

# Evaluación del Proceso de Degradación Fotocatalítica con Radiación UV y Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO en Aguas Residuales de la Industria Quesera de los Altos de Jalisco

G. A. Torres Avalos<sup>#1</sup>, E. Martínez Orozco<sup>\*2</sup>, L. C. López Ureta<sup>&3</sup>, G. Torres Gutiérrez<sup>\*4</sup>

<sup>#</sup>Tecnológico Nacional de México: Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Lagos de Moreno, Jalisco, México. Departamento Académico.

<sup>\*</sup>Tecnológico Nacional de México: Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Arandas, Jalisco, México. Departamento de Ingeniería Ambiental

<sup>&</sup>Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Zapopan, Jalisco, México. Departamento de Ingeniería Industrial

<sup>1</sup>gerardo.torres@lagos.tecmm.edu.mx, <sup>2</sup>edgardo.martinez@arandas.tecmm.edu.mx,

<sup>3</sup>luz.lopez@zapopan.tecmm.edu.mx, <sup>4</sup>torres.gera41@hotmail.com

**Resumen**—El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y el óxido de zinc (ZnO) fueron evaluados en el proceso de fotocatalisis heterogénea con luz ultravioleta para la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) del agua residual de la industria quesera. El agua residual mostro una concentración inicial de DQO de 52300 – 55100 mg/L, solidos suspendidos totales (SST) de 4696 mg/L y un pH de 6 – 6.5. Los resultados mostraron una mayor foto-degradación en términos de DQO utilizando TiO<sub>2</sub>/UV alcanzando un 67% de remoción, contra 56% alcanzados con ZnO. El análisis estadístico T – Student con n<sub>x</sub> + n<sub>y</sub> - 2 grados de libertad con la opción unilateral en donde se comparan dos tratamientos, a partir de eso se concluye que la combinación TiO<sub>2</sub>/UV alcanzo una mayor eficiencia en la remoción de DQO, siendo una buena opción como pre-tratamiento o como tratamiento secundario para el agua residual de la industria quesera.

**Palabras clave**—Lácteos, DBO, DQO, Fotooxidación, Fotorreactor.

## I. INTRODUCCIÓN

En México el sector industrial aportó aproximadamente el 30% del Producto Interno Bruto (PIB) en el segundo trimestre del 2022 [1]. En Jalisco la industria alimentaria representó el 5.2% de las principales actividades económicas del estado [2]. Las aguas residuales provenientes de la industria láctea están constituidas en su mayoría por diferentes diluciones de leche entera, leche tratada, mantequilla y suero [3]. Tienen una gran cantidad de material orgánico, aceites y grasas, fósforo, nitratos, sólidos en suspensión (especialmente las productoras de queso), y gran variabilidad de pH [4].

El tratamiento por fotocatalisis heterogénea es parte de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Estos siguen una ruta de oxidación en donde los componentes a ser removidos se transforman completamente en CO<sub>2</sub>, agua y sales minerales. Sin embargo, en ocasiones sólo se logra

transformar los contaminantes en productos intermedios menos dañinos para el medio ambiente [5]. En la fotocatalisis heterogénea se emplea un material sólido, el fotocatalizador, que cuando se expone a una fuente de luz adecuada (UV) puede generar especies reactivas (como los radicales HO•) que promueven reacciones de reducción u oxidación [6], capaces de oxidar de manera eficiente compuestos orgánicos presentes en la suspensión y en donde el material solido no presenta cambios químicos en su estructura.

Para efectos del presente trabajo se evaluará el proceso de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO) y luz ultravioleta (TiO<sub>2</sub>/ZnO/UV) para la oxidación del agua residual de la industria de lácteos de la empresa “Productos lácteos EL TERRERO” ubicada en el municipio de San Ignacio Cerro Gordo, Jalisco, México.

## II. OBJETIVOS

El objetivo de la presente investigación es evaluar la eficiencia del proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea con (ultravioleta/TiO<sub>2</sub>/ZnO), con respecto al contenido de materia orgánica e inorgánica (DQO) y SST presentes en el agua residual de la industria quesera.

## III. MARCO TEÓRICO

Las tecnologías de fotocatalisis heterogénea han alcanzado suficiente madurez, con el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales, por su alto grado de oxidación y reducción de altas cargas orgánicas. La fotocatalisis heterogénea consiste en la absorción directa o indirectas de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo). En la región interfacial (Fig. 1) entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

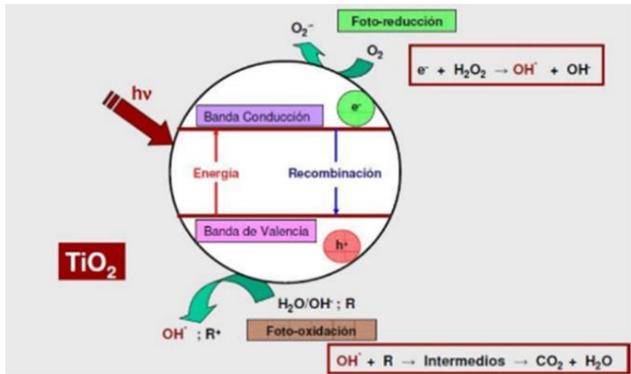


Fig. 1. Proceso de oxidación – reducción en la región interfacial entre el fotocatalizador (TiO<sub>2</sub>) y el electrolito bajo iluminación. Fuente S. B. Monge, A. Torres – Pinto., 2018 [7].

Un semiconductor al estar en contacto con un electrolito que contiene un par redox, realiza una transferencia de cargas mediante interfase heterogénea sólido/líquido, como resultado de la diferencia de potencial entre ellas. Los H<sup>+</sup> de los semiconductores más usados son oxidantes y los e<sup>-</sup> son moderadamente reductores. Esto hace que, en presencia de luz ocurran simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del catalizador.

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es un material semiconductor que tiene una excelente transmitancia óptica, alto índice de refracción y buenas propiedades dieléctricas. Ha sido muy estudiado por ser inofensivo al medio ambiente y los seres humanos; tiene aplicaciones en diversas áreas, como productos farmacéuticos, cosméticos, industrias de envasados; pigmento en pinturas y revestimientos, fotocatalizador y como antimicrobiano. El TiO<sub>2</sub> presenta tres fases cristalinas, las cuales son: la fase rutilo (estructura tetragonal), fase anatasa (estructura octaédrica) y fase brookita (estructura ortorrómbica), presentando cada fase características propias [7].

Tanto el rutilo como la anatasa presentan grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. La Fig. 2 (a) muestra la estructura de la anatasa TiO<sub>2</sub> tetragonal, en donde se detalla la celda unidad de cristalización y la disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti. La estructura del rutilo (figura 2 (b)) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la de la anatasa [8].

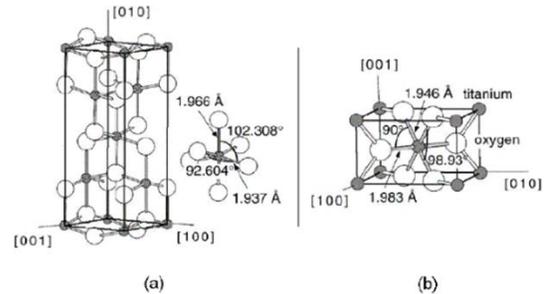


Fig. 2. Estructuras TiO<sub>2</sub>, forma anatasa (a), forma rutilo (b). Fuente A. A. Huamán Aguirre [9].

En comparación con el TiO<sub>2</sub>, el ZnO tiene una alta movilidad de electrones, así como estabilidad química y térmica, tiene un mejor rendimiento fotocatalítico que el TiO<sub>2</sub>. Su mayor ventaja como fotocatalizador es que absorbe en una amplia región del espectro, lo cual hace posible la oxidación fotocatalítica en presencia de luz solar y/o UV [10]. De acuerdo con la literatura, la temperatura puede estar entre 20°C y 80°C. Una menor temperatura favorece la adsorción, que es una reacción exotérmica, mientras que, a temperaturas mayores, cercanas al punto de ebullición del agua, la adsorción se inhibe y esto tiende a ser el elemento limitante de la reacción [5].

Es indispensable la presencia de oxígeno producir una oxidación efectiva. En contra parte, airear controladamente permite suspensión del catalizador en disolución, logrando degradación mayor homogeneidad [11].

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos [12].

Tanto dióxido de titanio como el óxido de zinc absorben longitudes de onda inferiores a 400 nm (espectro ultravioleta), esta radiación tiene la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón–hueco. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UV-C) generan los pares electrón – hueco con mayor cercanía a la superficie, acortando el tiempo de mitigación de estos pares y reduciendo las posibilidades de reacciones superficiales con los compuestos químicos del agua.

#### IV. MATERIALES Y MÉTODOS

##### 1.-Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

Se utilizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO de la empresa Carbomex, Figura 4.

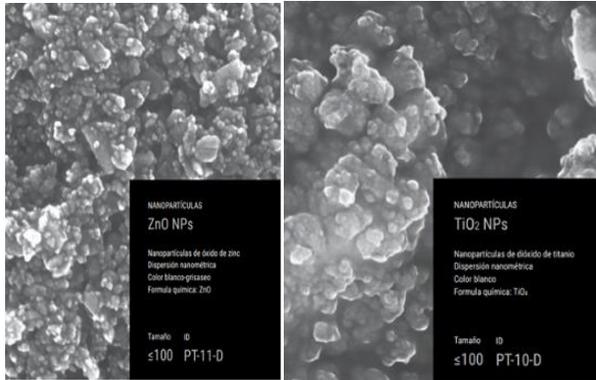


Fig. 3. Nanopartículas de ZnO NPs y TiO<sub>2</sub> NPs. Fuente Carbomex [13].

### 2. Diseño del Reactor Fotocatalítico

Un reactor fotocatalítico debe tener buen contacto entre el agua residual y el catalizador para lograr una exposición óptima entre la solución catalizador-agua y la luz ultravioleta [14].

La disposición del reactor es tubular vertical con cubierta de PVC de 4” y longitud de 43 cm. En la parte interna se forro con fibra de vidrio y resina. Se realizaron dos incisiones circulares con un diámetro de ½” una en la parte inferior a 10 cm de la base y la última a 15 cm de la parte superior. En estas incisiones se colocaron llaves de paso de media pulgada y se colocó la tapa del fondo. La posición de la lámpara fue de manera central, a modo de que la matriz agua-catalizador reciba de manera proporcional la radiación emitida de luz ultravioleta.



Fig. 4. Sistema de iluminación adherido al reactor.

### 3.-Experimentación

El experimento considera dos tratamientos. Uno con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y el otro con ZnO. Cada tratamiento se realizó por triplicado a diferentes tiempos (0, 1, 2, 3, 4 y 5 horas), llegando a un total de 36 muestras (18 de cada tratamiento). Se comparó cuál de los dos tratamientos es más eficiente en la remoción de materia orgánica (DQO) del agua residual.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se indican los resultados del contenido de DQO y SST y se les compara con los valores máximos permisibles por la NOM – 001 – SEMARNAT – 2021.

TABLA I  
RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS. ELABORACIÓN PROPIA.

Parámetro	Valor NOM (mg/L)	Resultado / agua residual (mg/L)
DQO	180	52300 – 55100
SST	120	4696
pH	6 – 9	6 – 6.5

#### A. Resultados post – tratamiento (DQO).

Una vez promediando los resultados de cada tratamiento se observa en la Fig. 5 que la combinación TiO<sub>2</sub>/UV removió un porcentaje mayor de DQO, alcanzando un 67% de reducción, mientras que la combinación ZnO/UV llegó a un 56% después de las 5 horas transcurridas. De la misma forma el catalizador de dióxido de titanio logró una mayor reducción de la DQO en la primera hora de tratamiento, alcanzando un 24%.

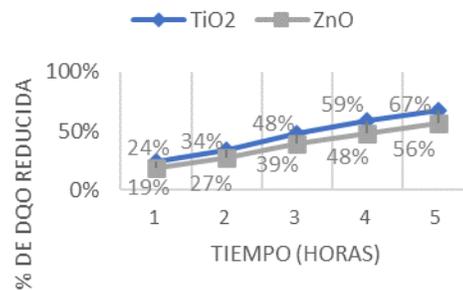


Fig. 5. Porcentaje de reducción de DQO en cada tratamiento.

En el caso reportado por Souza y col. [15], concordó con el presente estudio que las nanopartículas de dióxido de titanio son más eficientes en la foto degradación de DQO. Sin embargo, en el estudio mencionado se llegó a una remoción aún más alta, alcanzando un 95.91 y 87,35% de remoción contra los 67% alcanzados en este estudio.

Respecto al pH hubo una pequeña variación en el pH en las muestras post-tratamiento. En el caso de la configuración con TiO<sub>2</sub>/UV este se volvió un poco más ácido estando entre 4.5 y 5. Mientras en la configuración con ZnO presento un valor entre los 5 – 5.5.

Se puede determinar además que la degradación de la DQO sigue una cinética de primer orden. Se puede afirmar la relación que existe entre el porcentaje de reducción y su cinética de degradación, se observa en el caso del TiO<sub>2</sub> su

constante de velocidad  $k = 0.2127\text{h}^{-1}$ , mientras que la del catalizador de ZnO es de  $k = 0.157\text{h}^{-1}$ , siendo la primera mayor, como se muestra en la Fig. 6.

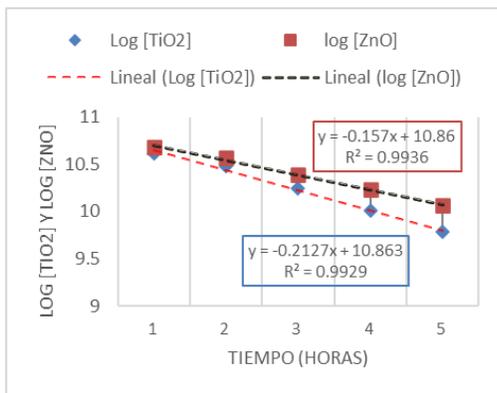


Fig. 6. Cinética de degradación de ambos tratamientos.

Se observa que la concentración de la DQO decrece en función del tiempo de irradiación. Esto puede deberse al par electrón–hueco generados entre el catalizador y la solución, llegando así a un mayor número de radicales ( $\text{HO}\cdot$ ) en el caso del  $\text{TiO}_2$ .

Se llevó a cabo un análisis estadístico de resultados T – Student  $n_x + n_y - 2$  grados de libertad el cuál demostró que el tratamiento con dióxido de titanio fue más eficiente en términos de reducción de DQO.

Es posible concluir que el proceso de fotocatalisis heterogénea a partir de dióxido de titanio y luz ultravioleta remueve un mayor porcentaje de DQO (67%) que el de ZnO/UV, llegando este último a un 56%.

Por último, el tratamiento propuesto es una buena opción que considerar como pre–tratamiento o tratamiento secundario para el agua residual de la industria láctea, ya que consigue una buena reducción de DQO, sin embargo, no la suficiente para dar cumplimiento a la normatividad vigente.

#### AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez por las facilidades para llevar a cabo la presente investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] (2022) Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, INEGI. [En línea]. Disponible en: <https://www.inegi.org.mx/temas/pib/>.
- [2] (2022) Secretaría de Economía, Gobierno de México. [En línea]. Disponible en: <https://www.gob.mx/se/articulos/jalisco-y-sus-principales-sectores-productivos-y-estrategicos>.
- [3] F. Guerra Huilca, M. Cabrera Vallejo y W. Salazar Yépez, “Prototipo para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria quesera en el cantón Guano provincia de Chimborazo,” *NovaSinergia*, vol. 1(2), pp. 20-29, 2018.
- [4] Spena Group, (2016) Tratamientos de aguas residuales en la industria láctea. [En línea]. Disponible en: <https://spenagroup.com/tratamiento-aguas-residuales-la-industria-lactea/#:~:text=Las%20aguas%20residuales%20de%20las%20industrias%20%20C3%A1lctas%20tienen,productoras%20de%20queso%29%2C%20y%20gran%20variabilidad%20de%20pH.>
- [5] M. A. Vargas-Solla. “Oxidación Fotocatalítica de Derrames de Aceite en Agua con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,” Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, Bogotá, Colombia, 2016.
- [6] A. Silva, S. B. Monge, C. Bengoa, A. Torres-Pinto y R. S. Ribeiro, *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*, CYTED, 2018.
- [7] N. A. Díaz-Dávila, A. Sáenz Galindo y A. O. Castañeda-Facio. “Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , una revisión” en *CienciaCierta*, 64, 2020.
- [8] A. A. Huamán-Aguirre, “Producción de nanopartículas de dióxido de titanio por molienda húmeda: caracterización y aplicación a celdas solares sensibilizadas con colorante,” Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2015.
- [9] L. A. Esquivel-Rodríguez y M. B. Cancino-González. “Estudio de las propiedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO y ZnO/Ag sintetizadas por el método de reacción en microemulsión,” Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Ramos Arizpe, Coahuila, México, 2017.
- [10] J. D. Manjarres-Martínez. “Evaluación de la actividad fotocatalítica de la mezcla  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en la remoción de azul de metileno,” Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2019.
- [11] F. N. Aguilar-Huaylla “Efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en el proceso de detoxificación por fotocatalisis heterogénea de los efluentes de la Empresa Cepromet Minera Porvenir S.A.C.” Universidad Nacional San Agustín, Arequipa, Perú, 2015.
- [12] J. Blanco Gálvez, S. Malato Rodríguez, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover y T. Leal, “Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte,” Plataforma Solar de Almería, España, pp 51-76, 2001.
- [13] (2022) Carbomex [En línea] Disponible en: <https://carbomex.mx/productos/>.
- [14] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, J. Peral, B. Sánchez y A. I. Cardona. “Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones”, *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías* Plataforma Solar de Almería, España, pp. 243-266, 2005.
- [15] R. P. Souza, T. K. F. S. Freitas, F. S. Domingues, O. Pezoti, E. Ambrosio, A. M. Ferrari-Lima y J. C. Garcia. “Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ , ZnO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  applied to degradation of textile wastewater,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, pp. 9-33, 2016.