ser atribuido sólo al oxidante. La gráfica de absorbancia vs. longitud de onda para diferentes tiempos del proceso, muestra muy pequeñas variaciones y la gráfica resultante muestra espectros sobrepuestos, indistinguibles. Por tal razón y para un mejor análisis, se procede de la misma manera que en 4.2.3, determinando la longitud de onda de máxima absorción y la variación de la absorbancia en función del tiempo para esta longitud de onda en particular. Ver *Figura 4.9*.

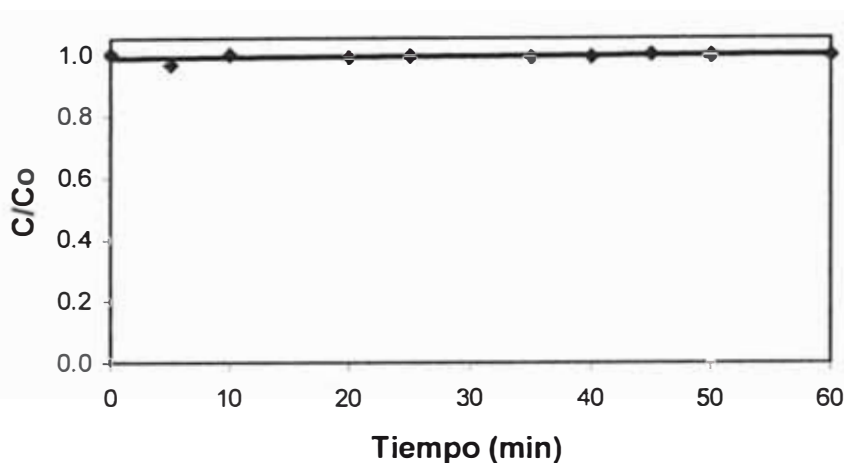


Figura 4.9. Efecto del peróxido de hidrógeno (sin radiación UV) en la degradación química del Negro Hispamin (40 mg/L). Seguimiento de la decoloración en función de la concentración y el tiempo del proceso.

4.2.4 Decoloración con el sistema UV/H₂O₂

Una vez determinada la concentración óptima de peróxido de hidrógeno y el efecto que ejercen cada uno de los constituyentes del proceso independientemente, así como el medio más efectivo, empieza el estudio del Proceso de Oxidación Avanzada, homogéneo, UV/H₂O₂, bajo los siguientes parámetros.

Concentración del colorante: 40 mg/L

Concentración de H₂O₂: 565,76 mg/L

Flujo: 5,2 L/min

Volumen total: 2,5 L

Tiempo de irradiación: 60 min.
Tiempo de toma de muestra: 5 min.
 λ [190-800nm]

El estudio y seguimiento de la decoloración se realiza de la misma manera, mediante dos gráficas y en diferentes tiempos de irradiación:

1. La gráfica de Absorbancia vs. Longitud de onda (*Figura 4.10.*), que muestra la curva espectral en la zona Ultravioleta y Visible de cada una de las muestras irradiadas durante diferentes tiempos.

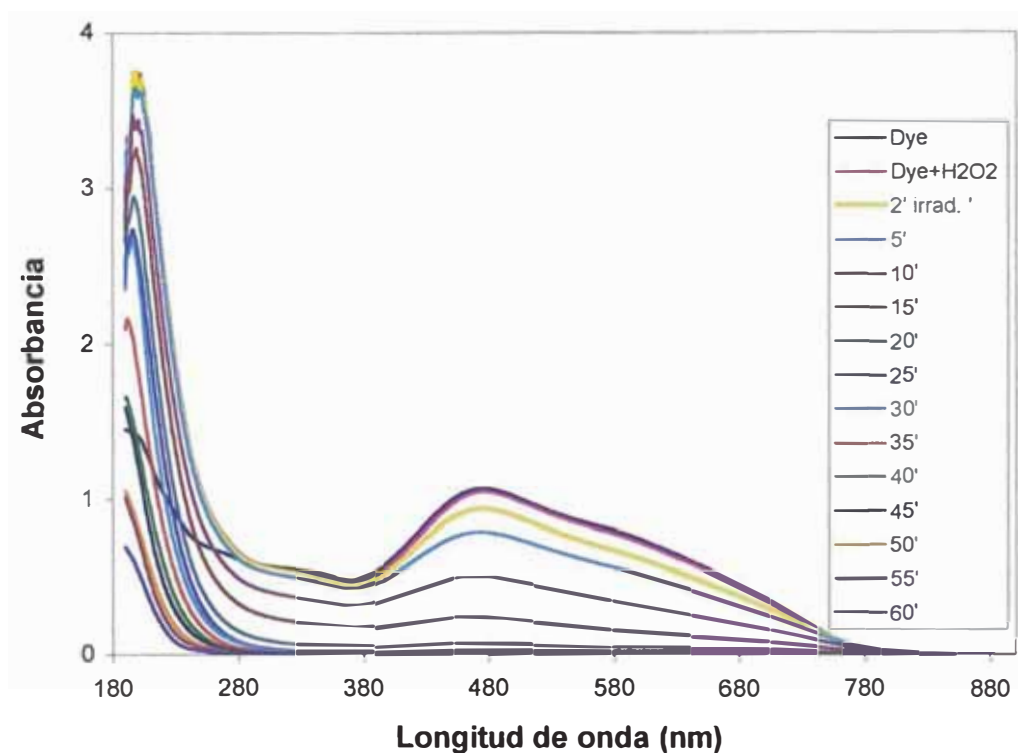


Figura 4.10. Curva Espectral (UV-Visible) de la solución Negro Hispamin (40mg/L). Seguimiento de la decoloración durante diferentes tiempos de irradiación mediante el proceso UV/H₂O₂ (567,76mgH₂O₂/L)

Debido a que las escalas de ambas zonas (UV y Visible) difieren en una magnitud considerable, éstas han sido separadas para su mejor observación y estudio, obteniéndose la siguientes gráficas:

Zona del Ultravioleta (Figura 4.11.): De 190 a 300nm

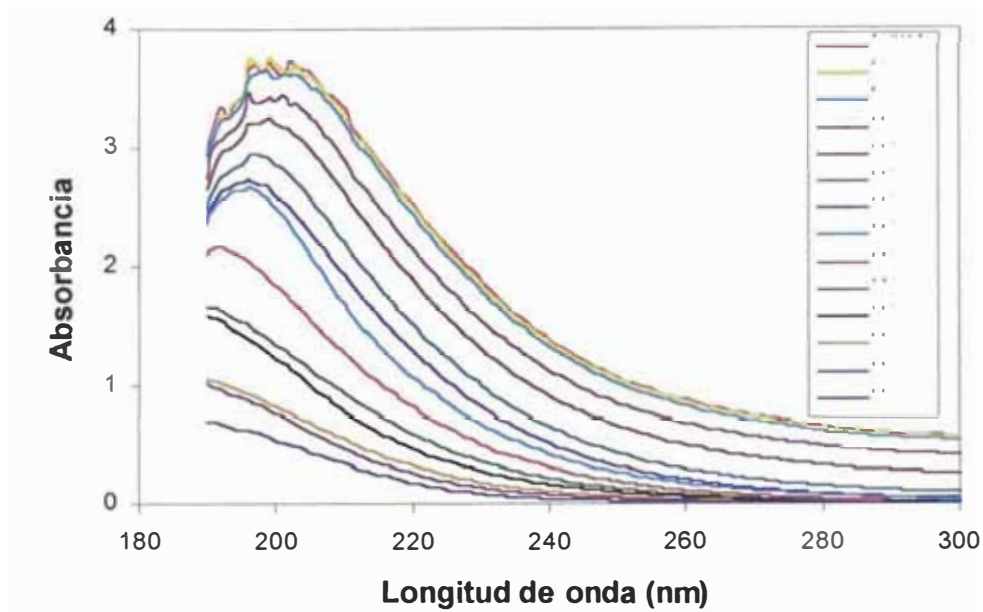


Figura 4.11. Variación de la absorción de la solución coloreada para varios tiempos de irradiación en la zona UV [190-300nm].

Zona del Visible (Figura 4.12.): De 350 a 850nm

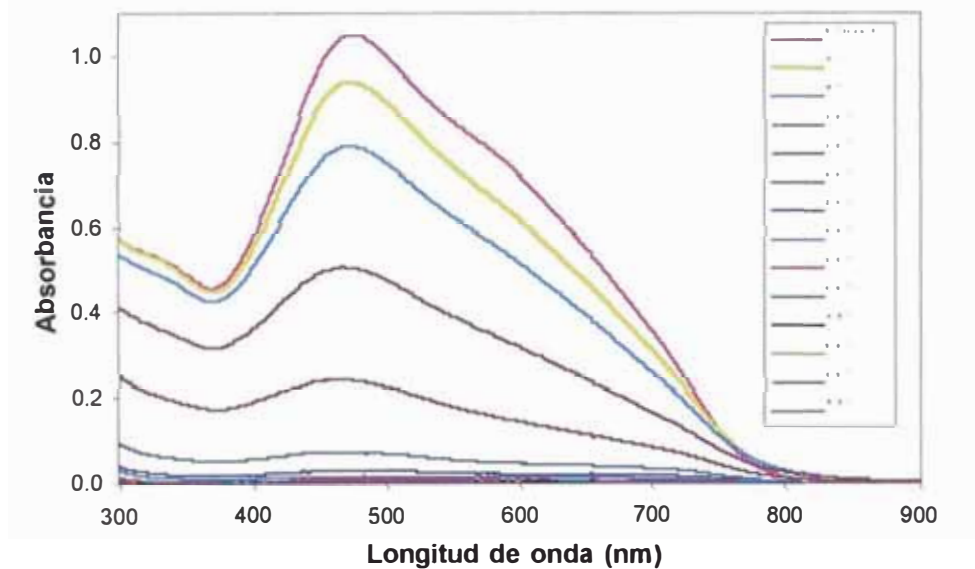


Figura 4.12. Variación de la absorción del azocolorante en la zona del visible

2. La gráfica de la concentración normalizada (C/C_0) vs. el tiempo de irradiación (Figura 4.13.), donde se evalúa la rapidez de decoloración del azocolorante evaluada en la longitud de onda de máxima absorción determinada en la gráfica anterior (Figura 4.12.)

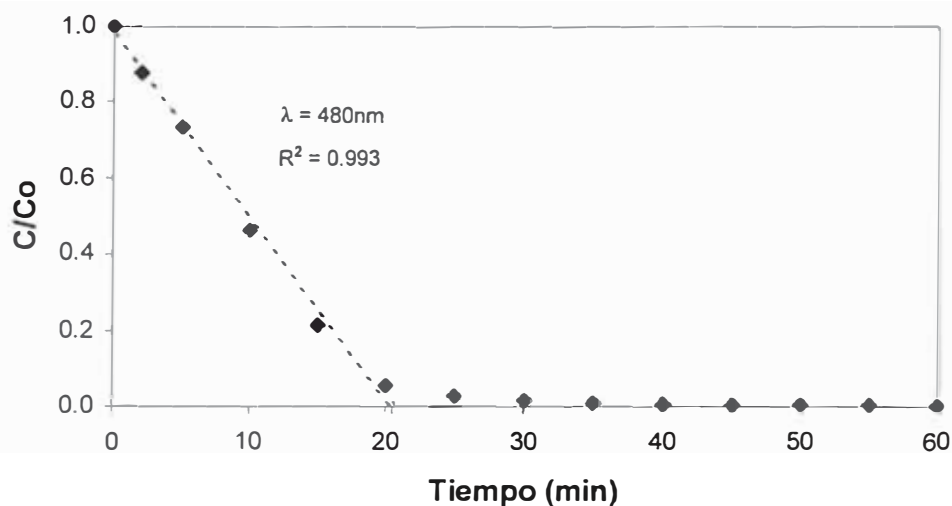


Figura 4.13. Degradación química del Negro Hispamin (40 mg/L) mediante el proceso UV/H₂O₂ (567,76mg/L). Seguimiento de la decoloración en función de la concentración y el tiempo de irradiación. La línea punteada indica un comportamiento lineal en los 20 primeros minutos del proceso

4.3 Análisis de Carbono Orgánico Total

La concentración de carbónico orgánico total fue medido con un *Analizador de Carbono Orgánico Total* marca Shimadzu modelo TOC-5000 A, que utiliza el método de análisis de gas combustión-infrarroja no dispersivo, bajo los siguientes parámetros y condiciones de trabajo:

- Volumen de inyección de muestra : 25µL
- Tiempo de burbujeo : 1 min.
- Número de lavados : 4
- Número de repeticiones : 3 (máximo 5)
- Desviación estándar : 200

4.3.1 Preparación de la curva estándar

La curva de calibración para los estándares de ftalato ácido de potasio (KHP), con una concentración conocida de carbono orgánico, se muestra en la *Figura 4.14*.

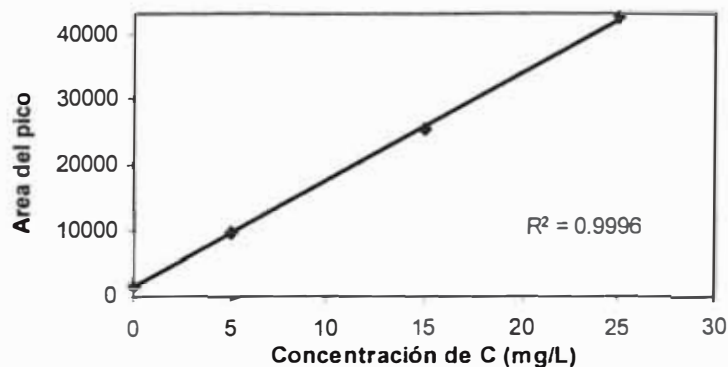


Figura 4.14. Curva de Calibración para la determinación del CONP a partir de estándares de KHP.

El área del pico de la gráfica, viene a ser la del pico característico de CO_2 de cada estándar que ha sido llevado a ese estado a partir del carbono orgánico presente y está determinado por el detector IR del equipo de TOC .

4.3.2 Determinación de CONP

A cada muestra obtenida con los diferentes tiempos de irradiación y con las condiciones antes indicadas, se les determinó la cantidad de Carbono Orgánico No Purgable presente, con lo cual hacemos el estudio del porcentaje de mineralización. Los resultados se muestran en la *Figura 4.15*.

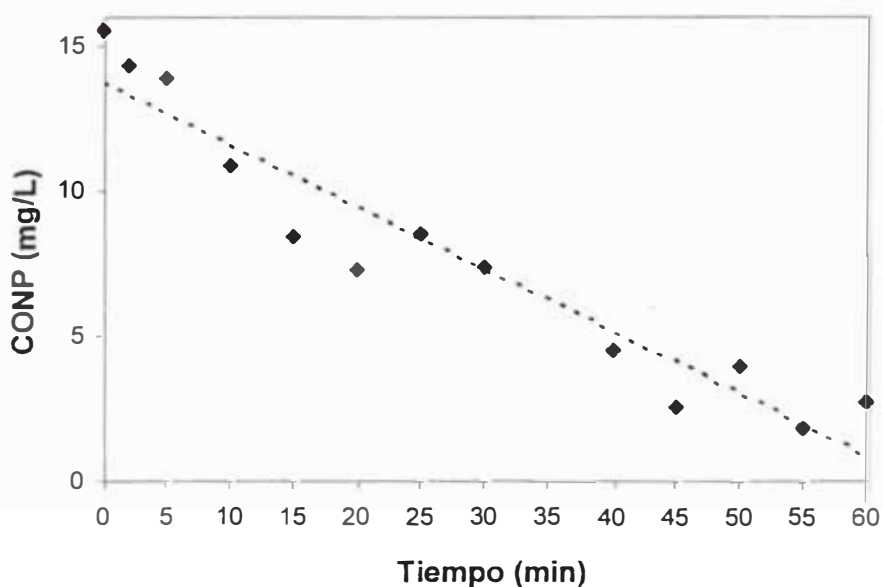


Figura 4.15. Determinación del Carbono orgánico Total después del tratamiento mediante el Proceso $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ del azocolorante bajo las condiciones establecidas.

CAPÍTULO V

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Diseño del Reactor Fotoquímico

Aunque en este trabajo no se han profundizado los aspectos técnicos del funcionamiento del reactor fotocatalítico, podemos señalar algunas características observadas durante el proceso de irradiación y que podrían ser importantes para un estudio de factibilidad económica del método.

5.1.1 Flujo y agitación

Si la agitación de la solución es deficiente, se demarca claramente un volumen de solución transparente, cercana a la lámpara y un volumen oscuro alejado de la lámpara. Este resultado es notable, si se tiene en cuenta que durante el proceso, la solución aumenta su temperatura en aproximadamente 40°C. Podría pensarse que este incremento de temperatura debería ser suficiente para uniformizar la mezcla por convección. Sin embargo, la separación de las dos fases, clara y oscura, permanece en el tiempo. Esto nos hace pensar que la rapidez de decoloración debe estar limitada por difusión de las especies, más que por la cinética de las reacciones que tienen lugar. Por lo tanto, la eficiencia del reactor dependerá de los tiempos de residencia que cada elemento de volumen dentro de la distancia de absorción (determinada por el coeficiente de absorción del fotón UV). Este tiempo de residencia está controlado por el flujo.

5.1.2 Lámpara

Como se observa en la *Figura 4.1.*, la lámpara tarda aproximadamente 3 min. en estabilizar su intensidad y se mantiene constante durante los tiempos de irradiación usados en este trabajo, que fueron de 60 min. En funcionamiento, el mercurio de la lámpara se encuentra en fase vapor. Si se apaga la lámpara, debe esperarse aproximadamente 5 min., para que se enfríe, condense, y permita el re-encendido.

La lámpara de vapor de mercurio usada en este trabajo, es de presión media y ha sido caracterizada espectralmente por emisión, tal como se vió en el Capítulo 4.1, *Figura 4.2.* cuando se compara dicho espectro con el espectro de emisión de la *Figura 2.2.* El espectro de emisión de una lámpara de presión media tiene una línea característica (intensidad relativa de 100%) en ~365 nm y la línea en 253,7 nm tiene una intensidad relativa de casi el 50% (con respecto a la de 365 nm) aunque éste valor depende de cada fabricante y de la calidad de la lámpara. La lámpara utilizada presenta una línea característica (tripleto) por esa zona y presenta además la línea en 253,7nm que es la que finalmente nos interesa; y con respecto a la línea característica esta presenta una intensidad relativa de 20%. A éste valor hay que multiplicarle un factor que depende de la sensibilidad del detector en cada longitud de onda. Esto se explicará a continuación.

El espectrómetro de emisión utiliza como detector un tubo fotomultiplicador. La *Figura. 5.1.* muestra la sensibilidad espectral del Fototubo Multiplicador IP28A el mismo que se utilizó para nuestra medidas, con respecto a la radiación emitida (longitud de onda). Mientras que para 365nm la sensibilidad es de 48,6mA/W, para 253,7nm es de 36,5mA/W, entonces el factor de corrección de sensibilidad (γ) será:

$$\gamma = \frac{48,6}{36,5} = 1,33$$

Por lo tanto la intensidad relativa de la radiación a 253,7nm de la lámpara a utilizar es de $20 \times 1,33 = 26,6\%$; este valor tan bajo es debido a que se está utilizando una lámpara comercial común y de bajo costo.

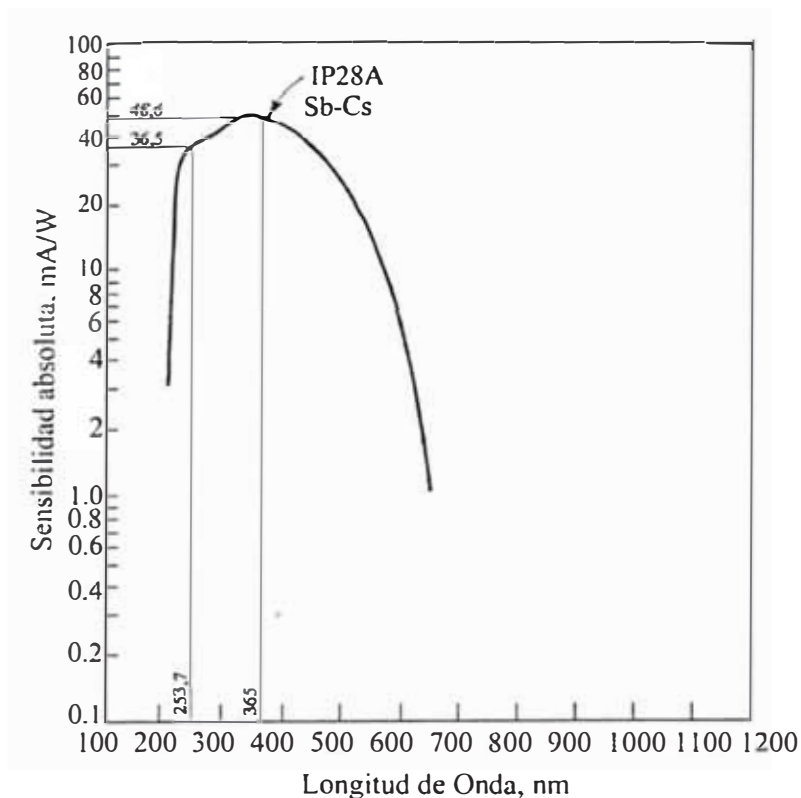


Figura 5.1. Curva de la Sensibilidad con respecto la Longitud de Onda del fotomultiplicador IP28

Otro aspecto que es importante discutir en este Capítulo sobre la lámpara y que es característica de una lámpara de este tipo (presión media) es sobre el ensanchamiento (asimétrico) de la línea a 253,7nm.

El ensanchamiento de las líneas espectrales se debe a las colisiones entre las moléculas de mercurio gaseoso que ocurren dentro del tubo cuando se encuentra en estado plasmático y al fenómeno de autoabsorción que se explicó en el Capítulo 2.2.1. En las lámparas de baja presión, estas colisiones provocan pequeños cambios en los niveles de energía del estado fundamental, y por lo tanto origina una dispersión de las longitudes de onda emitidas o absorbidas. En las lámparas de presión media y alta sobretodo, este efecto es tan grande que se obtiene un espectro continuo sobre un rango que abarca desde la zona ultravioleta hasta la visible.

Las medidas de actinometría nos dieron como resultado que la intensidad de la lámpara es $I_0 = 1,3260 \times 10^{21}$ fotones/min de 253,7 nm. Por lo cual podemos asegurar, que durante los sesenta minutos de irradiación se produjeron 80×10^{21}

fotones para decolorar 2,5 L de solución, desde una absorbancia inicial de 1.0 hasta una absorbancia final menor que 0.0015.

La lámpara utilizada en este trabajo es accesible comercialmente para iluminación. Las principales características técnicas de esta lámpara son: consumo de potencia: 125 W, duración aproximada de 5 000 hrs y costo unitario de \$ 8.00.

El tubo de cuarzo es quien separa la ampolla de la lámpara de la solución, por lo cual está expuesto directamente a la radiación UV. Después de aproximadamente 50hrs de uso, se nota un oscurecimiento del tubo de cuarzo. Este oscurecimiento es común en vidrios irradiados, y se debe a la formación de centros de color. La energía del fotón UV es capaz de producir defectos puntuales en la superficie del vidrio, probablemente vacancias de oxígeno absorbentes de radiación visible. Este oscurecimiento, se eliminó calentando el tubo de cuarzo a unos 400°C por aprox. 30min. A ésta temperatura, y estando el tubo expuesto al aire, se produce la oxidación de los centros retornando el vidrio a su transparencia original.

5.2 Fotodecoloración

La *Figura 5.2.* nos permite comparar como es el efecto en la decoloración de cada uno de los componentes del proceso en estudio, es decir del oxidante (H_2O_2) y de la luz UV con respecto al sistema UV/ H_2O_2 .

De la gráfica notamos claramente que el proceso de decoloración es más lento que aquel realizado con fotólisis UV y mucho más aún que el proceso UV/ H_2O_2 .

El primer proceso (sólo H_2O_2), es, de acuerdo a nuestros resultados cinéticamente desfavorable, la decoloración producida durante el tiempo establecido es casi nula. El peróxido de hidrógeno a pesar de ser por naturaleza un buen oxidante, no es capaz de oxidar por sí solo al azocolorante.

Para el proceso solo con fotólisis directa, la luz UV es solamente capaz de decolorar ligeramente la solución en 60 min., a simple vista no se ve cambio alguno pero si se puede apreciar el cambio de absorbancia en un espectrofotómetro. La decoloración podría llevarse a cabo después de un tiempo de irradiación mucho mayor.

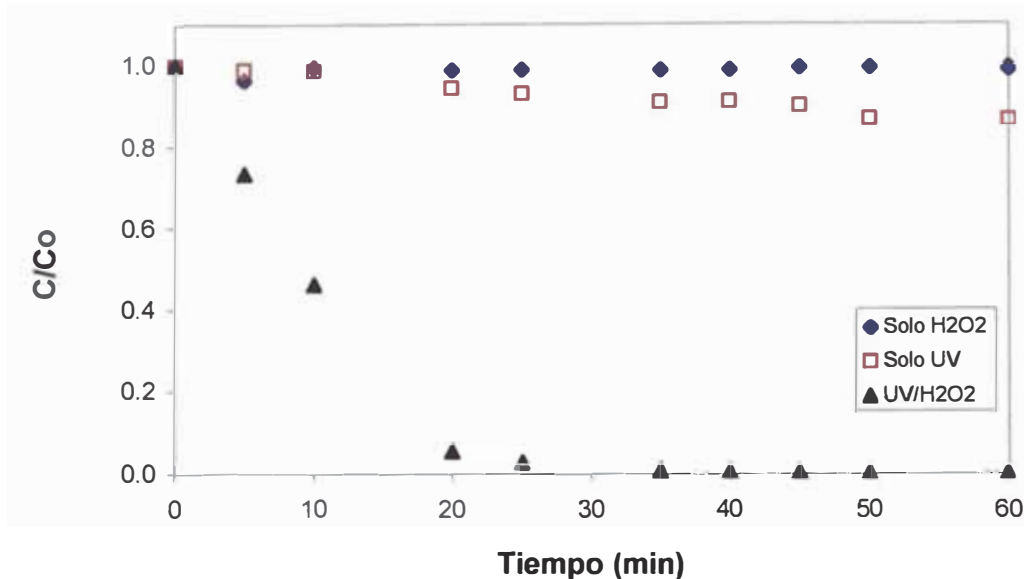


Figura 5.2. Decoloración del Azocolorante Negro Hispamin (sol. acuosa) con el proceso UV/H₂O₂ en comparación con la fotólisis directa (sólo UV) y la degradación en la oscuridad (sólo H₂O₂) bajo las mismas condiciones

En los compuestos tipo azo^[11,14], es posible la siguiente reacción:



pero la eficiencia de este proceso, para la eliminación de N₂ va a depender en gran magnitud de que tan grande sea R; pero para el caso del colorante en estudio es difícil de determinar.

Finalmente, observando la *Figura 5.2* queda claramente demostrado que el proceso que combina luz UV y H₂O₂ para la decoloración, es mucho más eficiente que el que se obtiene utilizando sólo uno de los componentes, es decir, sólo luz UV o sólo H₂O₂ ya que la rapidez de decoloración es mucho mayor en el primer caso. Esto se debe principalmente a que se ha utilizado un oxidante más poderoso, producto de la combinación de los dos primeros procesos: el H₂O₂ y la luz UV, el radical [•]OH.

Denominamos optimización respecto a la concentración de H₂O₂, al proceso mediante el cuál obtenemos la concentración de H₂O₂ que produce mayor decoloración en el mínimo tiempo, manteniendo invariable todos los otros parámetros que intervienen en el proceso, tales como la intensidad de la lámpara, agitación, flujo, concentración del azocolorante, pH etc.

La *Figura 4.5.* nos muestra y compara el efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la variación de concentración de colorante, que como se explicó anteriormente, es medida por la absorbancia. Estas mediciones se hicieron después de irradiar la solución durante intervalos de 20 minutos. Se escogió este intervalo de tiempo, debido a que en todas las gráficas de C/C_0 (ó A) vs. tiempo de irradiación, para las diferentes cantidades de H_2O_2 (Ver Apéndice IV) que se resume en la *Figura 5.3.*, se observa un cambio en la pendiente alrededor de los 20 minutos.

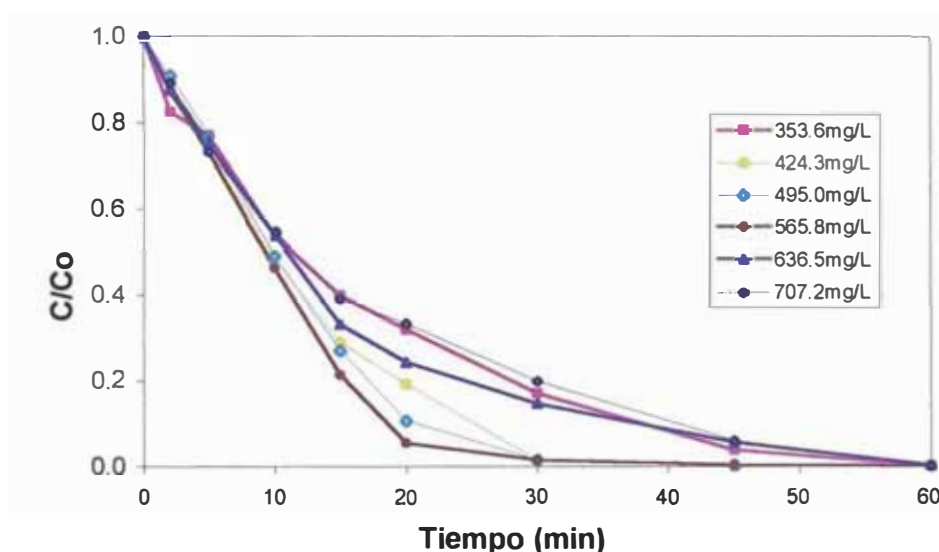


Figura 5.3. Variación de la concentración normalizada del colorante para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

Para analizar el efecto de la concentración de H_2O_2 en la decoloración es conveniente dividir la gráfica (*Figura 4.5.*) en tres partes: para una concentración de H_2O_2 *menor, igual y mayor* al valor óptimo. Hay que destacar que la pendiente de la gráfica concentración de colorante vs. tiempo de irradiación, indica directamente rapidez de la decoloración. Una mayor pendiente (en valor absoluto) nos indica que la decoloración se está llevando a cabo en menor tiempo.

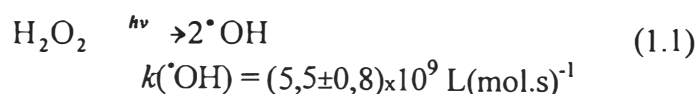
Para concentraciones de H_2O_2 menores que el valor óptimo

Ya se ha visto anteriormente que en ausencia de H_2O_2 (Fotólisis UV), la decoloración de la solución bajo las condiciones empleadas y durante el tiempo establecido es imperceptible a simple vista; sin embargo a medida que incrementamos la concentración de H_2O_2 , observamos (*Figura 5.3*) que las pendientes aumentan pero hasta cierto punto; según nuestros resultados hasta una concentración de 565,8 mg H_2O_2/L .

Entonces, para cantidades menores que el óptimo de concentración de H₂O₂, la cantidad de radicales [•]OH que se forman, son tan pocas en comparación con la cantidad de grupos cromóforos presentes en la solución de colorante, que el número de ellos disociados por unidad de tiempo, es muy pequeño.

Para concentraciones de H₂O₂ mayores del valor óptimo

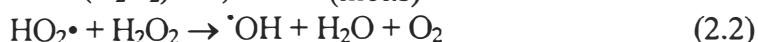
Para explicar lo que probablemente pasa en esta parte de la gráfica es necesario recordar las siguientes ecuaciones de producción de radicales dada en el Capítulo II.



Si el radical [•]OH se produce en altas concentraciones, tiende a recombinarse o a reaccionar de acuerdo al esquema de Haber y Willstätter:



$$k(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,5 \times 10^7 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$$



Como veremos más adelante, la cinética de reacción entre el radical [•]OH y el colorante, es mucho menor que la cinética de la reacción (2.1). Por lo tanto, en una solución con exceso de peróxido (sobre el óptimo), "perderá" proporcionalmente, más radicales por reacción con peróxido que por reacción con la molécula del colorante. El efecto neto será el de una disminución de la velocidad de decoloración, comparado con soluciones que llevan una menor concentración de peróxido.

Para concentraciones óptimas de H₂O₂

Existe una concentración de H₂O₂, para nuestras condiciones de trabajo y en general para cualquier sistema, en la que la producción de radicales [•]OH para la decoloración se encuentra en una especie de "equilibrio" con la reacción (2.1) de tal manera que el proceso de decoloración se hace en menos tiempo. A esta cantidad se le denomina *Concentración Óptima de H₂O₂* y se estudiará mas adelante basándose en conceptos cinéticos.

Otro parámetro que fue necesario evaluar para optimizar el proceso UV/H₂O₂, fue el de pH.

El pH, según nuestros resultados, afecta también la rapidez de decoloración, tal como se ve en la *Figura 4.6*; se observa que a pH 7,5 y a pH 11,0 la rapidez de decoloración es mayor que a pH 2,5

Para dar una explicación de la diferencia de comportamientos del proceso a diferentes pH, es necesario conocer además algo de la química ácido-base del H₂O₂.

El H₂O₂ es un ácido muy débil que se ioniza según la reacción^[34]



$$K_a = 2,4 \times 10^{-11} \text{ M}$$

El anión hidropéroxilo, HO₂⁻, se obtiene por la ionización del agua en medio básico. Este ión posee una sección eficaz, a 253,7nm., mayor que el peróxido de hidrógeno, por lo cual tiene una mayor probabilidad de absorción de la luz^[35] dando origen a la siguiente especie:

Una vez determinados los parámetros de concentración óptima de H₂O₂ y pH (565,78 mg H₂O₂/L y pH 7,5) además de los establecidos anteriormente para el sistema UV/H₂O₂, procedemos a analizar el proceso de decoloración.

En la *Figura 4.12* de Absorbancia vs. Longitud de onda, se observa claramente como es que disminuye la intensidad del color de la solución original del azocolorante. Inicialmente y hasta los 20 minutos de irradiación, la disminución de la intensidad del color es mucho mayor que en los 40 minutos restantes del proceso. Esto puede atribuirse al decrecimiento de la concentración de H₂O₂ ya que están formándose los radicales •OH y también al incremento de productos intermedios (que provienen de la interacción del radical hidroxilo con la molécula inicial del azocolorante) que compiten por los radicales •OH. Después de los 30 minutos del proceso se observa la solución completamente decolorada (Ver *Figura 5.4.*)

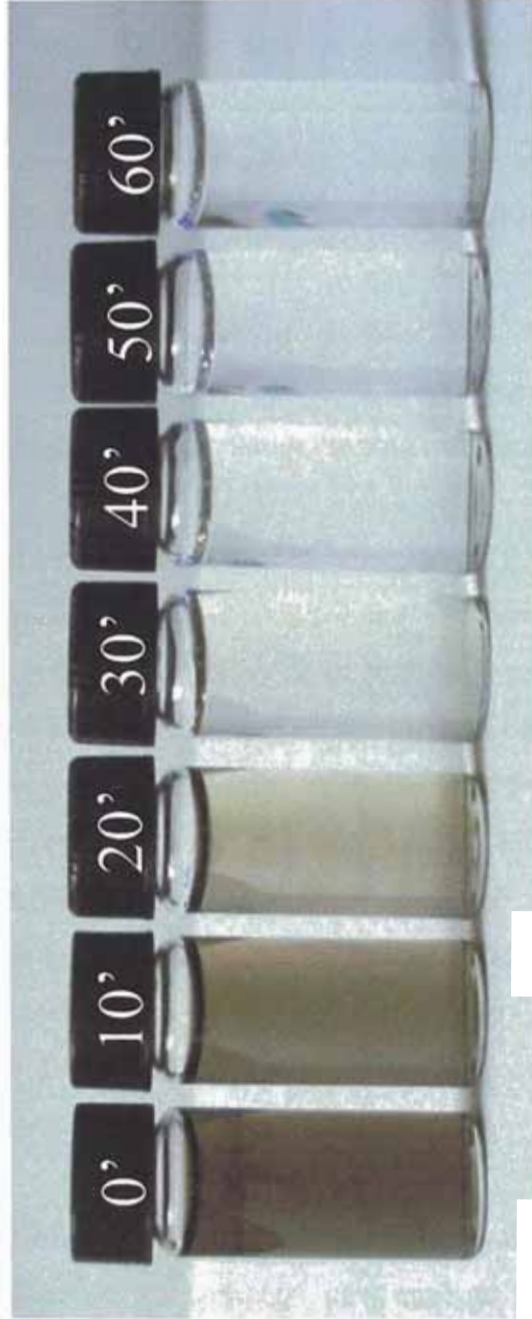


Figura. 5.4. Fotografía de las muestras sometidas a diferentes tiempos de tratamiento mediante el sistema UV/H₂O₂ bajo condiciones óptimas. La decoloración total de la muestra se observa después de los 30' de tratamiento.

5.3 Fotodegradación

El tratamiento oxidativo no involucra solamente la decoloración o blanqueo del colorante, sino que además se observan también cambios en la región UV del espectro del colorante (Ver *Figura 4.11*). Se sabe que esta región energética corresponde a la absorción característica de los anillos aromáticos del compuesto, además de la absorción por parte del H₂O₂ que sabemos disminuye por su disociación para formar los radicales [•]OH. Esta disminución de la absorción en la región UV, se observa aun después de haber decolorado la solución. Todo esto indica que si continuamos la irradiación sobre la solución transparente, estaría ocurriendo una degradación de fragmentos aromáticos. Este proceso es mucho más lento que la decoloración debido a que la ruptura de los enlaces del sistema azo conjugado requiere mucha menos energía que la de los grupos bencénicos.

Estas observaciones de los espectros UV, aunque no dieron información determinante acerca de los productos formados, nos motivaron a hacer algunas mediciones que nos den indicios sobre el tipo de degradación que estaría ocurriendo, ya que obtener una solución incolora no indica que esta sea menos contaminante, sobre todo sabiendo que la molécula del azo colorante contiene grupos bencénicos aminados altamente cancerígenos, que pueden ser liberados durante la fragmentación de la molécula. Se realizaron dos análisis para descartar esta posibilidad: determinación del Carbono Orgánico Total para saber hasta qué punto se ha mineralizado el carbono orgánico presente en la molécula del azocolorante. Finalmente, un análisis mediante Espectroscopía Infrarroja (FTIR) luego de diferentes tiempos de irradiación, para tratar de monitorear la presencia de aminas aromáticas.

A esta parte del proceso, es decir después de haber obtenido la *decoloración*, le llamamos *degradación*. Sin embargo, estrictamente, la degradación de la molécula se está llevando a cabo desde el inicio del proceso (también durante la decoloración) como se va a demostrar mas adelante.

La degradación de la molécula, nos dará un indicio de la toxicidad del producto final en conjunto, y los resultados de este estudio van a estar enfocados en la concentración de carbono orgánico y compuestos aminados.

En la *Figura 4.15* de la determinación de Carbono Orgánico No Purgable (CONP) observamos que desde el inicio del proceso, este está disminuyendo y para las condiciones optimas que hemos determinado, a los 35 primeros minutos, tiempo en que se produce la decoloración completa, el CONP decrece solamente hasta el 52,3%. Sin embargo, al cabo de 60 minutos de irradiación, el 82,1% de CONP, ha sido degradado hasta su mineralización.

El resto de carbono orgánico que queda en solución, puede ser que no haya llegado mineralizarse porque necesita más tiempo de irradiación o porque ya no hay formación de suficientes radicales para mineralizarlo.

Se hizo también un estudio de la influencia de la concentración de H_2O_2 en el proceso de degradación (mineralización), las gráficas de CONP vs. Tiempo de Irradiación para diferentes concentraciones de H_2O_2 se muestran en el Apéndice V.

En éstas gráficas podemos observar que a mayor concentración de H_2O_2 , el porcentaje de mineralización del carbono orgánico es mayor, para una concentración de 707,2 mg H_2O_2 /L la mineralización se lleva cabo en un 94,45%; sin embargo, como dijimos anteriormente, la decoloración para esta concentración de H_2O_2 , se lleva a cabo muy lentamente, con la cual, si bien degradamos mejor la solución inicial, no cumplimos con el objetivo planteado, pues el proceso de decoloración es mas lento.

El análisis de las aminas, como se dijo anteriormente, se realiza mediante espectroscopía IR de la siguiente manera:

Bajo las condiciones ya establecidas y conocidas, se tomaron 5 muestras: a 0, 15, 30, 45 y 60 minutos de irradiación. Se hace una mezcla de sal de KBr espectroscópicos (40mg) con 15 gotas de muestra, se deja secar por varias horas a temperatura que no sobrepase los 80°C. Se realiza el mismo procedimiento para cada una de las muestras. Se obtiene finalmente un polvo que se muele, se compacta en el portamuestras y se obtiene el espectro IR respecto a un blanco de KBr. Las medidas se realizaron en un Espectrómetro FTIR-8300 Shimadzu desde 400 a 4000 cm^{-1} . Los resultados se muestran en la *Figura 5.5*.

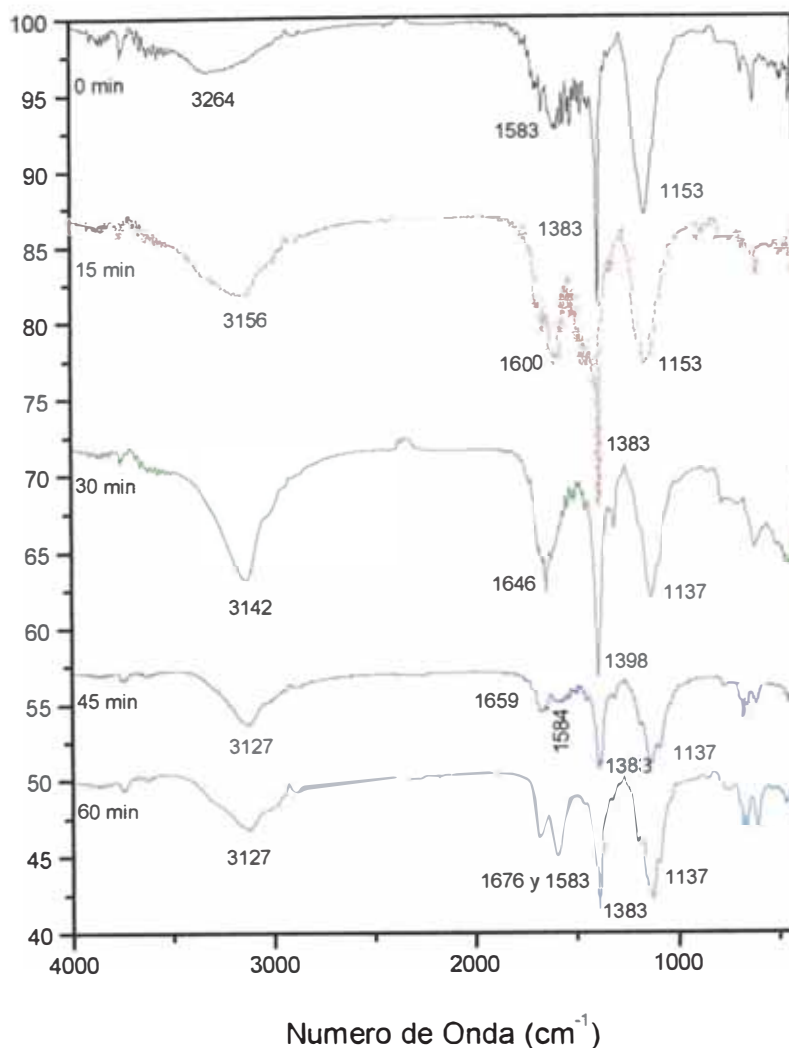


Figura 5.5 Espectros IR de muestras a diferentes tiempos de irradiación mediante el proceso UV/H₂O₂ bajo iguales condiciones (óptimas)

En la Figura 5.5., se observa en la parte superior, el espectro IR inicial del colorante, es decir a 0 minutos de irradiación.

A 3264 cm⁻¹ se aprecia una banda de absorción, que de acuerdo a la literatura^[36,37] corresponde principalmente al grupo de las aminas aromáticas primarias. A medida que prolongamos el tiempo de irradiación, observamos que esta banda disminuye en intensidad y el efecto neto es el de un aparente desplazamiento de la banda hacia un nuevo máximo alrededor de 3130 cm⁻¹. Esto nos puede dar un indicio de que las aminas primarias están desapareciendo o se están transformando en otras especies por el efecto del tratamiento y que posiblemente, estén formando nuevas especies aminadas secundarias, de menor toxicidad. Esta información, aunque no es concluyente, nos permite descartar, hasta cierto punto el incremento de estos compuestos aminados primarios altamente cancerígenos, por

lo tanto el producto final irradiado, no aumentaría su toxicidad con respecto a las aminas aromáticas primarias presentes al inicio.

5.4 Cinética de la Degradación

Basándose en los conocimientos básicos de la cinética de una reacción^[38], se encontró que el proceso de degradación del colorante, puede ser fácilmente ajustado a un modelo cinético de orden cero; para el sistema estudiado UV/H₂O₂, bajo las condiciones establecidas y optimizadas, graficada en la *Figura 4.13.*, según la ecuación:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (5.5)$$

donde: C = concentración del colorante, mg/L

C₀ = concentración inicial del colorante, mg/L

t = tiempo (min)

k = constante de velocidad (min⁻¹).

La pendiente de la recta ajustada de la *Figura 5.6.* indica el valor k de la reacción que involucra el proceso en estudio.

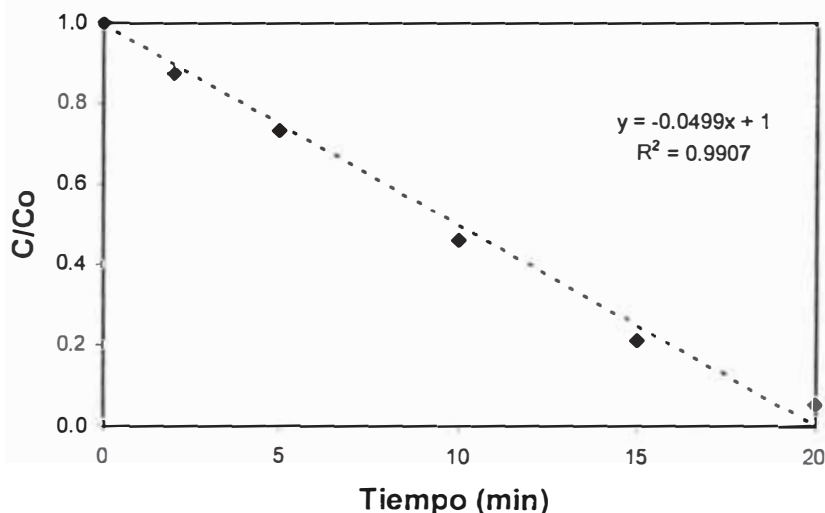


Figura 5.6. Estudio de la cinética de la degradación para los 20 primeros minutos del proceso. Gráfica de $-\ln(C/C_0)$ vs. Tiempo de irradiación para el proceso UV/H₂O₂ bajo condiciones óptimas.

De la *Figura 5.6*, encontramos que el valor de la constante cinética es:

$$k = 0,98 \times 10^3 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}.$$

Como indicamos antes, este valor es mucho menor que la constante cinética de reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con el H_2O_2 : $4,5 \times 10^7 \text{ L}(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$.

Cinéticamente, se puede determinar también la concentración óptima de H_2O_2 , en función de las velocidades iniciales a partir de la *Figura 5.3.*; es decir el cambio de la concentración del azocolorante en el tiempo de cada proceso para diferentes cantidades de H_2O_2 hasta un cambio brusco. Este cambio brusco se refiere para nuestro caso al cambio de la pendiente que se observa para todos los casos, que para casi todas ocurre a los 20 minutos del proceso. El resultado se grafica en la *Figura 5.7* y el resultado es el mismo; la concentración óptima de H_2O_2 es cuando usamos 565,78 mg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$.

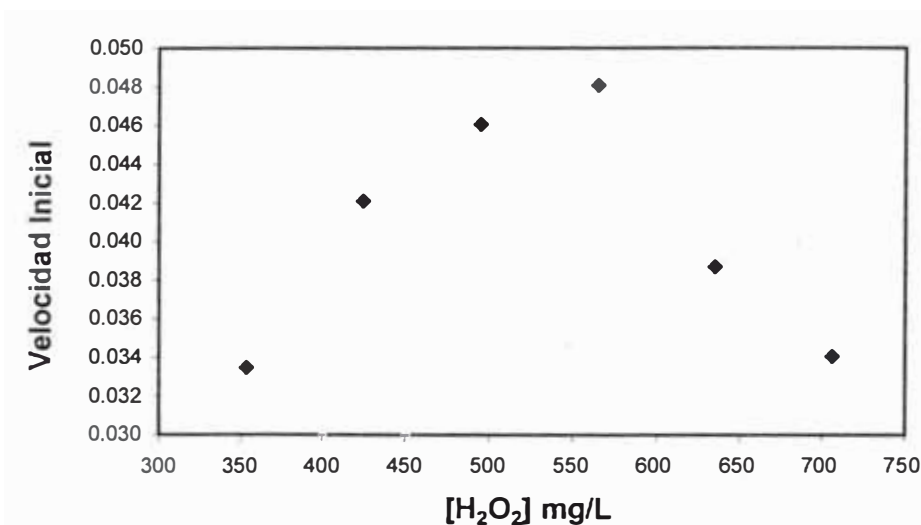


Figura 5.7. Variación de la concentración normalizada con la concentración de peróxido de hidrógeno. Cada punto representa el valor de absorbancia alcanzado después de 20 min. de irradiación bajo condiciones iniciales iguales.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES.

- En este trabajo se ha construido un reactor fotocatalítico de tipo cilíndrico, con flujo recirculante y una capacidad de 2,5 L. Con este reactor se ha aplicado el Proceso de Oxidación Avanzada UV/H₂O₂ a una solución fuertemente coloreada (absorbancia 1.0) del colorante *Negro Hispamin*, ampliamente usado en la industria textil.

Como resultado del proceso, se ha logrado la decoloración de la solución hasta niveles mínimos de absorbancia (< 0.0015) lo cual permitiría la recuperación del agua en los procesos de teñido y operaciones propias de la producción textil. Las características del reactor indicadas en el Capítulo 4, pueden servir de base para los estudios de factibilidad económica del proceso.

- Se han estudiado un conjunto de reacciones químicas plausibles que explican el proceso de decoloración. Para verificarlas experimentalmente, se han utilizado técnicas físicas (como las espectroscópicas) y químicas (como actinometría y TOC) las cuales han permitido verificar parcialmente los mecanismos propuestos. Los resultados medidos nos permiten concluir que es la participación simultánea del peróxido de hidrógeno y la radiación UV lo que hace posible la generación de radicales [•]OH, quienes disocian el enlace azo del colorante y hacen eficiente el proceso.

La alta reactividad del [•]OH hace muy difícil su determinación directa, sin embargo, el conjunto de mediciones realizadas y la información teórica disponible nos permiten deducir su existencia.

- Se ha determinado experimentalmente que existe un valor óptimo de concentración de peróxido para obtener mayor eficiencia en la decoloración. También se ha explicado teóricamente la existencia de éste valor. Para las

condiciones del reactor construido en éste trabajo y con las condiciones de iluminación, flujo y solución indicadas es de 565.78 mg/L.

- Hemos encontrado evidencia experimental de que el proceso de *degradación* del colorante, del cuál la *decoloración* es sólo uno de sus posibles efectos, produce una disminución del contenido de grupos aminas. Estos grupos existen asociados a la azo-molécula, pero también podrían estar presentes en una muestra real, debido a la manipulación de los efluentes. Este resultado es muy importante, porque significaría que además de la decoloración, el método UV/H₂O₂ estaría disminuyendo el nivel de toxicidad en este tipo de efluentes. Estos resultados son preliminares. Un estudio más detallado de los mecanismos de disociación de la azo-molécula por efecto del radical $\cdot\text{OH}$, necesitaría análisis por espectroscopía de masas y cromatografía entre otras técnicas.

BIBLIOGRAFIA

1. *Revista Mundo Textil*, N°49, Lima, 49, 29-36, (1998)
2. *Informe Técnico sobre Minimización de Residuos en la Industria Textil*, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), (1997)
3. Bircher, K.G, Lem, W., Simms, K.M., Dussert B.W., *J. Adv.Oxid. Technl.*, 2, 3, 435-44, (1997)
4. Beltrán, F.J., Gonzáles, M., Álvarez, P., *Ingeniería Química*, Enero, (1997)
5. Baird, N. C., *J. Chem. Educ.*, 74, 817-819., (1997)
6. Sundstrom, D. W., Weir, B. A., Klei, H. E., *Enviromental Progress*, 8, 1, 6-11, (1989)
7. Beltrán, F.J., González, M., Álvarez, P., *Ingeniería Química*, Febrero, (1997)
8. Solarchem Enviromental Systems, *The UV/Oxidation Handbook*, (1994)
9. Hanovia Photochemical Systems and Equipment, Technical Data
10. Penzhorn, R., *Fotoquímica de Gases*, Programa Regional de Desarrollo Científico y tecnológico, OEA, Washington, (1972)
11. Gilbert, A. & Baggott, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, London, (1991)
12. Valladares, J. E., Bolton, J. R., *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 111-120, 1993
13. Bolton, J. R., Safarzadeh-Amiri, A., Carter, S.R., *The Detoxification of Waste Water Streams Using Solar and Artificial UV Light Sources*, Ed.Lewis Publisher: Boca Raton, FL, 187-192, (1994)
14. Calvert, J.G., Pitts, J.N. *Photochemistry*, John Wiley and Sons, Inc.: New York, Ny. (1966)
15. Braun, A. M., Maurette, M. T., *Technologie Photochimique*, Presse Polytechniques Romandes, Suisse, (1986)
16. Atkins, P. W., *Fisicoquímica*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 3^{era} edición, USA, 842-845, (1991)
17. <http://www.scimedia.com/chem-ed/quantum/jablonsk.htm>, updated 1/31/97
18. Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*, Editorial Síntesis S.A., Madrid, 1-54, (1995)

19. Dr. Burriel, M. F., *Química Analítica Cualitativa*, Ed. Paraninfo, 15^{ava} edición, Madrid, 246-268, (1994)
20. Imperial Chemical Industries Limited Dyestuffs Division, *An Outline of the chemistry and technology of the dyestuffs industry*, (1968)
21. Society of Dyers and Colourists, *Colorants and Auxiliaries, Organic Chemistry and application properties*, Edited by John Shore, Inglaterra, 1, (1990)
22. *Preguntas y respuestas acerca del uso y manipuleo de los colorantes*, ETAD Comité de fabricantes de colorantes de U.S.A., de la Asociación Ecológica y Toxicología de fabricantes de colorantes y pigmentos orgánicos, (1999)
23. Ince, H. N., Stefan, M. I., Bolton, J. R., *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**, 3, 442-448, (1997)
24. Sörensen, M., Frimmel, F. H., *Photodegradation of EDTA and NTA in the UV/H₂O₂ Process*, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 1845-1853, (1995)
25. Calgon Carbon Oxidation Technologies, *The AOT Handbook*, Ontario, (1996)
26. Baird, N. C., *J. Chem. Educ.*, **74**, 817-819, (1997)
27. Baird, N. C., *J. Chem. Educ.*, **72**, 153-157, (1995)
28. Skoog, D. A.: Leary, J. J., *Análisis Instrumental*, Ed. Mc Graw Hill, 4^{ta} Edición, Madrid, (1994)
29. Murov, S. L., Carmichael, I., Hug, G. L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 298-313, (1993)
30. Hatchard, C. G., Parker, C. A., *Proc. Roy. Soc., A*, **235**, 518-536, (1956)
31. Willard, H. H., Merrit, L. L., Dean, J. A., Settle, F. A., *Métodos Instrumentales de Análisis*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, (1991)
32. *Standard Methods for the examination of the Water and Wastewater*, 18th Edition, Greenberg, A. E., Clesceri, L. S., Eaton, A. D., Eds., APHA, AWWA, and WEF, Washington, D.C., (1992)
33. Application TOC 7, *Determination of organic carbon ultra pure water*, SHIMADZU, Electromédica Peruana S.A.
34. Babor, J.A., Ibarz, J., *Química General Moderna*, Ed. Marin S.A., Barcelona, (1965)
35. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., *Chem. Rev.*, **93**, 671-698, (1993)
36. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamericana, México, (1983)

37. Silverstein, R., *Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos*, Ed. Diana, México, (1980)
38. Moore, J. W., *Fisicoquímica Básica*, Printece-Hall Hispanoamericana, México, (1986)