

SE  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



Subsecretaría de Educación Superior  
Tecnológico Nacional de México  
Instituto Tecnológico de Orizaba

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ORIZABA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

"CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FENOL EN  
VINAZAS DE MEZCAL EN UN REACTOR FOTOCATALÍTICO  
DE DISCOS ROTATIVOS (RFDR)."

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

*I. Q. Ruby Sheila Gines Palestino*

DIRECTOR DE TESIS:

*Dr. Denis Cantú Lozano*

CODIRECTOR DE TESIS:

*Dr. Carlos Montalvo Romero*



ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.

MAYO 2015



Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica



Dirección General de Educación Superior Tecnológica



SEP

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR TECNOLÓGICA

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ORIZABA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FENOL  
EN VINAZAS DE MEZCAL EN UN REACTOR  
FOTOCATALÍTICO DE DISCOS ROTATIVOS (RFDR)”**

**TRABAJO PROFESIONAL  
(OPCIÓN I)**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

*I. Q. Ruby Sheila Gines Palestino*

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. DENIS CANTÚ LOZANO**

**DR. CARLOS MONTALVO ROMERO**

**ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO.**

## RESUMEN

### CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE FENOL EN VINAZAS DE MEZCAL EN UN REACTOR FOTOCATALÍTICO DE DISCOS ROTATIVOS (RFDR)

**Elaborado por: I.Q. Ruby Sheila Gines Palestino**

**Dirigida por: Prof. Dr. Denis Cantú Lozano**

**Coasesor: Prof. Dr. Carlos Montalvo Romero**

Los líquidos remanentes de la industria mezcalera, también denominados vinazas se generan alrededor de 6-15 L por cada litro de mezcal obtenido provocando un cambio serio en el ecosistema cuando son descargadas en suelos o en mantos acuíferos, por lo que es considerado un grave problema ambiental.

Las vinazas mezcaleras contienen grandes cantidades de fenol, compuesto recalcitrante que no solo es nocivo en el medio ambiente también ocasiona serios daños a la salud.

En la actualidad la fotocatalisis heterogénea es una tecnología alternativa para la degradación de compuestos orgánicos como el fenol con propiedades fisicoquímicas difíciles de manejar por medio de tratamientos biológicos convencionales.

La presente investigación muestra la remoción de fenol de las vinazas mezcaleras con un reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR), usando como catalizador dióxido de titanio ( $Ti_2O$ ) con un tiempo de residencia de 72 h continuas de igual

forma se dio seguimiento a la concentración de materia orgánica, concentración de oxígeno disuelto y comportamiento reológico, se utilizó un diseño de experimentos  $2^2$  con cinco puntos centrales, la determinación de los valores de operación recomendables y el porcentaje de remoción de carga orgánica óptimo se obtuvo mediante un análisis canónico, una vez realizadas las corridas de degradación se realizó el cálculo de las constantes cinéticas mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood y finalmente el cálculo del factor de efectividad y de mejoramiento.

Los resultados de la remoción de fenol realizados en un reactor fotocatalítico de discos rotativos muestran que se obtienen porcentajes importantes de remoción y mineralización de fenol alcanzando a las 72 horas una remoción del 82.39%.

## ABSTRACT

### **CALCULATING THE EFFICIENCY OF REMOVAL OF PHENOL IN VINASSES FROM THE PRODUCTION PROCESS OF MESCAL IN A ROTATING DISK PHOTOCATALYTIC REACTOR (RDPR)**

**By: I.Q. Ruby Sheila Gines Palestino**

**Advisor(s): Prof. Dr. Denis Cantú Lozano**

**Prof. Dr. Carlos Montalvo Romero**

The liquid remaining from mescal industry, also called vinasse are generated around 6-15 L per liter of alcohol produced, causing a serious change in the ecosystem when they are discharged into soil or groundwater, so it is considered an environmental problema environment.

The vinasses from the production process of mescal containing large amounts of phenol, recalcitrant compound that is not only harmful to the environment also causes serious health damage.

Currently the heterogeneous photocatalysis is an alternative technology for the degradation of organic compounds such as phenol with physicochemical properties difficult to handle by conventional biological treatment.

This research shows phenol degradation effect of vinasse from mescal production process, in rotating disk photocatalytic reactor using titanium dioxide as catalyst ( $\text{Ti}_2\text{O}$ ) with a residence time of 72 h, similarly gave monitoring the concentration of organic matter, dissolved oxygen concentration and rheological behavior, used a design of experiments with five central points  $2^2$ , the determination of the values of recommended operation and optimum removal percentage of phenol was obtained by canonical analysis, once made runs degradation calculation of the kinetic constants was performed using the Langmuir-Hinshelwood model, and finally calculating the effectiveness factor.

Photocatalytic degradation experimental obtained high percentages of degradation and mineralization of phenol in vinasse from mescal industry 72 h reaching for the 83.72% removal.

---

Contenido	Pagina
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	vii
Nomenclatura	ix
Introducción	xi
<b>CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
1.1 La industria del mezcal en México	2
1.1.1 Vinazas mezcaleras	6
1.1.2 Impacto de las vinazas mezcaleras en el medio ambiente	7
1.2 Fenol	8
1.2.1 Efectos del fenol en el medio ambiente	9
1.2.2 Efectos del fenol en la salud	9
1.3 Procesos Avanzados de Oxidación	10
1.3.1 Fotocatálisis heterogénea	12
1.4 Reactores fotocatalíticos	15
1.4.1 Reactores fotocatalíticos de discos rotativos (RFDR)	18
1.5 Cinética de las reacciones fotocatalíticas	19
1.5.1 Cinética de Langmuir-Hinshelwood	20
1.6 Transferencia de masa	21
1.6.1 Resistencia a la transferencia de masa externa	22
1.6.2 Resistencia a la transferencia de masa interna	23
1.6.3 Factor de efectividad interno	25
1.7 Factor de mejoramiento	26
1.8 Reología	26
1.8.1 Parámetros reológicos	27
1.8.2 Clasificación reológica de los fluidos	28

---

1.9 Antecedentes	29
------------------	----

## **CAPITULO 2 MATERIALES Y METODOS**

2.1 Descripción general de la metodología.	33
2.2 Caracterización química de las vinazas de mezcal	34
2.3 Caracterización reológica de las vinazas de mezcal	35
2.3.1 Modelo de Herschel-Bulkley	35
2.3.2 Modelo de Arrhenius	35
2.3.3 Modelo de Poiseuille	36
2.4 Ajustes y adaptaciones previas al reactor	36
2.5 Corridas de degradación de fenol	37
2.5.1 Diseño experimental	38
2.6 Determinación parámetros cinéticos	40
2.6.1 Calculo de la constante aparente de velocidad de reacción	40
2.6.2 Calculo de la velocidad de reacción inicial	41
2.6.3 Calculo de la constante de reacción ( $k_1$ ) y constante de adsorción ( $k_2$ ) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood	41
2.7 Determinación del factor de efectividad	42
2.8 Calculo del factor de mejoramiento	44

## **CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1 Caracterización química de las vinazas de mezcal	47
3.2 Caracterización reológica de las vinazas de mezcal	49
3.2.1 Modelo de Herschel-Bulkley	49
3.2.2 Modelo de Arrhenius	51
3.2.3 Modelo de Poiseuille	52
3.3 Ajustes y adaptaciones previas al reactor	54

---

3.4	Corridas de degradación de fenol	55
3.4.1	Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución- 40 rpm	56
3.4.2	Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución - 80 rpm	59
3.4.3	Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 40 rpm	62
3.4.4	Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 80 rpm	65
3.4.5	Degradación Vinazas de mezcal 55% dilución - 60 rpm (puntos centrales)	68
3.5	Corridas de degradación de materia orgánica	74
3.5.1	Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución- 40 rpm	74
3.5.2	Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución - 80 rpm	75
3.5.3	Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 40 rpm	75
3.5.4	Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 80 rpm	76
3.5.5	Degradación Vinazas de mezcal 55% dilución - 60 rpm (puntos centrales)	77
3.6	Determinación parámetros cinéticos	81
3.6.1	Calculo de la constante aparente de velocidad de reacción	81
3.6.2	Calculo de la velocidad de reacción inicial	82
3.6.3	Calculo de la constante de reacción ( $k_1$ ) y constante de adsorción ( $k_2$ ) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood	83
3.7	Determinación del factor de efectividad	85
3.8	Calculo del factor de mejoramiento	88
	CONCLUSIONES	90
	RECOMENDACIONES	91
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

## ÍNDICE

---

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Pagina
1.1 Proceso de producción de mezcal.	4
1.2 Estados incluidos en la denominación de origen del mezcal (COMERCAM, 2011)	4
1.3 Producción de mezcal certificado en México (COMERCAM, 2011)	5
1.4 Estructura química del fenol (Barbosa, 2012)	8
1.5 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (De Lasa <i>et al.</i> , 2005 citado por Montalvo-Romero <i>et al.</i> , 2012)	14
1.6 Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele (Carberry, 1976)	25
1.7 Tipos de fluidos (Gonzales, 2009)	28
2.1 Diagrama de flujo de la metodología	33
2.2 Esquema general del Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR)	36
2.3 Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir– Hinshelwood (Fogler, 2008)	42
2.4 Procedimiento para el cálculo del factor de efectividad	43
2.5 Curva del factor de efectividad externo en función del número Damköhler (Da) (Carberry, 1976)	43
2.6 Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele (Carberry, 1976)	44
2.7 Calculo del factor de mejoramiento	44
3.1 Vinaza de mezcal	45
3.2 Parámetros de color	49



---

3.3 Comportamiento de la viscosidad de la vinaza a 20, 40, 60 y 80 °C	49
3.4 Variación de la viscosidad de las vinazas en función de la temperatura ajustada al modelo de Arrhenius	50
3.5 Variación de la viscosidad de las vinazas en función de la temperatura ajustada al modelo de Poiseuille	52
3.6 Impregnación de uno de los discos del RFDR con TiO <sub>2</sub>	54
3.7 Diseño final del Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos.	55
3.8 Remoción de fenol en función del tiempo (10%- 40 rpm)	56
3.9 Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (10%- 40 rpm)	57
3.10 Comportamiento reológico de las vinazas (10%- 40 rpm)	58
3.11 Remoción de fenol en función del tiempo (10%- 80 rpm)	59
3.12 Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (10%- 80 rpm)	60
3.13 Comportamiento reológico de las vinazas (10%- 80 rpm)	61
3.14 Remoción de fenol en función del tiempo (100%- 40 rpm)	62
3.15 Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (100%- 40 rpm)	63
3.16 Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 40 rpm)	64
3.17 Remoción de fenol en función del tiempo (100%- 80 rpm)	65
3.18 Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (100%- 80 rpm)	66
3.19 Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 80 rpm)	67
3.20 Remoción de fenol en función del tiempo (55%- 60 rpm)	68
3.21 Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (55%- 60 rpm)	69
3.22 Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 80 rpm)	70
3.23 Gráfica de contornos del porcentaje de remoción de fenol	73
3.24 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (10%- 40 rpm)	74
3.25 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (10%- 80 rpm)	75
3.26 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (100%- 40 rpm)	76
3.27 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (100%- 80 rpm)	77

---

rpm)	
3.28 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (55%- 60 rpm)	77
3.29 Gráfica de contornos del porcentaje de remoción de materia orgánica	80
3.30 Concentraciones normalizadas versus tiempo de reacción.	81
3.31 Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir– Hinshelwood	84
3.32 Regresión Lineal de los coeficientes de transferencia de oxígeno ( $K_L \cdot a$ ) obtenidos por Montalvo, 2000	85
3.33 Comprobación del factor de efectividad externo en función del número de Damköhler	86
3.34 Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele (Carberry, 1976)	87

---

---

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Pagina
1.1 Procesos avanzados de oxidación (Domènech <i>et al.</i> 2004)	11
1.2 Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidacion (Blesa <i>et al.</i> 2001)	12
1.3 Ecuaciones resultantes de la integración de ecuaciones de orden 0 y 1 (Levine, 2002 )	20
2.1 Técnicas aplicadas en la caracterización de vinazas	34
2.2 Componentes del reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR)	37
2.3 Diseño experimental utilizado para las corridas de degradación de fenol	39
3.1 Resultados de caracterización química	47
3.2 Valores de los parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley	50
3.3 Viscosidad aparente en función de la temperatura	51
3.4 Parámetros de la ecuación de Arrhenius y su modelo experimental	51
3.5 Parámetros de la ecuación de Poiseuille y su modelo experimental	52
3.6 Comparación de $\eta_0$ aplicando los modelos de Arrhenius y Poiseuille	53
3.7 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (10%- 40 rpm)	58
3.8 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (10%- 80 rpm)	61
3.9 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 40 rpm)	64
3.10 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 80 rpm)	67

---

3.11 Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 80 rpm)	70
3.12 Resultados del diseño experimental de las corridas de remoción de fenol	71
3.13 Óptimos de remoción de fenol obtenidos mediante análisis canónico	73
3.14 Resultados del diseño experimental de las corridas de remoción de materia orgánica	78
3.15 Óptimos de remoción de materia orgánica obtenidos mediante análisis canónico	80
3.16 Valores de la constante aparente de velocidad de reacción	82
3.17 Valores de la velocidad de reacción inicial	83
3.18 Parámetros cinéticos del modelo de Langmuir- Hinshelwood	84

---

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
$r_A$	Velocidad de reacción	[mg/ L h]
$r_0$	Velocidad de reacción inicial	[mg /L h]
$C_A$	Concentración del reactante A	[mg A/L]
$C_0$	Concentración inicial	[mg/L]
$k$	Constante de velocidad de reacción	$[(m^3)^{n-1}/(mol)^{n-1}s]$
$n$	Orden de reacción	[-]
$k_1$	Término cinético de la ecuación de velocidad.	$[h^{-1}]$
$k_2$	Término de la adsorción del reactivo	[mg/L]
$k_a$	Constante aparente de velocidad de reacción	$k_a[h^{-1}]$
$t$	Tiempo	[s]
$k_L \cdot a$	Coefficiente de transferencia de masa	$[h^{-1}]$
$Da$	Número de Damköhler	[-]
$D_{AB}$	Coefficiente de difusión de A en B	$[m^2/s]$
$\mathcal{D}_e$	Coefficiente de difusividad efectiva	$[m^2/s]$
$K_{HB}$	Índice de consistencia de Herschel- Bulkley	$[Pa s^n_{HB}]$

---

$n_{HB}$	Índice de comportamiento reológico	[–]
$E_{\alpha}$	Energía de activación de flujo	[cal/mol K]
$A$	Constante del modelo Poiseuille	[Pa s]
$B$	Constante del modelo Poiseuille	[Pa s K <sup>-1</sup> ]
$C$	Constante del modelo Poiseuille	[Pa s K <sup>-2</sup> ]
$M_H$	Módulo de Hatta	[–]
$E$	Factor de efectividad	[–]
<b>LETRAS GRIEGAS</b>		
$\bar{\eta}$	Factor de efectividad externo	[–]
$\tilde{\tau}$	Tortuosidad	[–]
$\phi_p$	Porosidad de la partícula	[–]
$\sigma$	Factor de constricción	[–]
$\delta$	Espesura de la película	[m]
$\phi_n$	Módulo de Thiele	[–]
$\eta_i$	Factor de efectividad interno	[–]
$\tau_0$	Tensión de corte inicial	[Pa]

---

$\dot{\gamma}$	Tasa de corte o de deformación	$[s^{-n}]$
$\tau_{HB}$	Tensión de corte	$[Pa]$
$\eta_{\alpha}$	Viscosidad aparente	$[Pa\ s]$
$\eta_0$	Viscosidad inicial	$[Pa\ s]$

---

## INTRODUCCIÓN

La producción nacional anual del mezcal es en promedio de 6 millones de litros (COMERCAM 2001). Para la obtención del mezcal, es necesaria la realización de cuatro procesos principales, el cocimiento de las piñas, macerado, fermentación y destilación, en este último proceso, se separa el alcohol del mosto fermentado, obteniéndose de 6 a 15 L de líquidos remanentes por cada litro de alcohol obtenido. Los líquidos remanentes de la industria mezcalera, también denominados vinazas, están constituidos por diferentes compuestos orgánicos tales como ácido acético, ácido láctico, glicerol, fenoles, polifenoles, melanoidinas, sulfatos y fosfatos. Las vinazas provocan un cambio serio en el ecosistema cuando son descargadas de manera indiscriminada en suelos o en mantos acuíferos, teniendo como consecuencia graves alteraciones a la salud y al medio ambiente (Villalobos, 2009).

En la actualidad la fotocatalisis heterogénea es considerada como una alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes industriales con propiedades fisicoquímicas difíciles de manejar por medio de tratamientos biológicos convencionales. La fotocatalisis heterogénea mineraliza los compuestos orgánicos a  $\text{CO}_2$ . Es por ello que se emplean materiales semiconductores, los cuales poseen una actividad catalítica alta, activada mediante la acción de una fuente de radiación ultravioleta (UV). Tal actividad tiene la capacidad de propiciar reacciones de oxidación en fase acuosa. Entre los materiales empleados para este tipo de procesos se tiene el  $\text{TiO}_2$  en forma anatasa, el cual ha destacado por su bajo costo, baja toxicidad, buena estabilidad mecánica y alta capacidad fotocatalítica. El  $\text{TiO}_2$  se utiliza en forma de polvo, para la preparación de soluciones coloidales o bien, inmovilizando al soporte que servirá de ánodo. Para llevar a cabo la inmovilización del soporte se emplean técnicas de síntesis del  $\text{TiO}_2$  como la llamada de sol-gel (López- Ojeda, 2011).



---

A pesar de que han realizado investigaciones sobre la caracterización y tratamiento de vinazas, éstas se han efectuado en vinazas provenientes de la industria azucarera, no hay reportes de tratamientos aplicados a las vinazas mezcaleras, estos residuos son descargados al suelo, arroyos o composteados con el bagazo del agave y otros desechos (Jáuregui-Rincón, 2012).

Por todo lo anteriormente expuesto se llevó a cabo la remoción de fenol en vinazas de mezcal usando un Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos con la finalidad de cumplir el siguiente objetivo general que es Calcular el factor de efectividad ( $\eta$ ) en la reacción de remoción de fenol en vinazas de mezcal con un reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR), para poder llevar a cabo el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos: Caracterizar química y reológicamente las vinazas de mezcal, calcular la constante cinética (k) de la remoción de fenol en vinazas de mezcal, calcular el coeficiente de transferencia de masa durante la remoción de fenol en vinazas de mezcal, determinar el factor de efectividad en la reacción de remoción de fenol en vinazas de mezcal con un reactor fotocatalítico de discos rotativos y finalmente Determinar el factor de mejoramiento en la reacción de remoción de fenol en vinazas de mezcal con un Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR)

# **CAPITULO 1**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

---

---

## CAPITULO 1 FUNDAMENTOS TEORICOS

### 1.1 La industria del mezcal en México

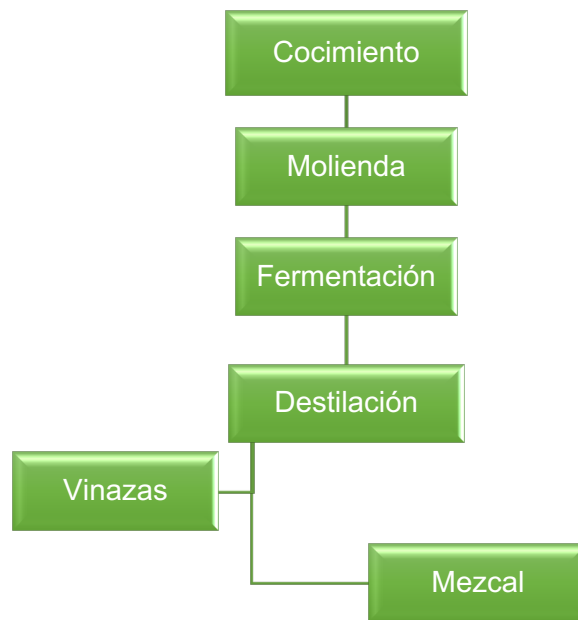
México cuenta con cerca de 200 especies de agave, de las cuales, actualmente sólo unos 12 a 15 son magueyes mezcaleros. La palabra mezcal proviene de los vocablos náhuatl; *mexcalli*, *metl* o *meztli* que significa maguey y de *ixcalli* que significa cocer, por lo tanto se podría definir como maguey cocido.

El maguey mezcalero es una planta de la familia de las amarilidáceas, de hojas largas y fibrosas de forma lanceolada, de color verde azulado. Se aprovecha la piña o cabeza (tallo y base de sus hojas) para la elaboración de mezcal. La planta madura entre los siete y los diez años, aunque los ciclos de cultivo varían en las diferentes regiones. El maguey es una planta perenne y tiene una estrecha relación con la lluvia, así los azúcares se acumulan en la cabeza, lo hacen mejor en la época de secas, cuando las plantas están sujetas a mayor estrés, lo que coincide con una mayor floración; por esta y otras razones más la producción de Mezcal se restringe a los meses de febrero y junio. (SAGARPA, 2005)

De acuerdo a la NOM-070-SCFI-1994, define al “mezcal”, como la “bebida alcohólica obtenida por la destilación y rectificación de los mostos preparados con los azúcares extraídos del Maguey Mezcalero”. El mezcal es un líquido transparente con cualidades organolépticas particulares en cuanto a su aroma y sabor, mismo que es determinado por las características propias de las clases de maguey y de las regiones en las que se cultiva. Asimismo, cuando se añeja o se reposa adquiere un color ligeramente amarillo, para ello se almacena en barricas de roble blanco o encino”.

La producción del mezcal está compuesta generalmente por cuatro procesos, en la Figura 1.1 se desglosa el diagrama de procesos del mismo:

- **Cocimiento:** el cocimiento del maguey se realiza en hornos de subsuelo, en hornos verticales de mampostería, hidrolizadores o en autoclaves. La cocción permite que se genere un proceso de hidrólisis de los almidones y que se conviertan en glucosa y fructuosa. A las piñas ya cocidas se les llama mezcal.
- **Molienda:** la molienda se realiza de diferentes formas: macerado a mano, machacado en una tahona (molino que funciona por la fuerza de caballos o mulas), o en una desgarradora apoyándose además con una prensa. Al terminar la molienda se obtiene el jugo llamado mosto y el bagazo; el mosto es depositado o bombeado a las tinas de fermentación.
- **Fermentación:** la fermentación se realiza en tinas de madera, pilas forradas de madera o en tanques de acero inoxidable. Mediante este proceso, que tiene una duración de 1 a 3 días, se logra la conversión de los azúcares contenidos en el mosto en alcohol. Al jugo fermentado se le conoce como mosto muerto y tiene una graduación alcohólica entre 6 y 7%.
- **Destilación:** para la destilación se utilizan diferentes tecnologías, ollas de barro sobre puestas, alambiques de cobre o alambiques de acero inoxidable. En esta operación se efectúa la separación de los productos volátiles como los alcoholes, y los no volátiles como el agua, grasas y sólidos aprovechando para ello sus diferentes puntos de ebullición. Al producto obtenido se le conoce como mezcal. En esta operación quedan residuos denominados vinazas que son desechadas sin previo tratamiento (Molina et al., 2007).



**Figura 1.1** Proceso de producción de mezcal.

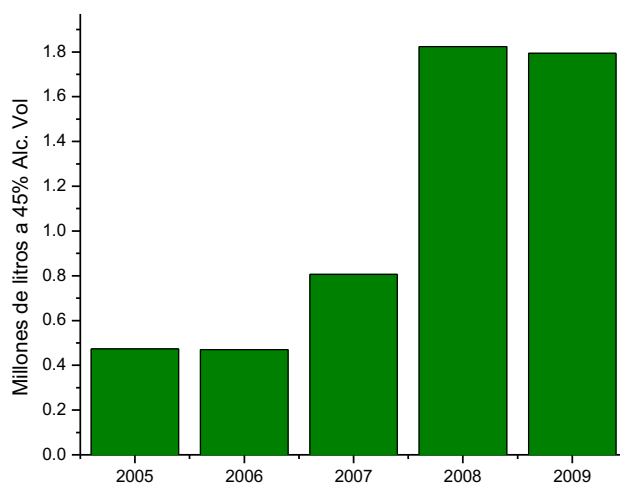
El mezcal es una bebida que cuenta con la denominación de origen, la cual comprende territorios protegidos en los estados de Durango, Guanajuato, Guerrero, Oaxaca, San Luis Potosí, Tamaulipas y Zacatecas. De acuerdo al Plan Rector Maguey-Mezcal, la denominación de origen del mezcal le ha dado otra dimensión a la actividad al generar perspectiva de exportación del producto.



**Figura 1.2** Estados incluidos en la denominación de origen del mezcal  
(COMERCAM, 2011)

El organismo encargado de promover y vigilar el cumplimiento de la NOM-070-SCFI-1994, es el Consejo Mexicano Regulador de la Calidad del Mezcal (COMERCAM). Para cumplir los requisitos oficiales de calidad, se requiere realizar las operaciones higiénicamente en la envasadora y homogeneizadora, garantizar el origen del producto, cuidar su calidad química, lo que tiene que ver, con proteger al Mezcal de su posible adulteración y garantizar las características del tipo de Mezcal y de marca, las cuales legalmente forman parte de una huella cromatográfica, con lo que se certifica la calidad del producto.

La producción de mezcal certificado ha tenido una tendencia alcista en los últimos años al presentar un incremento de más de 300% entre el año 2005 y 2009. En este último año se produjeron 1.8 millones de litros como se muestra en la Figura 1.3. En 2009, Oaxaca fue el principal productor de mezcal en el país al generar 54.4% del total nacional.



**Figura 1.3** Producción de mezcal certificado en México (COMERCAM, 2011)

### 1.1.1 Vinazas mezcaleras

La producción de mezcal es una actividad económica importante, sin embargo también es una fuente de contaminación ambiental considerable debido al contenido orgánico en sus emisiones residuales; vinaza y bagazo de agave (Gabino *et al*, 2012).

Las vinazas son los residuos que se obtienen después de haber realizado la destilación de azúcares fermentados provenientes de las diferentes especies de agave. La fermentación de estos últimos da como producto el “mezcal” del cual durante su procesamiento, se producen de 6 a 15 litros de vinazas por litro de alcohol. Las vinazas contienen en términos generales altas cargas de sólidos disueltos, de materia orgánica (polímeros nitrogenados de color café, ácido láctico, fenoles, polifenoles, melanoidinas, gliceroles, así como sulfatos y fosfatos) gran parte de la cual es recalcitrante, cenizas, bajos niveles de pH así como la presencia de compuestos nitrogenados entre los que se destacan: proteínas, aminoácidos y vitaminas, las vinazas se caracterizan además por presentar color marrón muy oscuro, que se debe a la presencia de melanoidinas, las cuales constituyen el 70 – 80 % del peso de las sustancias que le confieren el color (Ojeda-Armaignac *et al*, 2012). Usualmente, las vinazas son descargadas a altas temperaturas en un intervalo de 20 a 80°C.

Las características de las vinazas varían considerablemente de acuerdo a la materia prima empleada, la localización y el tipo de proceso de fermentación adoptado (Villalobos, 2009).

No hay reportes de tratamientos aplicados a las vinazas mezcaleras, estos residuos son descargados al suelo, arroyos o composteados con el bagazo del agave y otros desechos (Jáuregui-Rincón, 2012).

### 1.1.2 Impacto de las vinazas mezcaleras en el medio ambiente

Cuando las vinazas son descargadas en suelos, los sólidos suspendidos que contienen provocan que exista una menor permeabilidad, lo anterior debido a la obstrucción de los poros del suelo, evitando el paso normal de líquidos a través de él, favoreciendo fermentaciones anaerobias que generan olores desagradables.

La descarga de vinazas en suelos provoca la inhibición del proceso de germinación, lo anterior debido a una reducción en la alcalinidad en el suelo, causando una deficiencia de manganeso que no es recomendable en los cultivos.

La disposición de las vinazas en mantos acuíferos provoca el bloqueo de la luz solar debido a que son altamente coloridas, reduciendo la oxigenación generada por la fotosíntesis de plantas marinas, ocasionando la muerte de la vida acuática debido al vínculo que existe entre la vida acuática y su metabolismo, con el consumo de oxígeno disuelto. Otro factor que favorece la disminución del oxígeno disuelto en el agua, es la temperatura alta con la que son descargadas las vinazas, calentando el agua y disminuyendo la solubilidad del oxígeno en el agua. La presencia de materia orgánica putrescible en las vinazas, provoca olores desagradables cuando son descargadas en ríos o canales (Villalobos, 2009).

Las vinazas contienen grandes cantidades de fenol, compuesto recalcitrante considerado como un contaminante indeseable, debido a que le confieren al agua características organolépticas desagradables y nocivas para la salud humana, entre otros problemas ambientales (Rubiano *et al*, 2005).

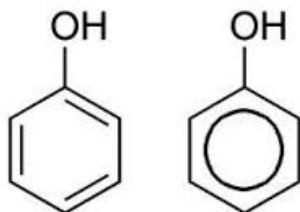
Por su alta carga orgánica las vinazas han sido consideradas como uno de los residuos con un potencial de contaminación, el cual debe ser tratado con cuidado lo cual obliga a las industrias a someterla a tratamiento antes de ser vertida, o al desarrollo de alternativas para su aprovechamiento (Isaza *et al*, 2011).



## 1.2 Fenol

El fenol es un sólido cristalino blanco, que posee un olor característico dulce y alquitranado; a temperatura ambiente se encuentra también como un polvo blanco; en contacto con el aire, sus cristales son altamente higroscópicos y toman una coloración entre rosada y rojiza (Méndez, 2009 ). Su fórmula química es  $C_6H_5OH$ , es conocido también como ácido fénico o ácido carbólico.

La Figura 1.4 muestra su estructura química. Tiene un punto de fusión de  $41\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $182\text{ }^\circ\text{C}$ . Su presión de vapor es  $47\text{ Pa}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Su densidad relativa (agua = 1) es 1.07 y su solubilidad en agua es de  $9.3\text{ g}$  por  $100\text{ ml}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Puede sintetizarse mediante la oxidación parcial del benceno.



**Figura 1.4** Estructura química del fenol (Barbosa, 2012)

Se usa principalmente en la producción de resinas fenólicas. También se usa en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. Es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante, también para producir agroquímicos, bisfenol A (materia prima para producir resinas epoxi y policarbonatos), en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta (Barbosa, 2012). En el proceso productivo de las industrias que utilizan fenol, se presentan vertimientos con una alta concentración de esta sustancia los cuales resultan altamente tóxicos, es decir tiene la capacidad de causar daño a los organismos vivos, dependiendo de la cantidad administrada o absorbida y del tiempo de exposición.

### **1.2.1 Efectos del fenol en el medio ambiente**

La mayor cantidad de fenol que se libera al medio ambiente es fruto de la actividad industrial y de la comercialización de productos finales que lo contienen. El fenol en el aire, no permanece por mucho tiempo, puesto que es degradado por reacciones fotoquímicas, y lo que quede en la atmósfera, es depositado por la lluvia. El tiempo de vida media del fenol en aire, bajo condiciones de reacción fotoquímica es de 4 a 5 horas; si la reacción del fenol se diera únicamente con radicales hidroxilo, su tiempo de vida media sería de 15 horas.

La presencia de fenol en el suelo no excede los 5 días, aunque en suelos ácidos puede ser de 20-25 días.

La contaminación del agua con fenol es un problema que ha crecido en los últimos años, el fenol es más denso que el agua este se disuelve lentamente y forma soluciones tóxicas. Este comportamiento le permite al fenol desplazarse a velocidades similares al del cuerpo de agua en el que se encuentre y por lo tanto ser consumido por los seres vivos fácilmente

El tiempo de vida media por biodegradación varía desde menos de 1 día en muestras de agua de lagos, hasta 9 días en agua de estuario. El contenido de fenol en aguas residuales es difícil de tratar, ya que al ser inhibidor del crecimiento microbiano, su biodegradación es entorpecida por la toxicidad que ejerce a altas concentraciones.

### **1.2.2 Efectos del fenol en la salud**

La mayor parte del fenol que se inhala o ingiere pasará a la corriente sanguínea; cantidades más pequeñas pueden pasar a la sangre si hay contacto con la piel.

La exposición breve al fenol en el aire puede causar irritación de las vías respiratorias, dolor de cabeza y ardor en los ojos. El contacto de la piel con cantidades altas de fenol ha producido quemaduras de la piel, daño del hígado, orina de color oscuro, latido irregular del corazón y en algunos casos, la muerte (ATSDR, 2008).

El fenol es un compuesto carcinogénico por lo que es un tema que se considera importante en el sector salud, por todo lo anterior el tratamiento del agua residual que se encuentra contaminada con fenol es necesario (Regalado-Méndez et al 2012).

### **1.3 Procesos Avanzados de Oxidación**

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), son los procesos químicos de oxidación más eficaces en el tratamiento de agua (Bankian-Tabrizi y Mehrvar, 2004), son una tecnología atractiva para mineralizar los compuestos orgánicos recalcitrantes ya que son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como procesos de postratamiento para efectuar la degradación de componentes traza de las aguas antes de su descarga a los cuerpos receptores (Montalvo *et al.*, 2012).

Los PAOs han sido aplicados satisfactoriamente en la descontaminación de agua con una amplia variedad de productos químicos tales como plaguicidas, fenoles, hidrocarburos, agentes tensoactivos, colorantes, entre otros (Bandala *et al.*, 2007), y recientemente se ha demostrado su aplicación en la inactivación de microorganismos (Guisar *et al.*, 2007). Involucran la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de atacar y degradar sustancias orgánicas. Las especies reactivas de oxígeno (EROs) son moléculas de alta reactividad debido a que en el último orbital tienen un electrón no apareado (radical libre), lo cual confiere inestabilidad física.

Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) el cual posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6 - 10^{12}$  veces más rápido que otros oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$ . Existe un especial interés en los procesos que generan el radical hidroxilo ( $\text{OH}$ ), debido a que el  $\cdot\text{OH}$  es un oxidante extremadamente activo y no selectivo, capaz de oxidar una amplia variedad de compuestos de difícil degradación (Zhou y Smith, 2002). Este radical ( $\text{OH}\cdot$ ) puede ser generado por medio de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Algunos PAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiolisis y otras tecnologías avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech, *et al.* 2004). La Tabla 1 muestra una clasificación de los PAOs categorizándolos en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

**Tabla 1.1** Procesos avanzados de oxidación (Domènech *et al.* 2004)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}$ )	Fotolisis del agua en el ultravioleta de vacío (UV/V)
Ozonización con peróxido de hidrogeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	UV/ peróxido de hidrogeno
Proceso de fentón ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	UV/ $\text{O}_3$
Radiolisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	Foto- Fentón y relacionados
Plasma no térmico	Oxidación en agua en el ultravioleta de vacío (UV/V)
Oxidación electroquímica	Fotocatalisis heterogénea

En la Tabla 1.2 se resumen las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

**Tabla 1.2** Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación (Blesa *et al.* 2001)

<b>Ventajas de lo (PAO's)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforma químicamente.</li> <li>• Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.</li> <li>• Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.</li> <li>• Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.</li> <li>• Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).</li> <li>• No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.</li> <li>• Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.</li> <li>• Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.</li> <li>• En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).</li> <li>• Permite transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.</li> <li>• Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.</li> </ul>

### **1.3.1 Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

---

Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.

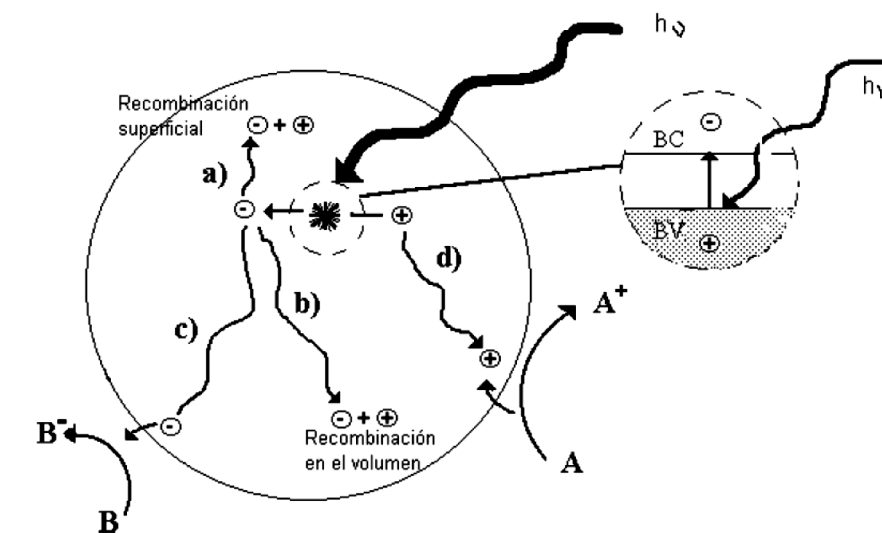
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor (Domènech *et al.*, 2004).

Tres componentes son básicos para que se lleve a cabo una reacción fotocatalítica heterogénea:

- Una fuente de fotones (con longitud de onda apropiada)
- Una superficie catalítica (usualmente un material semiconductor)
- Un aceptor de electrones que en muchos de los casos es el oxígeno del aire.

Los diferentes parámetros o condiciones de operación que afectan la velocidad y rendimiento de las reacciones de degradación fotocatalítica son las siguientes: temperatura, masa del catalizador, pH de la solución, intensidad de la luz y concentración del agente oxidante (Montalvo *et al.*, 2012).

La Figura 1.5 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O<sub>2</sub> y materia orgánica).



**Figura 1.5** Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación  
(De Lasa *et al.*, 2005 citado por Montalvo-Romero *et al.*, 2012)

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310 \text{ nm}$ ), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar (Domènech *et al.* 2004).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, el dióxido de titanio, que es uno de los materiales básicos en nuestra vida cotidiana el cual se ha convertido en un excelente material fotocatalizador para la purificación del medio ambiente (Fujishima *et al.*, 2000).

---

## 1.4 Reactores fotocatalíticos

Las reacciones en que interviene más de una fase se denominan heterogéneas y constituyen un número importante de casos en la realidad. En éstos la velocidad de reacción va a estar dada no sólo por lo que ocurre en el sitio mismo de reacción sino también por la transferencia de las distintas especies de una fase a otra y al tener más de una fase podemos tener distintos comportamientos fluido dinámicos en cada una de ellas lo cual da lugar a distintos patrones de contacto.

En los sistemas heterogéneos existe un agente catalizador, que interviene activamente en la reacción, en general facilitando la misma, pero que no es consumido por ésta.

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico, dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En un reactor es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc. A continuación se señalan algunos tipos de reactores fotocatalíticos.

- **Reactores con recirculación** Se utilizan reactores con recirculación cuando la reacción que se lleva a cabo es auto catalítica, o cuando es necesario mantener una operación casi isotérmica o para promover cierta selectividad. En el caso de reacciones fotocatalíticas es necesario reactores con recirculación, para completar la mineralización de los contaminantes que requieren más de un solo paso por el reactor para alcanzar este nivel de



---

transformación. El tanque de reciclo tiene por principal objetivo permitir la separación de volátiles y gases resultantes de la oxidación, principalmente dióxido de carbono, a la vez que proporciona una adecuada flexibilidad operativa utilizando un inventario mínimo de recirculación. De esta forma es posible someter al efluente a múltiples pasos por el reactor intensificado según sea la naturaleza menos refractaria del contaminante presente en el mismo.

- **Reactor de recirculación de geometría rectangular.** Este reactor se utiliza para sistemas foto catalíticos de tratamiento de aguas que contienen sales de hierro y agua oxigenada en reacciones Foto-Fenton, para destruir contaminantes orgánicos en altas concentraciones ( $\geq 100$  ppm).
- **Reactores con recirculación y sistema de aireación.** Este tipo de reactor fotocatalítico, incluye la combinación de dos procesos: aireación y fotorreacción para la degradación. El sistema de aireación es del tipo eyector-difusor, a base de boquillas con diferentes conicidad, donde puede determinarse los diferentes perfiles de presión con respecto a la longitud de las boquillas. El sistema de aireación se acopla al reactor fotocatalítico que se compone de una distribución de 20 lámparas de luz UV en arreglo triangular colocadas en dos secciones y cuatro pasos, donde la reacción ocurre a condiciones atmosféricas. El sistema de aireación tipo eyector-difusor permite asegurar la saturación de aire de la mezcla de reacción así como la disminución de los procesos difusivos por medio del tamaño de burbuja a través del difusor utilizando la misma energía de recirculación. La integración del sistema de aireación con el fotoreactor asegura una completa degradación de los compuestos aromáticos.
- **Reactor de mezcla completa (CSTR).** Un tipo de reactor de uso común en procesos industriales es un tanque con agitación que opera continuamente,

que se conoce como reactor de tanque con agitación continua o reactor de retro mezclado. Opera en estado estacionario y de modo que no existan gradientes de concentración ni temperatura debido a que su contenido debe ser lo más uniforme posible, se asume que la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante, se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en cualquier punto del reactor y a la salida del mismo.

Los reactores de tanque agitado pueden operar en discontinuo o en continuo. En un reactor discontinuo, los reactivos son introducidos al comienzo de la reacción y, después de que la temperatura y la presión alcancen un determinado nivel, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar el grado de transformación deseado. En un reactor discontinuo la composición de la mezcla reaccionante, y a veces la de temperatura, varía a lo largo del tiempo. Se trata de un modo de operación típicamente estacionario.

- **Geometría de reactor anular.** Esta geometría provee una iluminación uniforme de la tela de vidrio. La luz ilumina directamente una parte de la tela y la parte de atrás es iluminada por los rayos que penetran el vidrio y por la luz dispersada en el reactor

- **Reactor anular con doble iluminación.** Este sistema está formado por una suspensión de  $\text{TiO}_2$  dentro de un reactor anular el cual es iluminado internamente usando luz ultravioleta y externamente por medio de luz directa o dispersa. Este sistema se ha utilizado para separar plomo de soluciones acuosas (Ramírez, 2013).

---

### 1.4.1 Reactores fotocatalíticos de discos rotativos (RFDR)

Los RFDR de discos rotatorios constan de discos separados los cuales se usan como soporte del semiconductor, estos discos se encuentran montados en un eje horizontal que gira mientras están sumergidos en el efluente a tratar.

Los RFDR están conformados por una serie de cámaras intercomunicadas entre sí, lo que permite depurar secuencialmente y de manera continua el líquido en tratamiento. Algunas de las ventajas de los RFDR de discos rotatorios son:

- Bajo consumo de energía y necesita un mantenimiento mínimo y a la vez sencillo.
- Simple operación.
- Bajo costo de instalación.
- Flexibilidad de caudal.

Por lo anteriormente expuesto se puede decir que un RFDR es un reactor que de manera global funciona como un flujo pistón, pero cada una de las cámaras que lo componen, funcionan como un reactor completamente mezclado (Montalvo, 2000).

### 1.5 Cinética de las reacciones fotocatalíticas

Para medir la velocidad de reacción “ $r_A$ ” es necesario determinar la concentración de un reactivo o producto en función del tiempo. La ecuación que gobierna la velocidad de reacción es una ecuación diferencial que da las velocidades de variación de las concentraciones de las especies que reaccionan (1.1). Para deducir una ecuación cinética supondremos, a no ser que se indique lo contrario, que:

- La reacción transcurre a temperatura constante. Si la temperatura es constante, la constante cinética  $k$  también lo es.

- El volumen es constante. Si el volumen es constante, la velocidad de reacción viene dada por la ecuación (1.1)
- La reacción es irreversible, entendiéndose por ello que la reacción inversa apenas tiene lugar. Esto será correcto si la constante de equilibrio es muy grande o si se estudia únicamente la velocidad inicial.

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (1.1)$$

Donde:

$r_A$  [mol/ (m<sup>3</sup>s)] = Velocidad de reacción

$C_A$  [mol A/cm<sup>3</sup>] = Concentración del reactante A

$t$  [s] = Tiempo

La velocidad de reacción se puede definir a partir de cualquier especie presente en la misma, tanto reactivos como productos. En el caso de los productos el diferencial será positivo, puesto que sus concentraciones aumentan con el tiempo. Por el contrario, el reactivo se va descomponiendo y por lo tanto  $[C_A]$  disminuye con el tiempo, por lo que  $dC_A/dt$  sería negativa. Por lo tanto, es necesario añadir un signo negativo al diferencial en el caso de los reactivos para que se cumpla la igualdad.

Por otro lado, cuando las reacciones químicas se estudian experimentalmente, se ha observado que en muchas ocasiones su velocidad se puede expresar según la ecuación cinética (1.2)

$$r_A = -kC_A^n \quad (1.2)$$

Donde:

$r_A$  = Velocidad de reacción, mol/(m<sup>3</sup>s)

$k [(m^3)^{n-1} / ((mol)^{n-1}s)] =$  Constante de velocidad de reacción

$n[-] =$  Orden de reacción

Así pues, ya tenemos dos expresiones diferentes para la velocidad de reacción: la ecuación diferencial y la ecuación cinética. Si igualamos ambas e integramos para diferentes valores de  $n$  (0 y 1) obtendremos ecuaciones que describen cómo  $[C_A]$  desciende en función del tiempo en estos supuestos (Levine, 2002).

**Tabla 1.3** Ecuaciones resultantes de la integración de ecuaciones de orden 0 y 1  
(Levine, 2002)

Orden	n=0	n=1
Ecuación general de velocidad de reacción	$\frac{dC_A}{dt} = -k$	$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$
Resultado de la integración dependiendo del orden de reacción	$C_A = C_{A0} - kt$	$\ln C_A = \ln C_{A0} - kt$

### 1.5.1 Cinética de Langmuir-Hinshelwood

La velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un sustrato. No existe interacción entre moléculas adsorbidas en posición adyacente y, por tanto, el calor de adsorción del sustrato es idéntico para todos los lugares e independiente del recubrimiento superficial.

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, Ecuación (1.4), sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción- desorción entre la superficie del semiconductor y la fase

fluida, Así una vez establecido este equilibrio empieza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales (Ramírez, 2013 ).

$$-r_a = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C^n}{1 + k_2 C^n} \quad (1.5)$$

Donde:

$k_1 [h^{-1}]$  = Término cinético de la ecuación de velocidad.

$k_2 [mg/L]$  = Término de la adsorción del reactivo.

$C_0 [mg/L]$  = Concentración inicial

$n$  = Orden de reacción

## 1.6 Transferencia de masa

En muchas reacciones industriales, la velocidad global de reacción se ve limitada por la velocidad de transferencia de masa de los reactivos, entre el seno del fluido y la superficie catalítica. Al decir transferencia de masa, nos referimos a cualquier proceso en el cual la difusión desempeña un papel importante.

La difusión es la mezcla espontánea de átomos o moléculas por movimiento térmico aleatorio. Da lugar al movimiento de las especies en *relación* con el movimiento de la mezcla. En ausencia de otros gradientes (como el de temperatura, de potencial eléctrico o de potencial gravitacional), las moléculas de una especie dada dentro de una misma fase siempre se difundirán de las regiones de mayor concentración a las regiones de concentración más baja (Fogler, 2005). Cuando se llevan a cabo reacciones heterogéneas los reactivos llegan a la superficie interna del catalizador luego de atravesar dos resistencias:

- 1) la capa límite que rodea al catalizador
- 2) la longitud del poro para llegar a todas las superficies internas del sólido.

Estos procesos pueden demorar la velocidad de la reacción global. En efecto, aunque la velocidad en la superficie del catalizador sea rápida, si los procesos de transferencia de masa externos o internos son lentos, la velocidad global del proceso se verá disminuida respecto a la velocidad superficial

### 1.6.1 Resistencia a la transferencia de masa externa

La difusión de reactivos se lleva a cabo en el seno del fluido, hacia la superficie externa de un catalizador. La reacción sólo se efectúa sobre la superficie externa del catalizador y no en el líquido que lo rodea.

El número de Damköhler es una magnitud adimensional que da una idea rápida de la conversión que se puede alcanzar en reacciones de flujo continuo. Se puede decir que es el cociente de la velocidad de reacción para A entre la velocidad de transporte de masa por convección de A en la entrada del reactor, Ecuación (1.4):

$$Da = \frac{-r_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Velocidad de transferencia de masa}} \quad (1.4)$$

Carberry (1976) considera que el número de Damköhler cuando se tiene un caso isotérmico y se lleva a cabo una reacción de primer orden se puede expresar mediante la ecuación (1.5):

$$Da = \frac{k}{k_L \cdot a} \quad (1.5)$$

Donde:

$k [h^{-1}]$  = Coeficiente de la reacción de primer orden

$k_L \cdot a [h^{-1}]$  = Representa el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida.

A partir de este número es posible calcular el factor de efectividad externo o de la interface  $\bar{\eta}$  que se define en la Ecuación (1.6), (Denbigh and Turner, 1984)

$$\bar{\eta} = \frac{1}{1 + Da} = \frac{\text{Proporción de la reacción observada}}{\text{Proporción que será obtenida sin resistencia a la transferencia de masa}} \quad (1.6)$$

### 1.6.2 Resistencia a la transferencia de masa interna

En una secuencia de reacción heterogénea, la transferencia de masa de reactivos primero se realiza desde el seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula. Después, los reactivos se difunden de la superficie externa hacia el interior a través de los poros de la partícula, en tanto que la reacción sólo se lleva a cabo sobre la superficie catalítica de los poros.

Los poros de la partícula no son rectos ni cilíndricos; en lugar de ello, son una serie de trayectorias interconectadas y tortuosas que forman parte del cuerpo del poro y de la garganta del mismo, con áreas transversales variables. No sería útil describir la difusión dentro de cada una de tales vías tortuosas de forma individual; en consecuencia, definiremos un coeficiente de difusión efectiva para describir la difusión promedio que tiene lugar en cualquier posición dentro de la partícula. La difusividad efectiva explica el hecho de que:

- No toda el área normal en el sentido de la densidad de flujo está disponible (es decir, el área ocupada por el sólido) para que las moléculas se difundan.
- Las trayectorias son tortuosas.



- Los poros tienen área transversal variable.

La ecuación (1.7) relaciona la difusividad volumétrica o de Knudsen.

$$\mathcal{D}_e = \frac{D_A \phi_p \sigma}{\bar{\tau}} \quad (1.7)$$

Donde:

$D_{AB} [m^2/s]$  = Coeficiente de difusión de A en B

$\bar{\tau} [-]$  = Tortuosidad

$\phi_p [-]$  = Porosidad de la partícula

$\sigma [-]$  = Factor de constricción

Una forma adimensional de las ecuaciones que describen la difusión y la reacción es el módulo de Thiele. El módulo de Thiele,  $\phi_n [-]$ , es un adimensional que se menciona a menudo al hablar de reacciones catalíticas, siempre contienen un subíndice,  $n [-]$  que distingue este símbolo del empleado para denotar la porosidad,  $\phi$ . Cuando el lugar donde se lleva a cabo la reacción es la fase sólida, el módulo de Thiele para una reacción de primer orden,  $n = 1$ , se muestra en la ecuación (1.8):

$$\phi_n = \delta \sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}_e}} \quad (1.8)$$

Donde:

$\delta [m]$  = Espesura de la película

$k [h^{-1}]$  = Constante de velocidad de reacción química

$\phi_n [-]$  = Módulo de Thiele

---

$\mathcal{D}_e$  [ $m^3$  fluido/ (m sólido· s)] = Coeficiente de difusividad efectiva

Cuando el módulo de Thiele es grande, la difusión interna suele limitar la velocidad total de reacción; cuando es pequeño, la reacción superficial suele limitar la velocidad (Fogler, 2005).

### 1.6.3 Factor de efectividad interno

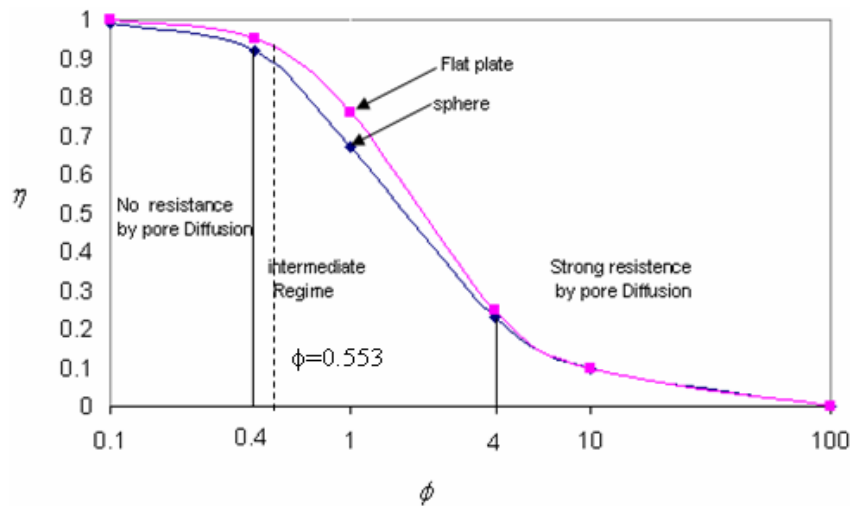
La magnitud del factor de efectividad (que va de 0 a 1) indica la importancia relativa de la difusión y las limitaciones de la reacción. El factor de efectividad interna se define como (Fogler, 2005):

$$\eta_i = \frac{\text{velocidad de reacción real}}{\text{velocidad de reacción que resultaría si la superficie interna estuviera expuesta a las condiciones de la superficie externa de la partícula}}$$

La magnitud del factor de efectividad indica la importancia relativa de la difusión y reacción (Hill, 1977). El factor de efectividad interno se obtiene mediante la siguiente ecuación (1.9)

$$\eta_i = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (1.9)$$

El factor de efectividad se obtiene a partir del módulo de Thiele en la gráfica representa por la Figura 1.6.



**Figura 1.6** Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele

### 1.7 Factor de mejoramiento

La incidencia de la reacción química se expresa mediante un factor de incremento  $E$  respecto a la sola existencia de transferencia de masa, la evaluación de  $E$  es compleja pues, surge de resolver un sistema de ecuaciones diferenciales donde aparece el transporte de materia y la reacción química. Van Krevelen y Hoftijzer calcularon una solución aproximada que depende de otros dos factores,  $E_i$  que sería el factor de incremento para una reacción infinitamente rápida, y el módulo de Hatta,  $M_H$  cuyo cuadrado representa la relación entre la máxima conversión posible en la película comparada con el máximo transporte a través de la película. El factor  $E$  o factor de incremento, da cuenta del aumento de la velocidad de desaparición del reactivo como consecuencia de la existencia de la reacción química respecto a si solo hubiera transferencia de masa.

### 1.8 Reología

El primer uso de la palabra reología fue acreditado por Eugene C. Bingham en 1928, a partir de los trabajos de Heráclito (filósofo pre-Socrático), dándole el significado de "todo fluye". En este momento, la reología se ha establecido como la ciencia de la

---

deformación y el flujo de la materia, o sea, la manera en la cual los materiales responden a un esfuerzo o tensión aplicada (Quintáns, 2008) Todos los materiales tienen propiedades reológicas y el área que ocupa la reología es muy relevante en numerosos campos como la geología, mecánica de suelos, procesamiento de polímeros, dispersión de pinturas y pigmentos, bioingeniería, procesos interfaciales, cosmética, etc.

### 1.8.1 Parámetros reológicos

**Esfuerzo de Corte,  $\tau$  [Pa]:** Resistencia del fluido al movimiento deslizante de sus capas cuando se aplica una fuerza en forma tangencial a su superficie laminar

**Tasa de Corte,  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ]:** Diferencia entre las velocidades de dos capas dividida la distancia que las separa.

**Viscosidad,  $\mu$  [Pa s]:** Resistencia que opone un fluido a ser deformado. En términos matemáticos es la relación de proporcionalidad entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte. Cuando un fluido es no newtoniano y no lineal presenta una viscosidad diferente para cada tasa de corte, esta es llamada viscosidad absoluta. La viscosidad plástica es generalmente explicada como la parte de la resistencia al flujo causada por fricción mecánica y es afectada por la concentración de sólidos, el tamaño y la forma de las partículas sólidas y la viscosidad de la fase fluida.

**Índice de Comportamiento de flujo,  $n$  [–]:** Indica la desviación del comportamiento reológico del fluido con respecto a los fluidos newtonianos, es decir, mientras más se aleje el valor de  $n$  de la unidad más pronunciadas serán las características no newtonianas del fluido.

**Índice de Consistencia,  $K$  [ $\text{Pa s}^n$ ]**: Caracterización numérica de la consistencia del fluido, es decir, es una medida indirecta de la viscosidad, pero sus unidades dependen de  $n$ . A medida que  $K$  aumenta el fluido se hace más espeso o viscoso (Bedoya, 2009).

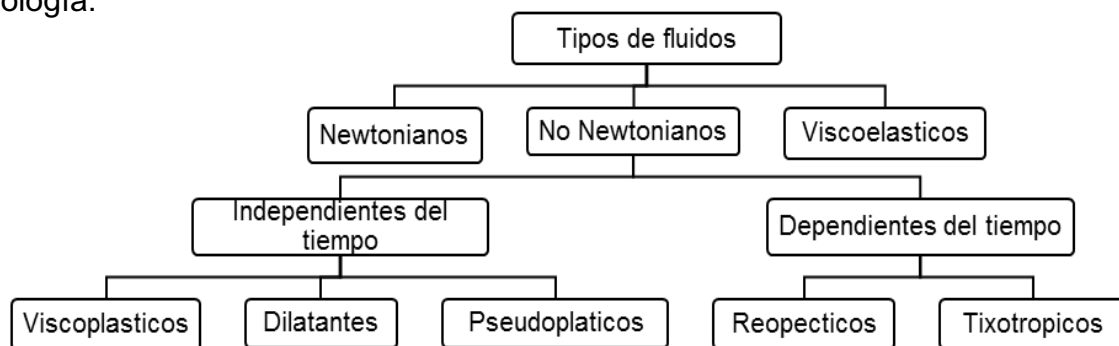
### 1.8.2 Clasificación reológica de los fluidos

Un fluido se puede definir como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de un esfuerzo cortante por pequeño que este sea. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " $\tau$ ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación " $D$ " o  $\dot{\gamma}$ . Existen 3 tipos de fluidos:

**Newtonianos.** Existe proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación.

**No newtonianos.** No hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación o se requiere un esfuerzo inicial para que comience a fluir denominado esfuerzo umbral  $\tau_0$ .

**Viscoelásticos.** Se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos (González, 2009). En la figura 6 se muestran los tipos de fluidos existentes en Reología:



**Figura 1.7** Tipos de fluidos (Gonzales, 2009)

---

## 1.9 Antecedentes

García y Rojas (2006) realizaron experimentos de fotodegradación de fenol utilizando titania sol-gel y titania sulfatada como catalizadores en un sistema fotocatalítico. El sistema fotocatalítico consiste en un cilindro anular de acero con acabado de espejo que sirve como soporte de 4 lámparas de luz UV de 15 W y es alimentado de O<sub>2</sub>. Se emplearon 0.25 y 0.5 g de catalizador, una solución de 50 ppm de fenol y 90 cm<sup>3</sup>/min de O<sub>2</sub>. La titania sulfatada al 7.5% es el material que logra la mayor degradación del fenol, utilizando 0.25 g y 0.5 g de éste ya que se obtuvo un 80 y 88% de degradación respectivamente.

Del Ángel *et al.* (2008) prepararon TiO<sub>2</sub> mediante el método Sol-Gel analizando el efecto del pH de síntesis (pH 3, 5, 7 y 9) sobre la degradación de fenol en presencia de luz UV y oxígeno. Estos mismos catalizadores fueron sulfatados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y se controló el pH de la solución. Las pruebas de fotodegradación se realizaron en un reactor tipo Batch irradiado con 4 lámparas UV, se usó en todas las pruebas una solución de 50 ppm de fenol, 90 cm<sup>3</sup>/min de O<sub>2</sub> y 0.25 gramos de catalizador. Los fotocatalizadores más activos fueron los preparados a pH ácido, alcanzando un porcentaje de degradación de fenol de entre el 70 y 80% y un 70% de mineralización a CO<sub>2</sub> y agua, en 6 horas de reacción; en el caso de los materiales sulfatados, el catalizador preparado a pH 5 degradó el 100 % de la solución en las primeras 4 horas de reacción y el preparado a pH3 tuvo un 95% de mineralización. En las pruebas en las que se ajustó el pH de la solución a 3 se obtuvo un 98% de degradación.

Cantú-Lozano *et al.* (2010) estudiaron el comportamiento reológico de vinazas de un proceso de bioetanol que utiliza melazas finales como fuente de carbohidratos. Para ello, utilizaron un reómetro rotacional Anton Paar MCR 301, sistema de cilindros concéntricos, placa Peltier para el control de temperatura y Rheoplus software para la captura de datos. Los resultados mostraron que la vinaza diluida mexicana,

---

presenta un comportamiento no Newtoniano según modelo de Herschel-Bulkley. Con el aumento de la temperatura, que se acerca al comportamiento Newtoniano ( $\tau_0 \rightarrow 0$ ,  $n = 1$  y  $K_{HB} \equiv \mu$ ).

La vinaza concentrada mexicana presenta un comportamiento no Newtoniano con visco elasticidad a alta temperatura y muestra una alta energía de activación.

López (2010) realizó la degradación de fenol en un reactor fotocatalítico de discos rotatorios, determinando parámetros óptimos de operación como pH, velocidad de rotación, además del análisis cinético y reológico. Logró una degradación del 92.4 % para una concentración de 15 mg/L. Durante las primeras 6 horas de reacción se llevó a cabo una fotodegradación sustancial mientras que en las horas restantes la degradación es relativamente lenta. Las mediciones reológicas realizadas se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley.

Guarín *et al.* (2011) realizaron un trabajo para determinar la degradación y mineralización del indicador verde bromocresol, presente en desechos líquidos de laboratorios de análisis químico y ambiental, comúnmente generados en universidades. En el tratamiento se empleó dióxido de titanio Degussa P-25 como catalizador, un reactor tipo Batch, y radiación UV artificial con una longitud de onda de 360 nm. La degradación se cuantificó por espectrofotometría UV-visible, y la mineralización se evaluó por el parámetro de DQO. Las condiciones óptimas de tratamiento para los desechos son: 260 ppm de  $\text{TiO}_2$  y un tiempo de retención de 60 minutos, con las que se obtuvo una degradación de 84,10% y una mineralización de 82.5 %.

Oropeza (2013) calculó la eficiencia de remoción fotocatalítica de fenol en vinazas con un reactor de discos rotatorios. Para lo cual utilizó un Reactor de Discos Rotatorios (RDR) que fue diseñado por Cantú-Lozano, (Cantú-Lozano, 1997) construido en el Centro Regional de Optimización de Equipo-CRODE-SEP, el cual se

ha adaptado para realizar remociones fotocatalíticas. El reactor consta de 6 discos de vidrio Pirex impregnados con  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador y lámparas UV que fueron la fuente de energía radiante. Realizó corridas de degradación en vinazas al 50, 25 y 10% y sus respectivas réplicas, tomando datos cinéticos y reológicos a lo largo de ellas. De acuerdo al análisis que realizó pudo concluir que el factor dilución no fue significativo para la remoción de fenol en vinazas. De las 3 diluciones que realizó, la que presentó mayor eficiencia de remoción de fenol fue la dilución de 10%. Alcanzó una remoción del 87.4 % de fenol. Las vinazas presentaron un comportamiento no Newtoniano con características dilatantes ( $n > 1$ ) ajustándose con el modelo de Herschel-Bulkley.



## **CAPITULO 2**

# **MATERIALES Y MÉTODOS**

---

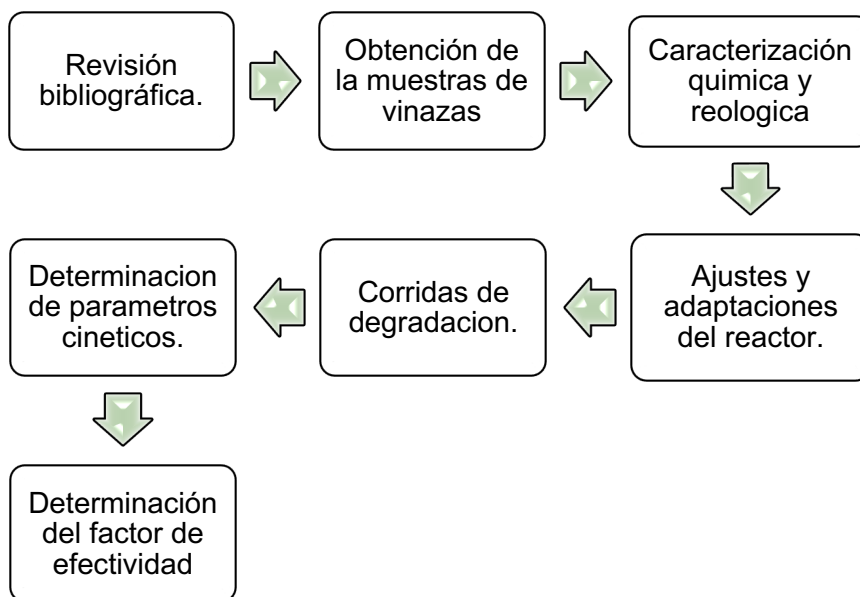
---

## CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Descripción general de la metodología.

En el presente capítulo se describe la metodología que se empleó para llevar a efecto la degradación de fenol en las vinazas de mezcal. Las vinazas se colectaron en el municipio de Matatlán Oaxaca, perteneciente a la región de Valles Centrales, una de las principales regiones productoras de mezcal del estado. Las muestras provinieron de la mezcalera industrial Agaves Mexicanos S.A de C.V.

En la Figura 2.1, se describe de manera general la metodología comenzando desde la caracterización química y reológica seguido de las corridas de degradación de fenol por medio de fotocatalisis heterogénea. A partir de los resultados obtenidos se calculó el coeficiente de transferencia de masa  $k_L \cdot a$  durante la remoción de fenol, y finalmente se determinó el factor de efectividad en la reacción de remoción de fenol en vinazas de mezcal con un Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR).



**Figura 2.1** Diagrama de flujo de la metodología

## 2.2 Caracterización química de las vinazas de mezcal

Las muestras de vinazas fueron tomadas directamente de las descargas de los 5 alambiques que conforman el proceso de elaboración de mezcal, estas se recolectaron en bidones de 20 L. Como parte de un pre-tratamiento para las vinazas, las muestras fueron almacenadas en recipientes ámbar previamente lavados y desinfectados, a una temperatura de refrigeración de 4 °C, temperatura con lo cual se evita la continuación del metabolismo de las levaduras, que fácilmente crecen a temperatura ambiente, evitando así su fermentación y descomposición.

La caracterización química de las vinazas se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Orizaba con el propósito de conocer la composición de las vinazas antes de su tratamiento. Los parámetros químicos evaluados, se encuentran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Técnicas aplicadas en la caracterización de vinazas

Determinación	Técnica
pH	Potenciométrica
Densidad	Densitometría digital
Viscosidad	Reométrica
Grados Brix	Brixométrica
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Demanda Química de Oxígeno Total (DQOt)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012
Fenol	Folin Ciocalteu- standard methods
Color	Colorimétrica

## 2.3 Caracterización reológica de las vinazas de mezcal

La caracterización reológica se realizó en un reómetro Anton Paar modelo MCR301 con geometría de paletas, la caracterización se llevó a efecto a 4 diferentes temperaturas: 20, 40, 60 y 80 °C con la finalidad de emular la temperatura mediante la cual son descargadas las vinazas de mezcal. Las vinazas se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley y a los modelos reológicos en función de la temperatura Poiseuille y Arrhenius.

### 2.3.1 Modelo de Herschel-Bulkley

Mediante la Ecuación (2.1) se describió el comportamiento de un fluido regido por este modelo todo esto a través del software Rheoplus.

$$\tau_{HB} = \tau_0 + K_{HB} (\dot{\gamma})^{n_{HB}} \quad (2.1)$$

Donde:

$\tau_{HB}$  [Pa] = Tensión de corte

$\tau_0$  [Pa] = Tensión de corte inicial

$K_{HB}$  [Pa s<sup>n<sub>HB</sub></sup>] = Índice de consistencia

$\dot{\gamma}$  [s<sup>-n</sup>] = Tasa de corte o de deformación

$n_{HB}$  [-] = Índice de comportamiento reológico

### 2.3.2 Modelo de Arrhenius

El efecto de la temperatura sobre los parámetros reológicos se describió con la ecuación de Arrhenius, con la cual se determinó la energía de activación de flujo, la Ecuación (2.2) describe dicho modelo (Andrade, R.D *et al* 2009).

$$\eta_{\alpha} = \eta_0 \cdot e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}} \quad (2.2)$$

Donde:

$\eta_0$  [Pa s]= viscosidad cero

$E_{\alpha}$   $\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}\right]$ = energía de activación de flujo

### 2.3.3 Modelo de Poiseuille

También se ajustaron los datos al modelo de Poiseuille de acuerdo a la Ecuación (2.2):

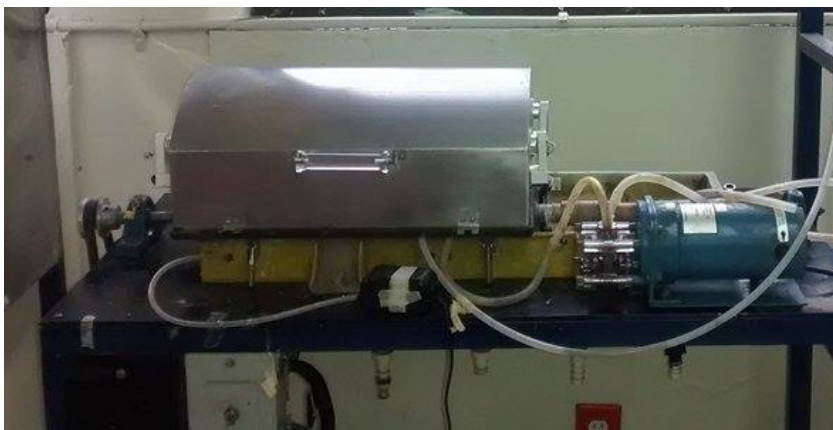
$$\eta_{\alpha} = A + B \left(\frac{1}{T}\right) + C \left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (2.3)$$

Donde:

$A$  [Pa s],  $B$  [Pa s K<sup>-1</sup>],  $C$  [Pa s K<sup>-2</sup>] = Constantes del modelo Poiseuille

## 2.4 Ajustes y adaptaciones previas al reactor

Para la remoción de fenol en vinazas mezcaderas se empleó un Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR) el cual se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Esquema general del Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR)

El Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos (RFDR) consta de 4 principales componentes los cuales se describen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Componentes del reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR)

<b>Componentes</b>	<b>Descripción</b>
1 Tapa semicilíndrica de acero inoxidable	La tapa es de acero inoxidable la cual se adaptó al tamaño de dos lámparas UV de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 365 nm y 15 watts de potencia, cuyas medidas son: 41.3 cm de longitud y 17.5 cm de altura
6 Discos	Fabricados de vidrio Pirex de 24 cm de diámetro y 6 mm de espesor, montados en un eje de acero inoxidable de 1.905 cm ( $\frac{3}{4}$ de pulgada) de diámetro y 70 cm de longitud. Se encuentran colocados dos discos en cada una de las tres etapas utilizadas del reactor.
Bomba peristáltica	Marca Cole- Parmer mantiene un reflujo (contracorriente) continuo de la mezcla de reacción desde la etapa c) hacia la etapa a), se encuentran intercomunicadas a través de mamparas de separación.
Bomba de suministro de aire	La bomba de aire marca Elite proporciona oxígeno en el seno de la muestra, con un flujo de 1000 L O <sub>2</sub> /min se bombea a través de una manguera de silicone con 9 mm de diámetro por 1 m de largos con su respectivo difusor el cual está ubicado en una de las etapas

## 2.5 Corridas de degradación de fenol

Se llevaron a cabo las corridas experimentales de degradación de fenol en las vinazas de mezcal, utilizando el reactor fotocatalítico de discos rotatorios. La remoción de fenol se llevó a cabo en flujo batch durante 72 horas continuas.

---

Se tomaron muestras a las 0, 1, 2, 3, 5, 9, 17, 25, 33, 41, 49, 57, 65, 72 h de reacción para dar seguimiento a los siguientes parámetros:

- Fenol [mg/L], mediante el método de Folin Ciocalteu (standard methods).
- DQOt [mg/L], mediante la NMX-AA-030/1-SCFI-2012.
- Oxígeno disuelto en el seno de la reacción [mgO<sub>2</sub>/L], mediante el medidor de oxígeno marca hach.
- Temperatura [°C], mediante el uso de un termómetro.
- Comportamiento reológico, se realizó a temperatura ambiente, en flujo estacionario, a un intervalo de velocidad de corte de 0 a 1000 s<sup>-1</sup>, con un reómetro rotacional Anton Paar MCR301 con el sistema de medición de placas paralelas.

Estas mediciones realizaron con la finalidad de que se pudiera seguir el comportamiento fenomenológico de las vinazas de mezcal durante el proceso de remoción de fenol.

### **2.5.1 Diseño experimental**

De acuerdo a los resultados reportados por López 2010, que trabajó en este tipo de reactor con agua sintética con concentraciones conocidas de fenol y Oropeza 2013 que trabajó con vinazas que contenían fenol, originadas de dos industrias en la producción de bioetanol. Basados en ambos criterios se determinó el diseño de experimentos 2<sup>2</sup>, con cinco puntos centrales, donde la variable de respuesta es el porcentaje de remoción de fenol. El diseño de experimentos se muestra en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3** Diseño experimental utilizado para las corridas de degradación de fenol

Experimentos	Factores		Variables codificadas	
	Dilución (% v/v)	Velocidad de rotación (rpm)	Dilución (% v/v)	Velocidad de rotación (rpm)
1	100	80	1	1
2	100	40	1	-1
3	10	80	-1	1
4	10	40	-1	-1
5	55	60	0	0
6	55	60	0	0
7	55	60	0	0
8	55	60	0	0
9	55	60	0	0

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el software estadístico NCSS 2004 para obtener la ecuación que reproduce los datos experimentales del proceso de remoción de fenol posteriormente se utilizó el análisis canónico para determinar las condiciones óptimas de remoción de fenol a partir de dicho diseño de experimentos.

Paralelamente con el diseño de experimento mostrado en la Tabla 2.3 también se dio seguimiento a la disminución de  $DQO_T$  con la finalidad de comprobar la eficiencia de remoción de materia orgánica en el RFDR, donde los factores son la concentración de las vinazas de mezcal (%) y la velocidad de rotación (rpm) mientras que la variable de respuesta es el porcentaje de remoción de materia orgánica.

Los resultados obtenidos fueron analizados con el software estadístico NCSS 2004 para determinar la ecuación que reproduce los datos experimentales del proceso de remoción de materia orgánica, posteriormente se utilizó el análisis canónico para determinar las condiciones óptimas de remoción de materia orgánica.



## 2.6 Determinación parámetros cinéticos

### 2.6.1 Calculo de la constante aparente de velocidad de reacción

La cinética de un proceso de degradación fotocatalítica heterogéneo, se ha observado que en la mayor parte de los casos trabajados en laboratorio, la degradación se ajusta a una cinética de primer orden por tal razón se siguieron los siguientes pasos para determinar la constante aparente de velocidad de reacción ( $k_a$ ) en base a la Ecuación (2.4)

$$-\frac{\ln C}{\ln C_0} = k_a t \quad (2.4)$$

Donde:

$k_a [h^{-1}]$  = constante aparente de velocidad de reacción

$t [h]$  = tiempo de reacción de degradación

$\frac{\ln C}{\ln C_0} [-]$  = Concentración normalizada

La Ecuación (2.4) se asemeja a la Ecuación (2.5) de una línea recta con ordenada en el origen

$$Y = mx \quad (2.5)$$

Se partió de los valores de concentración de fenol en función del tiempo, graficándose la concentración normalizada  $\left(\frac{\ln C}{\ln C_0}\right)$  versus el tiempo de reacción (t)

hallando de este modo la constante aparente de velocidad de reacción ( $k_a$ ).

### 2.6.2 Calculo de la velocidad de reacción inicial

Una vez que se obtuvieron los valores de la constante de velocidad de reacción aparente se calculó la velocidad de reacción inicial ( $r_0$ ) para lo cual se utilizó la Ecuación (2.6)

$$-r_0 = k_a C_0 \quad (2.6)$$

Donde:

$r_0$  [mg h<sup>-1</sup>/L]= Velocidad de reacción inicial

$k_a$  [h<sup>-1</sup>]= constante aparente de velocidad de reacción

$C_0$  [mg/L]= Concentración inicial

### 2.6.3 Calculo de la constante de reacción ( $k_1$ ) y constante de adsorción ( $k_2$ ) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood

El modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood permitió describir la cinética del proceso fotocatalítico mediante la inversa de la Ecuación (1.5) originando la Ecuación (2.7).

$$\frac{1}{-r_0} = \frac{1}{k_1 C_0} + \frac{k_2}{k_1} \quad (2.7)$$

Donde:

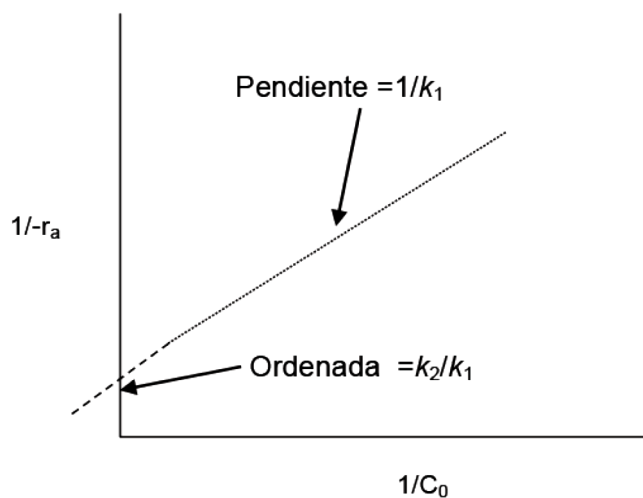
$r_0$  [mg h<sup>-1</sup>/L]= Velocidad de reacción inicial

$k_1$  [h<sup>-1</sup>]= Constante de reacción

$k_2$  [mg/L]= Constante de adsorción

$C_0$  [mg/L] = Concentración inicial

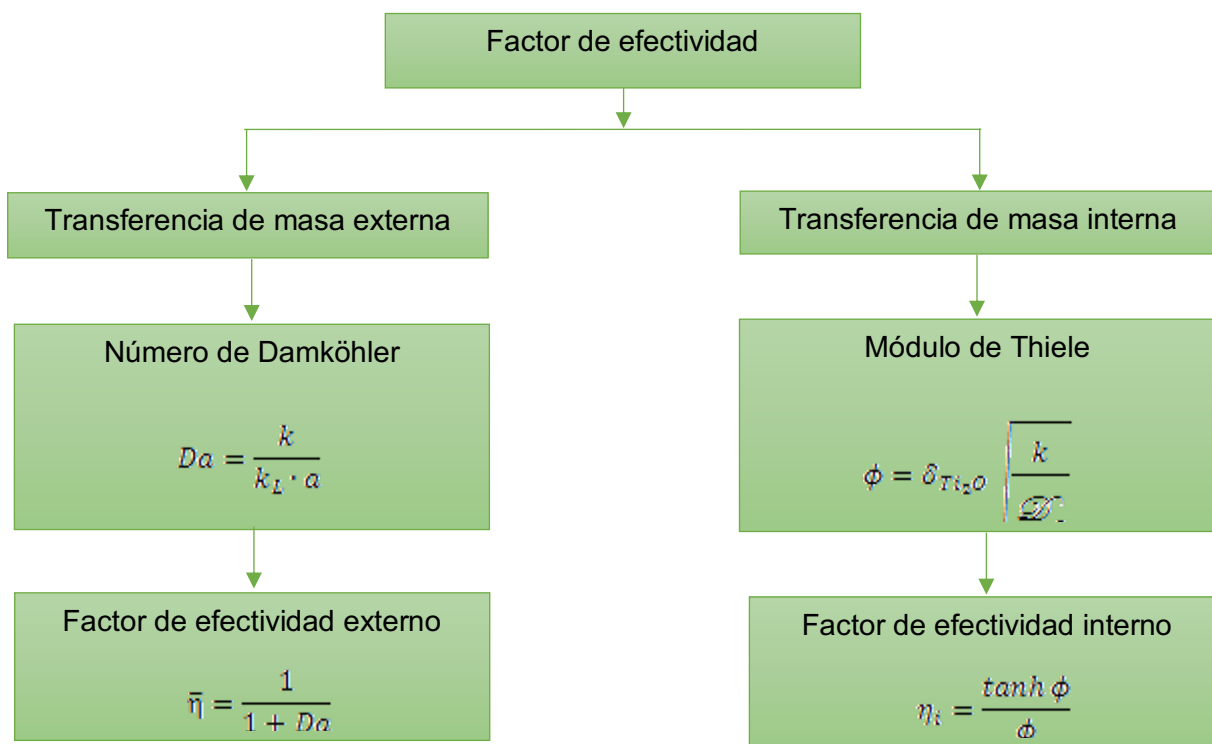
Para la obtención de los parámetros analíticos del modelo de Langmuir–Hinshelwood se realizó una regresión lineal como se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3** Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir–Hinshelwood (Fogler, 2008)

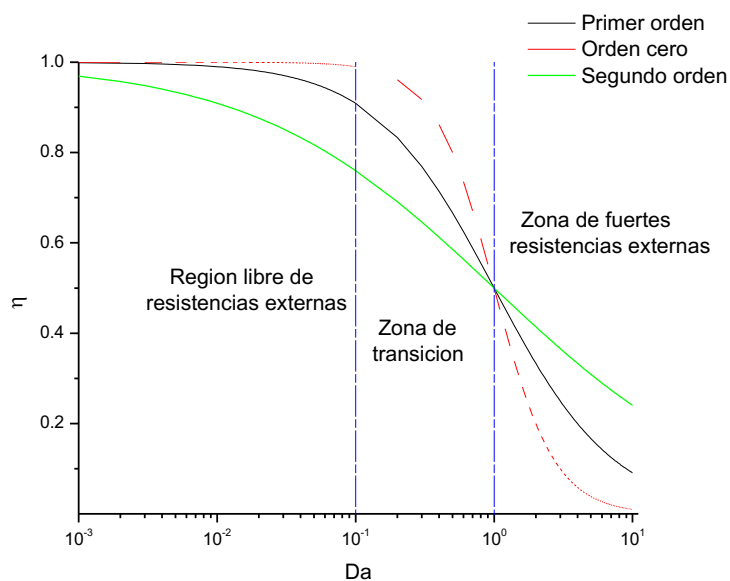
## 2.7 Determinación del factor de efectividad

El factor de efectividad es una medida de la eficiencia de una reacción heterogénea, intrínseca, real o verdadera (Carberry, 1976), en este caso se refiere a la eficiencia de la degradación fotocatalítica de fenol en vinazas originadas en el proceso de obtención de mezcal. El cálculo de este factor se realizó a través de curvas reportadas, en función de números adimensionales que describen la magnitud de la resistencias a la difusión del reactante en el poro del catalizador, si la longitud del poro es grande y sinuoso se tiene que las resistencias internas dominan la efectividad de la reacción, si el poro es pequeño y no sinuoso o casi lineal, las resistencias externas o de superficie dominan el sistema, en la Figura 2.4 se muestra el esquema que se empleó para el cálculo analítico del factor de efectividad.



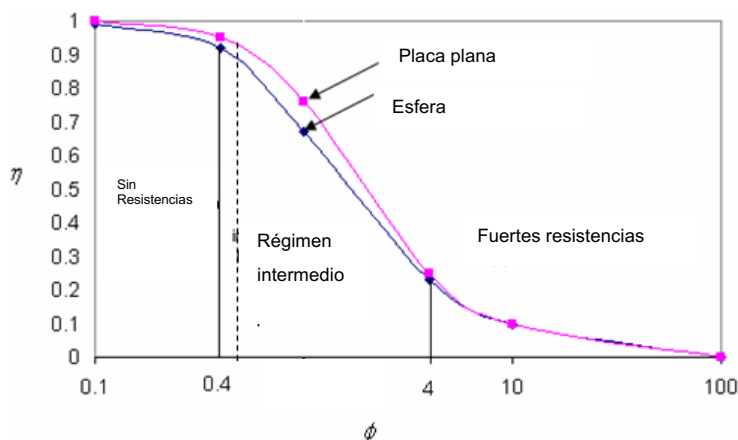
**Figura 2.4** Procedimiento para el cálculo del factor de efectividad

Una manera de comprobar el cálculo del factor de efectividad externo es mediante la Figura 2.5 en base al valor del Número de Damköhler.



**Figura 2.5** Curva del factor de efectividad externo en función del número Damköhler (Da)

El factor de efectividad interno se comprobó a partir del módulo de Thiele en la Figura 2.6.

**Figura 2.6** Factor de efectividad con respecto al Módulo de Thiele

## 2.8 Cálculo del factor de mejoramiento

Para poder realizar el cálculo del factor de mejoramiento se deben de llevar a cabo El procedimiento mostrado en la Figura 2.7

Módulo de Hatta y el diagrama de Van Krevelen- Hoftijzer

Reacción instantánea respecto al transporte de materia. La reacción se realiza en un plano ubicado en la película.

$$M_H = \frac{\sqrt{D_B k C_B}}{k_A} \quad E_i = 1 + \frac{D_B C_B H_B}{b D_A P_{aI}}$$

Existe una velocidad intermedia respecto al transporte de materia. El reactivo llega a difundir hasta el seno del líquido.

$$M_H = \frac{\phi}{\tanh \phi}$$

Si  $M_H$  es  $>2$  la reacción ocurre en la película del líquido.

- Si  $E_i > 5$   $M_H$  entonces  $E \sim M_H$ . Reacción de pseudo primer orden.
- Si  $E_i < M_H/5$  entonces  $E \sim E_i$ . La solución debe de hallarse por iteración. La reacción es instantánea que se da en un plano dentro de la película del líquido.

En la zona intermedia  $0.02 < M_H < 2$  se tiene que la reacción ocurre en proporciones significativas tanto en la película como en el seno del líquido. En este caso  $E = 1 + M_H^2/3$

Figura 2.7. Cálculo del factor de mejoramiento, E[-]

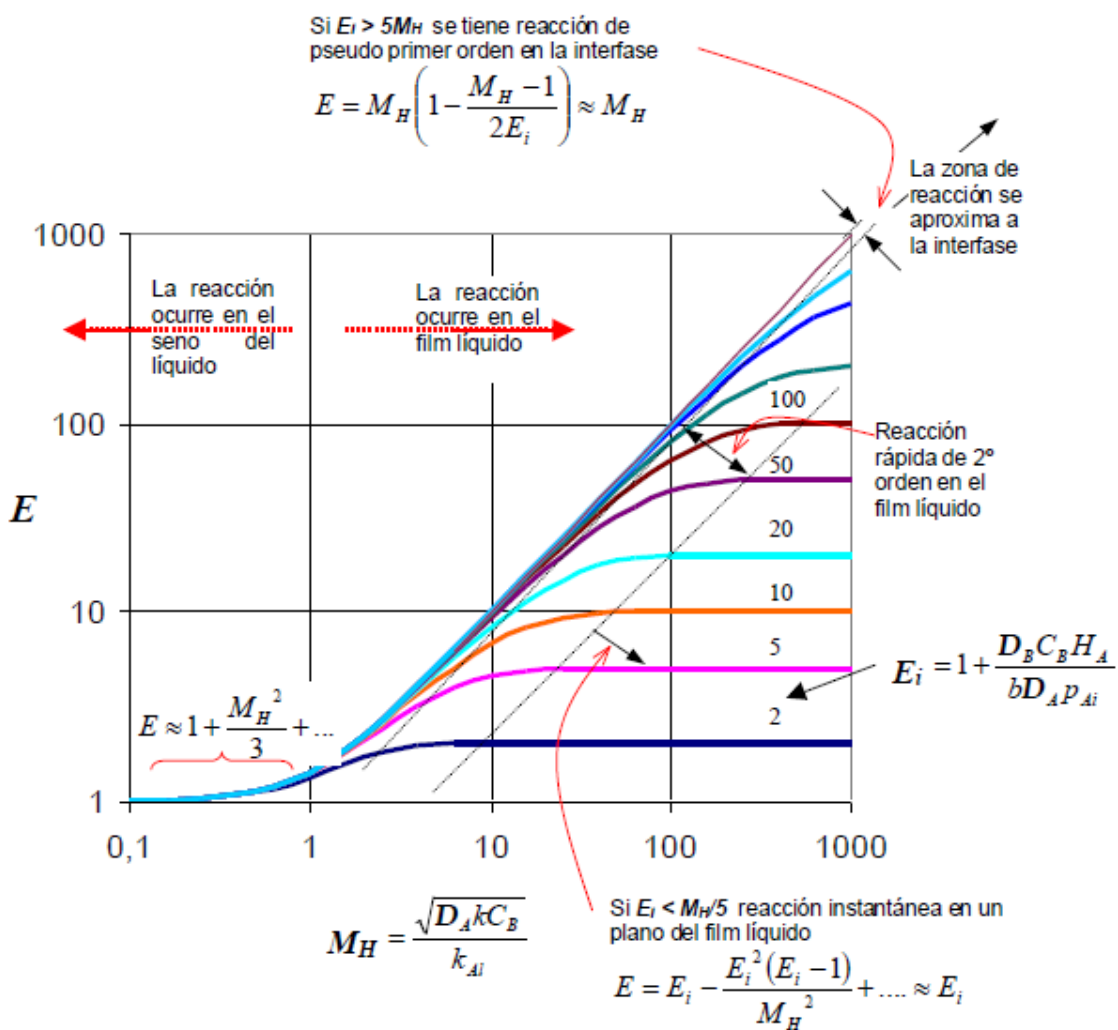


Figura 2.8 Diagrama de Van Krevelen & Hoftijzer

## **CAPITULO 3**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización química de las vinazas de mezcal

En la actualidad, existe mucha información respecto a las vinazas de origen azucarero, tequilero o vitivinícola pero muy poca información sobre las características de las vinazas mezcaleras, es importante mencionar que la composición del agua residual varía con respecto a la materia prima empleada, por tal razón se llevó a efecto la caracterización química de las vinazas mezcaleras con el fin de obtener información relevante sobre este tipo de agua residual. Los resultados obtenidos de las determinaciones de los parámetros químicos se encuentran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Resultados de caracterización química

Determinación	Resultados
$pH[-]$	4.07
Densidad [ $g/cm^3$ ]	1.02143
Viscosidad [Pa s]	0.0874
Grados Brix [ $^{\circ}$ <i>Brix</i> ]	5.91
Sólidos Suspendidos Totales ( <i>SST</i> ) [ $g/L$ ]	29.155
Sólidos Suspendidos Volátiles ( <i>SSV</i> ) [ $g/L$ ]	27.3980
Demanda Química de Oxígeno Total ( <i>DQO<sub>T</sub></i> ) [ $g/L$ ]	103.17
Fenol [ $mg/L$ ]	1573.076
Color	
L	0.91
A	-0.24
B	-1.04



---

De los valores obtenidos se observa que las vinazas poseen un  $pH$  favorable ya que se logra mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas (López, 2010). La densidad y viscosidad varían según la cantidad de sólidos suspendidos presentes en la muestra.

Como se muestra en la Tabla 3.1 las vinazas presentan un alto contenido de sólidos suspendidos que de acuerdo a la normatividad, sobrepasan con los límites máximos permisibles que son de 0.125 g/L (NOM-001-SEMARNAT-1996), mientras que las vinazas mezcaleras contienen 29.155 g/L.

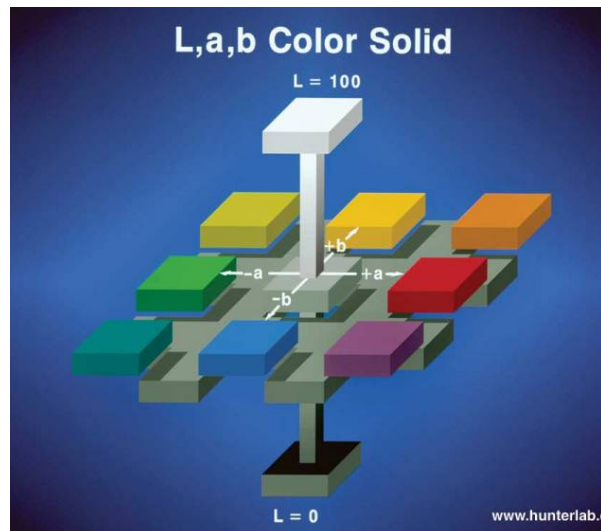
El límite máximo permisible de DQOT es de 0.32 g/L (Ley Federal del Agua, 2007) la vinaza mezcalera presenta un valor de 103.17 g/L por lo cual ha sido considerada como uno de los residuos con un elevado potencial de contaminación (Isaza et al, 2011).

En lo referente a la caracterización de fenol se encontró que las vinazas contienen 1573.076 mg/L cuando el límite máximo permisible de fenol en descarga de aguas residuales es de 0.75 mg/L (NOM-CCA-013-ECOL/1993) por tal razón surgió la necesidad de darle un tratamiento a dichas vinazas mezcaleras.

Los resultados del color de la vinaza de mezcal mostrada en la Figura 3.1 se expresan mediante la Figura 3.2 en el cual el valor de luminosidad de color  $L = 0.91$  es bajo debido a que la muestra es oscura, el valor de  $a = -0.24$  muestra una clara tendencia al color verde debido a que ( $a^*$ , valores negativos indican verde mientras valores positivos indican magenta) y finalmente con el parámetro  $b = -1.04$  se ubica en el color azul puesto que ( $b^*$ , valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo).



**Figura 3.1** Vinaza de mezcal



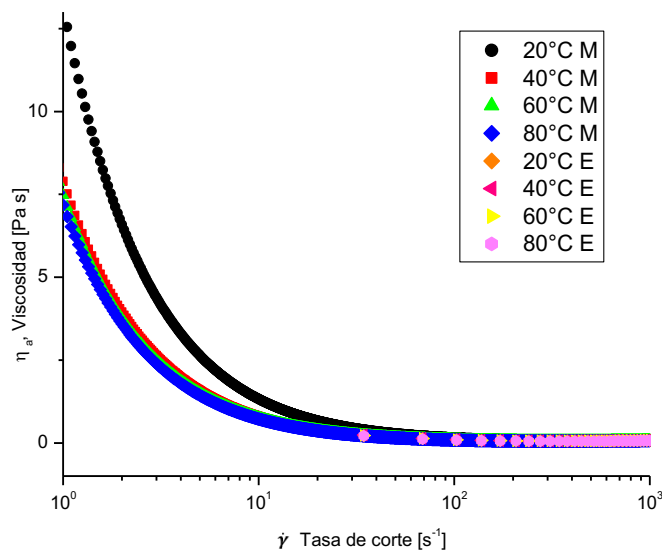
**Figura 3.2** Parámetros de color

## 3.2 Caracterización reológica de las vinazas de mezcal

### 3.2.1 Modelo de Herschel-Bulkley

Los resultados de la caracterización reológica se muestran en la Figura 3.3, en la cual se observa el comportamiento no Newtoniano de las vinazas de mezcal con características dilatantes ( $n > 1$ ).

Un comportamiento verdaderamente pseudoplástico o dilatante es algo muy escaso en la naturaleza, en la Figura 3.3 puede observarse que la pendiente de la curva de flujo cambia en forma notoria con la tasa de corte esto ocurre especialmente en el caso de sistemas dispersos concentrados, este tipo de conducta es denominado "viscosidad estructural" es decir el fluido se comporta de forma reofluidizante a tasas de corte intermedias, y es Newtoniano a bajas tasas de corte.



**Figura 3.3** Efecto de la temperatura en la viscosidad de la vinaza a 20, 40, 60 y 80 °C

En la Tabla 3.2 se presenta los parámetros del modelamiento reológico efectuado a las muestras de vinaza de mezcal ajustándose al modelo Herschel- Bulkley con  $0.99823 \leq R^2 \leq 0.99936$ , de acuerdo a los niveles de significancia de Fisher and Yates (1963) la confiabilidad es >99.9% con un error < 0.1%, Se puede observar que la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la temperatura

**Tabla 3.2** Valores de los parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley

[°C]	$\tau_0$ [Pa]	$K$ [Pa s <sup>n</sup> ]	$n$ [-]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
20	13.167	0.0028635	1.4922	$\tau = 13.167 + 2.8635 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.4922}$	0.99936
40	7.8878	0.0012544	1.5891	$\tau = 7.8878 + 1.2544 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.5891}$	0.99875
60	7.4681	0.0015905	1.5434	$\tau = 7.4681 + 1.5905 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.5434}$	0.9988
80	7.1735	0.0007489	1.6372	$\tau = 7.1735 + 0.7489 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.6372}$	0.99823

### 3.2.2 Modelo de Arrhenius

La energía de activación obtenida se muestra en la Figura 3.4 en donde se observa la disminución de la viscosidad aparente con respecto a la temperatura en un intervalo de tasa de corte de 0 a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , la tabulación de las mismas se presenta en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Viscosidad aparente en función de la temperatura

$\eta_a$ [Pa]	T[K]
Viscosidad aparente	Temperatura
0.0875	293.15
0.065	313.15
0.0619	333.15
0.0544	353.15

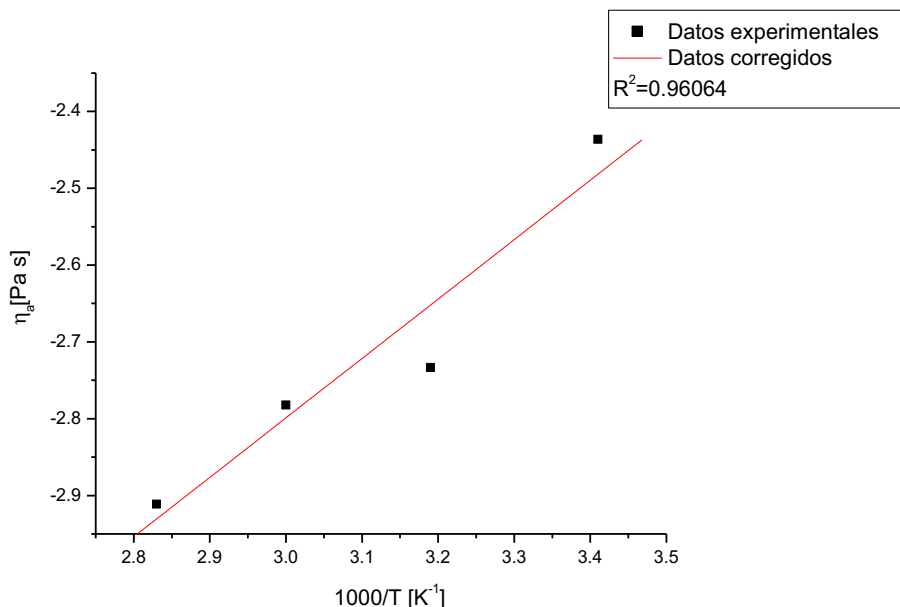
Para obtener los valores de las constantes se linealizó la ecuación de Arrhenius la cual se expresa mediante la Ecuación 3.1.

$$\ln \eta_a = \ln \eta_0 + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.1)$$

Los parámetros obtenidos del modelo de Arrhenius se presentan en la tabla 3.4 en donde se observa que los datos se ajustan a este modelo con una  $R^2 = 0.96064$  de acuerdo a los niveles de significancia de Fisher and Yates (1963) la confiabilidad es > 96% con un error < 0.1% con una elevada energía de activación requiriendo de una energía mayor para que las vinazas puedan fluir.

**Tabla 3.4** Parámetros de la ecuación de Arrhenius y su modelo experimental

$\eta_0$ (Pa s)	$E_a$ (Cal/g mol)	Modelo experimental de Arrhenius	$R^2$
$5.98 \times 10^{-3}$	1.5373	$\eta_a = 5.98 \times 10^{-3} \cdot e^{\frac{1.5373}{RT}}$	0.96064



**Figura 3.4** Variación de la viscosidad de las vinazas en función de la temperatura ajustada al modelo de Arrhenius

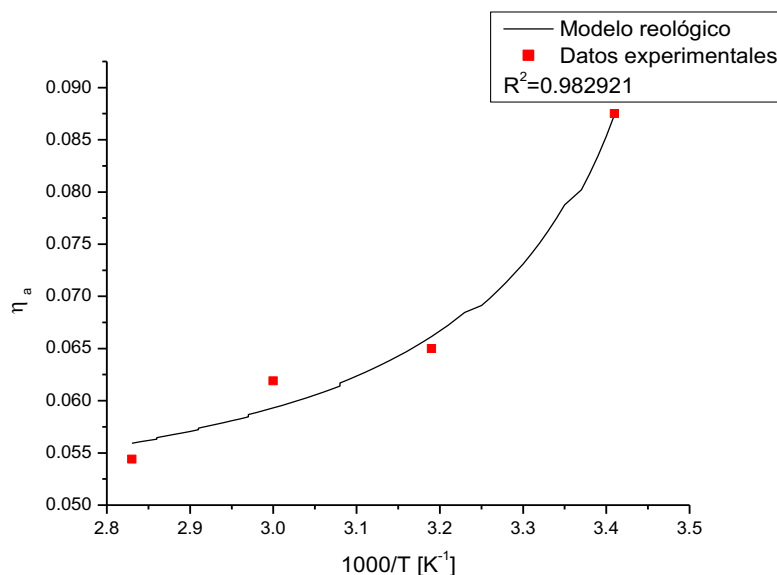
### 3.2.3 Modelo de Poiseuille

Posteriormente se realizó un ajuste de parámetros por medio del modelo de Poiseuille, los resultados obtenidos se observan en la Tabla 3.5 en donde el modelo de Poiseuille presentó un ajuste superior al modelo de Arrhenius con una  $R^2 = 0.982921$  de acuerdo a los niveles de significancia de Fisher and Yates (1963) la confiabilidad es  $> 98.2\%$  con un error  $< 0.1\%$  esto debido a la complejidad de la ecuación de Poiseuille con un número mayor de parámetros.

**Tabla 3.5** Parámetros de la ecuación de Poiseuille y su modelo experimental

A	B	C	Modelo de Poiseuille	R <sup>2</sup>
0.04599	0.78448	0.87504	$\eta_{\alpha} = 0.04599 + (0.78448) \left(\frac{1}{T}\right) + (0.87504) \left(\frac{1}{T}\right)^2$	0.98292

En la Figura 3.5 se observa claramente la variación de la viscosidad con respecto a la temperatura, disminuyendo la viscosidad conforme aumenta la temperatura.



**Figura 3.5** Variación de la viscosidad de las vinazas en función de la temperatura ajustada al modelo de Poiseuille

En la Tabla 3.6 se muestra la comparación entre el modelo de Arrhenius y el modelo de Poiseuille, se observa claramente como el ajuste es mayor en el modelo de Poiseuille esto debido a la complejidad de la ecuación del modelo.

**Tabla 3.6** Comparación de  $\eta_0$  aplicando los modelos de Arrhenius y Poiseuille

Parámetros	Arrhenius	Poiseuille
$\eta_0$ (Pa s)	$5.98 \times 10^{-3}$	0.04599204
$R^2$	0.92389	0.982921

### 3.3 Ajustes y adaptaciones previas al reactor

Para poder llevar a efecto las corridas de degradación fue necesario revisar el funcionamiento del Reactor Fotocatalítico de Discos Rotatorios para evitar cualquier tipo de contrariedad durante las corridas experimentales además de adecuarlo a las necesidades del proyecto de investigación. Por tal razón se llevaron a cabo los siguientes ajustes.

- Se realizó la impregnación de cada uno de los seis discos que conforman el RFDR esto con el catalizador  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica sol- gel (López, 2010), realizando este mismo procedimiento para cada una de las 9 corridas que se llevaron a cabo, Figura 3.6.



**Figura 3.6** Impregnación de uno de los discos del RFDR con  $\text{TiO}_2$

- Se fabricaron poleas para poder manipular el número de revoluciones por minuto con la finalidad de cumplir los requerimientos del diseño de experimentos planteado.
- Para tener la certeza de que se cumplía con las 40, 60 y 80 rpm se verificó el número de revoluciones del RFDR mediante un tacómetro.

Finalmente después de ajustar el reactor se llevaron a cabo las adaptaciones correspondientes, se hicieron atendiendo las consideraciones de trabajos anteriores (Oropeza, 2013) y (López, 2010), se controló la temperatura dentro del reactor con la finalidad de mejorar la degradación puesto que a mayor temperatura menor es la cantidad de oxígeno en el seno de la muestra, se adaptó un serpentín acoplado a un sistema de enfriamiento manual conectado a una bomba peristáltica mediante la cual se controló la temperatura del reactor manteniéndola en un rango de 20 a 30 °C como se muestra en la Figura 3.7.



**Figura 3.7** Diseño final del Reactor Fotocatalítico de Discos Rotativos.

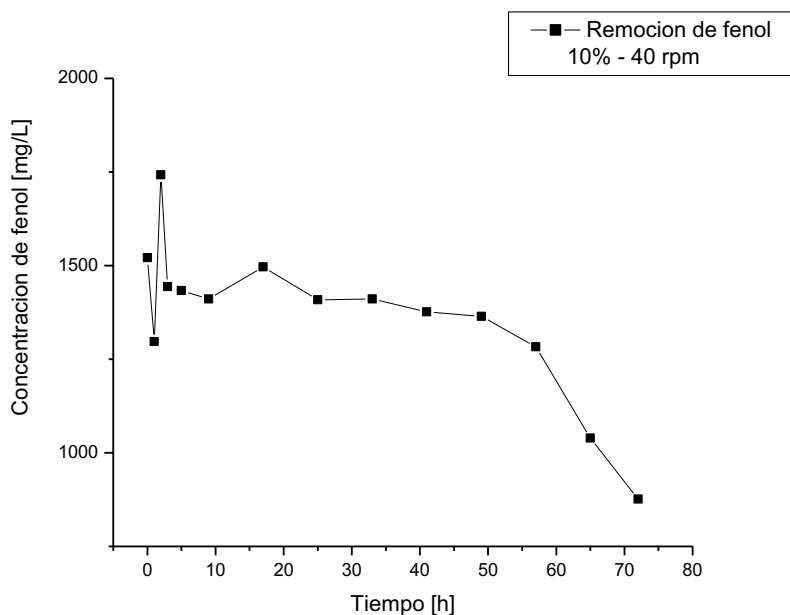
### **3.4 Corridas de degradación de fenol**

Se llevaron a efecto las corridas de degradación en base al diseño de experimentos planteado, durante estas corridas se monitoreo además de la concentración de fenol, el comportamiento reológico y la cantidad de oxígeno disuelto en función de la temperatura durante el proceso de degradativo, a continuación se muestra los resultados obtenidos en cada uno de los niveles establecidos junto con sus respectivos puntos centrales.



### 3.4.1 Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución- 40 rpm

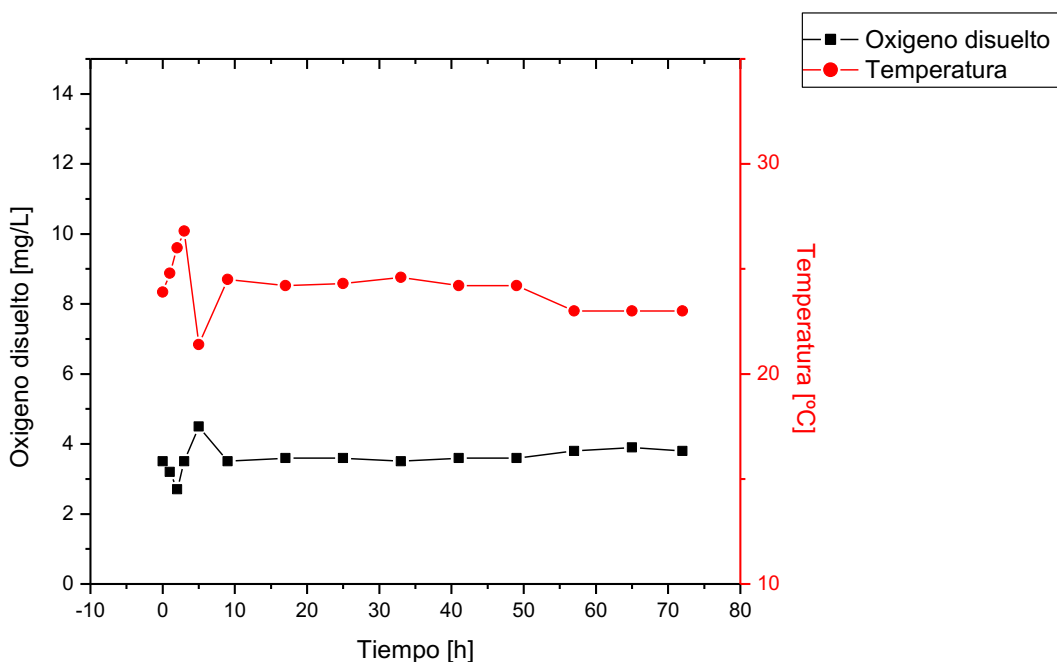
Se llevó a efecto la corrida de degradación bajo las condiciones de 10% diluida y 40 rpm, se monitoreo la concentración de fenol durante 72 h, el comportamiento de la remoción de fenol se muestra en la Figura 3.8.



**Figura 3.8** Remoción de fenol en función del tiempo (10%- 40 rpm)

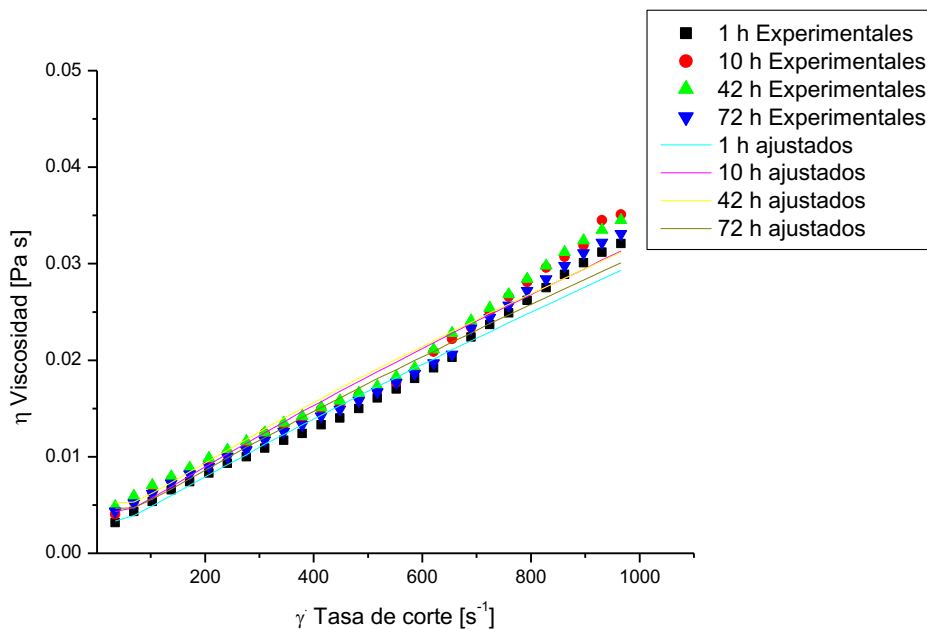
En la Figura 3.8 se puede observar un ligero aumento de la concentración de fenol durante las primeras 30 horas de operación esto debido a la presencia de compuestos intermediarios comunes en la degradación de fenol como son los nitrofenoles e hidroxifenoles como la Hidroquinona y el Resorcinol (Rubiano, *et al* 2005), durante las horas subsecuentes se alcanzo una remoción de fenol del 42.36%, sin embargo de acuerdo a la tendencia de la curva de remoción podría ser posible alcanzar máximos porcentajes de remoción de fenol prolongando los tiempos del proceso fotocatalítico.

En la Figura 3.9 se observa claramente la influencia de la temperatura con respecto al oxígeno disuelto, es decir a menor temperatura mayor cantidad de oxígeno disuelto presente en el proceso fotocatalítico, la temperatura se logró mantener constante durante la remoción de fenol esto debido a la adaptación del serpentín.



**Figura 3.9** Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (10%- 40 rpm)

En la Figura 3.9 se observa el comportamiento reológico de las vinazas en los diferentes tiempos de remoción de fenol, la viscosidad de las vinazas aumenta conforme aumenta la tasa de corte por lo tanto se comporta como un fluido dilatante en donde  $n > 1$ .



**Figura 3.10** Comportamiento reológico de las vinazas (10%- 40 rpm)

En la Tabla 3.7 se puede observar que las corridas de degradación de fenol se ajustan de manera adecuada al modelo de Herschel-Bulkley con una  $R^2 = 0.999$ , conforme transcurre el tiempo de la degradación el esfuerzo de corte inicial también aumenta, de modo que no hubo disminución de viscosidad.

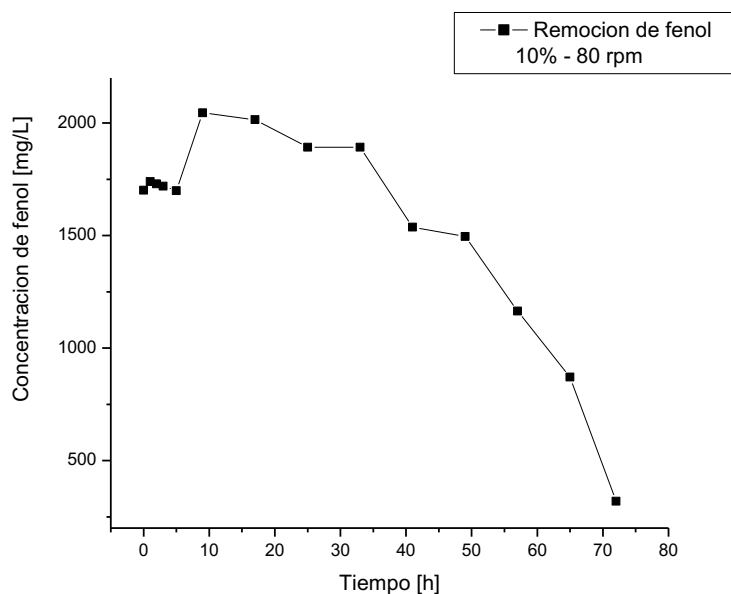
**Tabla 3.7** Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (10%- 40 rpm)

Tiempo [h]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
1	$\tau = 0.056 + 8.32 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.852}$	0.9991
10	$\tau = 0.06 + 1.03 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.825}$	0.99917
42	$\tau = 0.105 + 1.27 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.79}$	0.999

$$72 \quad \tau = 0.094 + 1.001 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.829} \quad 0.9865$$

### 3.4.2 Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución - 80 rpm

La Figura 3.11 muestra el comportamiento de la concentración de fenol durante la corrida de remoción bajo las condiciones de operación de 10% - 80 rpm.



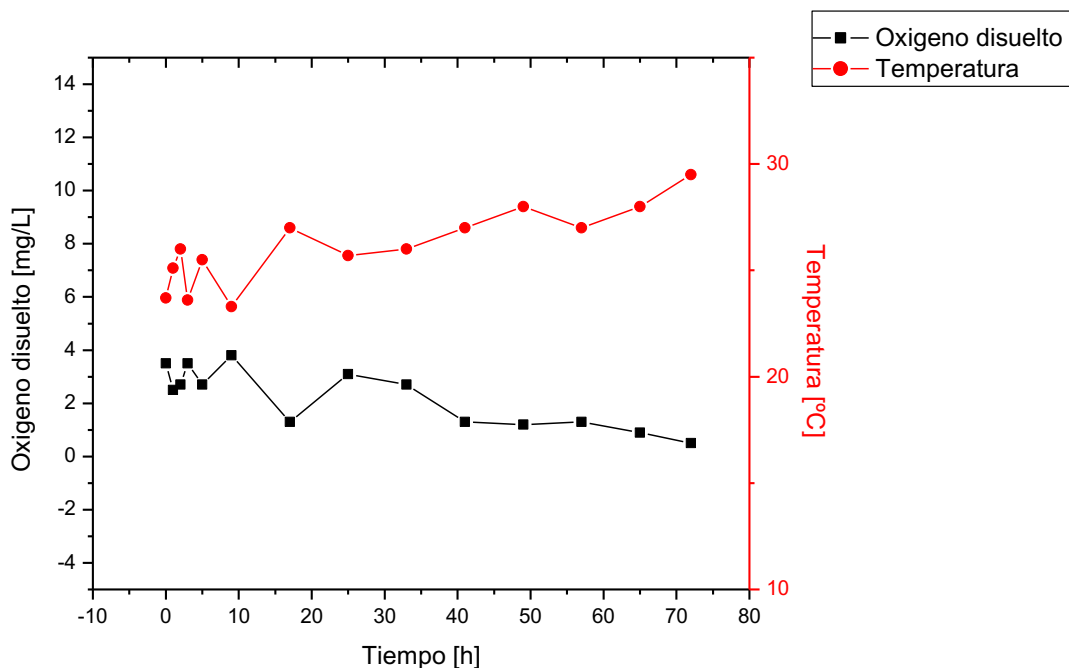
**Figura 3.11** Remoción de fenol en función del tiempo (10%- 80 rpm)

En la Figura 3.11 se observa nuevamente que durante las primeras 30 horas de operación el aumento de la concentración de fenol, esto debido a la presencia de compuestos intermediarios siguiendo el mismo comportamiento de remoción que el reportado por Oropeza, 2013.

Durante las siguientes horas de la corrida hay una rápida disminución en la concentración del fenol, a causa del mecanismo de oxidación favorecido por el radical hidroxilo formado por la reacción entre la capa de  $\text{TiO}_2$  y el agua del medio, debido a la activación del fotocatalizador por la radiación UV. El porcentaje de

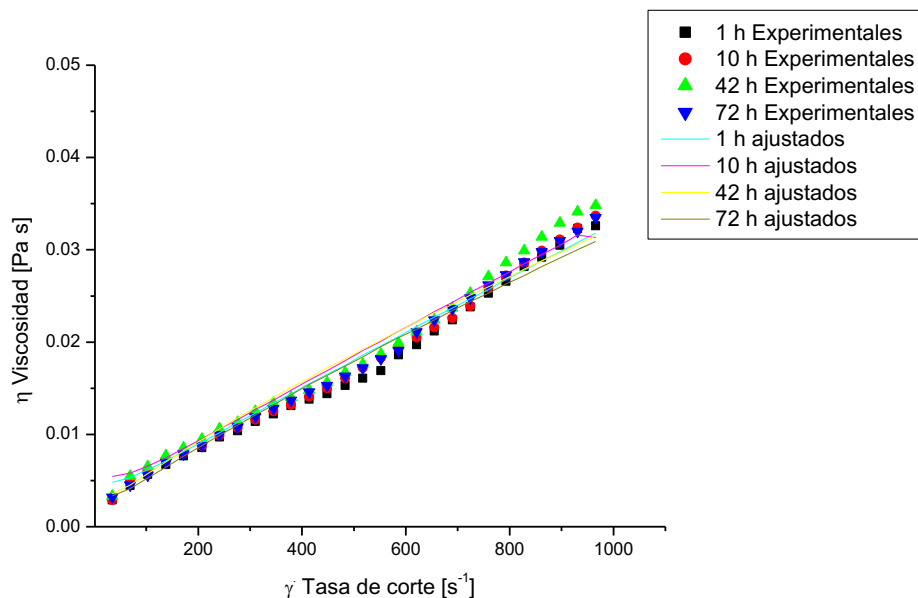
remoción obtenido fue de 81.26 % superando el porcentaje de remoción obtenido bajo las condiciones de operación de 10%- 40 rpm.

En la Figura 3.12 se observa un aumento de temperatura durante las últimas horas del proceso fotocatalítico, aparentemente el aumento de temperatura no disminuyó los porcentajes de remoción siendo el oxígeno disuelto el reactivo limitante para que se lleve a cabo dicho proceso.



**Figura 3.12** Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (10%- 80 rpm)

En la Figura 3.13 se observa el comportamiento reológico de las vinazas en los diferentes tiempos de remoción de fenol, la viscosidad de las vinazas aumenta conforme aumenta la tasa de corte por lo tanto se comportándose como un fluido dilatante en donde  $n > 1$ .



**Figura 3.13** Comportamiento reológico de las vinazas (10%- 80 rpm)

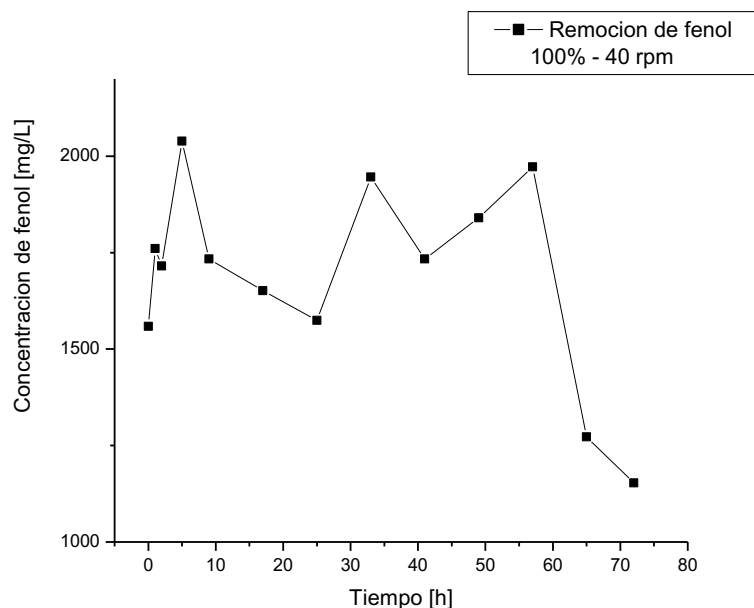
En la Tabla 3.8 se pueden observar los parámetros calculados de acuerdo modelo de Herschel-Bulkley con una  $R^2= 0.997$ , conforme transcurre el tiempo de la degradación el esfuerzo de corte inicial disminuyo ocurriendo una ligera disminución de la viscosidad durante el proceso de remoción

**Tabla 3.8** Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (10%- 80 rpm)

Tiempo [h]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
1	$\tau = 0.143 + 5.59 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.917}$	0.9965
10	$\tau = 0.185 + 5.548 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.922}$	0.9972
42	$\tau = 0.046 + 1.315 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.796}$	0.9924
72	$\tau = 0.049 + 1.001 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.833}$	0.9963

### 3.4.3 Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 40 rpm

En la Figura 3.14 se muestra el comportamiento de la degradación de fenol con la vinaza mezcalera al 100% y 40 rpm.

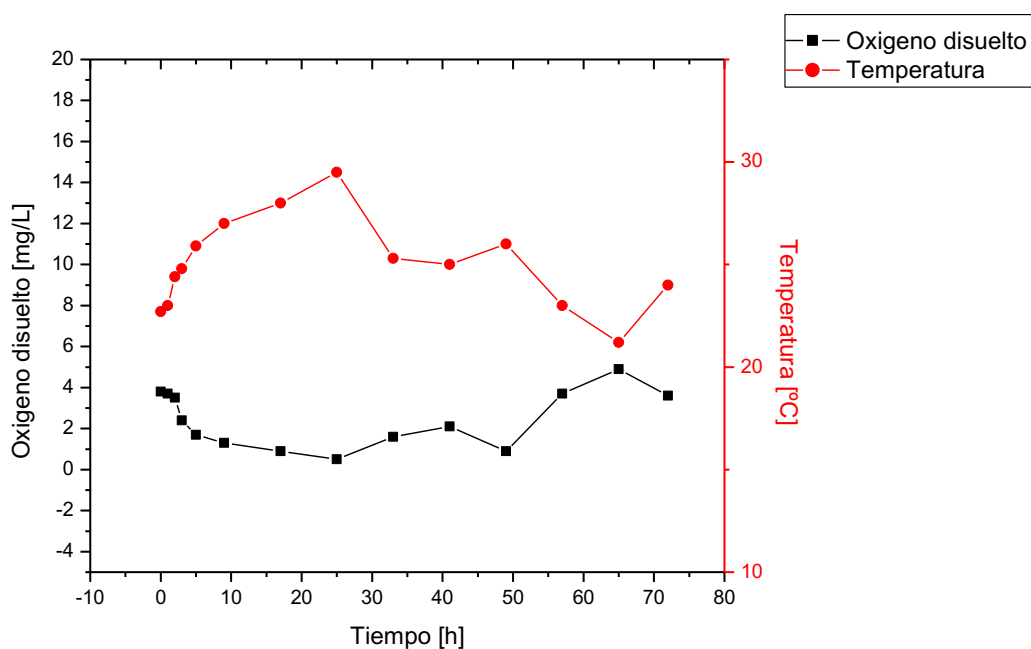


**Figura 3.14** Remoción de fenol en función del tiempo (100%- 40 rpm)

En la Figura 3.14 se observan aumentos de concentración de fenol durante todo el proceso degradativo, el porcentaje de remoción alcanzado después de las 72 horas fue de 26.04% estos valores de remoción bajos a las concentraciones de fenol inicial pueden atribuirse a una consecuencia inesperada del mecanismo de ataque por radicales libres, lo cual modifica las características de las soluciones tratadas debido a que las vinazas se encontraban puras al 100% de concentración pasaron de un color oscuro a uno aún más oscuro (por la generación de benzoquinona y catecol como productos intermediarios durante la oxidación), incrementándose la coloración al transcurrir el tiempo de experimentación hasta un café oscuro, y obteniéndose

además residuos en forma de precipitados en el fondo del reactor, los cuales no pudieron ser oxidados.

Dado que el mecanismo de fotocátalisis depende de que exista una transmisión de la luz al soporte de  $\text{TiO}_2$ , en este caso el cambio de coloración y la posible adsorción de parte de tales precipitados sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  provoca un efecto de envenenamiento lo cual interviene con esta transmisión frenando las reacciones de oxidación, reduciendo los valores de remoción, de ahí los incrementos reportados durante todo el proceso.



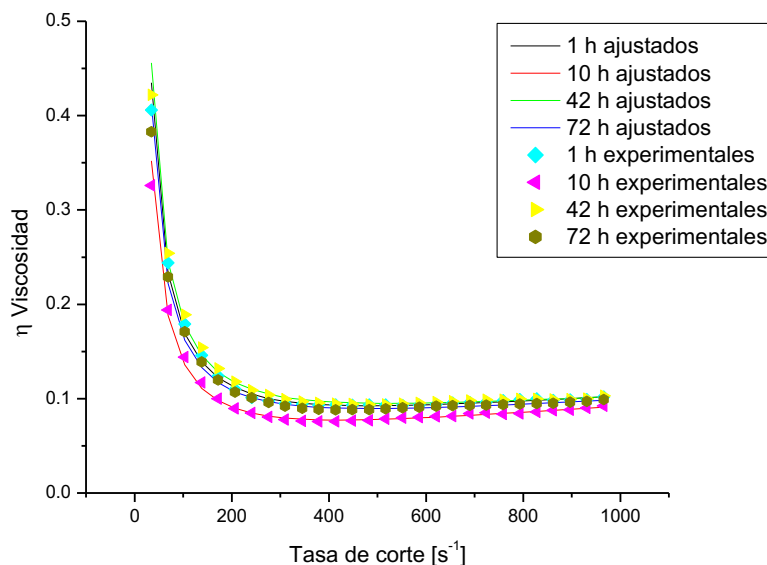
**Figura 3.15** Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (100%- 40 rpm)

En la Figura 3.15 se observan fluctuaciones de temperatura y oxígeno disuelto, se puede apreciar que en las últimas horas existe una disminución de la temperatura favoreciendo el aumento del oxígeno disuelto.

En la Figura 3.16 se observa el comportamiento reológico de las vinazas bajo las condiciones de operación de 40 rpm y la vinaza concentrada tal y como fue recibida



de la industria mezcalera, la viscosidad de las vinazas disminuye conforme aumenta la tasa de corte comportándose como un fluido estructural.



**Figura 3.16** Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 40 rpm)

En la Tabla 3.9 se pueden observar los parámetros calculados de acuerdo modelo de Herschel-Bulkley obteniéndose un buen ajuste con una  $R^2 = 0.999$ , conforme transcurre el tiempo de la degradación el esfuerzo de corte inicial disminuyó, de 15.014 Pa a 11.734 Pa, durante el proceso degradativo.

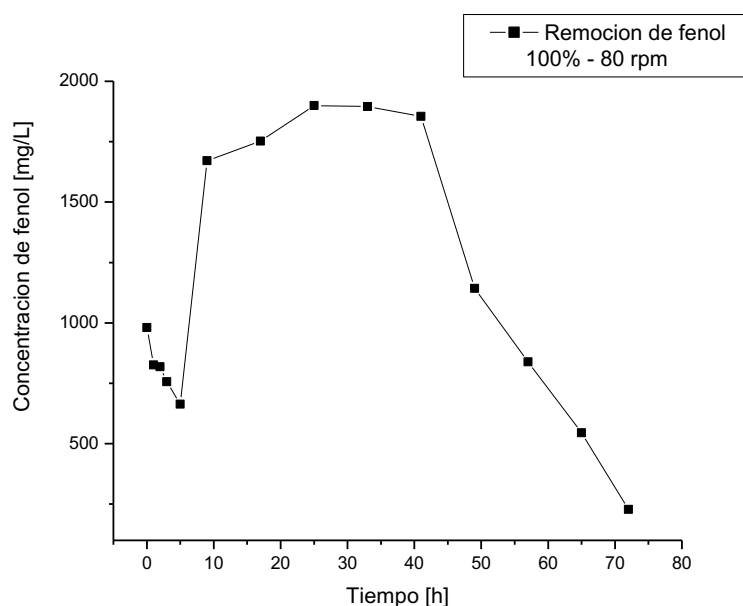
**Tabla 3.9** Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 40 rpm)

Tiempo [h]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
1	$\tau = 15.014 + 4.4814 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.4805}$	0.99911
10	$\tau = 14.359 + 3.3963 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.4721}$	0.999
42	$\tau = 13.563 + 3.6969 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.4548}$	0.99919

$$72 \quad \tau = 11.734 + 1.6478 \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{1.5631} \quad 0.99946$$

### 3.4.4 Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 80 rpm

En la Figura 3.17 se muestra el comportamiento de remoción de fenol con las vinazas al 100% de concentración y 80 rpm.

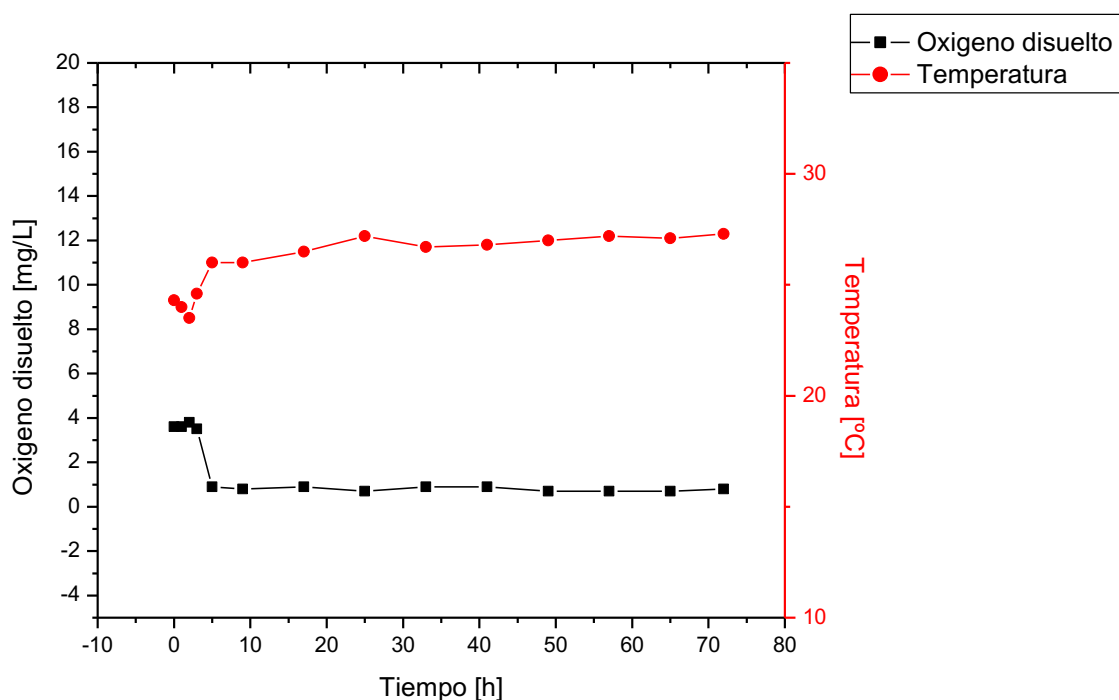


**Figura 3.17** Remoción de fenol en función del tiempo (100%- 80 rpm)

La Figura 3.17 se puede observar como al igual que en las corridas anteriores el aumento de la concentración de fenol se produce en las primeras 30 horas, esto como ya se había discutido en las corridas anteriores las cuales presentan la misma tendencia se debe a la formación de compuestos intermedarios lo cual es una característica del proceso de remoción de fenol por medio de fotocátalisis heterogénea.

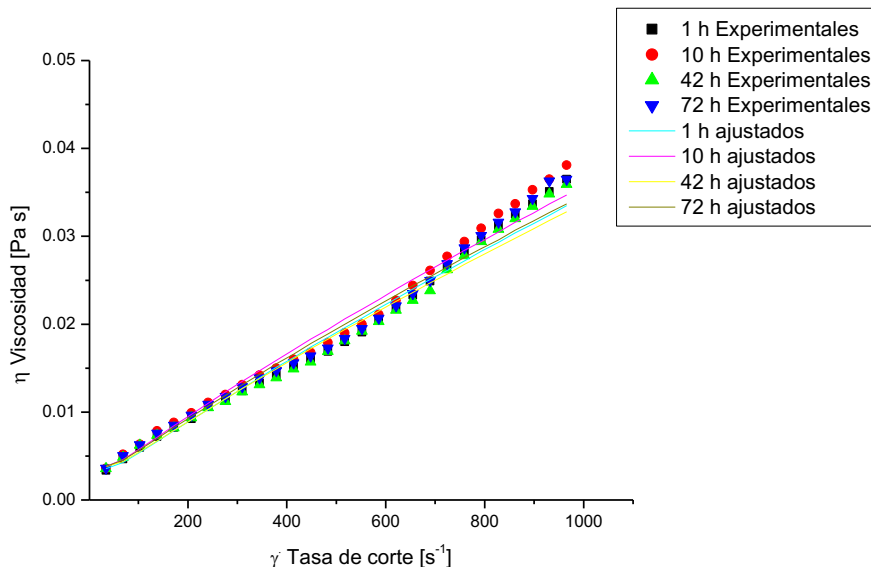
El porcentaje de remoción obtenido en esta corrida fue del 76.69% superior al porcentaje de remoción de la corrida de 100%-40 rpm esto debido al aumento del número de revoluciones por minuto.

En la Figura 3.18 se observa un aumento de temperatura durante las primeras horas del proceso fotocatalítico, después de las 30 horas la temperatura se logró mantener constante al igual que la cantidad de oxígeno disuelto lo cual favorece la remoción de fenol en las vinazas de mezcal.



**Figura 3.18** Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (100%- 80 rpm)

En la Figura 3.19 se observa el comportamiento reológico de las vinazas bajo las condiciones de operación de 80 rpm y la vinaza concentrada al 100% el fluido se comporta como no Newtoniano con características dilatantes con una  $n > 1$ .



**Figura 3.19** Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 80 rpm)

En la Tabla 3.10 se puede observar los parámetros calculados de acuerdo modelo de Herschel-Bulkley con una  $R^2= 0.999$ , conforme transcurre el tiempo de la degradación el esfuerzo de corte inicial aumento lo que significa que también aumento la viscosidad del fluido durante el proceso fotocatalítico.

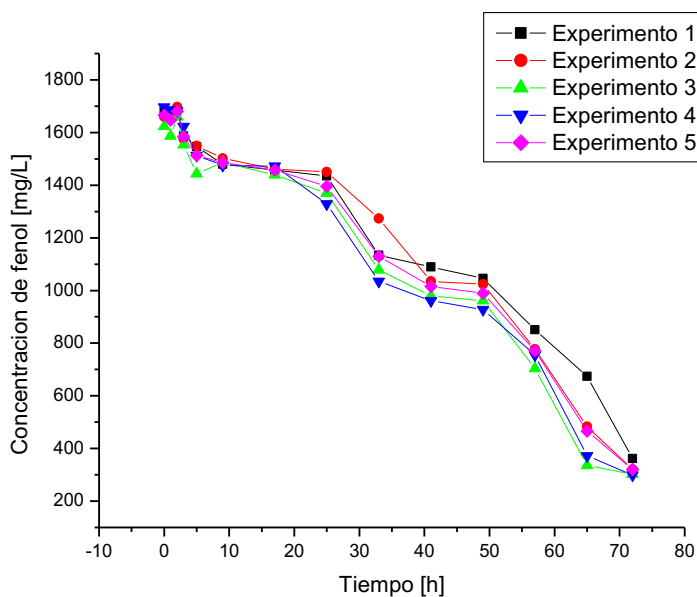
**Tabla 3.10** Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 80 rpm)

Tiempo [h]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
1	$\tau = 0.058 + 8.85 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.863}$	0.9901
10	$\tau = 0.059 + 1.04 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.843}$	0.9879
42	$\tau = 0.064 + 9.31 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.853}$	0.988
72	$\tau = 0.061 + 1.027 \times 10^{-4} \dot{\gamma}^{1.842}$	0.99946

### 3.4.5 Degradación Vinazas de mezcal 55% dilución - 60 rpm (puntos centrales)

En la Figura 3.20 se observa el comportamiento de los 5 puntos centrales bajo las condiciones de 55% de dilución y 60 rpm, se puede observar ligero aumento de concentración de fenol un aumento durante las primeras 30 horas de remoción lo cual es un comportamiento análogo a las corridas analizadas con anterioridad.

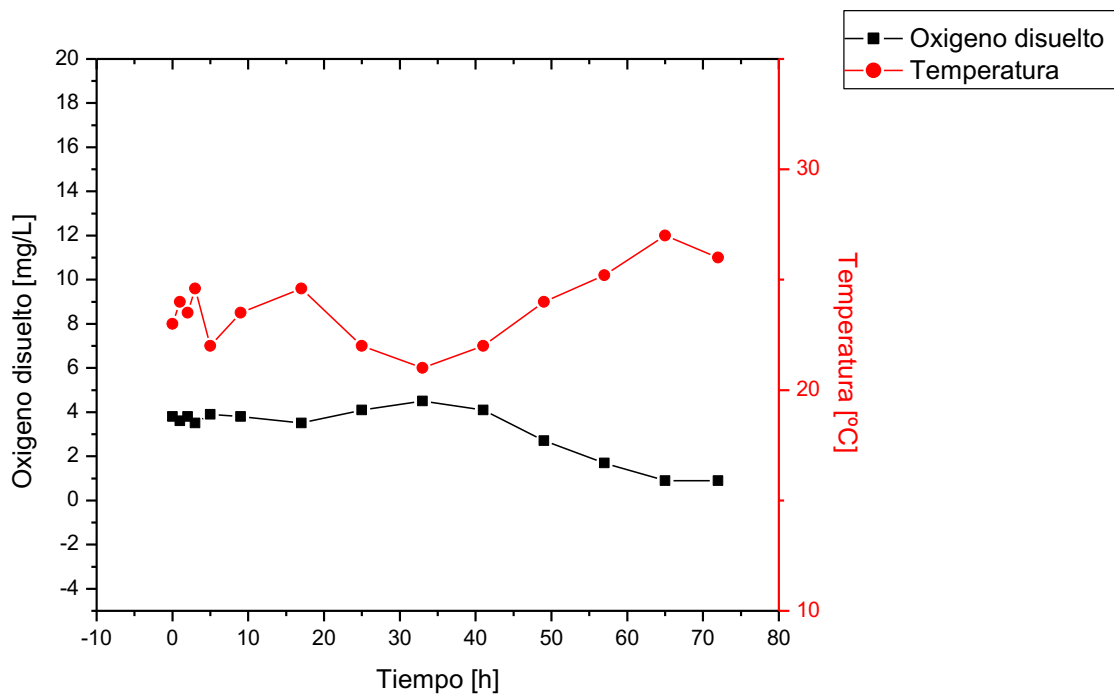
Los porcentajes de remoción de dichos experimentos son muy similares, alrededor del 80% de remoción.



**Figura 3.20** Remoción de fenol en función del tiempo (55%- 60 rpm)

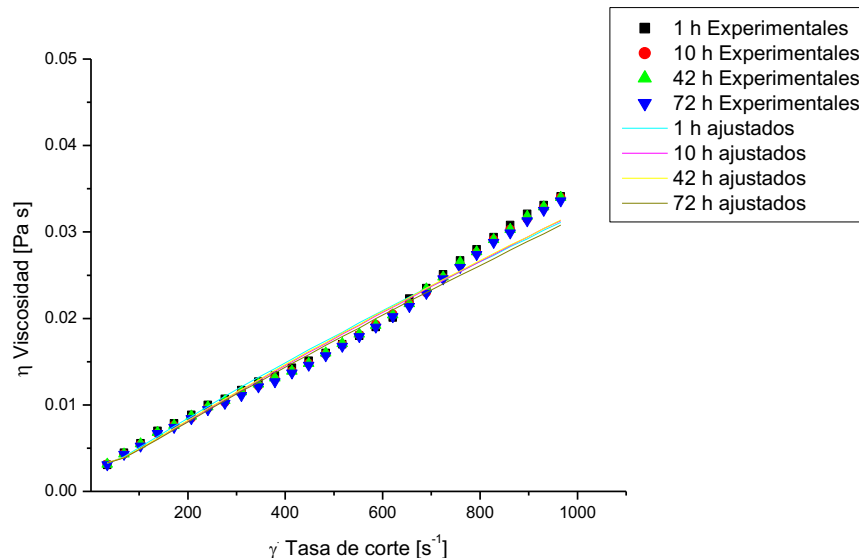
La Figura 3.21 muestra el comportamiento de la temperatura y oxígeno disuelto con respecto al tiempo de los puntos centrales bajo las condiciones de 55% de dilución y 60 rpm, durante las últimas horas del proceso no se logró estabilizar la temperatura, por tal razón hubo una disminución gradual de la concentración de oxígeno disuelto,

sin embargo esta disminución no mermo la remoción de fenol como lo muestra la Figura 3.20.



**Figura 3.21** Relación entre oxígeno disuelto y temperatura (55%- 60 rpm)

En la Figura 3.22 se observa el comportamiento reológico general de las vinazas en los experimentos al 55% de dilución y 60 rpm el fluido se comporta como no Newtoniano con características dilatantes con una  $n > 1$ .



**Figura 3.22** Comportamiento reológico de las vinazas (100%- 80 rpm)

En la Tabla 3.11 se puede observar los parámetros calculados de acuerdo modelo de Herschel-Bulkley con una  $R^2= 0.99$ , conforme transcurre el tiempo de la degradación el esfuerzo de corte inicial se mantuvo constante sin variaciones importantes de viscosidad

**Tabla 3.11** Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley durante la remoción de fenol (100%- 80 rpm)

Tiempo [h]	Modelo Herschel-Bulkley	$R^2$
1	$\tau = 0.047 + 9.32 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.845}$	0.9872
10	$\tau = 0.567 + 7.5 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.877}$	0.9906
42	$\tau = 0.055 + 7.83 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.871}$	0.9901
72	$\tau = 0.055 + 7.55 \times 10^{-5} \dot{\gamma}^{1.874}$	0.9897

En la Tabla 3.12 se muestran los porcentajes de remoción de fenol obtenidos en base al diseño de experimentos planteado.

**Tabla 3.12** Resultados del diseño experimental de las corridas de remoción de fenol

Experimentos	Factores		Variables codificadas		Variable de respuesta
	Dilución (% v/v)	N (rpm)	Dilución (%)	N (rpm)	Remoción de fenol (%)
1	100	80	1	1	76.69
2	100	40	1	-1	26.04
3	10	80	-1	1	81.26
4	10	40	-1	-1	42.36
5	55	60	0	0	80.73
6	55	60	0	0	78.52
7	55	60	0	0	80.67
8	55	60	0	0	81.37
9	55	60	0	0	82.39

De acuerdo a la Tabla 3.12 se puede observar que el mejor porcentaje de fenol se obtuvo en uno de los puntos centrales: 55 rpm y la vinaza diluida al 60% obteniéndose un porcentaje de remoción de fenol del 82.39%, el cual se asemeja al resultado obtenido por Oropeza, 2013 de 82.89% bajo las condiciones de 39 rpm y 10% de dilución.

Mediante el software estadístico NCSS, se realizó un análisis de regresión para determinar la ecuación que representa el comportamiento del proceso. Este modelo



se presenta en la Ecuación (3.1), teniendo un ajuste del 0.997652 lo cual significa que el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales de la corrida de degradación.

% Remoción de

fenol=

$$-88.20119 + 4.26356 N + 0.3950689 C - 2.793073 \times 10^{-02} N^2 - 6.530762 \times 10^{-03} C^2 + 3.546698 \times 10^{-03} N C$$

(3.1)

$$R^2 = 0.997652$$

Mediante el análisis canónico [Montgomery, 2003] se obtuvieron las condiciones idóneas con la respectiva variable de respuesta óptima, a continuación se muestran los pasos para obtener los puntos óptimos. Primero se establecieron las matrices a trabajar en base a la Ecuación (3.1) obteniendo la Ecuación (3.2), la Ecuación (3.3) y la Ecuación (3.4), finalmente se sustituyeron todas las matrices lo cual origino el resultado óptimo de la Ecuación (3.5). En las Tabla resumen las condiciones óptimas con la variable de respuesta óptima.

$$b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4.26356 \\ 0.3950689 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

$$B = \begin{bmatrix} \beta_3 & \beta_5/2 \\ \beta_5/2 & \beta_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.0279 & 0.0018 \\ 0.0018 & -0.0065 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

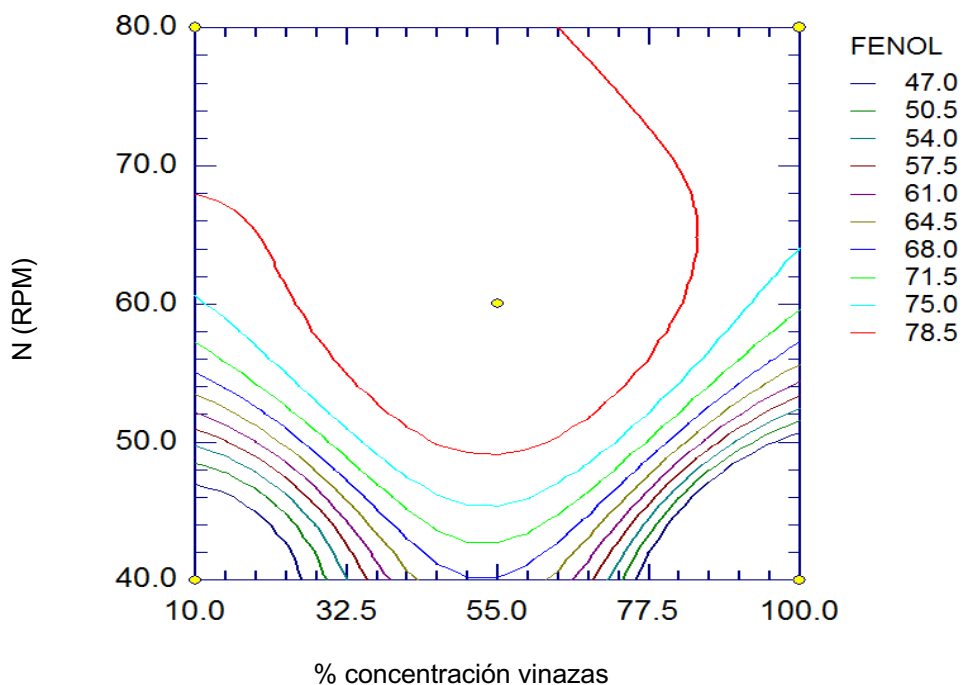
$$x_0 = -\frac{1}{2}(B^{-1}) \cdot b = \begin{bmatrix} 79.61 \\ 51.86 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

$$\hat{y}_0 = \beta_0 + \frac{1}{2} x_0' \cdot x \cdot b = 91.7 \quad (3.5)$$

**Tabla 3.13** Óptimos de remoción de fenol obtenidos mediante análisis canónico

<b>N (RPM)</b>	<b>Dilución % V/V</b>	<b>Remoción fenol (%)</b>
80	52	92

La Figura 3.23 muestra la gráfica de contornos mediante la cual se puede observar que la región óptima está cercana a 68-80 rpm y 10-60% de concentración de vinazas de mezcal lo cual coincide con los puntos óptimos calculados mostrados en la Tabla 3.13.

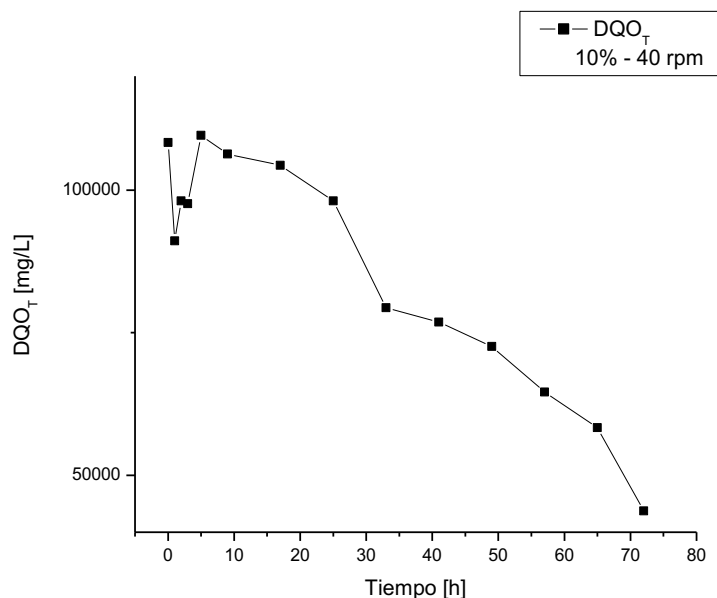
**Figura 3.23** Gráfica de contornos del porcentaje de remoción de fenol

### 3.5 Corridas de degradación de materia orgánica

Para evaluar la eficacia de remoción no solamente de fenol sino también de materia orgánica se monitoreo  $DQO_T$  durante las corridas de remoción de fenol obteniendo los siguientes resultados en base a los niveles y puntos centrales del diseño de experimentos planteado, el cual es análogo al diseño de experimentos de remoción de fenol.

#### 3.5.1 Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución- 40 rpm

La Figura 3.24 muestra claramente la misma tendencia de la curva de remoción de fenol bajo las mismas condiciones de operación con un porcentaje de remoción de materia orgánica de 59.62%.

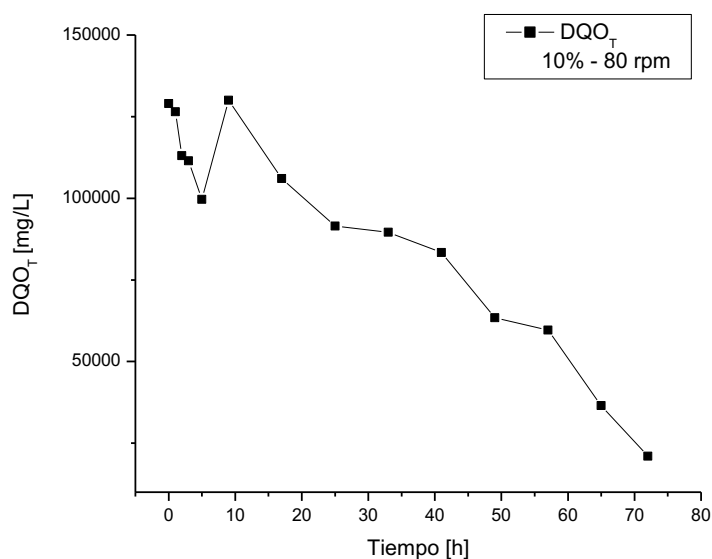


**Figura 3.24** Remoción de materia orgánica en función del tiempo (10%- 40 rpm)

#### 3.5.2 Degradación Vinazas de mezcal 10% dilución - 80 rpm

En la Figura 3.25 se puede observar el comportamiento de remoción de materia orgánica bajo las condiciones de operación de acuerdo al diseño de experimentos planteado. Se observa una tendencia casi lineal de remoción que coincide con el comportamiento de la curva de remoción de fenol.

El porcentaje de remoción de materia orgánica alcanzado después de las 72 horas de operación fue de 83.72%.

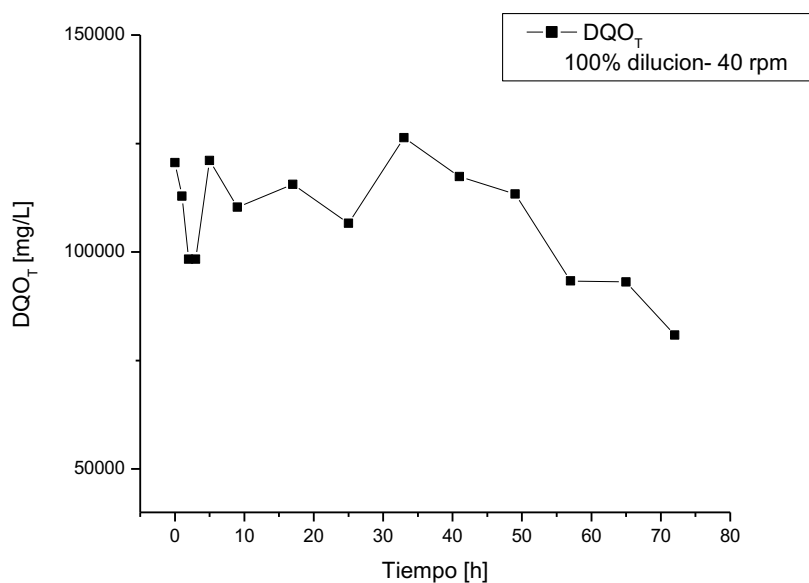


**Figura 3.25** Remoción de materia orgánica en función del tiempo (10%- 80 rpm)

### 3.5.3 Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 40 rpm

La tendencia del comportamiento en la disminución de DQO<sub>T</sub> se muestra en la Figura 3.26 en donde se pueden apreciar las variaciones de DQO<sub>T</sub> durante casi todo el proceso degradativo dicho comportamiento es similar a la corrida realizada bajo las mismas condiciones de operación con unas vinazas al 100% y 40 rpm.

El porcentaje de remoción obtenido a las 72 horas de operación fue de 32.96% esto debido a que la vinaza se encontraba concentrada al 100% con una coloración verde oscura lo cual debió complicar el mecanismo de fotocatalisis el cual depende de que exista una transmisión de la luz UV al soporte de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.26** Remoción de materia orgánica en función del tiempo (100%- 40 rpm)

### 3.5.4 Degradación Vinazas de mezcal 100% dilución - 80 rpm

La figura 3.27 muestra el comportamiento de la remoción de materia orgánica se puede observar un ligero aumento de  $\text{DQO}_T$  después de las primeras 10 horas de remoción, la curva retoma su decaimiento después de las 30 horas de operación, el porcentaje de remoción obtenido a las 72 horas de operación fue de 77.24%.

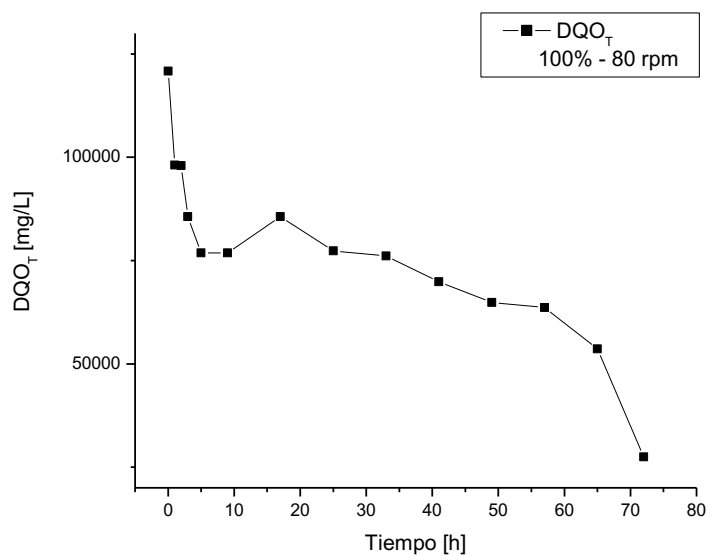


Figura 3.27 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (100%- 80 rpm)

### 3.5.5 Degradación Vinazas de mezcal 55% dilución - 60 rpm (puntos centrales)

En la Figura 3.28 se muestra el comportamiento de los 5 puntos centrales, se puede observar que todos tienen la misma tendencia y un porcentaje de remoción elevado que oscila entre el 80%.

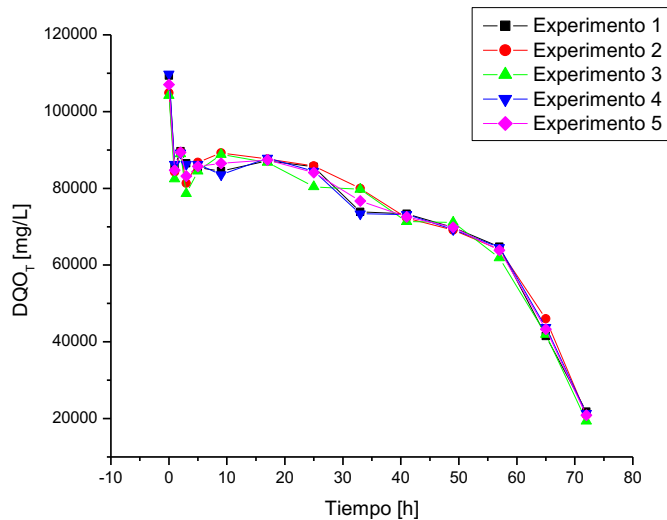


Figura 3.28 Remoción de materia orgánica en función del tiempo (55%- 60 rpm)

En la Tabla 3.14 se muestran los porcentajes de remoción de materia orgánica obtenidos de acuerdo al diseño de experimentos planteado.

**Tabla 3.14** Resultados del diseño experimental de las corridas de remoción de materia orgánica

Experimentos	Factores		Variables codificadas		Variable de respuesta
	Dilución (% v/v)	N (rpm)	Dilución (%)	N (rpm)	Remoción de materia orgánica (%)
1	100	80	1	1	77.24
2	100	40	1	-1	32.96
3	10	80	-1	1	83.72
4	10	40	-1	-1	59.62
5	55	60	0	0	80.06
6	55	60	0	0	80.06
7	55	60	0	0	81.45
8	55	60	0	0	80.55
9	55	60	0	0	80.52

De acuerdo a la Tabla 3.14 se puede observar que el mejor porcentaje de remoción de materia orgánica se obtuvo con los siguientes niveles: 80 rpm y la vinaza diluida al 10% obteniéndose un porcentaje de remoción de carga orgánica del 83.72%, las últimas 5 pruebas correspondientes a los puntos centrales mantuvieron porcentajes cercanos de remoción de materia orgánica.

Mediante el software estadístico NCSS, se realizó un análisis de regresión para determinar la ecuación que representa el comportamiento del proceso. Este modelo

se presenta en la Ecuación 3.6, teniendo un ajuste del 0.999425 lo cual significa que el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales.

$$\% \text{ Remoción de materia orgánica} = -30.58376 + 2.948806 N + 4.336514 \times 10^{-02} C - 1.963616 \times 10^{-02} N^2 - 4.79126 \times 10^{-03} C^2 + 5.146416 \times 10^{-03} N C$$

(3.6)

$$R^2 = 0.999413$$

Mediante el análisis canónico [Montgomery, 2003] se obtuvieron las condiciones idóneas con la respectiva variable de respuesta óptima, a continuación se muestran los pasos para obtener los puntos óptimos el cual es análogo al procedimiento desarrollado para la remoción de fenol. Primero se establecieron las matrices a trabajar en base a la Ecuación (3.6) obteniendo la Ecuación (3.7), la Ecuación (3.8) y la Ecuación (3.9), finalmente se sustituyeron todas las matrices lo cual origino el resultado óptimo de la Ecuación (3.10). En las Tabla 3.15 resumen las condiciones óptimas con la variable de respuesta óptima.

$$b = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2.948806 \\ 4.336514 \times 10^{-02} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

$$B = \begin{bmatrix} \beta_3 & \beta_5/2 \\ \beta_5/2 & \beta_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1.963616 \times 10^{-02} & 2.5732 \times 10^{-3} \\ 2.5732 \times 10^{-3} & -4.79126 \times 10^{-03} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

$$x_0 = -\frac{1}{2} (B^{-1}) \cdot b = \begin{bmatrix} 81.4 \\ 48.2 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

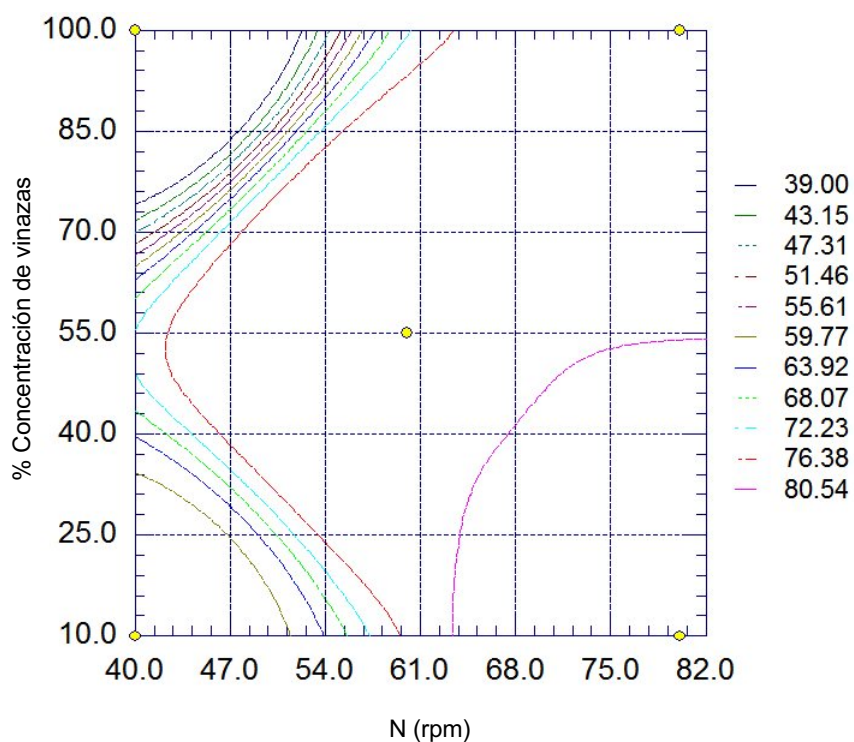
$$\hat{y}_0 = \beta_0 + \frac{1}{2} x_0' \cdot x \cdot b = 90.4 \quad (3.10)$$



**Tabla 3.15** Óptimos de remoción de materia orgánica obtenidos mediante análisis canónico

<b>N (RPM)</b>	<b>Dilución (% V/V)</b>	<b>Remoción fenol (%)</b>
80	48	90

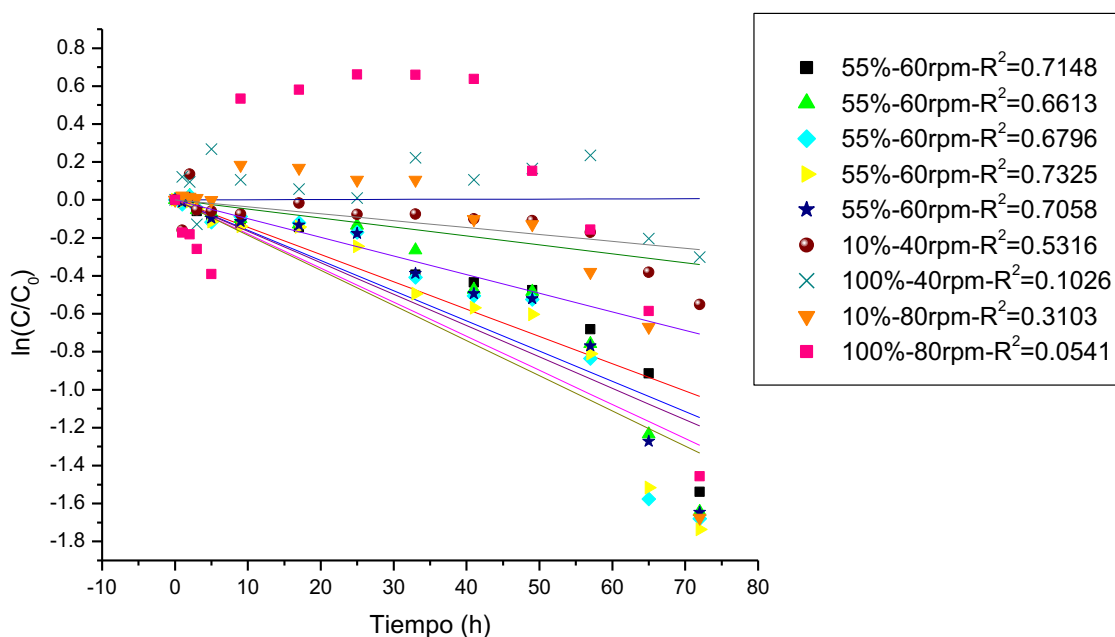
La Figura 3.29 muestra la gráfica de contornos mediante la cual se puede observar que la región óptima está cercana a 65-82 rpm y 10-55% de concentración de vinazas de mezcal lo cual coincide con los puntos óptimos calculados.

**Figura 3.29** Gráfica de contornos del porcentaje de remoción de materia orgánica

### 3.6 Determinación parámetros cinéticos

#### 3.6.1 Calculo de la constante aparente de velocidad de reacción

La cinética de un proceso de degradación fotocatalítica heterogéneo, se ajusta a una cinética de primer orden (López, 2010) por tal razón se realizó el grafico de la concentración normalizada vs tiempo de reacción con sus respectivas regresiones lineales esto con la finalidad de determinar los valores de la constante aparente de velocidad de reacción ( $k_a$ ), Figura 3.30.



**Figura 3.30** Concentraciones normalizadas versus tiempo de reacción.

En la Figura 3.30 se puede observar que el mejor ajuste fue de 0.7325 el cual se obtuvo bajo las condiciones de 55% de dilución y 60 rpm lo cual coincide con las condiciones del porcentaje de remoción de fenol más alto y con las regiones óptimas mostradas en la gráfica de contornos. En la Tabla 3. 16 se pueden observar

los valores de la constante aparente de velocidad de reacción obtenidos mediante la regresión lineal para cada una de las corridas de remoción de fenol.

**Tabla 3.16** Valores de la constante aparente de velocidad de reacción

Concentración inicial de fenol [mg/L]	$k_{ap} \times 10^3$ [h <sup>-1</sup> ]
925.086585	14.38365
912.946341	15.93756
892.712602	17.960349
933.180081	18.52983
915.981402	16.5465
152.073171	4.72934
170.081301	9.8266
980.4878	3.63635

### 3.6.2 Cálculo de la velocidad de reacción inicial

Se calculó la velocidad de reacción inicial ( $r_0$ ) en base a la Ecuación (2.6) multiplicando la constante aparente de velocidad de reacción por la concentración inicial de las vinazas mezcaleras, los resultados se muestran en la Tabla 3.17

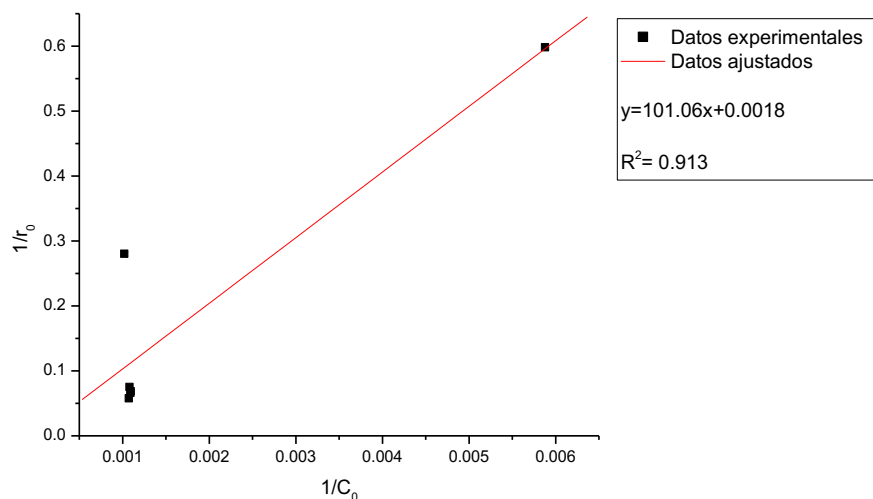
Tabla 3.17 Valores de la velocidad de reacción inicial

Concentración inicial de fenol [mg/L]	$k_{ap} \times 10^3$ [h <sup>-1</sup> ]	$r_0$ [(mg/L)/h]
925.086585	14.38365	13.3061183
912.946341	15.93756	14.5501367
892.712602	17.960349	16.03343
933.180081	18.52983	17.2916682
915.981402	16.5465	15.1562886
152.073171	4.72934	0.71920561
170.081301	9.8266	1.67132092
980.4878	3.63635	3.56539388

En la Tabla 3.17 se puede observar que los valores de la velocidad de reacción inicial son superiores a los reportados por López, 2010 esto debido a que las concentraciones iniciales del medio sintético con el que se llevó a cabo dicho trabajo eran inferiores a las concentraciones iniciales de las vinazas mezcaleras.

### 3.6.3 Cálculo de la constante de reacción ( $k_1$ ) y constante de adsorción ( $k_2$ ) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood

Se calcularon la constante de reacción ( $k_1$ ) y constante de adsorción ( $k_2$ ) mediante la cinética de Langmuir-Hinshelwood graficando la inversa de la velocidad de reacción inicial ( $1/-r_0$ ) versus ( $1/C_0$ ) tomando como base la Ecuación (2.7), el grafico generado con su respectiva regresión lineal se muestra en la Figura 3.31.



**Figura 3.31** Representación gráfica de la regresión lineal del modelo de Langmuir–Hinshelwood

La linealidad de la Figura 3.31 y el ajuste de 0.913 comprueban que el modelo de Langmuir–Hinshelwood se ajustó de manera adecuada a los datos experimentales.

En la Tabla 3.18 se muestran los parámetros cinéticos del modelo de Langmuir–Hinshelwood.

**Tabla 3.18** Parámetros cinéticos del modelo de Langmuir- Hinshelwood

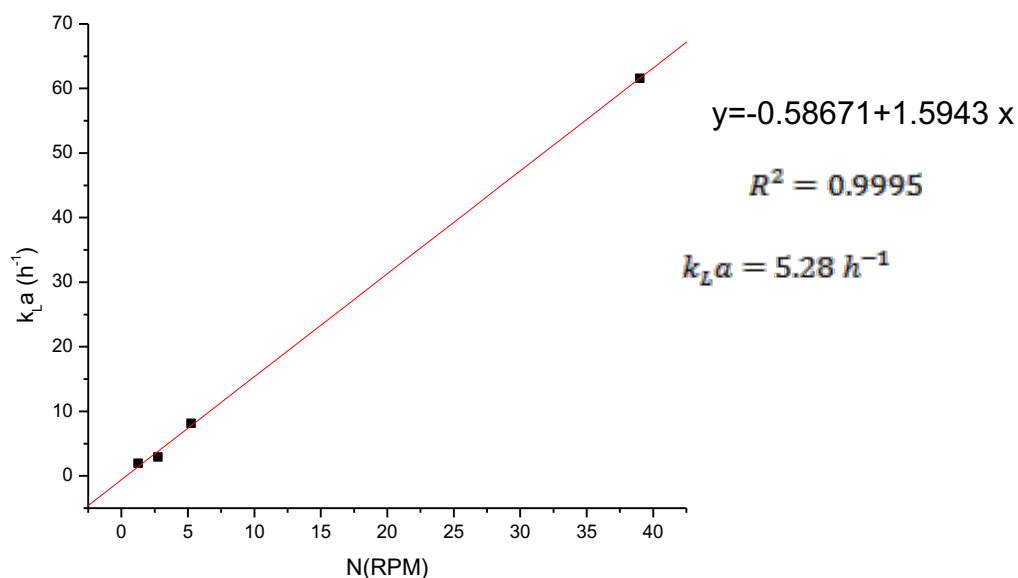
$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$k_2$ (mg/L)	$R^2$
$9.89 \times 10^{-3}$	$1.7811 \times 10^{-5}$	0.913

Sustituyendo el modelo de Langmuir–Hinshelwood con los parámetros resultantes se obtuvo el siguiente modelo, Ecuación (3.11)

$$-r_a = \frac{9.89 \times 10^{-3} C_0}{1 + 1.7811 \times 10^{-5} C_0} \quad (3.11)$$

### 3.7 Determinación del factor de efectividad

Para poder llevar a efecto el cálculo del factor de efectividad externo se realizó una extrapolación de los resultados obtenidos por (Montalvo, 2000) correspondiente a los valores del coeficiente de transferencia de oxígeno ( $K_L \cdot \alpha$ ). En la Figura 3.32 se observa la regresión lineal llevada a efecto con la ecuación mediante la cual se obtuvo el valor del ( $K_L \cdot \alpha$ ) a 80 rpm.



**Figura 3.32** Regresión Lineal de los coeficientes de transferencia de oxígeno ( $K_L \cdot \alpha$ ) obtenidos por Montalvo, 2000

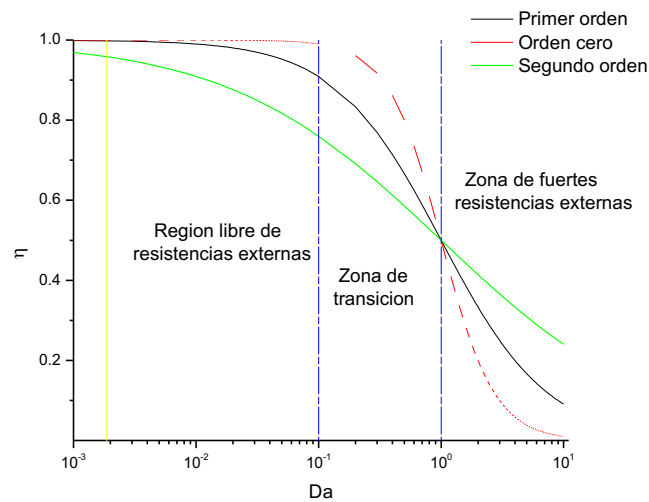
Una vez obtenido el coeficiente de transferencia de oxígeno se calculó el número de Damköhler, Ecuación (3.12).

$$Da = \frac{k}{k_L \alpha} = \frac{9.89 \times 10^{-3} h^{-1}}{5.28 h^{-1} h^{-1}} = 1.87 \times 10^{-3} \quad (3.12)$$

Con el número de Damköhler fue posible calcular el factor de efectividad externo Ecuación (3.13)

$$\eta = \frac{1}{1 + Da} = \frac{1}{1 + Da} = 0.99813292 \quad (3.13)$$

El factor de efectividad se calculo de manera grafica como se muestra en la Figura 3.33 coincidiendo con el valor calculado de manera analitica.



**Figura 3.33** Comprobación del factor de efectividad externo en función del número de Damköhler,  $Da[-]$ .

El factor de efectividad calculado es menor de la unidad lo cual significa que está libre de resistencias externas.

Posteriormente se calculó el Módulo de Thiele en base a los parámetros anteriores calculados, Ecuación (3.14)

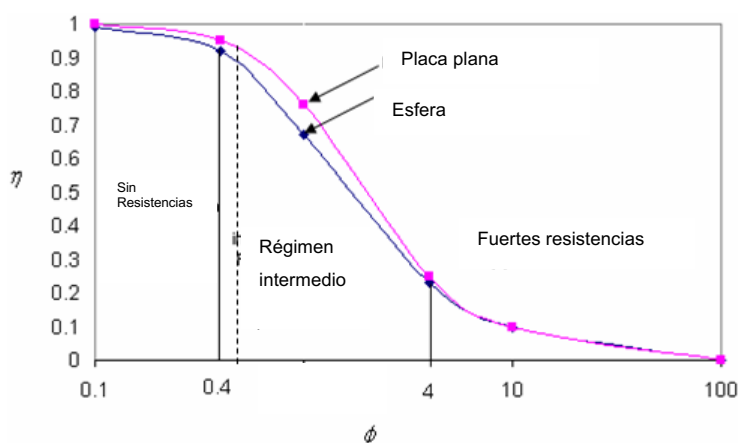
$$\phi = \delta \sqrt{\frac{k}{\mathcal{D}_e}} = 0.0001m \sqrt{\frac{9.89 \times 10^{-3}h^{-1}}{8.75 \times 10^{-6}m^2/h}} = 0.056 \quad (3.14)$$

Como se puede observar el valor obtenido del cálculo del número de *Thiele* es pequeño por lo cual se considera que las resistencias internas son despreciables como lo había reportado (Montalvo, 2000).

En base al Módulo de *Thiele* se calculó el factor de efectividad interno, Ecuación (3.15)

$$\eta_i = \frac{\tanh \phi}{\phi} = 0.998935 \quad (3.15)$$

El factor de efectividad interno se comprobó mediante la Figura 3.34 a partir del módulo de *Thiele* en donde a valores inferiores de 0.1 el factor de efectividad va a tener un valor cercano al 1.



**Figura 3.34** Factor de efectividad con respecto al Módulo de *Thiele*

El valor cercano a la unidad obtenida para el factor de efectividad externo e interno indica que la reacción de foto degradación del fenol se lleva a cabo en la superficie del catalizador, zona sin fuerte resistencia a la difusión en el poro del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), que es la zona ideal (López, 2010).



---

### 3.8 Cálculo del factor de mejoramiento.

En la Ecuación 3.16 se observa el cálculo realizado para obtener el Módulo de Hatta, dicha ecuación se calcula con la premisa de que las reacciones son superficiales según los resultados obtenidos tanto del factor de efectividad externo como del interno.

$$M_H = \frac{\phi}{\tanh \phi} = 1.001 \quad (3.16)$$

El módulo de Hatta resultante se sitúa entre  $0.02 \leq M_H \leq 2$  lo que significa que la reacción ocurre tanto en la película como en el seno del fluido y muy poco en el interior de los poros del catalizador (Levenspiel, 1989). Por lo que el valor del factor de mejoramiento se puede calcular a partir de la Ecuación (3.17).

$$E = 1 + \frac{M_H^2}{3} = 1 + \frac{1.45^2}{3} = 1.334 \quad (3.17)$$

En la Figura 2.8 se muestra el diagrama de *Van Krevelen y Hoftijzer*, de acuerdo al resultado obtenido se puede observar que la reacción ocurre en el seno del líquido se puede apreciar que el valor ideal para el factor de mejoramiento son valores cercanos a “1” lo que significa que el reactor tiene un funcionamiento perfecto.

**CONCLUSIONES**  
**Y**  
**RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES

- Las vinazas mezcaleras contienen elevadas cantidades de fenol que de acuerdo a la caracterización realizada éstas contienen 1573.076 mg/L cuando el límite máximo permisible de fenol en descarga de aguas residuales es de 0.75 mg/L (NOM-CCA-013-ECOL/1993).
- Con respecto a la caracterización de  $DQO_T$  sobrepasa de igual forma los límites máximos permisibles son de 0.32 g/L (Ley Federal del Agua, 2007) la vinaza mezcalera presentó un valor de 103.17 g/L.
- Las vinazas mezcaleras presentaron un comportamiento denominado viscosidad estructural, es decir el fluido se comporta de forma dilatante a tasas de corte intermedias, y es Newtoniano a bajas tasas de corte, las vinazas mezcaleras se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley con  $R^2= 0.99936$
- El tratamiento de vinaza mediante fotocatalisis heterogénea dio como resultado un porcentaje máximo de remoción de 82.39% bajo las condiciones de operación de 55% de concentración de vinaza y 60 rpm.
- Los mejores resultados de remoción de carga orgánica fue del 83.72% éste se situó bajo las condiciones de 80 rpm con una concentración de vinaza de mezcal del 10%.
- El análisis canónico nos permitió obtener las condiciones óptimas de remoción de fenol y de materia orgánica, los valores óptimos para la remoción de fenol obtenidos fueron con una vinaza diluida al 52% y con 80 rpm con lo cual se espera obtener un porcentaje de remoción del 92%, en el caso de remoción de materia orgánica las condiciones óptimas calculadas fueron una vinaza

diluida al 48% y con 81 rpm con lo cual se espera obtener un porcentaje de remoción del 90%.

- El análisis indicó que el parámetro influyente en el tratamiento Fotocatalítico son las rpm, debido a que a mayor número de rpm mayor es el porcentaje de remoción de carga orgánica.
- Los datos de conversión de fenol en función del tiempo fueron satisfactoriamente ajustados a una ecuación cinética de primer orden
- El resultado obtenido del número de Damköhler es menor que la unidad lo que nos indica que la proporción a la máxima transferencia de masa es más grande que la proporción máxima de reacción es decir una menor resistencia a la transferencia de masa. El factor de efectividad externo que se obtuvo cercano a la unidad indica que se encuentra libre de resistencias externas.
- Se calculó el Módulo de Hatta y a su vez el Factor de mejoramiento del reactor obteniendo que la reacción ocurre en el seno del líquido, el valor fue cercano a "1" lo que significa que el reactor tiene un funcionamiento perfecto.

## RECOMENDACIONES

- Se recomienda como pre-tratamiento de las vinazas realizar una extracción de color a las vinazas mezcaleras dada su coloración oscura debido a que el mecanismo de la fotocatalisis depende de que exista una transmisión de la luz al soporte de  $\text{TiO}_2$ , de no ser así se frenarían las reacciones de oxidación, reduciendo los valores de remoción.
- Se recomienda el aumento de aireación ya que se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico se detiene totalmente.
- Se recomienda un control más estricto de la temperatura ya que aunque se adaptó un serpentín conectado a un baño de enfriamiento rustico fue difícil mantener la temperatura constante dentro del reactor esto con la finalidad de evitar que el agua se evapore y favoreciendo de este modo el aumento de la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor.
- Las altas remociones obtenidas durante esta experimentación nos comprueba que el reactor está trabajando en óptimas condiciones para la remoción de fenol en vinazas de mezcal por lo cual se podría considerar el escalamiento del reactor para el tratamiento de cualquier tipo de vinaza con compuestos altamente recalcitrantes.

**REFERENCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

---

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association. Washington DC.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. 2008. Phenol. Disponible en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs115.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html). (Consultada de Noviembre de 2013).
- Bankian-Tabrizi, G. y Mehrvar, M. 2004. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: Recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science and Health*. A39:(11-12) 3029-3081
- Bandala, E. R., Corona, V. B., Guisar, R., Uscanga, M. 2007. Deactivation of highly resistant microorganisms in water using solar driven photocatalytic processes. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7:A7.
- Barbosa, T. D. 2012. Diseño, operación y modelización de procesos continuos biorreactor enzimático módulo de membrana, aplicación a la eliminación de contaminantes fenólicos de efluentes industriales. Tesis de Doctorado. Universidad de Murcia, España
- Bedoya m. M. 2009. Estudio comparativo de modelos reológicos para lodos de perforación. Trabajo de grado para optar al título de ingeniero de petróleos. Universidad Nacional de Colombia. Medellín.

- 
- Blesa, M. A., Candal, R. J. y Bilmes, S. A. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Capítulo 4. [cnea.gov.ar/cyted](http://cnea.gov.ar/cyted). Pp. 79-102.
  - Cantú-Lozano, D. Velázquez Macario, M.V. Vallejo Cantú, N.A. Mauro, M.A. del Bianchi, V.L. Telis-Romero, J. 2010. Rheological behaviour of vinasses from a mexican bioethanol factory: 7-11 de marzo. Veracruz, Mexico: XXVII de la International Society of Sugar Cane Technologists-ISSCT Congress.
  - Carberry, J.J. 1976. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. McGraw-Hill. Series Chemical Engineering, New York.
  - Cobos, B. Y. 2007. Evaluación del potencial de la producción de biogás a partir de vinazas en un biodigestor anaerobio. Tesis de Ingeniería en Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
  - COMERCAM 2011. Consejo Mexicano Regulador de la Calidad del Mezcal, A.C. 2011. Disponible en: <http://www.crm.org.mx/>. (Consultada, Noviembre de 2013).
  - Del Ángel-Sánchez T.J., García-Alamilla R., Torres-Sosa A.R., Silva-Rodrigo R., Sandoval R. G., Ramos-Galván C.E., Moctezuma-Velázquez E. 2008. Degradación fotocatalítica de fenol empleando  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  como catalizadores. En XXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 2:118-124. México.



- 
- 
- Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Monografía del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Disponible en: [www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf](http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01.pdf). (Consultada, Noviembre de 2013).
  - Fogler H.S. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Cuarta edición. Pearson Prentice Hall.
  - Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. Elsevier. *Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Reviews*, 1: 1–21.
  - Gabino A. Martínez G., Cirenio Escamirosa T., Margarito Ortiz G., y Susana M. Navarro M. 2012. El co-compostaje, como parte de la gestión integral de residuos, en la producción agroindustrial del mezcal. VII simposio universitario iberoamericano sobre medio ambiente. Área temática.- gestión ambiental. Sta. Cruz Xoxocotlán. Oaxaca, México.
  - García O. A. y Rojas C. C. 2006. Posibilidades de Uso de la Vinaza en la Agricultura de Acuerdo con su Modo de Acción en los Suelos. Nota técnica Técnicaña. Disponible en: [www.tecnicaña.org](http://www.tecnicaña.org). (Consultada, Noviembre de 2013).
  - Guisar, R., Herrera, M. I., Bandala, E. R. García, J. y Corona B. 2007. Inactivation of waterborne pathogens using solar photocatalysis. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 10(2): 1-4.

- 
- González R. S. 2009. Diseño mecánico de un equipo para medida de la viscosidad en fluidos no newtonianos. Tesis de Ingeniería Industrial. Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena
  - Guarín L. C., Mera B. A. (2011). Fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. Revista Ingenierías Universidad de Medellín Disponible en: [http://webapps.udem.edu.co/RevistaIngenierias/pdf/V10n19/revingv10n19\\_art7.pdf](http://webapps.udem.edu.co/RevistaIngenierias/pdf/V10n19/revingv10n19_art7.pdf). (Consultada, Noviembre de 2013).
  - Hill, Charles G. 1977. An Introduction To Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. By John Wiley & Sons, Inc, Canada.
  - Isaza, J. L. Rodríguez, D. Machuca-Martinez, F. 2011. Estudio exploratorio en el tratamiento de vinazas mediante fotocatálisis solar homogénea en un reactor de película descendente. Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, vol. 9, núm. 2, pp. 48-54.
  - Jáuregui-Rincón, J., Retes- Pruneda, J., Lozano- Álvarez, J. 2012. Remoción de materia orgánica de la vinaza mezcalera usando alginato de sodio. Presentación: 16-18 de Mayo. Aguascalientes, México: *Unidad de Estudios Avanzados y Edificio Polivalente, Ciudad Universitaria*.
  - Levenspiel, O.1989. Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons Inc.
  - López, S. G. 2010. Degradación de Fenol en un reactor fotocatalítico de discos rotativos (RFDR). Tesis de grado. Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México

- 
- Martínez, S. A. Cantu'-Lozano, D. Montalvo, C. and González, J. 2009. Simultaneous Oxygen and Carbon Variation within an RBC Biofilm as Function of Different Operating Conditions. Ind. Eng. Chem. Res.
  - Montalvo, R. C. 2000. Determinación del coeficiente de transferencia de oxígeno ( $k_L \cdot a$ ) en un reactor de discos rotativo. Tesis de grado. Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
  - Montalvo, R. C., Aguilar, U. C., Cerón, B. J., Cantú-Lozano. D. 2012. Fundamentos de la catálisis heterogénea: Fotocatálisis. En: Tópicos Selectos de Ingeniería Química, (Aguilar C., Anguebes F., Cerón J. G., Cerón R. M., Córdova A. V., Montalvo C., Rangel M., Zavala J. del C.). Capítulo cuatro, pp: 74-90. ISBN: 978-607-7828-25-5. Editorial Universidad Autónoma del Carmen-UNACAR, Mexico.
  - NMX-AA-034-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba
  - NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua. Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Parte 1. Método de reflujo abierto.
  - NOM-070-SCFI-1994. Norma oficial mexicana. Bebidas alcohólicas. Mezcal. Especificaciones.
  - Ojeda-Armaignac, E. Hing-Cortón, R. González-Díaz, y. 2012. Estudio comparativo del uso de electrodos de hierro y aluminio en el proceso de electrocoagulación de la vinaza. Revista CENIC. Ciencias Químicas, vol. 43.

- Oropeza, R. E. 2013. Cálculo de la eficiencia de remoción fotocatalítica de fenol en residuo del proceso de bioetanol (vinazas). Tesis de grado. Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Orizaba, México.
- R.A. Fisher and F. Yates, Statistical tables for biological, agricultural and medical research, 6th ed.
- Regalado-Méndez, A. Peralta-Reyes, E. Vidal-Silva, J. Morales-García, A. 2012. Degradación electroquímica de fenol: simulación numérica y control con estructuras básicas de control. Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 3, núm. 1, pp. 93-102
- Rubiano, H. Laguna, C. Zapata, S. Marín, S. 2005. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Gestión y Ambiente, vol. 8, núm. 1, pp. 105-121.
- SAGARPA. 2005. Informe de Evaluación Nacional. Programa de Fomento Agrícola. Disponible en: <http://www.sagarpa.gob.mx>. (Consultada, Enero de 2014).
- Villalobos, C. F. 2009. Disminución de la materia orgánica biodegradable presente en vinazas mezcaleras mediante digestión anaerobia. Tesis de Ingeniería en Alimentos, Universidad Tecnológica de la Mixteca, México.
- Zhou, H. Y Smith, D. W. 2002. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*. 1: 247-264.

- Molina Guerrero, J.A., Botello Álvarez, J. E., Estrada Baltazar, A., Navarrete Bolaños, J.L., Jiménez Islas, H., Cárdenas Manríquez, M., y R. Rico Martínez. 2007. Compuestos volátiles en el mezcal, Revista Mexicana de Ingeniería química, Vol. 6 No. 1, pp. 41-50.

# **ANEXOS**

Coloquio de Investigación  
Multidisciplinaria

EVENTO INTERNACIONAL



## El Instituto Tecnológico de Orizaba

Otorga el presente

# Reconocimiento

a

**RUBY SHEILA GINÉS PALESTINO, DENIS CANTÚ LOZANO, CARLOS MONTALVO ROMERO**

Por la presentación de la ponencia

**"Remoción de materia orgánica de vinazas mezcleras en reactor fotocatalítico de discos rotativos"**

En el Coloquio de Investigación Multidisciplinaria,  
Evento Internacional CIM-2014

Área: IQ  
Ponencia: 100

23 y 24 de Octubre de 2014  
Orizaba, Ver.

Ing. Rogelio García Camacho





Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada Tlaxcala



AWARDS THIS

# CERTIFICATE OF PRESENTATION


**Ruby Sheila Ginés Palestino, Denis Cantú Lozano and Carlos Montalvo Romero**

for presenting the contribution entitled:

**DEGRADATION OF PHENOL IN VINASSES FROM THE PRODUCTION PROCESS OF MEZCAL IN A ROTATING DISK PHOTOCATALYTIC REACTOR**

**1<sup>ST</sup> BIOTECHNOLOGY & 9<sup>º</sup> ENCUENTRO NACIONAL DE BIOTECNOLOGÍA DEL IPN**

Atlihuetzia Tlaxcala, México, October 13 to 16, 2014.

  
Dra. Myrna Solis Oba

Presidente del comité organizador

  
Dra. Noemí Patricia Muñoz Sevilla

Secretaría de Investigación y Posgrado

  
Dr. David Guillermo Pérez Ishiwara

Director CIRA Tlaxcala