

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE AGUASCALIENTES.



CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS.

MAESTRIA EN CIENCIAS.

OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA.

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS
PRESENTA:**

ING. QUÍMICO GABRIELA FLORES VERA.

TUTORA: DRA ILIANA E. MEDINA RAMÍREZ

ASESORES:

DR FRANCISCO JAVIER AVELAR GONZÁLEZ.

DRA. ELSA MARCELA RAMÍREZ LÓPEZ

JUNIO DEL 2009.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

Aguascalientes, Ags. 12 de Mayo 2009.

DR. FRANCISCO JAVIER ÁLVAREZ RODRÍGUEZ
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
PRESENTE

Por este conducto, me permito comunicarle que el trabajo de tesis "*Oxidación fotocatalítica de fenol en solución acuosa*" realizado por la I.Q. Gabriela Flores Vera, estudiante de la séptima generación del programa de Maestría en Ciencias -Área Toxicología-, ha sido revisado y corregido por los miembros de su Comité Tutorial, quienes están de acuerdo con su contenido. Por ello, y para dar cumplimiento a lo establecido en el Artículo 162 (Fracciones I, II y III) y Artículo 175 (Fracciones I y II) del Reglamento General de Docencia de la UAA, mucho he de agradecerle autorizar a la persona antes citada inicie los trámites administrativos para que se le fije fecha de examen de grado.

Aprovecho este medio para saludarlo cordialmente.

Atentamente

Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez
Profesor Investigador del Departamento de Química
Universidad Autónoma de Aguascalientes.

Centro de Ciencias Básicas

I.Q. GABRIELA FLORES VERA
ALUMNO (A) DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS ÁREA
TOXICOLOGÍA,
P R E S E N T E .

Estimado (a) Sr. (ta): Flores:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis titulada **“Oxidación fotocatalítica de fenol en solución acuosa”**, de acuerdo con su contenido y para dar cumplimiento a los establecido en el Artículo 162 (Fracciones I, II y III) y Artículo 175 (Fracciones I y II) del Reglamento de docencia de la U.A.A., me permito comunicarle que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

A T E N T A M E N T E
Aguascalientes, Ags., 12 de mayo de 2009
“SE LUMEN PROFERRE”
EL DECANO

DR. FRANCISCO JAVIER ÁLVAREZ RODRÍGUEZ



c. c. p.- Archivo

FJAR,mjda

AGRADECIMIENTOS.

- A Dios, que siempre ha estado conmigo en cada paso de mi vida.
- A mi tutora, la Dra Iliana E Medina Ramírez por su paciencia y cordialidad.
- A Don Gabriel Aguilar Álvarez por esos ricos desayunos y el consuelo de su compañía
- A Laurita Yamamoto, su sonrisa y afable compañía siempre me hicieron bien.
- A mis compañeras Ibeth Ponce y Ana Laura Muñoz Celaya, su fiel amistad siempre me reconfortó.
- Al Dr Francisco Posadas del Río, la enseñanza de su dedicación y su disposición siempre me alentó.
- A CONACyT por el apoyo económico que me brindaron, sin el hubiese sido muy difícil este proyecto.
- A mi mamá, María del Carmen Vera Venegas, por su apoyo incondicional.

DEDICATORIA.

Terminar un trabajo como este, requiere de un gran esfuerzo. No solamente del tesista, sino de las personas que se ven involucradas, ya sea técnicamente o con el apoyo moral y físico. Este trabajo no pudo haberse logrado sin la ayuda de esas personas tan especiales.

Dedico este trabajo de tesis a:

- Mi Dios y Salvador. El que NUNCA me ha dejado ni lo hará.
- Mi amada abuelita María del Carmen Venegas Sánchez (p.e.p.d). Sin su amor y su apoyo económico no estaría en donde estoy.
- Mi amada familia: Mi esposo y siempre amigo Jesús Adolfo Muñoz Arias. Mis amadas hijas Perla Noemí y Vania Estrella. Ellos en todo momento estuvieron conmigo y sacrificaron muchas cosas por ayudarme.
- La Doctora Graciela Macías Pasillas. Su gran ejemplo me fortaleció en momentos en que nadie más podía hacerlo.
- El Doctor Fernando Jaramillo Juárez. Su gran corazón y su enorme ética profesional me impulsaron a llegar aquí.
- La Doctora Elsa Marcela Ramírez López. Su paciencia y disposición no se pueden agradecer lo suficiente.
- El Doctor Francisco Javier Avelar González. Su ejemplo es digno de seguirse.

RESUMEN

En la selección del tratamiento para aguas de desecho (ya sea químico, biológico o métodos catalíticos), se debe de tomar en cuenta la toxicidad y concentración de contaminantes. Algunos autores han sugerido que la concentración de residuos debe ser alta para el uso de métodos de destrucción químicos, y para contaminantes no tóxicos y en bajas concentraciones, se sugiere el uso de bioprocesos. Sin embargo, en los últimos años, se ha visto que una combinación de ambos puede alcanzar una alta eficiencia en la eliminación de desechos industriales y agrícolas.

Uno de los procesos más promisorios en la eliminación de contaminantes orgánicos, son los llamados procesos de oxidación avanzada, en los cuales muchos investigadores han centrado sus esfuerzos.

Sin embargo y a pesar de la diversidad de estos métodos, muchos autores se han enfocado en el estudio de la fotocatalisis heterogénea y el uso de semiconductores como el TiO_2 y sus diversas aplicaciones. En el transcurso de estas investigaciones, se ha comprobado que el TiO_2 tiene muchas ventajas sobre los otros semiconductores. El TiO_2 es muy usado en la industria, debido a que es químicamente estable, no tóxico y fácilmente absorbido por el medio ambiente. Actualmente, es usado como pigmento blanco en pinturas y cosméticos, en bloqueadores solares, en la fabricación de juguetes, de fibras ópticas, en el teñido de telas, etc. El TiO_2 , debido a su alta constante dieléctrica promete ser el material dieléctrico más interesante en la próxima generación.

Como catalizador en la fotocatalisis heterogénea ha sido muy usado y estudiado, sin embargo el tipo de uso está fuertemente influenciado por su estructura cristalina, la morfología y la talla de las partículas

En la elaboración de este trabajo se establece como objetivos la degradación fotocatalítica del fenol en solución acuosa a 40ppm, usando óxido de titanio comercial, la modificación de las características físico-químicas de estas muestras y modificar el ancho de banda prohibido del TiO_2 modificado.

Se alcanza una degradación máxima de 38.03% en 3 horas de radiación. A partir de este valor, se modifican 2 parámetros más: el pH y la posición de la lámpara. La posición de la lámpara se estandariza en la parte lateral del reactor donde se comprueba un rendimiento de

41.16%. El pH se establece en 4, donde existe una degradación de 51.8% en 5.5 horas de radiación.

La siguiente etapa del trabajo fue la adición de un oxidante externo, en este caso, el peróxido de hidrógeno. Se establece que la concentración de 150 ppm de H_2O_2 aporta un rendimiento cuántico de 84.8% de eficiencia.

Al finalizar este proyecto, se concluye que, de acuerdo a la bibliografía, los resultados obtenidos (84.8% usando H_2O_2) se acercan mucho a los obtenidos por otros investigadores. De las modificaciones hechas al TiO_2 la de mejores resultados fue la mezcla física de TiO_2 -TiN agregando H_2O_2 en 100ppm fue la de mejor rendimiento cuántico, mientras que la modificación a la partícula de TiO_2 hecha a partir del isopropóxido de titanio no se obtuvieron los resultados esperados, ya que la bibliografía reporta una eficiencia de 18%, mientras que en el proyecto se obtuvo una eficiencia del 18%. En lo referente a la última modificación hecha al sistema, el uso de luz visible en la degradación usando la mezcla TiO_2 -TiN, la degradación fue realmente baja y no fue representativa.

Estos resultados se pueden atribuir a formación de subproductos que de acuerdo a varios investigadores impiden la correcta absorción del contaminante sobre la superficie del TiO_2 , ya que según algunos autores esto modifica las condiciones de reacción, como pH y los sitios de reacción de la superficie del TiO_2 .

ÍNDICE.

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIAS	ii
RESUMEN	iii
INDICE	v
INDICE DE FIGURAS	viii
INDICE DE CUADROS	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Métodos de Degradación	7
2.1.1 Procesos de oxidación avanzada.....	10
2.1.1.1 Oxidación supercrítica del agua (OSCA)	10
2.1.1.2 Degradación de contaminantes por UV	11
2.1.1.3 Degradación de contaminantes por H ₂ O ₂ /UV	11
2.1.1.4 Degradación de contaminantes por O ₃ /UV	11
2.1.1.5 Fotofentom.....	12
2.2 Fotocatálisis heterogénea usando TiO ₂	13
2.2.1 Principios de la fotocatálisis heterogénea.....	14
2.2.1.1 Catalizadores.....	15
2.3 Principales tipos de reacciones de oxidación fotocatalítica.....	16
2.3.1 Reacciones de oxidación suave selectiva.....	16
2.3.2 Reacciones de oxidación total en presencia de agua	17
2.3.3 Sustancias degradables por fotocatalisis.....	18
2.3.4 Mineralización de contaminantes orgánicos.....	19
2.4 Parámetros de control en la cinética fotocatalítica	19
2.4.1 Masa del catalizador	19
2.4.2 Longitud de onda	20
2.4.3 Concentración inicial	20
2.4.4 Temperatura	21

2.4.5 Rendimiento cuántico	22
2.5 Parámetros fisicoquímicos de influencia en la fotocatalisis	22
2.5.1 Variación del pH.....	22
2.5.2 Efecto de la adicción de un oxidante externo (H ₂ O ₂) en la fotocatalisis	23
2.5.3 Dopaje y síntesis de TiO ₂	24
2.6 Características de compuestos empleados	27
2.6.1 Oxido de titanio	27
2.6.1.1 Efectos del titanio sobre la salud	28
2.6.1.2 Efectos de la sobre exposición al polvo de titanio.....	28
2.6.1.3 Carcinogenicidad	28
2.6.1.4 Efectos ambientales del titanio	29
2.6.2 Fenol	29
2.6.2.1 Generalidades.....	29
2.6.2.2 El fenol como causante de cáncer.....	31
2.6.2.3 Medidas de restricción y preventivas para el fenol.....	31
2.6.2.4 Límites de exposición laboral.....	32
2.6.2.6 Leyes regulatorias en México	32
3. JUSTIFICACIÓN	35
4. HIPOTESIS	36
5. OBJETIVOS DEL TRABAJO	36
6. METODOLOGÍA	37
6.1 Condiciones experimentales	37
6.1.1 Esterilización del peso del catalizador.....	38
6.1.2 Variación de la posición de la lámpara.....	38
6.1.3 Oxidación del fenol variando el valor de pH.....	39
6.1.4 Oxidación del fenol usando un oxidante externo con acelerador de la reacción.....	39
6.1.5 Oxidación del fenol modificando el TiO ₂ agregando TiN en partes iguales	39

6.1.6 Oxidación del fenol usando la mezcla TiO_2 - TiN , cambiando la fuente de radiación UV por luz visible suministrada por un foco comercial de 75W.....	40
6.1.7 Oxidación del fenol usando TiO_2 sintetizado a partir de isopropóxido de Titanio	40
6.2 Cuantificación de la reacción de fotodegradación.....	40
7. RESULTADOS	42
7.1 Modificación de la masa del catalizador.....	42
7.2 Posición de la lámpara	43
7.3 Influencia del pH	44
7.4 Influencia de un agente oxidante externo	45
7.5 Efecto del dopaje en el TiO_2	49
7.5.1 Efecto de la adición de un agente oxidante externo al sistema TiO_2 - TiN	51
7.5.2 Síntesis de la anatasa a través del isopropóxido de titanio, cristal cubierto con iones de PO_4^{3-}	53
8. DISCUSIÓN.....	55
9. CONCLUSIONES.....	62
10. ANEXO	65
11. GLOSARIO	97
12. BIBLIOGRAFÍA	100

INDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1 Incidencia de la onda de luz en la partícula de TiO₂ bajo radiación lumínica en presencia de un aceptor externo de electrones. (O₂⁻).....15

Figura 2.2 Campo electroestático negativo y ruta de transferencia del electrón en el TiO₂ modificado con fosfatos y bajo radiación UV27

Figura 6.1 Sistema cubierto para evitar la dispersión de la radiación UV37

Figura 6.2 Configuración del reactor usado, posición de la lámpara lateral38

Figura 6.3 Reactor con lámpara en posición superior38

Figura 6.4 Oxidación del fenol usando un foco de 75W como fuente lumínica40

Figura 7.1 Oxidación del fenol 40ppm, medido por el método de la 4-aminoantipirina con respecto a la masa de TiO₂. Experimentos por lote de 3 en un pH de 4, temperatura ambiente inyección de aire de 1.5L/min. iluminación UV (254nm).....42

Figura 7.2 Degradación por 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la masa de TiO₂ utilizada. Experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min., iluminación UV (254nm).....43

Figura 7.3 Oxidación de 40ppm de fenol, medido con el método de la 4 – aminoantipirina, 0.4g/L de TiO₂. Experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min., iluminación UV (254mn).....44

Figura 7.4 Efecto del pH en la oxidación de 40ppm de fenol, medido por el método de la 4 – aminoantipirina, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3, temperatura ambiente, inyección de aire 1.5L/min, iluminación UV (254nm).....45

Figura 7.5 Oxidación de 40ppm de fenol a través de 50 ppm de H₂O₂ (sin TiO₂) medidos por el método de la 4- aminoantipirina con respecto al pH, experimentos por lote de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min., iluminación UV (254nm)46

Figura 7.6 Oxidación de 40ppm de fenol con respecto a la masa de H₂O₂ utilizada (sin TiO₂), experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min., iluminación UV (254nm).....47

Figura 7.7 Oxidación de 40ppm de fenol medido por el método de la 4 – aminoantipirina con respecto a la concentración de H₂O₂ utilizado, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min. iluminación UV (254nm).....47

Figura 7.8 Oxidación de fenol, 40ppm con respecto a la concentración del oxidante externo (H₂O₂) y 0.4g/L de catalizador (TiO₂). Experimentos en lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min., iluminación UV (254nm).....48

Figura 7.9 Oxidación de 40ppm de fenol con respecto a la concentración de H₂O₂ utilizada, medido como DQO, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min., iluminación UV (254nm)49

Figura 7.10 Oxidación de 40ppm de fenol medido por el método de la 4 – aminoantipirina con respecto a la concentración de mezcla TiO₂ – TiN e iluminación UV, así como 0.4g/L de mezcla con luz visible como fuente de radiación, experimentos en lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min.....50

Figura 7.11 Degradación de 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la concentración de la mezcla TiO₂ – TiN utilizada e iluminación UV, así como 0.4g/L de mezcla usando luz visible como fuente de radiación, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min51

Figura 7.12 Oxidación de 40ppm de fenol medido con el método de la 4 – aminoantipirina con respecto a la concentración de la mezcla TiO₂ – TiN, experimentos en lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min. iluminación UV52

Figura 7.13 Oxidación de 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la concentración de a mezcla de TiO₂ – TiN utilizada mas 100ppm de H₂O₂ experimentos por lote de 3 a u pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min., iluminación UV (254nm).....52

Figura 7.14 Oxidación de 40ppm de fenol medidos con el método de la 4 – aminoantipirina con respecto al pH, 0.4g/L de Anatasa cubierta con PO₄[≡], experimentos en lotes de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min. e iluminación UV (254nm).....53

Figura 7.15 Oxidación de 40ppm de fenol medidos como DQO con 0.4g/L de cristal Anatasa con cubierta de PO₄[≡] con respecto a la variación de pH, experimentos en lotes de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min.iluminación UV (254nm)54

Figura A10.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.1g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min65

Figura A 10.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.2g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min66

Figura A 10.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min67

Figura A 10.1.4 Curvas comparativas de oxidación de fenol y diferentes pesos de TiO₂, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....68

Figura A 10.2.1 Oxidación de fenol 40ppm de fenol usando la lámpara en la parte superior del reactor, 0.4g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5 L/min.....69

Figura A10.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando la lámpara en la parte lateral del reactor, 0.4g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.....70

Figura A10.2.3 Curvas comparativas de la oxidación de fenol y diferentes posiciones de la lámpara, 0.4g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5 L/min.....70

Figura A 10.3.1 Oxidación de 0ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 11, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min71

Figura A 10.3.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 9, luz UV e inyección de aire de 1.5g/L72

Figura A 10.3.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min73

Figura A 10.3.4 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min74

Figura A 10.3.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 3, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min75

Figura A 10.3.6 Curvas comparativas de oxidación de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ y diferentes valores de pH, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....76

Figura A 10.4.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)77

Figura A 10.4.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)78

Figura A 10.4.3 Comparación de porcentaje de fenol degradado en diferentes valores de pH usando 50ppm de H₂O₂, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....78

Figura A 10.4.4 Oxidación de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 50ppm de H₂O₂, luz UV, pH de 4, e inyección de aire de 1.5L/min80

Figura A 10.4.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)81

Figura A 10.4.6 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min82

Figura A 10.4.7 Oxidación de 40ppm de fenol usando 150ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco).....83

Figura A 10.4.8 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 150ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min84

Figura A 10.4.9 Curvas comparativas de la oxidación de fenol usando diferentes concentraciones de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de are de 1.5L/min84

Figura A 10.4.10 Curvas comparativas de la oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, diferentes concentraciones de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min85

Figura A 10.5.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando una mezcla de 0.4g/L de TiO₂ – TiN 1.1, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min86

Figura A 10.5.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8g/L de TiO₂ – TiN 1.1, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min87

Figura A 10.5.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ – TiN 1.1, pH de 4, inyección de aire de 1.5L/min. Y usando luz visible como fuente de energía (foco comercial de 75W).....88

Figura A 10.5.4 Efecto del dopaje en la oxidación de 40ppm de fenol usando diferentes cantidades de TiO₂ – TiN, diferentes fuentes de radiación (UV y luz visible), pH de 4, e inyección de aire de 1.5L/min88

Figura A 10.5.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ – TiN 1:1, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....90

Figura A 10.5.1.2 Oxidación de 40pm de fenol usando 0.8g/L de TiO₂ – TiN, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min91

Figura A 10.5.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando diferentes masas de TiO₂ – TiN, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....91

Figura A 10.5.2.1 Oxidaciones de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ con cubierta de iones PO₄[≡], pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....93

Figura A 10.5.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO_2 con cubierta de iones $\text{PO}_4^{=}$, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....94

Figura A 10.5.2.3 Curvas comparativas de la oxidación de fenol usando 40ppm de TiO_2 con cubierta de iones $\text{PO}_4^{=}$ y diferentes valores de pH, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.....94



ÍNDICE DE CUADROS.

Cuadro 2.1 Algunos componentes de aguas y sus posibles efectos en la salud 6

Cuadro 2.6 Limites máximos permisible de contaminantes en aguas residuales en México 33

Cuadro A10.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.1 g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6, e inyección de aire de 1.5 L/min 65

Cuadro A10.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.2 g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6, e inyección de aire de 1.5 L/min. 66

Cuadro A10.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6, e inyección de aire de 1.5 L/min. 67

Cuadro A10.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6, e inyección de 1.5 L/min. y usando la lámpara en posición superior al vaso..... 68

Cuadro A10.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 /L de TiO₂, luz UV, pH de 6, e inyección de aire de 1.5 L/min. 69

Cuadro A10.3.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, pH de 11, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min. 71

Cuadro A10.3.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, pH de 9, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min 72

Cuadro A10.3.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min. 73

Cuadro A10.3.4 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min. 74

Cuadro A10.3.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO₂, pH de 3, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min. 75

Cuadro A10.4.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min 76

Cuadro A10.4.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min. (Blanco) 77

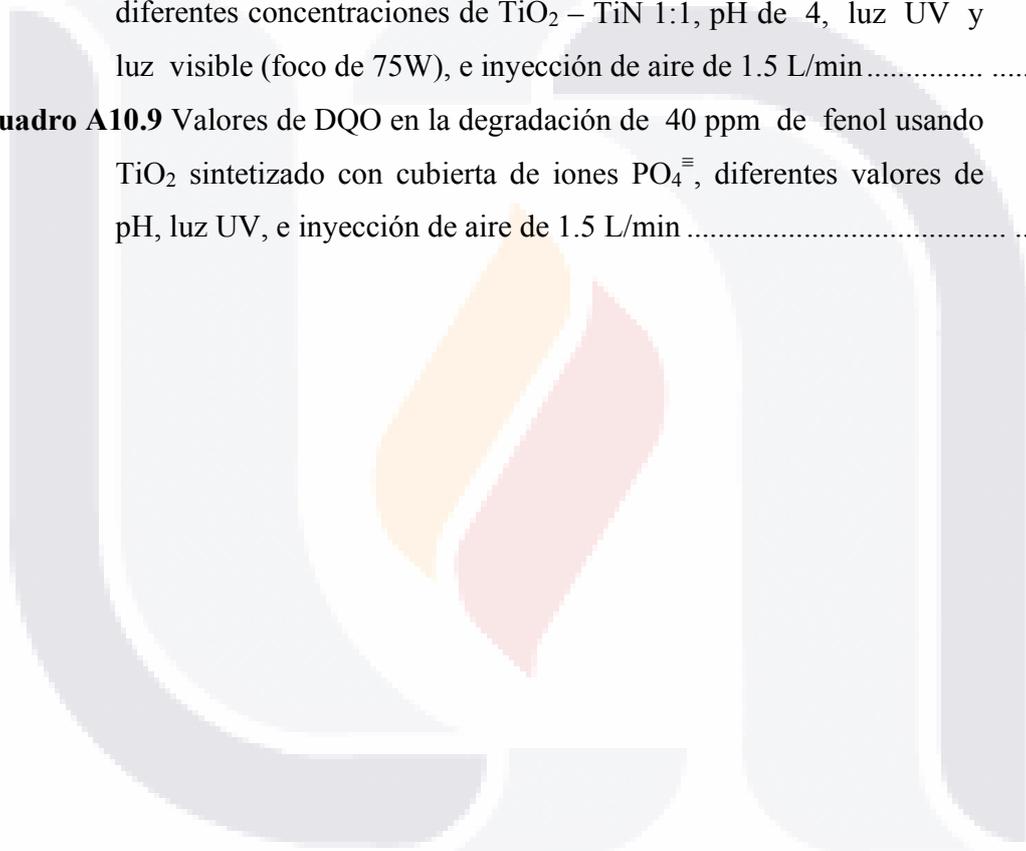
Cuadro A10.4.3 Oxidación de 40 ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO ₂ 50 ppm de H ₂ O ₂ , luz UV, pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min	79
Cuadro A 10.4.4 Oxidación de 40 ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ , 100 ppm de H ₂ O ₂ , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min.....	80
Cuadro A 10.4.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ , 100 ppm de H ₂ O ₂ , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min ...79	81
Cuadro A 10.4.6 Oxidación de 40ppm de fenol usando 150 ppm de H ₂ O ₂ , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min (Blanco)	82
Cuadro A 10.4.7 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO ₂ , 150ppm de H ₂ O ₂ , de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min (Blanco)	83
Cuadro A10.5.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando una mezcla de 0.4 g/L de TiO ₂ – TiN 1:1, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min	85
Cuadro A10.5.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8 g/L de TiO ₂ – TiN 1:1, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min	86
Cuadro A10.5.3 Oxidación de 40 ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ – TiN 1:1, pH de 4, e inyección de aire de 1.5 L/min, y usando luz visible de energía (foco comercial de 75W).....	87
Cuadro A10.5.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ – TiN 1:1, 100ppm de H ₂ O ₂ , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min.....	89
Cuadro A10.5.1.2 Oxidación de fenol usando 0.8 g/L de TiO ₂ –TiN, 100ppm de H ₂ O ₂ , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min	90
Cuadro A10.5.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ con cubierta de iones PO ₄ [≡] , pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min.....	92
Cuadro A10.5.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4 g/L de TiO ₂ con cubierta de iones PO ₄ [≡] , pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min.....	93

Cuadro A10.6 Valores de DQO en la degradación de 40 ppm de fenol usando diferentes pesos de TiO_2 , luz UV (254nm), pH de 4, e inyección de aire de 1.5L/min.....95

Cuadro A10.7 Valores de DQO en la degradación de 40 ppm de fenol con diferentes concentraciones de H_2O_2 , 0.4 g/L de TiO_2 , luz UV, pH de 4, e inyección de aire de 1.5 L/min.....95

Cuadro A10.8 Valores de DQO en la degradación de 40ppm de fenol usando diferentes concentraciones de $\text{TiO}_2 - \text{TiN}$ 1:1, pH de 4, luz UV y luz visible (foco de 75W), e inyección de aire de 1.5 L/min.....96

Cuadro A10.9 Valores de DQO en la degradación de 40 ppm de fenol usando TiO_2 sintetizado con cubierta de iones $\text{PO}_4^{=}$, diferentes valores de pH, luz UV, e inyección de aire de 1.5 L/min96



1. INTRODUCCIÓN.

*“Se sabe que toda creación gime a una y a una está como
Con dolores de parto esperando ser liberada”
Romanos 8:22*

El agua constituye un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y las actividades humanas, en nuestro planeta cubre el 75% de la superficie, sin embargo, no toda el agua se encuentra en condiciones aptas para el consumo humano. El 97% del agua es salada, el 3 % restante es agua dulce distribuida en aguas, ríos arroyos y embalses, esta mínima proporción es la que podemos utilizar con más facilidad (Vega, 2007).

El problema de la contaminación en las aguas dulces es conocido desde tiempos muy antiguos, la organización mundial de la salud define la contaminación de las aguas dulces de la siguiente manera: *“Debe considerarse que una agua está contaminada cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúna las condiciones para uno u otro o al conjunto de utilizaciones a las que se hubiera destinado en su estado natural”* (Sodhi 2005).

Sin embargo en los últimos años, debido al acelerado incremento poblacional se ha requerido del uso del agua cada vez en mayores cantidades, ya que las actividades industriales y agrícolas también se incrementan provocando una desmedida contaminación en ríos, lagos y aguas subterráneas. (Girard, 2005).

En el principio de los tiempos, la contaminación provenía de fuentes naturales como incendios forestales, erupciones volcánicas, tormentas, etc. Todos estos eventos arrastraban desechos orgánicos hacia fuentes de aguas superficiales, no obstante, estas circunstancias no se presentaban en forma constante y la naturaleza podía encargarse del daño provocado, posteriormente, el hombre comenzó a contaminar los ríos buscando deshacerse de sus propios desechos orgánicos provocando un daño masivo en el ecosistema que difícilmente podía ser corregido por la naturaleza, más tarde la actividad industrial agudizó este problema llevándolo a extremos alarmantes. (Girard, 2005).

Existen 2 formas en que el agua dulce es contaminada actualmente, las fuentes biogénicas y las antropogénicas, sin embargo la contaminación debida a las causas antropogénicas son las más graves. Estos fenómenos se inician desde los primeros intentos de industrialización para transformarse en un problema generalizado a partir de la revolución industrial iniciada a comienzos del siglo XIX. Desde entonces esta situación se ha repetido en todos los países que han desarrollado la industrialización y aún cuando la tecnología ha logrado reducir de alguna forma el volumen y tipo de contaminantes vertidos a los cuerpos naturales de aguas, ello no ha logrado reducir, ni en forma ni en cantidad necesarias para que el problema esté resuelto. (Enciclopedia Milenium, Editorial Norma 2000).

La contaminación biogénica se deriva del ciclo natural del agua que puede entrar en contacto con ciertos constituyentes que se vierten en las aguas, atmósfera y corteza terrestre, por ejemplo sustancias minerales y orgánicas disueltas o en suspensión tales como arsénico, cadmio, bacterias, arcilla, materia orgánica, etc. La contaminación antropogénica es provocada por los desechos líquidos y sólidos que se vierten directa o indirectamente en el agua, por ejemplo las sustancias de rellenos sanitarios, sustancias provenientes de desechos industriales y las sustancias empleadas en el combate de plagas agrícolas y/o vectores de enfermedades. Estos desechos pueden ser introducidos en el agua superficial de forma directa o indirecta, la forma indirecta involucra eventos como las lluvias ácidas que arrastra los contaminantes atmosféricos (principalmente CO_2 que al contacto con el agua produce H_2CO_3), otra forma indirecta es la utilización de detergentes no biodegradables que al ser disueltos en agua y esta es reincorporada al ciclo natural, contamina pozos profundos. La forma directa de contaminar el agua es a través de descargas directas de aguas residuales a los efluentes naturales.

Estos problemas se han venido agudizando durante el último siglo y las consecuencias ambientales relacionadas con la eliminación de desechos tóxicos han afectado a todos los sectores de la población en los últimos 20 años. (Guao y Al-Dahhan, 2005).

El desgaste ambiental y el daño a la salud relacionados con la eliminación de residuos peligrosos han surgido como una alta prioridad mundial, estos desechos aún los más tóxicos y peligrosos se han vertido en efluentes superficiales de aguas o a la tierra

aledaña a la fuente en cuestión. Como consecuencia de esto, la tierra circundante y las aguas subterráneas se han convertido en acuíferos profundos y terrenos contaminados con una gran variedad de productos químicos, estos incluyen una gran variedad de metales pesados, disolventes (que incluyen grandes cantidades de fenol y sus subproductos), combustibles, insecticidas y fármacos. Los costos proyectados para limpiar el agua de estos productos se han estimado solo en Estados Unidos en más de 40 millones de dólares y se cree que la eliminación de algunas sustancias podría llevar más de 10 años. Más de 450 millones de toneladas métricas de sólidos y líquidos peligrosos son eliminados por tierra y agua cada año y por consiguiente queda el problema de eliminar la mayor cantidad posible de estos desechos sin agravar los costos (Hoffmann y col, 1995).

Buscando una solución a este grave problema, durante las últimas 2 décadas se han desarrollado nuevas estrategias en el tratamiento de aguas de desecho, estas se han caracterizado por un continuo esfuerzo por mejorar la calidad de las aguas tratadas y de este modo poder darles un uso más amplio. Estas estrategias también han sido aunadas a un esfuerzo simultaneo por parte de la industria para reducir o eliminar en sus descargas los contaminantes tóxicos que se vierten en el agua, problema que se ve agravado debido a que junto a los productos químicos se encuentra una gran variedad de patógenos (Rulkens, 2007).

Los primeros intentos de purificar el agua se hicieron con métodos biológicos, es decir usando bacterias que biodegradan los compuestos existentes en el agua, esto tuvo éxito al momento de degradar sustancias de origen orgánico y natural, pero presentó un problema cuando se trató de eliminar sustancias como pesticidas, colorantes textiles, fármacos y sustancias aromáticas que aunque orgánicas, presentaban una alta toxicidad para las bacterias encargadas de su degradación.

Para poder eliminar sustancias que presentan una alta toxicidad a la degradación por procesos biológicos, se buscaron alternativas que se basan en descomposiciones químicas sin involucrar microorganismos. Uno de los primeros, de los más comunes y accesibles son los llamados “Procesos de Oxidación Húmeda del Agua”. La oxidación química de las aguas de desecho puede ser empleada para oxidar contaminantes hasta los productos finales (CO_2 , H_2O y sales) o sus productos intermedios que generalmente son más biodegradables o removibles por procesos biológicos o físicos. Los oxidantes comunes para acelerar la

degradación en este tipo de procesos son: cloro, ozono, peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio. Los procesos convencionales de oxidación para mezclas acuosas o soluciones son llevadas a cabo a altas temperaturas y presión con el propósito de mantener la oxidación en la fase líquida (Cocero y col, 2000).

No obstante, los procesos que más se han estudiado son los llamados “Procesos de oxidación avanzada (POA’s)” que en ocasiones, implica el uso de óxidos como catalizadores y que basan su eficacia en el desprendimiento de radicales OH^\cdot que actúan produciendo reacciones de óxido-reducción. El desprendimiento de radicales OH^\cdot y su presencia en las soluciones acuosas son de una duración muy corta y solo a través del estímulo lumínico, por medio de los cuales se produce una degradación de productos recalcitrantes sin promover más contaminación. Esto es particularmente cierto con el catalizador que más ha llamado la atención, el TiO_2 . Este óxido tiene grandes ventajas sobre otros estudiados, ya que es definitivamente no tóxico, muy empleado en la industria como pigmento blanco, como semiconductor, bloqueador solar, pintura para juguetes o textiles, etc. Además, en recientes estudios se ha demostrado la degradación de sustancias que mediante otros métodos no son degradables debido a su alta toxicidad, como son los fenoles y sus subproductos. Los fenoles poseen la particularidad del anillo bencénico que aparece también en sus subproductos siendo estos aún más tóxicos que el mismo fenol, sin embargo usando la oxidación fotocatalítica heterogénea con TiO_2 como catalizador, se ha demostrado el rompimiento del anillo bencénico dando lugar a aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, los cuales son mucho más fáciles de retirar (como ya se mencionó) por métodos biológicos o físicos, más aun, si el estímulo lumínico persiste por el tiempo indicado, es posible esperar una total mineralización. (Zazo y col, 2007)

2- ANTECEDENTES.

La humanidad ha estado directamente implicada en la contaminación de los efluentes naturales del agua desde el inicio de los tiempos, esta contaminación se debía al hecho de que los seres humanos vertían sus desechos orgánicos en ríos y lagos, e incluso en ocasiones, directamente en el mar. Sin embargo y debido a la densidad de población mucho menor que la de ahora, la naturaleza podía encargarse del daño provocado.

No obstante, la contaminación del agua causada por las actividades del hombre, que inicia su fase masiva desde los primeros intentos de industrialización, se tornó en un problema cada vez más agudo para posteriormente transformarse en un problema grave a nivel mundial a partir de la revolución industrial, iniciada a comienzos del siglo XIX.

Los procesos de producción industrial iniciados en esta época implicaron la utilización de grandes volúmenes de agua para la transformación de materias primas, siendo los efluentes de dichos procesos productivos, vertidos en los cauces naturales de agua (ríos, lagos) con desechos contaminantes. (Girard, 2005).

Desde entonces, esta situación se ha repetido en todos los países que han desarrollado la industrialización, y aún cuando la tecnología ha logrado reducir de alguna forma el volumen y tipo de contaminantes vertidos a los cuerpos naturales de agua, ello no ha logrado reducir el problema de contaminación de las aguas que sin embargo se sigue incrementando. (Enciclopedia Milenium Autodidacta, Editorial Norma, 2000).

La contaminación de las aguas naturales, tanto por contaminantes químicos o biológicos es un problema a nivel mundial; realmente, pocas son las áreas pobladas, tanto en países desarrollados como subdesarrollados que no sufren de una u otra forma de contaminación. Tal contaminación abarca diferentes sustancias como las que se describen a continuación:

Cuadro 2.1. Algunos componentes de aguas residuales y sus posibles efectos en la salud.

PRODUCTO	INGREDIENTE	EFEECTO
Limpiadores domésticos	Polvos y limpiadores abrasivos como fosfato de sodio, amoníaco y etanol.	Corrosivos, tóxicos e irritantes.
Limpiadores con amonio	Amoníaco y etanol.	Corrosivos, tóxicos e irritantes.
Productos en aerosol	Hidrocarburos inflamables	Tóxicos e irritantes.
Pesticidas y repelentes de insectos	Carbamatos y piretrinas.	Tóxicos y venenosos.
Adhesivos	Hidrocarburos.	Inflamables y tóxicos.
Anticongelantes	Etilenglicol.	Tóxico.
Gasolina	Tetraetilo de plomo.	Tóxico e inflamable.
Aceite para motor	Hidrocarburos, metales pesados.	Tóxico, inflamable, cancerígeno.
Baterías	Ácido sulfúrico, plomo.	Tóxico, cancerígeno.
Solventes industriales.	Benceno, tetracloruro de carbono, hexano.	Cancerígeno, teratogénico, Tóxico.
Alcoholes	Metanol, alcohol isobutílico.	Tóxico, venenoso.
Colorantes textiles	Anilinas.	Tóxico y venenoso.
Plásticos, PBC, Hidrocarburos aromáticos y clorados	Dioxinas.	Sumamente tóxicos, teratogénicos y cancerígenos.
Medicamentos	Antibióticos, antiinflamatorios, diuréticos, etc.	Potencialización de los efectos de otros contaminantes.

Fuente: Estudios de la Agencia protectora del medio ambiente (EPA por sus siglas en inglés) Revisión: Noviembre 28, 2006.

Estos contaminantes pueden existir disueltos en cantidades muy pequeñas, sin embargo, esta pequeña cantidad de químicos en el agua contaminan a su vez enormes

cuerpos de agua haciéndola prácticamente inconsumible para cualquier uso que se le pudiese dar. Si a este problema se suma que toda sociedad industrializada consume grandes cantidades de agua, el problema cobra dimensiones impresionantes que requieren de acciones rápidas y precisas.

En años recientes, la presencia de sustancias farmacéuticas como antibióticos, desinflamantes, hormonas sintéticas, y diversos medicamentos en ambientes acuáticos ha sido de gran interés. Estos nuevos contaminantes son importantes debido a que muchos de ellos no son degradados bajo los tratamientos biológicos típicos aplicados en los tratamientos de aguas de desecho, esto debido a que en su mayoría se trata de compuestos fenólicos o que llevan incluida en su fórmula el anillo fenólico y representan un continuo ingreso dentro del medio ambiente. Así, compuestos como los ya mencionados están presentes en aguas superficiales en todo el mundo y hay una necesidad creciente de enriquecer la tecnología que pueda reducir esta presencia en el medio ambiente. Además, algunos estudios han comprobado que los fármacos pueden combinarse en el agua y así formar un compuesto o mezcla que puede provocar un efecto sinergizante que incremente su potencial tóxico (Pérez-Estrada, 2005).

Durante las décadas de 1990 y 2000, se han desarrollado nuevas estrategias en el tratamiento de aguas de desecho, estas se han caracterizado por un continuo esfuerzo por mejorar la calidad de las aguas tratadas y de este modo poder darles un uso más amplio. Sin embargo y a pesar de la gran diversidad de métodos sugeridos y probados, una gran parte de la atención se ha centrado en los últimos años en los procesos de partición del agua para formar radicales hidroxilo como oxidante, en ocasiones aunado a los oxidantes anteriormente citados. (Wu y col, 1999)

2.1 MÉTODOS DE DEGRADACIÓN.

Existe un gran interés en el uso de métodos no convencionales que destruyan compuestos orgánicos tóxicos presentes en el ambiente (aire, agua, tierra). Actualmente, las metodologías tradicionales (métodos microbiológicos y/o fisicoquímicos) empleados en el tratamiento de aguas, presentan numerosas restricciones debido al gran volumen generado

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

de aguas contaminadas y también al elevado índice de contaminación de las mismas así como el tiempo que se requiere para lograr la biodegradación.

Al respecto se han desarrollado nuevas tecnologías llamadas “Procesos de oxidación avanzada”. A menudo los métodos convencionales de purificación de agua no son efectivos respecto a la eliminación de compuestos orgánicos, tales como los organoclorados que están disueltos a bajas concentraciones, ejemplo de ello son los contaminantes de agua subterránea como el tricloroetano (TCE) y el percloroetano (PCE), los cuales son disolventes industriales que tienen una amplia aplicación en la industria como solventes y sustancias intermedias para producir otros químicos o (en el caso del cloroetano) como anestésico local. El método convencional para el tratamiento de agua que contienen PCE y TCE es la adsorción de compuestos organoclorados sobre carbón activo; con ello se elimina los compuestos, pero no los destruye. El agua residual procedente de papeleras, también contiene compuestos organoclorados que son resistentes a los tratamientos convencionales, donde, como ya se mencionó, se capturan pero no se destruyen. (Meunier y Soroquin, 1997).

Con el fin de limpiar el agua de estos compuestos orgánicos estables, se han desarrollado los denominados procesos de oxidación avanzada (POA's) anteriormente mencionados. El objetivo de estos procesos es el de mineralizar a los contaminantes, es decir convertirlos completamente en bióxido de carbono, agua y ácidos minerales como ácido clorhídrico que se llega a producir en pequeñas cantidades y por ello, es fácilmente absorbido por el medio ambiente ya que forma parte de muchos procesos de degradación natural. La mayoría de los POAs se realizan a temperatura ambiente y utilizan energía para generar intermedios muy reactivos de potencial oxidante, o reductor alto, los cuales atacan y destruyen a los compuestos orgánicos estables. La mayoría de los procesos de oxidación avanzada involucran la generación de cantidades significativas de radicales libres hidroxilo, OH^{\cdot} , los cuales en disolución acuosa son muy efectivos como agentes oxidantes, igual que lo son en el aire. El radical hidroxilo puede iniciar la oxidación de una molécula por abstracción de un átomo de hidrógeno o adición a un átomo de un enlace múltiple, igual como lo hace en la atmósfera; en el agua como alternativa adicional, puede también extraer un electrón de un anión. (Meunier y Soroquin, 1997).

Puesto que la generación de OH[•] en disolución es un proceso relativamente costoso resulta económico utilizar los POAs para tratar solo residuos que son resistentes a los métodos de tratamiento convencionales los cuales son más económicos . Así, integrando un POA con un pretratamiento del agua residual por procesos biológicos u otro tipo de técnicas, para eliminar en primer lugar los materiales más fácilmente oxidables, es a menudo lo más apropiado.

En una forma que recuerda a la oxidación de compuestos estables en el aire, la materia orgánica disuelta se oxida por medio de una secuencia de reacciones, muchas de las cuales involucran radicales libres, purificándose de esta manera el agua. Por ejemplo, los radicales libres hidroxilos inician la oxidación de muchas moléculas orgánicas que contienen hidrógeno, a través de un proceso de abstracción de este átomo:



La luz ultravioleta (UV) se utiliza a menudo para iniciar la producción de radicales hidroxilo y, de esta manera, iniciar las oxidaciones. Comúnmente se añade peróxido de hidrógeno (H₂O₂), al agua contaminada con el fin de obtener una disolución de aproximadamente 100ppm, posteriormente se ilumina la disolución con la luz UV (se prefieren λ de rango bajo, es decir de cerca de 270nm) y se utiliza la energía obtenida de esta forma para romper el enlace O-O, lo que da lugar a 2 radicales: OH[•] y OH[•].

De forma alternativa y menos común es la utilización del ozono, el cual se produce y se descompone fotoquímicamente por la luz UV; el átomo de oxígeno resultante reacciona con el agua para producir de forma eficiente radicales OH[•], por medio de la producción intermedia de peróxido de hidrógeno el cual es fotolizado.



Una fracción de los átomos de oxígeno producido por la fotólisis del ozono es excitado electrónicamente reaccionando con el agua para producir directamente radicales hidroxilo.

También es posible generar radicales hidroxilo electrolíticamente. En muchas de estas aplicaciones, primero se oxida un ión metálico (Ag^+ , Fe^{+2} o Ce^{+3}) para dar un catión cargado más positivamente (Ag^{+2} , Fe^{+3} , o Ce^{+4}), el cual oxida después el agua a H^+ y OH^- .

El mayor riesgo asociado con los POAs, es que su acción produce subproductos tóxicos, por ejemplo, en los tratamientos ozono/peróxido y peróxido/UV de un agua subterránea contaminada con tricloroetano e hipercloroetano, se forman los ácidos intermedios tricloroacético y dicloroacético, sustancias que añade olores desagradables al agua. (Meunier y Sorokin, 1997).

2.1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

2.1.1.1 OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA DEL AGUA (OSCA).

Se lleva a cabo induciendo al agua a puntos críticos ($T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 221 \text{ Bar}$), el agua se transforma, en una única reacción, en un medio donde los hidrocarburos y el oxígeno molecular tiene una solubilidad infinita y la densidad del agua, en estas condiciones es de 0.128g/L comparado con 0.998 g/L del agua líquida a temperatura y presión ambiental y su viscosidad es de 0.029η ($\text{Km}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) comparado con 0.890η a temperatura y presión ambiental. Con tales propiedades, el agua supercrítica es atractiva para la oxidación de varias moléculas orgánicas, incluyendo clorofenoles y PBCs. Algunas plantas piloto de oxidación supercrítica en agua, están operando en Estados Unidos y Alemania. Después de pocos minutos dentro del reactor, muchas de las moléculas orgánicas son oxidadas con un rendimiento de más del 99.9%.

Las principales desventajas de la oxidación en agua supercrítica es el requerimiento de altas temperaturas ($450\text{-}500^\circ\text{C}$), altas presiones ($240\text{-}300 \text{ atm}$) y la presencia de oxígeno en estado muy puro, así como serios problemas de corrosión ocasionados al reactor por la fuerte acción de estas condiciones sobre el acero del mismo. Además que para poder mineralizar clorofenoles es necesario la adición de un catalizador. Todos estos factores, resultan en altos costos tecnológicos (Meunier y Sorokin, 1997).

2.1.1.2 DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR UV.

Los aromáticos clorinados pueden ser degradados por radiación UV. En corto tiempo y a temperatura ambiente cuando una solución acuosa de algún contaminante es expuesta a la radiación UV. Un cloro es removido y el intermedio es entonces oxidado por el aire a ácido orgánico, CO_2 y HCl en un periodo de 4-5 días. Sin embargo cada proceso de fotocátalisis es mucho menos eficiente que la fotocátalisis en presencia de un oxidante como H_2O_2 y O_3 .

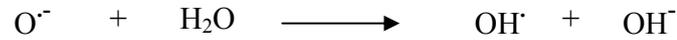
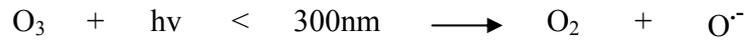
La reacción se lleva a cabo generando radicales OH^\cdot que son producidos por la acción de la luz UV sobre la superficie del TiO_2 que desprende un electrón que genera el rompimiento del agua adsorbida en el mismo. Las principales desventajas de este método son el bajo rendimiento de la reacción y la necesidad de utilizar un catalizador para mejorar el rango de efectividad de la reacción. (Richardson y col, 1996)

2.1.1.3 DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR H_2O_2 /UV.

El peróxido de hidrógeno ha sido usado como un agente blanqueador en la industria y más recientemente, como un agente oxidante. La oxidación química de contaminantes acuosos es comercialmente factible, pero considerablemente caro debido al costo del H_2O_2 . Muchas investigaciones se han enfocado en la mineralización de sustancias orgánicas usando peróxido de hidrógeno en combinación con radiación UV, lo que produce una alta concentración de radicales OH^\cdot libres. Sin embargo, se ha reportado que al parecer este método no es aplicable cuando las concentraciones de un contaminante son muy altas. (De y col, 1997)

2.1.1.4 DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR O_3 /UV.

La irradiación de soluciones acuosas por ozono, que genera radicales OH^\cdot por la vía de la homólisis del O_3 y la interacción del oxígeno atómico excitado en agua.



Una segunda ruta de producción de OH[·] involucra la formación de H₂O₂:



Una de las principales desventajas de este método es que el ozono tiene que ser generado *In situ*, lo cual resulta muy costoso y algunos subproductos de esta degradación suelen ser más tóxicos que el compuesto original, además de que el ozono no es soluble en agua y genera reacciones exotérmicas que añaden calor no deseado al sistema (Chairez y Poznyak, 2007).

2.1.1.5 FOTOFENTON.

El fotoFenton es un proceso de catálisis homogénea que involucra como catalizador una sal de Fe⁺², el proceso de oxidación es el mismo, la generación de un radical OH[·] en presencia de agua oxigenada:



Al irradiar energía (en este caso UV) se obtienen mejores resultados:



Las desventajas de este método son: la dificultad de recuperar el catalizador de la solución madre una vez terminada la catálisis del elemento a degradar, además de la

eutrofización que se genera en las aguas por desechar a los efluentes de aguas superficiales materiales como fosfatos, Fe^{+2} , Fe^{+3} , etc, así como la generación de lodos cargados de Fe^{++} y Fe^{+++} que también produce la eutrofización de las fuentes acuosas en donde se desechan (Meunier y Soroquin, 1997).

2.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA USANDO TiO_2

Uno de los procesos de oxidación avanzada que ha sido extensamente estudiado es la fotocatalisis con TiO_2 , que es efectivo en la mineralización de muchos componentes orgánicos. Este sistema de degradación está basado en el radical hidroxilo que se forma en solución acuosa al promoverse un electrón de la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción a través de la excitación por fotones provenientes de la luz en rango UV, posteriormente, el electrón promovido es trasladado al agua en donde lleva a cabo la ruptura de la molécula de agua generando así el radical hidroxilo responsable de la oxidación, y creando a su vez un “agujero” positivo en la banda de valencia que es responsable del proceso de reducción, manteniendo de este modo una serie de reacciones redox (Pheller y col., 2003).

La superficie de un semiconductor provee un medio ambiente propicio que ayuda a la reactividad química con la generación de radicales OH^\cdot que degrada un amplio rango de sustancias generando la inducción de reacciones de tipo redox a través del paso de la luz en estas moléculas. Bajo la excitación por fotones de algunos semiconductores suspendidos en forma no homogénea en soluciones acuosas, ocurren reacciones simultáneas de oxidación y reducción, estas conversiones a menudo se acompañan de oxidación selectiva y en ocasiones de una completa degradación oxidativa de una sustancia orgánica que se encuentre presente en la solución. A menudo, el oxígeno molecular asume el papel de agente oxidante, pero por lo general, es un aceptor de electrones externo que impide la recombinación entre el e^- desprendido y su lugar en la banda de conducción. La fuente de luz que inicia esta secuencia esta en la región de longitud de onda (en el rango visible o de energía baja de las regiones ultravioleta del espectro) adsorbidas por el semiconductor. (Fox y Dulay, 1993)

Estas reacciones, por tanto involucran fotosensibilización y fotoactivación indirecta de las partículas dispersas heterogéneamente de un sustrato en solución acuosa. Además las partículas del semiconductor suspendido que actúa como el fotocatalizador es a menudo estable en las condiciones de fotólisis (particularmente cuando un óxido metálico es empleado) y un gran número de conversiones oxidativas por sitio activo sobre el catalizador pueden ser logrado sin degradación significativa de la capacidad catalítica redox del semiconductor. Por estas razones las reacciones redox mediadas por semiconductor son a menudo agrupadas bajo la rúbrica de fotocatalisis heterogénea. El interés inicial de estas reacciones redox fotoinducidas fueron señaladas por Fujishima y Honda en 1972, ellos descubrieron que el agua puede ser “cortada” (oxidada y reducida simultáneamente) bajo iluminación de radiación UV en presencia de cristales simples de óxido de titanio.

Durante la última década, el interés científico por las reacciones químicas redox han llevado al desarrollo de técnicas para mejorar y proteger al medio ambiente usando semiconductores como catalizadores, y añadiendo a estos modificaciones como serían la adición de oxidantes externos, dopajes físicos y químicos y síntesis de otras formas de TiO_2 como brokita y anatasa((Fox y Dulay, 1992).

2.2.1 PRINCIPIOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Cuando un semiconductor (de tipo calcogenuro, es decir, óxidos o sulfuros) que es usado como catalizador es iluminado con fotones que tienen una energía que es mayor o igual a la de la banda de conducción del catalizador en cuestión, ocurre la absorción de estos fotones y crea lugares dentro de esta banda que producen, por un lado los llamados fotoelectrones libres y, por otro lado los fotohuecos en la banda de valencia. Este fenómeno es ilustrado en la Figura 2.1, a su vez en presencia de una fase fluida como puede ser un gas o un líquido, ocurre la adsorción a dicha fase del electrón lo que genera una reacción redox debido a la transmisión de electrones a una sustancia o molécula aceptora de electrones (oxígeno), mientras que el fotohuevo es transferido a una molécula donadora (que en realidad es la cesión del electrón por parte del donador al sólido).

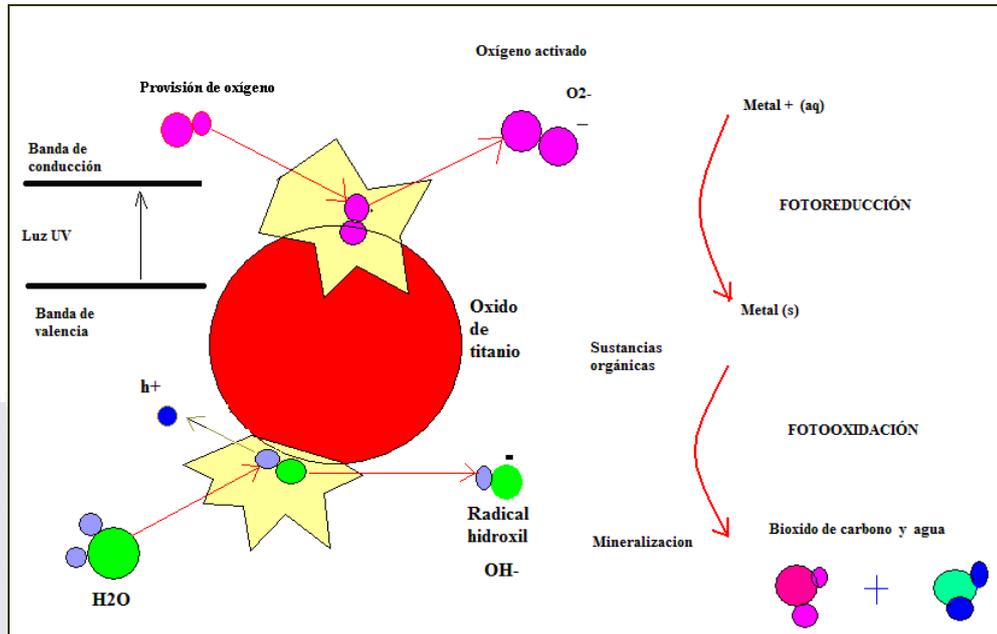


Figura 2.1. Incidencia de onda de luz en la partícula de TiO_2 bajo radiación lumínica en presencia de un aceptor externo de electrones ($\text{O}_2^\cdot-$) Fuente: Industrias Davidon, 2007.

El primer paso hacia la activación de un sistema de catálisis es la excitación del catalizador a través de fotones. Debido a esto, el flujo de fotones debe ser eficientemente proporcionado, ya que se considera parte de la reacción. La energía que se le proporcione al catalizador para excitar al electrón debe ser adecuada a las propiedades del catalizador y no de los reactivos. Para activar el sistema, primero se excita el sólido que será usado como catalizador, es por esta mezcla de sólido (catalizador) y líquido (reactivos en solución acuosa), que la catálisis es llamada “reacción fotocatalítica heterogénea” (Herrmann, 2002).

2.2.1.1. CATALIZADORES

En la actualidad, diversos científicos en diferentes estudios, han probado varios tipos de catalizadores calcogenuros (óxidos y sulfuros), entre ellos los siguientes: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. (Herrmann, 2002). En diversos experimentos, se ha observado que los mejores rendimientos se han obtenido siempre al usar el dióxido de titanio (TiO_2) en su forma de anatasa que es la forma alotrópica más activa de las tres formas existentes de TiO_2 ya sea de fuentes naturales o artificiales.

Aunque generalmente, en la naturaleza el TiO_2 se presenta en forma de brokita, la anatasa y el rutilo se forman a partir de la síntesis de sustancias como el TiCl_4 y de alcóxidos como el isopropóxido de titanio, además de el proceso sol-gel que en general es un proceso en el que se pueden obtener diferentes materiales que por métodos tradicionales de fabricación son difíciles de obtener, como combinaciones de óxidos (entre ellos TiO_2). Estas son mezcladas en forma coloidal y pueden ser “contaminadas” con iones de tierras raras o colorantes, en estas condiciones, la anatasa o el rutilo se obtienen a diferentes grados de calcinación. La anatasa se obtiene a $350\text{-}400^\circ\text{C}$ y el rutilo a partir de los 600°C (Pottier y col, 2001).

2.3 PRINCIPALES TIPOS DE REACCIONES DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA.

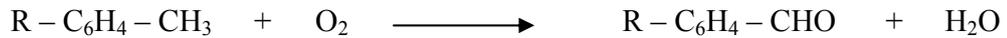
2.3.1 REACIONES DE OXIDACIÓN SUAVE SELECTIVA.

Las reacciones de oxidación que utilizan el aire como agente oxidante principal se relacionan con la oxidación en forma parcial de alcanos, alquenos y alcoholes a moléculas que contienen como grupos funcionales principales a aldehídos y cetonas. En este tipo de reacciones redox los compuestos inorgánicos también se pueden oxidar, por ejemplo:



Las reacciones en fase líquida incluyen la oxidación suave en forma selectiva de hidrocarburos líquidos (que generalmente tienen más de 4 o 5 carbonos en la cadena carboxílica) a aldehídos y cetonas.

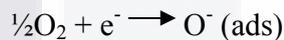
Como ejemplo de este tipo de reacciones tenemos el ciclohexano y la decalina que se oxidan a ciclohexanona y 2-decanona respectivamente a través de este tipo de oxidación. Los grupos metilo de los hidrocarburos aromáticos como los alquilotoluenos o los *o*-xilenos que se oxidan a alquilobenzaldehídos



Esta reacción es un ejemplo típico de lo que se conoce como química verde ya que es posible utilizar el oxígeno que se desprende del aire aunado a una fuente de radiación UV para llevar a cabo una oxidación, en vez de utilizar dicromato de potasio que es una sustancia altamente contaminante (debido a que el estado de oxidación del cromo es de +6, uno de los estados más tóxicos) y que es utilizado comúnmente en la industria para la oxidación de diversos compuestos.

La adecuada sustitución del $K_2Cr_2O_7$ por el oxígeno del aire, se atribuye a la formación de una especie de oxígeno fotoactivo que se genera en dos pasos:

(1) El oxígeno se ioniza.



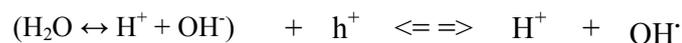
(2) El oxígeno se neutraliza por un hueco h^+ :



(Fox y Dulay, 1993):

2.3.2 REACCIONES DE OXIDACIÓN TOTAL EN PRESENCIA DE AGUA.

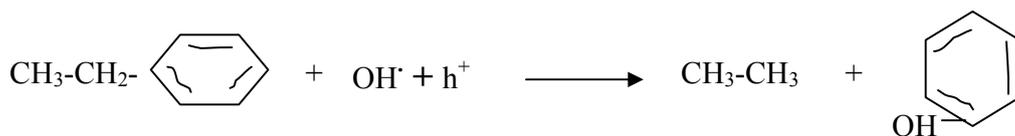
Las reacciones anteriormente descritas, o de oxidación selectiva suave, pueden llevarse a cabo en medios líquidos o en gaseosos. Por otra parte, la presencia de agua en la reacción favorece la degradación oxidativa total. Esto es explicado debido a la fotogeneración de sustancias oxidantes no selectivas más fuertes como pueden ser los radicales $\cdot OH$ que se originan a partir del agua a través de los grupos OH^- que se encuentran en la superficie del titanio como se muestra en la siguiente reacción.



El radical OH[•] ocupa el segundo lugar en capacidad oxidante únicamente abajo del Fluor, el elemento más electronegativo en la tabla periódica. Como consecuencia de esto, el sistema en que se adiciona agua a la reacción (medio acuoso), es el que más promete en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea ya que se relaciona directamente con la eliminación de contaminantes del agua y por lo tanto con la remoción de tóxicos en efluentes acuosos (Fox y Dulay, 1993).

2.3.3 SUSTANCIAS DEGRADABLES POR FOTOCATÁLISIS.

La descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos (campo principal de la fotocatalisis) no es el único empleo que se le puede dar a este tipo de reacciones, también se emplea para la recuperación o detoxificación de agentes inorgánicos (S, N, P, C) presentes en el agua. La fotocatalisis heterogénea puede convertir aniones tóxicos (NO₂⁻ que se oxida a NO₃⁻ o CN⁻ que se oxida a OCN⁻) en sustancias menos dañinas ya que pueden reducir al metal a su estado de valencia 0, o estado puro del metal y con esto precipitarse como sólido, el cual puede retirarse por medios físicos del agua. En cuanto a los contaminantes orgánicos, es importante establecer las posibles rutas de degradación de la estructura molecular de los contaminantes a degradar a fin de poder predecir los diferentes intermediarios que se pueden formar y determinar si se pueden generar compuestos tóxicos y su grado de estabilidad (Herrmann, 2007). En el caso de los compuestos aromáticos, la degradación es rápida, aun en los casos en que hay que desactivar los sustituyentes del anillo aromático. Este es el caso de los siguientes sustituyentes: Cl⁻, NO₂⁻, CONH₂, HCO₂ y CH₃O⁻. Si al anillo se encuentra unida una cadena alifática, la ruptura del enlace es sencilla, ya que el radical OH[•] ataca la doble ligadura del anillo fenólico y forma un fenol, mientras que la cadena alifática queda libre en forma de hidrocarburo, como se muestra en el siguiente ejemplo:



Nagaveni y col, 2004

2.3.4 MINERALIZACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

La desaromatización de una molécula es marcadamente más lenta que la oxidación de una cadena de átomos de carbono a CO₂ y agua, cuya oxidación es más sencilla. En los diversos estudios sobre la mineralización de moléculas, uno de los casos en el que no se ha observado una mineralización total, es el caso de los herbicidas llamados *s*-triazinas, en donde el producto final obtenido es el 1,3,5-triazina-2,4,6-trihidroxicianúrico, que afortunadamente, no es tóxico. En el caso de las moléculas que contienen cloro (Zhao y col, 2008), al ser sometidas a fotocátalisis, los iones Cl⁻ son fácilmente liberados a la solución, esto es de gran interés para los casos en que la fotocátalisis está asociada a una depuración biológica y debe existir un resguardo que garantice la desinfección a largo plazo de una agua para consumo humano.

Algunos otros ejemplos de mineralización pueden ser los contaminantes que contienen átomos de azufre que se oxidan a iones sulfato y los plaguicidas organofosforados que se reducen a iones fosfato. En todos los casos es posible adaptar el rango de pH a las necesidades de la reacción, procurando la adsorción del contaminante sobre el TiO₂ (Herrmann, 2002).

2.4 PARÁMETROS DE CONTROL EN LA CINÉTICA FOTOCATALÍTICA.

Existen diversos parámetros físicos que influyen la cinética de la reacción, el control de estos parámetros determina en gran medida la eficiencia cuántica del reactor. Diversos estudios han comprobado que las variaciones en el flujo de oxígeno, la fuente de radiación o el control de la temperatura, determinan el grado de reproducibilidad del experimento. Por lo cual se recomienda tratar de mantener constantes dichos parámetros. Los siguientes mencionados son los de mayor importancia:

2.4.1 MASA DEL CATALIZADOR.

La masa del catalizador va directamente ligada a la velocidad inicial de reacción, ya que es directamente proporcional. Esto conforme a un régimen catalítico heterogéneo,

aunque hay un punto en el que ya no existe la proporcionalidad, el límite para esta condición depende de las condiciones en que se esté llevando a cabo la reacción y de la forma del fotorreactor. Esta masa corresponde a la cantidad máxima del óxido de titanio en que todas las partículas están siendo iluminadas de forma uniforme, si la masa del catalizador es aumentada ocurre un efecto de filtrado en donde algunas partículas del catalizador no son iluminadas de forma correcta y en forma contraria, el exceso actúa como una sombra que enmascara parte de la superficie fotosensible, aunque se sabe que la masa óptima es de entre 0.2 y 2.5g/L. Es por eso que se busca optimizar el peso del TiO_2 de acuerdo al fotorreactor que se esté usando en la degradación. (Herrmann, 2000)

2.4.2 LONGITUD DE ONDA.

La longitud de onda aprovechable para una fotocatalisis utilizando TiO_2 , está en el rango del UV cercano, es decir la reacción se llevará a cabo en longitud de onda de 270 a 365nm, esto sigue el espectro de absorción del catalizador con un valor correspondiente a la energía de *bandgap* que para el TiO_2 es de 3.02 eV. (Nagaveni., 2004). La longitud de onda es un parámetro que se busca modificar acercándola por diversos métodos a valores menores a 2.5 eV, donde ya es posible utilizar la luz visible para llevar a cabo la fotocatalisis.

2.4.3 CONCENTRACIÓN INICIAL.

La concentración inicial tanto del contaminante a mineralizar, como del catalizador juegan un papel muy importante ya que diversos investigadores han encontrado que altas concentraciones del contaminante inhiben la eficiencia cuántica del sistema fotocatalítico, mientras que la concentración del catalizador en el reactor debe ser cuidadosamente estudiada para alcanzar el máximo rendimiento en el fotorreactor usado (Chu y col, 2004).

La cinética de la reacción sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, esto confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema. La velocidad se rige por la siguiente ecuación:

$$r = ke = k \left[\frac{KC}{1 + KC} \right]$$

Donde:

r = Velocidad.

e = Grado de Recubrimiento.

K = Constante de equilibrio.

C = Concentración instantánea.

k = Constante de velocidad.

Cuando las soluciones son diluidas [$C < 10^{-3}M$], $KC \ll 1$], la reacción se considera de primer orden, para concentraciones mayores de $5 \times 10^{-3}M$, ($KC \gg 1$), la reacción se considera de orden cero (Herrmann, 2002).

2.4.4 TEMPERATURA.

Ya que el sistema en general funciona con energía proveniente de fotones, no es necesario calentar el sistema, y estos pueden funcionar a temperatura ambiente. Entre los rangos de temperatura de $20^{\circ}C \leq t \leq 80^{\circ}C$ la energía de activación relativa a la verdadera constante de velocidad k es nula, por lo tanto la temperatura se considera un parámetro secundario. Aunque a temperaturas muy bajas ($-40^{\circ}C \leq t \leq 0^{\circ}C$), la actividad disminuye y la energía de activación se vuelve positiva y tiende a absorber el calor de un producto final convirtiéndose en un inhibidor. En contraste, a temperaturas altas ($t \geq 70-80^{\circ}C$), la actividad disminuye y la energía de activación, aunque en apariencia desfavorecida, tiende a limitar la reacción, debido a esto, la temperatura óptima para una reacción de fotocatalisis esta comprendida entre los 20 y los 80°C. Esto explica porque es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz. La ausencia de calentamiento es favorecedora para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos y sirve para, particularmente, propósitos medioambientales como es la purificación fotocatalítica del agua, lo que significa que la fotocatalisis es un proceso acertado en la purificación de aguas de desecho. Las reacciones de este tipo no tienen necesidad de malgastar energía en el calentamiento,

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

puesto que esta agua posee una alta capacidad calorífica. Esto explica porqué la fotocatalisis es más económica que la incineración (Legrini y col, 1993).

2.4.5 RENDIMIENTO CUÁNTICO.

La definición de rendimiento cuántico es “la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo al flujo fotónico incidente en fotones por segundo o en Einsteins por segundo (un Einstein es un mol de fotones)”.

El valor máximo del rendimiento cuántico es 1. Este puede variar en un rango muy amplio según la naturaleza del catalizador, las condiciones del experimento usadas (concentración, tiempo, masa del catalizador, etc); y en especial la naturaleza de la reacción considerada. Los valores de este parámetro se han comprendido entre 10% y 70% en experimentos llevados a cabo en diversos laboratorios y por diversos investigadores. Y es fundamental conocer este parámetro debido a que permite comparar la actividad de diferentes catalizadores para una misma reacción, estimar que tan factible es una reacción, y calcular el rendimiento energético del proceso y su costo aproximado. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no solo se absorbe sino que además se dispersa, por este motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente (Herrmann, 2002).

2.5 PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS DE INFLUENCIA EN LA FOTOCATÁLISIS.

2.5.1 VARIACIÓN EN EL pH.

Una característica común de las reacciones de fotocatalisis ocurre en el óxido metálico o en el polvo de un semiconductor metálico que es usado como fotocatalizador suspendido en solución acuosa y es la débil dependencia de la velocidad de reacción en solución a un determinado pH. El tamaño de la partícula, la superficie de carga y la posición de la banda de conducción del TiO₂ es fuertemente influenciada por el pH, el

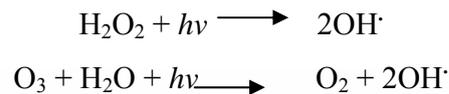
TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

punto isoeléctrico para el óxido de titanio en agua, es sobre un pH 6, una carga de superficie se espera positiva a bajos pH y una superficie cargada negativa a pH altos. Según Chu y col (2007), con un pH menor de 4, la fotooxidación se inhibe, lo mismo ocurre a pH superiores a 6. No obstante, los cambios en velocidad de actividad fotocatalítica para un pH u otro son usualmente pequeños, a menudo menos de un orden de magnitud. A pesar de claras evidencias de la importancia de la superficie cargada en un sustrato adsorbido, hay evidencia de velocidades de reacción altas para varias conversiones fotocatalíticas en ambos pH, altos y bajos (Fox y Dulay, 1993).

2.5.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN OXIDANTE EXTERNO (H₂O₂) EN LA FOTOCATÁLISIS.

Son ya conocidas las ventajas de la utilización del TiO₂ como catalizador en reacciones de oxido-reducción y la utilización de estas últimas para la eliminación de desechos orgánicos en aguas residuales, los beneficios de esta tecnología son sus bajos costos y la estabilidad química del proceso. Recientes investigaciones han reportado que la dosis óptima de TiO₂ puede retardar la fotooxidación debido a los efectos del cambio de luz, el exceso del TiO₂ o el proceso de recombinación, como resultado, el proceso de fotocatalisis puede no ser eficiente, aun cuando la carga del contaminante no sea alta. Esta velocidad de conversión puede ser modificada por la adición de coadyudantes u otros catalizadores. Lu y col (1993) sugieren la introducción de un aceptor de electrones externo adicional. Entre estos métodos, Dillert y col (1996) han mostrado que la adición de peróxido de hidrógeno puede asistir la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en presencia de TiO₂. Wang (1994) menciona que el peróxido de hidrógeno reacciona con muchos contaminantes orgánicos a través del radical hidroxil que se produce al disociarse el H₂O₂ (OH[·], OH⁻), que es considerado como el mejor oxidante intermedio para soluciones acuosas, sin embargo, Lu y col (1993) han reportado que algunos contaminantes orgánicos como el trinitotolueno, dicloros, y trinitrobenzenos han mostrado efectos adversos con el uso de la fotocatalisis asistida con H₂O₂ (Chu y col, 2007), ellos explican esto debido a que la sobre dosificación (dosis mayores a 0.01mmol/L en su

estudio) generan radicales hiperoxil (HO_2^\cdot) inestables que pueden reaccionar con remanentes de OH^\cdot activos para formar agua y oxígeno, inútiles en la fotocatalisis. Cuando el ozono o el peróxido de hidrógeno están presentes, la radiación UV produce radicales hidroxil en altas concentraciones basándose en la siguiente fórmula:



La disociación del H_2O_2 en dos radicales OH^\cdot puede ser también fotosintetizada por el estado excitado de un sustrato aromático, ya se ha mencionado la alta reactividad del radical OH^\cdot (Lang y Lun, 2002). Sin embargo, aunque se han reportado trabajos en donde el H_2O_2 junto al TiO_2 es efectivo sobre todo en la oxidación catalítica húmeda, CWO por sus siglas en inglés (Guo y Al-Dahhan, 2003) también hay autores como Mrowetz y Selli (2005) que concluyen que el uso de H_2O_2 junto a TiO_2 cuya superficie fue modificada usando iones F^- , inhibe la degradación del fenol durante la evolución fotocatalítica de los sustratos aromáticos, esto puede deberse a la reducción de la velocidad del electrón interfacial que se transfiere a través de la superficie fluorinada. La superficie fluorinada presenta un efecto de blindaje en la interfase inhibiendo la descomposición fotocatalítica del H_2O_2 . Sin embargo, el uso de peróxido de hidrógeno con TiO_2 desnudo proporciona un aliciente en la velocidad de reacción, aunque por si mismo el H_2O_2 degrada en presencia de UV, la adición del TiO_2 incrementa la degradación sobre todo durante la primera hora.

2.5.3 DOPAJE Y SÍNTESIS DE TiO_2

El dióxido de titanio es bien conocido por su actividad fotocatalítica y sus aplicaciones en purificación ambiental, pero para acceder a este tipo de propiedades, debe ser sintetizado con una gran área superficial y estructura porosa (de preferencia en nanoescala) para lograr un contacto efectivo con los reactantes ya sea en solución líquida o gaseosa, debido a que la actividad fotocatalítica o fotoquímica ocurre en la superficie del dióxido de titanio (Zhu Chu y col, 2003).

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Los usos y formación que se le da al TiO_2 son fuertemente influenciados por la estructura cristalina, su morfología y el tamaño de la partícula. Como para muchos otros sólidos, las nanopartículas del TiO_2 son de particular interés debido a que se relaciona con su tamaño las propiedades específicas que presenta. La eficiencia cuántica de la fotomineralización de la titania desnuda es relativamente baja debido al proceso de fotodegradación que involucra la transferencia interfacial de electrones fotodegradados y agujeros creados dentro de las partículas del semiconductor, provocando que la recombinación de estas cargas ocurra. Por lo tanto, las modificaciones para desarrollar una actividad fotocatalítica óptima son requeridas. Al respecto, muchos estudios han sido desarrollados para incrementar esta actividad. Entre estas medidas se habla del depósito de metales nobles en la superficie, en particular de nanopartículas de plata, oro y platino que son depositadas en la superficie del TiO_2 a través de someter al TiO_2 a un baño con la sal del metal y radiar con UV. (Shchukin y col. 2003).

Más recientemente, la modificación de la superficie del TiO_2 por no metales inorgánicos usando aniones como F^- , PO_4^- , SO_4^- , han atraído fuertemente la atención debido a su habilidad en modificar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Por ejemplo, Minero y col (2000) han reportado que la fluorización de la superficie puede acelerar la fotooxidación del fenol. Los aniones fosfatos son conocidos por adsorber fuertemente en la superficie de la esfera de TiO_2 , lo cual puede influir fuertemente en la química interfacial y superficial del TiO_2 . Estudios más recientes en la modificación del TiO_2 por fosfatos y sulfatos y Fluor (F^- , PO_4^3 , SO_4^2) reportan conclusiones a favor o en contra de la modificación del TiO_2 con estos aniones (figura 2.2). Por ejemplo, Matthews y col (1990) reportan que el sulfato o el fosfato en concentración milimolar pueden reducir la velocidad de oxidación fotocatalítica en un 20-70%, sin embargo, Pelizzetti y col, reportan un incremento en la velocidad de reacción. Yu y col (2003) más recientemente reportan que en la modificación con iones fosfatos del TiO_2 exhibe una muy alta actividad fotocatalítica que el TiO_2 desnudo no presenta en la oxidación del *n*-pentano en el aire. Korosi y col (2007) trabajaron con una serie de muestras de TiO_2 modificado con diferentes cantidades de fosfatos y encontraron que las modificaciones hechas con pequeñas cantidades, pueden

incrementar la actividad fotocatalítica del fenol. (Zhao y col. 2008), mientras que Ayllon y col (2000) reportan una disminución del rendimiento. Por otro lado, dopando el TiO_2 con diferentes no metales, se puede extender el espectro de luz responsable de la generación del par electrón-hueco a la región de luz visible. Últimamente se ha sugerido que la modificación del óxido de titanio con no metales como B, N, C, S y F (Cong y col, 2007), adicionando estos no metales, se busca modificar el tamaño y la forma física del semiconductor, así como disminuir el ancho de banda prohibido (Buha y col, 2007). De todos los materiales usados en el dopaje del TiO_2 , el carbono y el nitrógeno han exhibido una actividad fotocatalítica bajo UV, sin embargo el dopaje con nitrógeno puede estrechar efectivamente el ancho de banda prohibido del TiO_2 (Chen y col, 2007). Asahi y col, proponen que la efectividad de este dopaje es debido a la mezcla de los orbitales 2p del N con los 2p del Oxígeno en la banda de valencia, lo cual implica la disminución de la banda de valencia del TiO_2 y por lo tanto la energía necesaria para promover al electrón cambia del espectro UV al visible. Otro punto de vista confirma que el dopaje con nitrógeno puede disminuir la energía necesaria para remover el electrón porque induce estados espaciales dentro de los orbitales 2p del N sobre la banda de valencia facilitando la producción de O_2^- . De este modo, se hace posible la utilización de luz en el espectro visible para llevar a cabo la promoción del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual haría innecesaria la aplicación de radiación UV. (Joung y col, 2006).

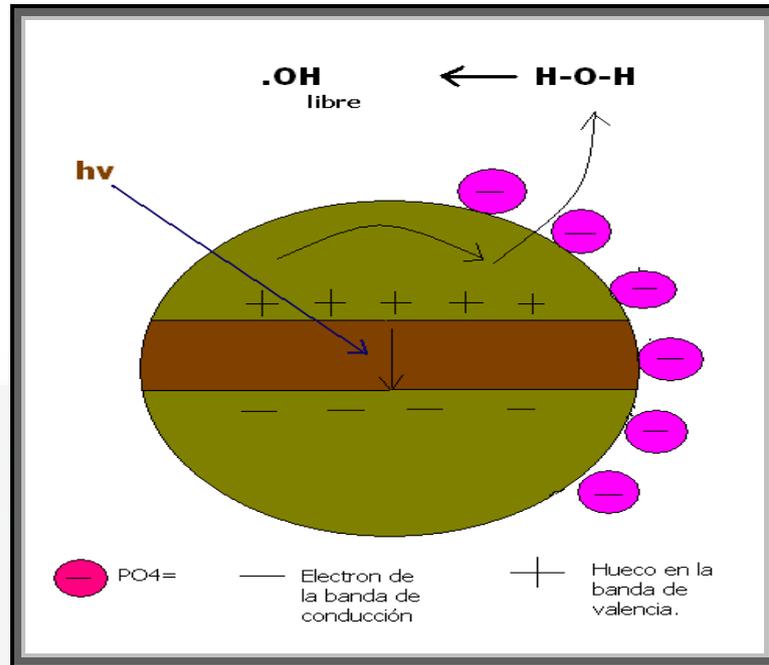


Figura 2.2. Campo electrostático negativo y ruta de transferencia del electrón en el TiO₂ modificado con fosfatos y bajo radiación UV. Laboratory of photochemistry, Chinese Academy of sciences. Beijing, China (Zhao y col., 2008).

2.6 CARACTERÍSTICAS DE COMPUESTOS EMPLEADOS.

2.6.1 ÓXIDO DE TITANIO.

El dióxido de titanio, TiO₂, se encuentra comúnmente en una forma negra o de color castaño conocida como brokita. Las formas naturales que se encuentran menos en la naturaleza son la anatasa y el rutilo. Tanto el rutilo como la anatasa puros son de color blanco. El óxido básico negro, FeTiO₃, se encuentra en forma natural como el mineral llamado ilmenita; éste es la principal fuente comercial del titanio.

El dióxido de titanio se utiliza mucho como un pigmento blanco en pinturas exteriores por ser químicamente inerte, por su gran poder de recubrimiento, su opacidad al daño por la luz UV y su capacidad de autolimpieza. El dióxido también se ha empleado como agente

blanqueador y opacador en esmaltes de porcelana, dando un acabado final de gran brillo, dureza y resistencia al ácido.

Los titanatos alcalinotérreos poseen algunas propiedades notables. El nivel de constantes dieléctricas fluctúa entre 13 para el MgTiO_3 , y varios miles para soluciones sólidas de SrTiO_3 en BaTiO_3 . El titanato de bario también tiene una constante dieléctrica de 10.000 cerca de los 120°C (250°F), que es su punto Curie; posee histéresis dieléctrica baja. Los transductores cerámicos que contienen titanato de bario se comparan favorablemente con la sal de Rochelle y el cuarzo, respecto a la estabilidad térmica en el primer caso, y la fuerza del efecto y la capacidad para formar la cerámica en varias formas en el segundo caso. El compuesto se ha utilizado como generador de vibraciones ultrasónicas y como detector de sonidos. (Wright, 2003)

2.6.1.1 EFECTOS DEL TITANIO SOBRE LA SALUD.

El titanio elemental y el dióxido de titanio tienen un nivel bajo de toxicidad. Animales de laboratorio (ratas) expuestos a dióxido de titanio por inhalación han desarrollado pequeñas áreas localizadas de polvo oscuro depositado en los pulmones. Una exposición excesiva en los humanos puede resultar en ligeros cambios en los pulmones. (Wright, 2003).

2.6.1.2 EFECTOS DE LA SOBRE-EXPOSICIÓN AL POLVO DE TITANIO.

La inhalación del polvo puede causar tirantez y dolor en el pecho, tos, y dificultad para respirar. El contacto con la piel y los ojos puede provocar irritación. Vías de entrada: Inhalación, contacto con la piel, contacto con los ojos. (Wright, 2003)

2.6.1.3 CARCINOGENICIDAD.

La agencia internacional para la investigación del cáncer (IARC) ha incluido el dióxido de titanio en el grupo 3 (el agente no es clasificable con respecto a su carcinogenicidad en humanos). (Wright, 2003)

2.6.1.4 EFECTOS AMBIENTALES DEL TITANIO.

* Baja toxicidad.

* No se han documentado efectos ambientales negativos del titanio.

(Wright, 2003)

2.6.2 FENOL.

El fenol es un componente aromático orgánico que se produce de manera normal en la naturaleza, sin embargo durante los últimos años, su concentración en el medio ambiente se ha incrementado debido a su uso común en la industria y en la agricultura, el fenol es soluble en agua y altamente volátil, este puede penetrar aun en bajas concentraciones en fuentes de aguas subterráneas o de pozos profundos debido a su alta movilidad y causa problemas de olor y sabor en aguas potables. (Massalha y col. 2007). Como materia prima en la industria, el fenol tiene las siguientes características:

2.6.2.1 GENERALIDADES.- El fenol es un sólido cristalino incoloro a blanco o líquido rosado a rojo cuando se encuentra en estado puro. Se absorbe a través de la piel y por inhalación, su contacto puede causar irritaciones que van de leves a graves en piel y ojos y con la posibilidad de daño a los últimos. Respirar el fenol puede causar irritación en nariz, garganta y pulmones (edema pulmonar). A niveles mayores de exposición puede causar edema severo en los pulmones y puede interferir con la capacidad sanguínea de transportar oxígeno y causar problemas respiratorios, dolor de cabeza, fatiga, mareo, así como piel y labios azulados que pueden producir colapso y muerte. (Hoja informativa sobre sustancias peligrosas. New Jersey. Revisión 2001).

En la actualidad, el problema generado por fenol y sus derivados como productos de desecho en aguas residuales, tiene amplia atención. Al respecto se sabe que las actividades en los procesos industriales y de agricultura, genera una gran diversidad de aguas de desecho conteniendo contaminantes orgánicos. Tales aguas de desecho han sido un gran problema social y económico. Como los estándares modernos de calidad de salud y regulaciones medioambientales han sido gradualmente más restrictivas, las investigaciones

en el campo de degradación de contaminantes en aguas de desecho se han enfocado en disminuir las cantidades existentes de estos contaminantes en las aguas que se vierten en efluentes y cañerías municipales. El fenol y las sustancias fenólicas son usadas como materia prima en muchas industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas, en las pasadas 2 décadas sin embargo, las aguas de desechos conteniendo fenol han recibido una creciente atención debido a su toxicidad y prevalencia en los procesos industriales, además el fenol es considerado un producto intermediario en las rutas de oxidación de hidrocarburos aromáticos de elevado peso molecular, así, el fenol es tomado usualmente como un moderno componente de aguas de desecho en los estudios de tratamiento. (Guo y Al-Dahhan, 2003).

Es materia prima para la producción de un amplio rango de productos de consumo, por ejemplo: adhesivos, resinas, emulsificantes, detergentes, plásticos, herbicidas, tintes, sabores y aditivos para el rubro químico, la producción mundial de fenol es estimada en 5 millones de toneladas por año. El fenol es usado en la producción de resinas formaldehído-fenol llamadas caprolactano y bisfenol A, que es un importante material base para policarbonatos y resinas epóxicas. Una de las mayores fuentes de contaminación por clorofenoles es el uso de pentaclorofenol como preservativo de la madera, los productos de degradación de los pesticidas clorinados, la clorinación de lignina en las plantas de papel y la cloración de aguas de desecho y aguas de beber. (Wagner y Schulz, 2001).

Los fenoles son los contaminantes prioritarios en la lista del EPA (agencia de protección ambiental en EU), de acuerdo a la norma IS2490 (Parte III), 1974, La concentración de fenoles en los efluentes industriales no debe exceder de 1.0mg/L después de la descarga en las aguas superficiales. La descarga de desechos fenólicos en los cauces de agua es tóxico para peces y humanos. Ha sido encontrado que algunos componentes fenólicos, aceleran la formación de tumores, cáncer y mutaciones. El fenol es un veneno protoplasmático que causa daño a las células de los riñones aun en bajas concentraciones y todas las formas de vida son afectadas por la variación en los niveles de fenol que reciben los cuerpos de agua. El catecol es fuertemente irritable para los ojos, la piel y el tracto respiratorio y ha sido demostrado que es la causa del daño al ADN, colapsos vasculares, coma y muerte. El catecol es considerado más tóxico que los demás subproductos de la

degradación del fenol por eso su remoción de efluentes industriales es muy importante. (Namasivayam y Sumithra, 2004).

2.6.2.2 EL FENOL COMO CAUSANTE DE CANCER.

El cáncer causado o inducido por radicales libres como los oxidantes fenólicos puede ser atribuido a la propiedad “atrapante” de los polifenoles, esta propiedad es adjudicada al OH[•] fenólico presente en la estructura del anillo. Se cree que al incrementarse el número de OH[•] presentes en una molécula, se incrementa el riesgo de que se produzca cáncer debido a la acción de los OH[•] totales en una molécula o grupos de moléculas. Es por eso que se busca degradar el fenol a CO₂ y H₂O sin que se prevalezcan los intermediarios. (Thavasi y col. 2006). Además, Se piensa que el fenol puede sinergizar su efecto tóxico en presencia de otras sustancias que por si mismas pueden ser inocuas como ácido glucónico, ácido pirúvico, ácido acético o glicerol, esta toxicidad puede ser aguda o crónica dependiendo de las cantidades mezcladas. (Chen y Chang, 2005).

2.6.2.3 MEDIDAS DE RESTRICCIÓN Y PREVENTIVAS PARA FENOL.

Al respecto de las concentraciones permitidas de fenol y sus derivados en aguas de desecho, algunos países han tomado medidas para observar que en sus aguas, tanto de desecho como potables, la cantidad de estos tóxicos sea la menor posible, forzando así a la industria a manejar con más diligencia sus descargas. En la India, el ministro de medio ambiente y bosques del gobierno de la India (MOEF) y la agencia de protección al ambiente de U.S.A (EPA) han fijado una concentración máxima de 1.0 mg/dm³ de fenol en efluentes industriales para un descarga segura en efluentes superficiales, mientras que la organización mundial de la salud (WHO) recomienda una concentración permisible de 0.001mg/dm³ en aguas potables. En la unión Europea (EU), el fenol ha sido clasificado como contaminante prioritario y la norma 80/778/EC permite una máxima concentración de 0.5mg/dm³ para fenoles totales en agua potable de consumo humano. (Srivastava y col, 2008).

En Estados Unidos de América, varias agencias gubernamentales (federales y estatales) han normado la cantidad de fenol en ambientes laborales para evitar una sobre exposición al fenol, algunos de los límites que se han impuesto son los siguientes:

2.6.2.4 LIMITES DE EXPOSICIÓN LABORAL.

La OSHA (Administración de salud y seguridad en el trabajo por sus siglas en ingles) establece como límite legal de exposición en aire es de 5ppm como promedio durante un turno laboral de 8 horas.

El NIOSH (Instituto nacional para la salud y seguridad en el trabajo por sus siglas en ingles) Establece que el límite de exposición recomendado en el aire es de 5 ppm como promedio durante un turno laboral de 10 horas y de 15.6 ppm, que no sobrepase durante ningún periodo laboral de más de 15 minutos.

La ACGIH (Conferencia estadounidense de higienistas industriales gubernamentales por sus siglas en ingles) establece que el límite de exposición recomendado es de 5 ppm como promedio durante un período laboral de 8 horas.

La exposición a 250 ppm vía respiratoria constituye un peligro inmediato para la vida y la salud. Si existe la posibilidad de exposición superior a 250 ppm, se recomienda el uso de de un respirador autónomo de pieza facial completa aprobado por el NIOSH.

Los valores máximos aceptados de olor en el ambiente de fenol varían bastante, no debe confiarse solo en el olor del fenol como advertencia. El valor aceptado como umbral de olor es de 0.06ppm.

2.6.2.5 LEYES REGULATORIAS EN MÉXICO

En México, la norma oficial mexicana **NOM-CCA-031-ECOL/1993**, establece que “Las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano a municipal a que se refiere esta norma deben cumplir con las especificaciones que se indican en el cuadro 2.1”.

Cuadro 2.6 Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales en México.

Parámetros	Límites máximos permisibles	
	Promedios diarios	Instantáneo
Temperatura(°C)	.	40°C (313°K)
pH (Unidades de pH)	6 a 9	6 a 9
Sólidos sedimentables.	5	10
Grasas y aceites (mg/L)	60	100
Conductividad eléctrica. (micros/cm)	5,000	8,000
Aluminio (mg/L).	10	20
Arsénico.	0.5	1.0
Cadmio (mg/L)	0.5	1.0
Cianuros(mg/L)	1.0	2.0
Cobre (mg/L)	5	10
Cromo hexavalente(mg/L)	0.5	1.0
Cromo total (mg/L)	2.5	5.0
Fluoruros(mg/L)	3	6
Mercurio(mg/L)	0.01	0.02
Níquel(mg/L)	4	8
Plata(mg/L)	1.0	2.0
Plomo(mg/L)	1.0	2.0
Zinc(mg/L)	6	12
Fenoles (mg/L)	5	10
Sustancias activas al azul de metileno.	30	60

Donde establece que la descarga promedio diaria de fenoles expresada en mg/L o ppm es de 5 y una muestra tomada al azar durante el día (Instantáneo) no debe exceder de 10 ppm.

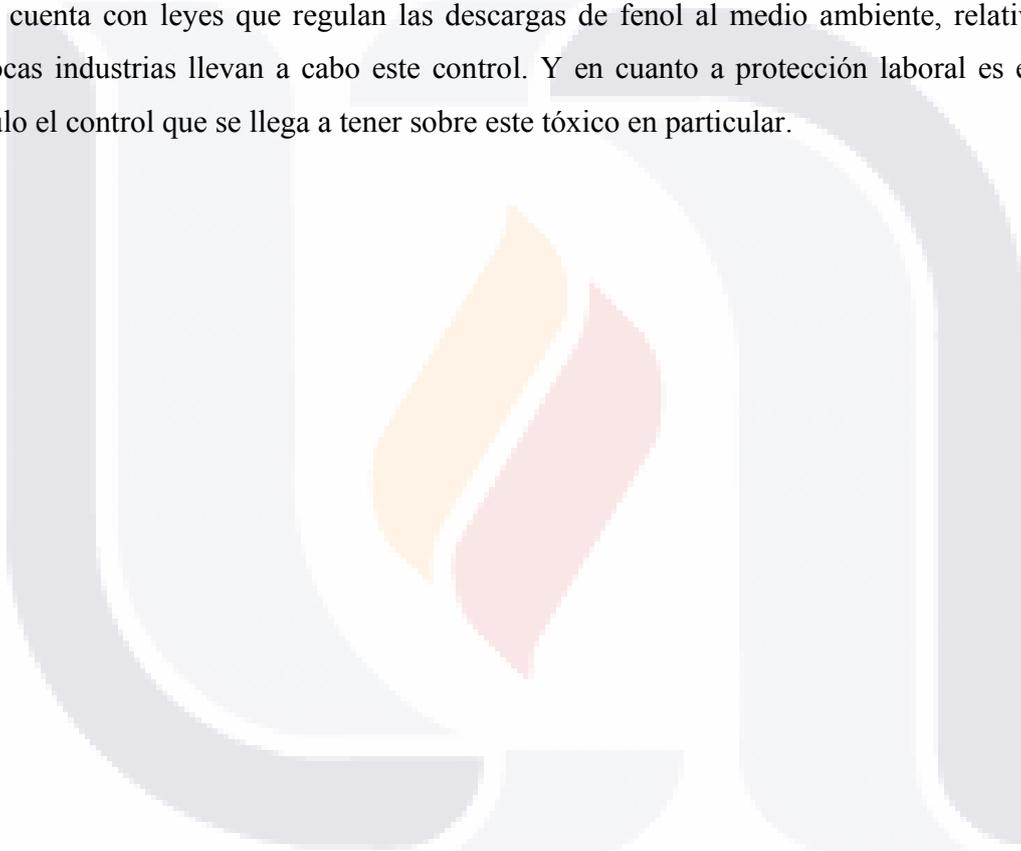
En cuanto a los límites permisibles de fenol en sangre en personal ocupacionalmente expuesto, el proyecto de Norma Oficial Mexicana **NOM-047-SSA1-1993** establece lo siguiente:

6.2.1.2 En los trabajadores activos debe realizarse:

- Examen médico periódico cada 6 meses.
- Examen hematológico completo.
- Mielograma

- Determinación de fenol urinario. Debe realizarse a las 4 horas antes del final de la jornada laboral, o bien el fin de semana laboral.
- Fenol libre urinario: hasta 20mg/L
- Fenol glucuroconjugado y sulfoconjugado: btl hasta 50mg/L
- Fenol total hasta 25mg/L btl 75mg/L

No obstante, en materia de regulación, en México falta mucho para cubrir los aspectos más básicos en cuanto a protección y seguridad ambiental y laboral, pues aunque se cuenta con leyes que regulan las descargas de fenol al medio ambiente, relativamente pocas industrias llevan a cabo este control. Y en cuanto a protección laboral es escaso o nulo el control que se llega a tener sobre este tóxico en particular.



3. JUSTIFICACIÓN.

Debido a que la contaminación antropogénica ha superado con creces la capacidad de autopurificación de la naturaleza, enfrentamos la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para la degradación de contaminantes ambientales. Existen numerosas alternativas para la remediación ambiental, entre ellas, podemos enumerar los tratamientos tradicionales (métodos químicos y físico-químicos) y las metodologías alternativas (Biorremediación y procesos de oxidación avanzada), entre ellas, en este trabajo se destaca la fotocatalisis que además de ser una técnica utilizada para la degradación de componentes recalcitrantes, la cual exhibe una alta eficiencia de degradación y corto tiempo de reacción, es una técnica biológicamente no agresiva al medio ambiente y a la vida humana.

Las energías renovables en general y la energía solar en particular, han iniciado recientemente un claro proceso de desahogue en su aplicación práctica cotidiana desde un punto de vista comercial. Las problemáticas medioambientales asociadas a la cada vez mayor escasez de agua, la contaminación del agua y el aire y la continua generación de bióxido de carbono son cada vez más preocupantes. Es por eso que resulta urgente el desarrollo y la aplicación cotidiana de soluciones que no solo sean benignas con el medio ambiente, sino que simultáneamente ayuden a resolver los problemas generados por otras tecnologías. En este sentido, la fotocatalisis brinda la oportunidad de la degradación de contaminantes sin provocar, por ella misma, más contaminación.

En la actualidad, en la Universidad Autónoma de Aguascalientes, las investigaciones se ven enfocadas a la investigación de degradación de contaminantes por biorremediación. El presente trabajo, brinda una nueva alternativa para este fin.

Parece evidente que los procesos de fotocatalisis 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 suponen una clara demostración de la simbiosis existente entre la energía solar y la conservación del medio ambiente. A diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, este proceso no es selectivo y puede emplearse con mezclas complejas de contaminantes.

Desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto el proceso de fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 como el proceso de foto-Fenton de fotocatalisis homogénea, son los procesos fotocatalíticos para los que en la actualidad las tecnologías solares se encuentran más ampliamente estudiadas y desarrolladas.

4. HIPÓTESIS.

La degradación del fenol a través de la fotocatalisis heterogénea usando óxido de titanio como catalizador alcanza el 60% bajo las condiciones experimentales utilizadas.

El uso del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), como oxidante externo, permitirá una degradación del 90% en las mismas condiciones de operación.

5. OBJETIVOS DEL TRABAJO.

Objetivo general.

Degradación fotocatalítica del fenol en solución acuosa usando dióxido de titanio como catalizador, variando los diferentes parámetros de operación.

Objetivos Específicos.

- Evaluar el efecto fotocatalítico de muestras comerciales de TiO_2 en la oxidación del fenol en solución acuosa.
- Modificar las propiedades fisico-químicas de las muestras comerciales de TiO_2 .
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 modificado.
- Aprovechamiento del espectro solar.

6. METODOLOGÍA.

6.1 Condiciones experimentales.

El óxido de titanio que se usó es marca Hach con pureza de 99.4% (Rutilo con trazas de anatasa). El tamaño de la partícula de óxido de titanio fue homogeneizada utilizando un tamiz del No. 160, para un tamaño de partícula de 0.104 mm. La degradación fotocatalítica del fenol se llevó a cabo sin y con el uso de un oxidante externo como peróxido de hidrógeno. Se hizo pasar por la solución un flujo constante de oxígeno que fue generado por una bomba de 110V-60Hz, 1.5L/min. El sistema fue cubierto con papel aluminio con la finalidad de que la radiación no se dispersara como se muestra en la figura 6.1, sino que se concentrara al reactor. El sistema fue agitado de forma constante usando un agitador magnético Marca IKA WORKS INC; velocidad 0-1500rpm. El sistema fue agitado 1 hora previa a la exposición a la radiación UV con la finalidad de que se alcanzara el equilibrio entre el catalizador (TiO_2) y el contaminante (fenol), para fijar al fenol en la superficie del catalizador. La degradación del fenol fue monitoreada por la determinación del DQO y la prueba de la 4-aminoantipirina.



Figura 6..1 Sistema cubierto para evitar la dispersión de la radiación UV

6.1.1 Estandarización del peso del catalizador.

El estudio experimental se desarrolló bajo diferentes concentraciones del TiO_2 para la degradación fotocatalítica del fenol. Las concentraciones evaluadas fueron las siguientes: 0.1, 0.2, y 0.4g/L. Se llevó en paralelo un blanco simultáneo usando solo UV sin el TiO_2

6.1.2 Variación de la posición de la lámpara.

La posición de la lámpara se probó en dos posiciones con el objeto de medir en cual se presentaba la mayor degradación del fenol. Las posiciones usadas fueron: Superior y Lateral, como se muestra a continuación en las figuras 6.2 y 6.3.



Figura 6.2 Configuración del reactor usado, posición de la lámpara: lateral.



Figura 6.3 Reactor con lámpara en posición superior

La lámpara usada fue de las siguientes características: UVGL-25 compact con rango de 254-365nm (la λ usada fue de 254 nm), de 4 Watts.

6.1.3 Oxidación del fenol variando el valor de pH.

El experimento se llevó a cabo en diferentes valores de acidez y basicidad, los cuales fueron 3, 4, 6, 9 y 11, esto una vez establecido el peso del catalizador en 0.4g/L. El potenciómetro usado en todas estas determinaciones fue de las siguientes características: Marca Denver UB-10 pH/MV Meter 12 VCD 10mA, la solución amortiguadora usada fue la preparada a base de fosfatos con un pH de 7. El álcali usado es el NaOH (pureza de 97%) en solución de 0.1 y 0.01N, el ácido es H₂SO₄ (pureza de 96.2%) en las mismas concentraciones. Se establece que el pH que mejor rendimiento dio en las condiciones del reactor es de 4.

6.1.4 Oxidación del fenol usando un oxidante externo como acelerador de la reacción.

El efecto de la aplicación de un agente externo como el H₂O₂ se desarrolló bajo las mismas condiciones de operación que con el uso de solo TiO₂, es decir usando una masa de 0.4g/L y un pH de 4. Para los experimentos agregando el oxidante externo se usó peróxido de hidrógeno al 30% en volumen en las siguientes concentraciones: 50, 100 y 150 ppm, en cada experimento se llevó un blanco en paralelo usando solo H₂O₂ sin TiO₂.

6.1.5 Oxidación del fenol modificando el TiO₂ agregando TiN en partes iguales.

El óxido de titanio fue modificado agregando a partes iguales Nitruro de titanio (marca Hach, pureza de 99%) con la finalidad de ampliar el ancho de banda prohibido del TiO₂ a través de la acción del Nitrógeno, esto se probó con las mismas condiciones experimentales originales, es decir con 0.4g/L de una mezcla a partes iguales de TiO₂-TiN (1:1) cuyo tamaño de partícula se estandarizó también en el tamiz No 160 (tamaño de partícula 0.104mm) en un pH de 4.

6.1.6 Oxidación del fenol usando La mezcla TiO_2 -TiN, cambiando la fuente de radiación UV por luz visible suministrada por un foco comercial de 75Watts.

Según Joung y col.(2007) al incluir Nitrógeno como un agente dopante, es posible usar el espectro de luz en la región visible para llevar a cabo la oxidación del fenol, este experimento se llevó a cabo usando un foco de 75 Watts en vez de usar UV como fuente de radiación en las mismas condiciones (Figura 6.4), 0.4g/L de una mezcla de TiO_2 -TiN 1:1 y un pH de 4.



Figura 6.4 Oxidación del fenol usando un foco de 75W como fuente lumínica.

6.1.7 Oxidación del fenol usando TiO_2 sintetizado a partir del isopropóxido de titanio. (Zhao y col.,2008)

Con esta modificación se busca que el cristal del TiO_2 sea solo anatasa, la cual según Zhao, reporta la mayor degradación de contaminantes, este experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones de los anteriores, 0.4g/L del TiO_2 sintetizado, el cual además se cargó con una banda de iones $PO_4^{=}$ (como se muestra en la figura 6.4) usando luz UV, este experimento fue realizado usando pH 4 y pH 6, esto debido a la naturaleza del TiO_2 sintetizado.

6.2 Cuantificación de la reacción de fotodegradación.

Al comienzo del experimento se preparó una curva de calibración para fenol usando 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6ppm de fenol marca Hach (99.4% de pureza), las

concentraciones se establecen de acuerdo a la sensibilidad del método de la 4-aminoantipirina, ya que esta detecta un máximo de 0.6 ppm de fenol. Por tanto, se hizo la respectiva dilución a la muestra. El reactor usado fue cargado con 300 ml de una solución de 40ppm de fenol y 0.4g/L de TiO₂, el sistema se dejó en agitación constante 1Hr hasta alcanzar el equilibrio. Una vez alcanzado este, se aplicó la radiación UV por un periodo de 5 Hrs y cada media hora se tomó una muestra de 5ml para monitorear la reacción, la muestra se filtró en una membrana Millipore de 0.22μM con la finalidad de retirar el catalizador de la muestra.

Para llevar a cabo el análisis de la degradación del fenol, se utilizó la técnica para evaluación de aguas de desecho del Standar Methods (SMWW, 1980) para fenoles midiéndose en una longitud de onda (λ) de 500nm con un espectrofotómetro marca Hach UV-Visible modelo TRU 200-900nm.

Los cálculos para la determinación de la oxidación de fenol medidos con el método de la 4-aminoantipirina y como DQO se basan en la ecuación:



En la cual se establece que 1g de fenol es oxidado por 2.32g de O₂

7. RESULTADOS.

Los resultados que se muestran a continuación se encuentran relacionados con la oxidación o degradación del fenol en solución acuosa, se consideraron varios aspectos o variables los cuales fueron: Masa de catalizador, posición de la lámpara, influencia del pH, influencia de un agente oxidante externo, efecto del dopaje en el TiO₂, adición de un agente oxidante externo al dopaje del TiO₂ y síntesis de anatasa a través de un alcóxido.

7.1 MODIFICACIÓN DE LA MASA DEL CATALIZADOR.

Los resultados obtenidos en las variaciones de la masa del TiO₂, utilizado como catalizador, se muestran en las figuras 7.1 y 7.2, registrando los consumos de oxígeno en la prueba de DQO. Estos resultados se obtienen en un tiempo de reacción de 3h. El porcentaje de oxidación del fenol obtenido con estas pruebas fue del 32 al 38%.

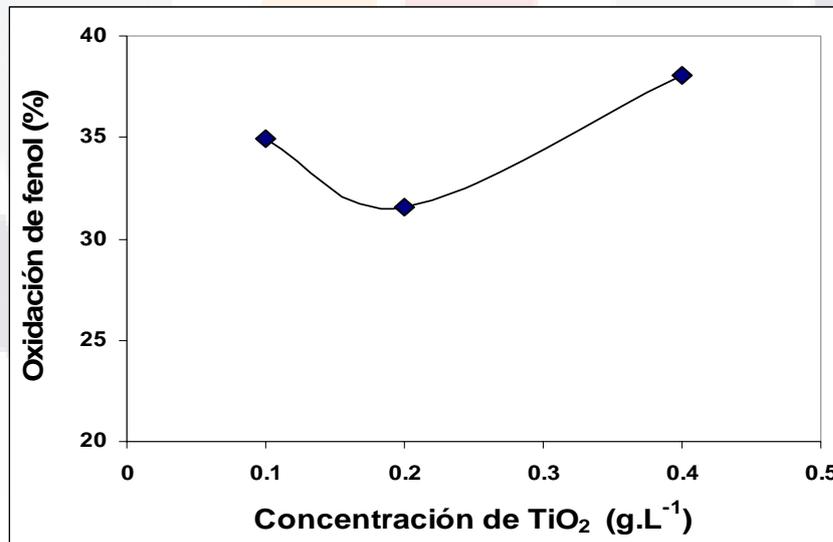


Fig. 7.1. Oxidación de 40 ppm de fenol. La degradación fue evaluada empleando el método de la 4-aminoantipirina, con respecto a la variación de la masa de TiO₂. Experimentos por lote de 3 en un pH de 4. Temp. Ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

El consumo de oxígeno del sistema TiO₂/UV se observa en la gráfica 7.2.

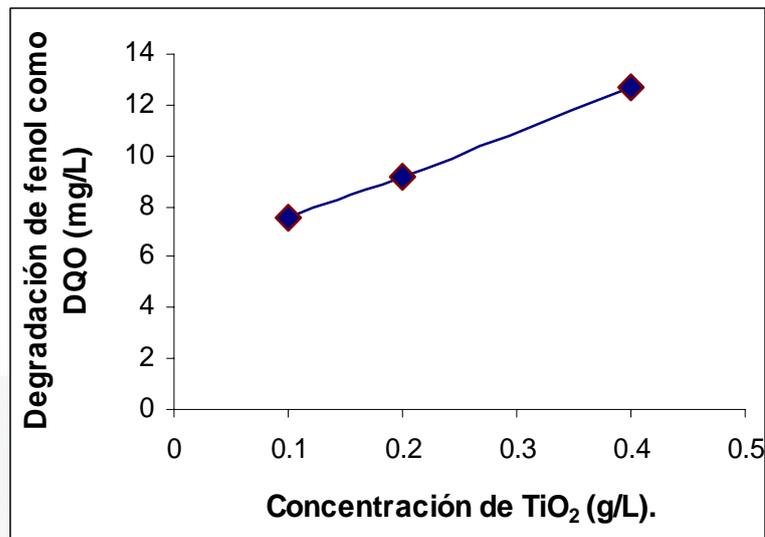


Figura 7.2. Degradación de 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la masa de TiO₂ utilizada. Experimentos en lote de 3 a un pH de 4. Temp. Ambiente, inyección de aire de 1.5L/min e iluminación UV (254nm).

7.2 POSICIÓN DE LA LÁMPARA.

Las posiciones de la lámpara se probaron con iluminación en la parte superior y lateral del reactor. Los resultados obtenidos se muestran en las figura 7.3. El grado de oxidación del contaminante fue entre el 38 y 41%.

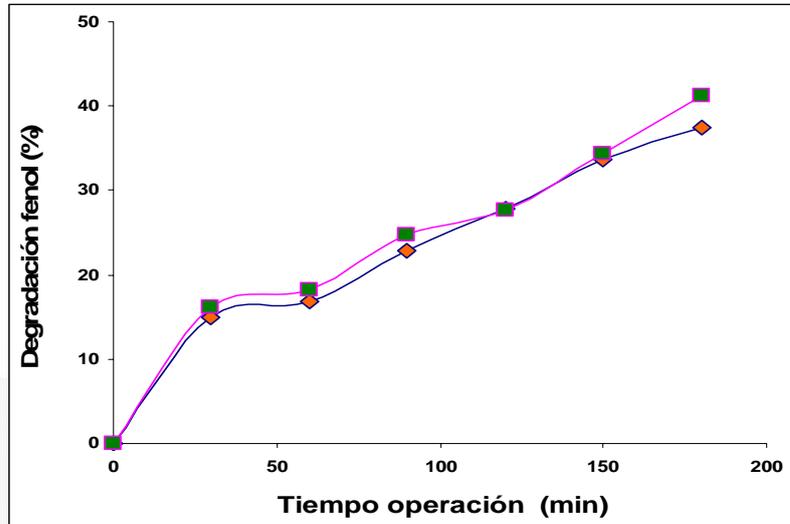


Fig. 7.3 Oxidación de 40ppm de fenol, medido con el método de la 4-aminoantipirina, 0.4g/L de TiO₂, Experimentos por lote de 3 a pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

- Posición superior de la lámpara
- ◆ Posición lateral de la lámpara.

7.3 INFLUENCIA DEL pH.

La influencia del parámetro químico pH en la degradación del fenol, se probó bajo cinco diferentes valores, los cuales fueron desde altamente alcalino hasta altamente ácido, los valores fueron 11, 9, 6, 4, y 3 unidades, respectivamente, con la adición del TiO₂. La mayor oxidación fue a un pH de 4 unidades, en donde se registró una oxidación del 52%. Los resultados de estas pruebas se muestran en la figura 7.4 observando que la oxidación alcanzada en cada valor de pH varió de 5.68% a un pH altamente alcalino y 38% para el altamente ácido.

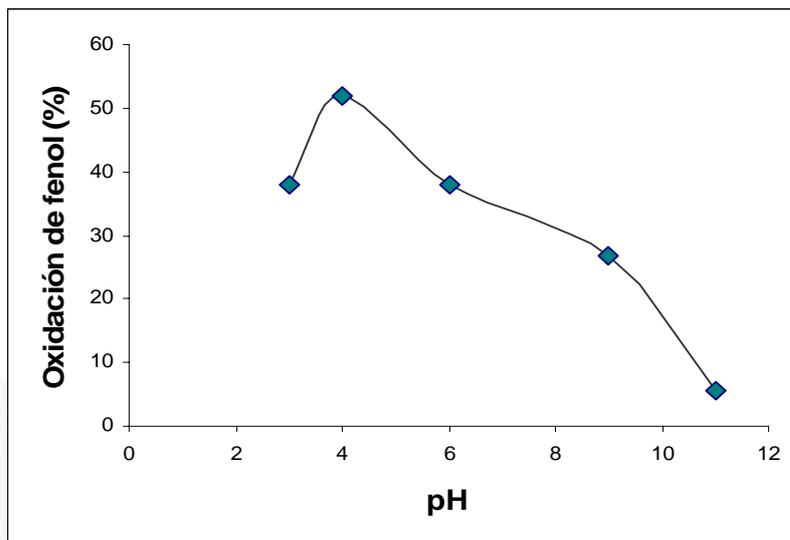


Figura 7.4 Efecto del pH en la oxidación de 40 ppm de fenol, medido por el método de la 4-aminoantipirina, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3, temperatura ambiente, inyección de aire 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

7.4 INFLUENCIA DE UN AGENTE OXIDANTE EXTERNO.

Los resultados experimentales obtenidos en los blancos para registrar la acción de 50 ppm del agente oxidante externo (H₂O₂) utilizando soluciones con 40ppm de fenol, bajo un pH de 4 y 6 unidades, la oxidación del fenol fue de 27 y 27.66% respectivamente. Los resultados se muestran en la figura 7.5 indicando que no existe variación en la degradación bajo las siguientes condiciones de trabajo: Luz UV de 254nm, Inyección de aire de 1.5L/min, 0.4g/L de catalizador (TiO₂), variación del pH en 4 y 6, temperatura ambiente e inyección de aire de 1.5L/min.

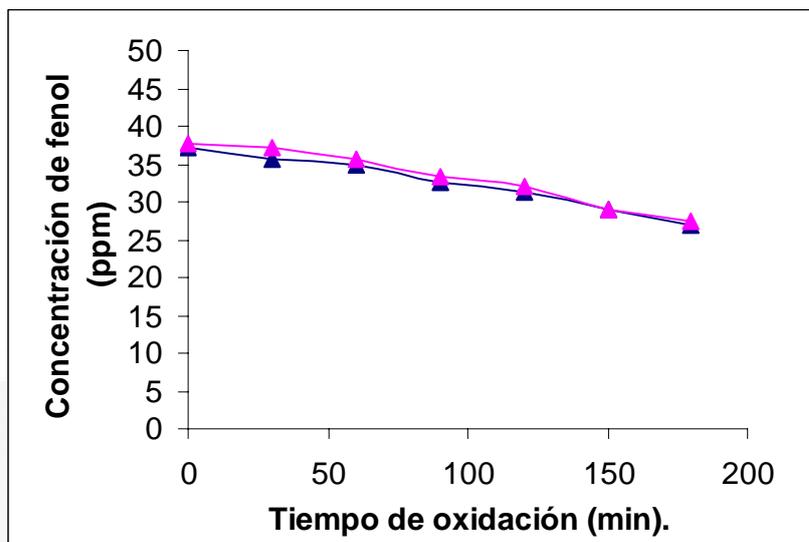


Figura 7.5. Oxidación de 40ppm de fenol empleando 50ppm de H_2O_2 (sin TiO_2) medidos por el método de la 4-aminoantipirina, con respecto al pH, experimentos por lote de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

- ▲ Blanco con pH de 6
- ▲ Blanco con pH de 4

De acuerdo a los resultados mostrados en el punto precedente, se trabajó con el mismo pH de 4 que en los experimentos anteriores, variando las concentraciones del agente oxidante externo (H_2O_2), las concentraciones usadas fueron las siguientes: 50, 100 y 150 ppm. Los resultados del comportamiento de la oxidación del fenol en estas condiciones se observan en la figura 7.6. La máxima oxidación obtenida con estos parámetros fue a 150 ppm de H_2O_2 con 84.8%. La oxidación varió en valores desde 68.49 a 84.8%.

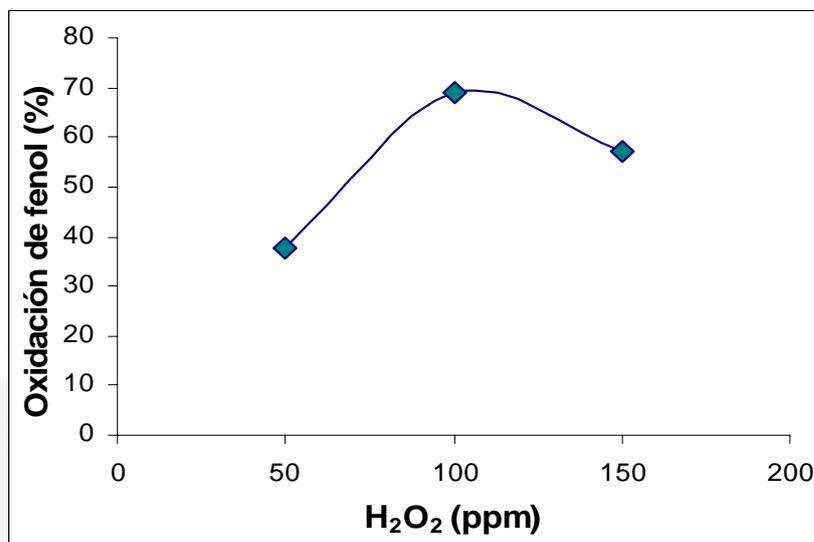


Figura 7.6 Oxidación de 40ppm de fenol con respecto a la masa del H₂O₂ utilizada (sin TiO₂), experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

Los resultados obtenidos al utilizar el catalizador (TiO₂) a una concentración de 0.4g/L y las mismas concentraciones de peróxido de hidrógeno que se mencionan en el párrafo anterior, registran los resultados que se muestran en la figura 7.7

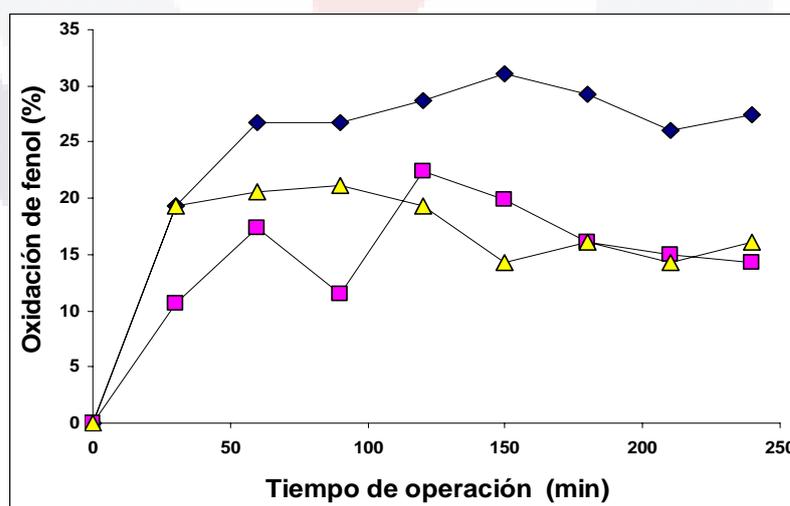


Figura 7.7 Oxidación de 40ppm de fenol medido por el método de la 4-aminoantipirina con respecto a la concentración de H₂O₂ utilizado, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

- ▲ 150ppm de H_2O_2
- 100ppm de H_2O_2
- ◆ 50ppm de H_2O_2

Las reacciones anteriores presentan un comportamiento que se registra en la figura 7.8 teniendo 0.4 g/L de TiO_2 y Luz UV.

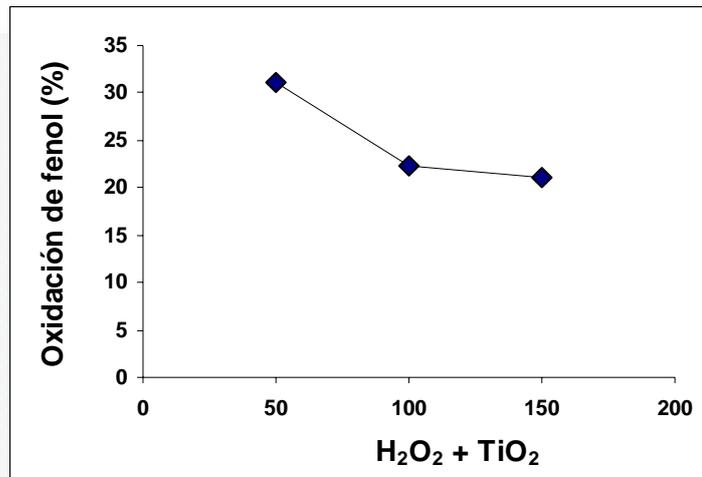


Figura 7.8 Oxidación del fenol, 40ppm con respecto a la concentración del oxidante externo (H_2O_2) y 0.4g/L de catalizador (TiO_2). Experimentos en lotes de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

La figura 7.9 registra el comportamiento del consumo de oxígeno en las reacciones de oxidación del fenol a través del TiO_2 (0.4 g/L) más el agente oxidante externo (H_2O_2), y luz UV.

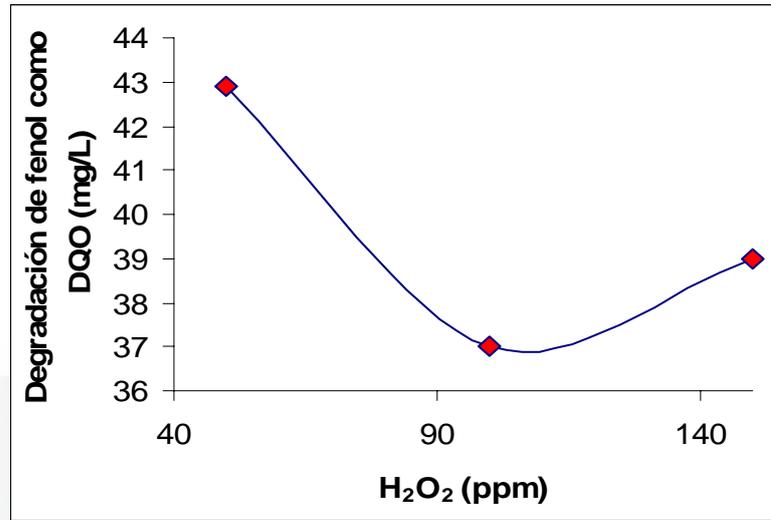


Figura 7.9 Oxidación de 40ppm de fenol con respecto a la concentración de H₂O₂ utilizada, medido como DQO, 0.4g/L de TiO₂, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

7.5 EFECTO DEL DOPAJE EN EL TiO₂

Para el dopaje del óxido de titanio se utilizaron las siguientes modificaciones: Dopaje del TiO₂ con nitruro de titanio (TiN) a partes iguales (1:1), el uso de luz visible en el sistema de TiO₂-TiN y por último, la síntesis de anatasa a través del isopropóxido de titanio cubriendo el cristal obtenido con iones PO₄⁼.

Los siguientes experimentos fueron diseñados usando la mezcla 1:1 de TiO₂-TiN con dos diferentes masas de catalizador: 0.4 y 0.8g/L. Los resultados se registran en la figura 7.10. La máxima oxidación obtenida fue de 60% con una concentración de 0.8g/L de TiO₂. El experimento con 0.4g/l muestra una oxidación de 54.7%

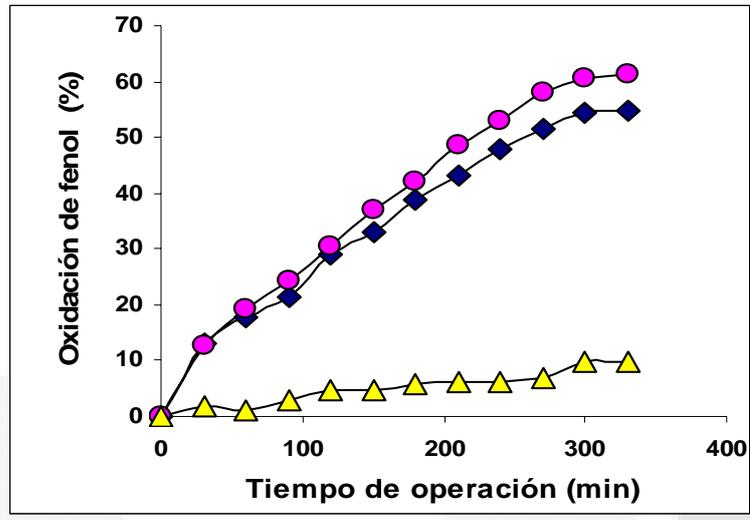


Figura 7.10. Oxidación de 40ppm de fenol medido por el método de la 4-aminoantipirina con respecto a la concentración de mezcla TiO₂-TiN e iluminación UV, así como 0.4g/L de mezcla con luz visible como fuente de radiación, experimentos por lote de 3 a pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min.

- ◆ 0.4g/L de TiO₂-TiN
- 0.8g/L de TiO₂-TiN
- ▲ 0.4g/L de TiO₂-TiN con radiación de luz visible (foco de 75W)

El consumo de oxígeno (DQO) en las reacciones anteriores se registra en la figura 7.11.

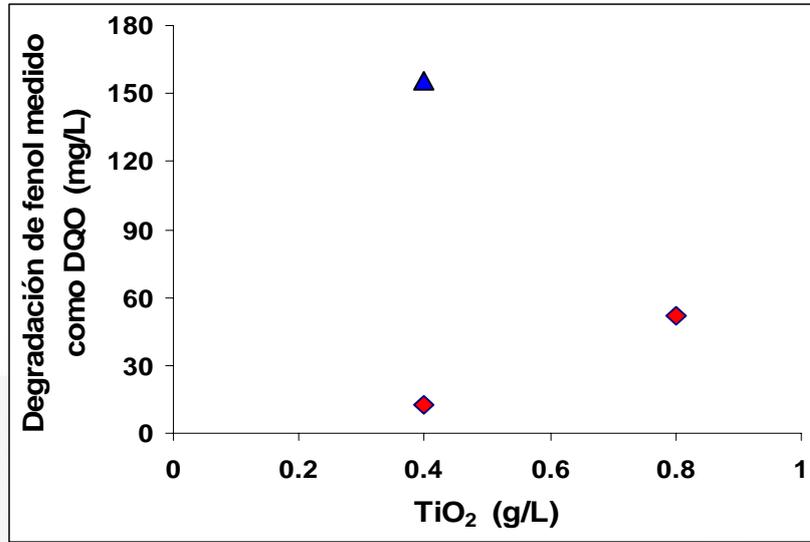


Figura 7.11 Degradación de 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la concentración de mezcla TiO₂-TiN utilizada e iluminación UV, así como 0.4g/L de mezcla usando luz visible como fuente de radiación, experimentos por lote de 3 a pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min.

- ◆ TiO₂-TiN e iluminación UV como fuente de radiación.
- ▲ 0.4g/L de TiO₂-TiN con luz visible como fuente de radiación.

7.5.1 EECTO DE LA ADICIÓN DE UN AGENTE OXIDANTE EXTERNO AL SISTEMA TiO₂-TiN

Los siguientes experimentos se diseñaron variando la masa de la mezcla de TiO₂-TiN con 0.4 y 0.8 g/L y usando 100 ppm de H₂O₂ en el sistema, los resultados se registran en la Figura 7.12.

La oxidación alcanzada en cada masa usada es como se muestra:

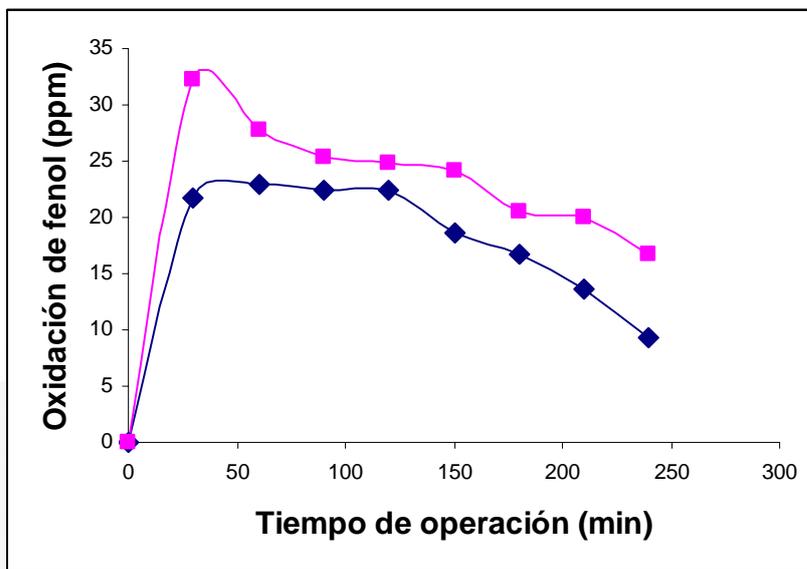


Figura 7.12. Oxidación de 40ppm de fenol medido con el método de la 4-aminoantipirina con respecto a la concentración de la mezcla TiO₂-TiN, experimentos en lotes de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

- ◆ 0.4g/L de TiO₂-TiN.
- 0.8g/L de TiO₂-TiN.

El consumo (DQO) de oxígeno en estas reacciones se registra en la figura 7.13.

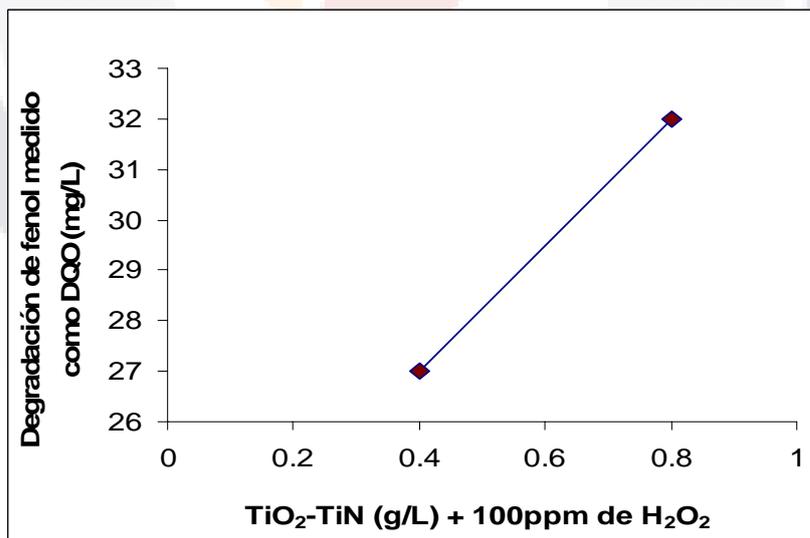


Figura 7.13 Oxidación de 40ppm de fenol medido como DQO con respecto a la concentración de la mezcla de TiO₂-TiN utilizada mas 100ppm de H₂O₂, experimentos por lote de 3 a un pH de 4, temperatura ambiente, inyección de aire a 1.5L/min, iluminación UV(254nm).

7.5.2 SÍNTESIS DE ANATASA A TRAVÉS DE ISOPROPÓXIDO DE TITANIO, CRISTAL CUBIERTO CON IONES DE $PO_4^{=}$

Los siguientes experimentos se llevaron a cabo usando el cristal sintetizado a través del isopropóxido de titanio, el cristal se cubre con iones $PO_4^{=}$, y se probó con diferentes valores de pH: 4 y 6 unidades. Los resultados se muestran en la Figura 7.14. La mayor degradación del fenol fue a pH 6, con un 17 %.

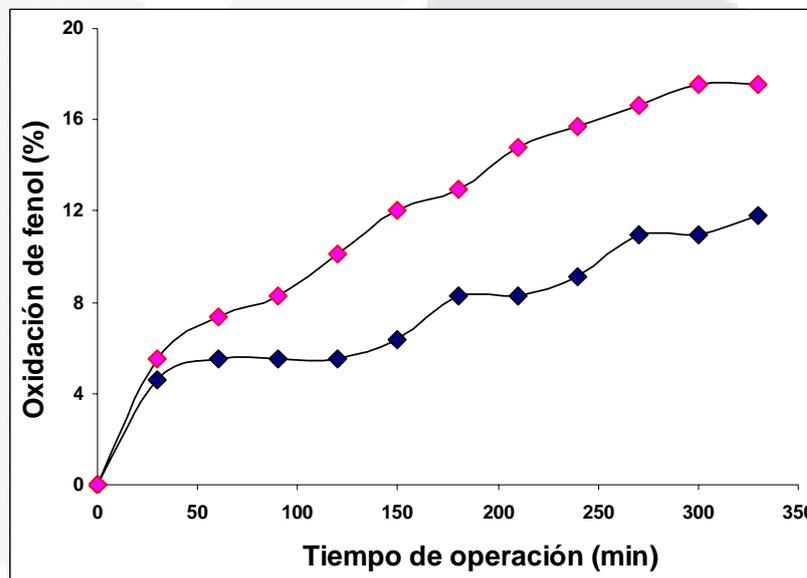


Figura 7.14. Oxidación de 40ppm de fenol medidos con el método de la 4 aminoantipirina con respecto al pH, 0.4g/L de Anatasa cubierta con $PO_4^{=}$, experimentos en lotes de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min e iluminación UV (254nm).

- ◆ Cristal de anatasa con cubierta de $PO_4^{=}$ a un pH de 4.
- Cristal de anatasa con cubierta de $PO_4^{=}$ a un pH de 6.

El consumo de oxígeno del sistema Anatasa con cubierta de $PO_4^{=}$. Se muestra en la figura 7.15

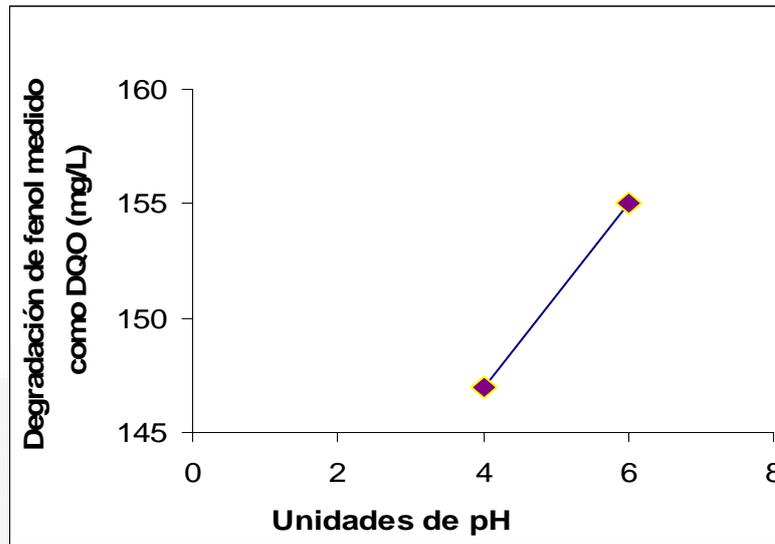


Figura 7.15 Oxidación de 40ppm de fenol medido como DQO con 0.4g/L de cristal de Anatasa con cubierta de $\text{PO}_4^{=}$ con respecto a la variación de pH, experimentos en lotes de 3, temperatura ambiente, inyección de aire de 1.5L/min, iluminación UV (254nm).

8.- DISCUSIÓN

Los resultados globales de los experimentos usando óxido de titanio marca SIGMA (rutilo con trazas de anatasa), reportan los mejores resultados usando una masa de catalizador de 0.4g/L, obteniendo una degradación de 38% con un tiempo de radiación de 3h, como se muestra en la figura 7.1. Esto difiere de los resultados reportados por otros autores como Nagaveni y col. (2004), quienes encontraron que a una concentración de 0.51mMol/L (40.8ppm) de fenol y usando una masa de catalizador de 1g/L de TiO₂ (Degusa p-25 con 70% de anatasa y 30% de rutilo), con un tiempo de irradiación de 4h, degradaron 18% del anillo fenólico, esta diferencia puede deberse a que Nagaveni mide la mineralización total del fenol y en este trabajo solo la desaparición del anillo fenólico.

Se observó que a una concentración de 0.2g/L de TiO₂ (figura 7.1) presentó una menor degradación del fenol que con 0.1g/L de TiO₂. Esto se puede explicar por la configuración del reactor y la potencia de la lámpara, ya que cada reactor presenta una superficie de iluminación de acuerdo a su configuración y a la masa de catalizador que se use, así mismo, la cantidad de partículas que pueden ser iluminadas en forma eficiente.

La demanda química de oxígeno (DQO, figura 7.2), se incrementó conforme disminuye la concentración de fenol, indicando que existió una menor degradación de la materia orgánica. Sin embargo, en la degradación con 0.2g/L (figura 7.1) este esquema no se cumple, pues mientras que el DQO se incrementa, la degradación del fenol disminuye. Esta diferencia entre los resultados que se reportan con la lectura de fenol con el método de la 4-aminoantipirina y los resultados de la DQO, puede deberse a la existencia de subproductos fenólicos que no se pueden leer con el método antes mencionado, pero si son detectados a través de la DQO.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, parecen sustentar la existencia de subproductos de la degradación del fenol como el catecol, pirogallol, hidroxiquinona e hidroxi-hidroxiquinona, que no son degradados y que pueden permanecer por tiempo indefinido, ya que de acuerdo a las mediciones de DQO y según la estequiometría de la reacción de oxidación del fenol anteriormente mencionada, que establece que 1 g de fenol

es oxidado por 2.32 g de O_2 , se puede determinar que la desaparición del anillo fenólico se llevó a cabo entre un 9 y un 14% como máximo, mientras que la lectura con el método de la 4-aminoantipirina reporta una disminución del anillo fenólico hasta de un 38%. Esto se puede interpretar de 2 formas: la primera, si bien el anillo fenólico es roto, la mineralización no se llevó a cabo de una forma total, o el subproducto fenólico formado no es detectado por el método de la 4-aminoantipirina como lo menciona De y col. (1997). Sin embargo, estos resultados concuerdan con lo reportado por Nagaveni y col, una mineralización del 18% usando Degusa P25 (70% anatasa y 30% rutilo), mientras que en este trabajo, se obtuvo un 14% como máximo (según datos de DQO) usando rutilo con trazas de anatasa, lo que concuerda con la bibliografía respecto a que el cristal en forma de anatasa es un mejor fotocatalizador que el rutilo.

No se observaron diferencias significativas en la degradación del fenol al variar la posición de la lámpara, como se muestra en la figura 7.3, sin embargo, se decidió mantener la posición lateral por funcionalidad del sistema.

Con respecto al efecto del pH, se probaron 5 diferentes valores en la oxidación del fenol, estos fueron 11, 9, 6, 4 y 3 unidades. La figura 7.4 muestra el efecto del pH en la degradación fotocatalítica del fenol. Se muestra claramente que para pH's básicos es casi nula, obteniéndose valores de tan solo 5% de oxidación del fenol. En contraste, para pH's ácidos, se encontró que a un pH 4 presenta la máxima oxidación con 51% y por último, con un pH de 3, tiene una tendencia a disminuir de nuevo la degradación con 38%. Esto último es debido a que a pH menores de 4 unidades, el fenol se encuentra en forma molecular y es mejor adsorbido por la molécula de TiO_2 facilitando el traslado de los OH^\cdot generados a su superficie y posterior oxidación. (Chu y col., 2007). Wang (1994) reporta que el punto "cero carga de superficie" del Degusa P-25 es a un nivel de pH de 6.25, cuando la solución tiene un pH por debajo de 6.25, la superficie de las partículas de TiO_2 es cargada de manera positiva, por otro lado cuando el valor de pH es superior a 6.25 la partícula de TiO_2 es cargada negativamente. Debido a esto es de suponer que al existir una carga negativa en la superficie de la partícula de TiO_2 en un pH alcalino y al generarse los OH^\cdot , la fuerza repulsiva entre las 2 especies pudiera ser la causa de la baja adsorción del contaminante

sobre la superficie del TiO_2 , otra razón podría ser que a un pH ácido el fenol se encuentra en forma molecular y se adsorbe mejor sobre la superficie del TiO_2 , como ya se mencionó, mientras que en un medio básico se carga negativamente, esto causa que el TiO_2 también cargado de forma negativa repela la molécula de fenol. Por otro lado, en un pH ácido o menor a 4 es posible que al estar la superficie cargada positivamente y generarse los OH^- , estos queden atrapados muy cerca de la superficie y de este modo impedir la degradación del contaminante, esto podría ser también la explicación de porque a un pH de 11 la degradación es casi nula y al ir bajando, la degradación aumenta hasta llegar a un valor óptimo de 4, donde se obtuvo el máximo rendimiento, sin embargo al disminuir el pH por debajo de este punto, se inhibe de nuevo (Chu y col., 2007).

En la siguiente modificación de las condiciones de degradación de fenol se utilizó un agente oxidante externo (H_2O_2 , peróxido de hidrógeno). Se utilizaron 2 unidades de pH en la valoración inicial (con el blanco) para poder observar si existía alguna diferencia entre estos valores en la oxidación del fenol y el H_2O_2 , los resultados se muestran en la figura 7.5 y registran que no existe una variación en la oxidación en los 2 diferentes pH's por lo que se continúa trabajando a un valor de 4 unidades de pH. Posteriormente se procede a medir los blancos de las cantidades de peróxido de hidrógeno que se van a usar en los experimentos posteriores. El comportamiento de estas reacciones se registra en la figura 7.6, donde se aprecia de manera clara la tendencia a disminuir la efectividad de la reacción al incrementar la concentración de peróxido de hidrógeno.

Los experimentos añadiendo al sistema TiO_2/UV el agente oxidante externo, se muestran en la figura 7.7, en la cual se aprecia que solo la adición de 50ppm de H_2O_2 causa un efecto positivo en la oxidación del fenol, y que cantidades mayores (100 y 150ppm) inhiben el efecto del TiO_2 sobre la misma. Estos mismos resultados son obtenidos por Chu y col. (2007) que encuentran que la concentración de 0.01mmol/L (34ppm) de H_2O_2 en el sistema UV/TiO_2 es la que les reporta mejores resultados y concluye que pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno son suficientes para asistir la degradación de compuestos orgánicos usando TiO_2 como catalizador. Esto puede deberse a que en

concentraciones mayores a 50ppm se lleva a cabo una reacción con el h^+ generado en la superficie del TiO_2 formando agua y O_2 que son inútiles en la degradación y a menor concentración, se puede impedir la formación del par e-hueco.

Debido a esto es de suponer que al existir una carga negativa en la superficie de la partícula de TiO_2 en un pH alcalino y al generarse los OH^- , la fuerza repulsiva entre las 2 especies pudiera ser la causa de la baja adsorción del contaminante sobre la superficie del TiO_2 . Por otro lado, en un pH ácido o menor a 4 es posible que al estar la superficie cargada positivamente y generarse los OH^- , estos queden atrapados muy cerca de la superficie y de este modo impedir la degradación del contaminante, esto podría ser también la explicación de porque a un pH de 11 la degradación es casi nula y al ir bajando, la degradación aumenta hasta llegar a un valor óptimo de 4, donde se obtuvo el máximo rendimiento, sin embargo al disminuir el pH por debajo de este punto, la oxidación se vuelve a inhibir.

La figura 7.8 muestra la oxidación de fenol en un sistema $TiO_2-H_2O_2/UV$, se puede observar de forma clara la inhibición de la oxidación del fenol con el incremento de la concentración del peróxido de hidrógeno.

El consumo de oxígeno en la oxidación del fenol en presencia del oxidante externo se registra en la figura 7.9 donde se puede observar que la diferencia entre el consumo inicial y el final es mayor (existe menos materia orgánica que oxidar al final) usando 50ppm de H_2O_2 , mientras que con las concentraciones de 100 y 150 ppm disminuye el consumo y se mantiene casi igual lo que corresponde a lo reflejado por la figura 7.7, mostrando que se degradó más la materia orgánica en presencia de 50 ppm de H_2O_2 que en las otras 2 concentraciones, se puede apreciar también que la DQO es menor al finalizar la reacción usando H_2O_2 que solo con TiO_2 , esto se debe a la acción oxidante del peróxido de hidrógeno.

El dopaje del TiO_2 tuvo como propósito disminuir el ancho de banda prohibido del mismo, que es de 3.2 eV y así promover el e^- de forma más eficaz a la superficie de la partícula. Este se hizo mezclando a partes iguales el TiO_2 con TiN (nitruro de titanio) para lograr una mezcla 1:1. Esta mezcla se probó a un pH de 4 con 2 diferentes masas de TiO_2 -TiN, 0.4 y 0.8g/L, los resultados se observan en la gráfica 7.10 en donde también se puede

observar la curva correspondiente al experimento usando luz visible. Se encontró que el uso del TiN que aporta nitrógeno al sistema, incrementó en un 5.77% la oxidación del fenol. Esto se debe a que el ancho de banda prohibido del TiO₂ se ve disminuido por la acción del Nitrógeno sobre el TiO₂, y se genera la creación de un subnivel con los suborbitales 2p del Oxígeno y del Nitrógeno que absorbe a 396-404nm, acercándose al rango de luz visible y siendo estimulado el e⁻ en mayor grado con la luz UV. Cong (2007) menciona que esto puede ser así o también puede ser generado un nivel “medgap” que es inducido al Nitrógeno.

El incremento en la masa de la mezcla TiO₂-TiN reportó mejores resultados debido al incremento del Nitrógeno en la mezcla. El sistema también fue probado con luz visible con el objeto de observar si ya se tenía un sistema que funcionara con luz visible. Los resultados mostraron que la luz en rangos mayores a 375nm aún no permite en estas condiciones experimentales, la degradación eficaz del fenol, sin embargo se observó que es posible modificar el ancho de banda prohibido del TiO₂ dopandolo con Nitrógeno. Esto debido a que aunque sea una mezcla física, los orbitales del Nitrógeno se empalman con los orbitales del TiO₂ disminuyendo la energía necesaria para promover el electrón de la banda de conducción a la banda de valencia.

El consumo de oxígeno de estas reacciones se muestra en la figura 7.11, lo cual concuerda con la desaparición del fenol en la solución. El oxígeno se consume en menores cantidades al término del experimento con 0.8g/L, es decir, hay una mayor degradación del fenol en el uso de una mayor cantidad de mezcla TiO₂-TiN.

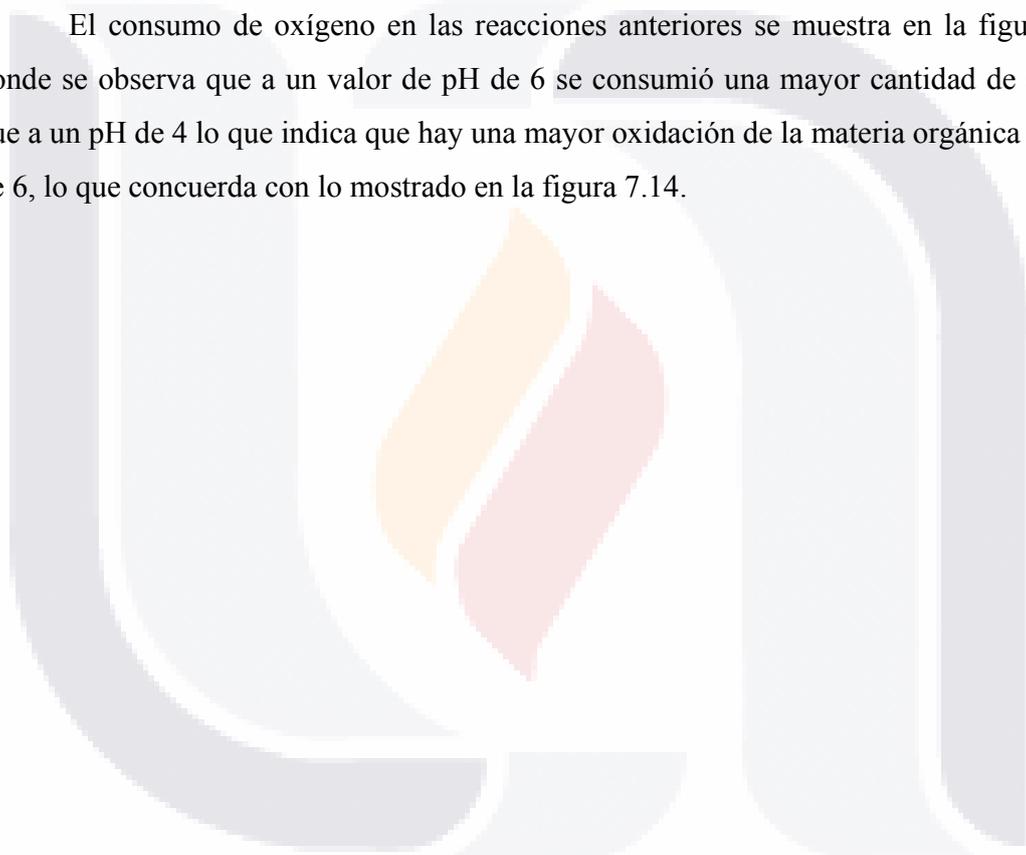
Al añadir al sistema TiO₂-TiN el oxidante externo (H₂O₂), se observó que de nuevo hay una inhibición del efecto del TiO₂ sobre la oxidación del fenol, esto se puede presentar debido a lo anteriormente descrito, el exceso de H₂O₂ puede reaccionar con el h⁺ generado y formar H₂O y O₂ que no ayudan en la fotooxidación. Esto se puede comprobar en la gráfica 7.12, donde se puede observar que el efecto del peróxido de hidrógeno disminuye la acción del TiO₂ por debajo de lo observado en anteriores experimentos, sobre todo con el uso de mayores cantidades de mezcla TiO₂-TiN, esto podría deberse a que el peróxido

inhibe de forma importante la función del Nitrógeno sobre el ancho de banda prohibido del TiO_2 . En lo que se refiere al consumo de oxígeno que se registra en la gráfica 7.13, se observa una mejor oxidación con 0.8g/L de mezcla TiO_2 - TiN , esto es debido a la oxidación extra sobre el sistema que aporta el H_2O_2 .

La síntesis de anatasa a partir del isopropóxido de titanio se llevó a cabo con la técnica de Zhao y col. (2008), esta técnica se aplicó con el propósito de obtener el cristal puro de anatasa y cubrirlo con una capa de $\text{PO}_4^{=}$ que de acuerdo a Zhao favorece la transmisión del e^- a la superficie de la partícula. El cristal obtenido se probó en 2 diferentes unidades de pH, 4 y 6. Los resultados obtenidos se registran en la figura 7.14 donde se observa que la degradación se logró en un 11% con un pH de 4 y de 17% con un pH de 6. Zhao y col (2008) reportan degradaciones de hasta un 90% de sustancias como 4-clorofenol, donde el Cl^- es exitosamente removido, en este trabajo se consiguió una degradación del 17% del anillo fenólico. Esto puede deberse a que autores como Matthews y col, (1990) advierten que la fotoactividad decrece al modificar la superficie del TiO_2 con iones $\text{PO}_4^{=}$ al usar algunos sustratos como catecol y rojo de alizarina. La explicación que se puede dar a este fenómeno es que en la degradación existen diferentes rutas de degradación en este tipo de experimentos que tienen que ver con los reactivos empleados, el tipo de fosfatos usados, la intensidad de la luz UV, etc. Autores como Zhao, (2008) mencionan que los efectos de los iones fosfato sobre la fotocatalisis son dependientes del tipo de sustrato y de los subproductos formados en la degradación. Tomando en cuenta esto, se puede suponer que uno de los principales subproductos formados usando los cristales de anatasa con cubierta de $\text{PO}_4^{=}$ es el catecol el cual inhibe la subsecuente absorción sobre la partícula de TiO_2 y disminuye considerablemente la degradación. Zhao también menciona que el efecto sobre la fotocatalisis modificando la partícula de TiO_2 con fosfatos es definitivamente atribuido a la banda superficial del ion fosfato, esta banda puede modificar la velocidad de reacción y las rutas fotocatalíticas. Zhao supone que la modificación con fosfato acelera el ataque del radical hidroxil pero estorba la ruta de degradación directa con el e^- -hueco. Esto podría explicar la variación en el rendimiento cuántico al modificar el pH, al existir una “carga superficial cero” sobre la superficie del óxido de titanio a un pH de

6.5, la transferencia del electrón hacia el agua superficial sería más rápida que cuando el pH es de 4 y la superficie tiende a estar cargada positivamente. Anteriormente se ha discutido que el TiO_2 tiende a estar cargado de forma positiva en pH's ácidos, esto podría explicar la baja degradación siendo que la carga positiva existente podría atrapar los OH^\cdot generados. El bajo rendimiento de la degradación podría deberse a que se forman subproductos como catecol que no son degradados debido a su baja adsorción sobre el TiO_2 .

El consumo de oxígeno en las reacciones anteriores se muestra en la figura 7.15, donde se observa que a un valor de pH de 6 se consumió una mayor cantidad de oxígeno que a un pH de 4 lo que indica que hay una mayor oxidación de la materia orgánica a un pH de 6, lo que concuerda con lo mostrado en la figura 7.14.



9. CONCLUSIONES

De acuerdo a algunas observaciones hechas en base al D.Q.O, puede suponerse que uno de los principales subproductos de la reacción es el catecol, que interviene fuertemente en la adsorción del sustrato sobre la superficie de la partícula del TiO_2 retardando considerablemente la velocidad de degradación.

La modificación de algunos parámetros se hizo con la finalidad de conseguir una mayor oxidación del fenol usando TiO_2 como catalizador. En este parámetro, el valor de 0.4g/L de óxido de titanio fue considerado el de mejores resultados, obteniendo una degradación de 38% logrando con esto el primer objetivo del trabajo, la degradación de fenol a través de fotocátalisis con TiO_2 . La variación en el pH resultó ser determinante, se observó que a valores elevados la oxidación del fenol disminuyó considerablemente, mientras que en valores bajos (por debajo de 4 unidades) si bien la oxidación disminuye, no es tan notable como en el primer caso. La oxidación alcanza un máximo en 4 unidades de pH.

Se podría pensar que a dosis más altas de TiO_2 cabría esperar una mayor degradación del contaminante, sin embargo esto no es así debido a que un exceso de catalizador bloquea la exposición lumínica de las partículas de TiO_2 impidiendo el aprovechamiento máximo de la superficie del catalizador. De este modo, si la carga de contaminante es grande, el TiO_2 no puede ser usado en grandes cantidades, es por eso que en este trabajo se busca modificar el grado de oxidación usando un agente oxidante externo. En general, el H_2O_2 bajo luz UV se degrada en OH^\bullet y OH^- lo cual favorece la oxidación, además de que el peróxido de hidrógeno es un aceptor de electrones más potente que el $^{\bullet}\text{O}_2^-$ y reacciona con los electrones que son emitidos por la banda de valencia del fotocatalizador. Lo cierto es que, si alguna de estas especies reactivas (H_2O_2 ó $^{\bullet}\text{O}_2^-$) no están presentes cerca de la superficie del TiO_2 , el par electrón-hueco se recombinará y la energía absorbida será dispersada como calor.

En lo que respecta a la adición del oxidante externo, el H_2O_2 por sí mismo degrada al fenol sin la necesidad de usar el TiO_2 . Se justifica el uso del catalizador debido a que el

H₂O₂ es un producto mucho más caro que el TiO₂. La concentración que mostró una mejor oxidación del fenol en combinación con el TiO₂, fue de 50ppm, las otras 2 concentraciones inhiben el efecto del TiO₂ como catalizador.

El dopaje del TiO₂ con TiN resultó ser la mejor forma de mejorar la partícula para una mejor fotodegradación del fenol ya que en las condiciones establecidas del sistema incrementó el rendimiento en un 5.77%, aunque este valor no es muy significativo. El dopaje con Nitrógeno sin usar agentes oxidantes externos fue el más eficaz en la degradación del fenol, mientras que la síntesis del TiO₂ a partir del isopropóxido de titanio disminuye la eficacia del sistema debido probablemente a que la capa de fosfatos pudiera estar manteniendo cerca de la superficie de la partícula los OH[•] generados en el proceso de fotodegradación y de este modo no existir la suficiente adsorción del sustrato sobre la superficie del TiO₂, o tal vez porque los iones PO₄[≡] no permiten a los OH[•] interactuar con el sustrato y de este modo impedir la degradación.

Tomando en cuenta lo anterior, en nuestro trabajo se logró la degradación del fenol en solución acuosa, sin embargo, el objetivo de alcanzar un 60% de oxidación establecido en un principio no se logró, ya que variando las condiciones experimentales, se pudo alcanzar solo un 52% de oxidación. En cuanto al uso del peróxido de hidrógeno, la máxima oxidación alcanzada es de 85% usando 150 ppm de H₂O₂, aunque se confirma que esta concentración junto con la de 100ppm inhibe el efecto del TiO₂ como catalizador.

Se logró la modificación de las propiedades fisicoquímicas de la muestra comercial de TiO₂, y se obtienen los mejores resultados al dopar la partícula con nitrógeno donde se observó que a mayor concentración de nitrógeno junto al TiO₂, la oxidación del fenol es mayor, mientras que en lo que respecta al mayor aprovechamiento del espectro solar, los resultados obtenidos no son satisfactorios, ya que se alcanza solo un 10% de degradación de fenol usando luz visible.

De acuerdo a lo anterior, las condiciones óptimas del sistema en este trabajo fueron pH 4, masa del catalizador de 0.4g/L, 150ppm de H₂O₂, 5½ horas de radiación sobre 300ml de solución de 40ppm de fenol, radiación monocromática de UV a 254nm (rango bajo) y manteniendo el sistema en agitación constante cubierto de papel aluminio con la lámpara UV en posición lateral donde se obtuvo una mineralización de 85%.

En tanto que las condiciones en que se obtuvo una menor eficacia es con la utilización de la mezcla $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 1:1 usando 0.4g/L, pH 4, radiación proveniente de luz visible (foco de 75W), 300ml de solución de 40ppm de fenol, donde se obtuvo una degradación del anillo fenólico de 10%.



10. ANEXO.

10.1 MODIFICACIÓN DE LA MASA DEL CATALIZADOR

Cuadro A10.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.1g/L de TiO₂, Luz UV, pH 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	37.8	38.05	37.92
30	33.56	34.8	34.18
60	31.12	31.9	31.51
90	28.4	29.7	29.05
120	27.68	28.2	27.94
150	26.45	26.09	26.27
180	24.75	24.6	24.67
% de degradación alcanzada	34.52%	35.34%	34.92%

Degradación alcanzada: **34.93%**

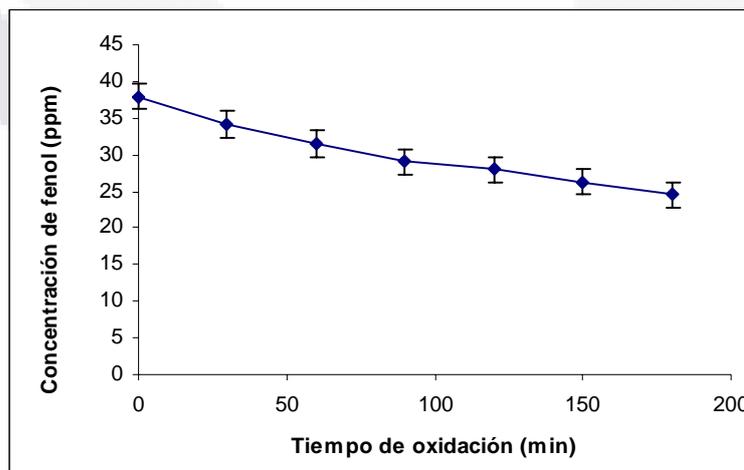


Figura A10. 1. 1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.1g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.2g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	40.02	37.8	38.5	38.77
30	31.96	34.1	36.3	34.12
60	31.02	32.6	34.1	32.57
90	30.49	30.4	30.4	30.43
120	29.76	28.9	30.4	29.68
150	28.29	25.3	29.7	27.76
180	26.83	25.3	27.5	26.54
% de degradación alcanzada	32.95%	33.06%	28.57%	31.54%

Degradación alcanzada: **31.52%**

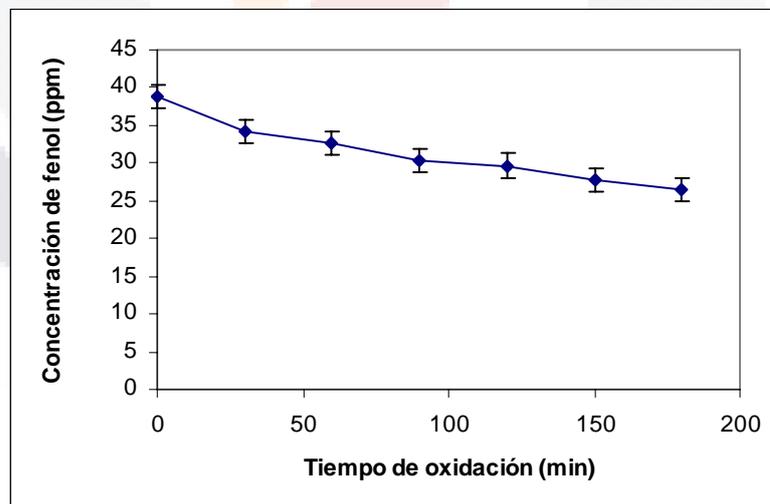


Figura A10.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.2g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL(2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	37.8	36.3	39.2	37.76
30	31.9	31.23	34.1	32.74
60	31.2	30.4	32.6	31.4
90	29.7	27.5	30.4	29.2
120	27.5	26.09	28.2	27.26
150	25.3	23.9	26.0	25.06
180	23.9	22.4	23.9	23.4
% de degradación alcanzada	36.77%	38.29%	39.03%	38.02%

Degradación alcanzada: **38.03%**

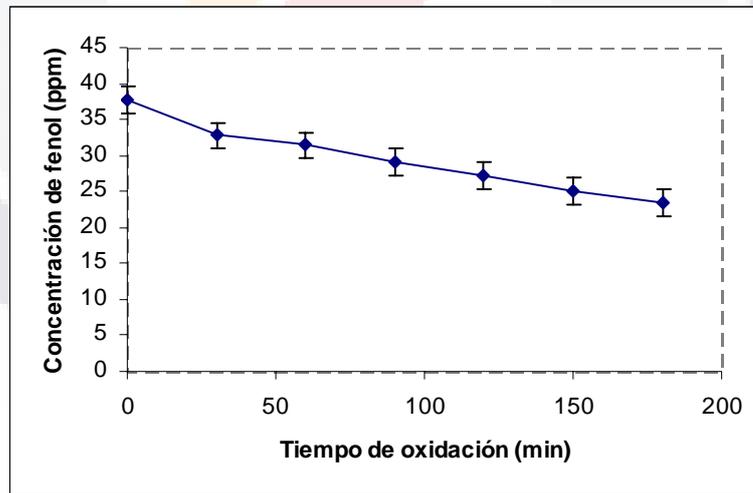


Figura A10.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5 L/min

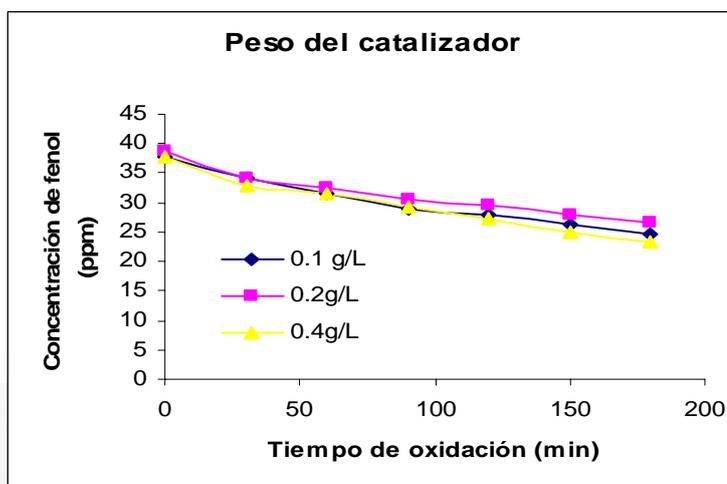


Figura A10.1.4 Curvas comparativas de oxidación de fenol y diferentes pesos de TiO₂, Luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

10.2 POSICIÓN DE LA LÁMPARA

Cuadro A10.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 6, e inyección de aire de 1.5l/min y usando la lámpara en posición superior al vaso.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE ENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	36.36	37.8	37.08
30	31.23	31.9	31.56
60	30.49	31.2	30.84
90	27.56	29.7	28.63
120	26.09	27.5	26.79
150	23.9	25.3	24.6
180	22.43	23.9	23.16
% de degradación alcanzada	38.31%	36.77%	37.54%

Degradación alcanzada: **37.54%**.

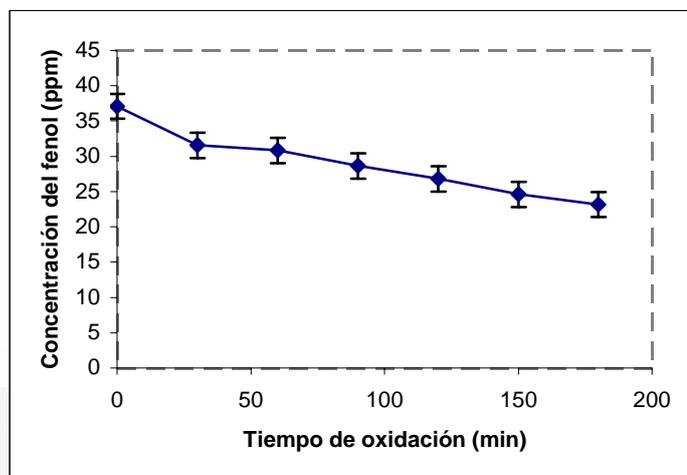


Figura A10.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando la lámpara en la parte superior del reactor, 0.4g/l de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando la lámpara en la parte lateral del reactor, 0.4g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	39.2	37.8	38.5
30	34.1	30.4	32.25
60	32.6	30.4	31.5
90	29.7	28.2	28.95
120	28.2	27.5	27.85
150	26.0	24.6	25.3
180	22.9	22.4	22.65
% de degradación alcanzada	41.58%	40.7%	41.16%

Degradación alcanzada: **41.16%**

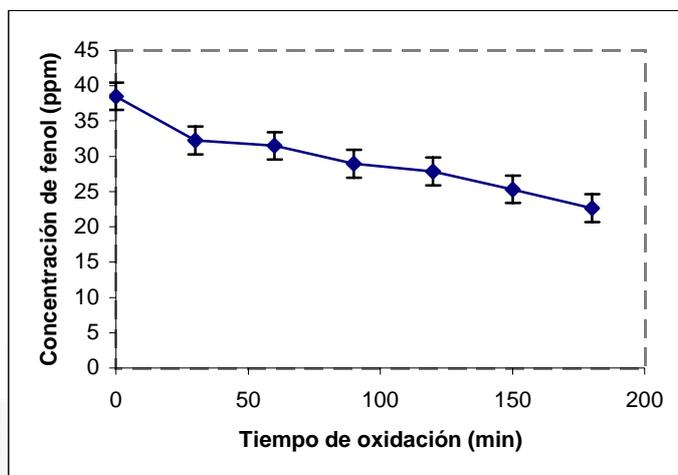


Figura A10.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando la lámpara en la parte lateral del reactor, 0.4g/L de TiO₂, luz UV, pH de 6 e inyección de aire de 1.5L/min.

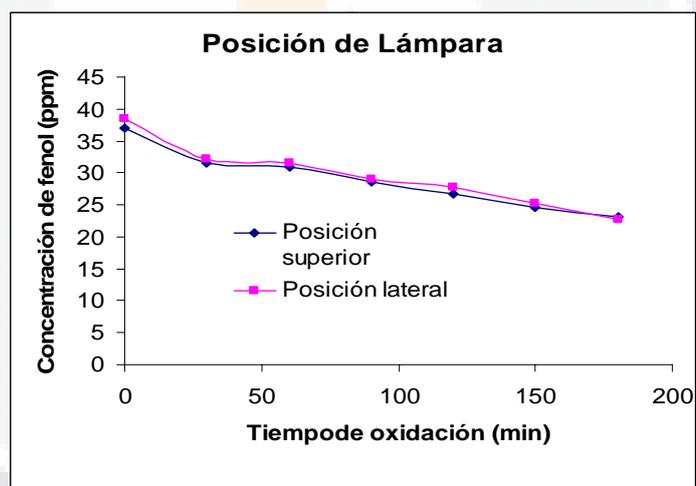


Figura A10.2.3 Curvas comparativas de la oxidación de fenol y diferentes posiciones de la lámpara, 0.4g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5l/min.

10.3 INFLUENCIA DEL pH.

Cuadro A10.3.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 11, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	37.82	40	38.91
30	37.82	40	38.91
60	37.09	39.2	38.14
90	37.09	39.2	38.14
120	37.09	40	38.54
150	36.36	39.2	37.78
180	36.36	37	36.68
% de degradación	3.86%	7.5%	5.70%

Degradación alcanzada: **5.68%**

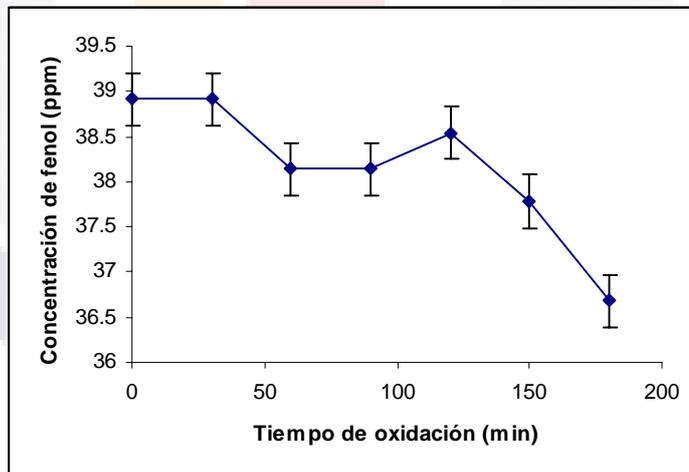


Figura A10.3.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 11, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

Cuadro A10.3.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 9, Luz UV e inyección de aire de 1.5g/L.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	37.34	36.36	36.85
30	32.43	31.23	31.83
60	30.12	30.49	30.30
90	28.85	29.76	29.30
120	28.28	29.03	28.65
150	27.23	28.29	27.76
180	27.03	26.83	26.93
% DE DEGRADACIÓN	27.63%	26.21%	26.91%

Degradación alcanzada **26.92%**

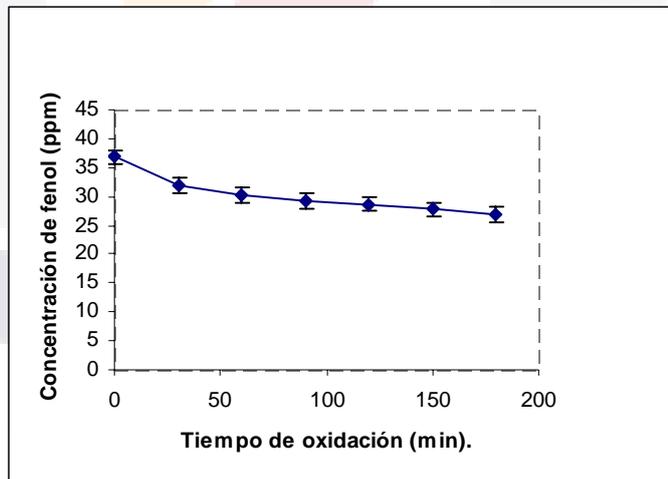


Figura A10.3.2. Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 9, Luz UV e inyección de aire de 1.5g/L.

Cuadro A10.3.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL(2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	37.8	36.3	39.2	37.76
30	31.9	31.23	34.1	32.74
60	31.2	30.4	32.6	31.4
90	29.7	27.5	30.4	29.2
120	27.5	26.09	28.2	27.26
150	25.3	23.9	26.0	25.06
180	23.9	22.4	23.9	23.4
% de degradación alcanzada	36.77%	38.29%	39.03%	38.02%

Degradación alcanzada: **38.03%**

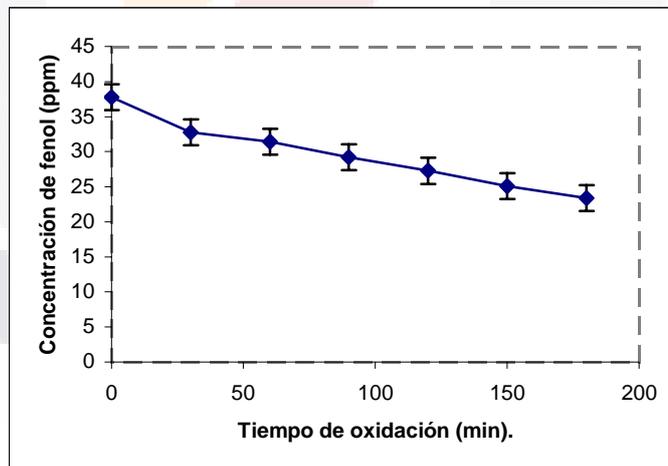


Figura A10.3.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 6, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.3.4 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL(3)	PROMEDIO
0	37.09	38.29	36.36	37.24
30	29.76	29.09	28.29	29.04
60	26.83	27.32	25.36	26.50
90	24.63	23.67	23.16	23.82
120	22.43	22.23	21.7	22.12
150	20.23	19.45	18.76	19.48
180	18.03	18.46	17.3	17.93
% de degradación	51.3%	51.78%	52.42%	51.8%

Degradación promedio alcanzada = **51.8%**

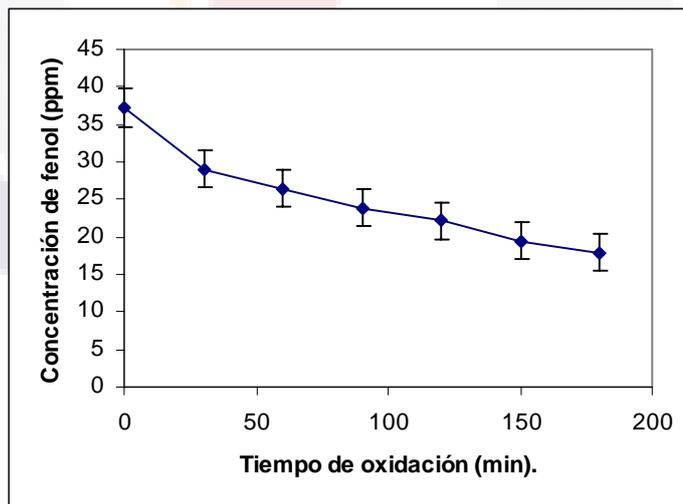


Figura A10.3.4 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 4, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min

Cuadro A10.3.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 3.luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	35.63	36.56	39.29	37.16
30	30.49	30.78	32.69	31.32
60	29.76	28.45	31.23	29.81
90	27.56	27.09	30.49	28.38
120	26.09	26.63	27.56	26.76
150	24.63	23.49	25.36	24.49
180	21.70	22.76	24.63	23.03
% de degradación	39.09%	37.74%	37.31%	38.02%

Degradación promedio alcanzada = **38.04%**

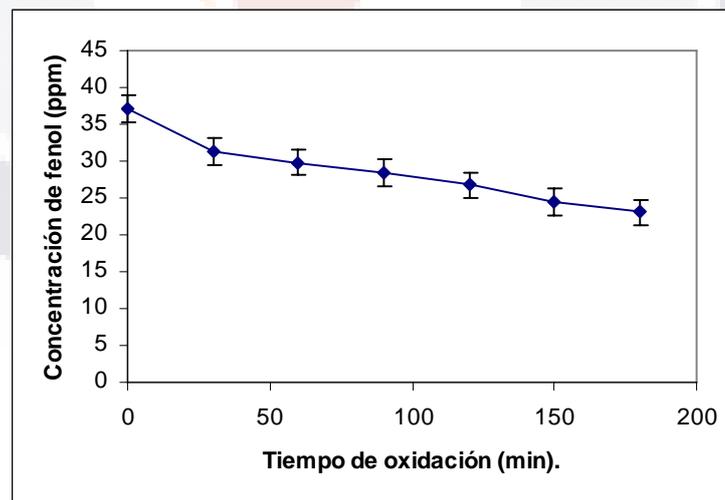


Figura A10.3.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, pH de 3.luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

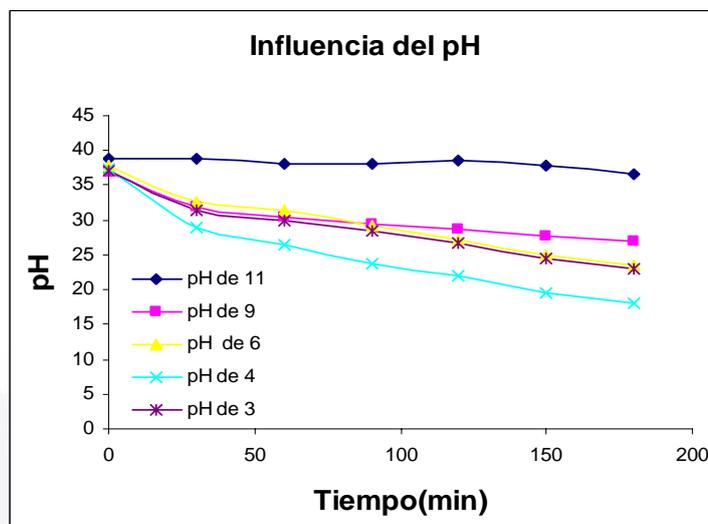


Figura A10.3.6 Curvas comparativas de oxidación de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ y diferentes valores de pH, luz UV, e inyección de aire de 1.5L/min.

10.4 INFLUENCIA DE UN AGENTE OXIDANTE EXTERNO.

Cuadro A10.4.1. Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min. (Blanco)

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)
0	37.82
30	37.09
60	35.63
90	33.43
120	31.96
150	29.03
180	27.56
% DE DEGRADACIÓN	27%

Degradación promedio alcanzada **27%**

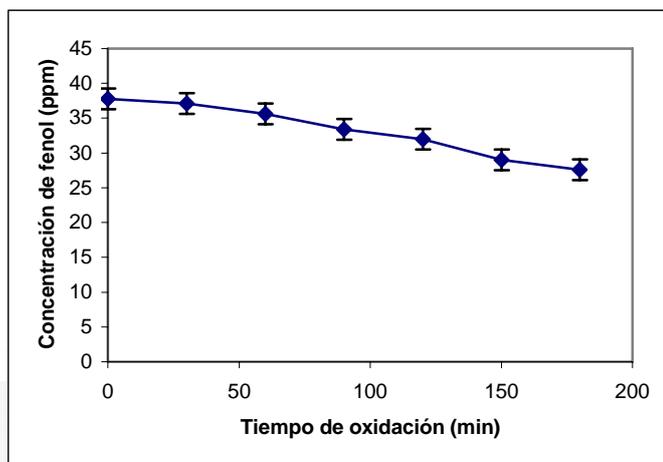


Figura A10.4.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)

Cuadro A10.4.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL(1)
0	37.09
30	35.63
60	34.89
90	32.69
120	31.23
150	29.03
180	26.83
% de Degradación	27.66%

Degradación promedio alcanzada **27.66%**

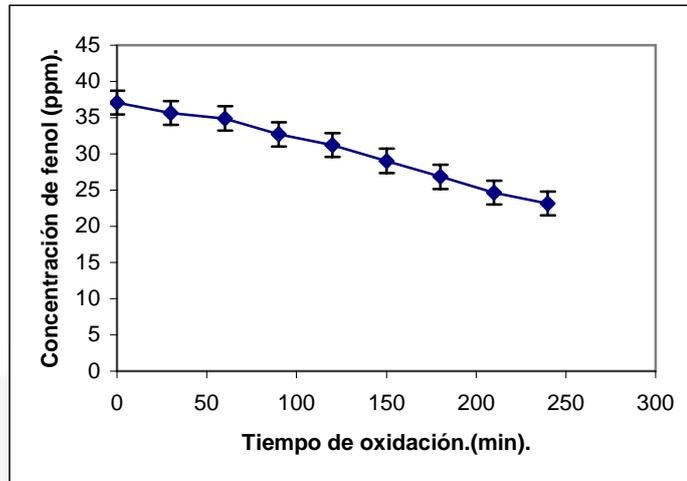


Figura A10.4.2. Oxidación de 40ppm de fenol usando 50ppm de H_2O_2 , pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)

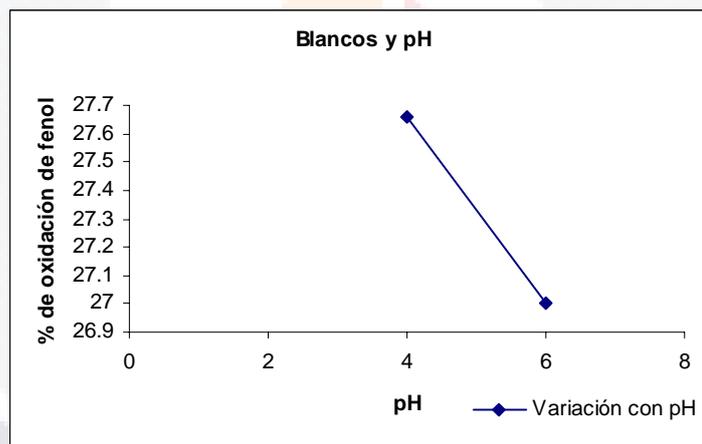


Figura A10.4.3. Comparación del porcentaje de fenol degradado en diferentes valores de pH usando 50ppm de H_2O_2 , Luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

ADICIÓN DE TiO₂ A LA MEZCLA FENOL/H₂O₂

Tabla A10.4.3 Oxidación de 40 ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 50ppm de H₂O₂, luz UV, pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL(2)	ppm DE FENOL(3)	PROMEDIO
0	39.29	40.02	38.56	39.29
30	27.56	28.29	28.29	28.04
60	26.09	23.16	23.90	24.38
90	24.63	22.43	19.50	22.18
120	22.43	20.23	17.3	19.98
150	19.50	17.30	13.63	16.81
180	18.76	16.56	10.70	15.34
210	15.10	15.83	9.23	14.38
240	13.63	14.36	9.23	12.40
270	TR= 4h	TR=3h	TR=4h	
% de degradación	65.30%	64.11 %	76.06 %	68.43%

Degradación promedio alcanzada **68.49%**

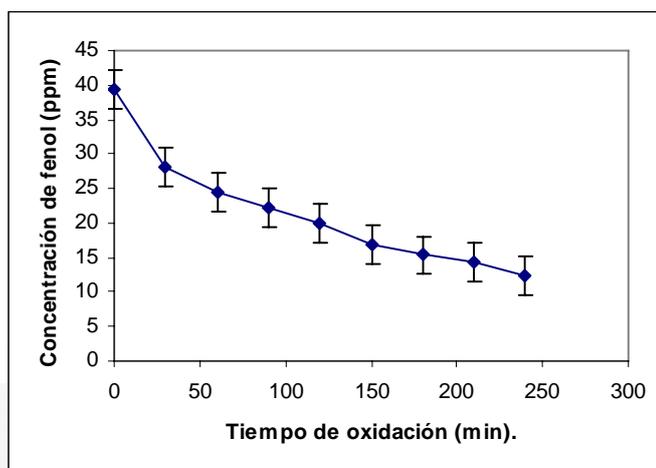


Figura A10.4.4 Oxidación de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 50ppm de H₂O₂, luz UV, pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.4.4 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min. (Blanco).

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)
0	39.09
30	31.96
60	30.49
90	27.56
120	25.36
150	21.7
180	18.76
210	16.56
240	13.63
270	11.43
	TR=4.5
% de Degradación alcanzada	69.18%

Degradación alcanzada **69.18%**

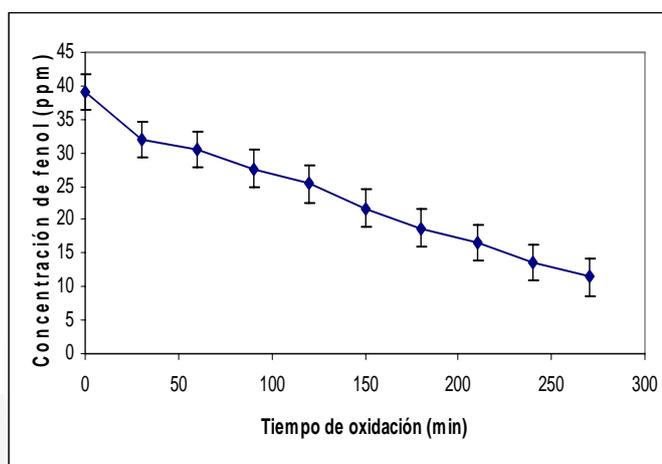


Figura A10.4.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min. (Blanco).

Cuadro A10.4.5 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	35.63	37.82	37.09	36.84
30	32.69	25.36	25.36	27.80
60	27.56	22.43	20.96	23.65
90	22.43	19.50	20.03	23.03
120	18.03	16.56	15.1	16.56
180	14.36	14.36	12.90	13.87
210	11.43	12.90	12.90	12.41
240	8.5	11.43	12.17	10.7
270	6.30	9.97	7.77	8.01
300	5.55	9.23	6.3	7.02
330	5.55	9.23	6.3	7.02
		TR 5h	TR 5h	
% de degradación alcanzada	84.36 %	75.57%	83.01%	80.9%

TR=Tiempo de radiación

Degradación promedio alcanzada **81%**

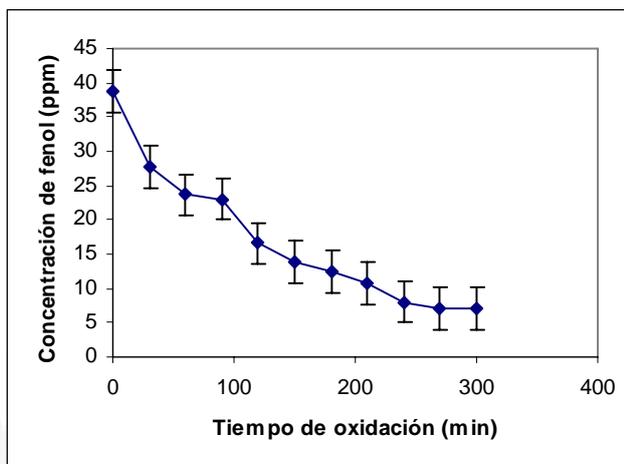


Figura A10.4.6 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.4.6. Oxidación de 40ppm de fenol usando 150ppm de H₂O₂, pH 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco)

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL
0	33.43
30	31.23
60	27.56
90	23.90
120	21.70
150	18.76
180	16.56
210	14.36
240	14.36
DEGRADACIÓN ALCANZADA	57.04%

Degradación alcanzada **57.04%**

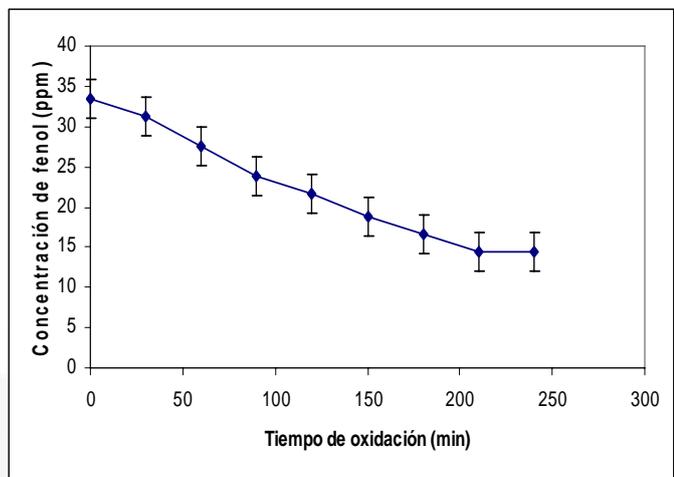


Figura A10.4.7 Oxidación de 40ppm de fenol usando 150ppm de H₂O₂, pH 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min (Blanco).

Cuadro A10.4.7 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 150ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL(1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	37.09	35.63	37.82	36.84
30	23.16	24.63	23.16	23.65
60	20.96	20.23	17.30	19.49
90	15.10	18.03	13.63	15.58
120	15.10	15.83	11.43	14.12
150	13.63	12.90	9.97	13.16
180	10.70	12.17	7.77	10.21
210	9.97	9.23	7.03	8.74
240	9.23	8.50	6.30	8.01
270	7.77	7.77	4.83	6.79
300	6.30	6.30	4.1	5.56
330	6.30	6.30	4.1	5.56
DEGRADACIÓN ALCANZADA	83.01%	82.18%	89.15	84.8%

Degradación promedio alcanzada **84.8%**

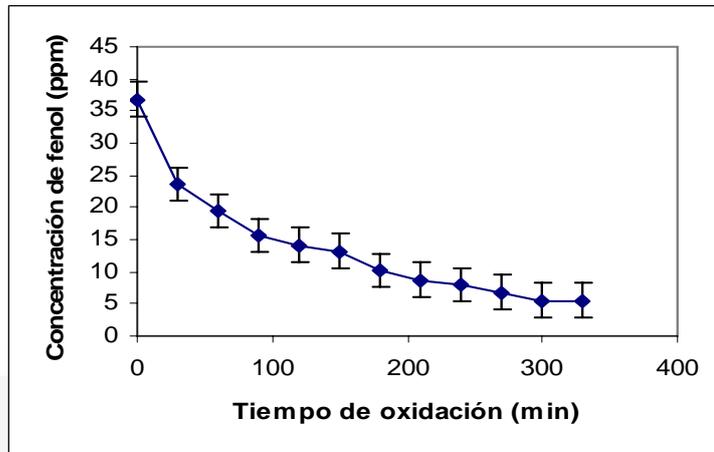


Figura A10.4.8 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, 150ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

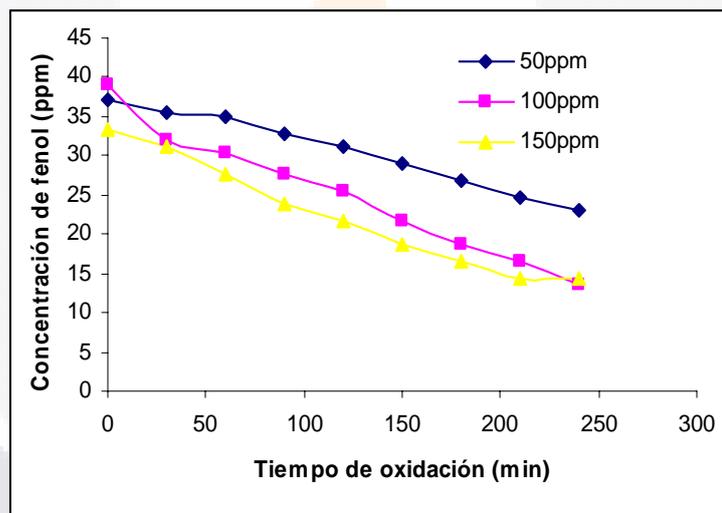


Figura A10.4.9 Curvas comparativas de la oxidación de fenol usando diferentes concentraciones de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

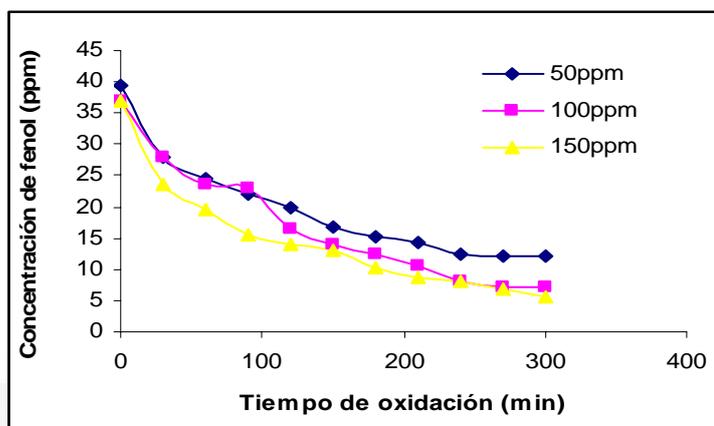


Figura A10.4.10 Curvas comparativas de la Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂, diferentes concentraciones de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

10.5 EFECTO DEL DOPAJE EN EL TiO₂

Cuadro A10.5.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando una mezcla de 0.4g/L de TiO₂-TiN 1.1, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	38.56	40.76	41.64	40.32
30	33.43	34.89	36.87	35.06
60	30.49	33.43	35.41	33.11
90	29.76	31.96	33.57	31.76
120	25.36	29.03	31.37	28.58
150	23.90	27.56	29.52	26.99
180	21.70	26.09	26.24	24.67
210	20.23	24.63	24.04	22.96
240	18.03	23.16	21.84	21.01
270	16.56	20.96	20.96	19.49
300	15.1	20.73	19.50	18.44
330	15.1	20.23	19.50	18.27
DEGRADACIÓN ALCANZADA	60.84%	50.36%	53.17%	54.7%

Degradación promedio alcanzada **54.79%**

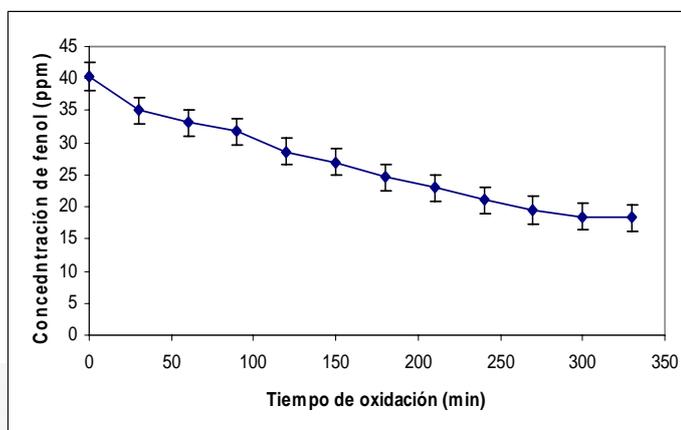


Figura A10.5.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando una mezcla de 0.4g/L de TiO₂-TiN 1.1, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.5.2. Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8g/L de TiO₂-TiN 1.1, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL(1)	ppm DE FENOL(2)	ppm DE FENOL(3)	PROMEDIO
0	39.29	37.09	38.56	38.31
30	32.69	33.43	34.16	33.42
60	31.23	31.23	30.49	30.98
90	28.29	30.49	28.1	28.96
120	26.83	27.56	25.36	26.58
150	23.9	25.36	23.16	24.14
180	21.7	23.16	21.70	22.18
210	19.50	20.23	19.5	19.74
240	18.03	18.76	17.30	18.03
270	15.83	17.30	15.1	16.07
300	15.10	15.83	14.36	15.09
330	15.10	15.1	14.36	14.85
DEGRADACIÓN	62.15%	59.28%	62.75%	61.22%

Degradación promedio alcanzada **61.39%**

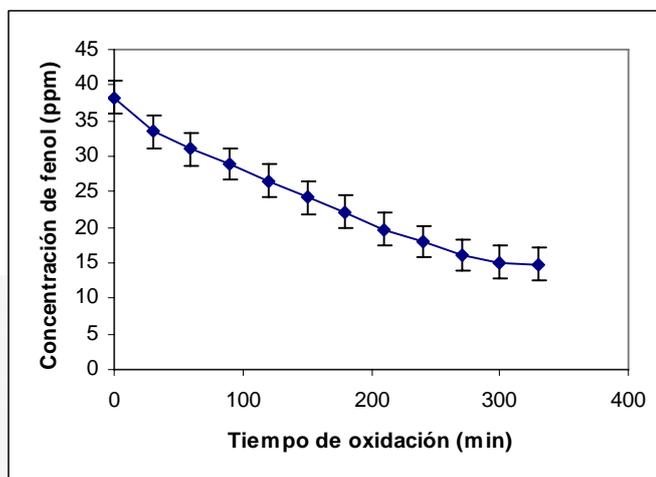


Figura A10.5.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8g/L de TiO₂-TiN 1.1, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.5.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂-TiN 1.1, pH de 4, inyección de aire de 1.5L/min. Y usando luz visible como fuente de energía (foco comercial de 75w)

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	37.09	37.82	37.45
30	36.36	37.09	36.72
60	37.09	37.09	37.09
90	36.36	36.36	36.36
120	34.89	36.36	35.62
150	35.63	35.63	35.63
180	34.89	35.63	35.26
210	34.63	35.63	35.13
250	34.63	35.63	35.13
280	34.89	34.89	34.89
300	33.43	34.16	33.79
330	33.49	34.16	33.82
DEGRADACIÓN ALCANZADA	9.76%	9.67%	9.67%

Degradación promedio alcanzada **9.70%**

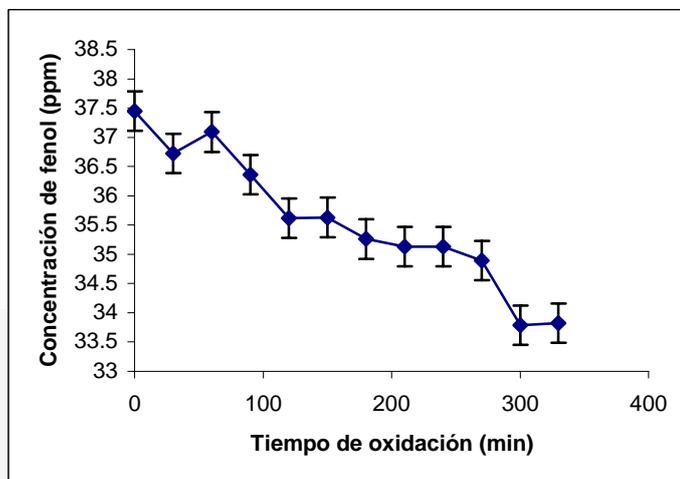


Figura A10.5.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 1.1, pH de 4, inyección de aire de 1.5L/min. Y usando luz visible como fuente de energía (foco comercial de 75w)

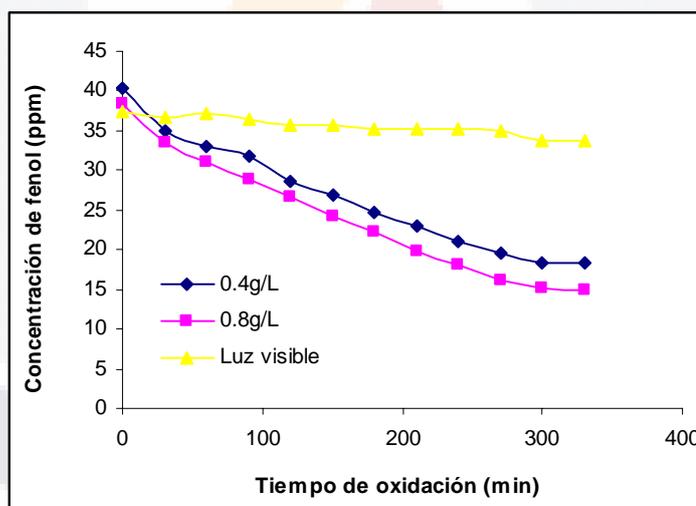


Figura A10.5.4 Efecto del dopaje en la oxidación de 40ppm de fenol usando diferentes cantidades de $\text{TiO}_2\text{-TiN}$, diferentes fuentes de radiación (UV y luz visible), pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min.

10.5.1 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN AGENTE OXIDANTE EXTERO AL SISTEMA TiO₂-TiN

Cuadro A10.5.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂-TiN 1:1, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL(3)	PROMEDIO
0	39.29	40.02	38.56	39.29
30	23.90	23.9	22.43	23.41
60	20.96	22.43	20.96	21.45
90	17.30	20.23	18.76	18.76
120	15.83	18.03	15.83	16.56
150	14.36	15.10	13.63	14.36
180	11.43	13.63	11.43	12.16
210	10.70	12.17	10.7	11.19
240	9.23	11.43	9.23	9.96
270	8.5	10.70	8.5	9.23
300	7.03	9.23	7.1	7.78
330	7.03	8.1	7.1	7.41
DEGRADACIÓN ALCANZADA	82.10%	79.76%	81.58%	81.14

Degradación promedio alcanzada **81.14%**

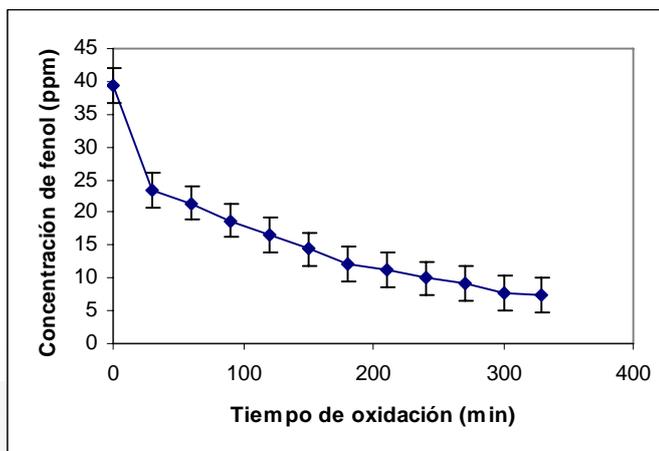


Figura A10.5.1.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂-TiN 1:1, 100ppm de H₂O₂, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.5.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8g/L de TiO₂-TiN, 100ppm de H₂O₂, pH 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	ppm DE FENOL (3)	PROMEDIO
0	41.49	38.56	39.29	39.78
30	28.29	29.76	29.76	29.27
60	27.56	29.03	28.29	28.29
90	26.83	27.56	26.83	27.07
120	24.63	25.36	24.63	24.87
150	23.90	23.9	22.43	23.41
180	22.43	22.43	21.70	22.18
210	21.70	20.96	20.23	20.96
240	20.23	19.5	19.50	19.74
270	18.76	18.76	18.03	18.51
300	17.30	18.03	17.30	17.54
330	17.30	18.03	17.30	17.54
DEGRADACIÓN ALCANZADA	58.30%	53.24%	55.96%	55.89%

Degradación promedio alcanzada **55.83%**

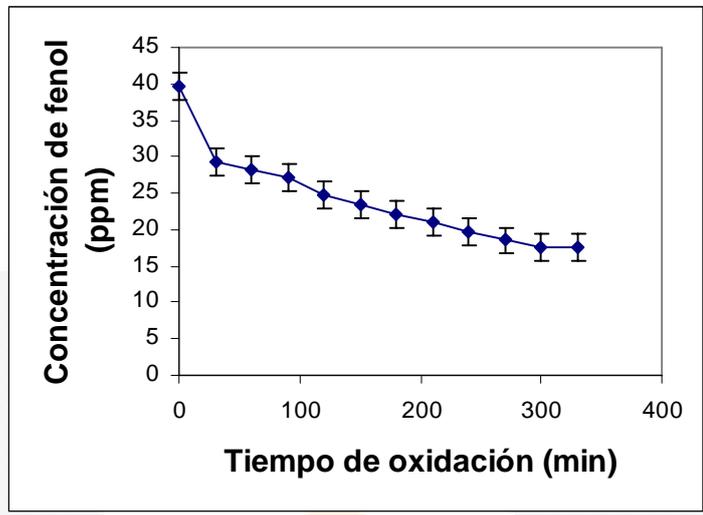


Figura A10.5.1.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.8g/L de $\text{TiO}_2\text{-TiN}$, 100ppm de H_2O_2 , pH 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

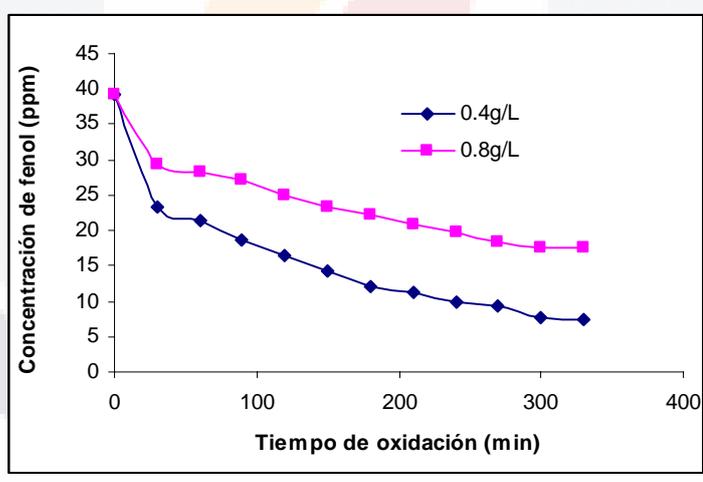


Figura A10.5.1.3 Oxidación de 40ppm de fenol usando diferentes masas de $\text{TiO}_2\text{-TiN}$, 100ppm de H_2O_2 , pH de 4, Luz UV e inyección de aire de 1.5L/min

10.5.2 SÍNTESIS DE ANATASA A TRAVÉS DEL ISOPROPÓXIDO DE TITANIO, CRISTAL CUBIERTO CON IONES DE $PO_4^{=}$.

Cuadro A10.5.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO_2 con cubierta de iones $PO_4^{=}$, pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL(1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	39.29	40.76	40.02
30	37.82	38.56	38.19
60	37.09	38.56	37.82
90	37.09	38.56	37.82
120	37.09	38.56	37.82
150	36.36	38.56	37.46
180	36.36	37.09	36.72
210	36.36	37.09	36.72
240	35.63	37.09	36.36
270	34.89	36.36	35.62
300	34.89	36.36	35.62
DEGRADACIÓN ALCANZADA	11.19%	10.79%	10.98

Degradación promedio alcanzada **10.99%**

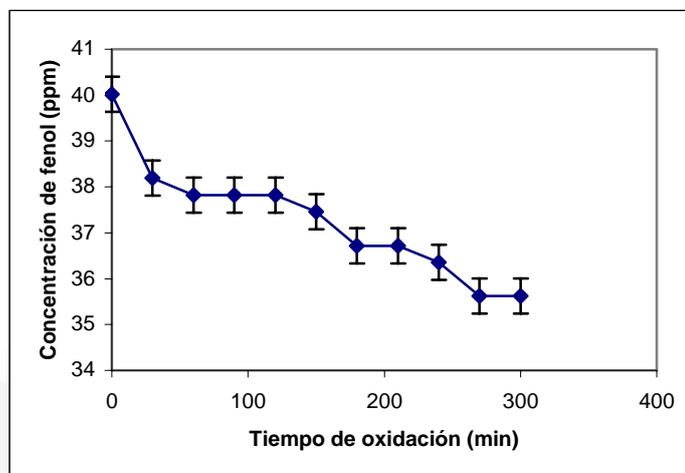


Figura A10.5.2.1 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ con cubierta de iones PO₄[≡], pH de 4, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

Cuadro A10.5.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO₂ con cubierta de iones PO₄[≡], pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

TIEMPO (Minutos)	ppm DE FENOL (1)	ppm DE FENOL (2)	PROMEDIO
0	39.29	40.02	39.65
30	37.09	37.82	37.45
60	36.36	37.09	36.72
90	36.36	36.36	36.36
120	35.63	35.63	35.63
150	34.89	34.89	34.89
180	34.16	34.89	34.52
210	33.43	34.16	33.79
240	33.43	33.43	33.43
270	32.69	33.43	33.06
300	32.69	32.69	32.69
330	32.69	32.69	32.69
DEGRADACIÓN ALCANZADA	16.79%	18.31%	17.55%

Degradación promedio alcanzada **17.55%**

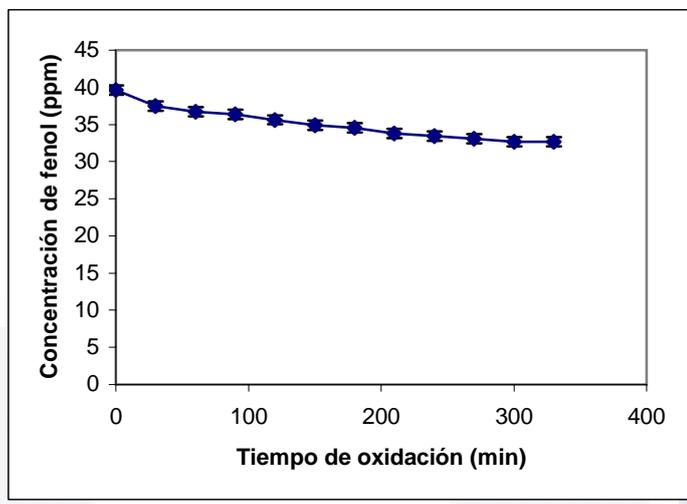


Figura A10.5.2.2 Oxidación de 40ppm de fenol usando 0.4g/L de TiO_2 con cubierta de iones PO_4^{3-} , pH de 6, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

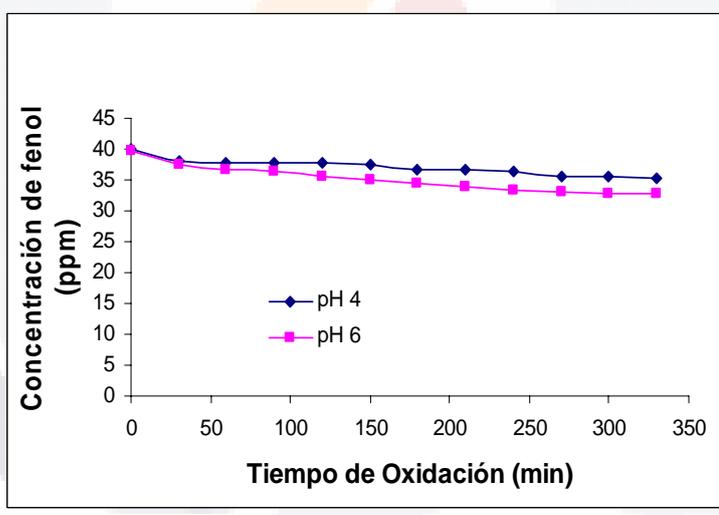


Figura A10.5.2.3 Curvas comparativas de la oxidación de fenol usando 40ppm de TiO_2 con cubierta de iones PO_4^{3-} y diferentes valores de pH, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

VALORES DE DQO

Cuadro A10.6 Valores de DQO en la degradación de 40ppm de fenol usando diferentes pesos de TiO₂, Luz UV (254nm), pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min.

ppm de fenol	Peso del catalizador g/L	DQO Inicial mg/L	DQO Final mg/L	Consumo
40	0.1	118.4	110.6	7.6
40	0.2	118.9	109.2	11.2
40	0.4	118.2	105.5	12.7

Cuadro A10.7 Valores de DQO en la degradación de 40ppm de fenol con diferentes concentraciones de H₂O₂, 0.4g/L de TiO₂, Luz UV, pH de 4 e inyección de aire de 1.5L/min.

ppm de fenol	ppm de H ₂ O ₂	DQO inicial Antes de H ₂ O ₂ mg/L	DQO inicial Después de H ₂ O ₂ mg/L	Se incrementa Por el H ₂ O ₂ :	DQO final mg/L	Consumo
40	50	122.5	421.2	298.7	378.3	42.9
40	100	123.6	621	497.4	534.4	37
40	150	123.5	805	681.5	721	39.5

Cuadro A10.8 Valores de DQO en la degradación de 40ppm de fenol usando diferentes concentraciones de TiO₂-TiN 1:1, pH de 4, luz UV y luz visible (foco de 75W) e inyección de aire de 1.5L/min.

ppm de fenol	g/L de TiO ₂ -TiN	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Consumo (mg/L)
40	0.4g/L	111.7	99	12.7
40	0.4g/L y 100ppm de H ₂ O ₂	606	579	27
40	0.8g/L	165	113.5	51.5
40	0.8g/L y 100ppm de H ₂ O ₂	631	599	32
40	0.4g/L y LUZ DE FOCO COMERCIAL DE 75W	288	132	156

Cuadro 10.9. Valores de DQO en la degradación de 40ppm de fenol usando TiO₂ sintetizado con cubierta de PO₄⁼, diferentes valores de pH, luz UV e inyección de aire de 1.5L/min.

ppm de fenol	g/L de TiO ₂ con banda de PO ₄ ⁼	DQO Inicial (mg/L)	DQO Final (mg/L)	Consumo
40	0.4g/L y pH=4	496	349	147
40	0.4g/L y pH=6	429	274	155

11.- GLOSARIO.

Alcóxidos.- Los alcóxidos o alcoholatos son aquellos compuestos del tipo **ROM**, siendo **R** un grupo alquilo, **O** un átomo de oxígeno y **M** un ion metálico u otro tipo de catión.

Aromáticos.- Compuestos formados por un anillo de 6 carbonos que tienen aroma u olor, generalmente agradable.

Banda de conducción.- En semiconductores y aislantes, la banda de conducción es el intervalo de energías electrónicas que estando por encima de la banda de valencia permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por lo tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas. Los electrones de un semiconductor pueden alcanzar esta banda cuando reciben suficiente energía, generalmente debido a la excitación térmica.

Banda de valencia.- Se denomina al más alto de los intervalos de energías electrónicas (o bandas) que se encuentra ocupado por electrones en el cero absoluto. En semiconductores y aislantes, aparece una banda prohibida o *gap* por encima de la banda de valencia, seguida de una banda de conducción a energías aún mayores. En los metales, por el contrario, no hay ningún intervalo de energías prohibidas entre las bandas de valencia y de conducción.

Bandgap.- En la física del estado sólido y otros campos relacionados, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Está presente en aislantes y semiconductores

Bar.- Se denomina Bar a una unidad de presión equivalente a un millón de barias, aproximadamente igual a una atmósfera (1 Atm). Su símbolo es “Bar”.

Biodegradación.- Es la característica de algunas sustancias químicas de poder ser utilizadas como sustrato por microorganismos, que las emplean para producir energía (por respiración celular) y crear otras sustancias como aminoácidos, nuevos tejidos y nuevos organismos

Calcogenuro.- Se denomina así al conjunto de sulfatos, seleuros, fosfatos, telenuros, etc.

Catalizador.- Es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar o retardar una reacción química, permaneciendo este mismo inalterado (no se consume durante la reacción).

Conductividad eléctrica de un semiconductor.- (En estado puro) depende en gran medida de la anchura del *gap*. Los únicos portadores útiles para producir son los electrones que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la banda prohibida la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia.

Constante dieléctrica.- O permitividad relativa de un medio continuo es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico relacionado con la permitividad eléctrica del medio.

Dopar.- Agregar impurezas a un material semiconductor con el objeto de obtener propiedades de conducción eléctricas específicas.

Emulsificantes.- Aditivo que promueve la formación de una mezcla estable, o emulsión, de aceite y agua.

eV.- Es una unidad de energía equivalente a la energía cinética que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial en el vacío de un voltio y es igual a $1.60217646 \times 10^{-19}$ joules.

Fotocatálisis heterogénea.- Reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o sustrato y que es llevada a cabo entre un catalizador en forma de sólido disuelto en un solvente líquido.

Fotocatálisis homogénea.- Reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o sustrato y que es llevada a cabo con un catalizador en forma líquida disuelto en un solvente líquido.

Foton.- Es la partícula elemental responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético. Es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo a los rayos gama, los rayos X, la luz ultravioleta, la luz visible, la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio.

Histéresis dieléctrica.- Propiedad de un dieléctrico por la que la densidad de un campo eléctrico depende del estado anterior del material, además del valor presente de la intensidad del campo eléctrico.

Mielograma.- Examen radiológico que le permite a los médicos ver los nervios y la médula espinal de la columna.

Mineralización.- Proceso por el cual los elementos y compuestos de la materia orgánica se descomponen en formas disponibles para los vegetales.

Nanoingeniería y nanoescala.- Es la práctica de diseñar productos y sistemas en nanoescala. Su nombre se origina del nanómetro, la unidad de medidas equivalente a un metro dividido mil millones de veces (10^{-9} en notación científica).

PBC.- Poli bifeniles clorados

Punto Curie.- Se denomina temperatura de Curie (en ocasiones, punto curie) a la temperatura encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

Punto isoeléctrico o Cero carga de superficie.- es el pH a la que una sustancia anfótera tiene carga neta cero. A este valor de pH la solubilidad de la sustancia es casi nula.

Radical.- Un radical libre es una molécula (orgánica o inorgánica), en general extremadamente inestable y, por lo tanto, con gran poder reactivo.

Reacciones Redox.- Las reacciones de oxido-reducción (también conocidas como reacciones redox) son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor (una forma reducida y una forma oxidada respectivamente). Para que exista una reacción redox, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte.

Conductividad eléctrica de un semiconductor.- (En estado puro) depende en gran medida de la anchura del *gap*. Los únicos portadores útiles para producir son los electrones que tienen suficiente energía térmica para poder saltar la banda prohibida la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia.

12.-BIBLIOGRAFÍA.

-Abdullah, Matthews A; Low, G. K. C.; Matthews, R. W. J. Effect of Common Inorganic Anions on rates of Photocatalytic Oxidation of Inorganic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* Vol 17, pág. 6820-6825.1990.

-Anderson Lars Osterlund, Martín. Sten Ljungstrom y Anders Palmqvist. Preparation of nanoise anatase and rutile TiO₂ by hidrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *American Chemical Society*, Vol 106, pág. 10674-10679, 2002.

-Arriaga, María de la Luz G. Sandoval Robles, L. García Alamilla. Degradación de clorofenoles por fotocátalisis. División de estudios de post-grado e investigación del ITCM. Facultad de ciencias químicas de la Universidad Veracruzana de Poza Rica.

-Arriaga, María de la Luz G. Sandoval Robles, L. García Alamilla. Desinfección del agua por fotocátalisis heterogénea. Secretaria del medio ambiente y recursos naturales SEMARNAT, Instituto mexicano de tecnología del agua IMTA. 2003.

-Baird, Colin. *Química ambiental*, Editorial Reverté, México, 2001. p 330.

-Buha, Jelena. Igor Djerdj, Markus Antonietti, and Markus Niederberger. Thermal transformation of metal oxide nanoparticles into nanocrystalline metal nitrides using cynamide and urea as Nitrogen source. *Colloid Cemistry*, Max Planck institute of colloids and interfaces, research campus Golm, Germany. *Chem. Mater.* Vol. 19, Pág. 3499-3505. 2007.

-Calza P. Minero, C Pelizzeti, E. *J.chem, Soc. Faraday trans.* Assisted hydrolisis of chlorinated Metane Under Anaerobic Conditions, *Enviromental Sci Technol.* Vol 31, pág. 2198-2203- 1997.

-Calza P. Minero, C Pelizzeti, E. J.chem, Photocatalytic transformation of chlorinated Methanes in the presence of electron and hole scavengers. J.Chem, Soc. Faraday trans. 93(21) pp. 3765-3771, 1997.

-Centro de investigaciones energéticas medioambientales y tecnológicas. Aplicación de la energía solar ultravioleta al tratamiento de la contaminación por compuestos no biodegradable. Plataforma Solar de Almería. 2003.

-Chairez, I. Poznyak, A. and Poznyak, T. Reconstruction of Dynamics of Aqueous Phenols and Their Products Formation in Ozonation Using Differential Neural Network Observers. Ind. Eng. Chem. Res.Vol.46. Pág. 5855-5866. 2007.

-Chen, Damei, Jiang Zhongyi, Geng Jiaqing, Wang Qun, and Yang Dong. Carbon and Nitrogen Co-Doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 46. Pág. 2741-2746. 2007.

-Chen, Damei. Zhongyi Jiang, Jiaqing Geng, Qun Wang, and Dong Yang. Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. Key Laboratory for green chemical technology, School of chemical Engineering and Technology, Ind. Eng. Chem. Res.Vol. Pág. 2741-2746. 2007.

- Chen, Bor-Yann. And ChangJo-Shu. Phenol Degradation and Toxicity Assessment upon Biostimulation to an Indigenous Rhizobium *Ralstonia taiwanensis*. Department of Chemical and Materials Engineering, National I-Lan University, University, Taiwan 701, Taiwan, R.O.C. Biotechnol. Vol. 21, pág. 1085-1092. 2005.

-Chu, W. W.K Choy, T.Y.So. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis on chlorinated aniline. Department of civil and structural Engineering, Research center for environmental technology and management. The Hong Kong polytechnic University, Hung Hom, Hong Kong China. Journal of Hazardous Materials, Vol. 141, Pág. 86-91. 2007.

-Cocero, M.J. E. Alonso, R. Torio, D. Vallelado, T. Sanz and F. Fdz-Polanco. Supercritical water oxidation (SCWO) for poly (ethylene terephthalate) (PET) Industry effluents. Departamento de ingeniería química, Facultad de ciencias, Universidad de Valladolid, Prado de la Magdalena, 47011, Valladolid, España, Ind. Eng. Chem. Res. Vol 39, pág. 4652-4657. 2000.

-Cong, Ye. Jinlong Zhang, Feng Chen, and Masakazu Anpo. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Republic of China, and Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Japan. J. Phys. Chem. Vol. 111, Pág. 6976-6982. 2007.

-Cong, Ye. Jinlong Zhang, Feng Chen, Masakazu Anpo, and Donnoug He. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ co-doped with Nitrogen and Iron (III). Lab for advanced materials and institute of fine Chemicals, East China. J. Phys. Chem. Vol. 111, Pág. 10618-10623. 2007.

-De, Asim K. Sekhar Bhattacharjee, and Binay K Dutta, Kinetics of Phenol Photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36. Pág. 3607-3612. 1997.

-Dickson, T.R. Química: Enfoque ecológico. Editorial Limusa, México, 1999. 406 pág.

-Dillert, R. Bahnemann Detlef, Hidaka Hisao, Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide. Chemosphere. Vol 67, pág. 785-792. 2006.

- Dillert, R. Forneffett, I. Siebers, U. Bahnemann, D.J. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: Influence of hydrogen Peroxide. J. photochem Photobiol A: Chem. Vol. 94, pág 291-300, 1996.

-El-Sheikh, Amjad H. Yahya S. Al-Degs, Alan P Newman, Daniel E Lynch. Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted of 3-chlorophenol. Separation and Purification Technology. Vol.54, Pág. 117-123. 2006.

-Enciclopedia Milenium, Editorial Norma, 9 Volúmenes. Colombia. Edición 2000.

-Fox Marye Anne and Maria Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, Chem. Rev. Vol. 93, Pág. 341-357. 1993.

-Fujishima and Honda, K. Nature. Vol. 37, pág.288. 1972.

- Geng, Qijin. Guo, Qingjie. Cao Changqing. Zhang, Yunchen y Wang, Lintong. Investigation into photocatalytic degradation of gaseous ammonia in RPCR. Ind.Eng. Chem. Res. Vol. 47. Pág. 4363-4368. 2008.

-Girard, James E. Principles of Environmental chemistry, E.U.A. Editorial Jones & Bartlett publishers. Primera edición 2005. 677 pág.

-Guo, Jing and Al-Dahhan Muthanna . Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst. Chemical reaction engineering laboratory. Department of chemical engineering. Washinton University, St Louis, Missouri. Ind. Eng. Chem. Res, Vol 42, pág 2450-2460.2003.

-Gurer-Orhan, Hende. Handan, U Sabir, Hilal Ozgune. Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers. Toxicology. Vol. 195, pág. 147-154. 2003.

-Haller, G.L and A. Yelon. Ozonation of phenol in water studied by electron Tunnelling. Y. Skarlatos, R.C Barrer, Department of engineering and applied Science, Yale University, New Haven, Connecticut. J. Phys. Chem. Res. Vol. 25, pág. 6303-6309. 1975.

-Henrikson, Jeffrey T. Zhong Chen, and Phillip E. Savage. Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. Chemical engineering Department, University of Michigan. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 25, pág. 6303-6309. 2003.

-Herrmann. J.M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Laboratorio de química del medio ambiente, Université Claude Bernardd Lyos Villeunbanne Cedex, Francia. Catalytic Science series, Cap. 9, Pag. 153-169. 2002.

-Hoffmann, Michael R. Scot T Martin, Wonyong Choi, And Detlef W. Bahnemannt. Environmental Applications of semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev, Vol. 95, Pág. 69-96. 1995.

-Joung, Soon-Kil. Takashi Amemya, Masayuki Murabayashi, and Kiminori Itoh Mechanistic Studies of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene with Visible-Light Driven N-doped TiO₂ Photocatalist. Chem. Eur. J. Vol. 12, pág. 5526-5534. 2006.

-Korosi, L.; Papp, S.; Bertoti, I.; Dekany, I. Surface and Bulk Composition, Structure, and Photocatalytic Activity of Phosphate-Modified TiO₂. Chem. Mater. Vol. 19, Pág. 4811-4819. 2007.

-Kubo, Masaka. Hiroto Facuda, Xin Juan Chua y Toshikuni Yonemoto. Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of composite particles of titanium dioxide and Activated carbón. Ind. Eng. Chem. Vol. 46. Pág. 699-704. 2007.

-Legrini, O. E Oliveros and M Braun. Photochemical Processes for Water Treatment. Chem. Rev. Vol. 93. Pág. 671-698. Germany, 1993.

-Lu, M.C. D.G Roam, J.N Chen, C.P Huang. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass. J Photochem Photobiol. A Chem. Vol. 76. 1993.

-Massalha, Nadal. Sobhi Basheer, and Isam Sabbah. Effect of adsorption and Bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels. The regional research & Development Center, The Galilee Society, Shefa-Amr, 20200, Israel. Ind. Eng. Chem. Res. Vol 21.pág. 6820-6824. 2007.

-Matthews A; Low, G. K. C.; Matthews, R. W. J. Effect of Common Inorganic Anions on rates of Photocatalytic Oxidation of Inorganic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide. J. Phys. Chem. Vol 17, pág. 6820-6825.1990.

-Meunier, Barnard and Alexander Sorokin, Oxidation of Pollutants catalyzed by Metallophthalocyanines. Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse, Francia, Acc. Chem. Res, Vol.30, pág. 470-476. 1997.

-Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system. Langmuir, Vol. 16, pág 8964-8972. 2000.

-Mrowetz, Marta and Elena Selli. H₂O₂. Evolution during the photocatalytic degradation of organic molecules on fluorinated TiO₂. Dipartimento di chimica, fisica ed elettrochimica, Università degli studi in Milano, Italy. New Journal of Chem. Vol. 30 pág. 108-114, 2005.

-Nagaveni, K. G Sivalingam, M:S Hegde y Giridhar Madras. Photocatalytic degradation of organic compounds over combustión-synthesized nano-TiO₂. Environmental Sci. Technol. Vol. 38, Pág. 1600-1605. 2004.

-Namasivayam, C. and S. Sumithra. Adsorve removal of catechol on waste Fe(III)/Cr(III) Hydroxide: Equilibrium and kinetics Study. Environmental Chemistry division, Department of environmental sciences, Bharathiar University, Coimbatore-641 046, India. Ind. Eng. Chem. Res. Vol 23. Pág. 7581-7587. 2004.

-Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 que marca los límites permisibles de metales pesados en aguas potables.

-Norma oficial mexicana NOM-CCA-031-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

-Park, H.; Choi, W. J. Phys. Chem. Photocatalytic Reactivities of nafion-coated TiO_2 for degradation of charged organic compounds under UV or visible light. J. Phys. Chem. Vol.109. Pág. 11667-11674. 2004.

-Pérez-Estrada Leonidas. Malato, Sixto. Gernjak, Wolfgang. Agüera, Ana. Thurman, E Michael. And Fernandez Alba, Amadeo R. Photo-Fenton Degradation of diclofenac : Identificación of main Intermediates and degradation Pathway. Environmental Sci. Technol. Vol. 39, pág. 8300-8306. 2005.

-Pheller, Julie. Olaf Wiest and Prashantv Kamat. Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds. Radiation laboratory and Department of chemistry and biochemistry, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana. Environmental Sci. Technol. Vol 37. Pág. 1926-1932. 2003.

-Portier, Agnes. Corinne Chanéac, Elizabeth Tronc, Leo Mazerolles and Jean-Pierre Jolivet. Synthesis of brookite TiO_2 nanoparticles by thermolysis of $TiCl_4$ in strong acidic aqueous media. Paris, Francia. J. Mater Chem. Vol.11, Pág. 1116-1121. 2001.

-Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-047-SSA1-1993 que establece los límites máximos permisibles de disolventes orgánicos en personal ocupacional mente expuestos.

- Richardson, Susan. Thruston, Alfred. Collette, Timothy. Identification of TiO_2/UV Disinfection Byproducts in Drinking Water. Environ. Sci. Technol. Vol. 30. Pág. 3327-3334. 1996.

- Rulkens, Wim. Sewage sludge a biomasa resource for the production of energy: Overview and assessment of the various options. Wageningen UniVersity, Sub-department of Environmental Technology. Energy Fuels. Vol. 1. Pág. 9-15. 2007.
- Sato, S. Nakamura, R. Abe, S. Application, Catal A. Vol. 284. pág 131-142. 2005.

- Shchukin Dimitry, Ustinovich, Elena. Dimitry Sviridov and Pierre Pichat. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide for the removal of 2-clorophenol in water. Institute for micromanufacturing, Louisiana Tech University, Ruston,USA. Photochem.Photobiol, Vol. 3, pág. 142-144. 2003.

- Sodhi, GS. Fundamental concepts of environmental chemistry. Department of chemistry University of Delhi, India. Editorial Alpha Science,second edition. 2005. 537 pág.

- Standar Mhetods (SMWW, 1980).

- Thavasi, Velmuragan. Peng Leong, Lai. Philip, Ryan. And Bettens, Anthony. Investigation of the influence of hydroxyl groups on the radical scavenging ability of polyphenols. Department of chemistry, National University of Singapore, 3, Science drive 3, Singapore. J. Phys. Chem. A, Vol 110, pág. 4918-4923. 2006.

- Vandevivere, P.C. Bianchi.R, Vertraete, W.J Chem. Technol. Biotechnol. Vol.72, pág.289-302. 1998.

- Vega de Kuyper, Juan Calrlos. Química del medio ambiente. México. Editorial ALFAOMEGA, segunda edición. 2007. 204 pág.

- Wang, C.C. The Photodegradation of 2-Chlorophenol in Aqueous TiO₂ Suspensions: The Effect of Hydrogen Peroxide Addition. M.Sc. Thesis, Michigan State University. Michigan, 1994. pp. 4-9

-Wu, Taixing. Hidaka, Hisao. Serpone, Nick. Evidence for H₂O₂ Generation during the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes in Aqueous Dispersions under Visible Light Illumination. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 103. Pág. 4862-4867.

-Yu, J. C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, Syntesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity. *J. Chem. Mater.* Vol. 15, pág 2280-2286. 2003.

Zazo, J.A. Casas, J A. Molina, C B. Quintanilla, A. and Rodriguez, J J. Evolución of ecotoxicity of phrnl in Water. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 41. Pág. 7164-7170. 2007.

-Zhu Chu, Son. Satoru Inoue, Fenji Wada, Di Li and Hajime Haneda. Highly porous TiO₂/Al₂O₃ composite nanostructures on glass by anodization and the sol-gel process: fabrication and photocatalytic characteristics. Materials laboratory, national institute for material science (NIMS), Japan. *J. Mater Chem.* Vol. 13, pág. 866-870. 2003.

PÁGINAS DE INTERNET

- <http://pubs.acs.org>

-Keck, W.M. Environmental Application of semiconductor photocatalysis. Laboratories, California Institute of technology, Pasadena, California. 1994.

-Lang, Kamil and Stanislav Lun ak. Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in the presence of an iron complex and hydrogen peroxide. Institute of inorganic chemistry, academy of sciences of the Czech republic, 25068. Czech Republic. 2002.

-Srivastava, V.C. B. Prasad, I. M. Mishra, I. D. Mall, and M. M. Swamy. Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee 247667, India. 2008.

-Wagner, Katrin. and Siegfried Schulz. Adsorption of phenol, chlorophenols, and Dihydroxybenzenes onto unfunctionalized polymeric resins at temperatures from 294.15 K to 318.15 K. Universität Dortmund, Lehrstuhl für Thermodynamik, 44221 Dortmund, Germany. 2001.

-Zhao, Dan Chuncheng Chen, Yifeng Wang, Hongwei Ji, Wanhong Ma, Ling Zang, and Jincai Zhao. Surface modification of TiO₂ phosphate: Effect on photocatalytic activity and mechanism implication. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100080. J. Phys. Chem, Published on web. 2008

<http://www.ilo.org>

<http://www.ucm.es>

-Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 2002.

<http://www.epa.gov/español/agua>

- Agencia Protectora del medio ambiente (EPA)

<http://www.atsdr.cdc.gov>

-Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de toxicología, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, GA 30333.

<http://www.nj.gov>

-Hoja informativa sobre sustancias peligrosas. Departamento de salud y servicios para personas mayores de New Jersey. Revisión Junio del 2001.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS



TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS