

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE CATALIZADORES CO-MODIFICADOS DE ÓXIDO DE TITANIO
PREPARADOS POR MEZCLA MECÁNICA SOBRE LA FOTODEGRADACIÓN
CATALÍTICA DE FENOL Y NARANJA DE METILO**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Yashira
Carlyn Torrealba Moreno, para
optar al título de Licenciada en
Química.

Caracas, Abril de 2016

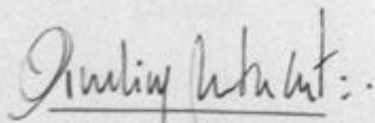
Yo, Dr. Paulino Betancourt, profesor de la Facultad de Ciencias, Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Keyla Fuentes, profesora de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES CO-MODIFICADOS DE ÓXIDO DE TITANIO
PREPARADOS POR MEZCLA MECÁNICA SOBRE LA FOTODEGRADACIÓN
CATALÍTICA DE FENOL Y NARANJA DE METILO"**

Que presenta la Br. Yashira Torrealba, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2016.



Dr. Paulino Betancourt

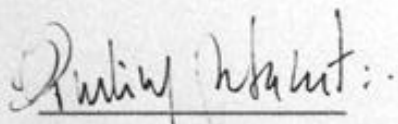
(Tutor)



Dra. Keyla Fuentes

(Co-tutora)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DE CATALIZADORES CO-MODIFICADOS DE ÓXIDO DE TITANIO PREPARADOS POR MEZCLA MECÁNICA SOBRE LA FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE FENOL Y NARANJA DE METILO". Presentado por la Br. Yashira Torrealba, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.



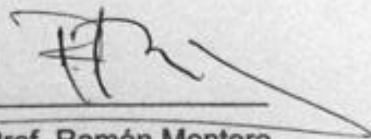
Dr. Paulino Betancourt

(Tutor)



Dra. Keyla Fuentes

(Co-tutora)



Prof. Ramón Montero

(Jurado)



Dr. Oswaldo Nuñez

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por colocar tantas personas maravillosas y situaciones inolvidables en mi camino, por demostrarme que todo tiene su momento y cuidarme durante todo este tiempo cada vez que lo he necesitado.

A mi mamá, Yajaira Moreno, por acompañarme desde el primer día, en las buenas y en las malas, siempre aportando palabras sabias para ayudarme con los problemas que tengo. Gracias por madrugarte conmigo, por hacer lo que muchas madres no hacen, por acompañarme cuando lo he requerido, por los regaños oportunos y las enseñanzas que me has dado durante tantos años. Porque sin tu ayuda, apoyo, cariño y comprensión se me hubiera dificultado mucho más la vida diaria y universitaria, ¡gracias! Te amo.

A mi hermana, Asary Torrealba – Sary – por la ayuda que me has brindado cada vez que lo he necesitado, por la amistad y cariño que he tenido la dicha de disfrutar durante tantos años. Gracias también por aguantar mis momentos de amargura y locura.

A mis tutores, Keyla Fuentes y Paulino Betancourt, por confiar en mí para ejecutar este proyecto, por sus palabras sabias, por estar presente para solventar mis dudas cada vez que lo necesitaba, por enseñarme a confiar en mis conocimientos y a expresarlos de la mejor manera. Keyla, gracias por tu apoyo y comprensión, por tantos consejos, por jalarme las orejas cuando lo necesité, así como por darme la oportunidad de ser ponente en las JUPyG. También quisiera agradecer a todo el equipo del laboratorio: Gloria Escalona – Glo –, Jorge Peñuela, Randolph Pacheco, Myloa Morgado, Susana Pinto y a mis compañeros Valeria Henriquez, Abraham Blanco, Natasha Telleria y Jessica Pérez – Morti – por el apoyo que me brindaron durante estos años. Gracias a todos por su calidez humana, por su amistad, por escucharme cuando se me presentaba algún problema de tesista y ofrecerme una excelente solución, por invitarme a compartir con ustedes en los momentos de descanso, y sobre todo por los gratos momentos donde intercambiamos risas.

A los distintos profesores que tuve en mi carrera, especialmente a Vincent Piscitelli, María Rodríguez, Marisol Ortega, Domenico Venuti, José Daniel Martínez, Mary Lorena Araujo, Johana Molina y Danisbeth Quiñonez, quienes me ofrecieron su conocimiento, ayuda y calidez humana tanto dentro como fuera del aula de clases o el laboratorio.

A mi familia, especialmente a mis tías Ana Julia Moreno – Yuly –, Edith Moreno – Edita – y Raquel Moreno, así como a mis tíos Antonio Rodríguez – Tony, QEPD – y Oscar Rodríguez y por darme cobijo y apoyo todas las veces que lo he necesitado. Así mismo, quiero agradecer a mi papá, Luis Torrealba, y al resto de mi familia por su apoyo durante todos estos años.

A mi compañero de aventuras, mi mejor amigo y amor de mi vida, Fernando Morales por apoyarme en cada locura, por comprenderme y aceptarme tal cual soy. Gracias por estar presente cada vez que te necesito y ayudarme a alcanzar mis metas. Gracias por ayudarme a confiar más en mí misma, por enseñarme que el que no arriesga no gana, por ofrecer todo de ti para seguir creciendo como equipo y por amarme cada día.

A todos los amigos que hice durante mi vida universitaria: Gladys Guaura – Gygy –, Ana Gabriela Molina – Ana G. –, Elvis Ramos – Elvio –, Luis Pesquera – Lucho –, Mayra Quintero – May –, María Rodríguez, Marvin Gonzalez, Gabriela Rodríguez, Wilkianys Monasterios, Ely Charris, Karen Bracale, Nathalie Capitillo, Gicelld Ramos, Vanessa Fernández, Isabel Ribeiro, Abril Acevedo, Lismary Guerrero, Juan C. Pesquera, Jesús Pino – Chuo –, Naymar Delgado y tantas otras personas maravillosas. Gracias a todos por brindarme su amistad, por ayudarme a estudiar y explicarme las tantas cosas que me costaba entender, por todos los gratos momentos que vivimos y las experiencias inolvidables que hicieron mi vida universitaria mucho más divertida de lo que pensaba. Quiero agradecer especialmente a Gygy – una de las mejores amistades que he tenido – por escucharme en mis momentos de alegría y tristeza, por compartir conmigo tantas risas, por ser mi compañera de estudios, por llamarme la atención cuando era oportuno, por confiar en mí durante tantos años y por mucho más, ¡gracias!

RESUMEN

En este trabajo se empleó el fenol como contaminante para evaluar, en un simulador solar, la fotoactividad del dióxido de titanio co-dopado preparado con una mezcla de TiO_2 reducido, y dopado con distintas proporciones de hierro, a saber; 1, 5 y 10% en peso de nitrato férrico con respecto al TiO_2 . La caracterización de los sólidos se realizó por DRX y espectroscopía Mössbauer. Los patrones de difracción de rayos X, revelaron una distorsión de la red cristalina al reducir y dopar con hierro el TiO_2 . El espectro de Mössbauer de la muestra con mayor contenido de hierro indica la presencia de hierro en una única posición cristalográfica, característica de la pseudo-brookita. Se determinó que los métodos de modificación empleados mejoran la actividad del TiO_2 en el visible. El sistema con mayor conversión (logrando un 84% de degradación de fenol) fue aquel en el que se combinaron el sólido 5%Fe/ TiO_2 con el sólido reducido sin una mezcla mecánica previa. Este sistema resulta mucho más eficiente en la oxidación de fenol que en la de naranja de metilo cuando se emplea un reactor solar a escala banco, atribuido a la mejor adsorción del fenol al catalizador así como la menor formación de intermediarios durante su mineralización. Además se determinó que, independientemente de la cantidad de hierro utilizada, la mineralización del fenol en un simulador solar es mucho mayor cuando se preparan los sólidos co-dopados por mezcla mecánica que cuando se prepara por dopajes sucesivos. Esto sugiere la existencia de un mecanismo de transferencia de carga entre los bordes de grano formados en los puntos de contacto entre ambos materiales, provocando un efecto sinérgico en la conversión. Todo esto revela el gran potencial que presentan estos materiales para ser aplicados en la descontaminación de aguas residuales industriales impactadas con compuestos como el fenol y colorantes orgánicos como el naranja de metilo.

Palabras claves: Fotocatálisis, titania modificada, reducción, hierro, degradación de fenol, degradación de naranja de metilo, co-modificación, reactor solar.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág.
1. Introducción	1
2. Objetivos	5
3. Fundamentos Teóricos	6
3.1. Contaminación del Agua	6
3.2. Normativa Venezolana	7
3.2.1. Clasificación de las Aguas	7
3.2.2. Límite de Fenol Permitido	8
3.3. Fenoles	9
3.3.1. Definición	9
3.3.2. Parámetros Físicoquímicos	10
3.3.3. Toxicidad	11
3.3.4. Usos	13
3.3.5. Efluentes Fenólicos	14
3.3.6. Tratamientos para Remover Fenol	15
3.3.6.1. Tratamientos Biológicos	16
3.3.6.2. Tratamientos Físicos	17
3.3.6.3. Tratamientos Químicos	20
3.4. Naranja de Metilo	23

3.5. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)	23
3.5..1. Aspectos Importantes	23
3.5..2. Vías de Desarrollo	26
3.5..3. Ventajas de los POA	26
3.5..4. Desventajas de los POA	28
3.5..5. Características de las Aguas Residuales que se tratan con los POA	29
3.5..6. Tipos de POA	29
3.5..6.1. Procesos No Fotoquímicos	31
3.5..6.2. Procesos Fotoquímicos	33
3.5..6.2.1. Fotólisis	34
3.5..6.2.2. Fotocatálisis	36
3.5..6.2.2.1. Fotocatálisis Homogénea	37
3.5..6.2.2.1.1. Peróxido de Hidrógeno	37
3.5..6.2.2.1.2. Fenton (Fotofenton)	39
3.5..6.2.2.2. Fotocatálisis Heterogénea	40
3.5..6.2.2.2.1. Ventajas	40
3.5..6.2.2.2.2. Desventajas	41
3.5..6.2.2.2.3. Dióxido de Titanio	42
I. Ventajas del TiO_2	44
II. Mecanismo de Reacción	45
III. Efecto del O_2	48
IV. Efecto del pH	49
V. Efecto de la Temperatura	49

VI. Efecto de la Calidad del Agua a tratar	49
VII. Catalizador	50
VIII. Longitud de Onda e Intensidad de Luz	51
3.5..6.2.2.2.4. Fotocatálisis Solar	52
3.6. TiO ₂ Modificada	53
3.6.1. Dopaje con Iones Metálicos	54
3.6.2. Reducción del TiO ₂	55
3.6.3. TiO ₂ co-modificado	56
3.7. Caracterización	57
3.7.1. Difracción de Rayos X	57
3.7.2. Espectroscopía Mössbauer	58
3.8. Demanda Química de Oxígeno	59
4. Antecedentes	61
5. Metodología Experimental	65
5.1. Síntesis de los Catalizadores	65
5.1.1. Dopaje con Hierro	65
5.1.2. Reducción del TiO ₂ con Pre-tratamiento Ácido	65
5.1.3. Co-dopaje	66
5.2. Caracterización de los Catalizadores	67
5.2.1. Difracción de Rayos X	67
5.2.2. Espectroscopía Mössbauer	67
5.3. Pruebas Fotocatalíticas	68
5.3.1. Simulador Solar	68

5.3.2. Reactor Solar	70
6. Resultados y Discusión	74
6.1. Síntesis y Caracterización de los Catalizadores	74
6.1.1. Difracción de Rayos X	74
6.1.2. Espectroscopía Mössbauer	77
6.2. Pruebas Fotocatalíticas	79
6.2.1. Simulador Solar	79
6.2.2. Reactor Solar	84
7. Conclusiones	90
8. Recomendaciones	92
9. Referencias	93
10. Anexos	103
10.1. Síntesis de los Catalizadores	103
10.1.1. Dopaje con Hierro	103
10.1.2. Reducción del TiO ₂	104
10.1.3. Co-dopaje	110
10.2. Pruebas Fotocatalíticas	110
10.2.1. Fenol	111
10.2.2. Naranja de Metilo	123
10.2.3. Mediciones Adicionales	128

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Límite de fenol permitido según el decreto N°883, de acuerdo al tipo de agua tratada.....	9
Tabla 3.2. Parámetros Fisicoquímicos del Fenol.....	11
Tabla 3.3. Toxicidad del Fenol en Función de su Concentración.....	12
Tabla 3.5. Potenciales de oxidación para distintos agentes oxidantes.....	25
Tabla 3.5. Clasificación de los POA.....	30
Tabla 6.1. Parámetros de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar extraídos del espectro mostrado en la Figura 19.....	77
Tabla 10.1.A. Cantidad de TiO_2 y sal de Fe ($\text{Fe}(\text{NO}_3\text{O})_3$) utilizadas para preparar los sólidos impregnados con hierro.....	103
Tabla 10.1.B. Datos recopilados durante la calcinación de los sólidos impregnados con hierro.....	104
Tabla 10.1.C. Nomenclatura utilizada en las tablas del capítulo 10.1.2.....	105
Tabla 10.1.D. Observaciones de la preparación de la porción 1 del sólido reducido...105	105
Tabla 10.1.E. Observaciones de la preparación de la porción 2 del sólido reducido...105	105
Tabla 10.1.F. Observaciones de la preparación de la porción 3 del sólido reducido...106	106
Tabla 10.1.G. Observaciones de la preparación de la porción 4 del sólido reducido...106	106
Tabla 10.1.H. Observaciones de la preparación de la porción 5 del sólido reducido...106	106
Tabla 10.1.I. Observaciones de la preparación de la porción 6 del sólido reducido.....	107
Tabla 10.1.J. Observaciones de la preparación de la porción 7 del sólido reducido....	107
Tabla 10.1.K. Observaciones de la preparación de la porción 8 del sólido reducido...107	107
Tabla 10.1.L. Observaciones de la preparación de la porción 9 del sólido reducido...108	108

Tabla 10.1.M. Observaciones de la preparación de la porción 10 del sólido reducido.	108
Tabla 10.1.N. Observaciones de la preparación de la porción 11 del sólido reducido.	108
Tabla 10.1.O. Observaciones de la preparación de la porción 12 del sólido reducido.	109
Tabla 10.1.P. Observaciones generales y valores promedio recopilados durante la preparación de las 12 porciones de sólido reducido.	109
Tabla 10.2. Nomenclatura utilizada en las tablas del capítulo 10.2.	111
Tabla 10.2.A. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración A	112
Tabla 10.2.B. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración B.	112
Tabla 10.2.C. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración C.	113
Tabla 10.2.D. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración D.	114
Tabla 10.2.E. Valores obtenidos a partir de la regresión de mínimos cuadrados ($y = ax + b$) de las curvas de calibración.	114
Tabla 10.2.F. Curvas de calibración usadas para conocer el DQO de las muestras que tenían fenol como contaminante.	115
Tabla 10.2.G. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar sin usar catalizador (fotólisis).	117
Tabla 10.2.H. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando TiO_2 puro como catalizador.	117

Tabla 10.2.I. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando R/TiO ₂ como catalizador.....	117
Tabla 10.2.J. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 1Fe/TiO ₂ como catalizador.....	118
Tabla 10.2.K. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 5Fe/TiO ₂ como catalizador.....	118
Tabla 10.2.L. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 10Fe/TiO ₂ como catalizador.....	118
Tabla 10.2.M. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM1/TiO ₂ como catalizador.....	119
Tabla 10.2.N. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM5/TiO ₂ como catalizador.....	119
Tabla 10.2.O. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM10/TiO ₂ como catalizador.....	119
Tabla 10.2.P. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 1Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂ como catalizador.....	120
Tabla 10.2.Q. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 5Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂ como catalizador.....	120
Tabla 10.2.R. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 10Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂ como catalizador.....	120
Tabla 10.2.S. Conversión final de fenol obtenida al realizar las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar, usando distintos sólidos.....	121

Tabla 10.2.T. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis).....	121
Tabla 10.2.U. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar usando TiO ₂ puro como catalizador.....	122
Tabla 10.2.V. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar usando 5Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂ como catalizador.....	122
Tabla 10.2.W. Absorción del Naranja de Metilo a $\lambda = (465 \pm 5)$ nm para la curva de calibración E.....	123
Tabla 10.2.X. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis)	126
Tabla 10.2.Y. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando 5Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂ como catalizador.....	126
Tabla 10.2.Z. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO ₂ puro como catalizador.....	127
Tabla 10.2.3. Nomenclatura utilizada durante el capítulo 10.2.3.....	128
Tabla 10.2.3.A. Flujo en el reactor solar para todas las reacciones realizadas, excepto en la que se evaluó la fotólisis del naranja de metilo.....	128
Tabla 10.2.3.B. Flujo en el reactor solar para la reacción en la que se evaluó la fotólisis del naranja de metilo.....	129
Tabla 10.2.3.C. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis). Día nublado.....	129
Tabla 10.2.3.D. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar usando TiO ₂ puro como catalizador. Día soleado con pocas nubes.....	130

Tabla 10.2.3.E. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador. Día soleado con pocas nubes.....	130
Tabla 10.2.3.F. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis).....	130
Tabla 10.2.3.G. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis). Día soleado.....	131
Tabla 10.2.3.H. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO_2 puro como catalizador.....	131
Tabla 10.2.3.I. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO_2 puro como catalizador. Día soleado con pocas nubes.....	131
Tabla 10.2.3.J. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.....	132
Tabla 10.2.3.K. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador. Día soleado con nubes.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Algunos fenoles comunes.....	10
Fig. 2. Estructura del Naranja de Metilo.....	23
Fig. 3. Procesos de Oxidación Avanzada más habituales e idoneidad de los mismos para el tratamiento de aguas, en función de la DQO.....	28
Fig. 4. Estructura de las fases rutilo y anatasa del TiO_2	43
Fig. 5. Mecanismo de Formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO_2	45
Fig. 6. Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de TiO_2	46
Fig. 7. Partícula de un semiconductor dopada con un metal noble.....	54
Fig. 8. Mineralización de fenol, empleando sólidos co-modificados de TiO_2 , donde se observa que la mezcla mecánica de los sólidos mono-dopados mejora la fotoactividad del TiO_2	62
Fig. 9. Efecto del flujo de hidrógeno y la temperatura de reducción sobre la fotoactividad del TiO_2 reducido.....	62
Fig. 10. Mecanismo propuesto para la posible transferencia de electrones entre los sólidos mono-dopados de TiO_2 , a través de los bordes de grano.....	63
Fig. 11. Gráfico de porcentaje de remoción de naranja de metilo en función del porcentaje de la proporción molar $TiO_2:Fe$, utilizando luz visible o luz UV para la fotocatalisis.....	64
Fig. 12. Esquema del equipo empleado para realizar la reducción del TiO_2	66
Fig.13. Diagrama del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.....	68
Fig. 14. Fotografía del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.....	69

Fig. 15. Esquema del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco.....	71
Fig. 16. Fotografía del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco.....	71
Figura 17. Patrón de DRX del TiO ₂ en su fase anatasa.....	74
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los distintos sólidos preparados, en comparación con el TiO ₂ puro y el TiO ₂ reducido.....	75
Figura 19. Acercamiento de la señal (1 0 1) de la anatasa en los distintos sólidos preparados, por mezcla mecánica, en comparación con el TiO ₂ puro y el TiO ₂ reducido.....	76
Figura 20. Espectro Mössbauer del TiO ₂ impregnado con Fe al 10%.....	77
Figura 21. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 1% en hierro : (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 1% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.....	79
Figura 22. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 5% en hierro : (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 5% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.....	80
Figura 23. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 10% en hierro : (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 10% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.....	80

Figura 24. Gráfica comparativa de la degradación de fenol obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar. La línea amarilla representa la fotólisis de fenol bajo las condiciones experimentales.....	83
Figura 25. Gráfica comparativa de la degradación de fenol obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el reactor solar.....	84
Figura 26. Gráfica comparativa de la degradación de naranja de metilo obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el reactor solar.....	85
Figura 27. Mecanismo propuesto para la degradación del fenol adsorbido en titania bajo luz visible.....	87
Figura 28. Mecanismo propuesto para la degradación del naranja de metilo (MO) adsorbido en titania dopada con hierro (III) bajo luz UV y visible.....	87
Figura 29. Naranja de metilo y dos de los productos de su degradación – (A), (B) y (C) respectivamente – al emplear titania pura como catalizador bajo luz UV.....	88
Figura 30. Gráfica comparativa del método de preparación de catalizador utilizado sobre la degradación de fenol en el simulador solar.....	91
Fig. A. Curva de calibración A.....	112
Fig. B. Curva de calibración B.....	113
Fig. C. Curva de calibración C.....	113
Fig. D. Curva de calibración D.....	114
Fig. E. Barrido de longitudes de onda para una solución acuosa de Naranja de Metilo.....	123
Fig. F. Curva de calibración E, usada para las pruebas fotocatalíticas donde el contaminante fue el Naranja de Metilo.....	124

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales constituyen uno de los problemas ambientales de mayor importancia tanto por el volumen que representan como por poseer la capacidad de movilizar contaminantes que en muchos casos, pueden alcanzar cuerpos de agua superficiales ó subterráneos. Éstas, contienen en su mayoría compuestos orgánicos, que son parcial ó completamente solubles, tales como: fenoles, clorofenoles, mercaptanos, nitrofenoles, etc., todos con elevada toxicidad [1].

De acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), el fenol es un contaminante de control prioritario; ya que esta es una sustancia tóxica tanto para el hombre como para el resto de los seres vivos, cuando su concentración en el medio líquido alcanza 1 mg/L. En la actualidad existen diversas industrias que generan efluentes con un elevado contenido de fenol y entre ellas pueden mencionarse a las de: plástico, pintura, coquización, refinadoras de petróleo, desinfectantes, explosivos y resinas sintéticas [2].

Los efluentes industriales contienen frecuentemente contaminantes tóxicos y resistentes a los tratamientos convencionales de aguas residuales, por lo que existe la necesidad de desarrollar tecnologías eficaces para la eliminación de contaminantes y el esfuerzo en investigación y desarrollo se ha redoblado [3].

El problema de la destrucción eficiente de estos contaminantes ha contribuido al desarrollo de los llamados procesos de oxidación avanzada (POA), que posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes. Estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), altamente reactivos al presentar un elevado potencial de oxidación, actuando como iniciadores del proceso de oxidación [4].

Estudios recientes indican que ciertos procesos de oxidación avanzada, como la sonicación, ozonización, Fenton, Fenton/UV y la *fotocatálisis* en presencia de materiales semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2), son capaces de destruir compuestos orgánicos persistentes (COP) debido a su capacidad para generar radicales $\cdot\text{OH}$ [1].

Una de las técnicas de degradación de los COP que ha obtenido gran atención en el ámbito científico debido a su potencial para ser escalada a futuro es la Fotocatálisis Heterogénea. En este proceso, al ser irradiado un material semiconductor con fotones de energía adecuada, puede experimentar una excitación de los electrones ubicados en su banda de valencia hasta su banda de conducción. Esto permite la formación de un par redox que al alcanzar la superficie de la partícula e interactuar con las distintas especies adsorbidas en la misma, puede producir la oxidación de los contaminantes. El sólido más empleado para este proceso es el óxido de titanio (TiO_2) [5].

El dióxido de titanio (titania), es un óxido semiconductor biológica y químicamente inerte, estable y relativamente económico, por esta razón tiene muchas aplicaciones ambientales. Además, se ha demostrado, que es útil para la eliminación de microorganismos, entre ellos bacterias y algunos virus, además puede ser empleado para el control de olores [1]. Sin embargo, al poseer una diferencia de energía entre sus bandas de 3,2 eV sólo puede ser activado con fotones de longitud de onda menor a los 387 nm. Para poder hacer el proceso lo más rentable posible, sería ideal poder emplear la luz solar como fuente de excitación pero para ello el TiO_2 debe ser modificado de tal manera que sea capaz de absorber en la región visible del espectro [5].

Entre los procedimientos más empleados para la modificación del TiO_2 se encuentra el dopaje con metales. Sin embargo, los efectos asociados a la incorporación de los mismos son muy diferentes y a pesar que han sido estudiados extensamente no se han podido relacionar de una manera concluyente con la variación (o no) de la actividad fotocatalítica del semiconductor. Es sabido que la presencia de especies dopantes

genera niveles energéticos debidos a las impurezas en la distribución de estados electrónicos del material, logrando una disminución de la energía del ancho de banda (band-gap) si esos niveles energéticos consiguen superponerse a los de las bandas del semiconductor. Sin embargo, los mismos también pueden actuar como centros de recombinación de cargas impidiendo que se lleven a cabo las reacciones redox ejecutoras de la degradación de los contaminantes. Se ha reportado, no obstante, que los metales de transición (o sus óxidos) pertenecientes a elementos del grupo VIII de la tabla periódica pueden actuar como captosres de electrones, favoreciendo la separación de cargas y logrando inclusive extender la zona de absorción del material a la región del visible [5].

Así mismo, se ha reportado otra manera de extender la absorción del TiO_2 hacia el visible que consiste en la creación de vacancias de oxígeno, ya que las mismas juegan un rol fundamental en la adsorción de las moléculas oxidantes, como por ejemplo el O_2 , el cual se adsorbe de manera no disociativa para producir radicales superóxido y en consecuencia otros radicales capaces de oxidar la materia orgánica adsorbida [6]. El tratamiento térmico, por ejemplo, genera defectos puntuales, como vacancias de oxígeno superficiales que producen cambios profundos en las propiedades electrónicas superficiales, y a su vez, la presencia de estas vacancias crea un estado reducido general en el cristal de TiO_2 [7].

Aunque ambos tipos de modificación (incorporación de iones metálicos y reducción del TiO_2) han sido ampliamente estudiadas en la degradación de un gran número de moléculas, las mejoras reportadas resultan limitadas cuando se emplea un único tipo de dopaje. Por esta razón, recientemente se han reportado algunos trabajos en los que se plantea que el co-dopaje (metal / no-metal) logra mejores rendimientos [8, 9].

Entonces, lo que se busca con esta investigación es estudiar el efecto de la preparación por mezcla mecánica de sólidos co-modificados de óxido de titanio sobre la fotodegradación de dos contaminantes tipo. En primer lugar, se realizarán pruebas con

fenol en un simulador solar a escala laboratorio y posteriormente, se empleará el sólido óptimo en la degradación de fenol y naranja de metilo en un reactor solar a escala banco, con la intención de evaluar su efectividad al aumentar el volumen de agua tratado.

2. OBJETIVOS

Objetivo General:

Estudiar el efecto de la preparación por mezcla mecánica de sólidos co-modificados de óxido de titanio sobre la fotodegradación de fenol y naranja de metilo.

Objetivos Específicos:

- ❖ Preparar sólidos co-modificados de óxido de titanio (TiO_2) por mezcla mecánica de TiO_2 reducido y de TiO_2 dopado con hierro empleando distintas proporciones del dopante.
- ❖ Evaluar el efecto de la mezcla mecánica y la adición sin mezcla previa de los sólidos reducidos y dopados con distintas proporciones de hierro, sobre su fotoactividad para la degradación de fenol en un simulador solar.
- ❖ Probar la mezcla de sólidos más eficiente en un reactor solar a escala banco para la fotodegradación de fenol y naranja de metilo.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es uno de los recursos naturales más importantes disponibles en la naturaleza, dado que participa en la mayoría de los procesos que permiten la vida en el planeta. Algunas de las propiedades que hacen esto posible incluyen su carácter polar, la tendencia a formar puentes de hidrógeno y la habilidad de hidratar iones metálicos [1, 10].

Un 70% de la Tierra está compuesto de agua, distribuida de la siguiente manera: 97,5% en agua salada y 2,5% en agua dulce. De ese 2,5%, sólo un 30% es agua líquida, de la cual sólo 1% es aprovechable para el consumo humano. Sin embargo, los problemas de cantidad y calidad del abastecimiento de agua se mantienen latentes a nivel mundial. Estos problemas incluyen el aumento de la utilización del agua debido al crecimiento demográfico, la contaminación del agua potable por los desechos peligrosos inadecuadamente desechados, y la destrucción de la vida silvestre por la contaminación del agua. Como consecuencia del crecimiento demográfico, las actividades y desechos de las sociedades generan una severa contaminación, lo que conlleva a un desbalance entre los recursos hídricos y las necesidades de los seres vivos [1, 10, 11].

El 49% de la Región Latinoamericana y del Caribe tiene servicio de redes de manejo y disposición de aguas residuales (aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas [12]). Así, diariamente se colectan aproximadamente 40 millones de metros cúbicos de aguas residuales que se vierten a los ríos, lagos y mares. Del volumen colectado, menos del 10% recibe tratamiento antes de ser descargado a un cuerpo de agua superficial o antes de su uso para el

riego directo de suelos de uso agrícola. El empleo de las aguas residuales en el riego de cultivos para consumo humano incrementan los factores de riesgo para la salud de la población. Las situaciones endémicas de diarreas, parasitismo, fiebre tifoidea, salmonellosis y cólera son el reflejo de esta crítica situación [1]

3.2. NORMATIVA VENEZOLANA

3.2.1. Clasificación de las Aguas

Según el artículo 3 de las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, Decreto N°883 declarado en la Gaceta Oficial N° 5.021 el 18 de Diciembre de 1995 en Venezuela, las aguas pueden clasificarse como [13]:

- ❖ Tipo 1: Aguas destinadas al uso doméstico y al uso industrial que requiera de agua potable, siempre que ésta forme parte de un producto o sub-producto destinado al consumo humano o que entre en contacto con él. Estas aguas se desagregan en los siguientes sub-tipos:
 - Sub-Tipo 1A: Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes.
 - Sub-Tipo 1B: Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración.
 - Sub-Tipo 1C: Aguas que pueden ser acondicionadas por proceso de potabilización no convencional.

- ❖ Tipo 2: Aguas destinadas a usos agropecuarios. Estas aguas se desagregan en los siguientes sub-tipos:

- Sub Tipo 2A: Aguas para riego de vegetales destinados al consumo humano.
- Sub Tipo 2B: Aguas para el riego de cualquier otro tipo de cultivo y para uso pecuario.

- ❖ Tipo 3: Aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y explotación de moluscos consumidos en crudo.

- ❖ Tipo 4: Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia. Estas aguas se desagregan en los siguientes subtipos:
 - Sub Tipo 4A: Aguas para el contacto humano total.
 - Sub Tipo 4B: Aguas para el contacto humano parcial.

- ❖ Tipo 5: Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable.

- ❖ Tipo 6: Aguas destinadas a la navegación y generación de energía.

- ❖ Tipo 7: Aguas destinadas al transporte, dispersión y desdoblamiento de poluentes sin que se produzca interferencia con el medio ambiente adyacente.

3.2.2. Límite de Fenol Permitido

Según el artículo 4 de las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos, Decreto N°883 declarado en la Gaceta Oficial N° 5.021 el 18 de Diciembre de 1995 en Venezuela, el límite de fenol permitido varía de acuerdo al tipo de agua tratada, de la siguiente manera:

Tabla 3.1. Límite de fenol permitido según el decreto N°883, de acuerdo al tipo de agua tratada [13].

Tipo de Agua	Límite (mg/L)
1	0,002
2	No lo indica
3	No lo indica
4	0,002
5	Menor a 0,002
6	No lo indica
7	No lo indica

Además, el artículo 10 del decreto antes mencionado, indica los límites y rangos máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses en diversos parámetros fisicoquímicos. Para los fenoles indica que este límite debe ser de máximo 0,5 mg/L [13].

3.3. FENOLES

3.3.1. Definición

Los fenoles son compuestos hidroxilados que tienen un grupo –OH directamente unido a un anillo aromático. Son calificados como contaminantes de agua más que de aire. Algunos fenoles comunes son mostrados a continuación [10,14]:

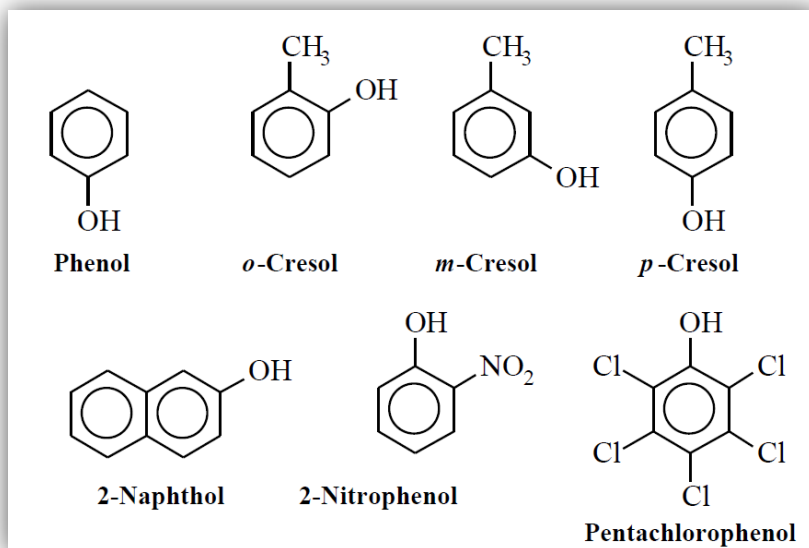


Fig. 1. Algunos fenoles comunes [10]

El más simple de estos compuestos, el fenol, se encuentra entre uno de los 50 químicos generados anualmente. Es generalmente usado en la manufactura de resinas y polímeros [10].

3.3.2 Parámetros Fisicoquímicos

El fenol es un compuesto aromático de la rama de los alcoholes, de color blanquecino y apariencia cristalina en estado sólido. Es un compuesto altamente higroscópico lo que dificulta su manipulación a temperatura ambiente. Entre sus características físico-químicas se destacan [2]:

Tabla 3.2. Parámetros Fisicoquímicos del Fenol [15, 2]

Propiedad	Valor
Fórmula Química	C ₆ H ₅ OH
Estado físico	Sólido
Color	Incoloro a rosa pálido
Peso Molecular	94,11 g/mol
Punto de Ebullición	182 °C
Punto de Fusión	42 °C
Temperatura de Autoignición	715 °C
Gravedad Específica (Agua = 1)	1,057
Constante de Acidez	10 ¹¹
Solubilidad	Agua: 1 g / 15 mL de agua Alcohol: ∞ Éter: ∞

3.3.3. Toxicidad

A pesar de ser el primer antiséptico usado en heridas y en la cirugía, el fenol es una toxina protoplasmática que daña a todos los tipos de células y se alega que ha causado "un asombroso número de intoxicaciones" desde que entró en uso. Es una sustancia muy tóxica, por lo que la WHO (Organización Mundial de la Salud por sus siglas en inglés) indicó que la dosis máxima permitida de fenol en agua para el consumo humano debería ser de 1 µg/L y, según indica el CDC (Centro de Control y Prevención de Enfermedades por sus siglas en inglés), la dosis letal mínima en humanos es de 14 a 140 mg/kg [10, 16, 17].

Estudios realizados en 1995 por Sikkema y col. demostraron que existe interacción entre las partes hidrofóbicas de las células y el carácter lipofílico de los compuestos aromáticos que debilitan la actividad enzimática de las mismas y producen un efecto inhibitorio a nivel de la membrana celular [18]. Se ha demostrado que un contacto prolongado de la piel con esta sustancia puede ocasionar gangrena, ya que muestra un carácter ácido [2]. En la tabla 3 se muestran algunos niveles de tolerancia de este contaminante en los seres vivos y el ambiente.

Tabla 3.3. Toxicidad del Fenol en Función de su Concentración [2]

Concentración	Toxicidad
1,5 g	Dosis letal para un adulto
>200 ppm	Inhibe la actividad biológica del suelo y se toma como bactericida
5-25 ppm	Dosis letal para la vida acuática
2-2,5 ppm	Le da al agua de beber un sabor y olor característica cuando se combina con cloro

Según la EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos por sus siglas en inglés), la exposición al fenol puede ocurrir por el uso de algunos medicamentos (incluyendo pastillas para la garganta y ungüentos). El fenol es muy irritante para la piel, los ojos y las membranas mucosas de los seres humanos después de la inhalación o contacto con la piel de manera aguda (a corto plazo). Además, el fenol se considera que es muy tóxico para los seres humanos a través de la exposición oral. Anorexia, pérdida progresiva de peso, diarrea, vértigo, salivación, una coloración oscura de la orina y la sangre, y efectos en el hígado han sido reportados como crónicos (a largo plazo) en los seres humanos expuestos. Los estudios en animales han reportado pesos reducidos del cuerpo fetal, retraso del crecimiento y desarrollo anormal en la descendencia de los animales expuestos al fenol por vía oral. Además, la EPA ha

clasificado el fenol como grupo D, no clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos [19].

El fenol ataca a los tejidos vivos en virtud de su acción sobre las proteínas y, en general, sus efectos toxicológicos incluyen en gran medida al sistema nervioso central y pudiera provocar la muerte una hora y media después de la exposición. La intoxicación aguda por fenol puede causar graves trastornos gastrointestinales, disfunción renal, fallo del sistema circulatorio, edema pulmonar y convulsiones. Así mismo, los órganos principales dañados por la exposición crónica al fenol incluyen el bazo, el páncreas y los riñones. [10, 14].

Por sus características, este contaminante es fácilmente bioacumulable en la capa lípida de los seres vivos lo que trae como consecuencia su acumulación, lo cual significa que la concentración del contaminante en el individuo aumenta a medida que se prolongue su contacto con el mismo; que a largo plazo puede ocasionar el alcance de su nivel letal. Generalmente, las dosis fatales de fenol pueden ser absorbidas a través de la piel y los efectos tóxicos de otros fenoles se asemejan a los de fenol. [10, 2].

3.3.4. Usos

A través de los años, el fenol ha sido utilizado para fabricar diversos productos empleados por los seres humanos. Uno de los usos más frecuentes del fenol es como antiséptico, debido a su capacidad para la destrucción de los tejidos vivos como consecuencia de su toxicidad [2].

Según la EPA, el uso primario de fenol se da en la producción de resinas fenólicas, que se utilizan en las industrias de la madera contrachapada, de construcción, de automoción, y de electrodomésticos. Además, el fenol se usa en la producción de

caprolactama y bisfenol A, que son intermediarios en la fabricación de resinas de nylon y epoxi, respectivamente. Así mismo, el fenol es empleado en diversos productos, tales como productos antimoho, desinfectantes, y medicamentos (tales como gotas para los oídos y la nariz, pastillas para la garganta, y enjuagues bucales) [19].

3.3.5. Efluentes Fenólicos

El fenol y los compuestos fenólicos constituyen materias primas o productos intermedios en numerosas industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas, y son así mismo productos de degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular. Por este motivo, el fenol es posiblemente el compuesto modelo más empleado para el desarrollo de nuevos procesos de depuración de aguas [3].

En la actualidad hay varios tipos de industrias que generan efluentes con elevado contenido de fenol. Entre ellas pueden mencionarse a las industrias de: plástico, coquización, desinfectantes, explosivos, papelera, pinturas, pesticidas, herbicidas y fungicidas, petróleo, resinas sintéticas y maderera [2].

Algunas concentraciones típicas de efluentes fenólicos industriales importantes son: en hornos de coque de 28 a 3.900 mg/L, en procesos de conversión de carbón de 9 a 6.800 mg/L, en la industria petroquímica de 2,8 a 1.250 mg/L y en la industria papelera, en particular la operación de blanqueo de las pastas químicas, en la que las astillas de madera se lavan para obtener fibras puras de celulosa [2].

En efecto, la industria del petróleo en sus procesos de producción, refinación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos genera gran cantidad de corrientes fenólicas, las cuales poseen concentraciones de fenol que oscilan entre 0,7 y 500 mg/L. La composición química de estas aguas es variable ya que depende de la naturaleza del hidrocarburo, método de tratamiento de emulsiones del yacimiento y del

funcionamiento de las diferentes operaciones del proceso. Esta actividad industrial genera aguas agrias residuales con una concentración de fenol de 80 a 185 ppm. Además, los caudales pueden ser muy altos, alcanzándose descargas de 16.000 a 32.000 m³d⁻¹, con cargas mayores a 200 ppm [2].

La actividad maderera en particular genera a escala mundial aproximadamente 200 metros cúbicos de efluentes por tonelada métrica de material procesado por día, donde la cantidad de fenol en estos efluentes alcanza aproximadamente 0,22 toneladas por año. Por otro lado, la industria del plástico produce efluentes fenólicos con concentraciones comprendidas entre 600-2.000 ppm y en la producción de resinas fenólicas se han registrado hasta 1.600 ppm [2].

En la manufactura de aceites lubricantes, el fenol se utiliza en los procesos de extracción con solventes en la etapa de recuperación de compuestos aromáticos policíclicos. En estos procesos, se generan corrientes de desecho con fenol que contiene hasta 25,5 libras de este contaminante por cada 1000 barriles de combustible procesado [2].

3.3.6. Tratamientos para Remover el Fenol

Para controlar las descargas de fenol al ambiente, se han desarrollado varias técnicas de tratamiento con el objeto de remover este compuesto presente en los efluentes industriales; pero su utilización está asociada a la concentración presente, las cuales se pueden clasificar de acuerdo a las siguientes escalas [2]:

- ❖ Efluentes con altos niveles: La concentración de fenol varía entre 50 y 150 mg/l. Los tratamientos biológicos son los más utilizados bajo estas condiciones.

- ❖ Efluentes con niveles intermedios: cuando la concentración de fenol se encuentra entre 5 – 50 mg/L. En este caso para su tratamiento se emplean tanto procesos biológicos como químicos, aún cuando estos últimos presentan ventajas económicas. Usualmente las corrientes de salida de los tratamientos biológicos son tratadas químicamente para completar la degradación del fenol.

- ❖ Efluentes de bajo nivel: se definen como aquellos cuya concentración de fenol es menor a 5 mg/L y para este tipo de corrientes se emplean tratamientos químicos.

A nivel industrial, los tratamientos para degradar el fenol se pueden agrupar en tres grandes grupos [2]:

3.3.6.1. Tratamientos Biológicos

Estos tratamientos están basados en la capacidad metabólica de los microorganismos de remover el fenol bien sea por la vía aeróbica o anaeróbica. En este tratamiento los microorganismos utilizan los compuestos presentes en el agua (en este caso el contaminante) como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios [2].

*** TRATAMIENTOS ANAEROBICOS**

En la digestión anaerobia los compuestos orgánicos, son metabolizados por los microorganismos en ausencia de oxígeno hasta convertirlos a dióxido de carbono, metano y material celular [2]. Estudiando la digestión anaerobia de efluentes fenólicos, en 1973 Keith observó una completa conversión de los benzoatos hasta llegar a CO₂ y CH₄ [20], mientras que en 1966 Chimielowski y col. desarrollaron un estudio cinético

donde cultivos mixtos de fenol, p-cresol y resorcinol utilizados degradaron el fenol en un 100%, produciendo CH_4 y CO_2 [21].

Frente a un tratamiento aerobio, el tratamiento anaerobio presenta varias ventajas, tales como muy poca producción de lodos, bajo requerimiento de nutrientes y que opera a concentraciones de materia orgánica muy elevada. Sin embargo, estos tratamientos implican reacciones químicas muy lentas y un tiempo muy largo requerido para el arranque de los sistemas, así como susceptibilidad frente a algunas condiciones ambientales [22].

* *TRATAMIENTOS AEROBIOS*

En la degradación aerobia de desechos orgánicos, el tratamiento en lodos activados tiene una especial importancia por su amplio uso. Estos sistemas operan empleando cultivos microbianos mixtos capaces de degradar los desechos orgánicos en presencia de oxígeno para producir el crecimiento de las células y CO_2 y agua como productos finales. Constan en general de un tanque de reacción y un sedimentador de donde se recircula el lodo [2, 23].

3.3.6.2. Tratamientos Físicos

Estos tipos de tratamientos buscan recuperar el fenol para su reutilización (a excepción de la incineración) y entre las principales técnicas se encuentran la adsorción mediante carbón activado, absorción con vapor y extracción con solventes, entre otras. La eficiencia de estos tipos de tratamientos depende de la concentración de fenol presente en el efluente a tratar [2].

** ADSORCIÓN MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO.*

La adsorción es la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida (adsorbente). El nivel de adsorción depende en general del tipo de adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los compuestos fenólicos se pueden adsorber sobre una serie de materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros. Una vez adsorbido el contaminante es necesario llevar a cabo algún tipo de tratamiento si se desea reutilizar el adsorbente. Así, en el caso de carbón activado este material puede emplearse para adsorber sustancias fenólicas [2].

El carbón activado tiene una superficie de 500 a 1400 m²/g y se prepara a partir de gran variedad de compuestos carbonados, tales como madera, lignina (polímero altamente ramificado de los grupos fenilpropanoides que está unida covalentemente a la celulosa de las plantas [24]), lignita (roca carbonosa de color negro o pardo muy oscuro y de estructura orgánico-vegetal [25]), cáscara de nuez, carbón, aserrín y residuos de petróleo. Los mejores son fabricados con base en la lignina y lignita. El carbón activado se aplica para remover color, fenoles, DQO, sustancias con bajo peso molecular, la mayoría de los metales pesados, entre otros. Su empleo más común para la depuración de agua residual ha sido en tratamiento terciario, después de uno biológico. Se ha encontrado que la adición de carbón activado granular (CAG) aumenta la eficiencia del proceso y resulta económicamente más competitiva para bajas concentraciones. El influente al proceso de CAG debe ser bajo en DBO, DQO y sólidos suspendidos. Si el efluente contiene grandes concentraciones de DBO y DQO, la columna puede convertirse en anaerobia y producir ácido sulfhídrico [26]

El proceso de adsorción es reversible, en vista de lo cual la remoción de contaminantes se realiza hasta que la capacidad del carbón esté agotada. Una vez regenerado se puede reutilizar el carbón, lo cual constituye una gran ventaja económica cuando se utilizan grandes caudales del líquido [2].

* *ABSORCIÓN CON VAPOR*

La absorción con vapor se usa comúnmente en efluentes que contienen compuestos poco volátiles que no pueden ser tratados por absorción con aire. Este tipo de proceso particularmente se emplea con contaminantes orgánicos, cuando deben recuperarse o concentrarse para obtener una destrucción más eficiente [2]. Este sistema se ha empleado satisfactoriamente en la industria productora de pulpa, en la absorción de metanol, compuestos fenólicos y organosulfurados [27].

El proceso de absorción por vapor utiliza un fraccionamiento sin rectificación y en él, la corriente a tratar se alimenta por el tope, mientras que el vapor se inyecta directamente por el fondo de la torre. El vapor saliente está constituido por una mezcla de vapores orgánicos y agua, que se condensan y recogen en un tanque de acumulación [28].

* *EXTRACCIÓN CON SOLVENTES*

En este proceso se utiliza un solvente y en el proceso se favorece el contacto entre dos fases insolubles (fase acuosa y solvente), lográndose la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia el solvente, por el cual el fenol tiene gran afinidad. La extracción de fenoles con solventes es económicamente justificable cuando su concentración es superior a 1.000 mg/L [29].

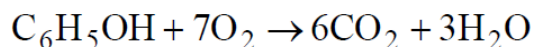
Uno de los solventes más utilizados es el éter. Los compuestos extraíbles con éter incluyen a muchos de los compuestos que son resistentes a la biodegradación y son de preocupación particular con respecto a la toxicidad potencial, carcinogenicidad y mutagenicidad. En los extractos con éter se encuentran muchos ácidos grasos, hidrocarburos de la clase de los n-alcanos, naftalenos, ftalatos y fenol [30].

Las pérdidas de solvente y la corriente fenol-solvente crean problemas adicionales de contaminación. Después de la extracción con solventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/L [31].

* *INCINERACION*

El tratamiento térmico de residuos peligrosos puede ser usado para lograr los objetivos comunes del tratamiento de residuos (reducción de volumen, remoción de materia volátil y combustible, así como la destrucción de materiales tóxicos y patógenos). El tratamiento térmico generalmente aplicado para estos fines es la incineración. Mediante este proceso, se utiliza altas temperaturas y una atmósfera oxidante para destruir los residuos [10].

La incineración es entonces una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua según la siguiente reacción [2]:



La EPA exige 1.600°C como temperatura de operación para este proceso, lo que convierte a esta opción una costosa forma de tratamiento, en el cual además se producen diversos subproductos debido a la combustión incompleta [2].

3.3.6.3. *Tratamientos Químicos*

Estos tratamientos tienen como objetivo remover el fenol utilizando técnicas como: oxidación térmica, oxidación húmeda, uso de peróxido de hidrógeno, uso de permanganato de potasio, tratamiento con ozono, tratamiento con dióxido de cloro, etc [2]. Sus principales características se detallan a continuación:

* *INTERCAMBIO IÓNICO*

Se emplea para la remoción de fenoles en estado ionizado y se justifica la utilización de este proceso cuando la concentración de fenol es superior a 1.000mg/L [2]. Las resinas más utilizadas son las constituidas por poliestireno y poliamidas. Son muy útiles para la eliminación de trazas de metales pesados y para obtener aguas desmineralizadas [23].

El fundamento del intercambio iónico es retener ciertos iones de la corriente residual, cediendo a cambio una cantidad equivalente de otros iones del mismo signo. De esta forma, cationes inocuos, como el hidrógeno (H^+), pueden sustituir metales pesados tóxicos, mientras que aniones inocuos, como el hidróxido (OH^-) pueden sustituir aniones tóxicos como los fenoles y cianuros [23]. Posteriormente, se regenera el material de intercambio y el fenol se obtiene a mayor concentración. Su principal desventaja es el alto costo [2].

* *OXIDACIÓN TÉRMICA*

El proceso de oxidación térmica consiste de un incinerador colocado dentro de una cámara para la poscombustión. El diseño debe ser de acuerdo con las especificaciones que garantizan la reducción al mínimo de las emisiones contaminantes que resultan de la propia quema de desechos. Dicho incinerador se complementa con equipos de accesorios que permiten controlar la emisión de contaminantes hasta en un 99,99% [32]. Este tipo de proceso se ha utilizado para tratar desechos sólidos o líquidos. Se han empleado satisfactoriamente incineradores de lecho fluidizado; y en el tratamiento es posible mantener estable el control de temperatura, hay un excelente contacto gas-sólido, del control del tiempo de residencia y además permiten tratar desechos sólidos o líquidos. Estos sistemas han sido utilizados para tratar soluciones de fenol-cresol, obteniéndose una eficiencia mayor del 99.999% a temperaturas de reacción comprendidas entre 732°C y 900°C y un tiempo de residencia de 11 s [2].

** TRATAMIENTO CON PERMANGANATO DE POTASIO*

El permanganato (MnO_4^-) se obtiene a partir del dióxido de manganeso (MnO_2). Se trata de un compuesto bastante oxidante, y es utilizado principalmente en el control de olor y sabor, remoción de color y control de crecimiento de microorganismos en estaciones de tratamiento de aguas. También remueve hierro y manganeso. El permanganato de potasio inhibe el crecimiento de bacterias y virus [33].

Además, el permanganato de potasio es una sal sólida cristalina o en granos que tiene un aspecto violáceo oscuro con tonalidades metálicas y es un agente oxidante fuerte; que ha sido utilizado en el control de fenol y de otros contaminantes industriales [2]. Empleando este reactivo, en 1952 Chamberlin y col. lograron una remoción del 62% de una corriente fenólica cuya concentración inicial era de 125 mg/L [34].

** TRATAMIENTO CON DIÓXIDO DE CLORO*

El dióxido de cloro es un reactivo muy efectivo para la remoción del fenol. En forma general, el dióxido de cloro reacciona con el fenol para producir benzoquinonas y ácidos orgánicos con el ácido maléico, oxálico y fumárico, los cuales se degradan hasta dióxido de carbono y agua. Generalmente se requieren cerca de 0,908 Kg de este reactivo para destruir 0,454Kg de fenol. [2].

Dentro de las ventajas que ofrece su uso se encuentra: bajos costos, fácil manejo, no genera sólidos en la reacción que puedan ser difíciles de manejar y un bajo mantenimiento de los equipos involucrados en la oxidación [2]. Sin embargo, el inconveniente principal de la aplicación de oxidantes convencionales como el cloro en los tratamientos de regeneración es la posible formación de compuestos organohalogenados potencialmente cancerígenos [35], así como formar otros subproductos posiblemente peligrosos para la salud y producir sabor desagradable en

el agua [36]. Con el fin de combatir estos inconvenientes, surgen los denominados procesos de oxidación avanzada (POA) [35].

3.4. NARANJA DE METILO

El naranja de metilo (NM) es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y como indicador ácido – base. Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea, un proceso de oxidación avanzada, se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos [37].

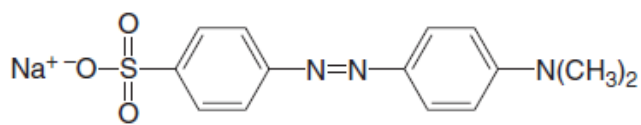


Fig. 2. Estructura del Naranja de Metilo [38]

3.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

3.5.1. Aspectos Importantes

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Estos métodos utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales OH^\cdot y se diferencian entre sí en la forma en la que generan dichos radicales [35]. Se debe indicar, sin embargo, que no en todos los POA se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso. Sin embargo, en la gran mayoría de procesos de oxidación

avanzada, a partir de diferentes combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiaciones UV y dióxido de titanio, o mediante el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), se producen radicales $\text{OH}\cdot$ [39]

Los POA se basan entonces en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [40]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) [41].

Los POA pueden convertirse a corto plazo en uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias tóxicas o difícilmente biodegradables. Entre los procesos con mayores perspectivas de desarrollo se encuentra la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis [4].

Los sistemas de tratamiento presentan diferentes características que determinan su conveniencia en la depuración de efluentes acuosos. En general, cuando la materia orgánica contenida en las aguas residuales es biodegradable, los procesos biológicos son los más económicos y, en consecuencia, los más extendidos. Sin embargo, en presencia de compuestos orgánicos no biodegradables, en concentraciones elevadas o con concentración o composición variable, es necesario recurrir a otras alternativas de tratamiento [4].

El problema de la destrucción eficiente de estos contaminantes ha contribuido al desarrollo de los llamados procesos de oxidación avanzada (POA), que posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes. Tal como se mencionó anteriormente, estos procesos implican la formación de radicales hidroxilo

(OH•), altamente reactivos al presentar un elevado potencial de oxidación, actuando como iniciadores del proceso de oxidación [4].

Los radicales hidroxilo (OH•) tienen un alto poder oxidante superior a otros oxidantes tradicionales, como el ozono, el agua oxigenada, el dióxido de cloro y el cloro. En la tabla 3.4 se comparan los potenciales de oxidación de las diferentes especies químicas. Además, la baja selectividad de estos radicales hace que sean idóneos para su aplicación en tratamientos de aguas con fines oxidantes [35].

Tabla 3.5. Potenciales de oxidación para distintos agentes oxidantes [35].

Especie Química	Potencial de Oxidación E° (V, 25 °C)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxilo (OH•)	2,80
Oxígeno atómico (O)	2,42
Ozono (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxilo(HO ₂ •)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de cloro(ClO ₂)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Yodo (I ₂)	0,54

3.5.2. Vías de Desarrollo

En general, los procesos de oxidación avanzada han seguido dos vías de desarrollo [4]:

1. Fotones, electrones y combinaciones de éstos (O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, H_2O_2/UV) para iniciar el proceso de oxidación.
2. Oxidación húmeda, tanto en condiciones sub-críticas como super-críticas.

3.5.3. Ventajas de los POA:

- a) Reactividad con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante dado que el tratamiento biológico secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes [4].
- b) Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos [4].
- c) No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente [40].
- d) Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante orgánico, así como la oxidación de compuestos inorgánicos hasta

dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos...). En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica [4, 40].

- e) Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición [40].
- f) Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico [40].
- g) Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb) [40].
- h) No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración [40].
- i) Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección [40].
- j) Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas (propiedades que afectan los sentidos del cuerpo humano [42]) del agua tratada [40].
- k) En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración) [40].
- l) Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico [40].
- m) Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro [40].

3.5.4. Desventajas de los POA [4]

- a) Presentan el inconveniente de un elevado coste, especialmente en lo que respecta al ozono y la radiación ultravioleta [4, 43].
- b) Presentan restricción de uso en función del grado de contaminación del agua (DQO) por razones económicas y de índole cinético (adsorción en catalizador, absorción de luz, consumo de oxígeno durante la oxidación, etc.) [43, 44]

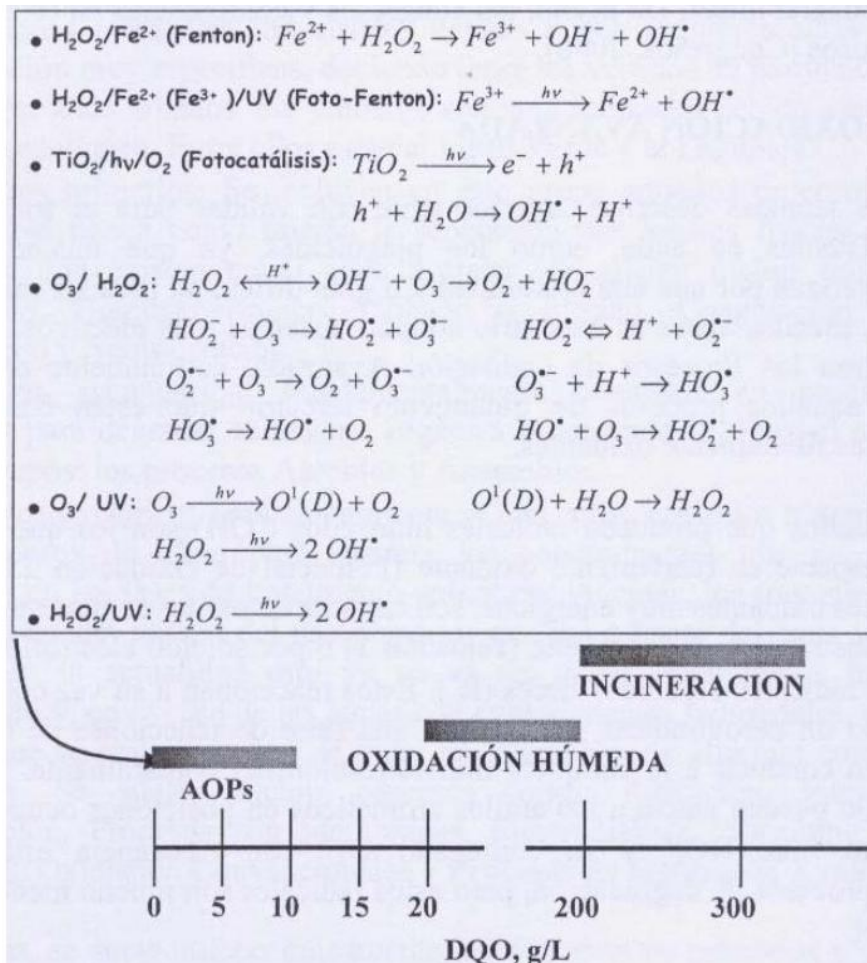


Fig. 3. Procesos de Oxidación Avanzada más habituales e idoneidad de los mismos para el tratamiento de aguas, en función de la DQO [44].

Según lo anterior, estos sistemas de tratamiento se ajustan al concepto de “tecnologías limpias”, y sobre los mismos se están desarrollando procesos competitivos desde el punto de vista económico [4].

3.5.5. Características de las Aguas Residuales que se tratan con los POA

Los procesos de oxidación avanzada están especialmente indicados para aguas residuales industriales que presenten las siguientes características [4]:

- Contenido en materia orgánica elevado o compuestos de elevado peso molecular.
- Presencia de compuestos orgánicos no biodegradables y/o tóxicos.
- Variaciones de caudal y composición.

En consecuencia, los efluentes candidatos proceden de sectores industriales como [4]:

- Química fina: herbicidas, pesticidas, pinturas...
- Química: producción de resinas, plásticos, detergentes, química orgánica, colorantes, explosivos...
- Petroquímica.
- Industria textil.
- Industria papelera.
- Industria Farmacéutica: vitaminas, antibióticos, hormonas...
- Agroalimentaria.
- Lixiviados de vertedero.

3.5.6. Tipos de POA

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia

orgánica. Algunas POA, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. La tabla que sigue da un listado de las POA, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos** [40].

Tabla 3.5. Clasificación de los POA [40], [45]

Procesos No Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/peróxido de hidrógeno
<ul style="list-style-type: none"> • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados 	<ul style="list-style-type: none"> • UV/O₃
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Foto-Fenton y relacionadas
<ul style="list-style-type: none"> • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálisis heterogénea
<ul style="list-style-type: none"> • Plasma no térmico 	
<ul style="list-style-type: none"> • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido 	
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica 	

3.5.6.1. *Procesos No Fotoquímicos*

Los procesos de oxidación avanzados no fotoquímicos originan especies muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, a excepción de la irradiación luminosa [45]. Tal como se mencionó en la tabla 3.5, existen diversos procesos no fotoquímicos. A continuación se describirá brevemente algunos de ellos:

En la ozonización, el ozono (generado artificialmente con descargas eléctricas de alto voltaje a través del aire u oxígeno [36]) es capaz de destruir virus, bacterias, parásitos y otros muchos contaminantes por oxidación en pocos segundos. El ozono es capaz además de eliminar sustancias peligrosas como plaguicidas. También actúa con gran rapidez sobre la materia orgánica debido a su alto poder de oxidación, superior al del cloro y al de otros agentes químicos utilizados normalmente [35]. Es por ello que el O_3 , ya sea acompañado con peróxido de hidrógeno o en medio alcalino, es bastante eficiente tanto para agua potable, incluyendo la desinfección, como para tratar aguas residuales que contengan contaminantes recalcitrantes, como los plaguicidas [45]. Sin embargo, el O_3 no actúa mediante un único mecanismo. Su reacción de oxidación puede ser directa (donde el ozono molecular actúa principalmente como dipolo o como agente electrófilo generalmente en medio ácido) o indirecta (que se produce a través de especies radicales generados a partir de su descomposición en el agua a pH neutro a través de reacciones en cadena, siendo el más importante el radical hidroxilo, generalmente en presencia de alguno de los siguientes factores: medio básico (OH^-), adición de H_2O_2 , radiación UV, ácido fórmico, Fe^{3+} , etc.). El inconveniente principal del empleo del ozono en desinfección es la formación de subproductos que pueden ser generados en la reacción entre el ozono y la materia orgánica presente en el agua. Estos subproductos pueden ser aldehídos, ácidos pirúvicos, oxálico, fórmico, acético y peróxido de hidrógeno. En aguas que contienen alta cantidad de iones bromuro también

se pueden generar subproductos de ozonización como bromoformo ó bromatos [35]. Además, generalmente estos tratamientos no siempre consiguen eliminar totalmente la carga orgánica original [45] y la selectividad de materia orgánica del ozono depende en gran medida del pH del medio [4]. Desde el punto de vista operacional y de ingeniería, estos tratamientos presentan otras desventajas, tales como la necesidad de una buena transferencia del oxidante de la fase gaseosa a la acuosa a través de una eficiente agitación y una relación molar bastante alta (mayor que 5:1) [45]. Otro gran inconveniente es el elevado costo de estos tratamientos [2].

Por otro lado, mediante la oxidación electroquímica se supone la transferencia directa de un electrón desde el compuesto orgánico hasta el electrodo, formándose así un radical catiónico [4]. Entonces, la aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO•, que oxida luego la materia orgánica [40]. Entre las desventajas que presentan este tipo de procesos destaca la dificultad en conseguirse la completa mineralización de los compuestos a tratar [4].

En cuanto a la oxidación por ultrasonidos, esta tecnología posibilita la oxidación de numerosos contaminantes orgánicos, debido a la formación de radicales hidroxilo por ruptura de la molécula de agua. Su eficiencia depende de parámetros como frecuencia e intensidad de las ondas, gas saturado en la solución acuosa, presencia de catalizador, pH, temperatura, fuerza iónica y concentración inicial de los contaminantes [4].

Los compuestos fenólicos, además de mediante los procesos antes mencionados, pueden oxidarse empleando peróxido de hidrógeno (generalmente al 30 ó 50%) y agregando como catalizador una sal de hierro II (habitualmente $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Este método suele llamarse Fenton. A través de él, compuestos como ácidos, alcoholes, aldehídos, aromáticos, aminas y otros se oxidan y/o reducen gracias a la formación de

radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e hidropéroxidos ($\text{H}_2\text{O}\cdot$) para generar sustancias menos tóxicas [46]. Es adecuado para concentraciones de fenol bajas; sin embargo, su aplicación a otros efluentes industriales que contienen fenol (refinerías, plantas de coquización) no ha sido tan satisfactoria debido a la presencia de materiales que son capaces de oxidar la sal ferrosa [2].

Finalmente, los otros procesos no fotoquímicos como la radiólisis γ y los procesos con haces de electrones, el plasma no térmico, la descarga electrohidráulica con ultrasonido (cavitación electrohidráulica) y la oxidación en agua sub/y supercrítica presentan un elevado coste de instalación y de mantenimiento, por lo que su uso se está aplicando preferiblemente a residuos muy especiales [45].

3.5.6.2. Procesos Fotoquímicos

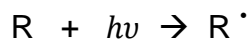
Entre los procesos de oxidación avanzada con mayores perspectivas de futuro se encuentra la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis, tanto homogénea (UV- H_2O_2 , Fotofenton...) como heterogénea (UV- TiO_2 ...) [4].

En general, en el tratamiento de efluentes industriales se precisa de reacciones oxidativas enérgicas. Si bien en algunos casos la *fotólisis* ha dado buenos resultados, normalmente no es suficiente para conseguir la ruptura de los enlaces más estables, de ahí que sea necesaria la adición de un catalizador que mejore la eficiencia del proceso. En este caso se habla de *fotocatalisis*, que a su vez puede ser homogénea, donde el oxidante adicional (H_2O_2 , O_3) y el catalizador (sales de Fe...) están en disolución, o heterogénea, cuando el catalizador no se encuentra en fase acuosa (TiO_2 , Al_2O_3 ,...) [4].

En consecuencia, el desarrollo de la aplicación de la radiación UV al tratamiento de efluentes industriales pasa fundamentalmente por la combinación de ésta con el efecto producido por la adición de otros oxidantes, de ahí la denominación “procesos de oxidación avanzada”. Entre los oxidantes utilizados junto a la radiación UV destacan sobremanera el ozono y el peróxido de hidrógeno. Además, se pueden encontrar aplicaciones del H₂O₂ bien sólo o en combinación con una sal de hierro, dando lugar a lo que se conoce como Fotofenton [4].

3.5.6.2.1. Fotólisis

En presencia de radiación UV se produce la fotólisis (reacción química producida por la luz o la radiación ultravioleta [47]) de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso, que tiene lugar en el dominio del UV-C (210-230 nm), se basa en la formación de radicales C-centrados según la siguiente reacción [4]:

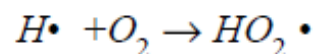
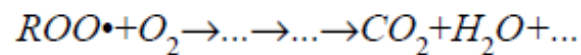
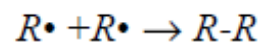
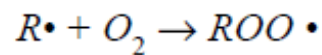
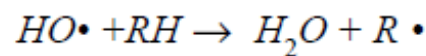
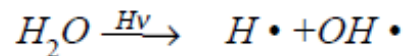


La eficacia del proceso depende fundamentalmente de la capacidad de absorción de radiación por parte del sustrato (R) y de la presencia de otros compuestos que absorban a la misma longitud de onda [4].

En los tratamientos de oxidación fotolíticos normalmente se utilizan lámparas de vapor de mercurio de baja presión (254 nm, 471 kJ/mol), empleadas tanto en desinfección como en depuración de aguas. Sin embargo, es deseable llegar a longitudes más bajas (170-200 nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704-598 kJ/mol) y son más eficaces en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos. Por tanto, una de las líneas de trabajo actual en esta tecnología se centra en desarrollar lámparas más eficaces para estos usos [4].

En consecuencia, el empleo de tratamientos de oxidación y desinfección fotolítica está condicionado por la transmisividad de las aguas a tratar (especialmente si el contenido en sólidos en suspensión es elevado) y el desarrollo tecnológico de las lámparas. Asimismo, la mejora en la eficiencia del sistema pasa por el desarrollo de nuevos catalizadores y disposiciones de éstos que mejoren los rendimientos obtenidos [4].

Un aspecto a tener muy en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación, tal y como queda recogido en el trabajo de Heit [48], y fundamentalmente en la fotólisis. Se ha probado la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente [4]. Las reacciones fotolíticas generalmente transcurren a través de radicales libres, y el primer paso consiste en la ruptura homolítica de un enlace químico [47]. Así, durante la fotólisis de la materia orgánica disuelta se presentan las siguientes reacciones [4]:



Los radicales hidroxilo generados por la ruptura de las moléculas de H₂O en presencia de radiación UV reaccionan con el sustrato orgánico (RH). Como resultado, se forman radicales C-centrados que reaccionan con el oxígeno molecular disuelto generando radicales peroxilo, los cuales son bastante estables. Si el O₂ disuelto está ausente o en concentración insuficiente, estos radicales C-centrados pueden reaccionar, bien por recombinación ó bien por dismutación. Estas reacciones secundarias conducen a la formación de oligómeros y polímeros que pueden precipitar sobre la superficie de la lámpara, reduciendo el flujo de fotones incidentes [4].

Por otra parte, los radicales peroxilo son iniciadores de las reacciones térmicas en cadena, aumentando el porcentaje de mineralización. Además, el oxígeno reacciona con los átomos de hidrógeno, lo cual resulta favorable para la mayoría de las reacciones de reducción [4].

3.5.6.2.2. Fotocatálisis

La IUPAC define la fotocatálisis como: “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos”. El estado excitado del catalizador interactúa repetidamente con los reactivos formando intermediarios de reacción y regenerándose tras cada ciclo de dichas interacciones [45].

La fotocatálisis puede ser de dos tipos [43]:

- Heterogénea: un sólido semiconductor forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido / líquido o sólido / gas.

- Homogénea: el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase.

En ambos casos, por definición, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema redox sin sufrir cambios significativos [43].

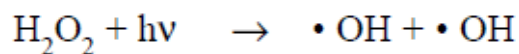
3.5.6.2.2.1. Fotocatálisis Homogénea

En la fotocatálisis homogénea todos los reactivos y productos son solubles en fase líquida, incluido el catalizador. La ventaja que ofrece es que con ella se pueden realizar estudios espectroscópicos y cinéticos que frecuentemente llevan a conocer el mecanismo de reacción, lo cual permite mejorar la eficacia y la selectividad del catalizador. Sin embargo, existe un gran inconveniente. Es difícil separar el catalizador al final de la reacción, lo que implica problemas de coste elevado si se trata de un metal caro y, sobre todo, problemas de pureza del metal orgánico formado [49].

A continuación se describirá brevemente dos de las técnicas de fotocatálisis homogénea, empleadas generalmente para la remoción de contaminantes presentes en aguas residuales de la industria.

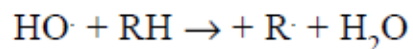
3.5.6.2.2.1.1. Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una buena fuente de radicales libres. Es además un aditivo deseable ecológicamente, ya que genera en su descomposición únicamente agua y/o oxígeno. Es por ello que desde finales de los años sesenta, numerosos autores han estudiado la fotooxidación con peróxido de hidrógeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) a partir de la descomposición fotocatalítica del H_2O_2 [4]

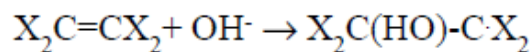


Al igual que en la fotólisis, a partir de los (OH•) se forman los radicales C-centrados, que en presencia de oxígeno generan radicales peroxilo, intermediarios claves en las reacciones de oxidación, y la completa mineralización de los compuestos. Cabe señalar que los radicales hidroxilo no reaccionan, o lo hacen lentamente, con alcanos poli- o per-clorados o fluorados, ya que no pueden generar radicales C-centrados por abstracción del halógeno. Los radicales hidroxilo reaccionan con la materia orgánica según las siguientes reacciones generales [4]:

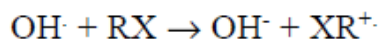
- Abstracción del hidrógeno:



- Adición:



- Transferencia de electrones:

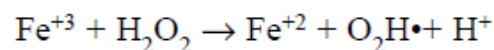
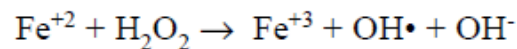


Finalmente, aunque habitualmente en la activación del peróxido de hidrógeno se emplea una longitud de onda de 254 nm, se obtendrían mejores resultados a longitudes de onda más energéticas, de 210 a 230 nm, que aumentan la sección transversal de absorción de dicho compuesto [4].

3.5.6.2.2.1.2. Fenton (Fotofenton)

Las reacciones tipo *Fotofenton* utilizan pequeñas cantidades de hierro y requieren la adición de peróxido de hidrógeno para la generación de radicales hidroxilo [50], resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3-5) [4]. La aplicación de radiación incrementa la producción de radicales. Este tipo de reacciones no sólo utiliza la radiación UV, sino también parte de la radiación visible, hasta una longitud de 580 nm [50].

El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica, siguiendo las siguientes reacciones [4]:



Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable. En concreto, los radicales hidroxilo reaccionan con compuestos orgánicos, generando radicales orgánicos que aceleran el grado de oxidación [4].

El uso de esta tecnología tiene como ventaja que el Fe^{3+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, no se forman compuestos clorados y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo [50]. Sin embargo, aunque el reactivo Fenton es un potente e indiscriminado agente oxidante, existen especies resistentes al mismo como los alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano, cloroformo,...), n-parafinas y ácidos carboxílicos de cadena corta (maleico, oxálico, acético, malónico). Recientemente se ha descubierto cómo la radiación UV/visible acelera las reacciones Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$), favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos [4].

Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a que esto evita la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales [50]. No obstante, a pesar de que el empleo de otros compuestos (como el ferrioxalato) han permitido llevar a cabo esta reacción en condiciones cercanas a la neutralidad [51], la formación de precipitados hace necesaria la separación de estos mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración [4]. Además, algunos intermediarios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos. Otro aspecto relevante que restringe la aplicabilidad del proceso Fotofenton se debe al hecho de que generalmente al final del tratamiento es preciso neutralizar el agua previamente a su descarga y por tanto genera fangos que contienen Fe^{3+} [52].

3.5.6.2.2.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotodegradación de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada. En la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o a través de la formación de OH^\cdot ; mientras los electrones son atrapados por un oxidante [53].

3.5.6.2.2.2.1. Ventajas

Las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea son las siguientes [53]:

- a) Opera a temperatura ambiental y presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costes energéticos frente a alternativas como la incineración.
- b) Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas de compuestos, incluidos aquellos que no se adsorben en carbón activo, que estando en fase acuosa son poco volátiles y se pueden

arrastrar mediante stripping y aquellos que no son biodegradables y, por tanto, no se pueden tratar por métodos biológicos.

- c) El contaminante no se cambia de fase, sino que se elimina, frecuentemente mineralizándolo por completo sin generación de subproductos ni residuos, principal problema de la adsorción mediante carbón activado.
- d) Es posible descontaminar simultáneamente a la desinfección o autolimpieza.
- e) La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar o lámparas de baja potencia, lo que minimiza el consumo energético. Si se emplea radiación solar, el impacto de esta tecnología se reduce en torno al 90%.
- f) Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables, dentro del rango adecuado para el tratamiento fotocatalítico.
- g) Se puede combinar con otros tratamientos

3.5.6.2.2.2. Desventajas

Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea también presenta algunos inconvenientes [53]:

- a) La cinética es lenta y el rendimiento fotónico bajo.
- b) Existe la posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
- c) Existe la posibilidad de desactivación del fotocatalizador.
- d) La multitud de factores de los que depende dificultan el diseño de reactores y el análisis del proceso. Cada caso se debe estudiar particularmente.
- e) Existe dificultad para el desarrollo de fotocatalizadores soportados que resulten eficientes y duraderos.

Existen referencias de aplicaciones con múltiples semiconductores que pueden actuar como catalizadores, tales como Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 [4].

3.5.6.2.2.3. Dióxido de Titanio

En el año 1972, Fujishima y Honda descubrieron la escisión fotocatalítica del agua en electrodos de óxido de titanio (TiO_2) [54]. Desde entonces, los esfuerzos de la investigación se han basado en entender los procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 [1].

El dióxido de titanio existe en tres modificaciones principalmente: *rutilo* (tetragonal), *anatasa* (tetragonal) y *brookita* (ortorrómbica). Además, como hierro titanado o *ilmenita* (FeTiO_3), como *perowskita* (CaTiO_3) y como *titanita* o *esfeno* ($\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$) [55]. Las diferentes estructuras cristalinas de las fases más comúnmente usadas (*rutilo* y *anatasa*) se muestran en la Figura 2. Ambas pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 . Los cristales se diferencian por las distorsiones de cada octaedro y por los patrones de unión de las cadenas octaédricas [1].

La fase más estable es el *rutilo*, sin embargo, la *anatasa* y la *brookita* son comúnmente formadas como muestras metaestables (nanocristalinas), que se convierten a la fase *rutilo* por calentamiento. La diferencia de estabilidad entre estas fases es pequeña a bajas temperaturas. La temperatura, el pH, la velocidad de cristalización y la estructura de los precursores puede determinar la naturaleza del polimorfismo, pero las razones de la formación de estas diferentes fases son poco entendidas [56].

La fase *rutilo* es ampliamente usada como pigmento blanco, debido a su excelente capacidad para dispersarse. La TiO_2 igualmente puede ser usada como separadores de haces, en recubrimientos ópticos y recubrimientos antireflejo debido a su alto índice de refracción y su constante dieléctrica alta. Las características eléctricas de la TiO_2

dependen de la presión parcial del oxígeno, así que, también puede ser usado como un sensor de gas [56]. Del mismo modo, ha sido usada como bloqueador solar en algunos cosméticos y como parte de ciertas vitaminas en tabletas [1].

Por otro lado, en los procesos fotocatalíticos, la fase anatasa ha demostrado poseer una mayor fotoactividad. Muchos investigadores afirman que el rutilo es catalíticamente inactivo ó mucho menos activo que la anatasa, mientras que otros han encontrado que el rutilo tiene una actividad selectiva hacia ciertos sustratos [1].

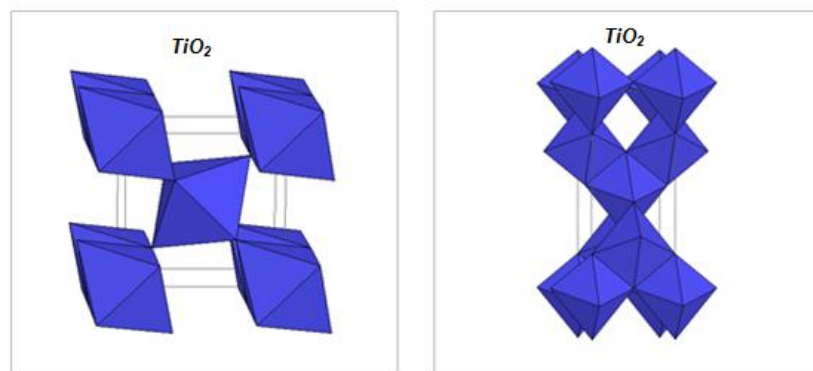


Fig. 4. Estructura de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 [1].

A pesar de que la efectividad de la TiO_2 en los procesos fotocatalíticos ha sido ampliamente demostrada, ésta sólo puede actuar con radiación de aproximadamente 415nm, es decir, radiación UV, la cual constituye menos del 1% del espectro solar. Por esta razón, en los últimos años las investigaciones han estado orientadas hacia la mejora de la actividad catalítica del TiO_2 y segundo en la posibilidad de emplear luz solar en el proceso, lo que disminuiría enormemente los costos de la aplicación industrial [1].

I. Ventajas del TiO₂

El semiconductor más ampliamente utilizado en fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio, ya que:

- a) Presenta una mayor actividad fotocatalítica que otros semiconductores que actúan con el mismo fin, tales como Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ [4]
- b) No es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es demasiado caro, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo [4].
- c) Es resistente a la fotocorrosión [57]
- d) Es un óxido semiconductor biológica y químicamente inerte (tanto en medio gaseoso o acuoso, $0 \leq pH \leq 14$ [53]) por lo que tiene muchas aplicaciones ambientales [1].
- e) Se ha demostrado que es útil para la eliminación de microorganismos, entre ellos bacterias y algunos virus [1].
- f) Puede ser empleado para el control de olores [1].
- g) Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y simples ácidos inorgánicos [58].
- h) El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras [58]
- i) Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas [58]
- j) El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80°C, sin que su variación apenas si le

afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol [58].

II. Mecanismo de Reacción

Las etapas que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico heterogéneo son [53]:

- Adsorción de los reactivos (aceptores y dadores)
- Reacciones Redox superficiales fotoactivadas
- Desorción de productos

En la Fig. 5 se presenta un esquema del proceso cuando se usa TiO_2 como fotocatalizador. Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda o “bandgap” ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco [53]. Estos pares son capaces de catalizar reacciones de oxidación-reducción en la superficie del conductor, siempre que las especies presentes en disolución posean el potencial adecuado [4].

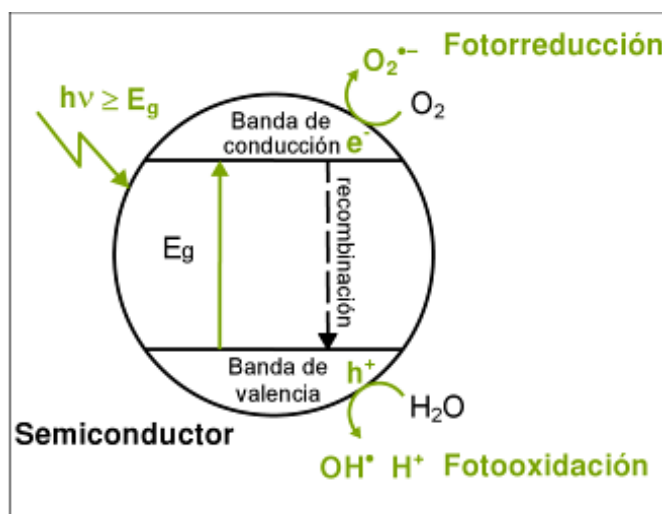


Fig. 5. Mecanismo de Formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO_2 . [53]

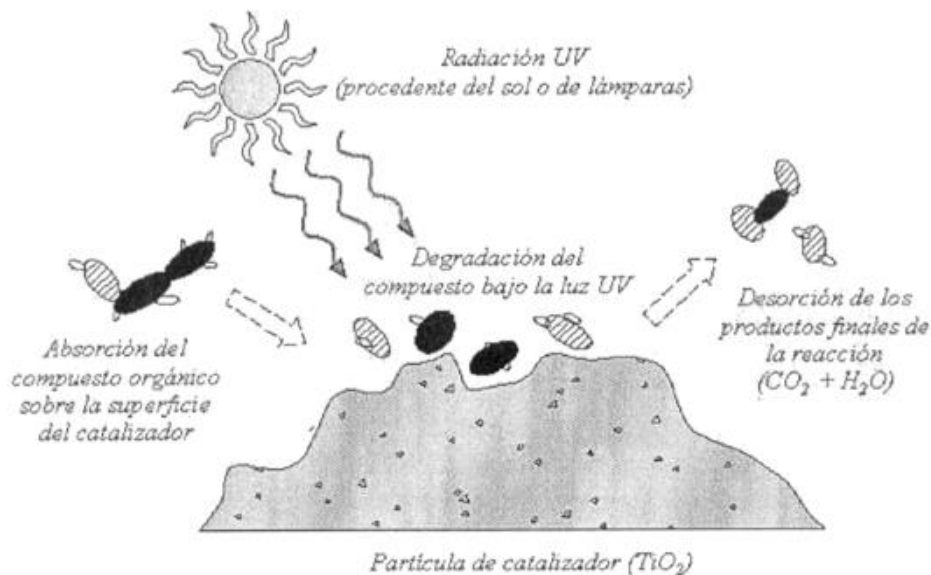
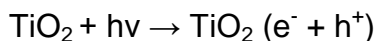


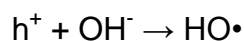
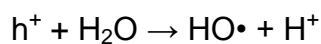
Fig. 6. Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de TiO₂ [44]

Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculas aceptoras (con potencial redox menos negativo que el del e⁻), mientras que moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del h⁺) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia [53].

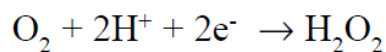
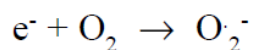
Entonces, cuando se irradia TiO₂ en forma de anatasa a una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones (e⁻) en la banda de conducción y huecos positivos (h⁺) en la banda de valencia [4]:



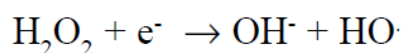
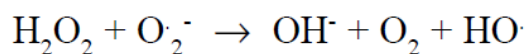
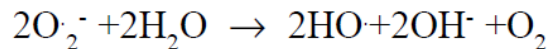
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O adsorbida como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo (HO•) [4]:



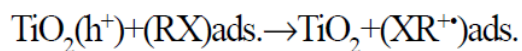
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno [4]:



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones [4]:



En último término, el radical hidroxilo ($HO\cdot$) generado provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa [4]:



Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados en un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos, similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada [53].

Los procesos fotocatalíticos son procesos complejos que dependen de una multitud de variables, las cuales pueden modificar los procesos de adsorción/desorción, los fenómenos de transporte (transferencia de materia y de energía radiante) o la cinética intrínseca de la reacción, lo que dificulta enormemente el conocimiento detallado y la comparación de procesos catalíticos llevados a cabo en condiciones diferentes, y por consiguiente tanto el análisis como el diseño de fotorreactores. Como consecuencia, cada caso debe estudiarse por separado y las generalizaciones siempre son arriesgadas [53].

III. Efecto del O₂

Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones, generándose el radical superóxido promotor de más radicales hidroxilos tras su reacción con moléculas de agua [4]. La presencia de oxígeno es, por tanto, esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea [58].

El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el

oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente [58]

IV. Efecto del pH

Aparentemente el pH no afecta notablemente a este tratamiento, ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 como catalizador a diferentes rangos de pH [4]. Sin embargo, también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO_2 (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada [58].

V. Efecto de la Temperatura.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, incluidos los ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón [39].

VI. Efecto de la Calidad del Agua a Tratar

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar puede restar eficacia a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 [58]. La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de detoxificación [4].

VII. Catalizador

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 [39].

En cuanto a la concentración de catalizador, el óptimo es aquel en el que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas [39]. Cuanto mayor sea la concentración de catalizador, mayor será en principio la eficacia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz UV [58]. De ahí que la concentración empleada en la mayor parte de los estudios realizados se encuentre entre 0,5 y 1 g/L. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado [4].

Como se ha comentado anteriormente, se trata de un compuesto no considerado como tóxico o peligroso. No obstante, la utilización de partículas de TiO_2 ocasiona la aparición de sólidos en suspensión, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por tanto, es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su tamaño reducido. Para su separación se pueden utilizar técnicas de filtración, que encarecen el tratamiento [58].

La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico [4]. Para solucionar este problema existen dos posibles alternativas [58]:

- 1) Aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación.
- 2) Evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación (membranas de fibra de vidrio, acetilcelulosa, etc.), o preparando membranas porosas de TiO_2 .

VIII. Longitud de Onda e Intensidad de la Luz

El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco [58].

La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más cortas (UV-C) genera los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzcan en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [4], lo que constituye otra de las desventajas debido a que el empleo de luz UV aumenta el costo del proceso. En este sentido, se ha planteado desde hace varios años la modificación estructural del TiO_2 con la intención de que absorba luz del espectro visible y así eliminar la dependencia de fuentes energéticas costosas.

3.5.6.2.2.4. Fotocatálisis Solar

Los métodos fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos, la cual es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales han de contener la energía necesaria para excitar electrones específicos y formar radicales libres, dando lugar a una serie de reacciones en cadena. Los métodos basados en la radiación electromagnética utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV, 4-400 nm) debido a la mayor energía de sus fotones, tal como indica la ecuación de Plank [43]:

$$E_{\lambda} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda de la radiación λ , h es la constante de Plank y c es la velocidad de la luz [43].

La generación artificial de los fotones requeridos para la activación fotocatalítica es la principal fuente de costes durante la operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales. De ahí, la importancia de buscar fuentes alternativas de energía y desarrollar tecnologías sostenibles. En este contexto se enmarca la fotocatálisis solar para la descontaminación de aguas, una de las aplicaciones más exitosas de la fotoquímica solar, lo cual es corroborado con la variedad de proyectos e instalaciones que están actualmente en operación [43].

3.6. TiO₂ MODIFICADA

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis con TiO₂, se han seguido diversas estrategias para aumentar la captura de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación del par electrón-hueco [1]. Entre las estrategias más importantes destacan:

- (i) *La optimización del tamaño cristalino*, utilizando nanopartículas de TiO₂ (tamaños de cristal del orden de los nanómetros). De esta manera, se incrementa la superficie específica con la disminución del tamaño de la partícula y la consiguiente mayor proporción de átomos en posiciones superficiales, donde se hallan los sitios activos [53].
- (ii) *La optimización de la velocidad de la reacción redox*, por ejemplo añadiendo captadores de electrones [1].
- (iii) *El acoplamiento de semiconductores*, usando tanto la mezcla anatasa-rutilo o la unión de TiO₂ con otros semiconductores (como el CdS). Este proceso cumplirá su objetivo si las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores son adecuadas y el contacto suficientemente efectivo [53].
- (iv) *La fotosensibilización*. La adsorción de sensibilizadores basados en complejos de coordinación o colorantes orgánicos, que absorben a luz visible, ha demostrado ser efectiva para incrementar la fotoactividad [53].
- (v) *La modificación de la adsorción*, preparando catalizadores con elevada área superficial y adecuada porosidad o con grupos funcionales que favorezcan la afinidad por los compuestos de interés [53]
- (vi) *La modificación de la estructura del catalizador*, dopándolo con iones metálicos y añadiendo compuestos capaces de transferir carga al catalizador [1]

3.6.1. Dopaje con Iones Metálicos

La adición de metales nobles puede cambiar las propiedades superficiales del semiconductor [1]. En la Figura 7 se ilustra una partícula de semiconductor dopada con un metal.

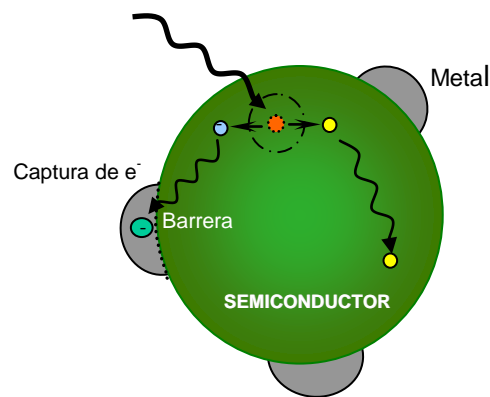


Fig. 7. Partícula de un semiconductor dopada con un metal noble [1].

El dopaje del TiO_2 se ha investigado ampliamente en fotocatalisis. Uno de los objetivos perseguidos es favorecer la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Por acumulación de electrones se puede incrementar además la velocidad de reducción del oxígeno, paso más lento generalmente que la oxidación de los huecos. Los cationes metálicos pueden actuar como intermediarios en la transferencia de carga a los reactantes o bien como centro de recombinación. Otro de los objetivos que se persiguen al dopar el TiO_2 es desplazar su absorción hacia la región visible, lo que se puede conseguir con el dopaje de algunos metales de transición o de tierras raras, como el cromo o el hierro, pero sobre todo con elementos no metálicos, como N, S, C, P o N y S simultáneamente [58].

Luego de la excitación inicial, el electrón migra al metal, donde es atrapado, suprimiéndose la recombinación electrón-hueco. El efecto, entonces, de la adición de un metal noble es el de cambiar la distribución de electrones. En el exhaustivo trabajo realizado por Choi y colaboradores [59], se estudió el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En algunos casos se mejoró la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva de la TiO_2 . Cuando se empleó Fe^{+3} , Mo^{+5} , Ru^{+3} , Os^{+3} , Re^{+5} , V^{+4} y Rh^{+3} a niveles de 0.1-0.5% se incrementó la fotoreactividad, tanto para la reducción como para la oxidación. En cambio, el dopaje con Co^{+3} y Al^{+3} , provocó la disminución de la fotoreactividad. Los investigadores justificaron sus resultados postulando una compleja dependencia entre la fotoreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante [1].

Además, Fuentes y col. demostraron que la asociación del hierro no modifica la estructura cristalina del TiO_2 , aunque la absorción de la dispersión en UV-vis sufre un ligero corrimiento batocrómico y la degradación del fenol es 1,8 veces mayor en comparación a la anatasa sin dopar [5].

3.6.2. Reducción del TiO_2

Se pueden producir fácilmente defectos intrínsecos en la superficie del TiO_2 ya sea por bombardeo con electrones, reducción en atmósfera de hidrógeno, pulverización catódica (“sputtering”) ó recocido a altas temperatura (“annealing”). Algunos de estos defectos son identificados como vacancias de oxígeno, las cuales modifican las propiedades electrónicas y ópticas de la superficie. Macroscópicamente, la presencia de vacancias de oxígeno genera un estado reducido general en el cristal de TiO_2 (tanto en el bulk como en la superficie), algunos estudios indican que la presencia de estos defectos juega un papel importante en la actividad catalítica, extendiendo la absorción del fotocatalizador hacia la región del visible [60, 61].

Adicionalmente, se conoce que los defectos superficiales producidos por vacancias de oxígeno son determinantes en la adsorción de las moléculas de O_2 , las cuales se adsorben ya sea no disociativamente a una vacante (Ti^{+3}), produciendo especies radicales superóxido (O_2°), ó disociativamente llenando una vacancia en forma de átomos de oxígeno (O). El que ocurra una forma de adsorción u otra depende de la temperatura y la forma de preparación de la superficie [62]

Fuentes y col. demostraron que el tratamiento reductivo, provoca ciertos cambios positivos en la superficie de la anatasa, alcanzándose una fotoactividad 1,6 veces mayor que el TiO_2 no modificado [5].

3.6.3. TiO_2 co-modificado

Aunque ambos tipos de modificación (incorporación de iones metálicos y reducción del TiO_2) han sido ampliamente estudiadas en la degradación de un gran número de moléculas, las mejoras reportadas resultan limitadas cuando se emplea un único tipo de dopaje. Por esta razón, recientemente se han reportado algunos trabajos en los que se plantea que el co-dopaje (metal / no-metal) logra mejores rendimientos [63, 64]. Sin embargo, para nuestro conocimiento ningún estudio que involucre la combinación del dopaje metálico con la reducción ha sido publicado, en este sentido se proyecta la innovación de este trabajo.

Fuentes y col. demostraron que en el caso de los materiales co-modificados, la mezcla mecánica es el procedimiento más efectivo logrando triplicar la actividad del semiconductor de partida, lo que sugiere un mecanismo de transferencia de electrones entre semiconductores [5].

3.7. CARACTERIZACIÓN

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados a través de la cristalografía (ciencia que estudia la estructura y propiedades del estado cristalino) y la espectroscopía (ciencia que estudia las interacciones de la radiación con la materia). Los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en medir la cantidad de radiación que producen o absorben las especies moleculares o atómicas de interés [65, 66].

3.7.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [67].

La difracción de rayos X se produce al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda, denominándose esta radiación continua Bremsstrahlung. Sobre esta aparecen superpuestos picos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X [68].

Esta técnica nos proporciona intensidades de figuras de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Los métodos de difracción de rayos X constituyen un instrumento muy útil del que se dispone para el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas, otorgando resultados de

compuestos estructurales a la química, mineralogía y biología, debido a que puede construir entornos de moléculas tan complejas como las proteínas [68].

3.7.2. Espectroscopía Mössbauer

Al aplicar este tipo de espectrometría la muestra se excita mediante una radiación gamma (fotones) que varía la energía de transición nuclear. Para eso, se dispone una fuente de radiación que emite continuamente, y se desplaza la fuente mediante oscilaciones, produciendo el efecto Doppler-Fizeau el cambio de energía. Un detector se encuentra detrás de la muestra. Cuando la energía de radiación incidente se corresponde con la energía de transición electrónica, la radiación se absorbe, y por lo tanto la intensidad recogida baja. Así pues, esta es una espectrometría de absorción [69].

El efecto Mössbauer ocurre cuando algunos núcleos se desintegran con emisión de radiación gamma. Para un núcleo aislado, la radiación gamma debería presentar una distribución de energías relativamente ancha, ya que la energía del proceso está repartida entre el fotón de rayos gamma y la energía de retroceso del núcleo [47]. El espectro Mössbauer consta de un conjunto de multipletes cuya forma y posición (desplazamiento químico) es característico tanto del número de oxidación como de la naturaleza y la geometría de los vecinos más cercanos al elemento químico estudiado [69].

La espectrometría Mössbauer es un método para determinar el grado de oxidación química y el entorno de los elementos químicos. El efecto Mössbauer, que se basa en este espectrómetro, le valió el Premio Nobel de Física a su descubridor, Rudolf Ludwig Mössbauer. Esta técnica es conocida sobre todo por el estudio del hierro, pero también

es aplicable a cualquier especie química cuyo núcleo atómico presente un espín no nulo [69]. La espectrometría Mössbauer es una técnica efectiva en la identificación y estudio de compuestos portadores de hierro y su número de oxidación [70].

En química, la espectroscopía Mössbauer puede también proporcionar información acerca de los enlaces y la estructura de los compuestos, ya que la presencia de los átomos circundantes provoca desplazamientos químicos en la energía de resonancia [47].

3.8. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO (Demanda Química de Oxígeno) es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra [71]. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: mg/L O₂ [1]. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso [71].

Las aguas residuales no tratadas son generalmente ricas en materia orgánica. Esta materia orgánica alimenta a las bacterias y a las algas normalmente presentes en las aguas superficiales salubres. La presencia de cantidades excesivas de nutrientes que se vierten con las aguas residuales no tratadas origina un incremento en el crecimiento de las bacterias así como de las algas. Además de la materia orgánica, las aguas residuales pueden también contener compuestos inorgánicos oxidables [1].

Estos compuestos orgánicos e inorgánicos consumen directa e indirectamente el oxígeno disponible presente en el ecosistema. Este proceso se llama eutrofización y eventualmente mata todos los demás organismos vivos (plantas, animales, insectos) presentes en el sistema acuático. Los gobiernos controlan estrictamente estos contaminantes demandantes de oxígeno fijando estándares para los niveles máximos de "demanda de oxígeno" para todas las aguas residuales vertidas. Existen diferentes métodos conocidos para medir la demanda de oxígeno pero el DBO (demanda biológica de oxígeno) y el DQO (demanda química de oxígeno) son los métodos más ampliamente aceptados [1].

Esta técnica analítica permitió realizar el seguimiento de las pruebas fotocatalíticas llevadas a cabo con la molécula sonda, el fenol.

4. ANTECEDENTES

En el **2012**, *Fuentes* y colaboradores [5] estudiaron sólidos co-modificados de TiO_2 empleados en la degradación de fenoles en un simulador solar. En este trabajo se estudió la degradación de fenol empleando TiO_2 (anatasa) reducida o dopada con hierro. El catalizador con hierro se preparó impregnando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en la anatasa y calcinando este sólido a 500°C , mientras que el sólido reducido se obtuvo impregnando el TiO_2 con HNO_3 y reduciendo este material con H_2 a 500°C . Además, se prepararon catalizadores co-modificados por tres vías: 1) realizando una mezcla mecánica (MM/TiO_2) de los sólidos anteriores, 2) dopando con hierro el sólido reducido (FeN/TiO_2) y 3) reduciendo el sólido dopado con hierro (NFe/TiO_2). Los fotocatalizadores fueron caracterizados por FT-IR, DRX, XPS, espectroscopia Mössbauer y absorción UV-Vis del sólido disperso en agua.

Ellos encontraron que la asociación del hierro no modifica la estructura cristalina del TiO_2 , aunque la absorción de la dispersión en UV-Vis sufrió un ligero corrimiento batocrómico y la degradación del fenol fue 1,8 veces mayor en comparación a la anatasa sin dopar. El tratamiento reductivo, por su parte provocó ciertos cambios positivos en la superficie de la anatasa, alcanzándose una fotoactividad 1,6 veces mayor que el TiO_2 no modificado. En el caso de los materiales co-modificados, se encontró que la mezcla mecánica es el procedimiento más efectivo logrando triplicar la actividad del semiconductor de partida, lo que sugiere un mecanismo de transferencia de electrones entre semiconductores [5].

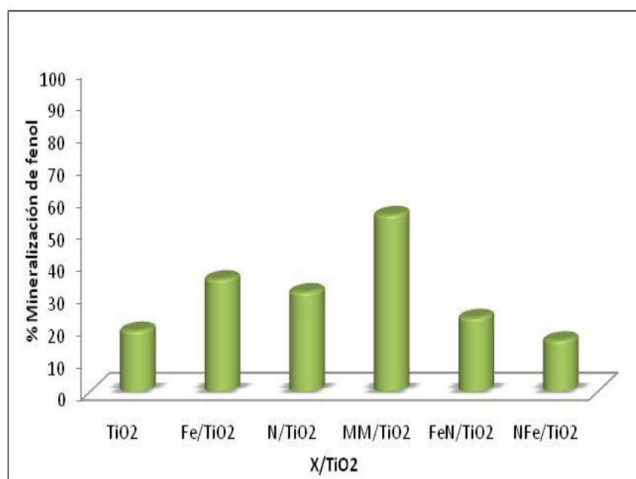


Fig. 8. Mineralización de fenol, empleando sólidos co-modificados de TiO_2 , donde se observa que la mezcla mecánica de los sólidos mono-dopados mejora la fotoactividad del TiO_2 [5].

Junto a este mismo grupo de investigación, González estudió en **2015** las condiciones óptimas para la reducción del TiO_2 en su fase anatasa [72], encontrando que un flujo de H_2 de 70mL/min y una temperatura de reducción de 300°C generan el material más activo hacia la foto-degradación de fenol en un simulador solar.

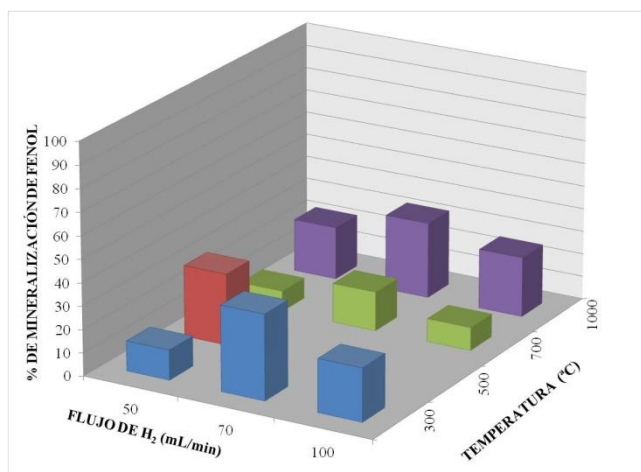


Fig. 9. Efecto del flujo de hidrógeno y la temperatura de reducción sobre la fotoactividad del TiO_2 reducido [72].

Adicionalmente, determinó que al dopar con distintas proporciones de hierro el sólido reducido, la conversión final de fenol resulta menor que la del TiO_2 reducido sin dopar confirmando la observación de Fuentes y col., sobre una posible transferencia de cargas entre el material reducido y el material dopado con hierro, que se presenta cuando los sólidos están en contacto a través de los bordes de grano formados entre ellos cuando se realiza una mezcla mecánica. Por esta razón, el estudio de este fenómeno es el objeto central de la presente investigación.

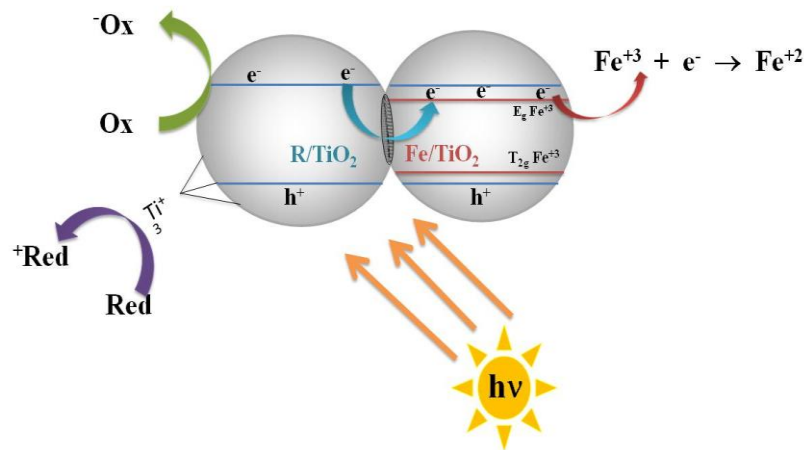


Fig. 10. Mecanismo propuesto para la posible transferencia de electrones entre los sólidos mono-dopados de TiO_2 , a través de los bordes de grano.

Por otro lado, en julio de **2014**, Qamar y col. demostraron que la actividad fotocatalítica de nanocristales mesoporosos de titanía dopada con hierro, sobre la degradación de naranja de metilo depende fuertemente de la cantidad de hierro añadido y el tipo de radiación empleada. Observaron que a medida que aumenta la cantidad de Fe, toma lugar un incremento en la transformación de anatasa a rutilo y pseudorutilo. Respecto al tipo de radiación, determinaron que usando luz UV prácticamente se podía llegar a alcanzar un 75% de degradación, mientras que usando luz Visible esta degradación era

prácticamente de 88%. Esto indica la potencialidad del uso de sólidos dopado con hierro en aplicaciones solares [73].

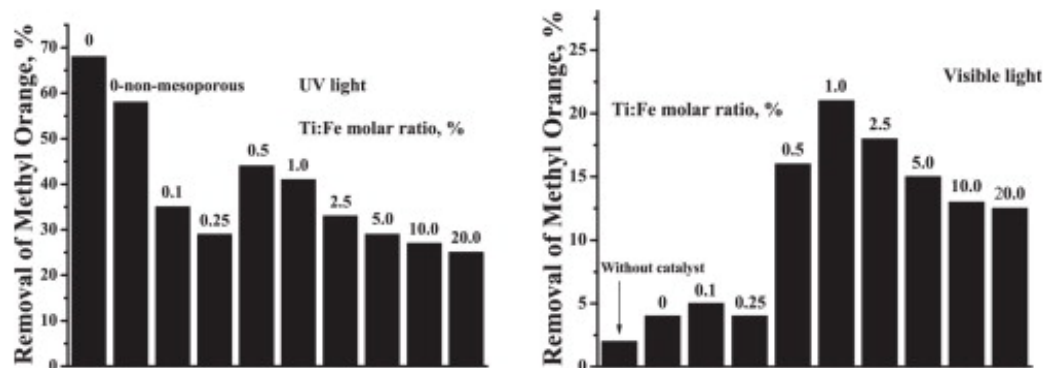


Fig. 11. Gráfico de porcentaje de remoción de naranja de metilo en función del porcentaje de la proporción molar $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, utilizando luz visible o luz UV para la fotocatalisis [73].

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5. 1. Síntesis de los catalizadores

La cantidad de dopante a emplear se calculó asumiendo la formación de una monocapa atómica (metal ó no-metal) en la superficie del TiO_2 . El Fe/TiO_2 fue depositado en la superficie del óxido de titanio.

5.1.1. Dopaje con Hierro

Para la síntesis se empleó nitrato de hierro ($\text{Fe(NO}_3)_3$) y se utilizó como soporte un óxido de titanio >99% anatasa. Durante la impregnación, la cantidad adecuada de sal metálica se disolvió en la mínima cantidad de agua destilada. El óxido de titanio se suspendió en esta solución, la cual fue llevada posteriormente a un rotavaporador en un baño a 80°C durante unos 15 minutos. El sólido, una vez seco, se colocó en una estufa durante 2 horas y luego se calcinó en una mufla en atmósfera de aire a 500°C durante 14 horas. La síntesis del TiO_2 dopado con hierro se realizó en proporciones de 1, 5 y 10% en peso de la sal de hierro, obteniéndose de 10 a 14 g de cada síntesis realizada. Este material se presentará con el acrónimo AFe/Ti, donde A representa el contenido nominal de hierro.

5.1.2. Reducción del TiO_2 con Pre-tratamiento Ácido.

Se realizó un pre-tratamiento ácido empleando ácido nítrico. En este proceso, se colocó el TiO_2 en una cápsula petri y la mínima cantidad necesaria de una solución acuosa al 10% del ácido para formar una pasta húmeda. Se impregnó el sólido hasta sequedad con agitación constante en una plancha a 80°C . El sólido seco fue sometido

posteriormente a reducción a una temperatura promedio de (313 ± 22) °C en atmósfera de hidrógeno (99%) con un flujo promedio de (71 ± 3) mL/min, a una presión promedio de (8 ± 3) psi, durante 2h. Para ello, una serie de mini-reactores de cerámica ($\phi=5\text{mm}$; $L=5\text{cm}$) fueron llenados con los sólidos pre-tratados y ubicados en el centro de un reactor del mismo material de mayores dimensiones, el cual fue debidamente empacado y llevado a un horno tubular. Se obtuvo unos 24 g de TiO_2 reducido, el cual fue designado como R/ TiO_2 . El esquema del equipo se muestra a continuación:

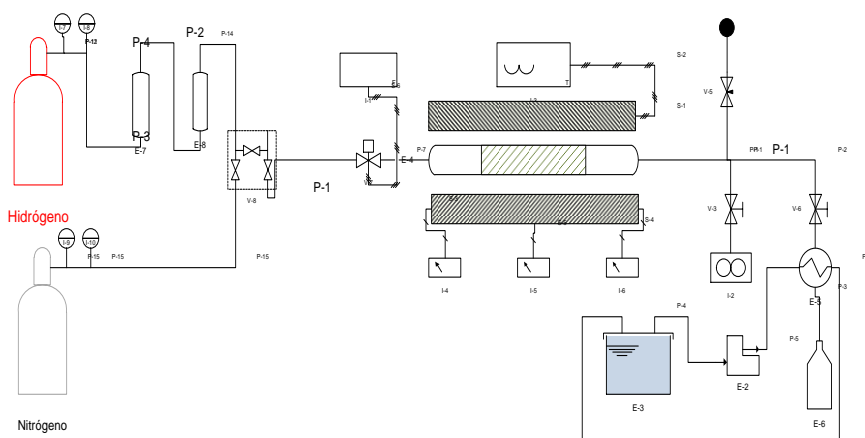


Fig. 12. Esquema del equipo empleado para realizar la reducción del TiO_2

5.1.3. Co-dopaje

Se realizó una mezcla mecánica entre el sólido reducido y cada uno de los sólidos dopados, para lo cual ambos materiales estaban en una relación en masa 50:50 y fueron íntimamente mezclados en un mortero de cerámica, empleando unas gotas de ácido acético, para formar una pasta que fue luego llevada a secado en una estufa a 150°C . Se obtuvo aproximadamente 1 g de cada sólido co-dopado. Este material se

designó como MMA/TiO₂, siendo las letras MM las iniciales de mezcla mecánica y A el porcentaje en peso de la sal de hierro en el sólido dopado.

5.2. Caracterización de los Catalizadores

Las dos técnicas empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados en la primera parte, se mencionan a continuación:

5.2.1. Difracción de Rayos X

El estudio en un rango de medida (2) desde 0° hasta 80° permitió analizar los cambios en los picos de difracción del soporte, por efecto de la incorporación de las distintas especies dopantes. El difractómetro empleado es un Bruker D8 Advance. El generador de rayos X, es un KRISTALLOFLEX K 760-80F que trabaja con una potencia de 3000W.

5.2.2. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos utilizando un espectrometro en modo de movimiento triangular simétrico, con una fuente radiactiva ⁵⁷Co en una matriz de Rh. Para el procesamiento de los espectros se utilizó un programa de ajuste de mínimos cuadrados, con líneas de absorción en forma Lorenziana. Los parámetros determinados fueron: El desplazamiento isomérico (Di en mm/seg) calibrado con el hierro metálico, el desdoblamiento cuadrupolar (QS en mm/seg).

5.3. Pruebas fotocatalíticas

5.3.1. Simulador Solar

Estas pruebas se llevaron a cabo en un simulador solar que contaba con sistema de agitación mecánico, un sistema de burbujeo continuo de aire, un sistema de reflujos con termostato que se conecta a la doble pared del reactor y una fuente de luz. El recipiente tenía una capacidad de 500mL y la fuente de iluminación era una lámpara halógena de 300W que irradiaba 1020 Lux de luz visible, en un rango de 50000, así como más de 40 mW/cm² de luz ultravioleta. Las siguientes figuras representan un esquema y una fotografía del simulador solar que se emplearon para las pruebas catalíticas:

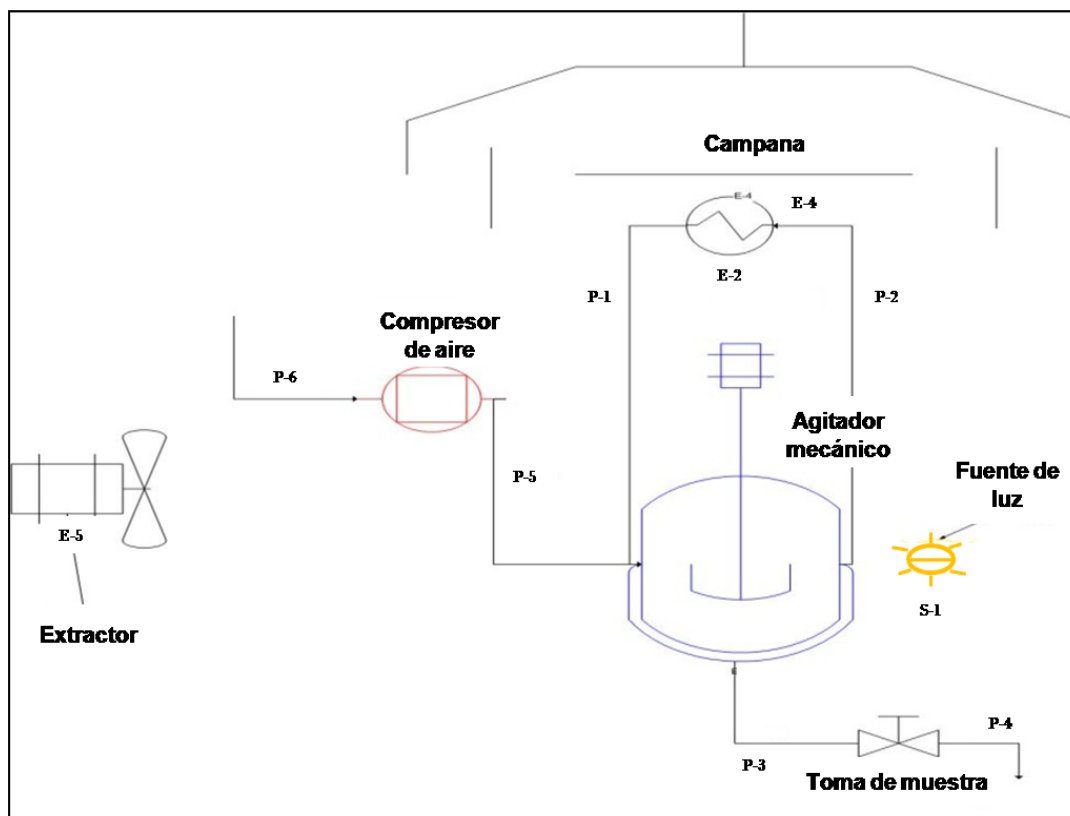


Fig.13. Diagrama del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.



Fig. 14. Fotografía del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas.

Para estos experimentos se tomó 250mL de solución de contaminante con una concentración de 50 mg/L y una concentración de catalizador de 1g/L colocado en suspensión, con burbujeo continuo de oxígeno.

Se realizó pruebas “blanco” utilizando únicamente, y por separado, fenol, el sólido de titanio reducido y cada uno de los sólidos dopados con la intención de evaluar el efecto de la fotólisis directa así como de los sólidos mono-dopados. Posteriormente, se probaron los sólidos co-dopados. Finalmente, se realizaron las pruebas fotocatalíticas equivalentes, agregando las porciones apropiadas de los sólidos reducido y dopado por separado, es decir, evitando el proceso de adhesión previa descrita en el apartado 5.1.3.

Con los resultados anteriores, se encontró el catalizador óptimo en la degradación de fenol en el simulador solar para usarlo en el reactor solar a escala banco.

5.3.2. Reactor Solar

Las pruebas a escala banco se llevaron a cabo en un reactor solar que constaba de una bomba de agua de 1/2hp de potencia, la cual impulsó la solución acuosa a tratar - generando un flujo promedio de (205 ± 9) mL/s - desde el tanque de almacenamiento de 60L de capacidad hasta el reactor tubular. Este último era una secuencia de cinco tubos de vidrio (dos tubos de 25cm ubicados en los extremos del reactor y tres de 50cm en el centro) conectados entre sí por uniones de PVC tomando forma arqueada. Todas las conexiones eran de 3/4" de diámetro interno, resultando en un volumen iluminado aproximado de 570mL. El reactor se encontraba reposando en un sistema que permitía variar la inclinación del mismo respecto al plano horizontal, esto con el objeto de aprovechar al máximo la incidencia de luz solar en el espacio de trabajo. El catalizador fue colocado en suspensión en el sistema y recirculado junto a la solución a degradar. Una llave ubicada en el fondo del tanque de almacenamiento permitió la recolección de las muestras líquidas. A su vez, al montaje anterior se le podía incorporar un arreglo de lámparas tubulares ubicándolas entre los tubos de vidrio que conformaban el reactor fotocatalítico, esto significa la incorporación de cuatro lámparas. Con esto se podrá evaluar la posibilidad de emplear otras fuentes de luz en situaciones donde las condiciones climáticas no favorezcan el uso de luz solar. En las figuras 15 y 16 se muestran tanto el diagrama del equipo como una fotografía del mismo.

Inmediatamente después de tomar cada muestra, se midió la radiación UV y de luz visible que incidía sobre el reactor solar. Estos resultados se encuentran en los anexos.

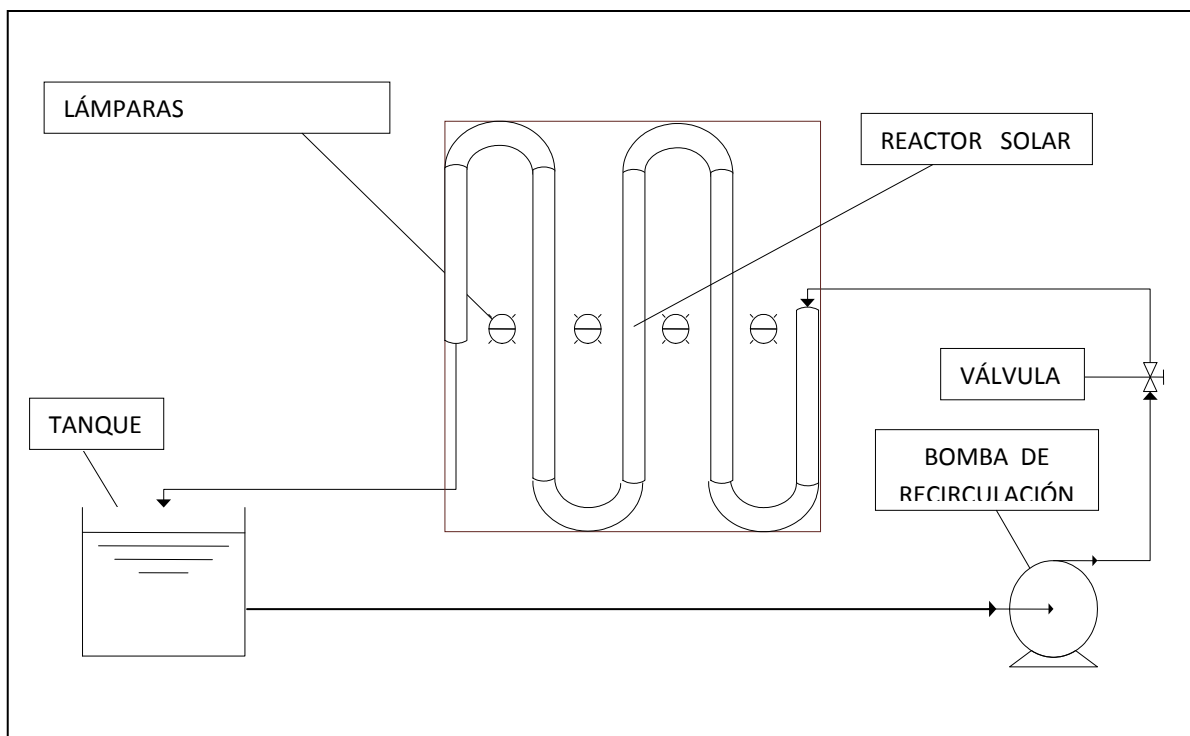


Fig. 15. Esquema del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco



Fig. 16. Fotografía del reactor solar empleado en la pruebas fotocatalíticas a escala banco

Con los resultados de las pruebas “blanco”, se encontró el sólido co-dopado óptimo en la degradación de fenol en el simulador solar para usarlo en el reactor solar a escala banco, en el que se realizaron pruebas fotocatalíticas sobre el fenol y el colorante naranja de metilo. En este caso, los ensayos que se realizaron fueron: prueba de fotólisis, blanco con TiO_2 puro y la reacción con el TiO_2 co-modificado óptimo.

Para todos los experimentos, se tomaron 20L de solución del contaminante con concentraciones de 50 mg/L para el fenol y 5mg/L para el anaranjado de metilo, respectivamente. El catalizador fue colocado en suspensión con una concentración de 1g/L.

En cualquiera de los casos donde se empleó algún catalizador, cada muestra captada fue filtrada por succión durante unos 20 minutos usando un embudo de placa porosa de 30 micras, para luego hacer pasar la muestra por un filtro de 45 micras conectado a una jeringa.

Posteriormente, en los casos donde el contaminante usado fue el fenol (ya sea en el simulador o el reactor solar), se analizó cada alícuota por la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). El procedimiento empleado aparece como la norma D1252 del libro anual de estándares (1995) de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM). Se manejó el método colorimétrico, el cual consiste en medir la disminución de la absorbancia del dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Para ello, se tomó un tubo de ensayo de 16 *100mm y se mezclaron las siguientes soluciones en el orden dado: 1,5mL de solución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), la cual se preparó disolviendo 0,41g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 50mL de agua para luego agregar 6,7mL de H_2SO_4 concentrado (esta solución se llevó a un volumen final de 100mL). Luego, 3,5mL de mezcla ácida (5,5g Ag_2SO_4 / Kg H_2SO_4 conc.) y 2,5mL de muestra (para un volumen total de 7,5mL en el tubo de ensayo). Los tubos se llevaron a calentamiento (debidamente tapados) a una temperatura de 150°C durante 2 horas. Posteriormente se dejaron enfriar y se midió la absorción del dicromato a (490 ± 1) nm en un Spectronic 20

marca Bausch and Lomb. Las conversiones se evaluaron como la variación de la DQO en cada intervalo de tiempo, cuyo valor fue extrapolado de una curva de calibración preparada con soluciones de diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos y relacionando esta concentración al valor de DQO teórico.

En el caso donde el contaminante usado fue el Naranja de Metilo, se midió la absorción del naranja de metilo (NM) a (465 ± 1) nm en un Spectronic 20 marca Bausch and Lomb. Las conversiones se evaluaron como la variación de la concentración del contaminante en cada intervalo de tiempo, cuyo valor fue extrapolado de una curva de calibración preparada con soluciones de diferentes concentraciones de NM. Previamente, se realizó un barrido de longitudes de onda a una solución de naranja de metilo.

6. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos con sus respectivas discusiones. Se comenzará con la caracterización de los sólidos sintetizados, seguido de la respuesta catalítica de los mismos.

6. 1. Síntesis y Caracterización de los catalizadores

6.1.1. Difracción de Rayos X

Las medidas de DRX fueron realizadas para determinar los cambios en la estructura cristalina del TiO_2 por efectos del co-dopaje. Las figuras a continuación corresponden a los difractogramas obtenidos para cada tratamiento en comparación con el del TiO_2 de partida (ver fig. 17). Se puede observar que en todos los casos las señales concuerdan con las reportadas para la titania en su fase anatasa (Ficha JCPDS N° 84-1286).

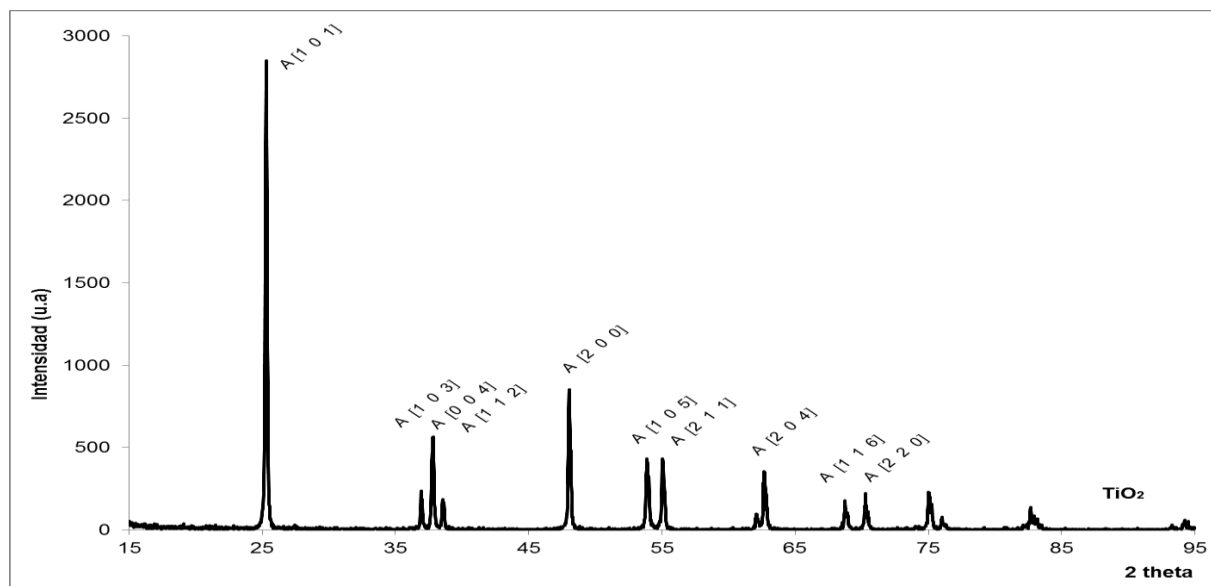


Figura 17. Patrón de DRX del TiO_2 en su fase anatasa.

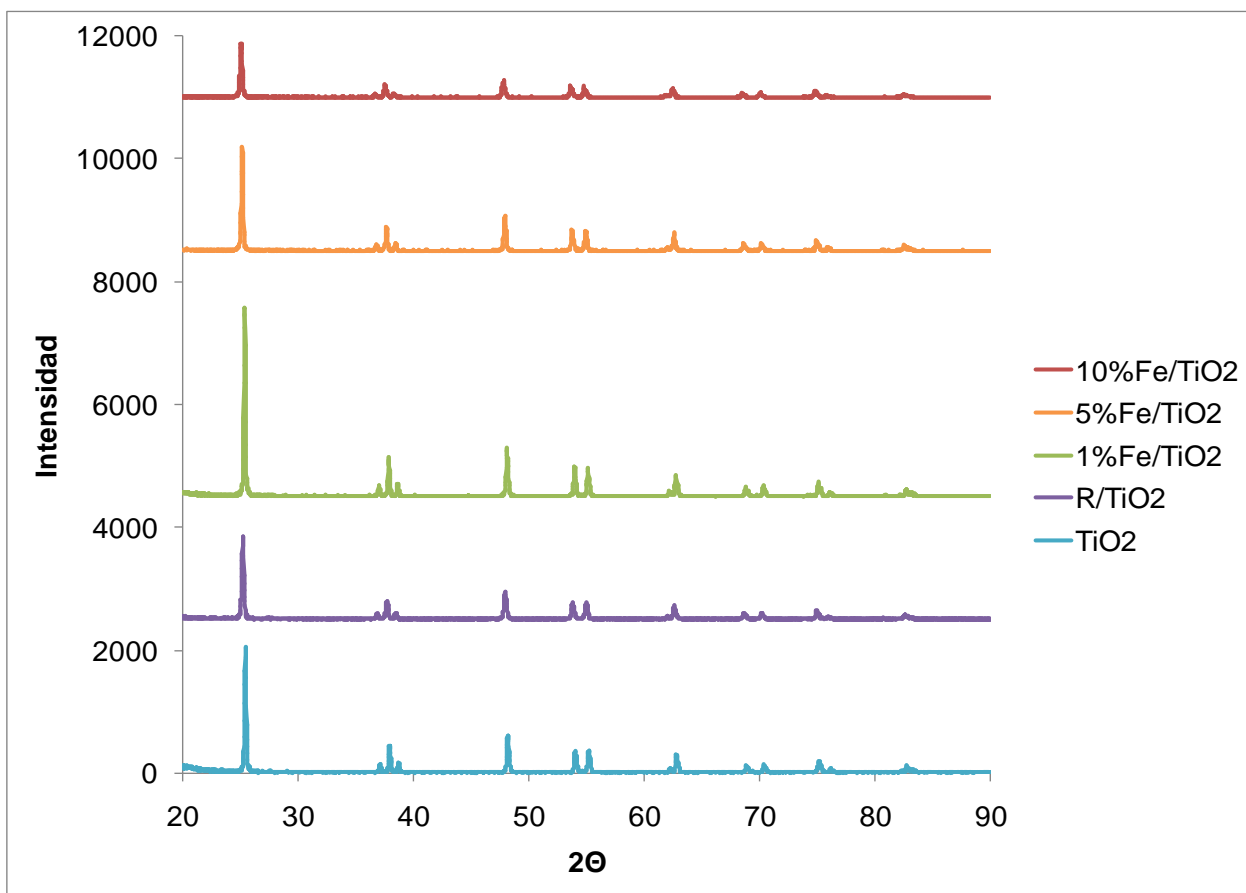


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los distintos sólidos preparados, en comparación con el TiO₂ puro y el TiO₂ reducido.

La presencia de anatasa en todos los patrones indica que el tratamiento reductivo o de dopaje con hierro bajo estas condiciones no provoca cambios en la estructura cristalina debido a la transformación de las fases. Sin embargo, existe un pequeño corrimiento de las señales, con respecto al TiO₂ de partida. Para evidenciar dicho corrimiento, a continuación se incluye una ampliación de la señal que respecta al índice (101) de la anatasa en comparación con la del catalizador reducido o dopado con hierro

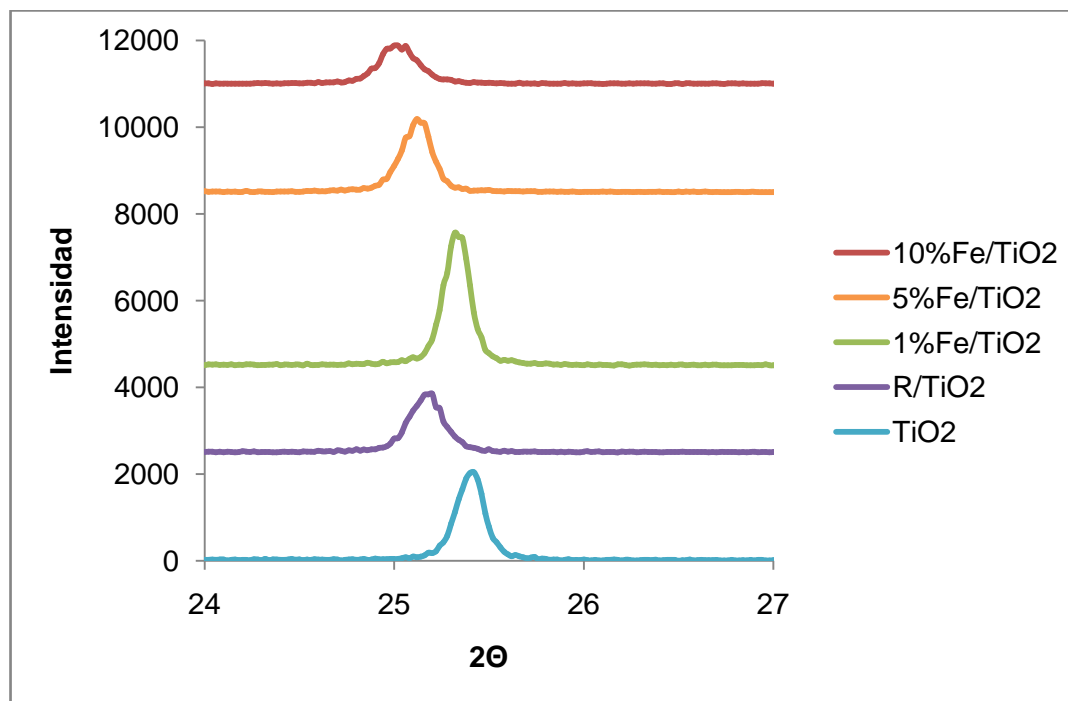


Figura 19. Acercamiento de la señal (1 0 1) de la anatasa en los distintos sólidos preparados, por mezcla mecánica, en comparación con el TiO₂ puro y el TiO₂ reducido.

La figura 19 muestra la señal (1 0 1) de la anatasa en los sólidos co-modificados en comparación con el TiO₂ puro y el TiO₂ reducido. Es de notar que algunos picos experimentaron un corrimiento a menores valores de 2-theta, así como ensanchamiento del pico, evidenciando una distorsión de la red cristalina del TiO₂, ya sea por la presencia de vacancias de oxígeno ó por la reducción del titanio a especies Ti⁺³ intersticiales. Cuando se incorpora más de un 5% de hierro, este corrimiento se hace aun mayor, lo que podría indicar que la penetración del hierro en la estructura cristalina contribuye también a la generación de distorsiones en la red cristalina.

6.1.1. Espectroscopía Mössbauer

Para entender la naturaleza de las especies de hierro presentes en los sólidos, se tomó el espectro de Mössbauer del sólido con mayor contenido de este elemento mostrado en la Figura 20. Además, se presentan en la tabla 6.1 los parámetros de desplazamiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) extraídos del espectro.

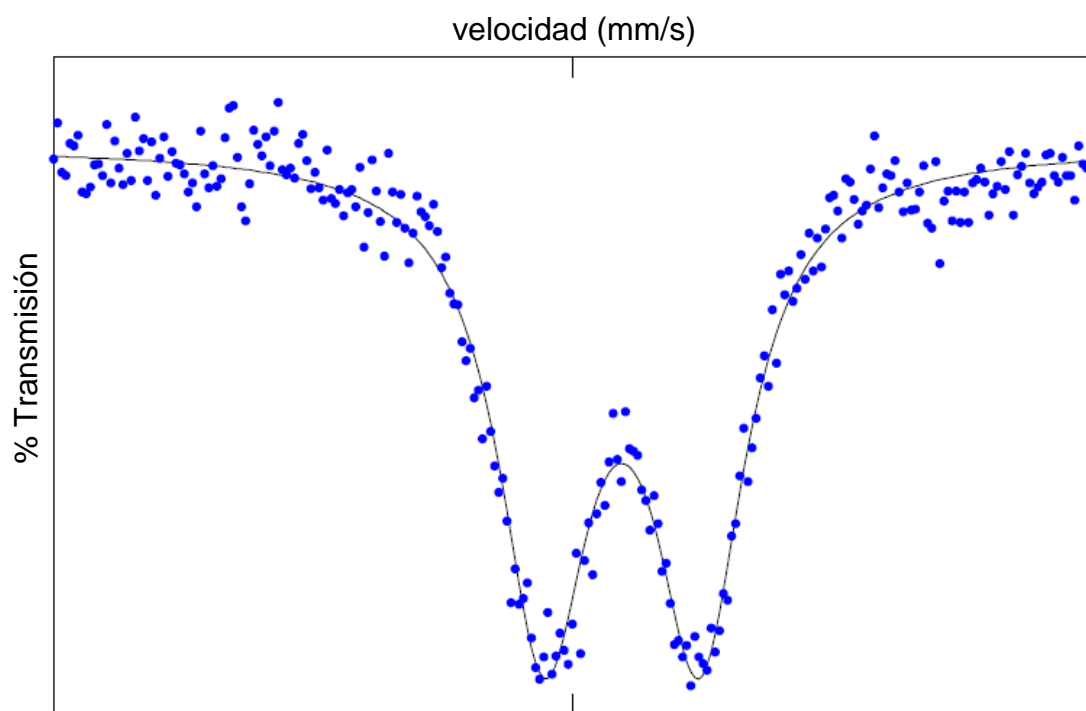


Figura 20. Espectro Mössbauer del TiO₂ impregnado con Fe al 10%.

Tabla 6.1. Parámetros de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar extraídos del espectro mostrado en la Figura 19.

Desplazamiento isomérico (δ) mm/s	0,34
Desdoblamiento cuadrupolar (QS) mm/s	0,76

El desdoblamiento cuadrupolar (QS) es sensible a la simetría de los primeros vecinos de coordinación del hierro ya que cuantifica la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo de hierro y el gradiente del campo eléctrico alrededor del núcleo [74]. Si la simetría es “homogénea” en toda la muestra, el parámetro QS es cero, a medida que se pierde la simetría sea por defectos o vacancias aniónicas, el QS va aumentando. Por su parte, el valor de desplazamiento isomérico (δ) indica el estado de oxidación de la especie de hierro presente. El valor obtenido para el desplazamiento isomérico se corresponde a lo reportado en la literatura para un hierro de estado de oxidación +3. Siendo el valor de $\delta \geq 0.8\text{mm/s}$ para el Fe^{+2} , se establece que no existe contribución de estas especies en las muestras [75]. Adicionalmente, el espectro se ajusta a un único doblete, lo que indica la presencia de un solo sitio cristalográfico de hierro, por su parte el valor de QS podría indicar que es hierro superficial debido a su alto valor.

Vejpravova y col. reportan, que al calcinar por encima de 200°C muestras preparadas por precipitación heterogénea de TiO_2 y Fe_2O_3 , se obtiene un espectro compuesto por el sub-espectro de la hematita de partida (un sexteto) y el sub-espectro de pseudobrookita, que representa más del 90% de la especies de hierro al calcinar por encima de los 700°C [76]. Los parámetros del doblete de la pseudobrookita reportada por estos autores coinciden en gran medida con los obtenidos para nuestros sólidos, por lo que podemos sugerir que el hierro se moviliza a lo interno de la estructura para formar este óxido mixto a medida que aumenta la temperatura.

6. 2. Pruebas Fotocatalíticas

6.2.1. Simulador Solar

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la conversión de fenol en función del tiempo en la que se comparan todos los sistemas co-dopados con el TiO_2 puro y el sólido reducido para cada sistema evaluado.

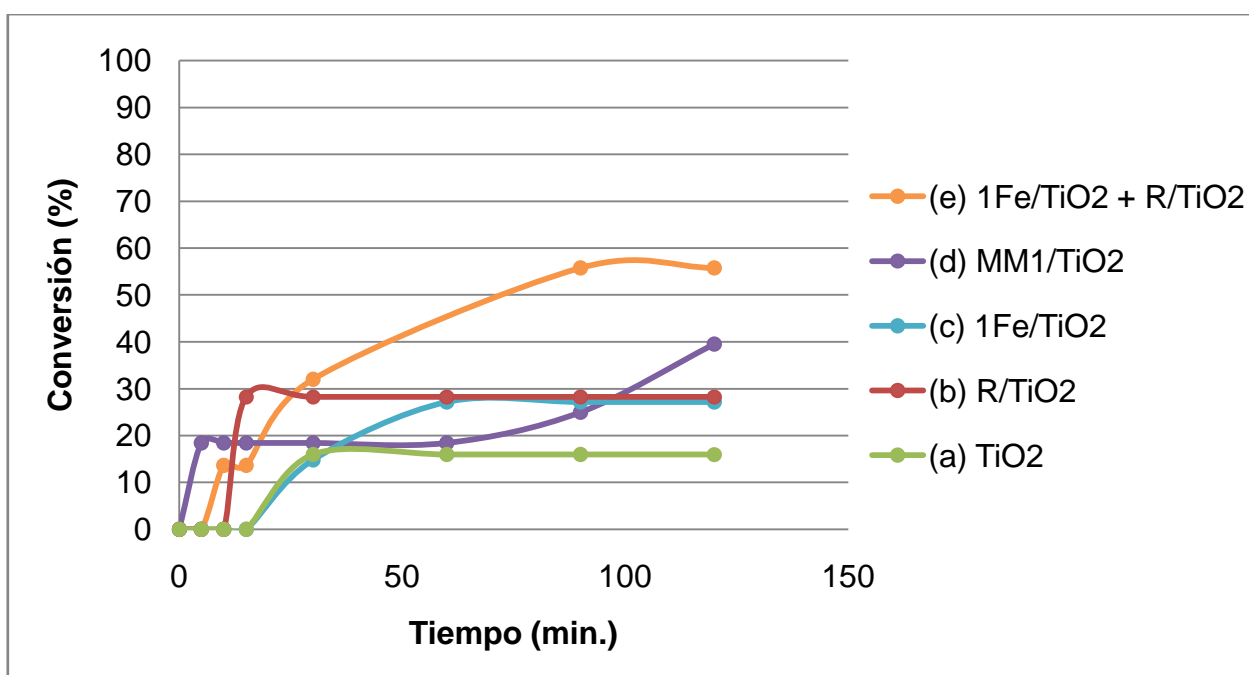


Figura 21. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 1% en hierro: (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 1% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.

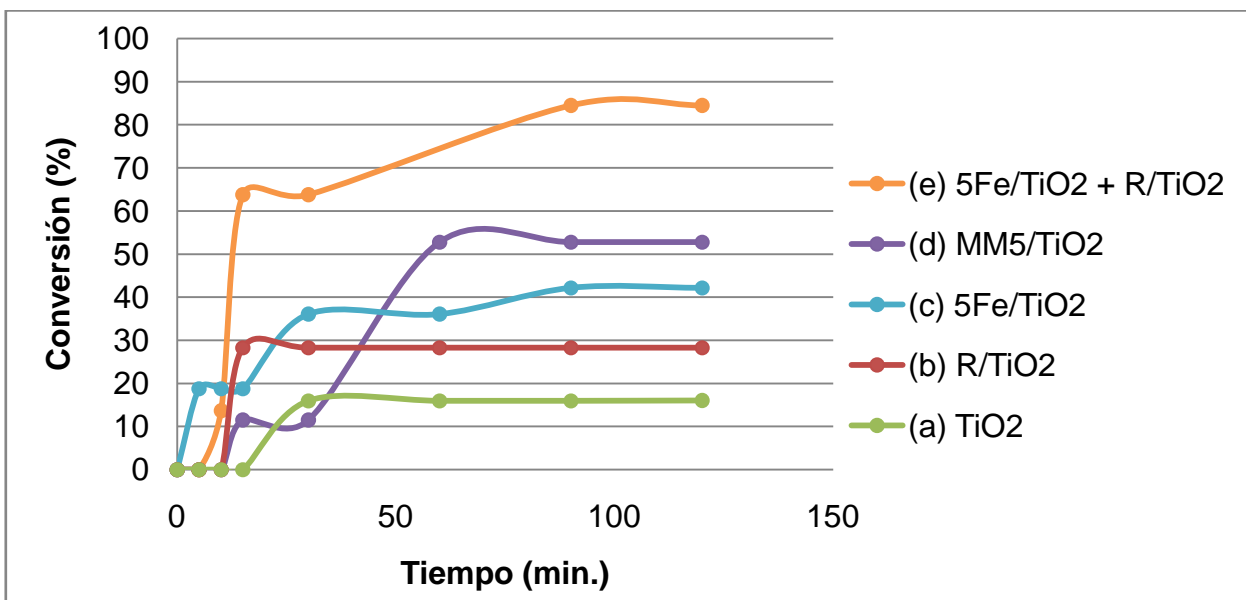


Figura 22. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 5% en hierro: (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 5% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.

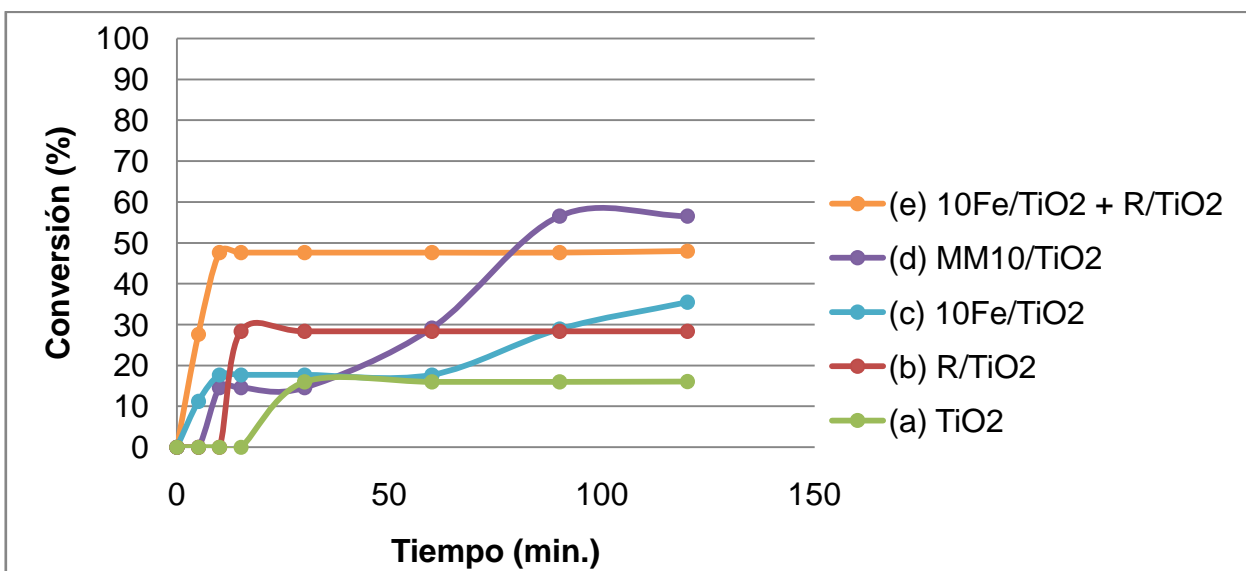


Figura 23. Conversión de fenol en función del tiempo empleando los sólidos dopados con 10% en hierro: (a) titania pura, (b) titania reducida, (c) titania dopada con 10% de Fe, (d) titania co-dopada preparada por mezcla mecánica y (e) titania co-dopada sin mezclar.

En las figuras 21, 22 y 23 se observa el comportamiento de la conversión a través del tiempo, usando distintos catalizadores y mezclas de éstos en un simulador solar. En algunos casos el aumento de la conversión es gradual y en otros es constante a partir de cierto tiempo de reacción. Cuando esto último sucede, se puede inferir que la conversión obtenida a ese tiempo es la máxima que se puede lograr usando ese catalizador.

Tal como se esperaba, la degradación de fenol a través del tiempo usando el sólido reducido fue, en casi todos los puntos, mayor que donde se empleó el sólido puro. Esto sucedió debido a que el TiO_2 es activo bajo luz ultravioleta debido a que su energía en el salto de banda es de 3,2 eV [77] y la lámpara empleada en el simulador solar es una lámpara halógena, cuyo espectro de emisión presenta mayor contribución de luz visible. La titania reducida logra absorber una mayor cantidad de luz visible que la titania pura debido a los cambios estructurales, lo cual hace más favorable la degradación del fenol. Estos cambios están asociados a la formación de vacancia aniónicas y/o catiónicas.

La presencia de defectos en la superficie del titanio (especies Ti^{+3}) mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 de dos maneras: i) extiende la respuesta fotónica del TiO_2 desde el UV hacia el visible y ii) proporciona sitios más reactivos para muchos adsorbatos, lo que disminuye la recombinación del par redox [78]. Cuando el fotocatalizador es irradiado y se forma el par redox, los defectos superficiales ó los scavengers pueden capturar ya sea los electrones ó los huecos fotogenerados para así prevenir su recombinación. En presencia de O_2 , el Ti^{+3} reacciona rápidamente para formar radicales como el $^*\text{O}_2$, $^*\text{HO}_2$ y $^*\text{OH}$.

Por su parte, es bien sabido que la penetración del catión Fe^{+3} en la red cristalina del TiO_2 sugerida por el estudio de DRX podría generar defectos en la red permitiendo también introducir estados energéticos intermedios en el bandgap debido al solapamiento de los orbitales d del hierro y el titanio disminuyendo la energía de bandgap del material [79]. En nuestro caso, se puede observar que el sólido con 5% en

hierro arrojó una mayor conversión, esto puede ser justificado si se considera que por debajo de estos valores aún no se ha formado una monocapa del dopante que garantice su óptima dispersión en el soporte y por encima de este valor las especies de hierro podrían comenzar a agregarse para formar cristales de óxido que limiten la transferencia de cargas.

Luego, en la figura 24 se representa el porcentaje de degradación final del fenol con los distintos materiales co-dopados. Es de hacer notar que en la gráfica se comparan los sólidos co-dopados con: a) TiO_2 puro, b) titanio reducido, c) Fe/TiO_2 , d) porcentaje de degradación teórico y e) sólidos co-dopados sin mezcla previa.

El porcentaje de degradación teórico se calculó tomando en consideración que la proporción másica de cada catalizador mono-dopado es del 50%, según se describió en la metodología experimental, con esto se puede calcular la conversión esperada al combinar ambos sólidos y se obtiene por la siguiente expresión:

$$\text{Teórico} = \frac{1}{2}\text{Conversión Fe/TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{Conversión R/TiO}_2$$

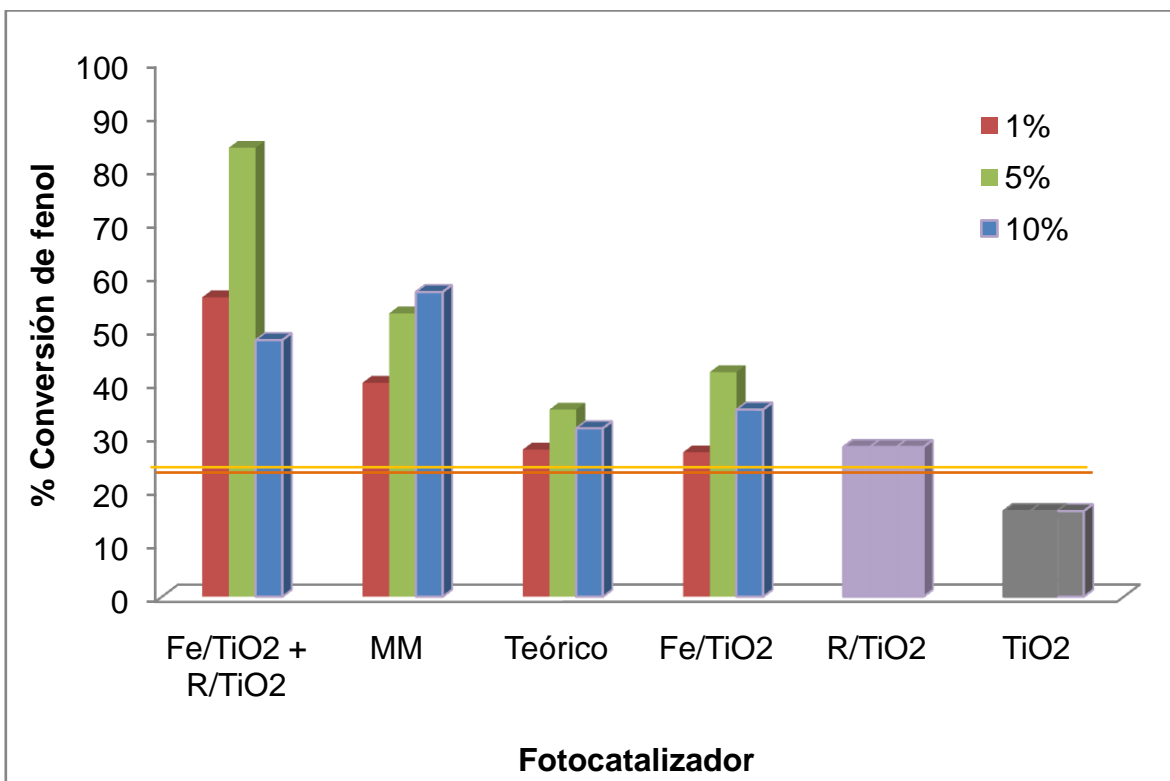


Figura 24. Gráfica comparativa de la degradación de fenol obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar. La línea amarilla representa la fotólisis de fenol bajo las condiciones experimentales.

Se observa que la degradación empleando el TiO₂ puro se encuentra por debajo de la fotólisis (22%, bajo las condiciones experimentales), esto es de esperarse debido a que como se mencionó anteriormente, el TiO₂ no es activo bajo luz visible. Justamente, al contrastar este resultado con los obtenidos por los sólidos co-dopados, se puede observar cómo los métodos de modificación empleados (reducción y dopaje) mejoran notablemente la actividad del TiO₂ en el visible, aumentando así la degradación de fenol entre un 20 y un 40% en comparación con el TiO₂ puro. El sistema con mayor conversión, logrando un 84% de degradación de fenol, fue aquel en el que se combinaron directamente en el reactor el sólido 5%Fe/TiO₂ con el sólido reducido (es decir, sin mezcla mecánica previa). Al comparar las conversiones de fenol empleando

los sólidos co-modificados con los valores teóricos se puede observar claramente un efecto sinérgico producido al combinar varios materiales.

6.2.2. Reactor Solar

Debido a que el catalizador óptimo, según las pruebas fotocatalíticas en el simulador, fue la mezcla $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$, éste fue el catalizador que se empleó en las pruebas realizadas en el reactor solar. Tal como se observa en las figuras 25 y 26, la mezcla escogida como catalizador logró más rápidamente la degradación casi total del fenol en el reactor solar al compararlo con el TiO_2 puro. En el caso del colorante, el catalizador co-dopado también fue más eficiente que la titania pura, sin embargo su porcentaje de degradación resultó inferior al del fenol.

Todo lo anteriormente expuesto es evidencia de la mejora en la actividad del TiO_2 bajo luz visible cuando se emplean ambos materiales combinados ($\text{R}/\text{TiO}_2 + 5\text{Fe}/\text{TiO}_2$), indicando el gran potencial que tienen para ser aplicados en aguas residuales industriales contaminadas con compuestos como el fenol y colorantes orgánicos como el naranja de metilo.

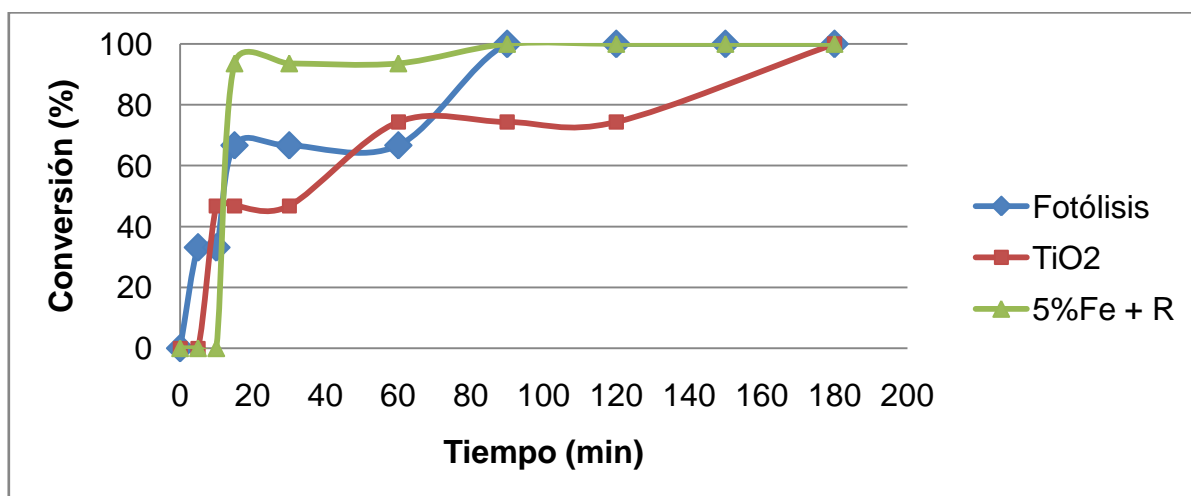


Figura 25. Gráfica comparativa de la degradación de fenol obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el reactor solar.

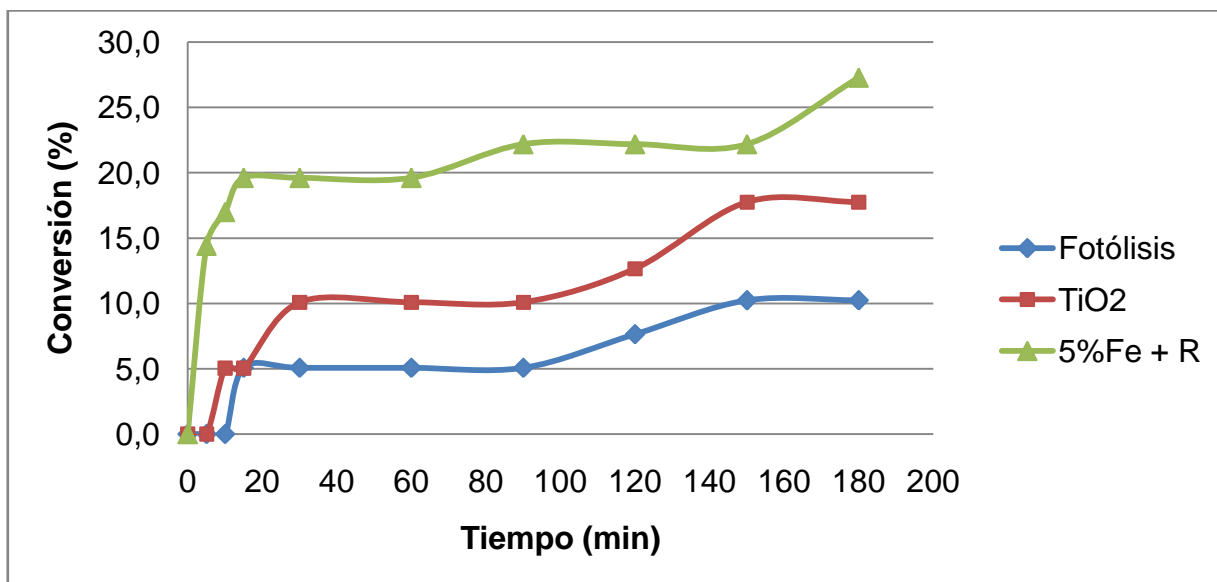


Figura 26. Gráfica comparativa de la degradación de naranja de metilo obtenida al emplear cada sólido en las pruebas fotocatalíticas en el reactor solar.

En las figuras 25 y 26, también se logra observar que la degradación de fenol es mucho mejor que la de naranja de metilo usando un reactor solar bajo las condiciones estudiadas. Esto pudiera deberse a que el fenol presenta menor cantidad de intermediarios antes de mineralizarse y su adsorción al fotocatalizador se encuentra menos impedida que la del naranja de metilo.

Una investigación previa arrojó resultados parecidos. Murcia y col. estudiaron en 2013 la actividad fotocatalítica del fenol y el naranja de metilo (NM). Las condiciones de reacción utilizadas por ellos fueron muy parecidas a las empleadas en este trabajo con el simulador solar, debido a que sus reacciones se llevaron a cabo durante 120 min. en un reactor discontinuo tipo Bach, usando una lámpara de 300 W y un flujo continuo de oxígeno, para degradar 250 mL de solución acuosa con 50ppm de fenol ó NM y una concentración de 1g/L de catalizador. Sin embargo, en este caso los catalizadores eran titanía pura y titanía dopada con Pt (IV). Los resultados indicaron que, independientemente del contaminante, la degradación con titanía pura o dopada es

mayor para el fenol que para el naranja de metilo; así como la conversión es significativamente más alta al emplear titania dopada que titania pura. Murcia y col. demostraron también que la adsorción del naranja de metilo en el TiO_2 se da principalmente a través de la interacción entre el grupo azo de la molécula y las especies Ti^{4+} en la superficie de la titania. Por su lado, el fenol interacciona principalmente con la titania a través de la formación de especies fenolato adsorbidas en la superficie del TiO_2 . Cuando se emplea naranja de metilo, la degradación es mucho más eficiente cuando se usa la titania dopada que cuando se usa la titania pura. El grupo azo actúa como base fuerte, la cual podría interactuar fácilmente con los centros ácidos tipo Brønsted en la superficie del TiO_2 y el Pt/TiO_2 . Sin embargo, la interacción del naranja de metilo con la superficie del catalizador Pt/TiO_2 a través del grupo azo pudiera ser más favorecida por el grupo amino, debido a la alta densidad electrónica que aporta el doble enlace ($\text{N}=\text{N}$) en el compuesto antes mencionado [80].

Sobczynski y col. propusieron en 2004 el mecanismo de fotodegradación del fenol, estudiando cualitativamente los compuestos intermediarios de la reacción al emplear TiO_2 como catalizador. Hidroquinona, p-benzoquinona y catecol fueron detectados y determinados cualitativamente como intermediarios mayoritarios de la reacción. Debido a que la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos sobre titania iluminada se produce gracias a que los radicales hidroxilo atacan al sustrato, los dihidroxibencenos son los primeros productos generados en el proceso (ver figura 27) [81].

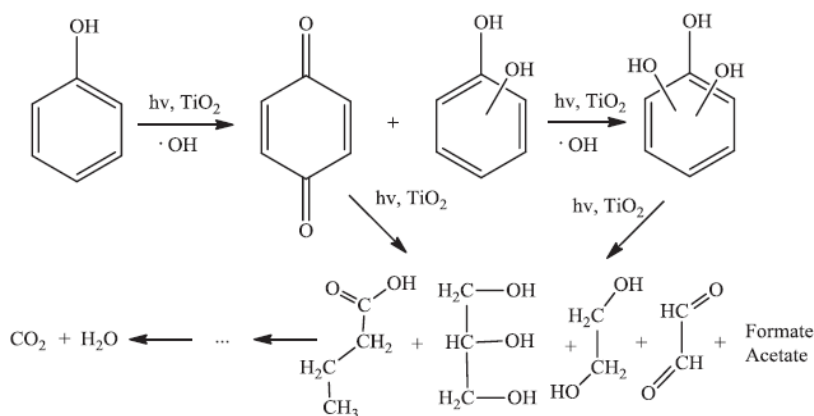


Figura 27. Mecanismo propuesto para la degradación del fenol adsorbido en titania bajo luz visible [81].

Posteriormente, Tong y col. propusieron en 2008 el mecanismo de fotodegradación del naranja de metilo, estudiando cualitativamente los compuestos intermediarios de la reacción al emplear TiO_2 dopado con Fe (III) como catalizador, bajo luz UV y luz visible. Un posible mecanismo de ésta degradación es mostrado en la figura 27. Determinaron que, bajo luz visible, el dopaje con Fe^{3+} introduce un nuevo nivel energético ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$) sobre la banda de valencia, dando como resultado la absorción de luz en la región del espectro visible, mejorando así la actividad fotocatalítica del TiO_2 [82].

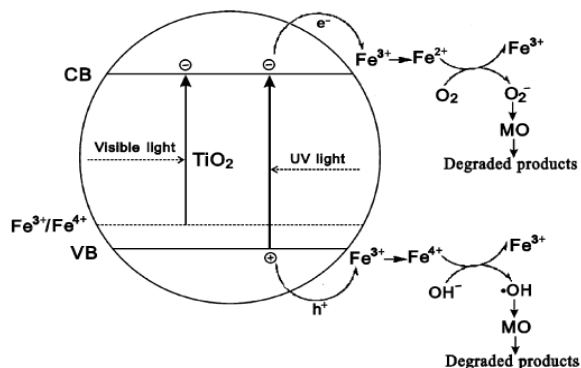


Figura 28. Mecanismo propuesto para la degradación del naranja de metilo (NM) adsorbido en titania dopada con hierro (III) bajo luz UV y visible [82]

Además, Wenjuan y col. estudiaron en 2012 las especies activas involucradas en el proceso de fotodegradación del naranja de metilo bajo luz UV, usando como catalizador TiO_2 previamente tratado con NaOH. Encontraron que ésta oxidación se lleva a cabo principalmente gracias a la participación de los huecos y los radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$ que se encuentran en la superficie de la titania, generándose diversos productos de degradación, tales como los que se encuentran en la figura 29 [83].

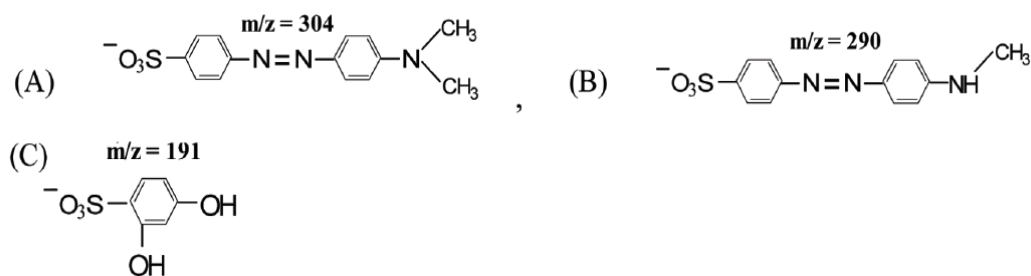


Figura 29. Naranja de metilo y dos de los productos de su degradación – (A), (B) y (C) respectivamente – al emplear titania pura como catalizador bajo luz UV [83].

Finalmente, resulta interesante comparar los resultados obtenidos en esta investigación con trabajos previos del grupo de trabajo, como es el caso del realizado por González G. en 2015, quién preparó sistemas similares pero combinó los sólidos por dopajes sucesivos [72].

Los resultados mostrados en la figura 30 permiten evidenciar que la conversión de fenol es mucho mayor cuando se preparan los sólidos por mezcla mecánica que cuando se dopa con hierro el sólido reducido, tal como lo hizo González, independientemente de que la cantidad de hierro utilizada sea 1, 5 ó 10% en peso de la sal.

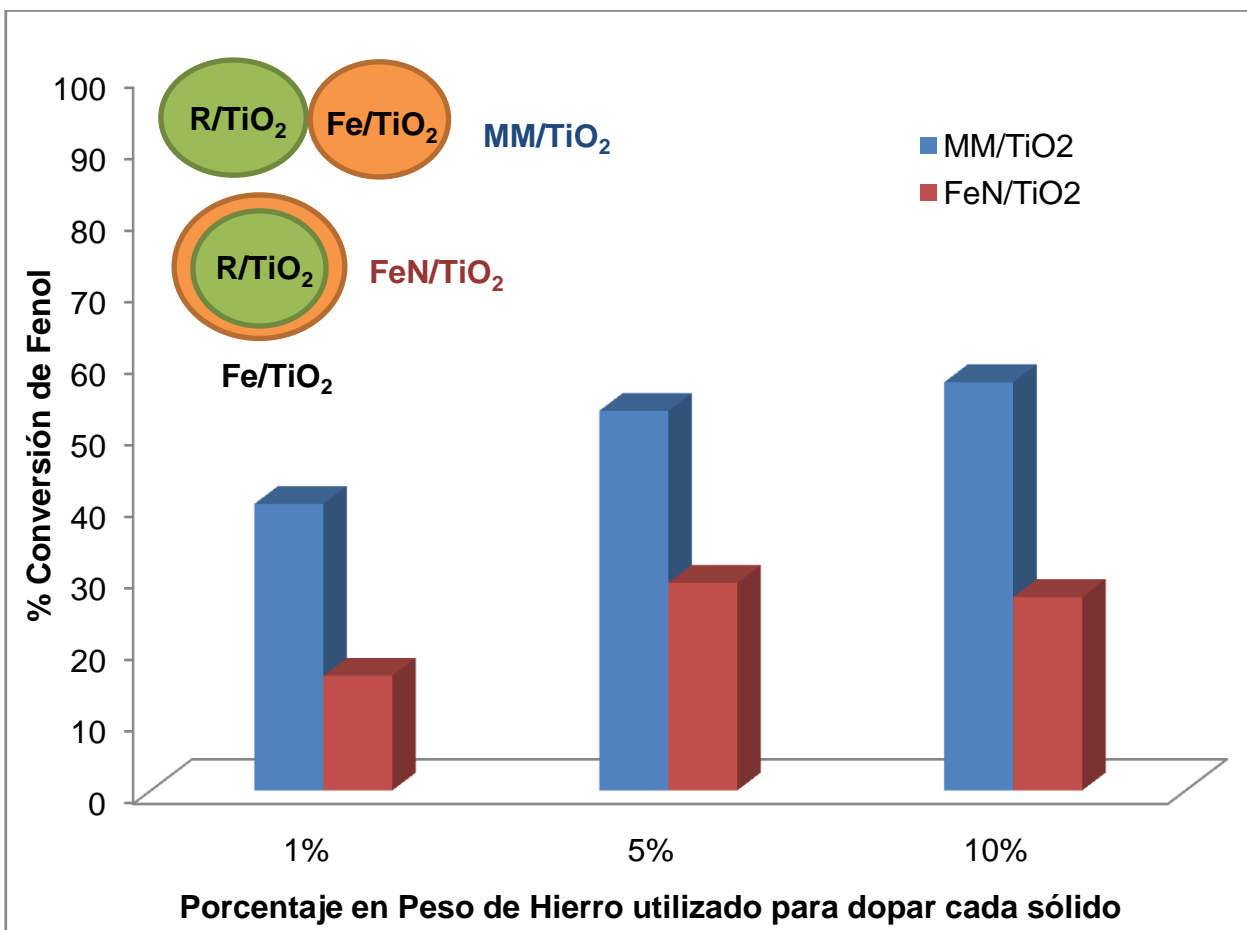


Figura 29. Gráfica comparativa del método de preparación de catalizador utilizado sobre la degradación de fenol en el simulador solar.

Este efecto sinérgico pudiera deberse a una posible transferencia de cargas entre el material reducido y el material dopado con hierro, que se presenta cuando los sólidos están en contacto a través de los bordes de grano formados entre ellos cuando se realiza una mezcla mecánica, tal y como se representó en la figura 10.

7. CONCLUSIONES

- ❖ Los patrones de difracción de rayos X, revelan una distorsión de la red cristalina al reducir y dopar con hierro el TiO_2 , evidenciada en el corrimiento de algunas señales a menores valores de 2θ .
- ❖ El espectro de Mössbauer de la muestra con mayor contenido de hierro indica la presencia de hierro en una única posición cristalográfica, característica de la pseudo-brookita.
- ❖ Los métodos de modificación empleados (reducción y dopaje) mejoran la actividad del TiO_2 en el visible en comparación con el TiO_2 puro, aumentando entre un 20% y un 40% la degradación del fenol bajo las condiciones de reacción empleadas.
- ❖ El sistema con mayor conversión (logrando un 84% de degradación de fenol) fue aquel en el que se combinaron el sólido 5%Fe/ TiO_2 con el sólido reducido sin una mezcla mecánica previa.
- ❖ Hay un efecto sinérgico entre el sólido reducido y el dopado con hierro (ya sea al 1, 5 ó 10%), cuando estos sólidos se combinan por separado o por mezcla mecánica, en una solución de fenol usando un simulador solar.
- ❖ La mineralización del fenol es mucho mayor cuando se preparan los sólidos por mezcla mecánica que cuando se dopa con hierro el sólido reducido, independientemente de que la cantidad de hierro utilizada sea 1, 5 ó 10% en

peso de la sal. Sugiriendo un mecanismo de transferencia de carga que favorece la actividad cuando los sólidos son preparados por mezcla mecánica.

- ❖ Estos sistemas resultan eficientes en la oxidación de naranja de metilo, fenol cuando se emplea luz solar, lo que evidencia el gran potencial que posee esta técnica para la descontaminación de aguas residuales que contengan estas moléculas, tal es el caso de las aguas de producción petrolera.
- ❖ La degradación de fenol es mucho mejor que la de naranja de metilo usando un reactor solar bajo las condiciones estudiadas, debido a que el fenol presenta menor cantidad de intermediarios antes de mineralizarse y su adsorción al fotocatalizador se encuentra menos impedida que la del naranja de metilo.

8. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones, se recomienda:

- ❖ Realizar el seguimiento de la degradación del fenol en las pruebas fotocatalíticas empleando directamente un HPLC. Este proceso acarreará menos errores que los que se obtienen al ejecutar un método fotolorimétrico para obtener el DQO en cada muestra usando un espectrofotómetro UV-Vis.
- ❖ Diseñar un reactor solar más eficiente con la finalidad de aprovechar al máximo el catalizador y la luz visible para degradar moléculas orgánicas.
- ❖ Evaluar la degradación del naranja de metilo empleando los distintos catalizadores preparados, con la finalidad de comprobar que la mezcla de sólidos óptima para el fenol también lo es para el naranja de metilo y otros compuestos orgánicos similares.

9. REFERENCIAS

- [1] Fuentes, K. Degradación Fotocatalítica del 4-cloro-2-metilfenol Empleando Titania Dopada con Óxido de Tungsteno. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciada en Química] Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2006. Pág. 2, 8-16, 18, 19.
- [2] Acuña D., S. Y. Biodegradación de Fenol Empleando Microorganismos Inmovilizados. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Magíster en Ingeniería Sanitaria, Opción Calidad del Agua]. Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería; 2005. Pág 4-17.
- [3] Página web consultada en agosto 2014:
<http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/05/13/91674>
- [4] Gómez, L.; Urkiaga, A.; Gutiérrez, M.; De Las Fuentes, L. Fotooxidación de Vertidos Químicos: Revisión y Experiencias de Procesos de Oxidación Avanzada. Gaiker, Centro Tecnológico. Pág 211-216.
- [5] Fuentes, K.; Betancourt, P.; Brito, J. Sólidos co-modificados de TiO₂ empleados en la degradación de fenoles en un simulador solar. *Catálisis 1* (2012) 89-101.
- [6] Thompson, T.; Yates, J. *Topics in Catalysis* Vol. 35 (2005) 197-210.
- [7] Miyaokaa, H.; Mizutani, G.; Sano, H.; Omote, H.; Nakatsuji, K.; Komori, F. *Solid State Communications* 123 (2002) 399–404.
- [8] Xia, H.; Zhuang, H.; Xiao, D.; Zhang, T. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 1–2 (2008) 328–332.
- [9] Ma X., Wu Y., Lu Y., Xu J., Wang Y., Zhu Y. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 34 (2011) 16963–16969.

[10] Manahan, S. E. Environmental Chemistry. 7ma edición Estados Unidos de América: CRC Press LLC; 2000. Cap. 3.1, 3.2, 12.6, 20.7 y 23.4.

[11] Valverde V., T.; Meave C., J. A.; Carabias L., J.; Cano-Santana, Z. Ecología y Medio Ambiente. 1ra edición. México: Editorial Pearson Education; 2005. Pág 149.

[12] Página web consultada en agosto 2014 (Ver pág 1 y 2):
<https://www.imta.gob.mx/cotennser/images/docs/NOM/NMX-AA-050-SCFI-2001.pdf>

[13] Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o Efluentes Líquidos. Decreto N°883, Gaceta Oficial N° 5.021 (18/12/1995) Venezuela.

[14] Geissman, T. A. Principios de Química Orgánica. 2da edición. España: Editorial Reverté; 1974. Pág 733, 734, 741 y 752.

[15] Página web consultada en agosto 2014 (Ver pág 3 y 4):
<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926463>

[16] Kress-Rogers, E. Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the Environment. Estados Unidos de América: CRC Press Inc.; 1997. Pág 300

[17] Página web consultada en agosto 2014:
<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/108952.html>

[18] Sikkema, J; De Bont, J. A. M. y Poolman, B. Mechanims of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiological Reviews*, 59 (2), 201-222, 1995.

[19] Página web consultada en agosto 2014:
<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/phenol.html#ref1>

[20] Keith, C.L., Intermediates in the anaerobic metabolism of benzoic acid. *Diss. Abs.* 33 (7). 1973

- [21] Chimielovsky, J. y W. Kuszniak. Methane fermentation of some phenolic wastewater. *Zesz. Nauk. Politech. Alaska. Inz.* 9. 1966
- [22] Mejía S., G. M. Digestión Anaerobia. México: Universidad Autónoma de Yucatán; 1966. Pág 20.
- [23] Manual para la Formación en Medio Ambiente. 1ra edición. España: Editorial Lex Nova, S. A.; 2008. Pág. 229.
- [24] Taiz, L; Zeiger, E. Fisiología Vegetal. Vol. 1. Universitat Jaime I.; 2006. Pág 549.
- [25] Mellado P., F. Enciclopedia moderna: Diccionario Universal de literatura, ciencias, artes, agricultura, industria y comercio. Tomo 26. Establecimiento Tipográfico de Mellado; 1853. Pág. 113.
- [26] Jiménez, B. E. La Contaminación Ambiental en México. México: Editorial Limusa; 2005. Pág 228 y 229.
- [27] Cance, K. E. y H. G., Burke. Contaminated Condensate Stripping and Industry Survey. *Pulp and Paper Canada* 81, 11 (1980) 78-81.
- [28] Freeman, H. M. Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal. Nueva York: Mc Graw-Hill; 1988.
- [29] Gil, L. H. Degradación biológica del fenol por lodos activados: respuesta del sistema al incremento de carga. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. *DYNA*. N° 125, 36-40, Julio 1998.
- [30] Manahan, S. Introducción a la Química Ambiental. España: Ediciones Reverté. 2007. Pág 228 y 229.
- [31] Hoyos B. Recuperación de fenol de aguas residuales industriales por tratamiento con NaCl. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. *DYNA*. N° 139, 25-34, Julio 2003.

- [32] Sánchez G., A. Conceptos Básicos de Gestión Ambiental y Desarrollo Sustentable. 1ra edición. México: S y G editores; 2011. Pág 195.
- [33] Guimarães, J. R.; Ibáñez, J.; Litter, M. I.; Pizarro, R. Desinfección de Agua. Pág. 308. Disponible en la siguiente página web, consultada en septiembre 2014: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/22cap15.pdf>
- [34] Chamberlin, N. S. y A. E. Griffin. Chemical Oxidation of Phenolic Wastes with Chlorine". *Sewage and Industrial Wastes*. 24 (1952) pp. 750.
- [35] García S., I. Aplicación de Tratamientos Basados En Ozono en la Regeneración de Aguas Residuales. Estudio de la Degradación de Sustancias Peligrosas. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Químico]. Universidad de Zaragoza. Centro Politécnico Superior. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente; 2010. Pág. 5 y 19.
- [36] Ibarra C., G. A. Guía de Prevención y Mitigación de Accidentes Químicos en una Planta de Tratamiento de Agua Potable. [Memoria para optar al título de Ingeniero Civil]. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Civil; 2008. Pág 41 y 47.
- [37] J. M. Marín, J. Montoya, E. Monsalve, C. F. Granda, L. A. Ríos, G. Restrepo. Degradacion De Naranja De Metilo En Un Nuevo Fotorreactor Solar De Placa Plana Con Superficie Corrugada. *Scientia et Technica* Año XIII, No 34, Mayo de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701. Pág 435.
- [38] Gorzynski S., J. Organic Chemistry, 3ra edición. Estados Unidos de América: Mc Graw Hill; 2011. Pág 987.
- [39] Pey C., J. Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) para Tratamiento y Reutilización de Efluentes Textiles. [Trabajo Especial de Grado para optar

al título de Ingeniero]. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelería. Pág 45, 58-61.

[40] Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Pág. 3 y 4. Disponible en la siguiente página web, consultada en septiembre 2014: <http://horus.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>

[41] Glaze W.H.; Kang J.W.; Chapin D.H. *Ozone Sci.&Technol* 9 (1987) 335-352.

[42] Domènech, X.; Peral, J. Química Ambiental de Sistemas Terrestres. España: Editorial Reverté; 2006. Pág. 21.

[43] García A., M. I.; García R., O. E.; Borges C., M. E.; Redondas M., A.; Rodríguez F., J. J.; García C., R. D. Análisis de la radiación solar ultravioleta en Tenerife como posible herramienta para el uso de Tratamientos Fotocatalíticos de Oxidación Avanzada en la Depuración de Aguas Residuales. NIPO: 281-12-017-7. Nota Técnica de la Agencia Estatal de Meteorología Nº 11. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de España. Pág 6, 7.

[44] Acosta G., L. Proceso FotoFenton de Oxidación Química para el Tratamiento de Aguas Industriales. [Proyecto Fin de Carrera]. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química; 2009 Cap. 2.

[45] García R., A. Aumento de Biodegradabilidad y la Eliminación de Plaguicidas en Efluentes Acuáticos Mediante Métodos de Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar). [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelería; 2008. Pág. 33, 35, 36, 40-49.

[46] Castells, X. Tecnologías Aplicables al Tratamiento de Residuos. España: Ediciones Díaz de Santos; 2012. Pág. 113 y 114.

[47] Diccionario Oxford de Química. España: Oxford University Press. Editorial Complutense; 1996. Pág 293 y 425.

[48] Heit, G. y Braun, A.M. VUV-Photolysis of aqueous systems: spatial differentiation between volumes of primary and secondary reactions. *Wat. Sci.Tech.* 35, 4 (1997) pp. 25-30.

[49] Astruc, D. Química Organometálica con Ejercicios Corregidos España: Editorial Reverté; 2003. Pág 349.

[50] Restrepo, I.; Dario S., L.; Galvis, A.; Rojas, J.; Sanabria, I. J. Avances en Investigación y Desarrollo en Agua y Saneamiento para el Cumplimiento de las Metas del Milenio. Colombia: Programa Editorial Universidad del Valle; 2007. Pág 376.

[51] Cho, M., Y. Lee, H. Chung, y J. Yoon. 2004. Inactivation of *Escherichia coli* by Photochemical Reactions of Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-Neutral pHs. *A. E. Microbiology* 70:1129-1134.

[52] Sirtori, C. Evaluación Analítica De Procesos De Transformación Biológica, Fotoquímica Y Fotocatalítica De Fármacos En Agua. [Memoria para optar al título de Dra. en Ciencias Químicas]. Universidad de Almería. Departamento de Hidrogeología y Química Analítica. Pág 35.

[53] Portela R., R. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Universidad Santiago de Compostela; 2008. Pág 19, 26, 28 y 29.

[54] A. Linsebigler, G. Lu, and J. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (1995), N°3.

- [55] H. Hoffman y G. Jander. Análisis Cuantitativo. México. Manuales U.T.H.E.A., N° 173; 1963, 82.
- [56] H. Yang, D. Zhang, I. Wang. Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites. *Mat. Letters*, 57 (2002), 674-678.
- [57] V. M. Sarria, S. Parra, Á. G. Rincón, R. A. Torres y C. Pulgarín. Nuevos Sistemas Electroquímicos Y Fotoquímicos Para El Tratamiento De Aguas Residuales Y De Bebida. *Revista Colombiana De Química*, Volumen 34, No. 2 De 2005, Pág. 163.
- [58] L. F. Garcés G., E. A. Mejía F., J. J. Santamaría A. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, Vol. 1. N° 1. Pág 86-91.
- [59] W. Choi, A. Termin and M. Hoffman. The role of metal dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 13669-13679.
- [60] S. Irmak., E. Kusvuran, y O. Erbatur. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. *Appl. Cat. B: Enviromental* 54 (2004) 85-91.
- [61] M. Hofmann, S. Martin, W. Choi and D. Bahnemann. Enviromental applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemicals Reviews*, 95 (1995), N°1.
- [62] T. Thompson, J. Yates Jr. TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. *Topics in Catalysis*. Vol. 35 (2005), 3–4

[63] Xia, H.; Zhuang, H.; Xiao, D.; Zhang, T. *Journal of Alloys and Compounds* 465, 1–2 (2008) 328–332.

[64] Ma X., Wu Y., Lu Y., Xu J., Wang Y., Zhu Y. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 34 (2011) 16963–16969.

[65] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8va edición México: International Thompson Editores, C. A.; 2005. Pág. 719

[66] Sands, D. E. *Introducción a la Cristalografía*. España: Editorial Reverté; 1993. Pág 1.

[67] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta edición. España: Mc Graw Hill; 2001. Pág 297.

[68] Cortes H., H. F.; Martínez Y., P.N.; Albeiro V., H. *Fundamentos de Cristalografía*. Colombia: Ediciones Elizcom; 2006. Pág 79.

[69] Página web consultada en agosto 2014:
http://www.espectrometria.com/espectrometra_mossbauer

[70] Fagundo, J. R.; Pérez F., D.; García, J. M.; Álvarez N., A.; Morell, I. *Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba*. Publicacions de la Universitat Jaime I; 1996 Pág. 343

[71] J. Blanco G., S. Malato R., C. A. Estrada G., E. R. Bandala, S. Gelover, T. Leal. *Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea: Estado Del Arte*. Pág 56. Disponible en línea a través de la página:
<https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/08cap03.pdf>

[72] González, G. *Caracterización Y Reactividad De Sólidos Co-Modificados De Óxido De Titanio Empleados En La Fotodegradación De Fenol*. [Trabajo Especial de Grado

para optar al título de Licenciado en Química] Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química; 2015. Pág 59 y 63.

[73] M. Qamar, B. Merzougui, D. Anjum, A.S. Hakeem, Z.H. Yamani, D. Bahnemann Synthesis And Photocatalytic Activity Of Mesoporous Nanocrystalline Fe-Doped Titanium Dioxide. *Catalysis Today*, Volume 230, July 2014, Pages 158–165.

[74] Wang, Chiou-Pirng. The Room Temperature Móssbauer Investigation Of The Pseudobrookite System. [Tesis de Grado en Master of Science]. Texas Tech University, EEUU. 1988

[75] Delekar, S.; Yadav, H.; Achary, S.; Meena, S.; Pawar, S. *Applied Surface Science* 263 (2012) 536–545

[76] Vejpravova, J.; Niznansky, D.; Vales, V.; Bittova, B.; Tyrpekl, V.; Danis, S.; Holy, V.; Doyle, S. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 6 (2012) 34-37.

[77] Street, A.; Sustich, R.; Duncan, J.; Savage, N. *Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality*. 2da edición. Estados Unidos de América: Elsevier; 2014. Pág 127.

[78] Xiong, L.; Li, J.; Yang, B.; Yu, Y. Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2012, Article ID 831524, 13 páginas, doi:10.1155/2012/831524.

[79] Fuentes, K. Degradación de fenoles en un reactor solar empleando nanopartículas de óxido de titanio dopado soportadas sobre sólidos fotónicos. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Doctora en Ciencias de la Ingeniería] Caracas: Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería; 2015. Pág. 69.

[80] Murcia, J. J.; Hidalgo, M. C.; Navío, J. A.; Araña, J.; Doña-Rodríguez, J.M. Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ vs platinum-supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 150– 151 (2014) 107– 115. Pág 108, 112 – 114.

- [81] Grabowska E.; Reszczynska, J.; Zaleska, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research* 46 (2012) 5453 – 5471. Doi: 10.1016/j.watres.2012.07.048. Pág. 5461 - 5463.
- [82] Tong, T.; Zhang, J.; Tian, B.; Chen, F.; He, D. Preparation Of Fe³⁺ Doped TiO₂ Catalysts By Controlled Hydrolysis Of Titanium Alkoxide And Study On Their Photocatalytic Activity For Methyl Orange Degradation. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 572–579. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.106. Pág 578 y 579.
- [83] Li, W.; Li, D.; Lin, Y. ; Wang, P. ; Chen, W.; Fu, X.; Shao, Y. Evidence for the Active Species Involved in the Photodegradation Process of Methyl Orange on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 3552–3560. Doi: 10.1021/jp209661d. Pág 3552 y 3555.

10. ANEXOS

10.1. Síntesis de los Catalizadores

10.1.1. Dopaje con Hierro

Para calcular la cantidad de sal de hierro a ser impregnada en la titania, según el porcentaje peso/peso deseado, se tomó en cuenta la pureza de la titania y la cantidad de titania a impregnar. Por ejemplo, si se deseaba impregnar 15 g de TiO_2 con sal de Fe al 5%, se pesaba 15,02 g de TiO_2 al 99,99% de pureza, para luego mezclarla con una solución acuosa que contenía 0,75 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ al 100% de pureza.

$$m_{\text{TiO}_2(\text{imp})} = \frac{m_{\text{TiO}_2(p)}}{\% \text{pureza}_{\text{TiO}_2}} \times 100 = \frac{15\text{g}}{99,99} \times 100 = 15,02$$

$$m_{\text{sal}(5\%)} = \frac{\% \text{sal}_{\text{deseado}} \times m_{\text{TiO}_2(p)}}{100} = \frac{5 \times 15\text{g}}{100} = 0,75$$

Tabla 10.1.A. Cantidad de TiO_2 y sal de Fe ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) utilizadas para preparar los sólidos impregnados con hierro.

$\% \text{sal}_{\text{deseado}}$	$(m_{\text{sal}} \pm 0,01)\text{g}$	$(m_{\text{TiO}_2(\text{imp})} \pm 0,01)\text{g}$
1%	0,15	15,02
5% (I)	0,75	15,02
10%	1,50	15,02
5% (II)	0,65	13,01

Se preparó una segunda porción de titania impregnada con Fe al 5% para poder realizar las pruebas fotocatalíticas en el reactor solar. Así, el sólido utilizado para dichas reacciones fue una mezcla entre los sólidos (I) y (II).

Tabla 10.1.B. Datos recopilados durante la calcinación de los sólidos impregnados con hierro.

Sólido	(T _{inicial} ± 1) °C	(T _{final} ± 1) °C	t _{calcinación} (h)
1%Fe/TiO ₂	500	499	13,6
5%Fe/TiO ₂ (I)	500	499	13,6
10%Fe/TiO ₂	500	499	13,6
5%Fe/TiO ₂ (II)	497	497	14,3

10.1.2. Reducción

Se necesitaba unos 24g de titania reducida para realizar las pruebas fotocatalíticas y la caracterización de los catalizadores. Por ello, tuvo que realizarse la reducción de 12 porciones de aproximadamente 2g de TiO₂ cada una, distribuidas en los minireactores, para luego ser mezcladas homogéneamente sin triturar.

Se monitoreó la temperatura del horno y el flujo de hidrógeno a la salida del sistema una o más veces durante la reducción. Para medir dicho flujo, se hacía pasar el gas de salida del horno por una solución jabonosa que se encontraba en la parte inferior de una bureta. Se midió así el tiempo (t_x) en que el menisco de una burbuja recorría (10 ± 1) mL dentro de la bureta. Para calcular el flujo en un determinado tiempo de reacción, se hizo un promedio (t_{prom}) de las distintas mediciones de t_x.

Por ejemplo, para la porción 1, justo antes de comenzar la reducción se midió 3 veces el tiempo en que la burbuja recorrió 10 mL dentro de la bureta. Así, t₁ = (9,0±0,1) s; t₂ = (9,0±0,1) s y t₃ = (9,1±0,1) s. Entonces, t_{prom} = 9,03 con una desviación estándar de 0,06. Para ese tiempo de reacción, Q = (71±7) mL/min.

$$Q = \frac{V [mL]}{t_{prom} [min]} = \frac{10 mL}{t_{prom} [s]} \times \frac{60s}{1min} = \frac{10 mL}{9,03 s} \times \frac{60 s}{1 min} = 71 mL/min$$

$$\Delta Q = Q \sqrt{\left(\frac{\Delta t_{prom}}{t_{prom}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} = 71 \frac{mL}{min} \sqrt{\left(\frac{0,06}{9,03}\right)^2 + \left(\frac{1}{10}\right)^2} = 7 \text{ mL/min}$$

A continuación se muestra una serie de tablas con las observaciones realizadas cuando se preparó cada porción del sólido reducido.

Tabla 10.1.C. Nomenclatura utilizada en las tablas del capítulo 10.1.2.

Símbolo	Significado
$t_{\text{reacción}}$	Tiempo de reacción
T_{horno}	Temperatura del horno en el tiempo t
t_x	Tiempo que tardó la burbuja en recorrer 10 mL
x	Vez en que se midió el tiempo t_x
t_{prom}	Promedio de los t_x
Δt_{prom}	Desviación estándar de los t_x
Q	Flujo de Hidrógeno a la salida del sistema
ΔQ	Error de Q
-	No se midió o calculó
Promedio	Promedio de los valores.
$\Delta Prom$	Desviación estándar de los valores promediados
p	Presión de salida del Hidrógeno hacia el horno
Δp	Error de medición de la presión

Tabla 10.1.D. Observaciones de la preparación de la porción 1 del sólido reducido.

$(t_{\text{reacción}} \pm 1)$ min	$(T_{\text{horno}} \pm 50)$ °C	$(t_x \pm 0,1)$ s			t_{prom} (s)	Δt_{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t_1	t_2	t_3				
0	300	9,0	9,0	9,1	9,03	0,06	66	7

Tabla 10.1.E. Observaciones de la preparación de la porción 2 del sólido reducido.

$(t_{\text{reacción}} \pm 1)$ min	$(T_{\text{horno}} \pm 50)$ °C	$(t_x \pm 0,1)$ s			t_{prom} (s)	Δt_{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t_1	t_2	t_3				
0	300	8,4	8,4	8,5	8,43	0,06	71	7

Tabla 10.1.I. Observaciones de la preparación de la porción 6 del sólido reducido.

(t _{reacción} ± 1) min	(T _{horno} ± 50) °C	(t _x ± 0,1) s			t _{prom} (s)	Δt _{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t ₁	t ₂	t ₃				
0	350	8,8	8,4	8,6	8,6	0,2	70	7
80	400*	7,8	7,7	-	7,75	0,07	77	8
120	350	8,1	8,1	-	8,1	0,0	74	7
Promedio	367	-	-	-	-	-	74	-
ΔProm	29	-	-	-	-	-	4	-

* Se procedió a bajar la temperatura.

Tabla 10.1.J. Observaciones de la preparación de la porción 7 del sólido reducido.

(t _{reacción} ± 1) min	(T _{horno} ± 50) °C	(t _x ± 0,1) s				t _{prom} (s)	Δt _{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t ₁	t ₂	t ₃	t ₄				
0	300	8,7	8,3	8,4	8,5	8,5	0,2	71	7
40	350	8,9	-	-	-	8,9	0,1	67	7
120	350	8,6	-	-	-	8,6	0,1	70	7
Promedio	333	-	-	-	-	-	-	69	-
ΔProm	29	-	-	-	-	-	-	2	-

Tabla 10.1.K. Observaciones de la preparación de la porción 8 del sólido reducido.

(t _{reacción} ± 1) min	(T _{horno} ± 50) °C	(t _x ± 0,1) s			t _{prom} (s)	Δt _{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t ₁	t ₂	t ₃				
0	300	8,2	8,3	8,2	8,23	0,06	73	7
35	350	8,3	8,2	8,3	8,27	0,06	73	7
85	350	8,2	8,3	8,4	8,3	0,1	72	7
120	350	8,2	-	-	8,2	0,1	73	7
Promedio	338	-	-	-	-	-	73	0,4
ΔProm	25	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 10.1.L. Observaciones de la preparación de la porción 9 del sólido reducido.

$(t_{\text{reacción}} \pm 1)$ min	$(T_{\text{horno}} \pm 50)$ °C	$(t_x \pm 0,1)$ s			t_{prom} (s)	Δt_{pro} m (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t_1	t_2	t_3				
0	300	8,1	8,0	8,1	8,07	0,06	74	7
80	300	8,2	8,1	8,1	8,13	0,06	74	7
120	350	8,1	8,1	8,0	8,07	0,06	74	7
Promedio	317	-	-	-	-	-	74,2	-
Δ Prom	29	-	-	-	-	-	0,4	-

Tabla 10.1.M. Observaciones de la preparación de la porción 10 del sólido reducido.

$(t_{\text{reacción}} \pm 1)$ min	$(T_{\text{horno}} \pm 50)$ °C	$(t_x \pm 0,1)$ s			t_{prom} (s)	Δt_{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t_1	t_2	t_3				
0	300	8,1	8,0	8,0	8,03	0,06	75	7
75	300	8,3	8,1	8,2	8,2	0,1	73	7
120	300	8,3	8,3	8,2	8,27	0,06	73	7
Promedio	300	-	-	-	-	-	73	-
Δ Prom	0	-	-	-	-	-	1	-

Tabla 10.1.N. Observaciones de la preparación de la porción 11 del sólido reducido.

$(t_{\text{reacción}} \pm 1)$ min	$(T_{\text{horno}} \pm 50)$ °C	$(t_x \pm 0,1)$ s			t_{prom} (s)	Δt_{pro} m (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t_1	t_2	t_3				
0	300	8,7	8,7	8,8	8,73	0,06	69	7
60	300	8,7	8,8	-	8,75	0,07	69	7
145	300	8,8	8,8	8,9	8,83	0,06	68	7
Promedio	300	-	-	-	-	-	68,4	-
Δ Prom	0	-	-	-	-	-	0,4	-

Tabla 10.1.O. Observaciones de la preparación de la porción 12 del sólido reducido.

(t _{reacción} ± 1) min	(T _{horno} ± 50) °C	(t _x ± 0,1) s			t _{prom} (s)	Δt _{prom} (s)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
		t ₁	t ₂	t ₃				
0	300	8,5	8,3	8,7	8,5	0,2	71	7
55	300	8,6	8,4	8,5	8,5	0,1	71	7
120	300	8,6	8,6	8,4	8,5	0,1	70	7
Promedio	300	-	-	-	-	-	70,5	-
ΔProm	0	-	-	-	-	-	0,2	-

Tabla 10.1.P. Observaciones generales y valores promedio recopilados durante la preparación de las 12 porciones de sólido reducido.

Porción	p (psi)	Δp (psi)	T _{prom} (°C)	ΔT _{prom} (°C)	Q (mL/min)	ΔQ (mL/min)
1	5,0	2,5	300	50	66	7
2	7,5	2,5	300	50	71	7
3	10,0	2,5	300	50	66,1	0,8
4	10,0	2,5	300	50	75	5
5	10,0	2,5	300	50	68	2
6	10,0	2,5	367	29	74	4
7	10,0	2,5	333	29	69	2
8	12,0	2,5	338	25	72,7	0,4
9	5,0	2,5	317	29	74,2	0,4
10	5,0	2,5	300	50	73	1
11	5,0	2,5	300	50	68,4	0,4
12	5,0	2,5	300	50	70,5	0,2
Promedio*	8	3	313	22	71	3

*El error de un promedio es la desviación estándar de los valores promediados. Por ejemplo, si se tiene 3 valores: Q₁=71, Q₂=71 y Q₃=70, el promedio será Q_{prom}=70,5 y su desviación estándar será ΔQ_{prom}=0,2.

$$Q_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^{i=12} Q_i}{n} = \frac{71 + 71 + 70}{3} = 70,5$$

$$\Delta Q_{prom} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=12} (Q_i - Q_{prom})^2} = 0,2$$

$$\Delta Q_{prom} = \sqrt{\frac{1}{3-1} \times ((71 - 70,5)^2 + (71 - 70,5)^2 + (70 - 70,5)^2)} = 0,2$$

10.1.3. Co-dopaje

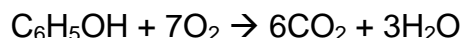
Para preparar los sólidos codopados, se pesó cantidades iguales del sólido dopado con hierro y el sólido reducido para luego mezclarlos en una cápsula de porcelana usando unas gotas de ácido acético. Por ejemplo, si se deseaba obtener unos 1,5g de sólido codopado al 1% (MM1/TiO₂), se mezclaba (0,75±0,01) g de R/TiO₂ con (0,75±0,01) g de 1Fe/TiO₂.

10.2. Pruebas Fotocatalíticas

10.2.1. Fenol

Debido a que el fenol en agua forma una solución incolora, se analizó cada alícuota por la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). El procedimiento empleado aparece como la norma D1252 del libro anual de estándares (1995) de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM). Se manejó el método colorimétrico, el cual consiste en medir la disminución de la absorbancia del dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). Las conversiones se evaluaron como la variación de la DQO en cada intervalo de tiempo, cuyo valor fue extrapolado de una curva de calibración preparada con soluciones de diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos y relacionando esta concentración al valor de DQO teórico.

El DQO de las curvas de calibración se calculó conociendo la relación molar entre el O₂ y el fenol durante la combustión del fenol, así como los pesos moleculares de los reactivos involucrados (PM_{Fenol} = 94,11 g/mol; PM_{O₂} = 32 g/mol). Entonces, para una solución de [Fenol] = 50 ppm, el DQO = [O₂] = 119 ppm.



$$DQO = [\text{O}_2] = \frac{7PM_{\text{O}_2}}{PM_{\text{Fenol}}} [\text{Fenol}] = \frac{7 \times 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{94,11 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 50\text{ppm} = 119\text{ppm}$$

Por otro lado, la absorbancia de cada muestra se calculó conociendo el promedio de la transmitancia de cada una de ellas a una longitud de onda de (490 ± 5) nm. Así, si una muestra tenía una $T_{\text{prom}} = 43 \%$, su absorbancia era $\text{Abs} = 0,37 \text{ UA}$

$$\text{Abs} = \log_{10} \left(\frac{T}{100} \right) = \log_{10} \left(\frac{43}{100} \right) = 0,37$$

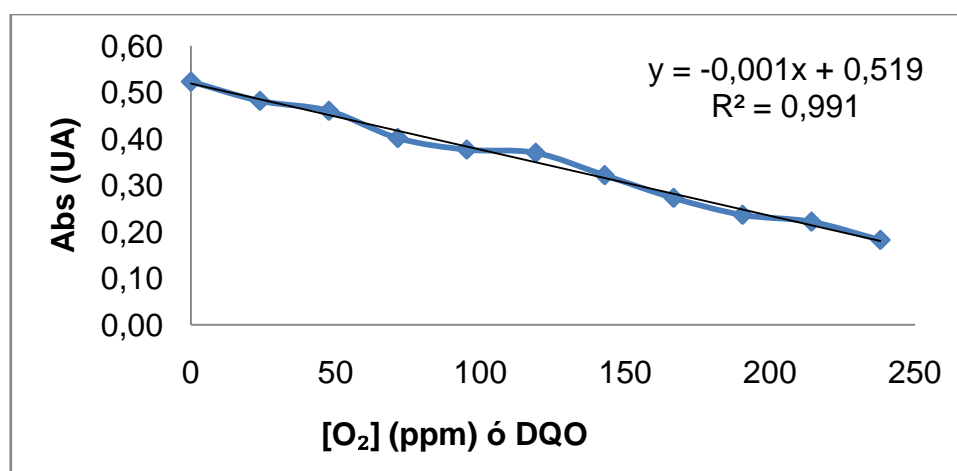
Se tuvo que preparar distintas soluciones sulfocrómicas para realizar todos los experimentos debido a que cada solución tenía sólo 100 mL. Cada vez que una nueva solución era preparada, se realizaba una nueva curva de calibración. A continuación los resultados obtenidos en cada uno de éstos análisis.

Tabla 10.2. Nomenclatura utilizada en las tablas del capítulo 10.2.

Símbolo	Significado	Unidades
[Fenol]	Concentración de fenol	ppm
[O₂] ó DQO	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	ppm
T_x	Transmitancia	%
x	Vez en que se midió la transmitancia T _x	
Abs	Absorbancia	UA
DQO inic	DQO inicial. Calculado usando las curvas de calibración.	ppm
DQO parc	DQO parcial. Diferencia entre los dos últimos DQO inic	ppm
DQO final	DQO parcial sin números menores a cero.	ppm
Conv.	Conversión final	%
t_{reacción}	Tiempo de reacción	min
[NM]	Concentración de Naranja de Metilo. Usado únicamente en las curvas de calibración.	ppm
[NM] inic	[NM] inicial. Calculado usando las curvas de calibración.	ppm
[NM] parc	[NM] parcial. Diferencia entre los dos últimos [NM] inic	ppm
[NM] final	[NM] parcial sin números menores a cero.	ppm

Tabla 10.2.A. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración A.

[Fenol] (ppm)	[O ₂] (ppm)	(T _x ± 1) %				Abs (UA)
		T ₁	T ₂	T ₃	T _{promedio}	
0	0	30	30	30	30	0,52
10	24	33	33	33	33	0,48
20	48	34	35	35	35	0,46
30	71	40	40	39	40	0,40
40	95	42	42	42	42	0,38
50	119	43	42	43	43	0,37
60	143	48	48	47	48	0,32
70	167	54	53	53	53	0,27
80	190	57	59	58	58	0,24
90	214	60	60	60	60	0,22
100	238	66	66	65	66	0,18

**Fig. A.** Curva de calibración A.**Tabla 10.2.B.** Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración B.

[Fenol] (ppm)	[O ₂] (ppm)	(T _x ± 1) %				Abs (UA)
		T ₁	T ₂	T ₃	T _{promedio}	
0	0	26	27	27	27	0,57
30	71	31	32	32	32	0,50
50	119	34	35	35	35	0,46
70	167	46	46	45	46	0,34
90	214	47	47	47	47	0,33

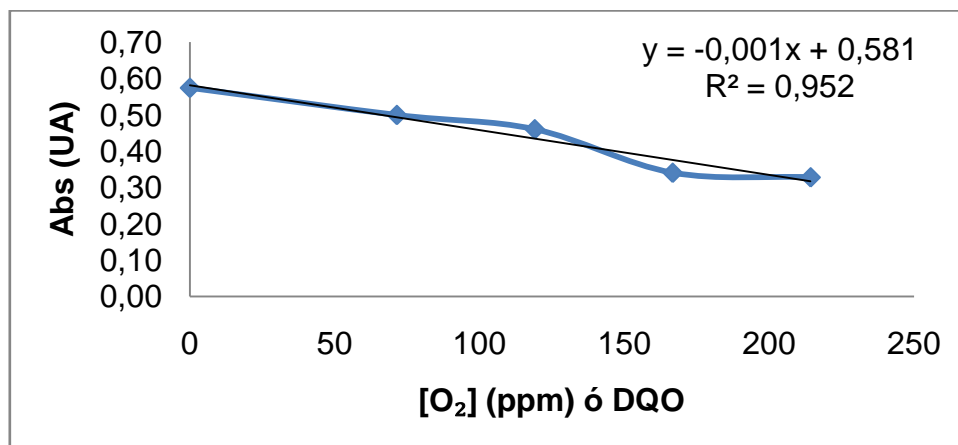


Fig. B. Curva de calibración B.

Tabla 10.2.C. Absorción de K₂Cr₂O₇ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración C.

[Fenol] (ppm)	[O ₂] (ppm)	(T _x ± 1) %				Abs (UA)
		T ₁	T ₂	T ₃	T _{promedio}	
0	0	27	26	26	26	0,58
30	71	32	31	31	31	0,50
50	119	40	39	39	39	0,41
80	190	53	51	52	52	0,28
100	238	61	60	61	61	0,22

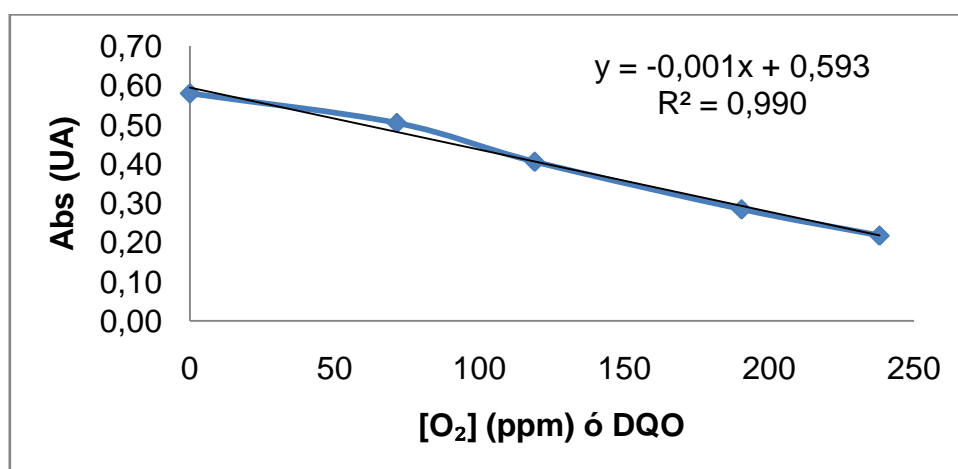
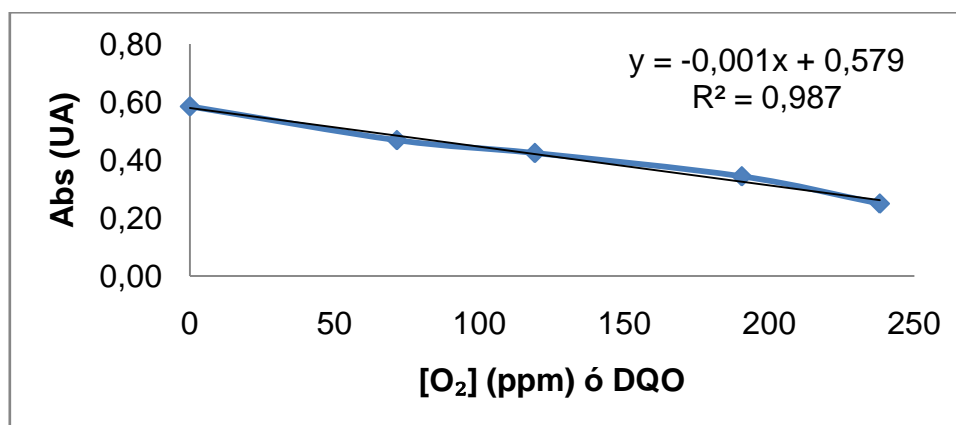


Fig. C. Curva de calibración C.

Tabla 10.2.D. Absorción de $K_2Cr_2O_7$ a $\lambda = (490 \pm 5)$ nm para la curva de calibración D.

[Fenol] (ppm)	[O ₂] (ppm)	(T _x ± 1) %				Abs (UA)
		T ₁	T ₂	T ₃	T _{promedio}	
0	0	26	26	26	26	0,59
30	71	34	34	34	34	0,47
50	119	38	38	37	38	0,42
80	190	45	46	45	45	0,34
100	238	57	56	56	56	0,25

**Fig. D.** Curva de calibración D.**Tabla 10.2.E.** Valores obtenidos a partir de la regresión de mínimos cuadrados ($y = ax + b$) de las curvas de calibración.

Curva	Pendiente (a)	Punto de corte (b)
A	-0,0014	0,5191
B	-0,0012	0,5816
C	-0,0016	0,5939
D	-0,0013	0,5796

Tabla 10.2.F. Curvas de calibración usadas para conocer el DQO de las muestras que tenían fenol como contaminante.

Reactor	Catalizador	Curva
Simulador Solar	Fotólisis	C
	TiO ₂ puro	C
	R/ TiO ₂	C
	1Fe/ TiO ₂	C
	5Fe/ TiO ₂	C
	10Fe/ TiO ₂	B
	MM1/ TiO ₂	B
	MM5/ TiO ₂	B
	MM10/ TiO ₂	B
	1Fe/ TiO ₂ + R/ TiO ₂	A
	5Fe/ TiO ₂ + R/ TiO ₂	A
	10Fe/ TiO ₂ + R/ TiO ₂	A
	Reactor Solar	Fotólisis
TiO ₂ puro		D
5Fe/ TiO ₂ + R/ TiO ₂		D

Para las pruebas fotocatalíticas, se calculó el DQO inicial de la muestra, el DQO parcial, el DQO final y la conversión final.

El DQO inicial de la muestra se determinó usando las curvas de calibración. Por ejemplo, cuando se usó R/TiO₂ en el simulador solar, a $t_{\text{reacción}} = 5 \text{ min.}$, su $T = 32\% = 0,495 \text{ UA}$. Durante el tratamiento de esta muestra, se usó la solución sulfocrómica con la que se hizo la curva C, cuya regresión de mínimos cuadrados forma la recta $y = -0,0016x + 0,59310$. Por ende, el DQO inicial de esta muestra es 62 ppm.

$$DQO_{\text{inic}} = \frac{Abs - b}{a} = \frac{0,495 - 0,5939}{-0,0016} = 62 \text{ ppm}$$

El DQO parcial se determinó a partir de la diferencia entre los dos últimos DQO iniciales. Así, en todos los casos, el DQO parcial era cero cuando $t_{\text{reacción}}=0\text{min}$. Sin embargo, cuando $t_{\text{reacción}} \neq 0\text{min}$, el DQO parcial de la muestra a $t_{\text{reacción}}=x$ era la diferencia entre el DQO inicial de la muestra tomada en el tiempo inmediato anterior a

$t_{\text{reacción}}=x$ y el DQO inicial de la muestra tomada en el tiempo x . Por ejemplo, cuando se usó R/TiO₂ en el simulador solar, a $t_{\text{reacción}} = 15$ min., su $DQO_{\text{inic}} = 44$ ppm. y a $t_{\text{reacción}} = 10$ min., su $DQO_{\text{inicial}} = 62$ ppm. Entonces, el DQO_{parcial} a $t=15 = 18$ ppm (ver tabla 10.2.I).

$$DQO_{\text{parcial}} \text{ a } t=x = DQO_{t=x-1} - DQO_{t=x}$$

$$DQO_{\text{parcial}} \text{ a } t=15 = DQO_{t=10} - DQO_{t=15} = 62\text{ppm} - 44\text{ppm} = 18\text{ppm}$$

En los casos donde esta resta fue igual a un número negativo, se tomó este valor como cero para calcular la conversión final, esto debido a que las concentraciones de un reactivo son siempre positivas. Así, el $DQO_{\text{final}} = DQO_{\text{parcial}}$ si $DQO_{\text{parcial}} \geq 0$ y el $DQO_{\text{final}} = 0$ si $DQO_{\text{parcial}} < 0$. Por ejemplo, cuando se usó R/TiO₂ en el simulador solar, a $t_{\text{reacción}} = 10$ min., su $DQO_{\text{inicial}} = 62$ ppm, a $t_{\text{reacción}} = 15$ min., su $DQO_{\text{inicial}} = 44$ ppm y a $t_{\text{reacción}} = 30$ min., su $DQO_{\text{inicial}} = 53$ ppm. Entonces, el DQO_{parcial} a $t=30 = -9$ ppm, por lo que el DQO_{final} a $t=30 = 0$; mientras que el DQO_{parcial} a $t=15 = 18$ ppm = DQO_{final} a $t=15$ (ver tabla 10.2.I).

Para calcular la conversión final de fenol en cada $t_{\text{reacción}}$, se usó el DQO_{final} en ese $t_{\text{reacción}}$ y la conversión (Conv.) en el $t_{\text{reacción}}$ anterior. Así, la conversión final de fenol a $t_{\text{reacción}}=0$ min. era cero en cualquiera de los casos mientras que cuando $t_{\text{reacción}} \neq 0$ min la conversión final es mayor a cero. Por ejemplo, cuando se usó 10Fe/TiO₂ en el simulador solar, a $t_{\text{reacción}} = 0$ min., su $DQO_{\text{final}} = 0$ ppm y su conv. = 0%; a $t_{\text{reacción}} = 5$ min., su $DQO_{\text{inic}} = 144$ ppm y su conv. = 11%; y a $t_{\text{reacción}} = 10$ min., su $DQO_{\text{final}} = 9$ ppm y su Conv. = 18% (ver tabla 10.2.L).

$$Conv_{.t=x} = \left(\frac{DQO_{\text{final}} \text{ a } t=x}{DQO_{\text{inicial}} \text{ a } t=x-1} \times 100 \right) + Conv_{.t=x-1}$$

$$Conv_{.t=10} = \left(\frac{DQO_{\text{final}} \text{ a } t=10}{DQO_{\text{inicial}} \text{ a } t=5} \times 100 \right) + Conv_{.t=5} = \left(\frac{9\text{ppm}}{144\text{ppm}} \times 100 \right) + 11\% = 18\%$$

Tabla 10.2.G. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar sin usar catalizador (fotólisis).

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	41	0,387	129	0	0	0
10	41	0,387	129	-43	0	0
15	39	0,409	116	14	14	11
30	40	0,398	122	-7	0	11
60	38	0,420	109	14	14	22
90	39	0,409	116	-7	0	22
120	41	0,387	129	-14	0	22

Tabla 10.2.H. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando TiO₂ puro como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	37	0,432	101	0	0	0
5	39	0,409	116	-14	0	0
10	40	0,398	122	-7	0	0
15	41	0,387	129	-7	0	0
30	38	0,420	109	21	21	16
60	38	0,420	109	0	0	16
90	39	0,409	116	-7	0	16

Tabla 10.2.I. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando R/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	28	0,553	26	0	0	0
5	32	0,495	62	-36	0	0
10	32	0,495	62	0	0	0
15	30	0,523	44	18	18	28
30	31	0,509	53	-9	0	28
60	32	0,495	62	-9	0	28
90	32	0,495	62	0	0	28
120	32	0,495	62	0	0	28

Tabla 10.2.J. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 1Fe/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	38	0,420	109	0	0	0
5	39	0,409	116	-7	0	0
10	41	0,387	129	-14	0	0
15	42	0,377	136	-7	0	0
30	39	0,409	116	20	20	15
90	37	0,432	101	14	14	27
120	39	0,409	116	-14	0	27

Tabla 10.2.K. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 5Fe/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	39	0,409	116	0	0	0
5	36	0,444	94	22	22	19
10	40	0,398	122	-29	0	19
15	40	0,398	122	0	0	19
30	37	0,432	101	21	21	36
60	39	0,409	116	-14	0	36
90	38	0,420	109	7	7	42
120	40	0,398	122	-14	0	42

Tabla 10.2.L. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando 10Fe/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	39	41	162	0	0	0
5	36	39	144	18	18	11
10	40	38	134	9	9	18
15	40	39	144	-9	0	18
30	37	41	162	-18	0	18
60	39	41	162	0	0	18
90	38	39	144	18	18	29
120	40	38	134	9	9	35

Tabla 10.2.M. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM1/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	40	0,398	153	0	0	0
5	37	0,432	125	28	28	18
10	37	0,432	125	0	0	18
15	39	0,409	144	-19	0	18
30	39	0,409	144	0	0	18
60	39	0,409	144	0	0	18
90	38	0,420	134	9	9	25
120	36	0,444	115	20	20	40

Tabla 10.2.N. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM5/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	28	0,553	24	0	0	0
5	30	0,523	49	-25	0	0
10	34	0,469	94	-45	0	0
15	33	0,481	83	11	11	11
30	33	0,481	83	0	0	11
60	30	0,523	49	34	34	53
90	31	0,509	61	-12	0	53
120	31	0,509	61	0	0	53

Tabla 10.2.O. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando MM10/TiO₂ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO_{inic} (ppm)	DQO_{parc} (ppm)	DQO_{final} (ppm)	Conv. (%)
0	34	0,469	94	0	0	0
5	38	0,420	134	-40	0	0
10	36	0,444	115	20	20	15
15	37	0,432	125	-10	0	15
30	38	0,420	134	-10	0	15
60	36	0,444	115	20	20	29
90	33	0,481	83	31	31	57
120	41	0,387	162	-79	0	57

Tabla 10.2.P. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando $1\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	39	0,409	79	0	0	0
5	37	0,432	62	16	0	0
10	36	0,444	54	8	8	14
15	40	0,398	87	-33	0	14
30	38	0,420	71	16	16	32
90	36	0,444	54	17	17	56
120	36	0,444	54	0	0	56

Tabla 10.2.Q. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	35	0,456	45	0	0	0
5	37	0,432	62	-17	0	0
10	36	0,444	54	8	8	14
15	33	0,481	27	27	27	64
30	39	0,409	79	-52	0	64
90	90	37	62	16	16	84
120	120	38	71	-8	0	84

Tabla 10.2.R. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el simulador solar usando $10\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	37	0,432	62	0	0	0
5	35	0,456	45	17	17	28
10	34	0,469	36	9	9	48
15	34	0,469	36	0	0	48
30	40	0,398	87	-50	0	48
60	40	0,398	87	0	0	48
90	40	0,398	87	0	0	48

Tabla 10.2.S. Conversión final de fenol obtenida al realizar las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar, usando distintos sólidos.

Fotocatalizador	Conversión Final (%)			
	Fe/TiO ₂ + R/TiO ₂	MM	Teórico	Fe/TiO ₂
1%Fe/TiO ₂	56	40	27,5	27
5%Fe/TiO ₂	84	53	35,0	42
10%Fe/TiO ₂	48	57	31,5	35
R/TiO ₂		28		
TiO ₂ puro		16		
Fotólisis		22		

En los casos en los que la conversión final de fenol fue mayor a 100%, se consideró que en ese momento todo el fenol había sido degradado y, por ende, la conversión final era igual a 100%.

Tabla 10.2.T. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis).

t _{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	32	0,495	65	0	0	0
5	30	0,523	44	22	22	33
10	37	0,432	114	-70	0	33
15	33	0,481	75	38	38	67
30	35	0,456	95	-20	0	67
60	36	0,444	105	-9	0	67
90	32	0,495	65	39	39	104
120	31	0,509	55	11	11	121
150	35	0,456	95	-41	0	121
180	34	0,469	85	10	10	131

Tabla 10.2.U. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar usando TiO_2 puro como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	30	0,523	44	0	0	0
5	38	0,420	123	-79	0	0
10	32	0,495	65	57	57	47
15	38	0,420	123	-57	0	47
30	39	0,409	131	-9	0	47
60	35	0,456	95	36	36	74
90	37	0,432	114	-19	0	74
120	38	0,420	123	-9	0	74
180	32	0,495	65	57	57	121

Tabla 10.2.V. Datos recopilados durante la degradación de fenol en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	DQO _{inic} (ppm)	DQO _{parc} (ppm)	DQO _{final} (ppm)	Conv. (%)
0	*	*	*	*	*	*
5	32	0,495	65	0	0	0
10	39	0,409	131	-66	0	0
15	27	0,569	8	123	123	94
30	35	0,456	95	-87	0	94
60	37	0,432	114	-19	0	94
90	34	0,469	85	28	28	118
120	36	0,444	105	-19	0	118
150	33	0,481	75	29	29	146
180	32	0,495	65	10	10	160

* Se cometió un error al filtrar la muestra y, en consecuencia, no se pudo conocer su transmitancia. Se consideró entonces la muestra tomada a los 5 min. como aquella con conversión igual a 0%.

10.2.2. Naranja de Metilo

Para conocer la transmitancia de cada muestra de las reacciones que involucraban al naranja de metilo como contaminante, se necesitaba conocer a qué longitud de onda se

mediría, para luego realizar una curva de calibración. Entonces, se realizó un barrido de longitudes de onda a una solución acuosa de naranja de metilo, obteniéndose que la $\lambda_{\text{máx}} = (463,000000 \pm 0,000001)$ nm (ver fig. E).

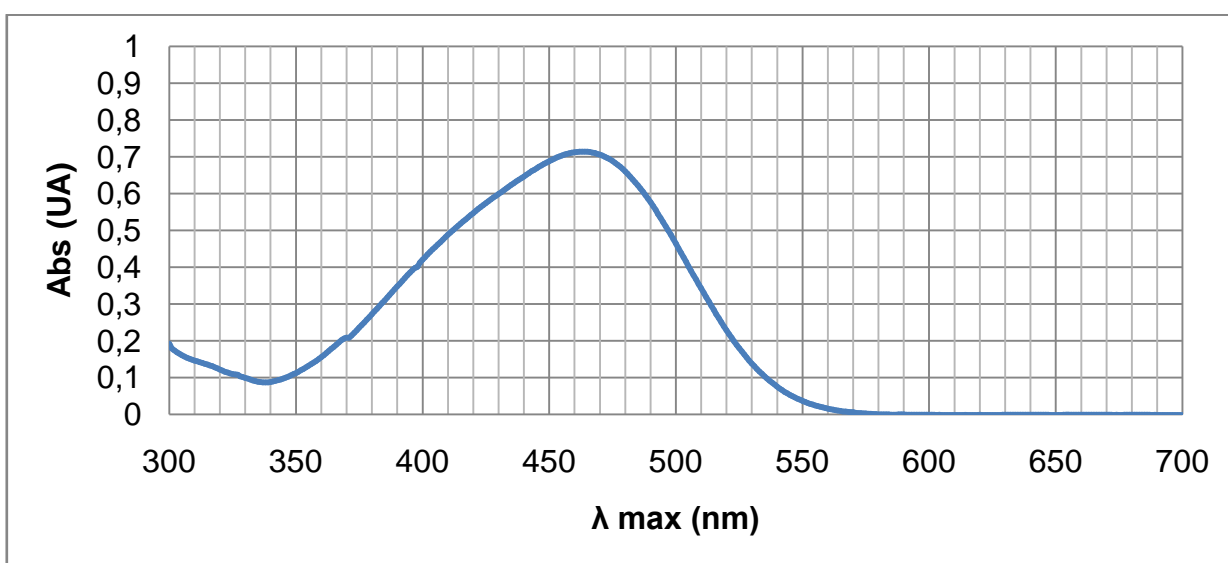


Fig. E. Barrido de longitudes de onda para una solución acuosa de Naranja de Metilo.

Tabla 10.2.W. Absorción del Naranja de Metilo a $\lambda = (465 \pm 5)$ nm para la curva de calibración E.

[NM] (ppm)	(T ± 1)%				Abs (UA)
	T ₁	T ₂	T ₃	T _{prom}	
0	100	100	100	100	0,00
1	88	88	88	88	0,06
2	79	79	78	79	0,10
3	66	65	65	65	0,18
4	55	56	56	56	0,25
5	50	49	50	50	0,30
6	42	42	42	42	0,38
7	37	37	37	37	0,43
8	31	31	31	31	0,51
9	23	23	24	23	0,63
10	20	21	21	21	0,68

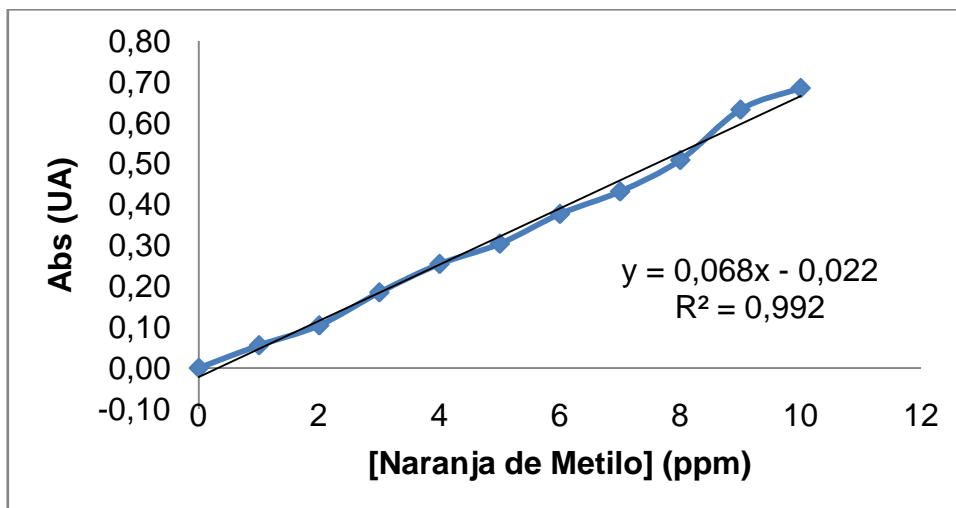


Fig. F. Curva de calibración usada para las pruebas fotocatalíticas donde el contaminante fue el Naranja de Metilo.

Para conocer la conversión final de las reacciones que involucraban al naranja de metilo como contaminante, luego de realizar la medición de la transmitancia de cada muestra, se procedió a calcularla de la siguiente manera.

Para las pruebas fotocatalíticas, se calculó la [NM] inicial de la muestra, la [NM] parcial, la [NM] final y la conversión final.

La [NM] inicial de la muestra se determinó usando la curva de calibración. Por ejemplo, cuando se usó TiO_2 puro en el reactor solar, a $t_{\text{reacción}} = 5 \text{ min.}$, su $T = 43\% = 0,367 \text{ UA}$. La curva de calibración tiene una regresión de mínimos cuadrados que forma la recta $y = 0,068x - 0,022$. Por ende, la [NM] inicial de esta muestra es 6,18 ppm (ver tabla 10.2.Y).

$$DQO_{\text{inic}} = \frac{Abs - b}{a} = \frac{0,367 - (-0,022)}{0,068} = 6,18 \text{ ppm}$$

La [NM] parcial se determinó a partir de la diferencia entre los dos últimos [NM] iniciales. Así, en todos los casos, la [NM] parcial era cero cuando $t_{\text{reacción}}=0\text{min}$. Sin embargo, cuando $t_{\text{reacción}} \neq 0\text{min}$, la [NM] parcial de la muestra a $t_{\text{reacción}}=x$ era la diferencia entre la [NM] inicial de la muestra tomada en el tiempo inmediato anterior a $t_{\text{reacción}}=x$ y la [NM] inicial de la muestra tomada en el tiempo x . Por ejemplo, cuando se evaluó la fotólisis del naranja de metilo en el reactor solar, a $t_{\text{reacción}} = 150 \text{ min.}$, su $[NM]_{\text{inicial}} = 5,42 \text{ ppm}$ y a $t_{\text{reacción}} = 120\text{min.}$, su $[NM]_{\text{inicial}} = 5,57 \text{ ppm}$. Entonces, la $[NM]_{\text{parcial a } t=150} = 0,14 \text{ ppm}$ (ver tabla 10.2.W).

$$[NM]_{\text{parcial a } t=x} = [NM]_{t=x-1} - [NM]_{t=x}$$

$$[NM]_{\text{parcial a } t=150} = [NM]_{t=120} - [NM]_{t=150} = 5,57\text{ppm} - 5,42\text{ppm} = 0,14\text{ppm}$$

En los casos donde esta resta fue igual a un número negativo, se tomó este valor como cero para calcular la conversión final, esto debido a que las concentraciones de un reactivo son siempre positivas. Así, la $[NM]_{\text{final}} = [NM]_{\text{parcial}}$ si $[NM]_{\text{parcial}} \geq 0$ y el $[NM]_{\text{final}} = 0$ si $[NM]_{\text{parcial}} < 0$. Por ejemplo, cuando se usó evaluó la fotólisis del naranja de metilo en el reactor solar, a $t_{\text{reacción}} = 60\text{min.}$, su $[NM]_{\text{inicial}} = 5,42 \text{ ppm}$; a $t_{\text{reacción}} = 90\text{min.}$, su $[NM]_{\text{inicial}} = 5,71 \text{ ppm}$; y a $t_{\text{reacción}} = 120 \text{ min.}$, su $[NM] = 5,57 \text{ ppm}$ y,. Entonces, la $[NM]_{\text{parcial a } t=90} = - 29 \text{ ppm}$, por lo que la $[NM]_{\text{final a } t=90} = 0$; mientras que la $[NM]_{\text{parcial a } t=120} = 0,15 \text{ ppm} = [NM]_{\text{final a } t=120}$ (ver tabla 10.2.W).

Para calcular la conversión final de naranja de metilo en cada $t_{\text{reacción}}$, se usó la $[NM]_{\text{final}}$ en ese $t_{\text{reacción}}$ y la conversión (Conv.) en el $t_{\text{reacción}}$ anterior. Así, la conversión de naranja de metilo a $t_{\text{reacción}}=0\text{min}$. era cero en cualquiera de los casos, mientras que cuando $t_{\text{reacción}} \neq 0\text{min}$ la conversión es mayor a cero. Por ejemplo, cuando se usó evaluó la fotólisis del naranja de metilo en el reactor solar, a $t_{\text{reacción}} = 0\text{min.}$, su $[NM]_{\text{final}} = 0 \text{ ppm}$ y su conv. = 0%; mientras que a $t_{\text{reacción}} = 120 \text{ min.}$, su $[NM]_{\text{inic}} = 5,57 \text{ ppm}$ y su

Conv. = 7,7%; y a $t_{\text{reacción}} = 150\text{min.}$, su $[\text{NM}]_{\text{final}} = 0,14 \text{ ppm}$ y su Conv. = 10,2% (ver tabla 10.2.W).

$$\text{Conv.}_{t=x} = \left(\frac{[\text{NM}]_{\text{final a } t=x}}{[\text{NM}]_{\text{inicial a } t=x-1}} \times 100 \right) + \text{Conv.}_{t=x-1}$$

$$\text{Conv.}_{t=150} = \left(\frac{[\text{NM}]_{\text{final a } t=150}}{[\text{NM}]_{\text{inicial a } t=120}} \times 100 \right) + \text{Conv.}_{t=5} = \left(\frac{0,14\text{ppm}}{5,57\text{ppm}} \times 100 \right) + 7,7\% = 10,2\%$$

Tabla 10.2.X. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis).

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	$[\text{NM}]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{parc}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{final}}$ (ppm)	Conv. (%)
0	45	0,347	5,42	0,00	0,00	0,0
5	43	0,367	5,71	-0,29	0,00	0,0
10	43	0,367	5,71	0,00	0,00	0,0
15	45	0,347	5,42	0,29	0,29	5,1
30	45	0,347	5,42	0,00	0,00	5,1
60	45	0,347	5,42	0,00	0,00	5,1
90	43	0,367	5,71	-0,29	0,00	5,1
120	44	0,357	5,57	0,15	0,15	7,7
150	45	0,347	5,42	0,14	0,14	10,2
180	45	0,347	5,42	0,00	0,00	10,2

Tabla 10.2.Y. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	$[\text{NM}]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{parc}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{final}}$ (ppm)	Conv. (%)
0	39	0,409	6,34	0,00	0,00	0,0
5	45	0,347	5,42	0,91	0,91	14,4
10	46	0,337	5,28	0,14	0,14	17,0
15	47	0,328	5,15	0,14	0,14	19,6
30	46	0,337	5,28	-0,14	0,00	19,6
60	45	0,347	5,42	-0,14	0,00	19,6
90	46	0,337	5,28	0,14	0,14	22,2
120	45	0,347	5,42	-0,14	0,00	22,2
150	44	0,357	5,57	-0,14	0,00	22,2
180	46	0,337	5,28	0,28	0,28	27,3

En el caso donde se usó TiO_2 puro en el reactor solar para la degradación del naranja de metilo, la concentración en el tanque estaba en el orden de los 50ppm. Para poder medir la absorbancia de las muestras, tuvo que diluirse cada una 10 veces. Así, con la curva de calibración se obtuvo la concentración de naranja de metilo en cada muestra diluida ($[\text{NM}]_{\text{diluida}}$) y luego, con el factor de conversión, se obtuvo la concentración real del naranja de metilo en cada muestra ($[\text{NM}]_{\text{real}} = [\text{NM}]_{\text{inic}}$). Por ejemplo, en el $t_{\text{reacción}} = 0$ min, la $[\text{NM}]_{\text{diluida}} = 6,176$ ppm y la $[\text{NM}]_{\text{real}} = 61,76$ ppm (ver tabla 10.2.Y.).

$$[\text{NM}]_{\text{inic}} = [\text{NM}]_{\text{real}} = [\text{NM}]_{\text{diluida}} \times 10$$

$$[\text{NM}]_{\text{inic}} \text{ al } t=0 = [\text{NM}]_{\text{real}} \text{ al } t=0 = [\text{NM}]_{\text{diluida}} \text{ al } t=0 \times 10 = 6,176 \text{ ppm} \times 10 = 61,76 \text{ ppm}$$

Tabla 10.2.Z. Datos recopilados durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO_2 puro como catalizador.

t_{reacc} (min)	T (%)	Abs (UA)	$[\text{NM}]_{\text{diluida}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{parc}}$ (ppm)	$[\text{NM}]_{\text{final}}$ (ppm)	Conv. (%)
0	40	0,398	6,18	61,76	0,00	0,00	0,0
5	40	0,398	6,18	61,76	0,00	0,00	0,0
10	42	0,377	5,86	58,64	0,31	0,31	5,0
15	41	0,387	6,02	60,18	-0,15	0,00	5,0
30	43	0,367	5,71	57,14	0,30	0,30	10,1
60	43	0,367	5,71	57,14	0,00	0,00	10,1
90	43	0,367	5,71	57,14	0,00	0,00	10,1
120	44	0,357	5,57	55,67	0,15	0,15	12,7
150	46	0,337	5,28	52,83	0,28	0,28	17,8
180	43	0,367	5,71	57,14	-0,43	0,00	17,8

10.2.3. Mediciones Adicionales

Tabla 10.2.3. Nomenclatura utilizada durante el capítulo 10.2.3.

Símbolo	Significado	Unidades
V	Volumen de agua recogido en un tiempo dado	mL
t	tiempo	s ó min
F	Flujo	mL/s
Rad UV	Radiación Ultravioleta	mW/cm ² ó μW/cm ²
Rad Vis	Radiación Visible	Lux
Rango	Rango en que se midió la luz visible	
*	Más de 40 mW/cm ²	

10.2.3.1. Medición del Flujo

Después de realizar las reacciones en el reactor solar, se midió el flujo del sistema. Para ello, se midió cuánto volumen de agua se podía recoger, en aproximadamente 3 segundos, en un cilindro graduado. El flujo se calculó dividiendo el volumen entre el tiempo medido.

Tabla 10.2.3.A. Flujo en el reactor solar para todas las reacciones realizadas, excepto en la que se evaluó la fotólisis del naranja de metilo.

(V ± 10) mL	(t ± 0,1) s	F (mL/s)
740	3,8	195
680	3,3	206
810	3,7	219
570	2,9	197
750	3,6	208
810	4,1	198
600	2,8	214
Promedio		205 ± 9

Tabla 10.2.3.B. Flujo en el reactor solar para la reacción en la que se evaluó la fotólisis del naranja de metilo.

(V ± 10) mL	(t ± 0,1) s	Flujo (mL/s)
760	3,4	224
790	3,2	247
680	3,1	219
760	3,3	230
730	3,1	235
780	3,2	244
Promedio		233 ± 11

10.2.3.2. Medición de Luz

Justo antes de tomar cada muestra en las reacciones realizadas el reactor solar, se midió la luz visible y ultravioleta que incidía en los tubos de vidrio, colocando un medidor de luz visible y luego uno de luz ultravioleta entre un tubo y otro.

Tabla 10.2.3.C. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis). Día nublado.

t (min)	(Rad UV ± 0,01) mW/cm²	(Rad Vis ± 1) Lux	Rango
0	6,60	1560	2000
5	5,58	1090	2000
10	6,20	1255	2000
15	9,15	249	50000
30	6,99	148	50000
60	5,80	117	50000
90	5,86	134	50000
120	10,72	250	50000
150	4,86	114	50000
180	5,40	109	50000

Tabla 10.2.3.D. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar usando TiO_2 puro como catalizador. Día soleado con pocas nubes.

t (min)	(Rad UV $\pm 0,01$) mW/cm ²	(Rad Vis ± 1) Lux	Rango
0	5,60	148	50000
5	7,30	166	50000
10	10,45	273	50000
15	12,60	294	50000
30	7,00	159	50000
60	*	1000	50000
90	6,38	176	50000
120	*	1095	50000
150	7,20	159	50000
180	32,50	550	50000

* = más de 40 mW/cm²

Tabla 10.2.3.E. Radiación medida durante la degradación de fenol en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador. Día soleado con pocas nubes.

t (min)	(Rad UV $\pm 0,01$) mW/cm ²	(Rad Vis ± 1) Lux	Rango
0	*	1036	50000
5	*	1050	50000
10	*	1080	50000
15	39,98	973	50000
30	25,00	850	50000
60	*	950	50000
90	32,00	680	50000
120	5,50	121	50000
150	32,00	740	50000
180	25,60	585	50000

* = más de 40 mW/cm²

Tabla 10.2.3.F. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis).

Rad UV ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Rad Vis (Lux)	Rango
44,00	64	2000

Tabla 10.2.3.G. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar sin usar catalizador (fotólisis). Día soleado.

t (min)	(Rad UV \pm 0,01) mW/cm ²	(Rad Vis \pm 1) Lux	Rango
0	*	930	50000
5	*	902	50000
10	*	979	50000
15	*	918	50000
30	*	1018	50000
60	*	1008	50000
90	*	1024	50000
120	*	1021	50000
150	*	898	50000
180	37,00	798	50000

* = más de 40 mW/cm²

Tabla 10.2.3.H. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO₂ puro como catalizador.

(Rad UV \pm 0,01) μ W/cm ²	(Rad Vis \pm 1) Lux	Rango
110,00	129	2000

Tabla 10.2.3.I. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando TiO₂ puro como catalizador. Día soleado con pocas nubes.

t (min)	(Rad UV \pm 0,01) mW/cm ²	(Rad Vis \pm 1) Lux	Rango
0	*	1025	50000
5	*	1014	50000
10	*	993	50000
15	20,00	820	50000
30	*	999	50000
60	*	946	50000
90	39,50	635	50000
120	*	952	50000
150	38,80	852	50000
180	35,80	770	50000

* = más de 40 mW/cm²

Tabla 10.2.3.J. Radiación medida en oscuridad, antes de realizar la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador.

Rad UV ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Rad Vis (Lux)	Rango
110,00	80	2000

Tabla 10.2.3.K. Radiación medida durante la degradación de naranja de metilo en el reactor solar usando $5\text{Fe}/\text{TiO}_2 + \text{R}/\text{TiO}_2$ como catalizador. Día soleado con nubes.

t (min)	(Rad UV $\pm 0,01$) mW/cm^2	(Rad Vis ± 1) Lux	Rango
0	*	1069	50000
5	*	1100	50000
10	9,00	250	50000
15	*	1120	50000
30	*	1126	50000
60	*	1145	50000
90	5,30	132	50000
120	*	955	50000
150	11,30	220	50000
180	1,86	534	20000

* = más de $40 \text{ mW}/\text{cm}^2$