

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



Universidad de El Salvador

Hacia la libertad por la cultura

Trabajo de Graduación

*Degradación Fotocatalítica de Fenol
Mediante Dióxido de Titanio en Suspensión Acuosa*

Presentado por:

Marvin Horacio Chávez Sifontes

Para Optar al Título de:

Licenciado en Ciencias Químicas

MARZO 2005

SAN SALVADOR

EL SALVADOR

CENTROAMERICA

Autoridades

Universidad de El Salvador

Rectora:

 *Dra. María Isabel Rodríguez*

Vicerrector Académico:

 *Ing. Joaquín Orlando Machuca*

Fiscal General:

 *Lic. Pedro Rosalío Escobar*

Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Decano:

 *M.Sc. Héctor Elías Díaz*

Secretario:

 *Lic. Víctor Manuel Durán*

Directora Escuela de Química:

 *M.Sc. Rosario de Zepeda*

Tesis Dedicada a

A Dios:

Por ser la fuerza, que me ayuda a superar los obstáculos de la vida.

A mis Padres:



Mirna de Chávez

Mauricio Chávez

Padre y Madre, recibid el fruto de vuestros esfuerzos, desvelos y sacrificios. Su hijo que les estará eternamente agradecido.

Amor Profundo

A mi Hermano:



Wilber Chávez

Por ser una razón más, de mis esfuerzos.

Cariño y Respeto

A mis Tíos:



Guadalupe Sifontes



Zoila Sifontes



Pedro Sifontes



Rafael Sifontes

Quienes con sus sabios consejos e incondicional apoyo, me llevaron a la cima de mis aspiraciones.

Cariño y Gratiitud

A mi Novia:



Ana Marta Rodríguez

Por ser un apoyo fundamental en mi formación académica y personal

Cariño y Respeto

Agradecimientos

A mis Asesoras:



M.Sc. Gloria Contreras de Panameño

Licda. Leticia Paúl de Florres

Por su dedicación a la formación de investigadores con alto nivel académico-científico; y por guiarme en el camino hacia la exitosa culminación del presente trabajo.

Gratitud y Respeto

A mis Maestros:



M.Sc. Rosario de Zepeda

Por brindar sus conocimientos, en la revisión del presente trabajo.



Lic. Arturo Panameño

Por su colaboración, en la modificación del reactor fotocatalítico.

Gratitud y Respeto

Al Concejo de Investigaciones Científicas



Laboratorio de Microbiología



Laboratorio de Análisis Clínico

Por la Colaboración brindada

Tesis Licenciatura

✚ *Marvin Horacio Chávez Sifontes*

Degradación Fotocatalítica de Fenol Mediante Dióxido de Titanio (TiO_2) en Suspensión Acuosa

Asesores:

✚ *M.Sc. Gloria Contreras de Panameño*

✚ *Licda. Leticia Paúl de Flores*



Universidad de El Salvador
Hacia la libertad por la cultura

2005



En Memoria de

Mi Abuelita

Celia del Carmen Sifontes Duarte
(Q.D.D.G)

**"Que la luz de tu estrella sea
el faro que ilumine mi
camino; pues en mi corazón
siempre Vivirás"**

Marvin Chávez - 2005

Índice de Contenidos

 RESUMEN -----	<i>i</i>
 INTRODUCCIÓN -----	<i>ii</i>
 OBJETIVOS -----	<i>iv</i>

I. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 EL AGUA -----	5
✓ <i>Generalidades</i> -----	5
✓ <i>La Contaminación del Agua</i> -----	7
✓ <i>Fuentes de Contaminación del Agua</i> -----	5
✓ <i>Tipos de Contaminación del Agua</i> -----	8
1.2 EL FENOL -----	10
✓ <i>Generalidades</i> -----	10
✓ <i>Definición y Propiedades</i> -----	11
✓ <i>Toxicología</i> -----	12
1.3 DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA -----	14
✓ <i>Métodos de Tratamiento de Aguas</i> -----	14
✓ <i>Procesos Avanzados de Oxidación</i> -----	16
1.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA -----	20
✓ <i>Generalidades</i> -----	20
✓ <i>Características del Fotocatalizador</i> -----	21
✓ <i>Introducción al Método</i> -----	24
✓ <i>Principio del Método</i> -----	26
✓ <i>Cinética del Proceso de Fotocatálisis</i> -----	31

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS -----	34
--------------------------------------	----

2.2 EL REACTOR	-----	37
✓ <i>Generalidades</i>	-----	37
✓ <i>Modificación del Reactor</i>	-----	37
2.3 RECURSOS	-----	39
✓ <i>Reactivos</i>	-----	39
✓ <i>Equipo</i>	-----	40
✓ <i>Materiales</i>	-----	40
✓ <i>Cristalería</i>	-----	40
2.4 PROCEDIMIENTO GENERAL	-----	41
III. RESULTADOS	-----	42
IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS	-----	56
V. CONCLUSIONES	-----	61
VI. RECOMENDACIONES	-----	65
VII. REFERENCIAS	-----	67

APÉNDICES

A1: Tablas de Resultados Experimentales	-----	70
A2: Fuentes de Contaminación del Agua	-----	84
A3: Tipos de Contaminación del Agua	-----	85
A4: Historia de la Fotocatálisis	-----	86
A5: Características del TiO₂ Degussa P25	-----	87
A6: Parámetros que Influyen en el Proceso Fotocatalítico	-----	88
A7: Métodos de Análisis	-----	91

Índice de Tablas

Tabla 1: <i>Principales Contaminantes Orgánicos</i> -----	9
Tabla 2: <i>Niveles Permisibles para Fenoles en Agua</i> -----	13
Tabla 3: <i>Procesos de Oxidación Avanzada</i> -----	17
Tabla 4: <i>Potenciales Redox (Agentes Oxidantes)</i> -----	19
Tabla 5: <i>Constantes de Velocidad Radicales Hidroxilo y Ozono</i> -----	19
Tabla 6: <i>Reacciones del Proceso de Fotodegradación</i> -----	31
Tabla 7: <i>Modificación del Reactor</i> -----	38
Tabla 8: <i>Coeficientes de Absortividad (Fenol)</i> -----	56
Tabla 9: <i>Porcentajes de Degradación (Fenol y TOC)</i> -----	57
Tabla 10: <i>Porcentajes de Fotólisis y Adsorción (Fenol y TOC)</i> -----	57
Tabla 11: <i>Constantes Aparentes de Velocidad (10; 20; 30 ppm)</i> -----	59
Tabla 12: <i>Constantes Aparentes de Velocidad (Conc. de TiO₂ y Vel. de Flujo)</i> ---	60
Tabla 13: <i>Constantes Aparentes de Velocidad (Diferentes valores de pH)</i> -----	60
Tabla 14: <i>Constantes Aparentes de Velocidad (Adición de H₂O₂)</i> -----	60
Tabla 15: <i>Energía de Gibbs (Semiconductores)</i> -----	87
Tabla 16: <i>Términos y Símbolos para Espectros de Absorción</i> -----	92

Índice de Figuras

Figura 1: <i>Molécula de Fenol</i> -----	11
Figura 2: <i>Potenciales de Banda (Semiconductores)</i> -----	22
Figura 3: <i>Long. de Onda de Absorción Máxima (TiO₂)</i> -----	23
Figura 4: <i>Estructura Cristalina (Anatasa y Rutilo)</i> -----	24
Figura 5: <i>Distribución de Bandas (Semiconductor)</i> -----	26
Figura 6: <i>Proceso de Fotocatálisis</i> -----	29
Figura 7: <i>Modificación del Reactor</i> -----	38
Figura 8: <i>Montaje Experimental de Degradación de Fenol</i> -----	41
Figura 9: <i>Linealización de las Curvas de Degradación de Fenol</i> -----	59
Figura 10: <i>Concentración de TiO₂ vs. Kapp de Velocidad</i> -----	62
Figura 11: <i>Valores de pH vs. Kapp de Velocidad</i> -----	63
Figura 12: <i>Degradación de Fenol (3 Condiciones)</i> -----	64
Figura 13: <i>Intensidad de Iluminación vs. Vel. de Reacciones</i> -----	89

RESUMEN

En este trabajo fué investigada la degradación fotocatalítica de fenol mediante Dióxido de Titanio en suspensión acuosa. Para el seguimiento de la cinética degradativa se utilizó espectroscopia *UV – Visible* y como parámetro comparativo se utilizó el análisis de *Carbono Orgánico Total (TOC)*; el cuál además demuestra la mineralización completa (*hasta CO₂*) del contaminante orgánico.

El trabajo involucró la modificación del reactor Photo – Crec Water; con el objeto de utilizar el fotocatalizador en suspensión. Se estudiaron variables que afectan el proceso degradativo, entre las cuales podemos citar: *Concentración del Fotocatalizador, Velocidad de Flujo, El pH y la Adición de Especies Oxidantes como H₂O₂*.

Se observó que las constantes cinéticas son afectadas por cada una de las variables anteriormente mencionadas. Así podemos destacar el rango de concentraciones que reporta mayor porcentaje de degradación es *0.15 – 0.25 g/L TiO₂*. Los mejores rendimientos en la degradación de fenol se presentaron a pH *básico (aprox. 8.0)*; El H₂O₂ presentó un aumento en la constante de velocidad, especialmente a una concentración de 20 ppm.

El análisis cinético mostró que la degradación fotocatalítica de fenol, obedece el modelo de Langmuir –Hinshelwood; lo cual nos condujo a una ecuación cinética de primer orden (*pseudo primer orden*).

Palabras Claves: *Cinética Degradativa;Fotocatálisis; Fotocatalizador; Langmuir Hinshelwood; Carbono Orgánico Total*

INTRODUCCIÓN

Actualmente en el país existen sistemas de tratamiento de aguas de desecho que remueven los contaminantes químicos por medio de filtros, los cuales se basan en procesos de adsorción. Sin embargo, estos métodos no destruyen los contaminantes si no que solamente los transfieren de escenario. Generando así un nuevo y diferente riesgo de contaminación. Por lo tanto, es necesario implementar nuevas tecnologías de tratamiento de aguas de desecho industrial basadas en procesos cuyo alcance sea la destrucción de los contaminantes.

Parece evidente que los procesos de *Fotocatálisis* para la degradación de contaminantes en agua suponen una aplicación altamente novedosa y prometedora con un importante campo potencial de aplicación. Esto es debido al hecho de que este tipo de procesos presentan una clara demostración de la sinergia existente entre la energía solar y la conservación del medioambiente. Además, al contrario que la mayoría de los procesos fotoquímicos, es no selectivo y puede emplearse con mezclas complejas de contaminantes.

Esta afirmación se ve apoyada por la gran cantidad de patentes y artículos científicos que han sido publicados en los últimos años. Desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto el proceso de Fotocatálisis Heterogénea mediante TiO_2 y el proceso de Foto-Fenton de Fotocatálisis Homogénea, son los procesos fotocatalíticos para los que en la actualidad las tecnologías solares se encuentran más ampliamente estudiadas y desarrolladas.

Aunque estos procesos fueron considerados a principios de los años 90, como una especie de técnica universal para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua; una profusión de resultados contradictorios posteriores ha llevado a una percepción más conservadora sobre las posibilidades reales de aplicación de este tipo de tecnologías y procesos, percepción que es enfocada ahora hacia aplicaciones más concretas y específicas.

La presente investigación está enfocada el empleo de una tecnología moderna para el tratamiento del agua contaminada por compuestos orgánicos, apoyada en el uso de TiO_2 como fotocatalizador y luz UV de baja energía (365 nm), la cual provoca la excitación del catalizador induciendo la formación de especies químicas altamente reactivas que provocan la destrucción del Fenol, hasta transformarlo en compuestos benignos para la salud y el medio ambiente.

Por lo tanto esta investigación examina la eficiencia de la oxidación fotocatalítica heterogénea, usando un reactor diseñado a nivel de laboratorio y Fenol como contaminante modelo; estudiando diferentes condiciones.

A diferencia de otros estudios realizados en la *Escuela de Química*, en la presente investigación se modifico el reactor *Photo – Crec Water*, para utilizar el fotocatalizador TiO_2 en suspensión acuosa y no soportado en canastas de fibra de vidrio como en los anteriores proyectos de investigación. La degradación del fenol se comprueba mediante el análisis espectrofotométrico UV-Visible y el análisis de Carbono Orgánico Total.

OBJETIVOS

General:

- * Estudiar la fotodegradación del fenol a diferentes concentraciones, catalizada con Dióxido de Titanio (TiO_2); utilizando espectroscopía UV-Visible y el análisis de Carbono Orgánico Total.

Específicos:

- * Garantizar una mayor superficie de contacto en el proceso fotodegradativo, mediante el empleo del fotocatalizador (TiO_2) en suspensión (*modificación del reactor*).
 - * Efectuar el seguimiento de la fotodegradación del fenol mediante las técnicas de análisis UV – Visible y Carbono Orgánico Total.
 - * Modificar el pH de la solución, para determinar su influencia sobre la velocidad de degradación del fenol empleando Dióxido de Titanio (TiO_2).
 - * Aumentar la concentración de radicales HO° , por adición de Peróxido de Hidrógeno para estudiar la velocidad y el porcentaje de degradación del fenol con Dióxido de Titanio (TiO_2), en suspensión.
-

I. FUNDAMENTO TEÓRICO

I.1 EL AGUA

I.1.1 Generalidades: [1-2]

El agua es el principal medio interno de los seres vivos, debido a su gran poder disolvente y a su capacidad de mantener rangos de temperatura adecuados, el agua proporciona un medio de transporte y transformación de sustancias al interior de los seres vivos. Sin el agua ningún proceso vital de intercambio con el medio, como el de la respiración y la digestión, podría realizarse.

Destacable es el hecho que el agua posee una gran capacidad calorífica. En el medio acuoso las variaciones de la temperatura no se presentan bruscamente y por lo mismo, la vida acuática no corre peligro. Por su poder disolvente, el agua se mezcla con el oxígeno y el dióxido de carbono, abasteciendo de estos gases a los organismos acuáticos. Por su capacidad calorífica, el agua gaseosa en la atmósfera tiene, además, un papel regulador de la temperatura del aire, lo que influye directamente en el clima de una región.

I.1.2 La Contaminación del Agua: [1-3]

Por estar en contacto con el suelo y la atmósfera, en la naturaleza el agua adquiere elementos o compuestos que desvirtúan su composición original, tanto desde el punto de vista físico tangible a la visión, al gusto y al olfato; como desde el punto de vista químico y microbiológico requiriéndose en la mayoría de casos de análisis específicos de laboratorio para comprobar la presencia y concentración de los compuestos ajenos.

En El Salvador, la contaminación hídrica tiene su origen en las descargas directas de aguas servidas domésticas y residuos industriales líquidos a las masas de agua superficiales, terrestres o marítimas, sin previo tratamiento, y a las descargas difusas derivadas de actividades agrícolas o forestales, que llegan de forma indirecta a las masas o corrientes de agua superficiales y también a las subterráneas.

Todo ello se traduce en que actualmente nuestro país posea cuerpos de agua deteriorados, que deben ser recuperados, algunos de nivel aceptable que deben mantenerse y recursos hídricos prístinos que necesitan ser preservados.

En nuestro país, la alteración de la calidad del agua está determinada fundamentalmente por la descarga, a los drenes naturales de aguas servidas compuestas fundamentalmente por desechos orgánicos humanos, jabones, detergentes, grasas, residuos líquidos domésticos e industriales. Todos estos agentes son vertidos mediante el sistema de alcantarillado a los ríos alterando y desequilibrando el ecosistema natural. Las aguas servidas son una de las principales amenazas para la salud humana, ya que ellas son el principal medio de difusión de enfermedades infecciosas, como *Fiebre Tifoidea*, *Cólera*, *Salmonelosis*, *Diarrea*, *Hepatitis A*, *Poliomielitis*, y otras enfermedades parasitarias.

La calidad del agua está fundamentalmente relacionada con el uso que se le dé; de acuerdo con las diferentes necesidades que se deben satisfacer varían sustancialmente las características permisibles o deseables. Así por ejemplo el agua para consumo humano no debe contener concentraciones de elementos o compuestos que puedan afectar la salud; de esta manera el agua tiene requerimientos específicos, dependiendo su utilización.

1.1.3 Fuentes de Contaminación del Agua*:

Las fuentes de contaminación del agua pueden ser:

- ★ *Fuentes Naturales:* Dentro de estas fuentes se encuentran las erupciones volcánicas, exceso de minerales en el suelo, descomposición animal y vegetal. Este tipo de contaminación del agua tiene la ventaja de depurarse naturalmente.

* Una tabla que muestra las principales fuentes de contaminación del agua, se presenta en el. *Apéndice No 2*

- * *Fuentes Artificiales:* Conocidas como antropogénicas ya que son generadas por el hombre, este tipo de contaminación presenta mayor peligro que las fuentes naturales ya que provoca el deterioro de la vida acuática y la hace inservible para el consumo humano.

Las fuentes de contaminación artificial se dividen a su vez en dos tipos:

A. Fuentes puntuales

- ✓ *De Origen Doméstico:* Causada por residencias, oficinas e instituciones públicas y privadas. Esta agua contienen desechos humanos y caseros constituyendo parte de las negras municipales.
- ✓ *Origen Industrial:* Este tipo de contaminación es provocado por las descargas industriales y constituye la contaminación más peligrosa ya que presentan graves dificultades para la eliminación de contaminantes. Las aguas generadas por estas fuentes constituyen las aguas negras industriales, aquí se incluye toda la materia mineral suspendida, coloidal y disuelta, así como sólidos inorgánicos, altas concentraciones de material colorante, materiales inertes, materia orgánica tóxica y bacterias patógenas.

B. Fuentes no puntuales

Fuentes no permanentes, tales como; los derrames de petróleo en el mar, efecto de infiltración de los rellenos sanitarios y de fosas sépticas hacia los pozos. Es importante mencionar que cualquier tipo de contaminación generada por el hombre afecta gravemente los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos, siendo necesarios tratamientos avanzados para volver a reutilizarla.

1.1.4 Tipos de Contaminación del Agua*:

La contaminación del agua puede presentarse en dos formas:

- * *Contaminación Bacteriológica del Agua:* Esta contaminación proviene de los desechos del metabolismo humano y animal (excretas) y puede contener una multiplicidad de virus, bacterias y demás microorganismos patógenos, entre ellos: *Salmonella Shigella, Escherichia Coli, Vibrio Cholerae* y otros más.

Estos microorganismos pueden sobrevivir por largos períodos de tiempo sin perder su actividad para causar una serie de daños patológicos en los seres humanos.

- * *Contaminación Química del Agua:* Los efectos que presentan para la salud las sustancias químicas, son efectos negativos de toxicidad para la salud; provocando hasta muertes por intoxicaciones tras períodos de exposición prolongados. Algunas sustancias químicas potencialmente peligrosas que se observan en el agua de bebida proceden de los compuestos empleados para el tratamiento del agua o de los materiales de construcción utilizados en los sistemas de abastecimientos, por ejemplo en muchas ocasiones se ha comprobado que el cloro utilizado con fines de desinfección produce tetracloruro de carbono (CCl₄), producto tóxico para la salud. Las tuberías generan cantidades de contaminantes procedentes de los revestimientos aplicados. La contaminación química puede ser de dos formas:

- ✓ *Contaminación Inorgánica:* Esta puede ser de origen natural y de origen artificial. La primera ocurre, debido a la disolución de minerales en el proceso de infiltración subterránea. La segunda se presenta principalmente por metales pesados generados por los procesos industriales.

Sustancias inorgánicas altamente tóxicas, ya que producen efectos letales en los organismos vivos a concentraciones relativamente bajas son los mostrados en el siguiente cuadro.

* Una tabla que muestra los principales tipos de contaminación del agua, se muestra en el *Apéndice No 3*

Arsénico	Cianuro	Cromo	Nitratos
Berilio	Cadmio	Plomo	Cloruros
Nitritos	Selenio	Plata	Sulfatos

Cuadro 1: *Presenta las Principales Especies Tóxicas que Conforman la Contaminación Química Inorgánica**

- ✓ **Contaminación Orgánica:** Producida por Compuestos que poseen en su estructura el carbono como elemento base. Este tipo de contaminación puede ser también de origen natural y artificial; la primera es producida por descomposición animal y vegetal, la última o antropogénica es la más peligrosa ya que puede causar efectos tóxicos y tan drásticos hasta la muerte al encontrarse en concentraciones altas. Esta es producida por aguas negras domésticas, agrícolas e industriales. Los compuestos que presentan principalmente se muestran en la **Tabla 1**.

Clasificación	Compuesto
Alcanos Clorados	Tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, otros
Etenos Clorados	Cloruro de vinilo, Tricloroetano, Tetracloroetano
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	Benceno, Naftaleno, Antraceno y otros
Plaguicidas	DDT, Aldrin, Lindano, otros
Clorobencenos	Clorobenceno y Clorobencenos
Fenoles y Clorofenoles	Mono, Di, Tri, Tetra y Pentaclorofenol

Tabla 1: *Se Presentan los Principales Contaminantes Orgánicos Presentes en el Agua**

Todos estos compuestos y otros más provocan alteraciones en las características de las aguas, generando alto niveles de contaminación; haciéndola inservible para muchos usos.

* **Fuente:** OPS; *Guías para la Calidad del Agua Potable; 1987.*

1.2 EL FENOL

1.2.1 Generalidades:

Los fenoles pueden estar presentes en el agua debido a:

- ✓ Las descargas de aguas residuales provenientes de la industria petroquímica
- ✓ Las plantas de resinas sintéticas
- ✓ Fabricación de colorantes
- ✓ Tenerías y curtiembres
- ✓ Industrias farmacéuticas
- ✓ Diversas industrias de fermentación y de alcohol

Los fenoles clorados están presentes en el agua potable, ya sea como resultado de la contaminación industrial o de la cloración del agua que contiene fenol. Así cuando un agua contiene fenol y pasa a ser clorada, los principales compuestos generados son: 2,4 y 2,6-Diclorofenol y 2,4,6-Triclorofenol. [4]

Cuando los fenoles y clorofenoles se encuentran presentes en el agua, pueden exterminar a los peces y otras especies acuáticas y destruir bacterias interrumpiendo los procesos de autopurificación y también inactivar los lechos en tratamientos biodegradativos dado que son nocivos para las bacterias usadas en estos procedimientos. Estos compuestos al ser ingeridos por el hombre pueden causar una serie de daños patológicos que más adelante detallaremos.

El fenol (hidroxibenceno) es tóxico para toda clase de células vivas. En soluciones concentradas, produce graves quemaduras en la piel. Los fenoles son en general tóxicos para todos los microorganismos.

El fenol propiamente dicho en solución diluida, fue el primer antiséptico deliberadamente empleado como tal, pero en la actualidad se utilizan otros muchos fenoles con este objeto. Lister principió a usarlo como antiséptico en cirugía en el año 1867.

1.2.2 Definición y Propiedades: [5]

La molécula de fenol está formada por un radical bencénico y un radical oxhidrilo, este último sustituye un hidrógeno en el benceno. Es un alcohol aromático terciario que lleva el OH (oxhidrilo) en el propio núcleo.

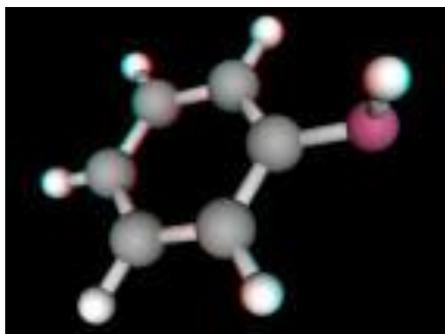


Figura 1: Muestra la Disposición espacial de los átomos que conforman la Molécula de Fenol.

El fenol se presenta en cristales incoloros, finos, largos y puntiagudos, o en masa cristalina. El fenol químicamente puro es inalterable al aire, pero el del comercio absorbe un poco a poco la humedad y al mismo tiempo toma un color rojizo, que ha sido atribuido a la absorción de oxígeno y subsiguiente oxidación producida por este, de pequeñas cantidades de impurezas que el fenol contenga.

- ✓ Descripción : sólido incoloro a rosado leve
- ✓ Fórmula Molecular: C_6H_5OH
- ✓ Peso Molecular: 94.11 g/mol
- ✓ Densidad : 1.0576 g/cm³ a 20 °C
- ✓ Punto de Ebullición: 181.75 °C
- ✓ Punto de Fusión: 40.9 °C
- ✓ Presión de Vapor 0.3513 torr a 25 °C
- ✓ Solubilidad: 86,000 ppm en agua, muy soluble en alcohol, tetracloruro de carbono, ácido acético y dióxido de azufre líquido; soluble en cloroformo, éter etílico, disulfuro de carbono; ligeramente soluble en benceno.
- ✓ Constante de Ley de Henry: 3.97×10^{-07} atm-m³/mol a 25 °C
- ✓ Factor de Conversión: 1 ppm = 3.85 mg/m³

Cuadro 2: Muestra las Propiedades del Fenol

1.2.3 Toxicología: [6]

Los Efectos de Exposiciones Humanas y Animales

La información sobre efectos en exposiciones humanas es limitada, pero hace referencia a efectos agudos por exposición oral, cutánea, exposiciones ocupacionales incluyendo inhalación. El envenenamiento crónico por fenol se manifiesta en desórdenes sistemáticos tales como disturbios digestivos como vómito, dificultad al tragar, diarrea, anorexia; el envenenamiento se asocia al dolor de cabeza, desmayos, vértigo y disturbios mentales todos estos síntomas neurológicos, además produce decoloración de la piel y otros desórdenes dermatológicos por exposiciones cutáneas.

Los estudios disponibles de exposiciones en animales revelan que las rutas de contaminación son inhalación, ingestión, exposición cutánea. Las respuestas observadas en los estudios de animales incluyen daños pulmonares (inhalación), lesiones al miocardio (inhalación y exposición cutánea), daños del hígado (inhalación), daños renales (inhalación e ingestión), efectos neurológicos, efectos en el desarrollo y cutáneos. La comparación de los efectos en salud entre las rutas cutáneas, orales e inhalación revela que la vía de exposición más sensible para los animales es la inhalación. En términos generales los daños por exposición al fenol en humanos y animales reflejan daños comunes en sistemas vitales.

El fenol se absorbe fácilmente por la piel, las mucosas, las llagas, las superficies sangrientas, etc. Algunas veces las dosis tóxicas varían con los diversos sujetos. Así por ingestión de 0.5 a 1.0 gramos produce desórdenes digestivos (nauseas, vómitos); ingestión de 1 a 2 gramos provoca vértigos, hipotermia, sudores profundos y en casos graves la muerte.

El fenol, se elimina por la orina principalmente, parte naturalmente y parte en forma de compuestos fenólicos entre los cuales figuran la hidroquinona, la pirocatequina y sobre todo el éter sulfúrico ácido ($C_6H_6OSO_3H$).

Compuesto \ Niveles Permisibles $\mu\text{g/L}$	H₂O Natural	H₂O Potable	Olor	Sabor	Toxicidad
Fenol	10	1	1	1	3
2,4-Diclorofenol	10	10	1	1	3
2,6-Diclorofenol	10	1	10	1	3
2,4,6-Triclorofenol	1	1	10	1	2.6
Pentaclorofenol	10	1	1	10	2.1

*Tabla 2: Presentan los Niveles Permisibles para Fenoles en Agua**

* Fuente: OPS; Guías para la Calidad del Agua Potable: 1987.

1.3 DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA

1.3.1 Métodos de Tratamientos de Agua: [3]

Los métodos de tratamiento de aguas se pueden clasificar en dos tipos:

★ *Métodos de Depuración Natural o Autodepuración:*

Este tipo de depuración de agua es causado por la naturaleza, la cual provee cierto grado de autodepuración a todas las aguas que hayan sido corrompidas por la introducción de desechos, ya sean debidos a las aguas negras, desperdicios industriales, domésticos y agrícolas. El proceso de autodepuración se realiza a través de procesos físicos, químicos y biológicos. Los procesos físicos comprenden la sedimentación de los sólidos suspendidos, formando los depósitos denominados: *Bancos de Lodo*. Los procesos químicos y biológicos dependen del tiempo de permanencia o duración de los desechos en el agua, la temperatura, el oxígeno, efecto de la luz solar y otros factores ambientales.

Este proceso de auto depuración es funcional solamente para las concentraciones de contaminantes producidos naturalmente y un mínimo de la contaminación producida por el hombre. Actualmente los niveles de contaminación son tales que el proceso de autodepuración es obsoleto e insuficiente, por lo tanto generalmente se requieren de métodos diseñados por el hombre para un tratamiento adicional del agua.

★ *Métodos de Depuración Artificial:*

Los procesos de depuración artificial del agua, siguen los mismos pasos que la naturaleza tiene para la descontaminación propia; es decir se desarrollan a través de procesos físicos, químicos y biológicos. Estos se suelen dividir en tres tipos principalmente:

✓ Tratamiento primario:

Incluye todos los dispositivos diseñados para la remoción de materia sobrenadante o sedimentable por medios físicos o mecánicos, su objetivo es la reducción de la turbidez. Entre ellos se encuentran: *La Sedimentación, La Filtración.*

✓ Tratamiento Secundario:

Es efectuado a través de procesos biológicos o bioquímicos, donde resalta la acción de los microorganismos para la remoción de la materia orgánica soluble, coloidal o en suspensión no eliminada en el tratamiento primario. Las técnicas más utilizadas en este tipo de tratamiento son: *Filtros Percoladores* y *Lodos Activados*.

✓ Tratamiento Terciario:

El tratamiento terciario del agua se realiza a través de procesos químicos, para destruir microorganismos patógenos y compuestos orgánicos. El objetivo principal de esta etapa es proveer agua para la reutilización. Las principales técnicas utilizadas son: la cloración, adsorción con carbón activado, procesos de intercambio iónico y otros. Sin embargo estas técnicas de tratamiento tienen muchas desventajas que ponen en duda su efectividad, por ejemplo:

- *La Cloración:* Cuando reacciona con compuestos orgánicos particularmente Fenol, produce hidrocarburos clorados altamente tóxicos.
- *Adsorción con Carbón Activado:* Este transfiere los contaminantes de una fase a otra, produciendo lodos contaminados que luego deberán depositarse en alguna parte.
- *La Ozonización:* Este método es muy efectivo, pero su desventaja reside en sus altos costos.

Los tratamientos anteriores se consideran como métodos convencionales para el tratamiento de agua. En la actualidad están surgiendo nuevas tecnologías, principalmente dentro los procesos terciarios los cuales están destinados a sustituir a los métodos anteriormente citados. Dentro de estas nuevas tecnologías destacan los denominados " **Procesos Avanzados de Oxidación** ", los cuales serán detallados a continuación.

1.3.2 Procesos Avanzados de Oxidación:

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas *Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's, PAO's)*, muy poco aplicados y peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAO's puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. [7]

Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por *Glaze y colaboradores*, quienes definieron los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO.) Este radical 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 TAO's, como la fotocatalisis heterogenea, la radiolisis y otras tecnicas avanzadas, recurren ademàs a reductores quimicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. [8-9]

La siguiente tabla, presenta un listado de las TAO's, clasificadas en procesos no fotoquimicos y procesos fotoquimicos.

Procesos no fotoquimicos	Procesos fotoquimicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquimicos
Procesos Fenton (Fe ⁺² /H ₂ O ₂) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis © y tratamiento con haces de electrones	UV/O ₃
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatalisis heterogenea

Tabla 3: Principales Procesos de Oxidación Avanzada*

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre las TAO's, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Fe cerovalente) [10] y la oxidación con K₂FeO₄ Fe(VI). Sin embargo, en este proyecto de investigación nos interesan aquellas tecnologías que involucran la generación del radical HO°, principalmente la **Fotocatalisis Heterogenea**.

* Fuente: Miguel A. Blesa; *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogenea*; 2001

Entre las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, podemos citar.

- ✓ 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.
- ✓ Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- ✓ Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- ✓ No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- ✓ Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- ✓ En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- ✓ Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- ✓ Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Cuadro 3: Ventaja de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Las TAO's son especialmente útiles como *pretratamiento* antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de *postratamiento* para efectuar una purificación de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO°. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃.

La **Tabla 4**, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO° es el oxidante más energético. En la **Tabla 5** se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono.

De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAO's deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Especie	E ₀ (V 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 4: Potenciales Redox de algunos Agentes Oxidantes*

Compuesto	HO°	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

Tabla 5: Constantes de velocidad (k en $L mol^{-1} s^{-1}$) del Radical Hidroxilo en comparación con el Ozono para algunos Compuestos Orgánicos*

Las TAO's tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

* Fuente: Miguel A. Blesa; *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*; 2001

1.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.4.1 Generalidades*:[7]

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional.

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Además, provee la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Numerosos investigadores asignan a la catálisis un lugar prominente en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente. En la literatura que concierne al tema se habla de términos como *Catalizador Ideal* y *Catalizador Recuperable Ideal*, haciendo referencia a catalizadores capaces de dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permitan eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. Adicionalmente, estos catalizadores ideales permiten un menor consumo energético. [11]

En lo que respecta al uso de la catálisis para la eliminación de la contaminación, existen diversos métodos de oxidación que utilizan catalizadores sólidos con este fin. La fotocatalisis heterogénea, y otros **Procesos Avanzados de Oxidación**, son también buenos ejemplos del tema en cuestión.

* La historia del proceso de fotocatalisis, es presentado en el *Apéndice 4*

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fase de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

1.4.2 Características del Fotocatalizador (TiO₂)*:

Muchos semiconductores simples, como óxidos y sulfuros, son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores que pueden utilizarse como fotocatalizadores, son los que aparecen en la *Figura 2*. De entre todos ellos, el TiO₂ es, por diversos motivos, el semiconductor más utilizado para aplicaciones ambientales.

En primer lugar, muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO₂, y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO₂. En contraste, son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen de un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO₂. En segundo lugar, el potencial redox del par:



Se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Este hecho, como se verá más adelante, tiene un interés especial. Otros motivos para la gran utilización del TiO₂ son su estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y su estabilidad bajo iluminación. Por último, el TiO₂ es químicamente inocuo y es barato.

Otros semiconductores con actividad fotocatalítica, como el óxido de cinc, el sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, no son estables en todo el rango de pH y sufren procesos de fotocorrosión. Respecto al ZnO, a pesar de tener posiciones de límite de banda muy similares a las del TiO₂, sufre fotocorrosión inducida por autooxidación, que da lugar a la formación de Zn(OH)₂ en la superficie de las partículas de ZnO y a la aparición de Zn⁺² en disolución, lo cual acaba conduciendo a la inactivación del catalizador.

* Para un estudio más amplio de las características del TiO₂ Degussa P25, remitirse al *Apéndice No 5*.

Por otro lado, el CdS y los óxidos de hierro, a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar (energía de salto de banda pequeña), tampoco son apropiados, pues el CdS se descompone dando lugar a especies solubles de Cd^{+2} , ambientalmente nocivas, y los óxidos de hierro también sufren corrosión.

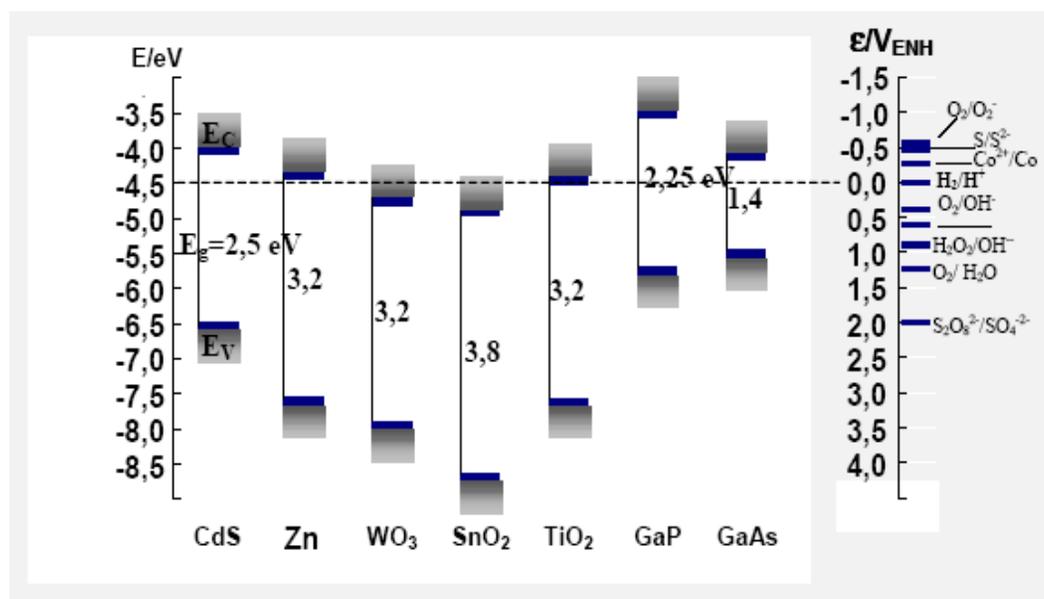


Figura 2: Potenciales de banda de diferentes semiconductores en electrolito acuoso a $\text{pH} = 1$. El eje de la izquierda muestra la escala de energía respecto al vacío y el de la derecha respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE)

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5 % de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de 400 nm.

Por ejemplo el TiO_2 es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente (reacciones suaves, bajo consumo energético), que actúa bajo la acción de luz ultravioleta (que puede ser solar), de manera limpia (idealmente, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación) y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente también, puede ser reutilizado durante largo período de tiempo).

En la práctica, es posible que el catalizador vaya desactivándose a medida que tienen lugar los procesos de oxidación en su superficie (por adsorción de especies que bloque los sitios activos) y será necesario, entonces, aplicar medidas de reactivación del mismo.

En la **Figura 3** se presenta las longitudes de onda de máxima absorción del Dióxido de Titanio en sus diferentes formas.

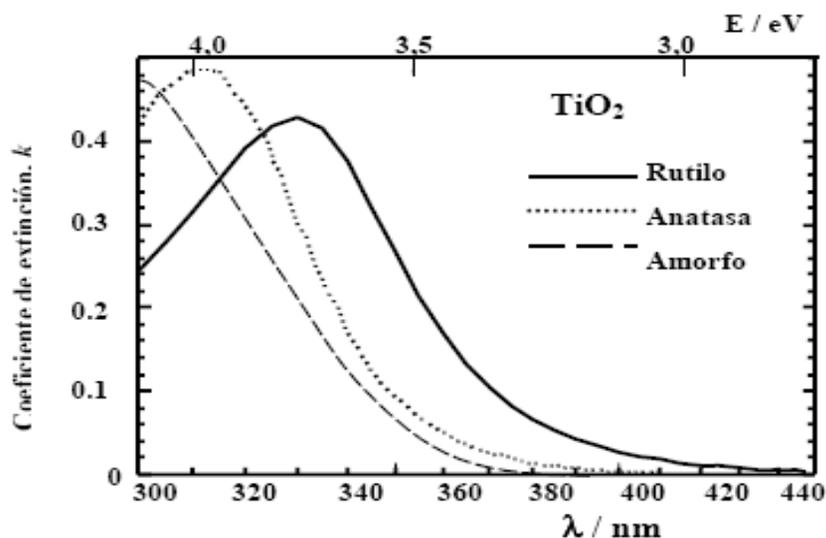


Figura 3: Se muestran las Longitudes de Onda Máxima, a la que Absorben, los diferentes tipos del Dióxido de Titanio.

La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de *Rutilo*. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la *Anatasa*, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. Ambas estructuras pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice). Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes. Lo anteriormente expuesto es apreciable en la **Figura 4**.

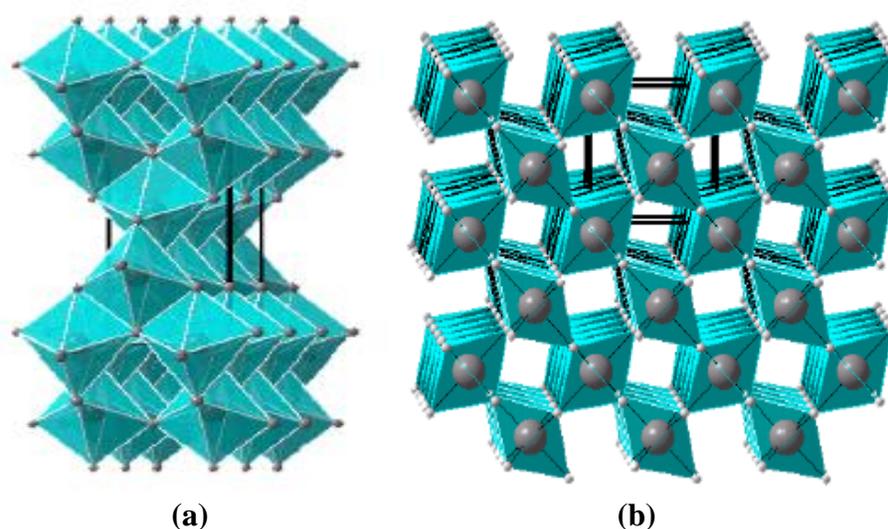
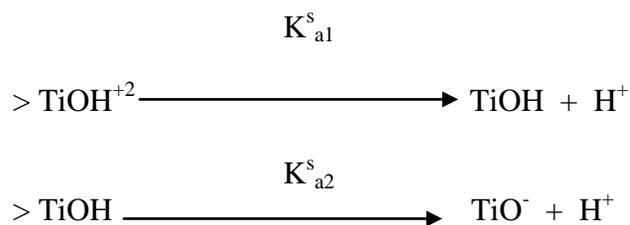


Figura 4: Presenta la distribución espacial de las estructuras del Dióxido de Titanio, en su dos formas Anatasa y Rutilo; respectivamente.

La superficie de las partículas de óxidos metálicos es anfótera. En el caso del TiO_2 el principal grupo funcional anfótero es el Titanol, $> \text{TiOH}$. Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO_2 presentan el siguiente equilibrio ácido-base.



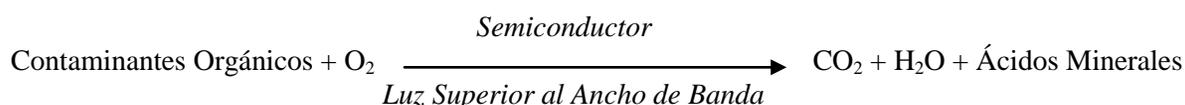
Donde K_{a1} es la constante de acidez de la primera disociación ácida y K_{a2} es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH del punto de carga cero (*zero point charge*), pHzpc , viene dado por la mitad de la suma de los dos pK_a superficiales: [12]

$$\text{pHzpc} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$$

1.4.3 Introducción al Método:

Muchas reacciones se pueden promover por la activación de sólidos a través de la luz, los cuáles no se consumen en la reacción. Tales sólidos son conocidos como fotocatalizadores o fotosintetizadores y a menudo son semiconductores.

El ejemplo más conocido de fotocatalisis por semiconductores; probablemente se da en la pintura, el proceso involucra la fotodegradación de cadenas poliméricas de la pintura catalizadas por el pigmento semiconductor, generalmente TiO_2 . hoy en día este fenómeno es controlado en gran parte; cubriendo el pigmento con una capa acuosa de óxido inerte, comúnmente de silicio, aluminio o zirconio. En años recientes ha crecido el interés por el uso de semiconductores como fotosintetizadores para completar la mineralización oxidativa de contaminantes por O_2 . En la fotocatalisis por semiconductores, para la purificación de aguas los contaminantes usualmente son compuestos orgánicos y por lo tanto el proceso general se puede resumir por la siguiente reacción:



En la fotomineralización por semiconductores como método de purificación de aguas no se utilizan oxidantes fuertes de naturaleza peligrosa, como los utilizados comúnmente en los métodos tecnológicos de tratamiento de aguas industriales (*Cloración y Ozonización*). Las tecnologías no destructivas utilizadas actualmente para el tratamiento de aguas industriales son : *Trampas de Aire* y *Adsorción con Carbón*; las cuáles tienen sus complicaciones por ejemplo la remoción de contaminantes volátiles por *Trampas de Aire* convierte un problema de contaminación líquido en un problema de contaminación del aire y la *Adsorción con Carbón* produce sólidos peligrosos que luego deberán depositarse en algún sitio. [13]

La purificación de aguas por fotocatalisis con semiconductores está atrayendo mucho interés, no sólo por investigadores sino también por compañías de purificación de aguas. Este interés es presentado por que: [14]

- ✓ Es un método que destruye sustancias tóxicas (dioxinas, PCB's, disolventes, pesticidas, etc) hasta subproductos como agua CO₂ y simples ácidos inorgánicos, en el caso de compuestos orgánicos. En el caso de metales pesados puede reducirlos a un estado de menor toxicidad.
- ✓ Las sustancias contaminantes son eliminadas en único proceso sin necesidad de ser extraídas del medio en que se encuentran disueltas y usando energía procedente de una fuente limpia, abundante ecológica, barata e inagotable como es el sol.
- ✓ El proceso tiene lugar a temperatura ambiente y puede realizarse en combinación con cualquier otro tratamiento convencional.

Cuadro 4: Presenta Algunas Propiedades del Proceso de Fotocatálisis Heterogénea

1.4.4 Principio del Método*:

En un sólido los electrones ocupan las bandas de energía como consecuencia de una red extendida de enlaces. En un semiconductor las bandas de alta energía (ocupadas) y las bandas de baja energía (desocupadas) están separadas por una energía de brecha E_{bg} , la cual corresponde a una región desprovista de niveles de energía.

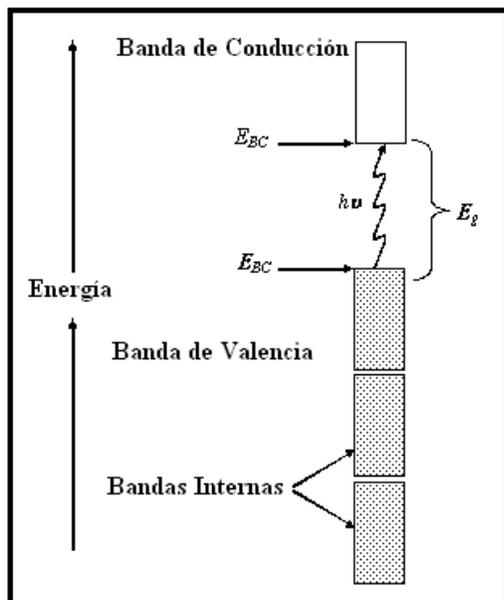


Figura 5: Muestra la Distribución de las Bandas o Niveles Energéticos en un Semiconductor.

* Un análisis detallado de los parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico se muestran en el *Apéndice No 6*.

La activación de un semiconductor en fotocatalisis se lleva a cabo por la absorción de un fotón con energía superior al ancho de banda, lo cual resulta en la promoción de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción con la generación de un hueco (agujero) (h^+) en la banda de valencia. En fase acuosa, la superficie iluminada es considerada ampliamente como un productor de radicales hidróxilos (*Ecuación 1*); estos y otros productos iniciales altamente oxidantes de esta fotoquímica indirecta continúan atacando los contaminantes oxidables.



Los distintos procesos de foto-oxidación mencionados en la bibliografía normalmente emplean la luz conjuntamente con algún oxidante (ozono, peróxido de hidrógeno y/o oxígeno, etc).

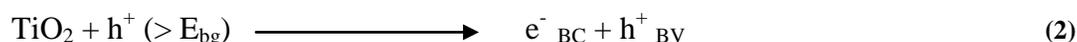
Esto es debido a que la luz solar o el oxidante solo produce la destrucción parcial del contaminante, el uso simultáneo de luz y un oxidante (como los anteriormente mencionados) ha demostrado rutinariamente que produce mineralización completa del carbón orgánico a dióxido de carbono CO_2 .

Sin embargo podemos indicar que un proceso ideal de fotocatalisis heterogénea sería aquella transformación química de reactivos en productos que tuviese las siguientes características:

- ✓ La entidad del fotocatalizador (TiO_2) permanece inalterada una vez finalizado el proceso.
- ✓ La reacción es exoenergética y solo es acelerada por la iluminación que la provoca.
- ✓ Se generan huecos y electrones en el fotocatalizador, que son necesarios para el proceso.
- ✓ Los productos específicos resultantes son diferentes de los que se obtendrían en fase homogénea.

Cuadro 5: Presenta Características del Proceso de Fotocatalisis Heterogénea Ideal.

La función fotoquímica primordial, después de la absorción de luz en el UV – Cercano por las partículas de TiO_2 (longitudes de onda < 380 nm), es la generación de pares electrón/hueco cuya separación en electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}) y huecos en la banda de valencia (h^+_{BV}) es ayudada por el gradiente del campo eléctrico en el espacio de la región de carga, según la ecuación:



Estas partículas cargadas eléctricamente se mueven rápidamente a la superficie donde son captadas en trampas de energía sub-superficiales del catalizador $[\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{\text{IV}}]$, para los huecos y trampas superficiales $[-\text{Ti}^{\text{IV}}-]$ para los electrones.



Estas trampas de energía son debidas al hecho que en la superficie de la partícula semiconductor queda truncada la malla cristalina provocando una serie de irregularidades al quedar los átomos de titanio y oxígeno rodeados solo parcialmente por otros átomos. La consecuencia de esto es la existencia de una serie de átomos con un estado energético distinto al que se tiene en el interior de las partículas y con capacidad de retener los electrones y los huecos generados.

Estos agujeros y electrones también pueden quedar fijados externamente a la superficie del catalizador vía transferencia electrónica con donadores o aceptores de electrones absorbidos sobre el TiO_2 . Esto quiere decir que si además existe la presencia en el medio de una pareja de compuestos apropiados para llevar a cabo una reacción de *oxidación – reducción* (redox), las partículas portadoras de carga darán lugar a las siguientes reacciones:



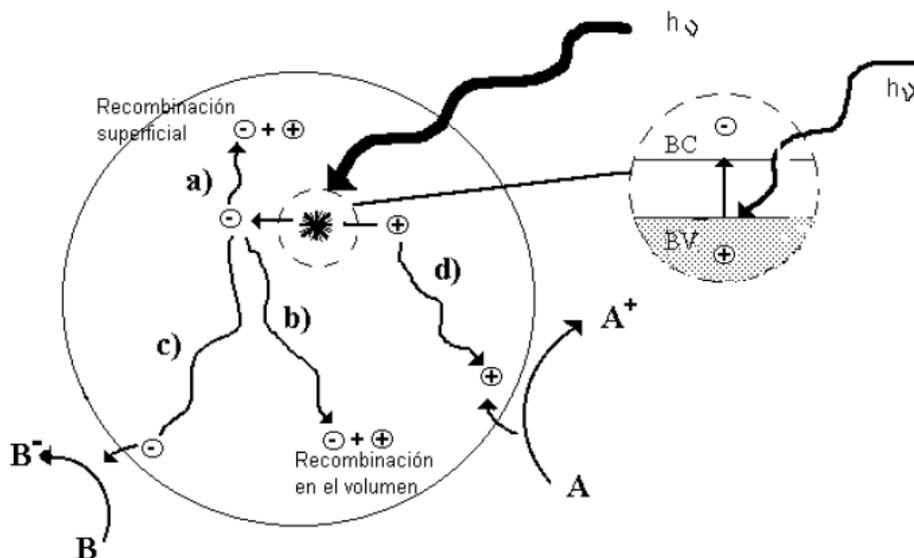


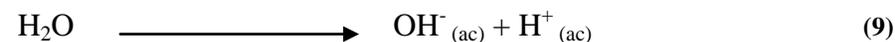
Figura 6: Representación esquemática de los eventos ocurridos en la partícula de Dióxido de Titanio, durante el proceso de iluminación.

El elemento **B** es el oxidante que, normalmente suele ser oxígeno introducido en el sistema mediante inyección bien de oxígeno puro o bien de aire. Este elemento oxidante también puede ser obtenido mediante la adición de agua oxigenada previamente al proceso de iluminación. El elemento **A** es el reductor. En la **Figura 6** se muestra una representación esquemática de una partícula de semiconductor así como sus características energéticas y termodinámicas.

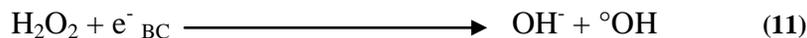
En fase acuosa y con la adición de oxígeno molecular como elemento oxidante, tenemos las ecuaciones siguientes:



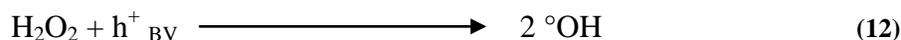
Otra posibilidad de la ecuación anterior es:



En este caso es el agua el que actúa como elemento reductor produciendo radicales hidroxilos ($^{\circ}\text{OH}$) en la superficie del catalizador. Si en vez de oxígeno el elemento oxidante se obtiene mediante la adición de peróxido de hidrógeno la ecuación que se tiene es:



O también el agua oxigenada se puede descomponer directamente en radicales hidroxilo en presencia de iluminación:



Y estos radicales, altamente oxidantes son encargados de atacar los contaminantes oxidables. En particular, es bien conocido que los radicales $^{\circ}\text{OH}$ reaccionan rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos.

Paralelamente a todo este proceso también puede existir una rápida recombinación electrón/hueco en la superficie de la partícula del catalizador:



Esta recombinación puede tener lugar incluso en el caso de electrones y huecos atrapados energéticamente. Para prevenir esta recombinación, los electrones pueden ser retirados mediante oxígeno molecular pre-absorbido para dar lugar al radical $\text{O}^{\circ}_2(\text{ads})$.

También puede ser evitada esta recombinación mediante el dopado del catalizador con metales como el Wolfranio, Cobre, Hierro y Vanadio en proporciones alrededor del 5%. Este dopado provoca la generación de irregularidades en la malla cristalina que favorece la captura de huecos y electrones.

Para que un fotocatalizador sea eficiente, los diferentes procesos de transferencia electrónica que involucran electrones (e^-) y huecos (h^+) reaccionantes con las especies adsorbidas en la interfase deben competir eficientemente con la ruta principal de desactivación de las recombinaciones del par electrón – hueco. [15]

Proceso Primario			Tiempo Característico *
1	Fotogeneración	$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow h_{\text{BV}}^+ + e_{\text{BC}}^-$	fs
2	Captura de los Potadores de Carga	$h_{\text{BV}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \longrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\circ+} (h_{\text{cap}}^+)$ $e_{\text{BC}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \longrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^- (e_{\text{cap}}^-)$	25 ns <30 ps
3	Recombinación de los Portadores de Carga	$h_{\text{BV}}^+ + e_{\text{BC}}^- \longrightarrow \text{TiO}_2$ $h_{\text{cap}}^+ + e_{\text{BC}}^- \longrightarrow \text{TiO}_2$ $h_{\text{BV}}^+ + e_{\text{cap}}^- \longrightarrow \text{TiO}_2$ $h_{\text{cap}}^+ + e_{\text{cap}}^- \longrightarrow \text{TiO}_2$	100 ns
4	Procesos de Transferencia de Carga	$h_{\text{BV}}^+; h_{\text{cap}}^+ + \text{D} \longrightarrow \text{D}^{\circ+}$ $e_{\text{BC}}^-; e_{\text{cap}}^- + \text{A} \longrightarrow \text{A}^{\circ-}$ $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\circ+} + \text{D} \longrightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{D}^{\circ+}$ $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^- + \text{A} \longrightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{A}^{\circ-}$	Ver. [7]
* Determinado en Soluciones Coloidales de Dióxido de Titanio: Diámetro de Partícula 6 nm, número de pares electrón – hueco por partícula y por pulso = 0.85, excitación a 335 nm, pH = 2.7			

Tabla 6: Muestra las Diferentes Reacciones, Involucradas en el Proceso de Degradación Fotocatalítica.

1.4.5 Cinética del Proceso de Fotocatálisis:[11]

Numerosos estudios han demostrado que la adsorción de compuestos químicos en la superficie de semiconductores sigue la isoterma de adsorción de Langmuir. También se ha observado que la velocidad de degradación de compuestos químicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de *Langmuir-Hinselwood (L-H)*.

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que, en el equilibrio, el número de lugares superficiales para la adsorción es fijo, y que un lugar superficial sólo puede ser ocupado por un substrato idéntico para todos los lugares.

Según Langmuir-Hinselwood para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional al recubrimiento superficial, el cual puede relacionarse con la concentración en equilibrio del reactivo en fase homogénea a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir. De acuerdo con esto, el modelo cinético de Langmuir-Hinselwood acepta que la isoterma de adsorción describe adecuadamente la relación entre el recubrimiento superficial de la especie **A** en la superficie del catalizador, θ_A , y la actividad, a_A , (o la concentración C_A) de la misma especie presente en la fase fluida.

Este hecho indica que la especie **A** se encuentra en equilibrio de adsorción – desorción (en oscuridad) entre la superficie del catalizador y la fase fluida. La relación matemática es de la forma:

$$\theta = (K_{ads} a)/(1 + K_{ads}a) = (K_{ads}C_{\gamma})/(1 + K_{ads}C_{\gamma}) = (K'_{ads}C)/(1 + K'_{ads}C) \quad (14)$$

Donde θ es el recubrimiento superficial, a es la actividad del sustrato en la solución acuosa, C es la concentración inicial del sustrato, γ es el coeficiente de actividad del sustrato y K'_{ads} es la constante aparente de equilibrio de adsorción (coeficiente de adsorción). De acuerdo con lo comentado anteriormente, la velocidad de la degradación fotocatalítica obedecerá una ecuación de la forma:

$$r = - dC/dt = k\theta = (kKC)/(1 + KC) \quad (15)$$

Donde k es la constante aparente de velocidad de la reacción que transcurre en el centro activo de la superficie del catalizador. Otra asunción implícita al modelo de Langmuir-Hinselwood es que las velocidades de adsorción - desorción superficial del sustrato son mayores que la de cualquier reacción química posterior y, por tanto el paso limitante de la velocidad es la reacción de las especies adsorbidas en las superficies del semiconductor. Por último, también asume que los productos de la reacción no bloquean los centros activos.

La interpretación formal de K es diferente para cada esquema de reacción. Por ejemplo, *Turchi* y *Ollis* han propuesto cuatro posibles esquemas de reacción para el ataque del radical °OH en reacciones de degradación fotocatalítica sobre TiO₂.

En todos ellos, la ecuación de velocidad tiene la misma forma que la propuesta en la *Ecuación 15*. No obstante, la interpretación fundamental de la constante K es diferente en cada caso, y ninguna es completamente equivalente a la isoterma de adsorción en oscuridad. Conviene mencionar que los valores de K medidos a partir de isotermas de adsorción en oscuridad acostumbran a ser menores que los obtenidos a partir de estudios cinéticos de degradación fotocatalítico sobre superficies irradiadas de semiconductores.

La constante de velocidad, k , es una constante de proporcionalidad que da una medida de la reactividad intrínseca de la superficie fotoactivada frente al sustrato.

Se ha visto también que k es proporcional a I_a^θ , donde I_a es la velocidad con que la superficie del semiconductor absorbe luz de energía superior a su salto de banda, y θ es un exponente igual a 0.5 o 1, respectivamente, a elevadas o bajas intensidades.

De esta manera, sólo se pueden comparar las constantes de velocidad de diferentes reactivos cuando el catalizador y las fuentes de iluminación utilizadas son las mismas.

Aunque K y k se supone que son parámetros independientes, de hecho, parecen depender el uno del otro. Este comportamiento es consecuencia del cambio que experimentan las constantes de adsorción de equilibrio en presencia de irradiación. De hecho, la irradiación puede inducir a la fotoadsorción o fotodesorción de los substratos sobre la superficie del catalizador. En estos casos K parece ser una función de la intensidad de la luz de la misma manera que lo es k .

La ecuación de velocidad se puede escribirse de la siguiente manera:

$$1/r = 1/k + 1/kK + 1/C \quad (16)$$

Así, la linealidad de una representación de $1/r$ vs $1/C$ prueba la validez del modelo de Langmuir-Hinselwood, donde $1/k$ es el punto de corte con el eje de ordenadas y $1/(kK)$ es la pendiente de la recta. Muchas reacciones fotocatalíticas muestran buena linealidad en estas representaciones. Desafortunadamente, este ajuste no se puede tomar como una prueba sólida de preadsorción del substrato y del oxidante sobre el catalizador porque esta misma ley de velocidad puede describir también la cinética de reacciones que transcurren en fase homogénea, o en los cuales el substrato está adsorbido y el oxidante libre, o el oxidante adsorbido y el substrato libre.

Con el fin de tratar reacciones que involucran la competición, entre dos o más especies por un único lugar de adsorción, se ha sugerido la siguiente expresión:

$$R = -dC/dt = k\theta = (kKC) / (1 + KC + \sum K_i C_i) \quad (17)$$

Donde i es una especie adsorbida competitivamente, que puede ser, por ejemplo, una molécula de disolvente, un intermedio de la reacción, otro reactivo o algún componente no reactivo presente en la disolución. De la misma manera que en otras áreas de la catálisis heterogénea, estas adsorciones simultáneas influyen en la cinética de reacción observada.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS*

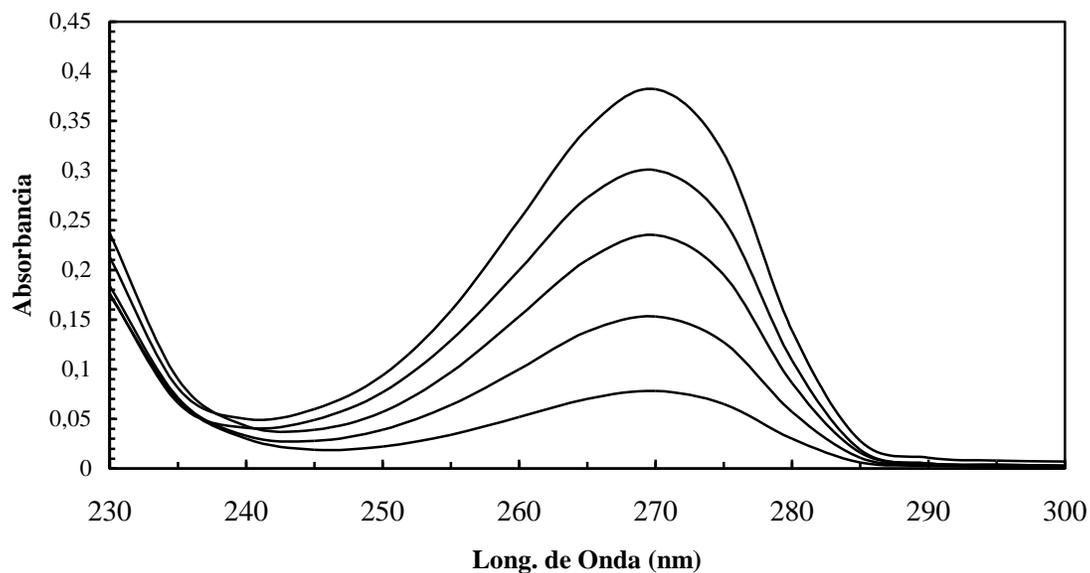
Para el análisis de la concentración de Fenol en cualquier tiempo, se utilizó la medida de absorción de luz utilizando un espectrofotómetro UV-Visible UV-mini 1240 SHIMADZU. Para realizar estas mediciones fue necesario investigar las bandas de absorción características del fenol. Estas fueron ubicadas en $\lambda_1 = 210 \text{ nm}$ y $\lambda_2 = 269 \text{ nm}$. La longitud de onda de trabajo fue fijada en $\lambda_2 = 269 \text{ nm}$, por ser la más estable y además utilizada por otros grupos de investigación. [16]

Para la medición del Carbono Orgánico Total se utilizó un analizador Tekmar Dhorman Apollo 9000, este parámetro proporcionó un indicativo de la mineralización del compuesto orgánico. El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producido en la mineralización total de una muestra. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

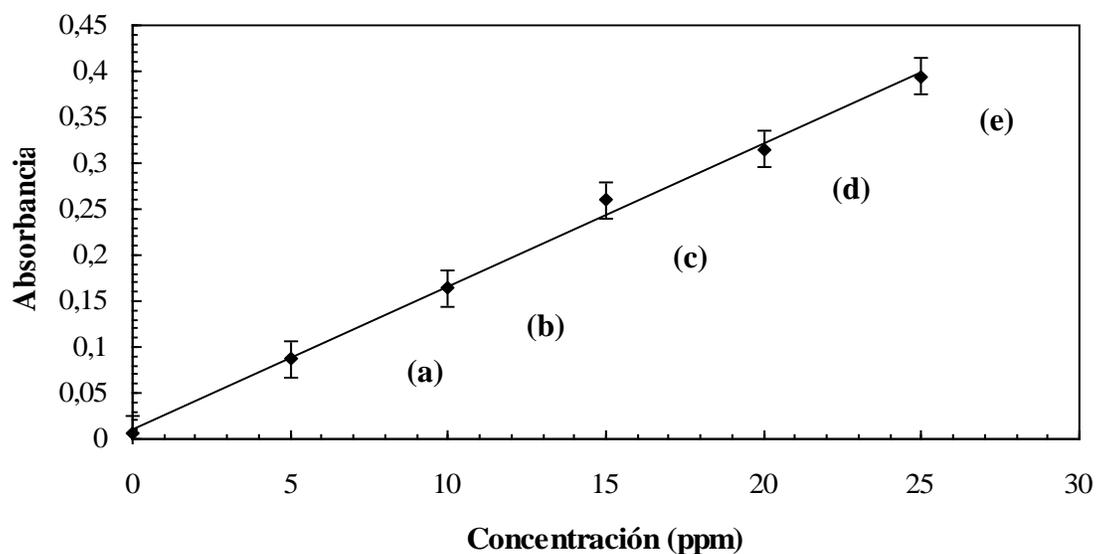
* Para un estudio más a detalle sobre los métodos de análisis utilizados en esta investigación, remitirse al *Apéndice No 7*.

La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

A continuación se presentan los primeros experimentos, que consistieron en la determinación de las bandas de absorción del fenol y la preparación de las curvas de calibración para realizar mediciones.



Exp. 1: Se muestra el Gráfico del espectro de Absorción de diferentes Estándares de Fenol. Donde: Concentración 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm; 20 ppm; 25 ppm; en orden ascendente.



Exp. 2: Se muestra el Gráfico de la Curva de Calibración, para una serie de 5 Estándares de Fenol; la cual a su vez sirve para el cálculo del Coeficiente de Absortividad del Fenol. Donde: (a) = 5 ppm; (b) = 10 ppm; (c) = 15 ppm; (d) = 20 ppm; (e) = 25 ppm.

2.2 EL REACTOR

2.2.1 Generalidades:

El diseño de reactores de procesos fotocatalíticos heterogéneos, es un área que tiene gran demanda para el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos, microorganismos y para la remoción de muchos metales pesados que se encuentren en corrientes de aguas residuales; sin embargo para lograr este objetivo estos reactores deben cumplir varios requisitos y características en su diseño, para lograr una operación eficiente:

- ✓ Una iluminación adecuada de la lámpara y máxima utilización de la fuente de luz ultravioleta.
- ✓ Un flujo adecuado de agua dentro del reactor (Velocidad de Flujo)
- ✓ Características de mezcla dentro del reactor (Interacción del contaminante con el fotocatalizador)
- ✓ Porcentaje de reacción y Fotoconversión

Todos estos factores deben ser considerados para la construcción y estudio de estas unidades fotocatalíticas. Existen varios diseños de reactores fotocatalíticos heterogéneos:

- ✓ Reactores Slurry (Con el Fotocatalizador Suspendido)
- ✓ Reactores de Membrana y de Espiral (Con el Fotocatalizador Suspendido)
- ✓ Reactores con el Fotocatalizador impregnado en malla de vidrio

2.2.2 Modificación del Reactor:

El reactor fotocatalítico de la *Escuela de Química* es un reactor Photo Crec – Water, cuyo diseño original presenta el fotocatalizador soportado en mallas de fibra de vidrio. En el presente proyecto de investigación se realizó una modificación que consistió en eliminar las mallas de fibra de vidrio para utilizar el catalizador en suspensión.

Las características originales y las modificaciones se presentan a continuación en la siguiente figura. El resumen de las modificaciones mostradas en la **Figura 7**; son presentadas en la **Tabla 7**. Cabe destacar que el volumen anular que es de 2.7 Litros y en el reservorio 0.3 Litros (**reactor modificado**); anteriormente era 2.5 Litros el volumen anular y 0.5 Litros en el reservorio.

El reservorio es cubierto con papel aluminio y la agitación de la suspensión es garantizada por una barra magnética. La velocidad de recirculación de la suspensión es realizada por una bomba peristáltica.

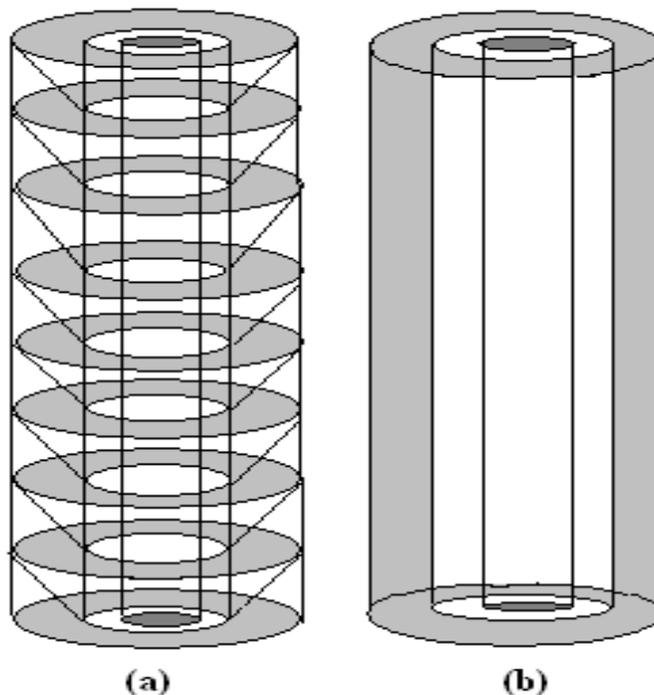


Figura 7: Se muestra el Reactor, Antes y Después de Retirar las Canastas con TiO_2 , respectivamente (a y b).

Reactor Original	Reactor Modificado
Usa una lámpara (15 W) de radiación ultravioleta de baja energía (365 nm), ubicada dentro del reactor	Usa una lámpara (15 W) de radiación ultravioleta de baja energía (365 nm), ubicada dentro del reactor
Utiliza una bomba peristáltica externa para la recirculación de la suspensión	Utiliza una bomba peristáltica externa para la recirculación de la suspensión
La unidad externa del reactor está hecha de acero inoxidable y consta de 15 anillos	La unidad externa del reactor está hecha de acero inoxidable y consta de 15 anillos
Trabaja con un volumen de solución de 3 Litros	Trabaja con un volumen de solución de 3 Litros
Está compuesto por 15 canastas impregnadas de TiO_2 sobre fibra de vidrio	Solamente contiene el tubo de plexiglass que alberga la lámpara UV
Tiene 42 cm de largo y 9 cm de ancho del tanque	Tiene 42 cm de largo y 9 cm de ancho del tanque

Tabla 7: Muestra las Características del Reactor Original y Modificado.

2.3 RECURSOS

2.3.1 Reactivos:

- * **Acido Nítrico HNO_3** F.W. = 63.01 g/mol
Meets ACS Specifications 69.6 %
Mallinckrodt AR (Analytical Reagent)
- * **Hidróxido de Potasio KOH** F.W. = 56.11 g/mol
Meets ACS Specifications 80 %
Pellets Pure. Merck AR (Analytical Reagent)
- * **Peróxido de Hidrógeno H_2O_2** 1L = 1.11 kg
Aqueous Solution. Meets ACS Specifications 30 %
Merck AR (Analytical Reagent)
- * **Acido *O*-Fosfórico H_3PO_4** F.W. = 98.00 g/mol
Merck Pro Análisis min. 85 %. 1L = 1.71 Kg
- * **Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$** F.W. = 94.11 g/mol
Meets ACS Specifications 99.0 %
Loose Crystals (Solid) Mallinckrodt AR (Analytical Reagent)
- * **Dióxido de Titanio TiO_2** F.W. = 79.90 g/mol
Synthetic Amorphous Titan Dioxide CAS 13463-67-7
Degussa AG D-60287 Frankfurt/Main DP-25
- * **Std. de Carbono 1000 ppm C**
Solvente Agua 100 ml
Tekmar – Dhorman P/N 511-946, Certified Standard
- * **Std. Buffer de pH**
4.00±0.02 / 7.00±0.02 / 9.18±0.02
Solución controlada con Standar NIST. Chimica Omnia

2.3.2 Equipo:

- * **Reactor Photo – Crec – Water** April 1997
Designed by: H.I. de Lasa / Chemical Reactor Engineering Centre
Manufactured by: The University Machine Shop
 The University of Western Notario; CANADA
- * **Bomba Peristáltica** (Cole – Parmer)
 Master Flex Easy – Load Model 7518-00
- * **Agitador Magnético.** Are2 Velp / Scientifica
- * **Balanza Analítica Startorius**
 BP 2105 Max. 210 g d = 0.1 mg
- * **pH – metro.** Hanna Instruments; Chimica Omnia
- * **Espectrofotómetro UV – Visible**
 UV- mini 1240 SHIMADZU
- * **Analizador de Carbono Orgánico Total TOC**
 Tekmar – Dhorman Apollo 9000
- * **Bomba de Vacío** Fisher – Scientific

2.3.3 Materiales:

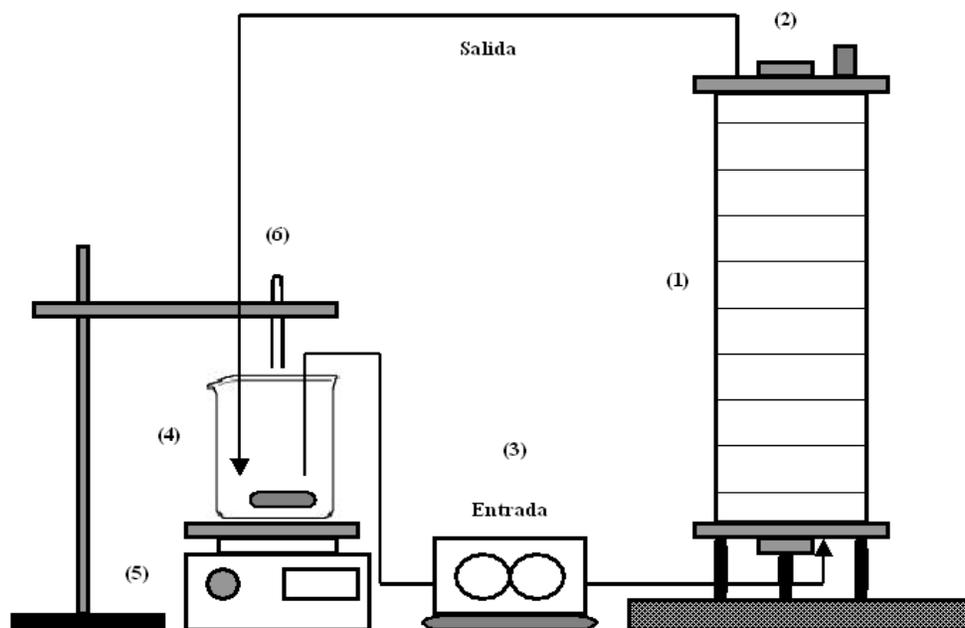
- * **Celdas de Cuarzo**
- * **Viales de Vidrio**
- * **Filtros de Carcaza**
 Whatman 0.45 μm
- * **Filtros de Membrana**
 Millipore 0.45 μm
 Sterilized
- * **Frascos Ambar**
 Varios Volúmenes
- * **Tubos de Hemólisis**
 Varios Volúmenes

2.3.4 Cristalería:

- * **Pipetas Volumétricas**
 Varios Volúmenes
- * **Frascos Volumétricos**
 Varios Volúmenes
- * **Pipetas Graduadas**
 Varios Volúmenes
- * **Beakers**
 Varios Volúmenes

2.4 PROCEDIMIENTO GENERAL

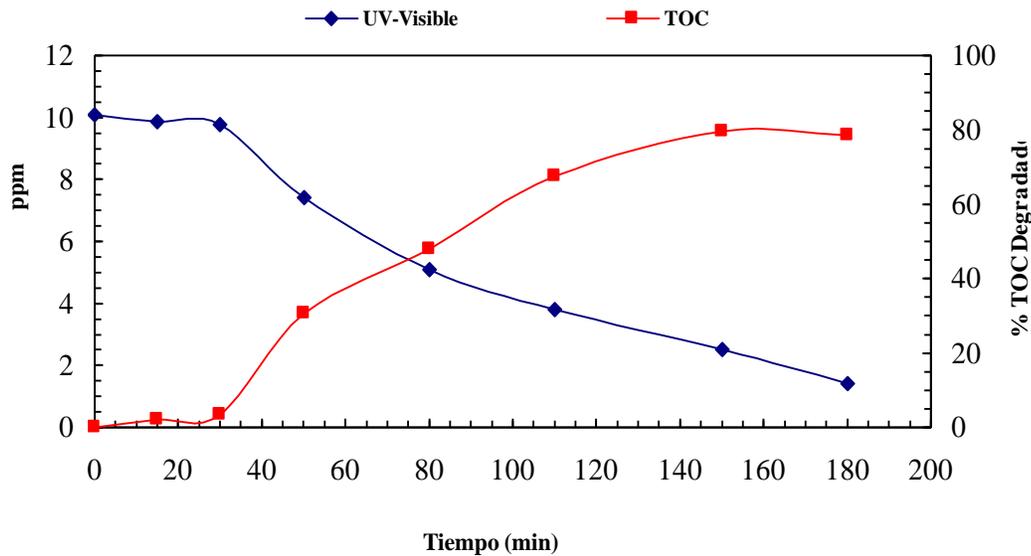
El montaje experimental para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en fase acuosa a escala de laboratorio se muestra en la *Figura 8*. Primero se toma la muestra cero para conocer la concentración de Fenol y el valor de TOC; luego la suspensión recircula aproximadamente 30 min. antes de encender la lámpara, considerando la etapa de adsorción, Luego se procede a encender la lámpara. Periódicamente se extraen muestras de 5 ml para el análisis UV-Visible y 20 ml para el análisis de TOC; en un período de tiempo previamente fijado dependiendo las necesidades del proceso. A cada muestra extraída se le controla parámetros como: Temperatura y pH. El tiempo total del proceso es 3 horas, distribuidos de la siguiente manera; 30 min. proceso de adsorción y 150 min. proceso fotocatalítico. Finalizado el experimento cada una de las muestras fue filtrada a través de una membrana Milipore de 0.45 μm ; para ser enviada a su respectivo análisis.



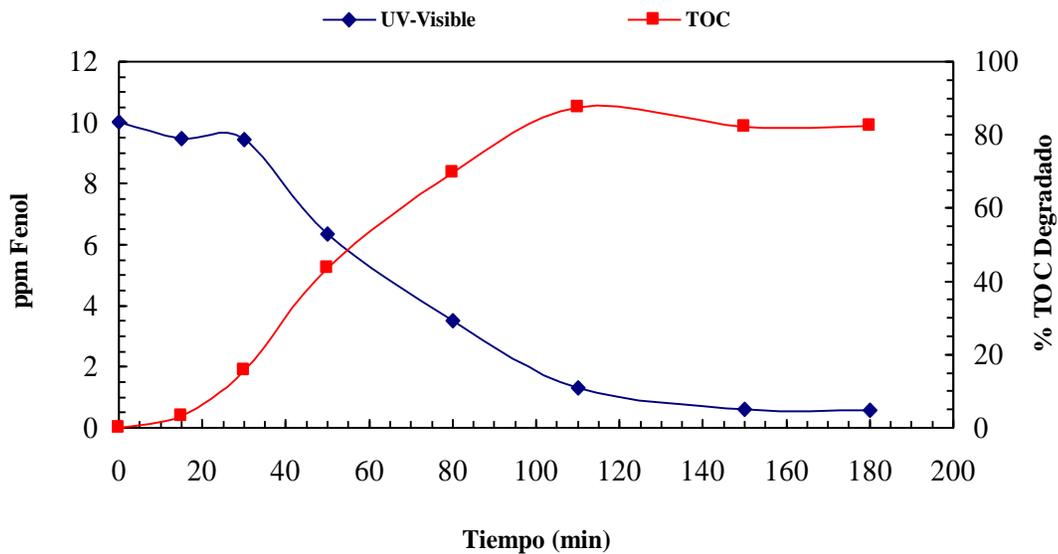
Donde: 1. Reactor; 2. Lámpara UV; 3. Bomba Peristáltica; 4. Reservorio; 5. Agitador Magnético; 6. Termómetro.

Figura 8: Muestra el Montaje para la Degradación Experimental de Fenol en Suspensión Acuosa.

III. RESULTADOS*



(a)

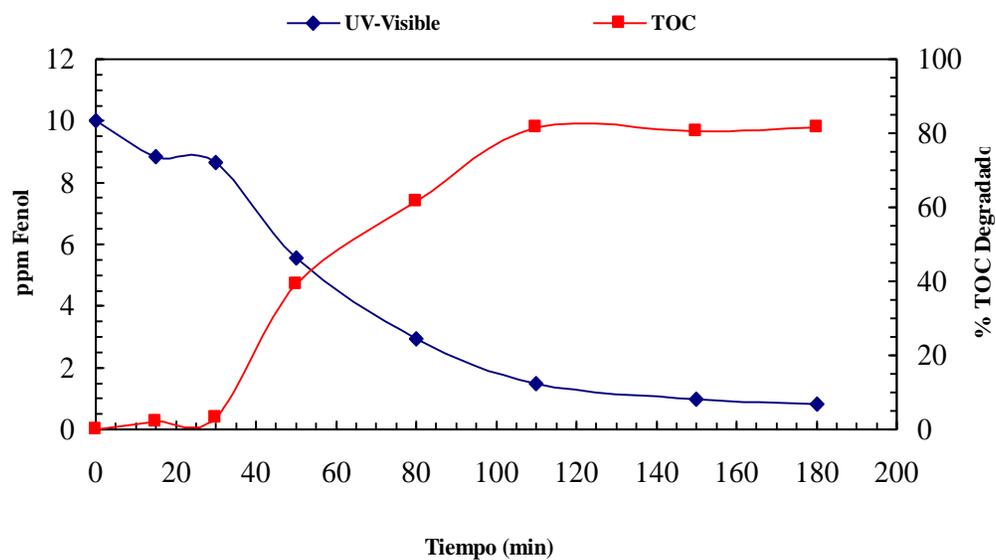


(b)

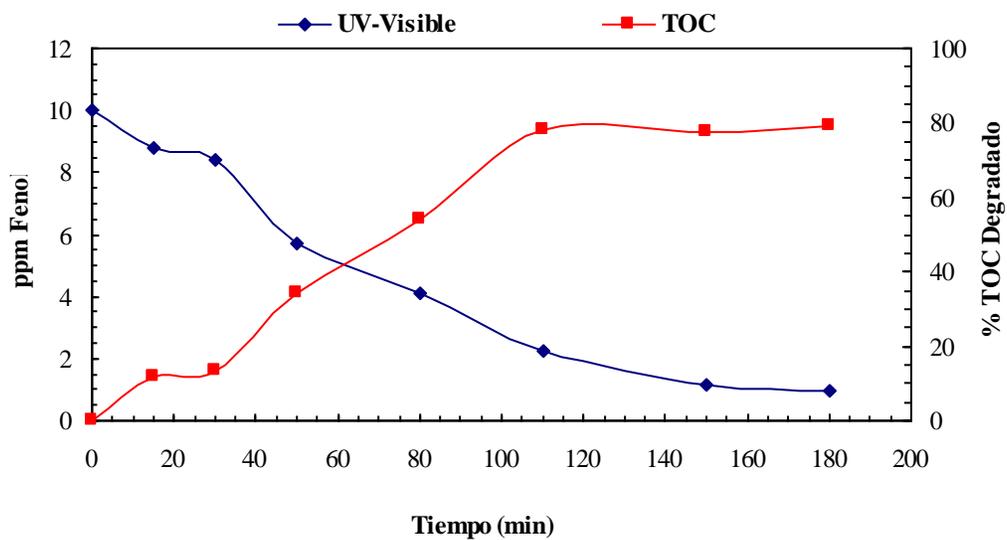
Exp. 3: Se muestran los Gráficos de la Fotodegradación de Fenol, mediante la variación de la Concentración de Fotocatalizador TiO₂.

Donde: (a) = 0.1 g/L; (b) = 0.25 g/L

* Las tablas de resultados experimentales se presentan en el Apéndice No 1.

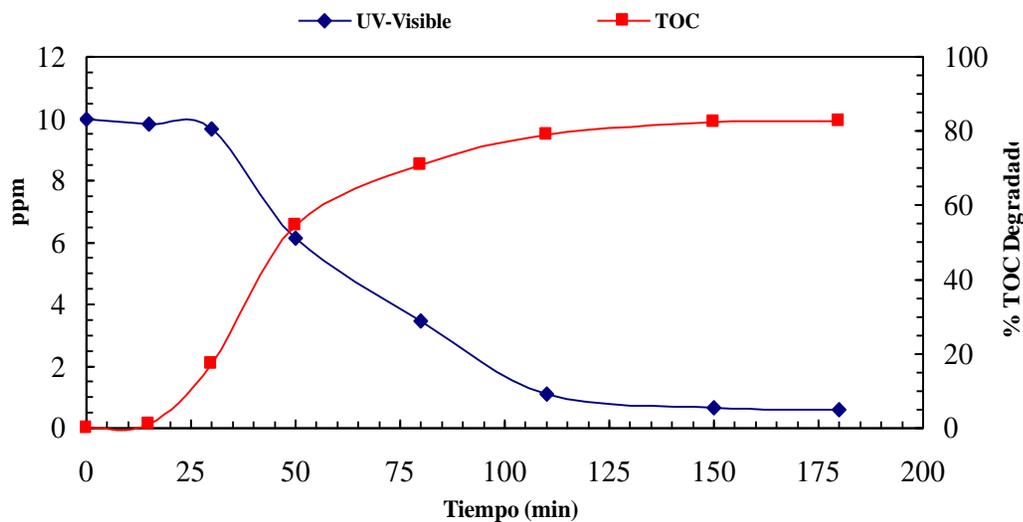


(c)

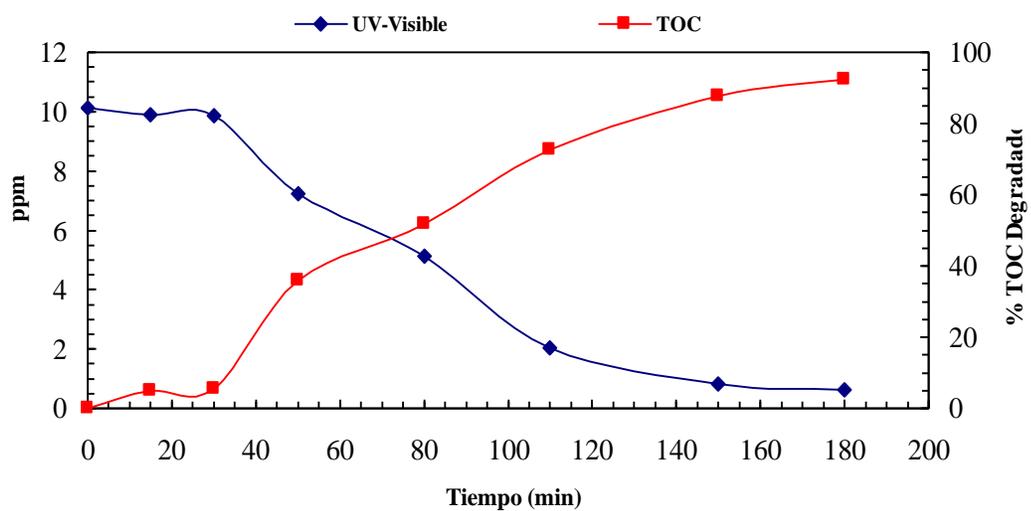


(d)

Exp. 3: Se muestran los Gráficos de la Fotodegradación de Fenol, mediante la variación de la Concentración de Fotocatalizador TiO_2 .
 Donde: (c) = 0.50 g/L; (d) = 1.0 g/L



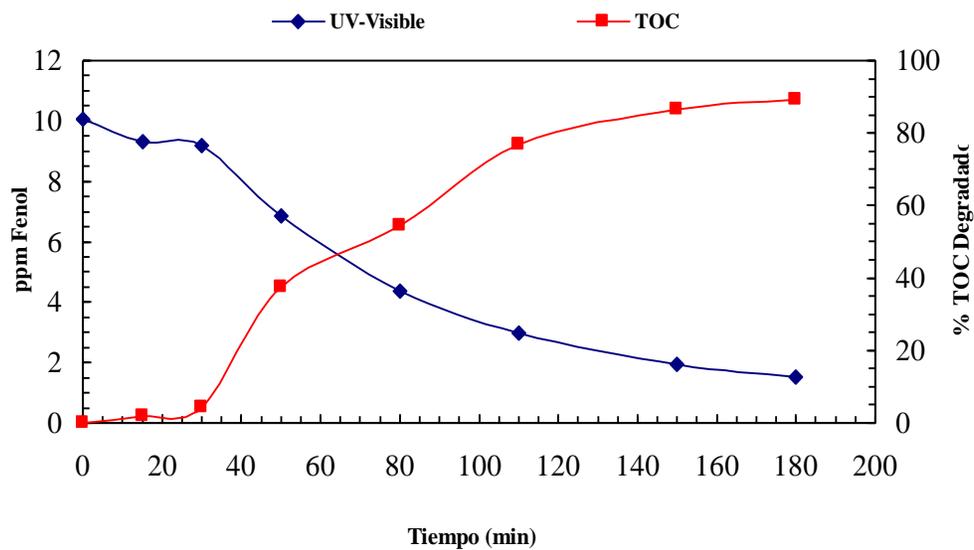
(a)



(b)

Exp. 4: Se muestran los Gráficos de la Fotodegradación de Fenol, mediante la variación de la Velocidad de Flujo.

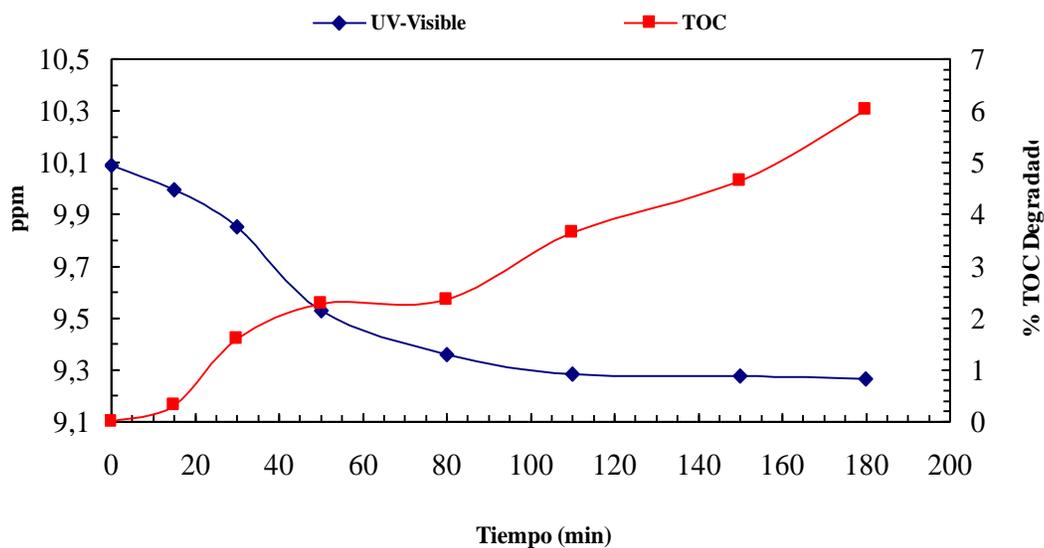
Donde: (a) = 0.55 L/min; (b) = 0.92 L/min; (TiO_2 = 0.25 g/L).



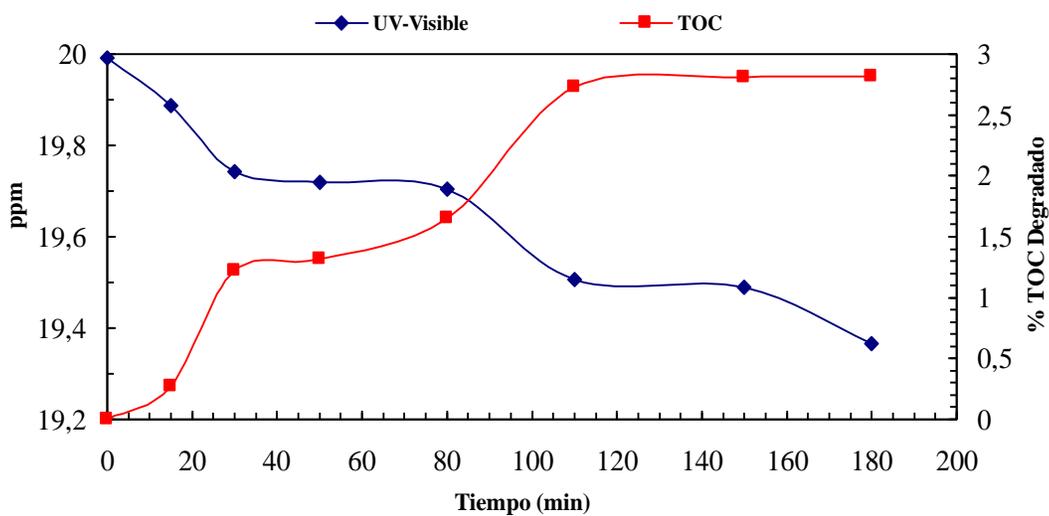
(c)

Exp. 4: Se muestran los Gráficos de la Fotodegradación de Fenol, mediante la variación de la Velocidad de Flujo.

Donde: (c) = 2.04 L/min; (TiO_2 = 0.25 g/L).



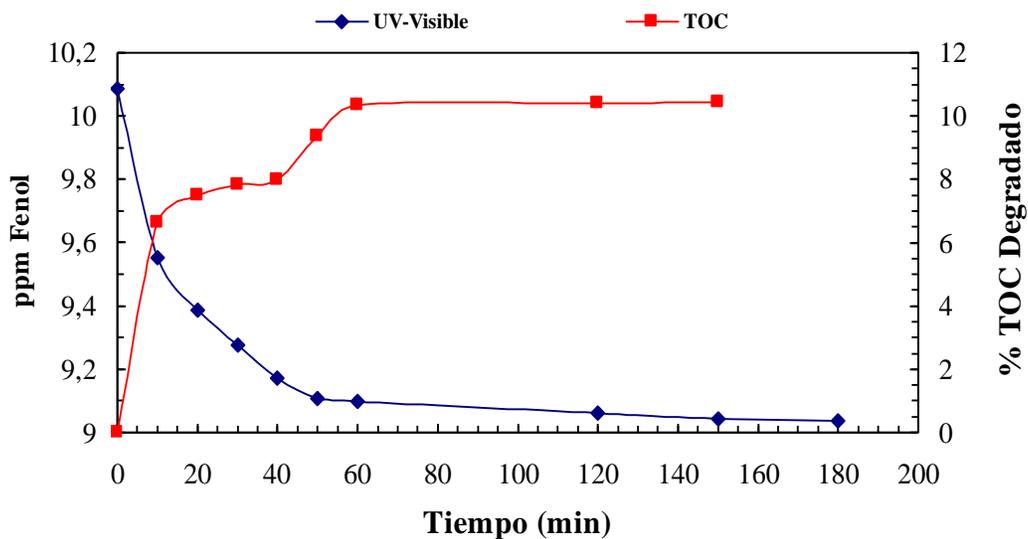
(a)



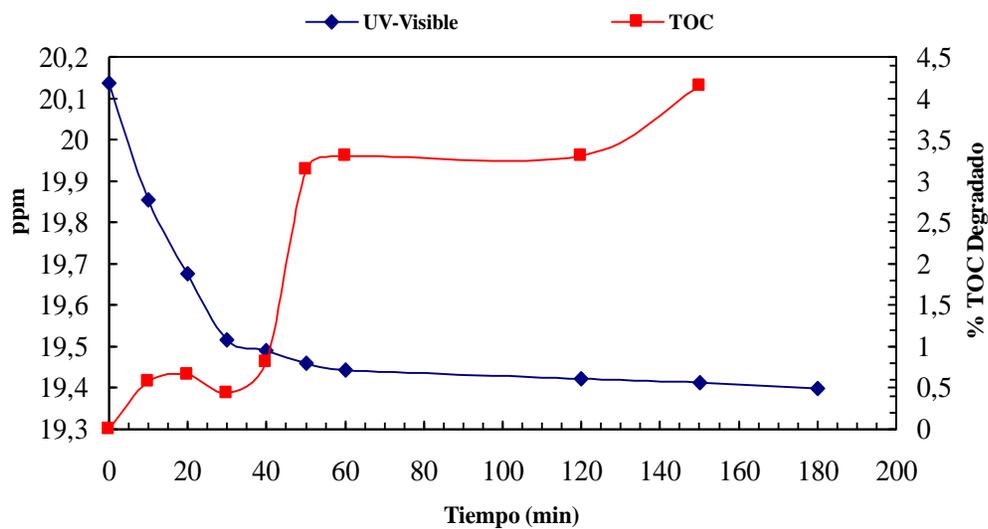
(b)

Exp. 5: Se muestran los Gráficos de la Fotólisis de Dos Soluciones de Fenol; degradación en Ausencia de Fotocatalizador.

Donde: (a) = 10 ppm; (b) = 20 ppm.



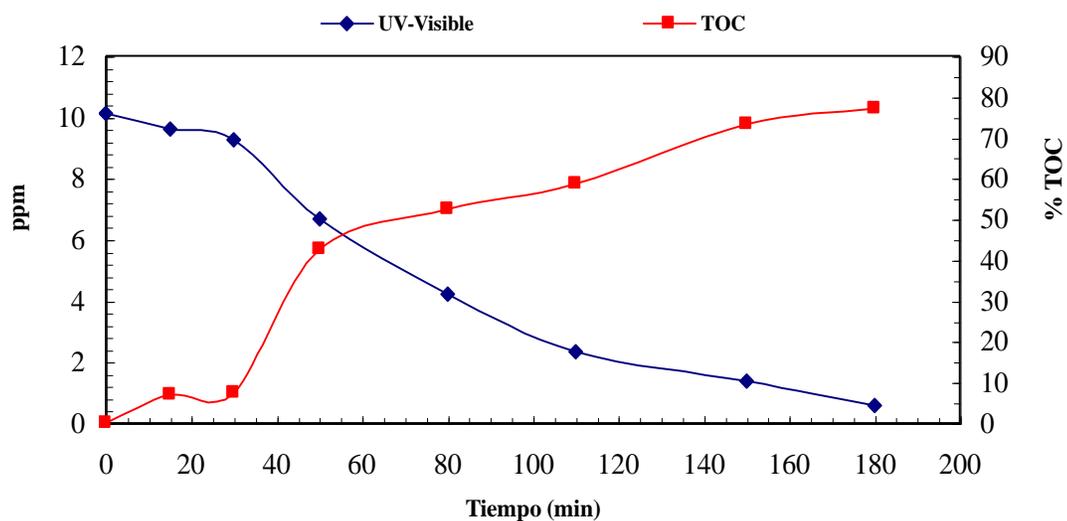
(a)



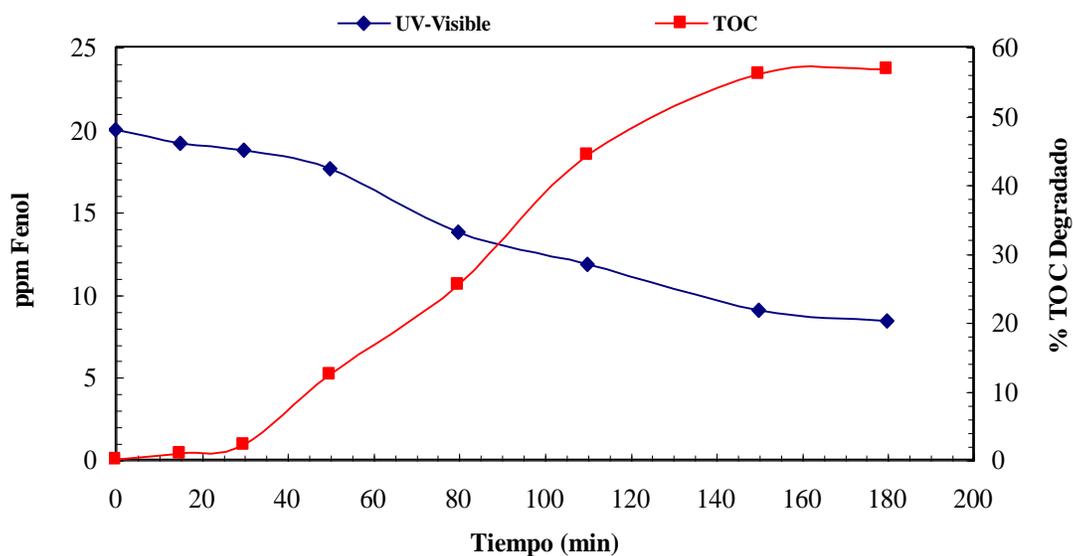
(b)

Exp. 6: Se muestran los Gráficos del Proceso de Adsorción del Fenol sobre la Superficie del Fotocatalizador; en Ausencia de Luz UV.

Donde: (a) = 10 ppm; (b) = 20 ppm. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).



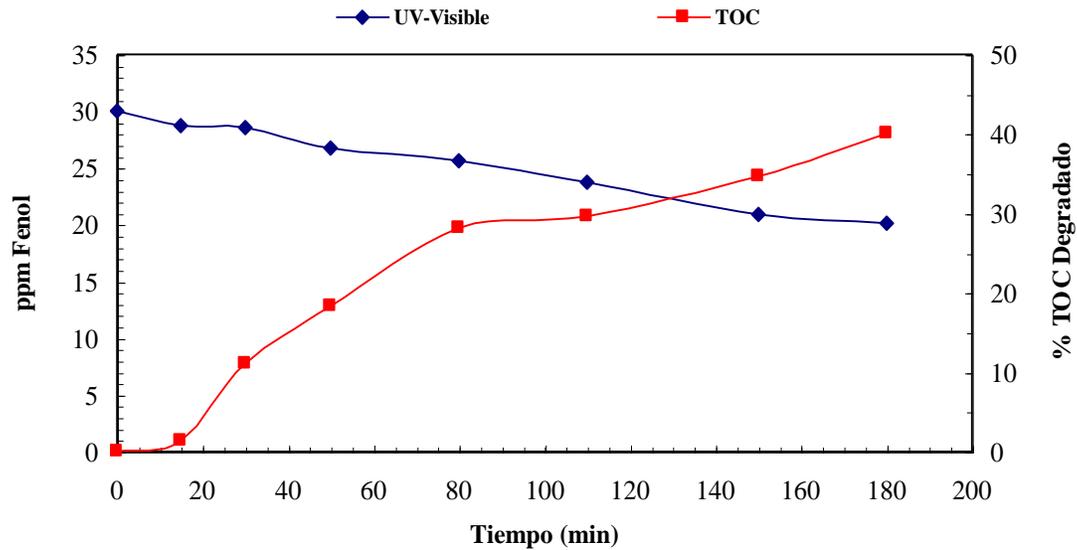
(a)



(b)

Exp. 7: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Tres Soluciones de Fenol, en Condiciones Normales.

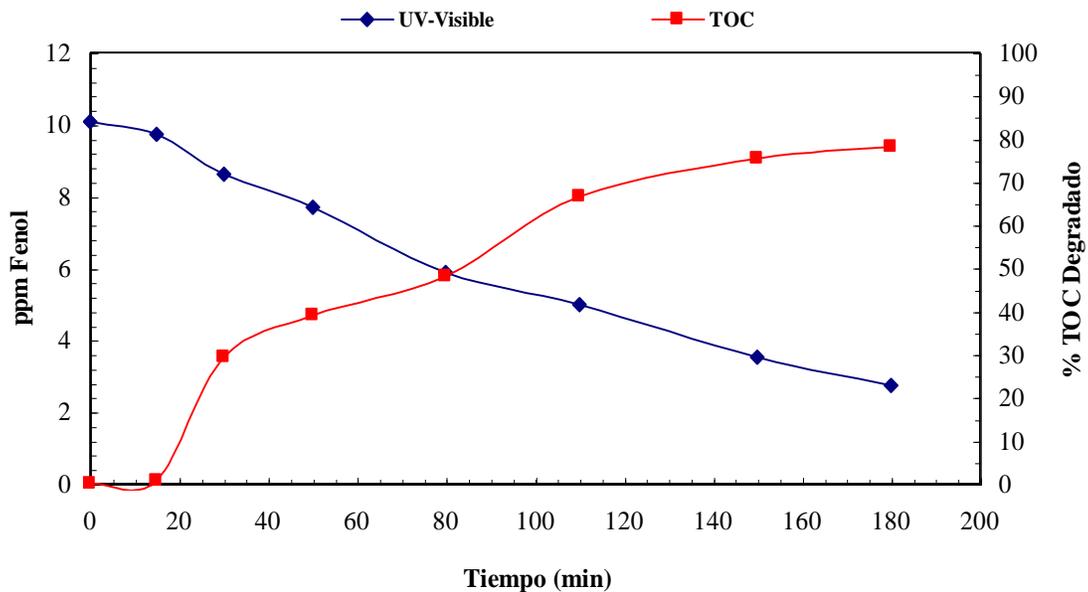
Donde: (a) = 10 ppm; (b) = 20 ppm. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).



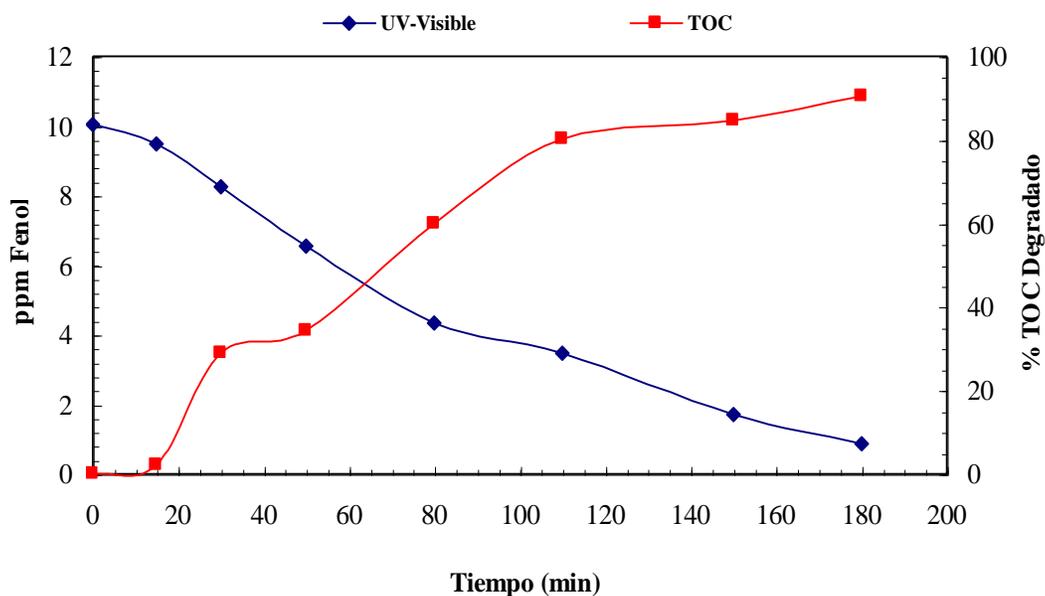
(c)

Exp. 7: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Tres Soluciones de Fenol, en Condiciones Normales.

Donde: (c) = 30 ppm; (TiO_2 = 0.25 g/L).

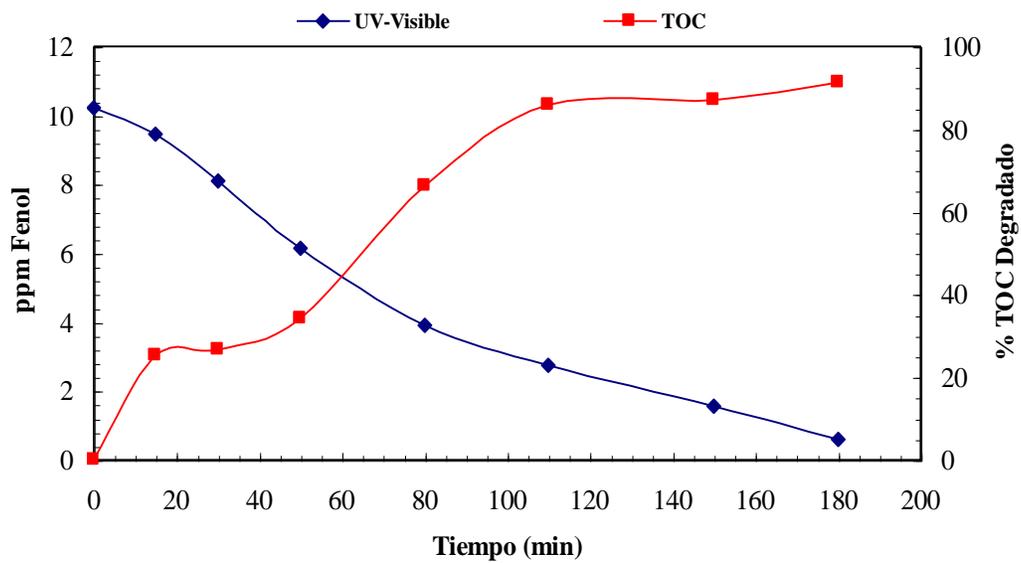


(a)



(b)

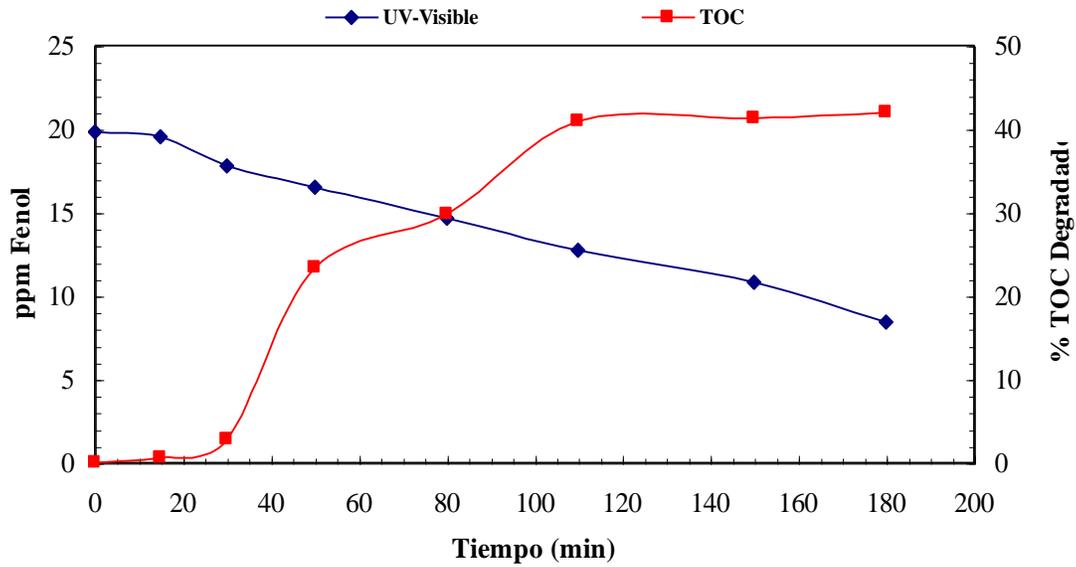
Exp. 8: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol a Tres Diferentes Valores de pH; para una Concentración de 10 ppm. Donde: (a) = pH = 3.59; (b) = pH = 6.96. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).



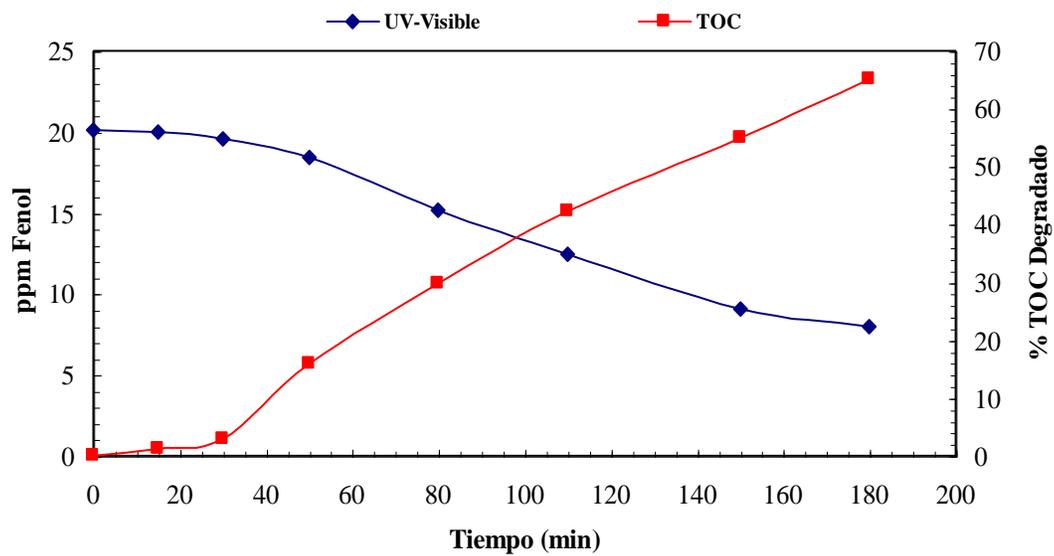
(c)

Exp. 8: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol a Tres Diferentes Valores de pH; para una Concentración de 10 ppm.

Donde: (c) = pH = 8.54. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).

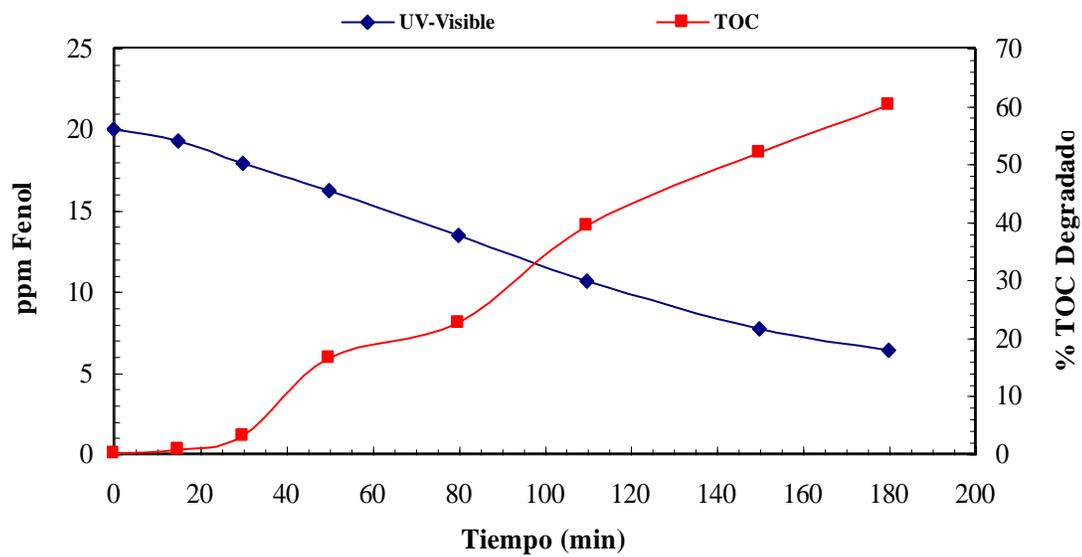


(a)



(b)

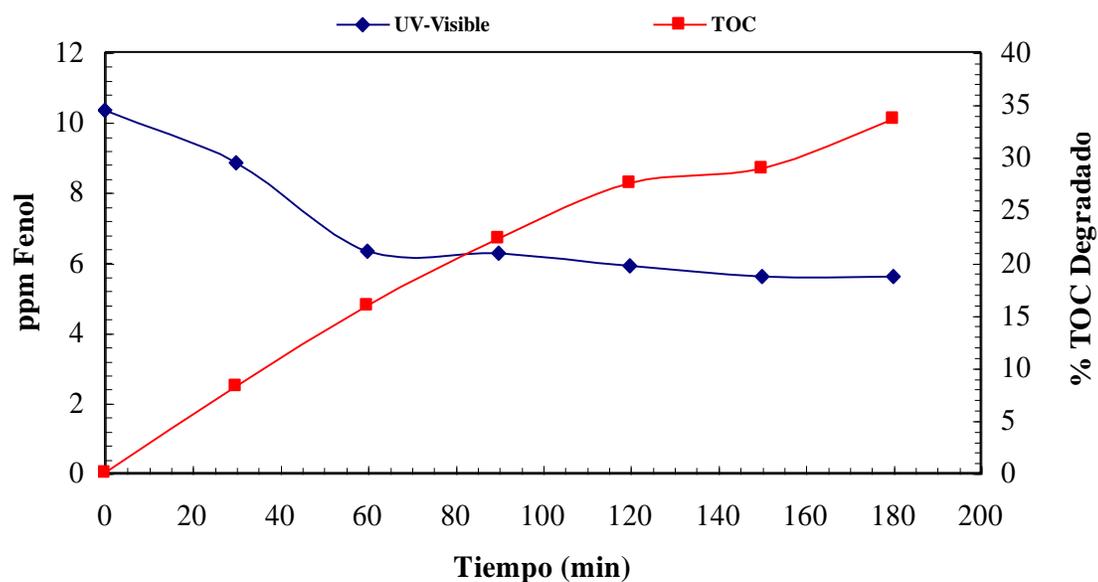
Exp. 9: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol a Tres Diferentes Valores de pH; para una Concentración de 20 ppm. Donde: (a) = pH = 3.88; (b) = pH = 6.33. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).



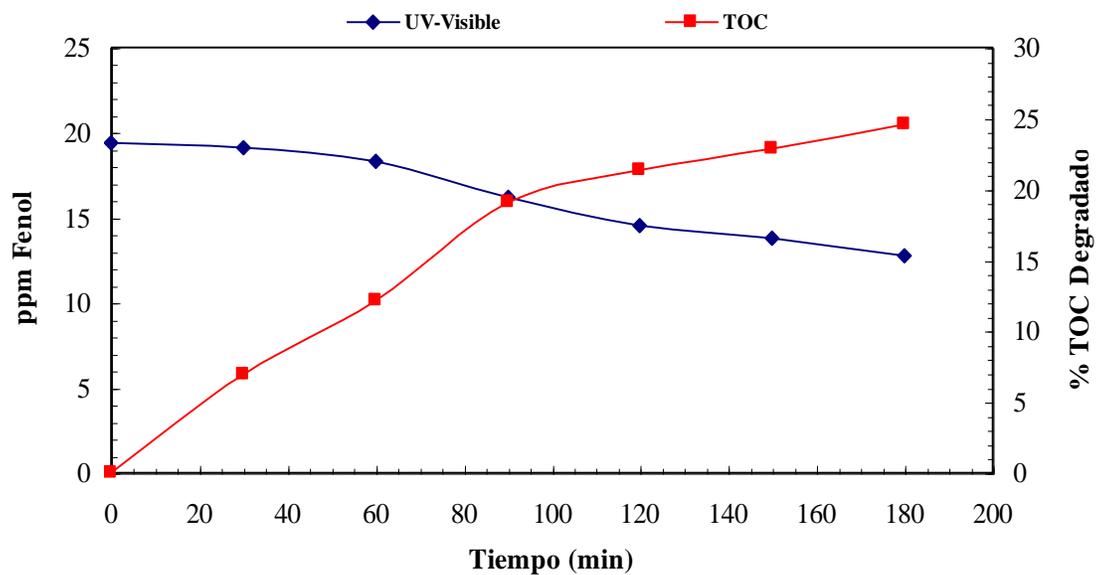
(c)

Exp. 9: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol a Tres Diferentes Valores de pH; para una Concentración de 20 ppm.

Donde: (c) = pH = 8.46. ($\text{TiO}_2 = 0.25 \text{ g/L}$).

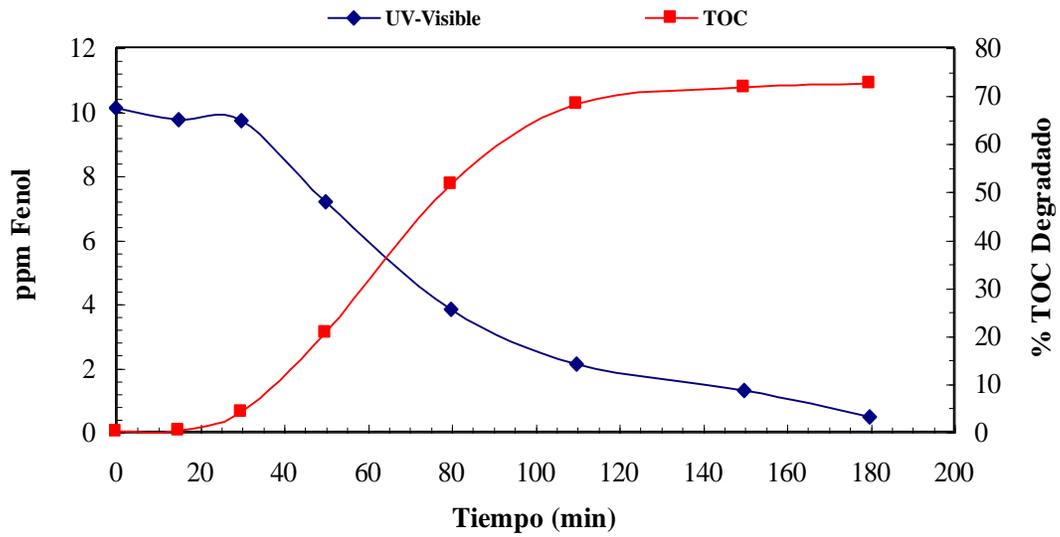


(a)

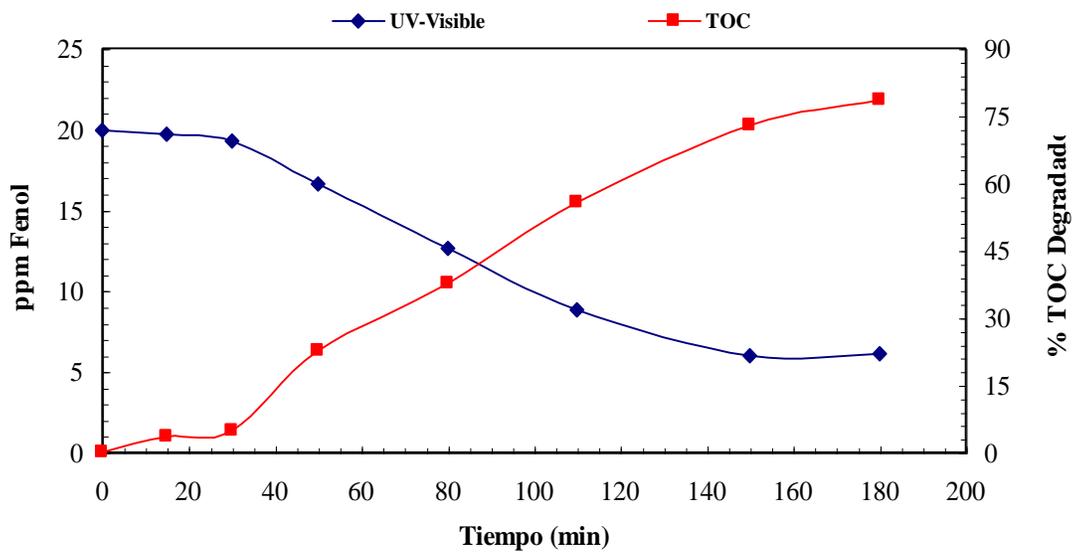


(b)

Exp. 10: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol, Catalizada por H_2O_2 y Luz UV en ausencia de TiO_2 .
Donde: (a) = 10 ppm; (b) = 20 ppm.



(a)



(b)

Exp. 11: Se muestran los Gráficos del Proceso de Fotodegradación de Fenol, Catalizada por TiO_2 ; H_2O_2 y Luz UV.

Donde: (a) = 10 ppm; (b) = 20 ppm; ($TiO_2 = 0.25$ g/L).

IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el **Experimento 1** (Página 36), se observa la ubicación de las bandas de máxima absorción para los diferentes estándares de *Fenol*. Determinando: $\lambda_1 = 210 \text{ nm}$ (la cual no es mostrada en el gráfico por efectos estéticos); $\lambda_1 = 269 \text{ nm}$. La banda de absorción fijada para el trabajo experimental es 269 nm ; debido a que es la banda más estable, por no estar solapada por efectos inductivos de los orbitales pertenecientes al anillo aromático; además es la banda de absorción utilizada por otros grupos de investigación Bircan Lindar *et al* [16]

En el **Experimento 2** (Página 36), se realizó el cálculo del coeficiente de *Absortividad Molar*; basado en la **Ley de Lambert Beer**.

$A = \epsilon b C$; donde : **A**: Absorbancia; ϵ : Coeficiente de Absortividad Molar; **b**: Ancho de Celda; **C**: Concentración. La siguiente tabla presenta los Coeficientes de absorción, calculados para diferentes condiciones, presentadas en el trabajo experimental.

Tipo de Std.	$\epsilon \text{ (ppm}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$
Normal	0.0155 ± 0.0002
pH = Ácido	0.0151 ± 0.0001
pH = Neutro	0.015 ± 0.002
pH = Básico	0.0151 ± 0.0001
Normal + H ₂ O ₂	0.0279 ± 0.0006

***Tabla 8:** Muestra los Coeficientes de Absortividad, Calculados para las Diferentes Condiciones de Trabajo.*

De los datos mostrados en la tabla podemos analizar, que el coeficiente absortividad molar para el *Fenol*; no presenta variación significativa al modificar el **pH** de las soluciones; caso contrario al adicionar H₂O₂ el coeficiente absortividad molar sufre una variación significativa con respecto al calculado en condiciones normales.

El **Experimento 3** (Página 42), detalla las cinéticas de degradación de una solución de Fenol 10 ppm, con diferentes concentraciones de fotocatalizador.

El **Experimento 4** (Página 44), involucra las cinéticas de degradación de una solución de Fenol 10 ppm, a diferentes velocidades de flujo. Este apartado compara los diferentes

porcentajes de degradación tanto de Fenol y TOC para cada una de estas cinéticas (Diferentes Concentraciones de TiO_2 y Diferentes Velocidades de Flujo); los datos son presentados en la siguiente tabla.

Conc. de TiO_2	% Fenol Degradado	% TOC Degradado
0.10 g/L	80.06 %	78.47 %
0.25 g/L	94.42 %	82.38 %
0.50 g/L	91.66 %	81.47 %
1.0 g/L	90.21 %	79.21 %
Vel. de Flujo	% Fenol Degradado	% TOC Degradado
0.55 L/min	94.11 %	82.78 %
0.92 L/min	93.67 %	92.23 %
2.04 L/min	84.72 %	89.19 %

Tabla 9: Muestra los Diferentes Porcentajes de Degradación, tanto para Fenol y TOC.

De los datos mostrados en tabla anterior, es fácil analizar que la concentración de catalizador que presenta un mayor porcentaje de degradación es **0.25 g/L**; y la velocidad de flujo que reporto un porcentaje de degradación óptimo fue **0.55 L/min**.

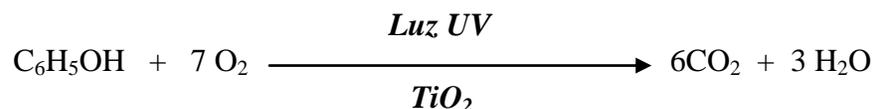
Los porcentajes de Fenol fotolizado y adsorbido para dos soluciones a diferentes concentraciones 10 y 20 ppm; se detallan en el **Experimento 5 y 6** (Página 46 y 47), respectivamente. De los cuales se desprende la siguiente tabla.

Conc. de Fenol	% Fenol Fotolizado	% TOC Fotolizado	% Fenol Adsorbido	% TOC Adsorbido
10 ppm	8.17 %	6.02 %	10.41 %	10.42 %
20 ppm	3.14 %	2.82 %	4.52 %	4.14 %

Tabla 10: Muestra los Diferentes Porcentajes de Fotólisis y Adsorción de dos Soluciones de Fenol.

Al remitirnos a los datos presentados en la tabla, observamos que el proceso fotocatalítico degradativo no se desarrolla, en ausencia de una de las partes involucradas. Tanto para la ausencia de **Fotocatalizador** en la *Fotólisis*, como en la ausencia de **Luz UV** en la *Adsorción*; es un hecho al ver los bajos porcentajes de desaparición del contaminante.

Los procesos de degradación en condiciones óptimas, y los estudios de efectos causados por modificación de condiciones como pH y la adición de H₂O₂, son detallados en los **Experimentos 7 – 11**. En base a los cuales es desarrollado el análisis cinético del proceso:



Los procesos Fotocatalíticos, comúnmente responden a reacciones cinéticas de primer orden; por lo que detallamos a continuación al análisis cinético para la reacción anterior y por tanto: [17]

$$r = k[\text{Fenol}]; \quad r = 1/a \, d[\text{Fenol}]/dt = k[\text{Fenol}]$$

Definiendo k_{Fenol} , como $k_{\text{Fenol}} \equiv ak$, tenemos: $d[\text{Fenol}]/dt = -k_{\text{Fenol}}[\text{Fenol}]$
 En donde: $k_{\text{Fenol}} \equiv ak$

El subíndice en k_{Fenol} , nos recuerda que esta constante cinética se refiere a la velocidad del cambio de concentración de **Fenol**. Las variables para esta ecuación cinética son [Fenol] y el *Tiempo* (t). Para resolver la ecuación diferencial la reagrupamos para separar [Fenol] y t en lados opuestos. Tenemos que:

$$d[\text{Fenol}]/[\text{Fenol}] = k_{\text{Fenol}}dt. \text{ Integrando se obtiene:}$$

$$\int d[\text{Fenol}]/[\text{Fenol}] = - \int k_{\text{Fenol}}dt, \text{ por lo tant :}$$

$$\ln ([\text{Fenol}]_1/[\text{Fenol}]_2) = k_{\text{Fenol}}(t_2 - t_1)$$

La expresión anterior es válida para dos tiempos cualesquiera de la reacción. Si el estado 1 es el estado del comienzo de la reacción cuando [Fenol] = [Fenol]₀ y $t = 0$, entonces se transforma en: $\ln [\text{Fenol}]/ [\text{Fenol}]_0 = k_{\text{Fenol}}t$. Para una reacción de primer orden, [Fenol] decrece exponencialmente con respecto al tiempo; de la siguiente forma: [Fenol] = [Fenol]₀ $e^{-k_{\text{Fenol}}t}$. Por lo tanto la ecuación de velocidad para el proceso es:

$$r = k[\text{Fenol}] = k[\text{Fenol}]_0 e^{-k_{\text{Fenol}}t}$$

Si el proceso es de primer orden, la representación de $\ln [\text{Fenol}]_0 / [\text{Fenol}]$ frente a t , da una línea recta de pendiente k_{Fenol} . El gráfico que se presenta a continuación tiene su fundamento en el análisis cinético anterior. Presentando la linealización de la curva de degradación a tres diferentes concentraciones de Fenol (10; 20; y 30 ppm).

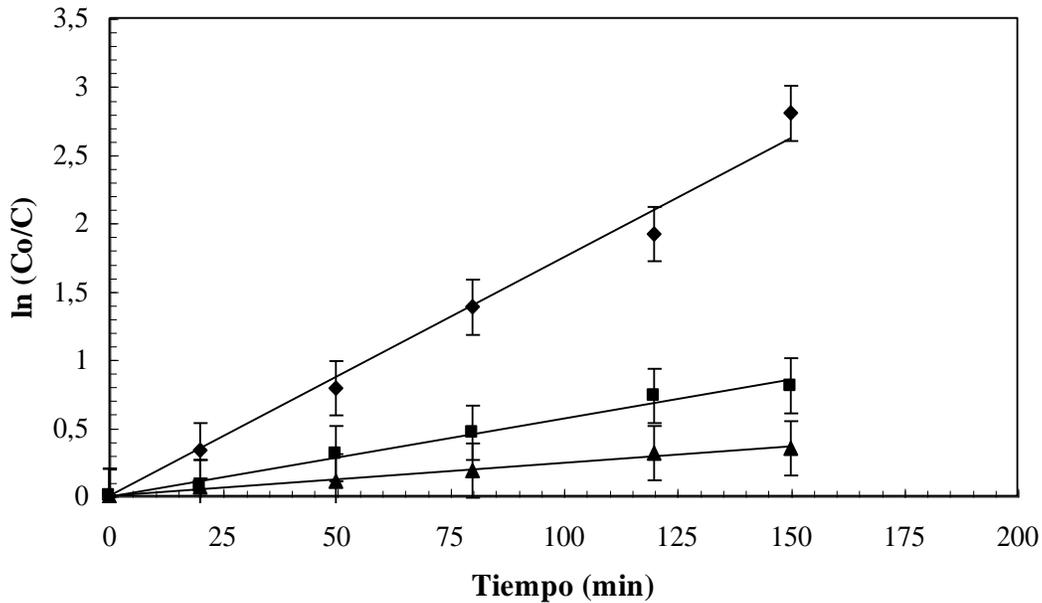


Figura 9: Muestra la Linealización de las Curvas presentadas en el Experimento 7; con el Objeto de Obtener las Constantes de Velocidad para las 3 Concentraciones. (◆) 10 ppm ;(■) 20 ppm y (▲) 30 ppm.

Los datos de la presente tabla se obtienen de la gráfica presentada anteriormente :

[Fenol]	<i>Kapp Velocidad (min^{-1})</i>
10 ppm	0.017 ± 0.001
20 ppm	0.0057 ± 0.0003
30 ppm	0.0024 ± 0.0001

Tabla II: Presenta las Constantes de Velocidad para el Proceso Degradativo de Fenol a 3 Diferentes Concentraciones.

Los datos de la siguientes tablas han sido calculados, en base a la ecuación:

$$r = k[\text{Fenol}] = k[\text{Fenol}]_0 e^{-k_{\text{Fenol}}t}$$

Para poder establecer una comparación entre las constantes de velocidad del proceso en condiciones normales y los procesos realizados para condiciones modificadas; así establecer como la modificación de condiciones como pH y adición de H₂O₂ afectan al proceso *Cinético Degradativo de Fenol Mediante Dióxido de Titanio en Suspensión Acuosa*.

Conc. de TiO ₂	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>	Vel. de Flujo	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>
0.10 g/L	0.0123 ± 0.0006	0.55 L/min	0.021 ± 0.002
0.25 g/L	0.021 ± 0.002	0.92 L/min	0.0189 ± 0.0009
0.50 g/L	0.018 ± 0.002	2.04 L/min	0.0127 ± 0.0006
1.00 g/L	0.0150 ± 0.0008		

Tabla 12: Presenta las Constantes de Velocidad para el Proceso Degradativo de Fenol a 10 ppm; a diferentes concentraciones de TiO₂ y diferentes Vel. de Flujo.

pH	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>
3.59	0.0074 ± 0.0002
6.96	0.014 ± 0.001
8.54	0.016 ± 0.002
pH	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>
3.88	0.0045 ± 0.0003
6.33	0.0060 ± 0.0002
8.46	0.0068 ± 0.0002

Tabla 13: Presenta las Constantes de Velocidad para el Proceso Degradativo de Fenol a dos Diferentes Concentraciones 10 y 20 ppm respectivamente; en Tres Diferentes Valores de pH

Conc. de Fenol	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>	Conc. de Fenol	<i>K_{app} de Velocidad (min⁻¹)</i>
10 ppm	0.019 ± 0.001	20 ppm	0.0087 ± 0.0008

Tabla 14: Presenta las Constantes de Velocidad para el Proceso Degradativo de Fenol a dos Diferentes Concentraciones en presencia de H₂O₂

V. CONCLUSIONES

En general los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), y en particular la fotocatalisis son una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos; específicamente el **Fenol**. Aunque existe una amplia información en la literatura especializada con respecto al tratamiento fotodegradativo del Fenol y sus derivados; resulta difícil hacer una comparación de los resultados debido a la gran diversidad de sistemas descritos donde hay diferencias importantes en las condiciones experimentales. Por lo tanto nos remitiremos, a concluir sobre la base de las observaciones realizadas durante nuestro estudio; evaluando las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

La modificación realizada al reactor Photo – Crec Water es la primera condición experimental a evaluar. Al utilizar el fotocatalizador en suspensión se provee de una mayor disposición de sitios reaccionantes lo cual se ve reflejado en el mayor porcentaje de adsorción (*Ver. **Tabla 10***) y consecuentemente en el mayor porcentaje de degradación luego de la irradiación. Las condiciones experimentales evaluadas en nuestro estudio, afectaron de diferentes formas el Proceso Fotodegradativo. Estas se detallan a continuación:

La concentración del fotocatalizador es muy importante, principalmente porque determina la intensidad de radiación incidente el seno de la suspensión. En este caso el proceso de adsorción se ve favorecido al aumentar la concentración de TiO_2 , por existir más sitios libres (activos); mas sin embargo el proceso fotodegradativo se ve entorpecido al impedir la correcta iluminación de la suspensión, dada su menor transparencia. Esto puede constatarse al observar los datos de la **Tabla 10**, la afección ejercida sobre las constantes de velocidad es evidente (*Ver. **Tabla 12***), debido principalmente al factor de transparencia de la solución y a la disposición de sitios activos para la reacción.

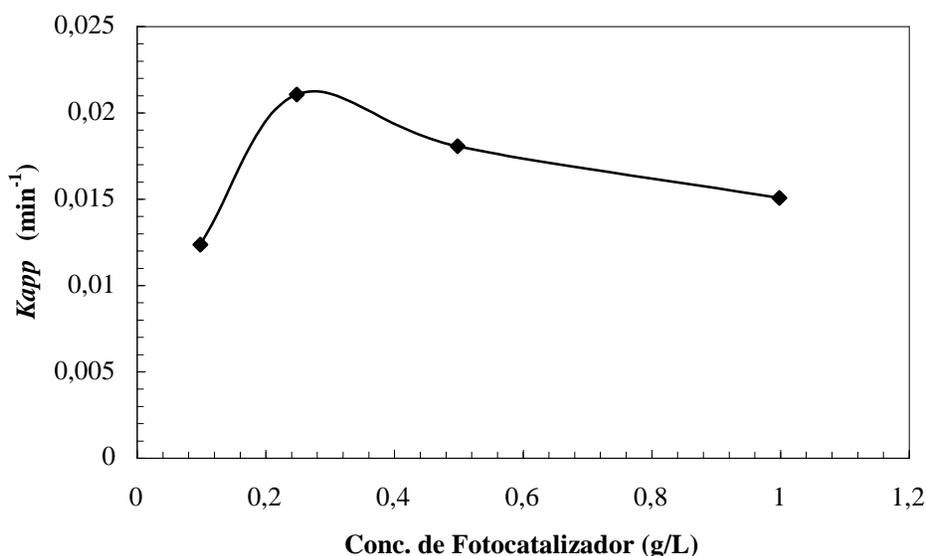


Figura 10: Muestra la Constante de Velocidad para cada una de las Concentraciones de Fotocatalizador Utilizadas.

El gráfico anterior muestra la dependencia de la constante de velocidad con respecto a la concentración de fotocatalizador en el reactor Photo –Crec Water para la degradación de fenol.

La velocidad a la que la suspensión fluye a través del cuerpo cilíndrico del reactor es otro factor que determina la eficiencia en un proceso fotocatalítico. Fueron estudiadas e velocidades: 0.55; 0.92 y 2.04 L/min utilizando una concentración fija de TiO_2 , obtenida del gráfico anterior (*kapp* más alta). Concluyendo que a tiempos de residencia mayor la constante de velocidad es más alta y con una velocidad de flujo mayor (tiempo de residencia menor) la constante de velocidad disminuye en un 38 % aproximadamente con respecto a la mayor. (Ver. **Tabla 12**). Nos demuestra una relación directamente proporcional entre al tiempo de residencia y la constante de velocidad. Este comportamiento es adjudicable al hecho de que a una velocidad de flujo mayor, la suspensión recorre en menor tiempo la zona de iluminación del reactor (cuerpo cilíndrico) impidiendo así la activación de la totalidad de los sitios disponibles para la reacción.

El pH de la suspensión es otro factor que puede limitar la eficiencia del proceso. En términos generales los procesos fotocatalíticos reportan mayores rendimientos a pH *básico* y rendimientos menores a pH *ácido*.

Esto se debe al hecho que a pH básico la carga de la superficie del TiO_2 es predominantemente negativa; lo que hace referir la existencia de especies aniónicas más activas [11].

El proceso reportó la menor constante a pH ácido y la mayor a pH básico; como se esperaba (Ver. **Tabla 13**). Podemos concluir que para el sistema **Fenol/TiO₂** en el reactor Photo – Crec Water el rango de pH óptimo para el proceso es de 6.0 – 8.0 lo anteriormente expuesto puede observarse en la siguiente gráfica.

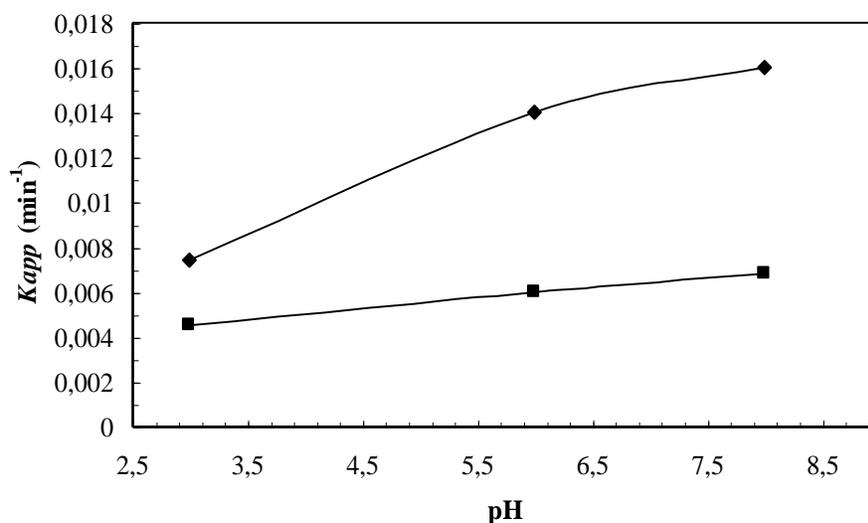
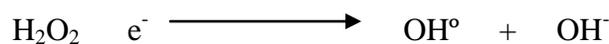


Figura II: Muestra la Constante de Velocidad para cada una de las Concentraciones de Fenol Estudiadas a Diferentes Valores de pH.
(◆) 10 ppm y (■) 20 ppm

El proceso de recombinación de los pares electrón – hueco es uno de los factores que más incide en la eficiencia del proceso fotocatalítico; la recombinación es evitada por la captura de electrones por especies como el oxígeno (generalmente). La adición de otros agentes oxidantes como H_2O_2 y ión persulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, acelera el proceso al aumentar la eficiencia de la captura de electrones evitando la recombinación.

El oxidante utilizado en este proyecto fue H_2O_2 , y el proceso de captura de electrones se resume en la siguiente reacción:



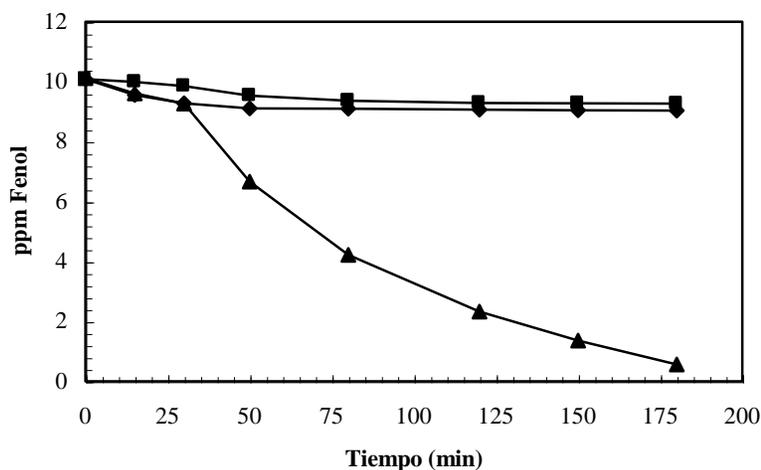
La adición de H_2O_2 al sistema no aumentó el porcentaje de degradación de la manera esperada, lo cual se puede constatar al observar los datos de la **Tabla 14**; sin embargo es destacable la variación reportada en la constantes de velocidad de la concentración de 20 ppm; la cual sufre una aceleración del 35 % aproximadamente.

Como parámetro comparativo, que garantice la confiabilidad del método; además de medir la concentración del fenol se midió la concentración del Carbono Orgánico Total (TOC). Esto sirvió para demostrar la completa mineralización del compuesto orgánico al observar una reducción paralela a la concentración de fenol. Un hecho importante es que el porcentaje de Carbono Orgánico Total degradado es mayor en soluciones de pH cercano al neutro y es menor en soluciones de pH básico. Este hecho puede atribuirse a la mayor solubilidad del CO_2 en agua a valores de pH altos.

Hemos podido observar como la variación de las condiciones experimentales afecta la cinética del proceso fotodegradativo; para finalizar mostramos una comparación entre las cinéticas degradativas de Fenol a tres diferentes concentraciones.

Presentamos la degradación en ausencia de fotocatalizador (**fotólisis**); el proceso de adsorción realizado en ausencia de **Luz UV** y finalmente el proceso combinado. Dejando evidenciado la necesidad del proceso de sus factores principales (**TiO_2 y Luz UV**) para ejecutarse de forma normal.

Figura 12: Muestra la Cinética Degradativa de Fenol, en Tres Diferentes Condiciones, (◆) Adsorción; (■) Fotólisis y (▲) UV/ TiO_2 .
Para una concentración de 10 ppm.



VI. RECOMENDACIONES

Siendo este trabajo el primero en utilizar el reactor Photo-Crec Water modificado (fotocatalizador en suspensión) y observando muy buenos resultados, podemos recomendar:

- * Hacer estudios en suspensión con otros contaminantes orgánicos; para poder establecer parámetros de comparación en cuanto a la eficiencia de degradación del reactor.
- * Al haber comprobado que la degradación fotocatalítica de Fenol mediante TiO_2 en suspensión es posible con resultados aceptables. Se tienen los parámetros a escala de laboratorio para poder extrapolar este proceso a una escala mayor (industrial).
- * Habiéndose definido la *Concentración Óptima de Fotocatalizador* y la *Velocidad de Flujo Óptima* para el reactor modificado (**Fig. 7**); es recomendable que posteriores estudios se remitan al análisis de otros parámetros más importantes como: *pH*; *Adición de Agentes Oxidantes*; *Intensidad de Radiación, etc.*
- * Validar el método de análisis de *Carbono Orgánico Total*, para los contaminantes fotodegradados en el reactor Photo-Crec Water.

- * Presentar los resultados obtenidos, principalmente a las industrias para que el proceso de fotocátalisis sea considerado como una alternativa viable para la descontaminación de sus aguas de desecho.

- * Es recomendable estudiar la degradación fotocatalítica de una mezcla de contaminantes; con el objeto de reproducir lo más posible la aguas de desecho industrial (reales).

VII. REFERENCIAS

- [1] **Nalco Chemical Company**; *Manual del Agua (Su Naturaleza y Tratamiento)*; McGraw – Hill; México; **1982**.
- [2] C. Guerrero; *Determinación de las Concentraciones de Nitratos, Fosfatos, Sólidos Totales Disueltos y Turbidez en Aguas de Zonas Agrícolas del Distrito de Chalchuapa – Depto. de Santa Ana y su Incidencia en el Medio Ambiente*; FMOcc. – UES; Depto. de Química; El Salvador; **1997. (Tesis Licenciatura)**
- [3] W. García; *Fotodegradación de Fenol en Fase Líquida, Utilizando Luz Ultravioleta y Dióxido de Titanio Inmovilizado en Fibra de Vidrio*; Facultad de CCNN y Mat. – UES; Escuela de Química; El Salvador; **1999. (Tesis Licenciatura)**
- [4] *Aplicación de la Energía Solar UV al Tratamiento de la Contaminación de Compuestos No Biodegradables*; Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas; **Plataforma Solar de Almería**; Barcelona; **2000**
- [5] M. Zeas; *El Fenol*; Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua; Nicaragua; **1961. (Tesis Doctorado)**
- [6] HSDB; *Hazardous Substances Data Bank*; <http://sis.nlm.nih.gov>; **1999**.
- [7] M. Blesa; *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*; CYTED; Argentina; **2001**.
- [8] W.H. Glaze; *Environ. Sci. Technol.*; 224-230; 21; **1987**.
- [9] W.H. Glaze/ J.W. Kang/ D.H. Chapin; *Ozone Sci. & Technol.*; 335-352; 9; **1987**.
- [10] V.K. Sharma/W. Rivera/U.N. Joshi/ F.J. Sillero/ D. O'Connor; *Environ. Sci. Technol.*; 2645-2650; 33; **1999**.
- [11] A. Peiro; **Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde – Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves**; Departament de Química; Universitat de Barcelona; España; **2003. (Tesis Doctorado)**
- [12] M. Hoffmann/ S. Martin/ W. Choi/ D. Bahnemann; *Chemicals Reviews*; 69-96; 95; **1995**.
- [13] A. Mills/ R. Davies/ D. Worsley; *Water Purification by Semiconductor Photocatalysis*; Department of Chemistry; University Collage of Swansea; *Chem. Society Reviews*; United States of America; **1993**.

[14] J. Blanco/ S. Malato/ C. Richter; *Oportunidades para la Comercialización de la Tecnología de Detoxificación Solar*; Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas; **Plataforma Solar de Almería**; Barcelona; **1997**.

[15] D. Ollis/ E. Pellizetti/ N. Serpone; **Photocatalysis – Fundamentals and Applications**; **Chapter 18**; Wiley – Interscience; New York; **1989**.

[16] Bircan Lindar/ Siddik İçli; *Journal of Photochemistry. and Photobiology. A: Chemistry*; 263-268; 140; **2001**

[17] I. Levine; *Fisicoquímica Vol. 2*; 4^{ta} Ed.; Mc Graw-Hill; España; **1996**

[18] A. Mills/ S. Lettunte; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 1-35; 108; **1997**.

[19] D. Skoog/ J. Leary; *Análisis Instrumental*; 4^{ta} Ed.; Mc Graw – Hill; España; **1994**.

[20] *Standar Methods for examination of Water and Wastewater*; APHA, AWWA y WPCF; 18th Ed.; Washington; **1990**.

[21] G. Contreras/ M. Herrera/ R. Rivas; *Revisión Bibliográfica Sobre Detoxificación del Agua Mediante Fotocatálisis*; Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua; Nicaragua; **1998**. (**Tesis Maestría**)



Apéndices

A1: Tablas de Resultados Experimentales

REGISTRO DE DATOS

EXP. No. 01

FECHA: M250504H

TÍTULO: Optimización del Fotocatalizador

REACTIVOS:

1. TiO₂ 0.1 g/L

2. Agua Dest. pH = 6.0 T = 25 °C

3. Stock Phenol 100 ppm

4. Sln Fenol pH 10 ppm = 5.56 T = 25 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:00	5.56	25	10.085	8.8414	Adsorción
1	8:15			9.8748	8.6520	Adsorción
2	8:30			9.7739	8.5447	TiO ₂ /UV
3	8:50	4.54	26	7.3992	6.1289	
4	9:20		28	5.099	4.6062	
5	9:50			3.7877	2.8674	
6	10:30			2.5039	1.8004	
7	11:00	4.66	30	1.4056	1.9039	

REGISTRO DE DATOS

EXP. No. 02

FECHA: M250504H

TÍTULO: Optimización del Fotocatalizador

REACTIVOS:

1. TiO₂ 0.25 g/L

2. Agua Dest. pH = 6.0 T = 26 °C

3. Stock Phenol 100 ppm

4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.54 T = 26 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:00	5.54	26	10.020	8.6784	Adsorción
1	1:15			9.4835	8.4082	Adsorción
2	1:30			9.4358	8.3127	TiO ₂ /UV
3	1:50	4.46	28	6.3531	4.8929	
4	2:20		30	3.5167	2.6359	
5	2:50			1.3000	1.0828	
6	3:30			0.6138	1.5418	
7	4:00	4.51	32	0.5590	1.5285	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 03**FECHA:** M280504H**TÍTULO:** Optimización del Fotocatalizador**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.50 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.80 T = 26 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.26 T = 26 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	11:45	5.26	26	10.010	8.7466	Adsorción
1	12:00			8.8392	8.5564	Adsorción
2	12:15			8.6390	8.4660	TiO ₂ /UV
3	12:35			5.5506	5.3090	
4	1:05	4.36	29	2.9446	3.3599	
5	1:35		30	1.4986	1.6069	
6	2:15			0.9663	1.6978	
7	2:45	4.38	32	0.8345	1.6206	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 04**FECHA:** M290504H**TÍTULO:** Optimización del Fotocatalizador**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 1.0 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.84 T = 26 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.30 T = 26 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	9:40	5.30	26	10.042	7.8953	Adsorción
1	9:55			8.8002	6.9781	Adsorción
2	10:10			8.3900	6.8333	TiO ₂ /UV
3	10:30	4.70	28	5.7095	5.1845	
4	11:00	4.60	30	4.089	3.6416	
5	11:30			2.2548	1.7328	
6	12:10			1.1750	1.7527	
7	12:40	4.87	32	0.9832	1.6413	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 05**FECHA:** M020604H**TÍTULO:** Estudio de Velocidad de Flujo**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.86 T = 25 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.36 T = 26 °C
- Vel. de Flujo: 0.55 L/min

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	9:35	5.36	26	9.9976	8.6708	Adsorción
1	9:50		28	9.8399	8.5718	Adsorción
2	10:05			9.6731	7.1732	TiO ₂ /UV
3	10:25	4.20	29	6.1545	3.9316	
4	10:55		30	3.4769	2.1816	
5	11:25			1.1172	1.8275	
6	12:05			0.6760	1.5279	
7	12:35	4.28	33	0.5882	1.4928	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 06**FECHA:** M030604H**TÍTULO:** Estudio de Velocidad de Flujo**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.83 T = 25 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.31 T = 24 °C
- Vel. de Flujo: 0.92 L/min.

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:10	5.31	25	10.119	8.7153	Adsorción
1	8:25			9.882	8.2906	Adsorción
2	8:40			9.8600	8.2403	TiO ₂ /UV
3	9:00	4.47	26	7.2372	5.5826	
4	9:30		28	5.1147	4.1964	
5	10:00			2.0374	2.3978	
6	10:40			0.8304	1.0738	
7	11:10	4.48	30	0.6406	0.6769	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 08**FECHA:** M100604H**TÍTULO:** Fotólisis 10 ppm**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L (NO)
2. Agua Dest. pH = 5.88 T = 24 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.75 T = 25 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	7:30	5.75	25	10.090	7.7183	Luz UV
1	7:45			9.996	7.6938	
2	8:00		26	9.853	7.5951	
3	8:20	5.65	26	9.530	7.5431	
4	8:50			9.360	7.5362	
5	9:20		28	9.286	7.4359	
6	10:00			9.278	7.3600	
7	10.30	5.38	30	9.266	7.2535	Luz UV

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 09**FECHA:** M100604H**TÍTULO:** Fotólisis 20 ppm**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L (NO)
2. Agua Dest. pH = 6.0 T = 25 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.56 T = 25 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	11:55	5.30	26	19.9925	15.3364	Luz UV
1	12:10		26	19.888	15.2953	
2	12:25		26	19.7434	15.1493	
3	12:45	5.28		19.7194	15.1341	
4	1:15			19.7044	15.0836	
5	1:45			19.5054	14.9184	
6	2:25		30	19.4894	14.9055	
7	2:55	5.26	32	19.3654	14.9042	Luz UV

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 10**FECHA:** M110604H**TÍTULO:** Cinética de Adsorción (10 ppm)**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.68 T = 26 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.34 T = 25 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:55	5.34	26	10.087	7.7081	Obscuridad
1	9:05			9.5514	7.1973	
2	9:15	4.51	28	9.3853	7.1299	
3	9:25			9.2749	7.1054	
4	9:35			9.1725	7.0932	
5	9:45	4.45		9.1076	6.9875	
6	9:55			9.0979	6.9109	
7	10:55			9.0615	6.9063	
8	11:55	4.36	28	9.0423	6.9048	
9	12:55			9.037		Obscuridad

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 11**FECHA:** M110604H**TÍTULO:** Cinética de Adsorción (20 ppm)**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.80 T = 25 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.30 T = 26 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:35	5.30	25	20.316	15.4116	Obscuridad
1	1:45			19.8551	15.3228	
2	1:55			19.6752	15.3106	
3	2:05	4.97	28	19.5159	15.2929	
4	2:15			19.4907	15.2868	
5	2:25			19.4601	14.9277	
6	2:35	4.85	29	19.4442	14.9032	
7	3:35			19.4213	14.9032	
8	4:35	4.88	32	19.412	14.7730	
9	5:35			19.398		Obscuridad

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 12**FECHA:** M050704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **HNO₃ 30 %****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.70 T = 25 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.60 T = 25 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 3.59

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:10	3.59	25	10.0654	8.6930	Adsorción
1	1:25	3.48		9.7254	8.7600	Adsorción
2	1:40	3.03	26	8.6073	6.1651	TiO ₂ /UV
3	2:00			7.7005	5.3302	
4	2:30	2.34	28	5.889	4.5396	
5	3:00	2.80		4.9901	2.9168	
6	3:40			3.5113	2.1497	
7	4:10	2.81	30	2.7430	1.9172	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 13**FECHA:** M060704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **KOH 0.1 M****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.1 g/L
 2. Agua Dest. pH = 6.0 T = 25 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.56 T = 25 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 6.96

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:20	6.96	25	10.043	8.6649	Adsorción
1	8:35	6.38		9.4882	8.4759	Adsorción
2	8:50	6.10	26	8.2498	6.1543	TiO ₂ /UV
3	9:10			6.5539	5.7016	
4	9:40	5.54		4.3361	3.4729	
5	10:10	5.46	26	3.4760	1.7266	
6	10:50			1.7123	1.3262	
7	11:20	5.86	28	0.8742	0.8263	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 14**FECHA:** M080704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **KOH 0.1 M****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.60 T = 25 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.48 T = 26 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 8.54

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	11:25	8.54	26	10.2032	8.888	Adsorción
1	11:40	8.24		9.4575	6.6434	Adsorción
2	11:55	7.96	28	8.083	6.5239	TiO ₂ /UV
3	12:15			6.1285	5.8499	
4	12:45	5.88	28	3.9197	3.0077	
5	1:15			2.734	1.2628	
6	1:55			1.5523	1.1563	
7	2:25	6.18	30	0.6011	0.7692	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 15**FECHA:** M100704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **HNO₃ 30 %****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.74 T = 26 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.62 T = 26 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 3.88

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	9:15	3.88	26	19.849	16.4932	Adsorción
1	9:30			19.542	16.9739	Adsorción
2	9:45	3.18	28	17.799	16.8774	TiO ₂ /UV
3	10:05	3.05		16.535	12.9991	
4	10:35			14.639	11.9287	
5	11:05	2.68	30	12.704	10.0345	
6	11:45			10.832	9.9694	
7	12:15	2.66	30	8.4571	9.8528	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 16**FECHA:** M110704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **KOH 0.1 M****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.66 T = 26 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.58 T = 26 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 6.33

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:15	6.33	26	20.102	16.4929	Adsorción
1	8:30	6.22		19.998	16.3042	Adsorción
2	8:45	6.17	26	19.550	16.0312	TiO ₂ /UV
3	9:05			18.430	13.8596	
4	9:35	5.10	28	15.159	11.5773	
5	10:05	4.85		12.464	9.5112	
6	10:45			9.0489	7.4173	
7	11:15	4.91	30	7.9855	5.7607	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 17**FECHA:** M120704H**TÍTULO:** Efecto del pH sobre la Degradación **KOH 0.1 M****REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
 2. Agua Dest. pH = 5.67 T = 26 °C
 3. Stock Phenol 100 ppm
 4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.47 T = 25 °C
- Mezcla: TiO₂ + Sln de Fenol * pH ajustado: 8.46

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	10:45	8.46	26	19.984	16.5052	Adsorción
1	11:00	8.08		19.246	16.3855	Adsorción
2	11:15	8.06	28	17.855	15.994	TiO ₂ /UV
3	11:35			16.215	13.7994	
4	12:05	6.60		13.448	12.7845	
5	12:35		28	10.633	10.0147	
6	13:15	5.35	28	7.6493	7.9344	
7	13:45	5.48	30	6.3377	6.4955	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 18**FECHA:** M290704H**TÍTULO:** Cinética Normal 10 ppm**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.93 T = 25 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.56 T = 25 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:15	5.56	25	10.012	7.9558	Adsorción
1	8:30			9.8215	7.8756	Adsorción
2	8:45	5.87	26	9.7165	7.7043	TiO ₂ /UV
3	9:05	5.18	28	6.4602	6.0436	
4	9:35			3.9918	4.1343	
5	10:05	5.14	29	1.9893	2.4410	
6	10:45			1.2036	1.4762	
7	11:15	5.60	30	0.6737	1.8602	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 19**FECHA:** M290704H**TÍTULO:** Cinética Normal 20 ppm**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.86 T = 26 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.64 T = 26 °C

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:00	5.64	26	20.043	15.6740	Adsorción
1	1:15			19.5131	15.6213	Adsorción
2	1:30	6.04	28	19.2241	15.6016	TiO ₂ /UV
3	1:50	5.01	30	15.8541	13.2498	
4	2:20			12.2851	11.0044	
5	2:50	4.89	30	9.8547	8.9771	
6	3:30			8.8337	6.9833	
7	4:00	5.02	32	8.6337	6.9745	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No. 20****FECHA:** M160804H**TÍTULO:** Efecto del H₂O₂ sobre la Degradación**REACTIVOS:**

- | | |
|---|---|
| 1. TiO ₂ 0.25 g/L (NO) | 2. Agua Dest. pH = 5.87 T = 25 °C |
| 3. Stock Phenol 100 ppm | 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.70 T = 26 °C |
| Vol. de H ₂ O ₂ : 5 ml H ₂ O ₂ 30 % | |

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:10	5.70	26	10.339	8.8794	Luz UV
1	8:40	4.65		8.8349	8.1504	
2	9:10		26	6.3275	7.4674	
3	9:40			6.2675	6.9059	
4	10:10	4.16	29	5.8982	6.4349	
5	10:40			5.6077	6.3145	
6	11:10	4.01	28	5.6040	5.8924	Desecho Color Amarillo

REGISTRO DE DATOS**EXP. No. 21****FECHA:** M170804H**TÍTULO:** Efecto del H₂O₂ sobre la Degradación**REACTIVOS:**

- | | |
|--|--|
| 1. TiO ₂ 0.25 g/L (NO) | 2. Agua Dest. pH = 5.68 T = 26 °C |
| 3. Stock Phenol 100 ppm | 4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.46 T = 26°C |
| Vol. de H ₂ O ₂ : 10 ml H ₂ O ₂ 30 % | |

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	9:25	5.46	26	19.984	16.3976	Luz UV
1	9:55	4.67	26	19.116	15.2621	
2	10:25			18.314	14.4093	
3	10:55			16.180	13.2724	
4	11:25	3.98	28	14.558	12.8976	
5	11:55			13.795	12.6532	
6	12:25	3.72	30	12.763	12.3637	Desecho de Color Amarillo

REGISTRO DE DATOS**EXP. No. 22****FECHA:** M180804H**TÍTULO:** Efecto del H₂O₂/ TiO₂ sobre la Degradación**REACTIVOS:**

- | | |
|---|---|
| 1. TiO ₂ 0.25 g/L | 2. Agua Dest. pH = 5.80 T = 25 °C |
| 3. Stock Phenol 100 ppm | 4. Sln Fenol 10 ppm pH = 5.56 T = 26 °C |
| Vol. de H ₂ O ₂ : 5 ml H ₂ O ₂ 30 % | |

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	8:55	5.56	26	10.104	8.5958	Adsorción
1	9:10			9.731	8.5702	Adsorción
2	9:25	5.84	26	9.705	8.2397	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
3	9:45			7.1645	6.8330	
4	10:15	4.44	30	3.8253	4.1776	
5	10:45			2.0993	2.7329	
6	11:25	5.47	30	1.2971	2.4425	
7	11:55	5.79	32	0.4731	2.3749	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No. 23****FECHA:** M190804H**TÍTULO:** Efecto del H₂O₂/ TiO₂ sobre la Degradación**REACTIVOS:**

- | | |
|--|---|
| 1. TiO ₂ 0.25 g/L | 2. Agua Dest. pH = 5.65 T = 26 °C |
| 3. Stock Phenol 100 ppm | 4. Sln Fenol 20 ppm pH = 5.53 T = 26 °C |
| Vol. de H ₂ O ₂ : 10 ml H ₂ O ₂ 30 % | |

RESULTADOS:

#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:40	5.53	26	19.949	16.7950	Adsorción
1	1:55			19.663	16.2211	Adsorción
2	2:10	5.28	28	19.282	15.9945	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
3	2:30	4.34	28	16.592	13.0153	
4	3:00			12.624	10.4667	
5	3:30	3.88		8.7951	7.4356	
6	4:10			5.9546	4.5741	
7	4:40	4.39	30	6.0847	3.6055	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 24**FECHA:** M230804H**TÍTULO:** Cinética Normal 10 ppm**REACTIVOS:**

1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 6.08 T = 25 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.77 T = 26 °C

RESULTADOS:

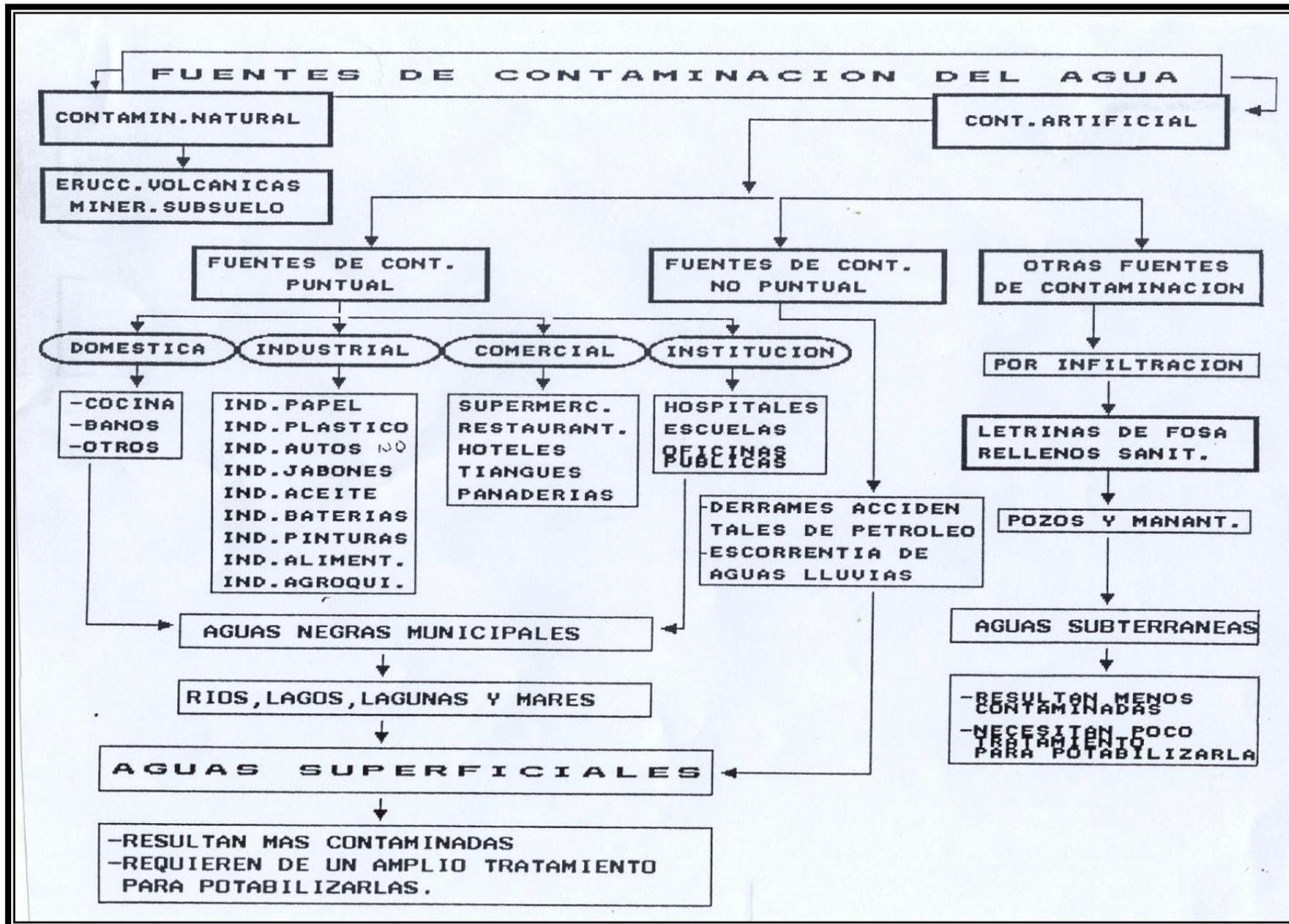
#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	9:30	5.77	26	10.114	8.7888	Adsorción
1	9:45			9.604	8.1761	Adsorción
2	10:00	4.90	30	9.2699	8.1373	TiO ₂ /UV
3	10:20			6.6613	5.0407	
4	10:50	4.68		4.2172	4.1883	
5	11:20			2.3296	3.6344	
6	12:00			1.3617	2.3514	
7	12:30	5.16	30	0.5631	2.0165	

REGISTRO DE DATOS**EXP. No.** 25**FECHA:** M230804H**TÍTULO:** Cinética Normal 20 ppm**REACTIVOS:**

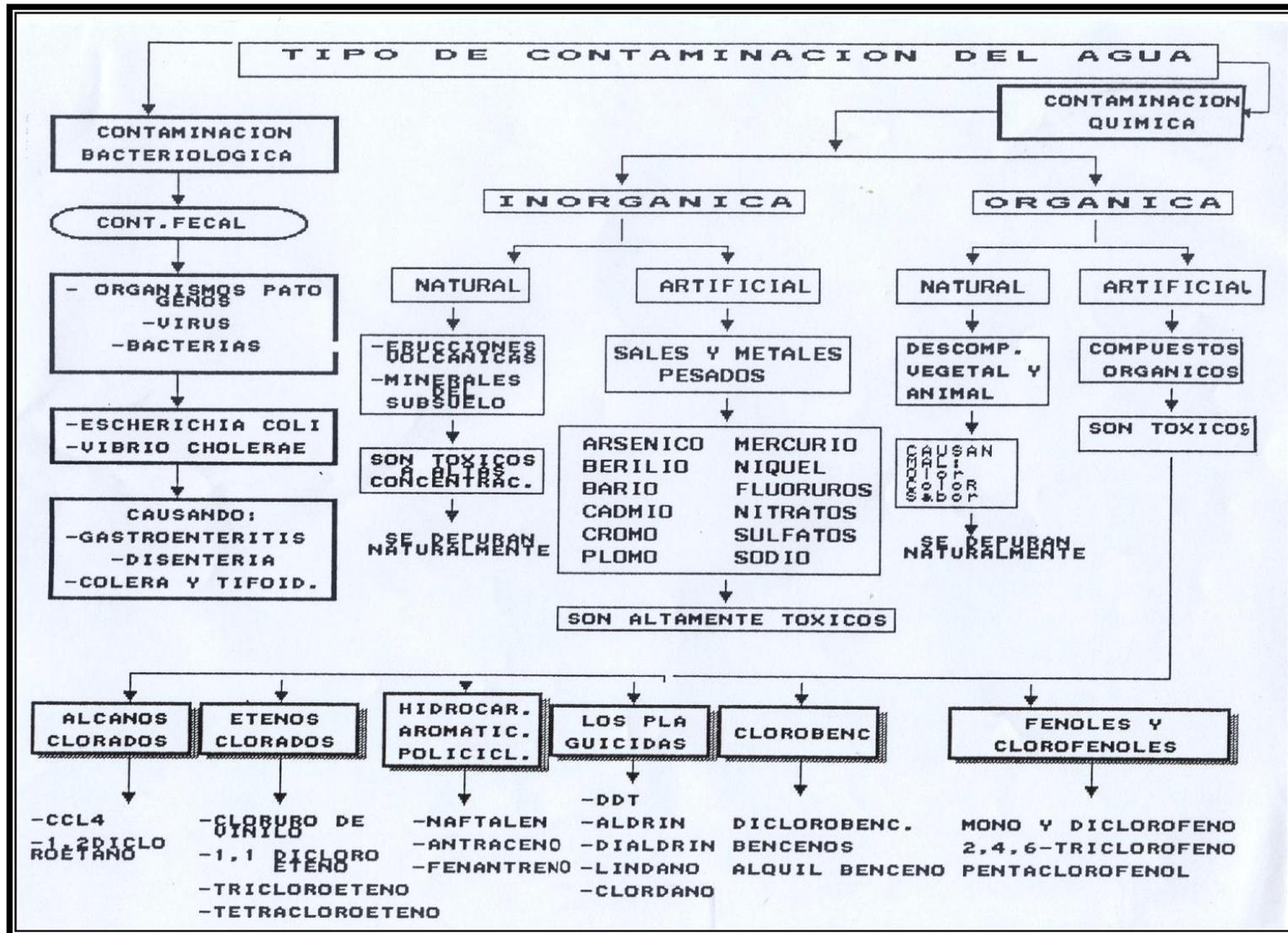
1. TiO₂ 0.25 g/L
2. Agua Dest. pH = 5.98 T = 26 °C
3. Stock Phenol 100 ppm
4. Sln Fenol pH = 5.59 T = 26 °C

RESULTADOS:

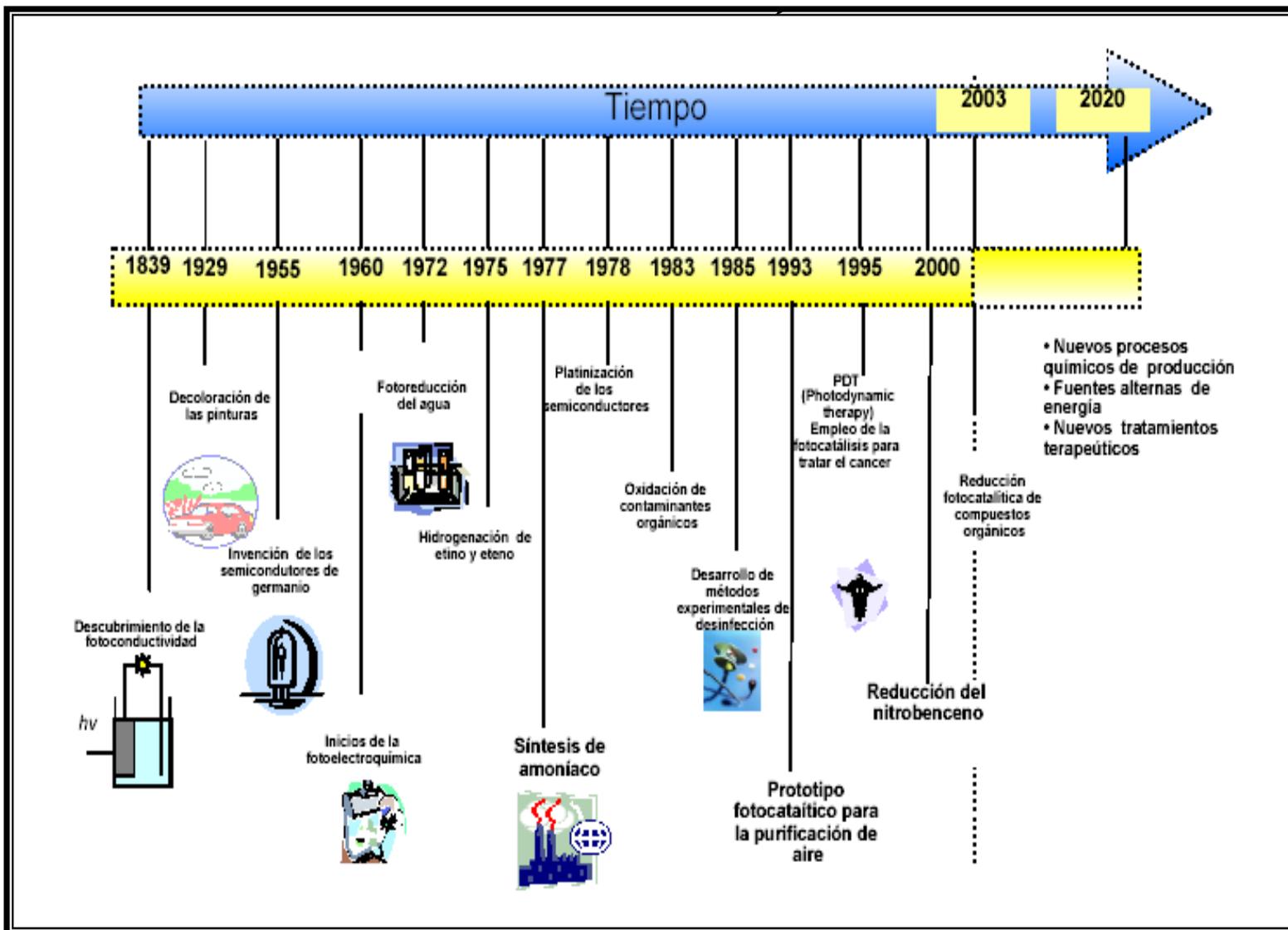
#	HORA	pH	T (°C)	UV-VIS.	TOC	OBSERVACIONES
0	1:55	5.59	26	19.988	16.3935	Adsorción
1	2:10			19.124	16.2631	Adsorción
2	2:25	5.18	26	18.761	16.0375	TiO ₂ /UV
3	2:45			17.591	14.3598	
4	3:15	4.65	30	13.784	12.2387	
5	3:45			11.832	9.1340	
6	4:35			9.0247	7.2067	
7	4:55	4.52	332	8.3873	7.0870	



A2: Fuentes de Contaminación del Agua



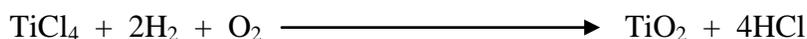
A3: Tipos de Contaminación del Agua



A4: Historia de Los Semiconductores y de La Fotocatálisis

A5: Características del TiO₂ Degussa P25

El TiO₂ Degussa P25 (DP25) se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 12000 ° C.



El óxido consiste en una mezcla de 80:20 % de las estructuras Anatasa y Rutilo, respectivamente. Posee una levada fotoreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a que la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo) promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación. También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0.2 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.3 \%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01 \%$) y de HCl ($< 0.3 \%$). Se trata de un material no poroso, con una densidad de 3.7 g/cm^3 y un área superficial BET de $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21nm, que forma agregados de un diámetro aproximado de $0.1 \mu\text{m}$. [18]

Su pH superficial es de 6.25, que coincide con su punto de carga cero, derivado de los pKa de las dos reacciones ácido-base superficiales que pueden tener lugar, con $\text{pK}_{a1} = 4.5$ y $\text{pK}_{a2} = 8$. La interacción con donadores o aceptores de electrones catiónicos se verá favorecida a pH elevado, bajo las condiciones en las que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, mientras que los dados y aceptores aniónicos se adsorberán preferentemente a pH bajo, en las condiciones en las que $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$.

Martin et al. ha calculado los valores de los potenciales de la banda de conducción y de la banda de valencia para el DP25, y han dado los valores de -0.3 y 2.9 V, vs NHE a pH 0, respectivamente.

Para finalizar, mostramos, la comparación de los anchos de banda de diferentes óxidos:

Semiconductor	TiO ₂ (Rutilo)	TiO ₂ (Anatasa)	ZnO	Fe ₂ O ₃	ZnS	CdS	ZnSe
Eg/eV	3.03	3.20	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
-G/kJmol⁻¹	889.406	883.266	320.5	743.523	201.3	156.5	163.0

Tabla 15: Muestra el ancho de banda prohibida y energía de Gibas, para algunos semiconductores

A6: Parámetros que Influyen en el Proceso: [7]

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

✓ *pH*: Normalmente, el proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido ($3 < \text{pH} < 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Diremos que el dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (80% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 mientras que para el TiO₂ de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH}_{\text{pie}} \sim 2$. El control del valor $\text{pH} - \text{pH}_{\text{pie}}$ es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

✓ *Características del Catalizador*: Aquí mencionaremos algunos conceptos básicos dado que este ya se trató en detalle previamente. En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO₂ ha sido sometido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos.

✓ *Temperatura:* La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

✓ *Intensidad de la Radiación:* La *Figura 13* muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e^-_{BV} y hBC^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevante para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar.

Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación.

Es importante notar que aproximadamente un 50 % de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor.

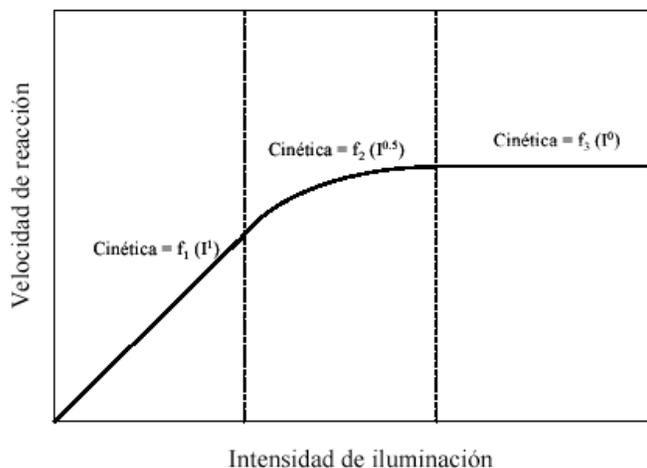


Figura 13: Muestra la dependencia de la velocidad de reacción, con respecto a la intensidad de iluminación

✓ *Diseño del Reactor:* Finalmente los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juega un papel importante en la eficiencia de la reacción.

En reactores de concentración, factores como la geometría, la óptica, el soporte del catalizador, la hidráulica del sistema, el tipo de flujo. Van a influir necesariamente sobre el rendimiento final del mismo.

El conjunto de reactores existentes da lugar a lo que se denomina sistema fotocatalítico que como puede apreciarse, presenta una gran complejidad. Desde el punto de vista práctico, sus componentes esenciales que interaccionan entre sí podrían ser reducidos a tres:

- ✓ El campo de radiación (luz solar UV)
- ✓ El fotorreactor (colector solar)
- ✓ El medio de reacción

Para comparar los distintos sistemas fotocatalíticos se usa la magnitud denominada Rendimiento Cuántico, que se define como el cociente entre los moles de compuesto que ha reaccionado y los moles de fotones absorbidos por el fotocatalizador, como este segundo es muy difícil de conocer correctamente, a menudo se utiliza para simplificar el número de fotones incidentes en el seno de la reacción. El rendimiento cuántico de una misma sustancia ensayada en diferentes sistemas fotocatalíticos nos ayuda a comparar estos entre sí; a mayor rendimiento cuántico, mayor eficiencia tendrá el sistema.

A7: Métodos de Análisis

Espectroscopía Ultravioleta – Visible: [19]

Cuando pasa una radiación por una capa transparente de un sólido, líquido o gas, pueden eliminarse selectivamente ciertas frecuencias como consecuencia del proceso llamado *absorción*. En este caso, la energía electromagnética se transfiere a los átomos o moléculas que constituyen la muestra; como resultado de ello, estas partículas pasan del estado de más baja energía a estados de mayor energía, o *estados excitados*. A temperatura ambiente la mayoría de las sustancias se encuentran en su nivel energético más bajo, o sea en su estado fundamental. La absorción, por tanto, produce por lo general una transición entre el estado fundamental y estados con mayor contenido energético.

Los átomos, moléculas o iones tienen un número limitado de niveles de energía cuantizadas discretas; para que se produzca absorción de radiación, la energía del fotón excitante debe igualar la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, un estudio de frecuencias de radiación absorbida ofrece un medio de caracterizar a los constituyentes de una muestra de materia. Para este objeto, se obtiene experimentalmente una gráfica de la reducción de potencia radiante (absorbancia) en función de la longitud de onda o frecuencia. Las gráficas típicas de esta clase son llamadas *espectros de absorción*.

El aspecto general de los espectros de absorción varía considerablemente y depende de la complejidad, el estado físico y el medio ambiente de la especie absorbente. La terminología utilizada para el análisis de los espectros de absorción es presentada en la **Tabla 16**.

Término	Símbolo	Definición	Nombre Alternativo	Símbolo
Potencia Radiante	P, P _o	Energía (en Joules) de la radiación incidente en el defecto por y por segundo	Intensidad de radiación	I, I _o
Absorbancia	A	Log P/P _o	Densidad óptica	D
Transmitancia	T	P/P _o	Transmisión	T
Longitud de la trayectoria de la radiación	-----	En cm	-----	I (d)
Absortividad	a	A/bC	Coefficiente de extinción	K
Absortividad Molar	ε	A/bC	Coefficiente de Extinción Molar	-----

Tabla 16: Términos y Símbolos Utilizados en las Mediciones de Espectros de Absorción*

Análisis de Carbono Orgánico Total: [20]

El carbono orgánico total es una medida directa de los compuestos orgánicos presentes en una muestra. El carbono presente en las muestras puede dividirse en dos tipos: Orgánico e Inorgánico. El carbono inorgánico esta compuesto por bicarbonatos, carbonatos y dióxido de carbono.

Qué es el TOC:

En teoría, un líquido (o sólido) es oxidado y la muestra es convertida en CO₂ y agua. El agua es removida por un deshumidificador y el CO₂ es transportado por un gas portador hacia el detector infrarrojo no dispersivo, el cual mide la concentración de carbono basado en estándares externos, tales como KHP o Sucrosa. Cuando el carbono inorgánico es removido de las muestras todo lo restante es carbono orgánico, conocido como Carbono Orgánico Total (TOC); y existen tres métodos para su cuantificación.

* Fuente : Analytical Chemistry. *Anal. Chem.*; 91; 62; 1990

Método 1: Método Directo $NPOC = TOC$

El método directo es el más simple y la técnica comúnmente utilizada. En este método las muestras son acidificadas hasta pH 3.0.

Esto convierte los carbonatos y bicarbonatos en CO_2 . Después de acidificar, se burbujea aire a través de la muestra el cual desplaza el CO_2 , este proceso de burbujeo es conocido como *sparging*. El CO_2 se libera a la atmósfera, quedando solo el carbono orgánico. La muestra en este momento esta lista para la medición. Sometiéndola a oxidación por medio de químico o por altas temperaturas, convirtiendo el carbono en la muestra a CO_2 y Agua. El agua es removida por un deshumidificador y el CO_2 remanente en estado gaseoso viaja a través del detector infrarrojo no dispersivo (NDIR) donde es analizado. Solo el carbono orgánico no purgable (NPOC) es medido cuando el método directo es utilizado.

Por lo tanto este método solo puede ser utilizado, si los compuestos orgánicos volátiles no constituyen una cantidad significativa del carbono orgánico total. Estos compuestos son conocidos como Carbono Orgánico Purgable (POC).

Método 2: Método de la Diferencia $TC - IC = TOC$

El método de la diferencia también es una técnica comúnmente utilizada para el cálculo del TOC. Este método mide el carbono total (TC) y luego el carbono inorgánico (IC) contenido en la muestra.

Para medir el TC, la muestra es oxidada de la misma forma que para medir el NPOC en el método anterior. Sin embargo, la muestra no ha sido burbujeada así pues el IC estará incluido en estas mediciones. Después el TC es medido en otra alícuota de la muestra adicionando un contenido alto de ácido a la solución. Todos los carbonatos y bicarbonatos son convertidos en CO_2 . el ácido típicamente utilizado es o Fosfórico o Clorhídrico. Aire es burbujeado través de la solución y el CO_2 es desplazado y viaja en la corriente de flujo al NDIR. Este resultado es IC. El IC es restado de el TC, quedando sólo TOC.

Método 3: Adición $NPOC + POC = TOC$

El método de la adición es normalmente el método menos utilizado; pero da al analista el valor de TOC más preciso si el POC contribuye significativamente al contenido del TOC.

En este método una porción de la muestra es inyectada en una solución con alta concentración de ácido. El ácido usado es Fosfórico o Clorhídrico. El ácido convierte los carbonatos y bicarbonatos en CO_2 .

Aire se burbujea a través de la solución y el CO_2 y el POC son desplazados. Un depurador de CO_2 es insertado en la corriente del flujo antes de la cámara de oxidación. Este depurador contiene Hidróxido de Litio. El CO_2 del IC es removido y el POC fluye a través de la cámara de oxidación y es convertido a CO_2 y agua. El agua es condensada y removida de la corriente de flujo y el CO_2 viaja al NDIR donde es medido. Después la medición del POC se completa cuando es medido el NPOC como en el método directo. La sumatoria del POC y el NPOC es igual al TOC.