



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Modelo de un reactor fotocatalítico para la
degradación de fenol

TESIS

Para obtener el grado de
Maestría en Ingeniería de Procesos

Presenta
Elmer Hernández Hernández

Director de tesis:
Dr. José Luis Contreras Larios
Departamento de energía UAM-A

Azcapotzalco, Ciudad de México a 4 de septiembre de 2017

Contenido

1. Introducción	5
2. Problemática	5
3. Justificación.....	6
4. Estado del arte	7
5. Mecanismo de reacciones fotocatalíticas	12
6. Antecedentes	18
7. Efecto de los parámetros en la degradación fotocatalítica	20
7.1 Catalizador	20
7.2 Concentración inicial	22
7.3 Carga de catalizador	24
7.4 PH del medio.....	25
7.5 Oxidantes.....	27
7.6 Intensidad de luz y longitud de onda.....	28
8. Objetivos	28
8.1 Objetivo general.....	28
8.2 Objetivos específicos.....	29
9. Modelado	29
9.1 Ecuación cinética.....	29
9.2 Modelo de transferencia de masa	33
10. Fenol.....	34
11. Diseño experimental.....	35
12. Resultados	40
13. Análisis de resultados.....	49
14. Conclusiones.....	50
15. Referencias	51
16. Anexos.....	55
16.1 Difracción de Rayos X (DRX) del catalizador	55
16.2 Curva de calibración de fenol	55
16.3 Área BET	56
16.4 Diagrama de flujo	63
16.5 Antecedentes.....	64

Índice de Figuras

Figura 4.1 Mecanismo de la reacción fotocatalítica.....	10
Figura 4.2 Esquema de la formación del semiconductor.....	11
Figura 5.1 Mecanismo de la fotocatálisis para la degradación del contaminante	13
Figura 5.2 Descomposición fotocatalítica de fenol.....	15
Figura 5.3 Procesos ocurridos en una partícula de semiconductor.....	17
Figura 6.1 Esquema de degradación de fenol.....	19
Figura 8.4 Reactor fotocatalítico.....	33
Figura 11.1 Diagrama del equipo experimental.....	36
Figura 11.2 Diseño experimental.....	36
Figura 11.3 Reactor fotocatalítico con puertos de muestreo en perfil axial.....	37
Figura 12.1 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 1.....	40
Figura 12.2 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 1.....	40
Figura 12.3 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 2.....	41
Figura 12.4 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 2.....	41
Figura 12.5 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 3.....	42
Figura 12.6 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 3.....	42
Figura 12.7 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 4.....	43
Figura 12.8 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 4.....	43
Figura 12.9 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 5.....	44
Figura 12.10 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 5.....	44
Figura 12.11 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 6.....	45
Figura 12.12 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 6.....	45
Figura 12.13 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 7.....	46
Figura 12.14 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 7.....	46
Figura 12.15 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 8.....	48
Figura 12.16 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 8.....	48
Figura 12.17 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 9.....	49
Figura 12.18 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo. Ensayo 9.....	49
Figura 12.19 Comparación de los resultados experimentales con el modelo de degradación.....	49
Figura 16.1 Difractograma del catalizador de TiO ₂	58
Figura 16.2. Espectrofotometría UV/Vis de fenol a diferentes concentraciones.....	59
Figura 16.3 Curva de calibración de fenol a diferentes concentraciones.....	59
Figura 16.4 Diagrama de flujo de las etapas del proceso de investigación.....	66

Índice de Tablas

Tabla 4.1	Constantes de velocidad del radical hidroxilo.....	8
Tabla 4.2	Potenciales de oxidación de diferentes especies.....	8
Tabla 4.3	Diferentes semiconductores con su bandgab y la longitud de onda óptima.....	11
Tabla 6.1	Solubilidad de fenol y derivados.....	18
Tabla 7.1	Características de muestras de TiO ₂	21
Tabla 7.2	Fotodegradación de fenol y algunos derivados fenólicos.....	23
Tabla 7.3	Efecto de la carga de catalizador en la degradación fotocatalítica de distintos fenoles.....	25
Tabla 7.4	Influencia del pH sobre la degradación fotocatalítica de fenol y algunos fenoles sustituidos....	27
Tabla 12.1	Resultados experimentales - Ensayo 1.....	40
Tabla 12.2	Resultados experimentales - Ensayo 2.....	41
Tabla 12.3	Resultados experimentales - Ensayo 3.....	42
Tabla 12.4	Resultados experimentales - Ensayo 4.....	43
Tabla 12.5	Resultados experimentales - Ensayo 5.....	44
Tabla 12.6	Resultados experimentales - Ensayo 6.....	45
Tabla 12.7	Resultados experimentales - Ensayo 7.....	46

Acrónimos y símbolos

Símbolo	Descripción
CEPIP	Comité de Estudios del Posgrado en Ingeniería de Procesos
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
TiO ₂	Óxido de Titanio
[•] OH	Radical hidroxilo
⁻ OH	Ión hidroxilo
e ⁻	Electrón
h ⁺	Hueco
C*	Catalizador activado por absorción de luz
λ	Longitud de onda
C _{f0}	Concentración inicial de fenol
L	Longitud del reactor cilíndrico
Δz	Incremento en el eje axial
k _c	Constante cinética
K _c	Constante de adsorción
μ	Viscosidad cinemática
C _f	Concentración de fenol

Símbolo	Descripción
A	Absorbancia
D_f	Coeficiente de difusión, cm/s
C_{fi}	Concentración de fenol en el i -ésimo nodo
z	Coordenada axial
r	Coordenada radial
L	Longitud del fotoreactor
v_z	Velocidad de flujo en dirección axial
Q	Caudal a lo largo del fotoreactor
C_{fen}	Concentración de fenol a la entrada
A_c	Área de sección transversal
C_{sal}	Concentración de fenol a la salida
T	Temperatura

AGRADECIMIENTOS

A mis padres †

A mis hermanas, Lorena, Noemí e Itzel.

Mi profunda gratitud y reconocimiento a mi asesor de tesis el Dr. José Luis Contreras Larios por su apreciable contribución y sugerencias para la realización de este trabajo. Agradecí notar su valiosa calidad humana y característica inquebrantable además de su profesionalismo y compromiso para la exitosa culminación de este tema de tesis.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por haber forjado mi formación de manera ininterrumpida durante los años de licenciatura y los posteriores de posgrado.

Al Laboratorio de Síntesis y Diseño de Procesos por permitirme el uso del equipo para la realización de las técnicas experimentales.

A Gwendolyn Cuautle por su incondicional apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme la beca durante la vigencia del programa de posgrado (CVU: 614493).

1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes de la industria textil representan un impacto negativo en el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual generados con un alto contenido de materia orgánica contaminante y con una fuerte coloración.

Existe una aplicación de la energía solar que ha despertado el interés de investigadores, sobre todo a partir de la década de 1970. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador adecuado [1]. Este sistema permite aprovechar directamente la energía solar para fotocatalizar una serie de reacciones químicas que dan lugar a la eliminación de los contaminantes orgánicos.

La fotocatálisis heterogénea permite la degradación total (mineralización) de contaminantes orgánicos tóxicos en solución acuosa en presencia de un fotocatalizador tales como compuestos fenólicos y derivados sustituidos. El uso de esta tecnología para degradar los contaminantes representa una ruta alternativa a los procesos tradicionales de oxidación.

Una de las tecnologías de este tipo que resulta atractiva para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas es la degradación fotocatalítica utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador. En los últimos años, el interés se ha centrado en el uso de este fotocatalizador para la destrucción de materiales contaminantes debido a su eficiencia, no toxicidad, alta actividad en la degradación [2].

2. PROBLEMATICA

La presencia de fenoles en los efluentes de aguas residuales y los riesgos medioambientales asociados ha despertado el interés en su estudio por los efectos negativos. Los fenoles y sus derivados son bien conocidos por su toxicidad bio-recalcitrante y aguda.

En los últimos años, el proceso heterogéneo de oxidación fotocatalítica empleando TiO_2 y luz UV ha surgido como una nueva ruta prometedora para la degradación de los contaminantes orgánicos [3-6].

Este proceso depende en gran medida de la generación *in situ* de radicales hidroxilo en condiciones ambientales que son capaces de degradar un amplio número de compuestos

orgánicos incluyendo los no biodegradables entre los que se encuentran colorantes, herbicidas, compuestos aromáticos en productos finales relativamente inocuos (CO_2 y H_2O). En el proceso, la destrucción de materiales orgánicos recalcitrantes se rige por las acciones combinadas de un fotocatalizador semiconductor, una fuente de radiación energética y un agente oxidante.

Aunque la fotocatálisis heterogénea aparece en numerosas formas, la degradación fotocatalítica de fenol y fenoles sustituidos en aguas residuales ha sido recientemente la más investigada. Se han publicado varias revisiones [7-9] que se centran en las tecnologías disponibles para la reducción de compuestos fenólicos en aguas residuales.

Sin embargo, los principales inconvenientes que todavía se encuentran son la baja eficiencia cuántica debido a la escasa captura de luz visible [9], el diseño del fotoreactor [10], la recuperación y reutilización de dióxido de titanio [11], la generación de intermediarios tóxicos [12], [13] y la desactivación del catalizador [14]. La información de varias investigaciones sugiere que la degradación fotocatalítica del fenol y sus derivados depende principalmente del pH de la disolución, los catalizadores y su composición, el tipo de sustrato orgánico y la concentración, la intensidad de la luz, la carga del catalizador, la composición iónica de las aguas residuales, concentración y temperaturas de calcinación.

La comprensión del impacto de diversos parámetros sobre la eficiencia de la degradación fotocatalítica es de suma importancia desde el punto de vista del diseño y el funcionamiento del reactor al elegir una técnica sostenible y eficiente para el tratamiento de las aguas residuales.

3. JUSTIFICACIÓN

La capacidad de establecer el desarrollo continuo de técnicas para la mejora de la calidad de los recursos hídricos a través del estudio a fondo de los mecanismos en los cuales se lleva a cabo la fotocatálisis aunado a la optimización del proceso, constituye en la actualidad uno de los principales problemas medioambientales con grandes repercusiones sociales, políticas, tecnológicas y económicas. Por este motivo, uno de los aspectos a considerar tiene que ver con la problemática respecto a la calidad de agua producto del efluente de la industria textil, farmacéutica, metalúrgica, del papel, petroquímica, química, de pinturas. En este contexto, es muy importante el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas y procesos para el tratamiento de aguas.

La purificación de las aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea es una de las áreas de interés de investigadores y de plantas de purificación de agua. Es útil para la limpieza de materiales biológicamente tóxicos o no biodegradables, tales como compuestos aromáticos, pesticidas, componentes de petróleo, colorantes y compuestos orgánicos volátiles en las aguas residuales.

Existen otros muy buenos ejemplos en la literatura de contaminantes, como por ejemplo, pesticidas diversos [15] contaminantes orgánicos nitrogenados [16] compuestos azoicos [17] y fármacos [18]. La gran variedad de estos contaminantes que pueden ser eliminados mediante este tipo de tratamientos y la posibilidad de utilizar radiación solar hacen de la fotocatalisis heterogénea una técnica de gran potencial para un futuro sostenible.

Así, en esta técnica hay que destacar además los esfuerzos realizados en los últimos años para aplicar de manera efectiva los tratamientos fotocatalíticos empleando radiación solar, con el objetivo de abaratar los costes derivados de la irradiación del sistema y aprovechar la energía natural disponible.

A través de la fotocatalisis se ha demostrado tener una tecnología prometedora y son necesarias también nuevas ideas de diseño del reactor para el estudio de la influencia de los parámetros importantes como pueden ser la distribución de la luz en el interior del reactor, el mantenimiento de la fotocatalisis en suspensión a fin de asegurar una mejor transferencia de masa y la remoción del contaminante.

4. ESTADO DEL ARTE

Los procesos fotocatalíticos se basan en la irradiación en suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente dióxido de titanio (TiO_2), en presencia de las especies contaminantes que se quieren degradar. Si los fotones suministrados al sistema tienen la energía adecuada, se origina en el semiconductor una separación de cargas (pares electrón-hueco). Entre otros procesos, los huecos pueden dar lugar a la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies de alto poder oxidante capaces de reaccionar con una gran variedad de compuestos orgánicos, conduciendo en último término a su completa mineralización [19]. El radical hidroxilo generado en este proceso es un poderoso oxidante debido a la alta reactividad. Esta especie es inestable y puede ser producido de forma continua *in situ* por medio de reacciones químicas y fotoquímicas.

Este proceso es muy eficiente gracias a la aparición de dicho radical ($\cdot\text{OH}$), el cual puede atacar casi cualquier molécula orgánica, debido a que reacciona 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos. (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Constantes de velocidad de reacción del radical hidroxilo frente a compuestos orgánicos

Compuestos	$\cdot\text{OH}$
Alquenos clorados	10^9 - 10^{11}
Fenoles	10^9 - 10^{10}
Aromáticos	10^8 - 10^{10}
Cetonas	10^9 - 10^{10}
Alcoholes	10^8 - 10^9
Alcanos	10^6 - 10^9

Fuente: V. García (2003)

El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.80 V, el cual es el segundo mejor potencial por debajo del flúor y, por otro lado, este radical tiene una gran diferencia con respecto a la velocidad de reacción con distintos compuestos, comprendiendo valores desde 10^6 a 10^{11} (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Potenciales de oxidación de diferentes compuestos y especies

Especies de oxidación	Potencial de oxidación
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoyodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromuro	1.09

Fuente: M. Rodríguez (2003)

Se ha demostrado que hay una gran variedad de moléculas contaminantes que pueden ser degradadas. Algunos ejemplos son:

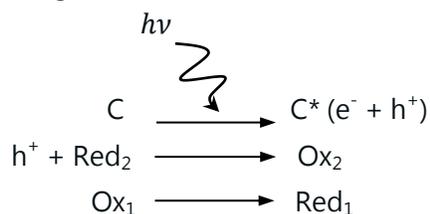
- Fenoles
- Colorantes
- Cianuros
- Compuestos orgánicos clorados
- Herbicidas e insecticidas

El mecanismo de degradación comienza con la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un fotocatalizador, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo fotones; y la segunda, por excitación de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, la cuales son capaces de transmitir los fotones al semiconductor.

Con este enfoque, los compuestos anteriormente mencionados se descomponen sin generar contaminantes dañinos secundarios.

El catalizador activado por la absorción de luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado (C^*) o bien mediante la aparición de pares electrón/hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+), en este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos, de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado . Este trabajo está fundamentado en el siguiente proceso.

La especie que absorbe fotones (C) es activada y acelera el proceso interactuando con las otras especies en su nuevo estado de excitación (C^*). En el caso de los procesos heterogéneos, la interacción de un fotón sobre dicha especie permite la aparición del par electrón-hueco (e^- y h^+), y el catalizador usado actúa como un semiconductor. En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora (Ox_1) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (Red_2) la cual ocupa los espacios huecos. (Cassano, 1995; Huang, 1993; Candal, 2001). La descripción esquemática del proceso fotocatalítico se describe en la figura 4.1.



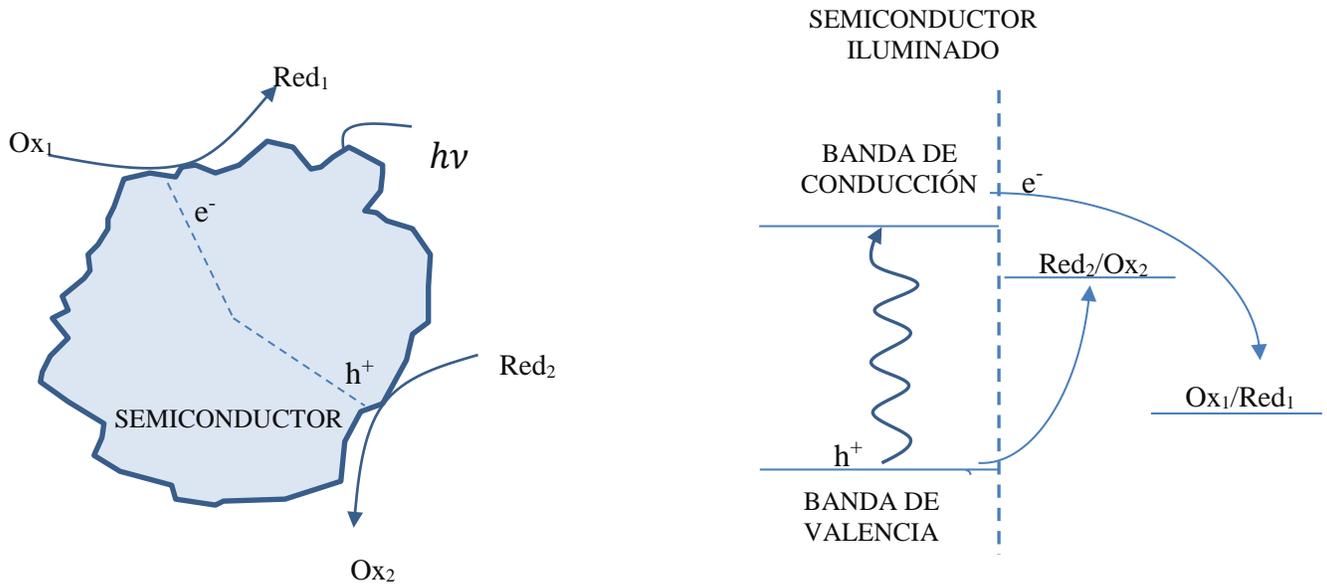


Figura 4.1 Mecanismo de la reacción fotocatalítica

La fotocatalisis mediante semiconductores irradiados proporciona un método que permita una efectiva y controlada oxidación y reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las partículas de óxido de titanio (TiO_2) se han mostrado como un excelente catalizador para la foto-oxidación de multitud de sustancias orgánicas como fenol, clorofenoles, dioxinas, DDT y hasta un total de unos 300 diferentes compuestos (Blake, 1994).

Los semiconductores de interés en fotocatalisis, principalmente óxidos, en donde sus átomos constituyen una red tridimensional infinita, debido a esto se forman un solapamiento de los orbitales atómicos de toda la red, resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, denominando cada uno de éstos "banda de energía prohibida", o *band gap*; las bandas que limitan este *gap* son la banda de valencia, de menor energía y denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y la banda de conducción, de mayor energía, la cual es llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (Figura 4.2).

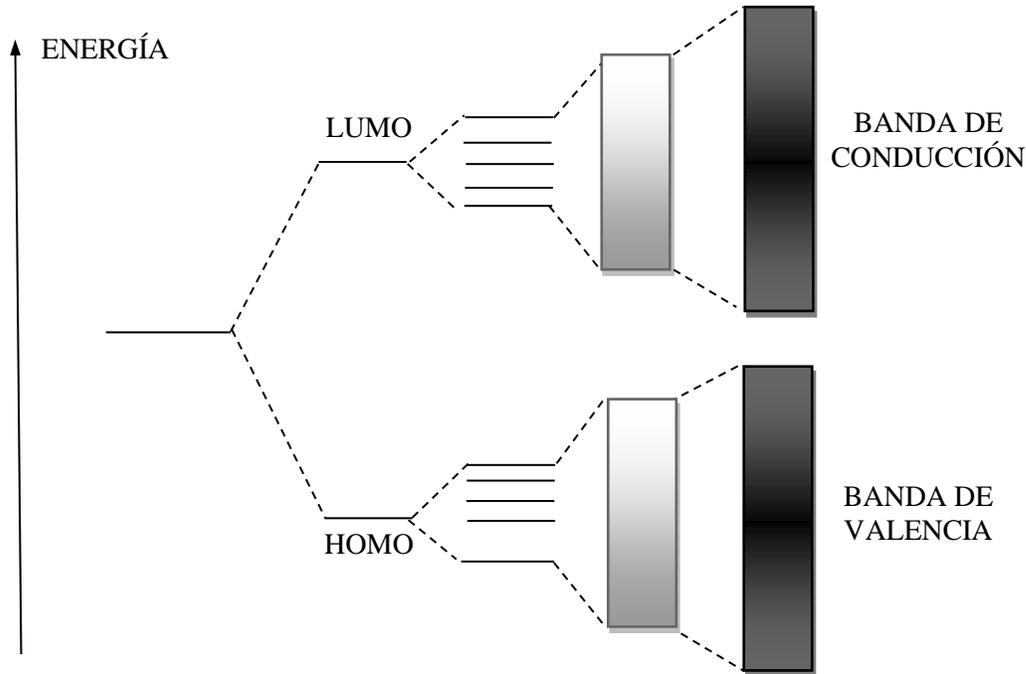


Figura 4.2 Esquema de la formación del semiconductor mostrando la banda de conducción y la banda de valencia

Como se dijo anteriormente, existen materiales semiconductores con propiedades idóneas con los que se pueden llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, ya que son materiales de fácil adquisición, relativamente baratos, fácilmente sintetizados, además que algunos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza.

A continuación (Tabla 4.3) se muestra un cuadro comparativo de algunos de los semiconductores más utilizados, mostrando la energía de su banda prohibida y la longitud de onda a la cual absorben con mayor eficacia.

Tabla 4.3 Semiconductores con su valor de banda prohibida (*band gap*) y longitud de onda óptima

Material	Banda prohibida (mV)	Longitud de onda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO ₃	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaP	2.3	540
TiO ₂	3.0	390
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

En base a lo anteriormente mencionado, las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- Generalmente los reactantes y los productos son líquidos y/o gaseosos.
- Las reacciones ocurren en la interfase del material.
- Los semiconductores poseen una gran área superficial.

5. MECANISMO DE REACCIONES FOTOCATALÍTICAS

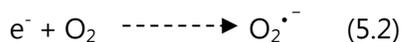
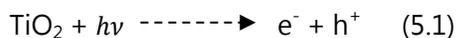
La fotocatalisis heterogénea es una reacción fotoquímica que transforma la energía solar en energía química sobre la superficie de un semiconductor que actúa como catalizador. Cuando un fotón de energía superior al ancho de banda prohibida del semiconductor incide sobre este se produce un salto del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando un hueco en la banda de valencia (par electrón-hueco). Este proceso se llama fotoexcitación. El par electrón-hueco fotogenerado migra hacia la superficie. En caso contrario, se produce la recombinación.

En el proceso de oxidación fotocatalítica, los contaminantes orgánicos se destruyen en presencia de fotocatalizadores semiconductores (por ejemplo, TiO_2 , ZnO), una fuente luminosa energética y un agente oxidante tal como oxígeno o aire. La Figura 5.1 ilustra el mecanismo de fotocatalisis de TiO_2 .

Sólo los fotones con energía mayor que la energía de banda prohibida (E_g) pueden dar lugar a la excitación de electrones banda de valencia que luego promueven las posibles reacciones. La absorción de fotones con energía inferior a E_g o longitudes de onda más largas usualmente causa disipación de energía en las formas de calor.

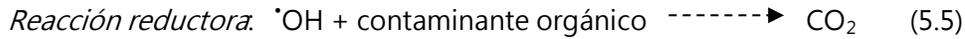
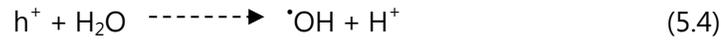
La iluminación de la superficie fotocatalítica con suficiente energía conduce a la formación de un hueco positivo (h_v^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción.

La activación de TiO_2 por luz UV puede representarse mediante las siguientes etapas:



En esta reacción, h^+ y e^- son poderosos agentes oxidantes y reductores respectivamente.

Las etapas de reacción oxidativa y reductora se expresan como:



La generación de radicales hidroxilo por el proceso de oxidación fotocatalítica se muestra en los pasos anteriores. En la degradación de los contaminantes orgánicos, el radical hidroxilo, que se genera a partir de la oxidación donde se adsorbe como OH^- , es el oxidante primario y la presencia de oxígeno evita la recombinación de un par electrón-hueco.

El electrón es atrapado por el oxígeno generando el radical superóxido mientras que el hueco es atrapado por los grupos $\cdot\text{OH}$ generando el radical hidroxilo. Estos radicales hidroxilo son altamente reactivos frente a la mayoría de compuestos orgánicos y muchos inorgánicos por lo que reaccionan con los compuestos contaminantes en el medio generando como productos principalmente CO_2 y H_2O . Los electrones de la banda de conducción y los huecos generados en la banda de valencia interactúan con el oxígeno molecular en la superficie del catalizador irradiado con luz UV generando un radical anión superóxido que ante la presencia de agua produce un radical altamente reactivo.

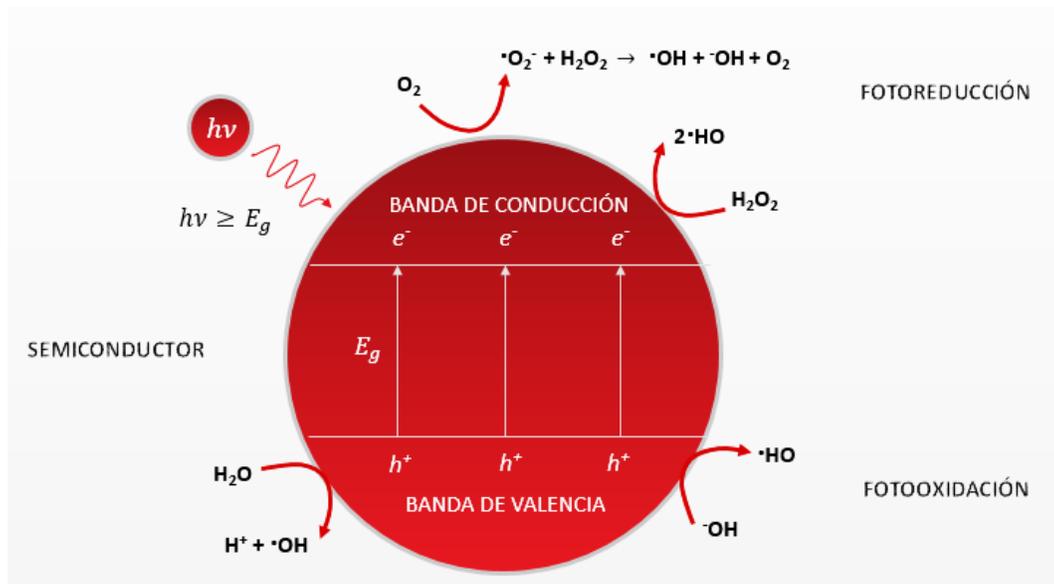


Figura 5.1. Mecanismo de la fotocatalisis para la degradación de contaminantes

Hasta el momento las evidencias soportan la idea que el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ es la principal especie oxidante culpable de la fotooxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados. Serpone et. al (1993) resume lo hasta ahora propuesto sobre la formación de estos radicales así como otras reacciones que puedan tener lugar durante el proceso fotocatalítico. El primer efecto, tras la absorción de la radiación con una energía suficiente para provocar el paso del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (ultravioleta cercano, $\lambda < 387 \text{ nm}$) es la generación de pares electrón/hueco que se separan en electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia (ecuación 4.1). Ambos migran rápidamente hacia la superficie (Bahnmann, D.W, et. Al., 1993) donde el hueco es atrapado por trampas de energía subsuperficial ($\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{\text{IV}}$) y por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}-$) el electrón (ecuación 4.3 y 4.4) y/o trampas externas mediante la transferencia interfacial con donantes de electrones ($\text{Red}_{2, \text{ ads}}$) y captadores de electrones ($\text{Ox}_{1, \text{ ads}}$) respectivamente (ecuación 4.5 y 4.6). La adsorción de especies en una superficie heterogénea altera sus potenciales de oxidación-reducción. Por ejemplo, el potencial redox del par $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ adsorbido sobre el TiO_2 ha sido estimado en +1.5 V; el mismo par en medio acuoso homogéneo (pH 3) tiene un potencial redox de +2.62 V. La recombinación de los pares generados (ecuación 4.2) requiere que Red_1 y Ox_1 estén previamente adsorbidos en la superficie antes de la excitación del catalizador por la luz. Los disolventes activos oxidoreductores también actúan como donantes y aceptores de electrones.

Para una superficie de TiO_2 hidratada o hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales $\cdot\text{OH}$ enlazados a la superficie (ecuación 4.7 y 4.8). Debe hacerse hincapié que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (ecuación 4.2) y para prevenir esto el electrón es capturado por oxígeno molecular pre-adsorbido formando el radical superóxido (ecuación 4.9) que puede ser reducido al dianión peróxido O_2^{2-} . En todo caso, sea cual sea la ruta de formación, es de sobra conocido que el oxígeno y el agua son esenciales para los procesos de fotomineralización en presencia de TiO_2 . No hay degradación en ausencia de alguno de ellos. Además, estas especies oxidantes formadas (en particular el radical hidroxilo) reaccionan rápidamente con la mayoría de las sustancias orgánicas. En compuestos orgánicos se produce la hidroxilación de la parte aromática (Figura 5.2) y sucesivos pasos de oxidación/adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente produce CO_2 . Serpone et. Al (1993) explican los principales pasos utilizando como ejemplo el fenol.

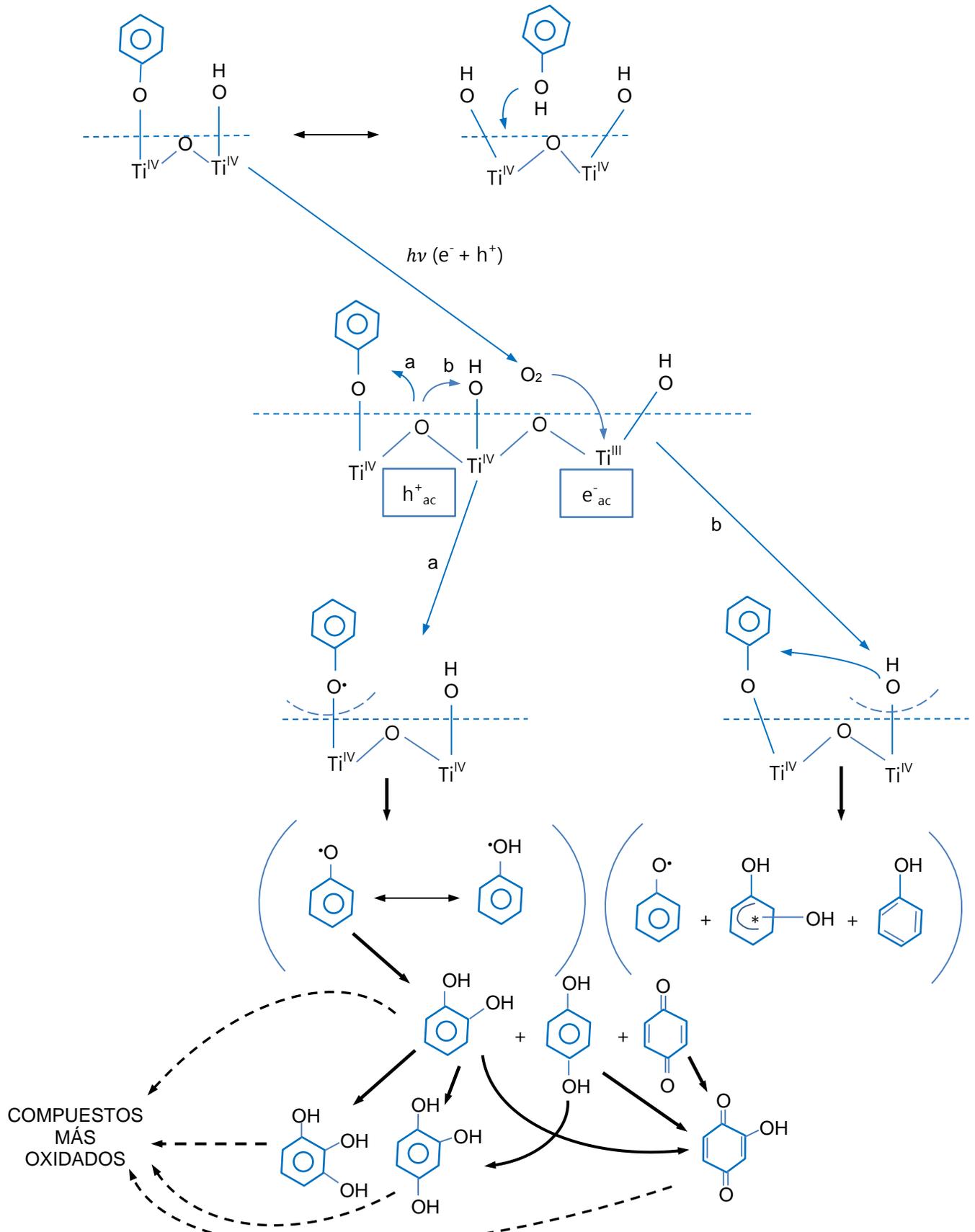
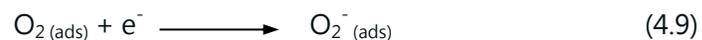
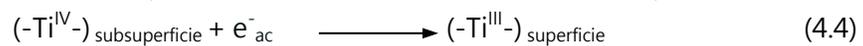
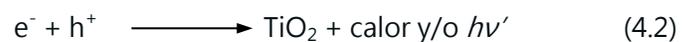
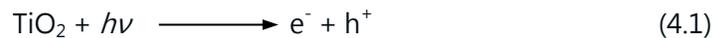


Figura 5.2 Descomposición fotocatalítica de fenol

Dos lugares diferentes pueden ser identificados en la superficie de las partículas iluminadas de TiO_2 , Ti^{III} reticular y $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^-$ superficial. Los compuestos orgánicos se adsorben en los hidroxilos superficiales, pero el oxígeno molecular lo hace en el Ti^{III} formando O_2^- . Los radicales $\cdot\text{OH}$ se forman en el $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^-$ superficial y pueden difundir para reaccionar con el sustrato en solución aunque esta última afirmación origina controversias en la comunidad científica, Pelizzetti y Minero (1993) concluyen que las especies oxidantes foto-generadas no migran lejos de la superficie del catalizador y que el proceso de degradación debe ocurrir en la superficie o a unos pocos átomos a distancia de ella. En todo caso, la fotodescomposición de fenol y multitud de otras sustancias orgánicas tienen lugar entre dos especies adsorbidas (OH^- y sustrato) y comienza con el desplazamiento de un grupo OH^- superficial por parte de la molécula de fenol, a continuación los pares e^- y h^+ fotogenerados son atrapados en la entidad superficial Ti^{III} (e^-_{ad}) y la sub-superficial ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O-Ti}^{\text{IV}}$) (h^+_{ad}), proceso que compite con la recombinación de e^- y h^+ . El oxígeno molecular adsorbido capta los electrones dando O_2^- impidiendo esta recombinación y generando en medio ácido HO_2 . Las especies h^+_{ad} pueden oxidar el fenóxido adsorbido dando radicales fenoxilo (a) o bien oxidar los grupos Ti-OH superficiales originando un radical OH (b) que puede producir los radicales fenoxilo, el dihidroxi-ciclohaxadienilo o semiquinona. Los datos que disponen hasta ahora sugieren que todo esto ocurre en la superficie, pero nada se conoce sobre el punto donde transcurren las siguientes reacciones. La continua oxidación de estos intermedios termina con la completa mineralización produciendo CO_2 .



Los niveles electrónicos dependen principalmente del número de átomos de la red. Así la diferencia entre dos estados electrónicos es casi nula, y la configuración electrónica se debe expresar como bandas a partir de la función de densidad de estados deslocalizados, la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

En el estado fundamental, los electrones ocupan estados electrónicos, es decir dos electrones con spin opuesto por cada estado, hasta un determinado valor de energía, el cual es denominado Energía de Fermi (E_f), quedando los estados con mayor energía que la E_f , desocupados.

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción, distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, la E_f cae dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (con luz) electrones de la banda de valencia a la de conducción (R. J. Candal et al., 2005).

En la Figura 5.1 se muestra el diagrama de la oxidación fotocatalítica. Para que se presente este fenómeno, se debe tener en cuenta un paso fundamental, que es la generación del par electrón-hueco, este fenómeno tiene una vida media que oscila alrededor de los nanosegundos, además, necesita cierta energía para superar la banda prohibida que se genera entre la banda de valencia y la banda de conducción; si la energía que proviene del fotón es más grande que la de la banda prohibida, se genera una deficiencia de electrones en la banda de valencia y una acumulación de los mismos en la banda de conducción, estas cargas se transferirán a la superficie del semiconductor, haciendo que los reactantes absorban estos pares electrón-hueco, generando de esta manera la fotooxidación.

En las partes c y d, de la Figura 5.3, se muestran los procesos de recombinación de los pares electrón-hueco, en el cual este par no alcanzó a llegar a la superficie del semiconductor o su tiempo de generación fue corto y produce un retroceso del proceso, donde se combinan de nuevo, liberando esta energía en forma de calor o de radiación principalmente.

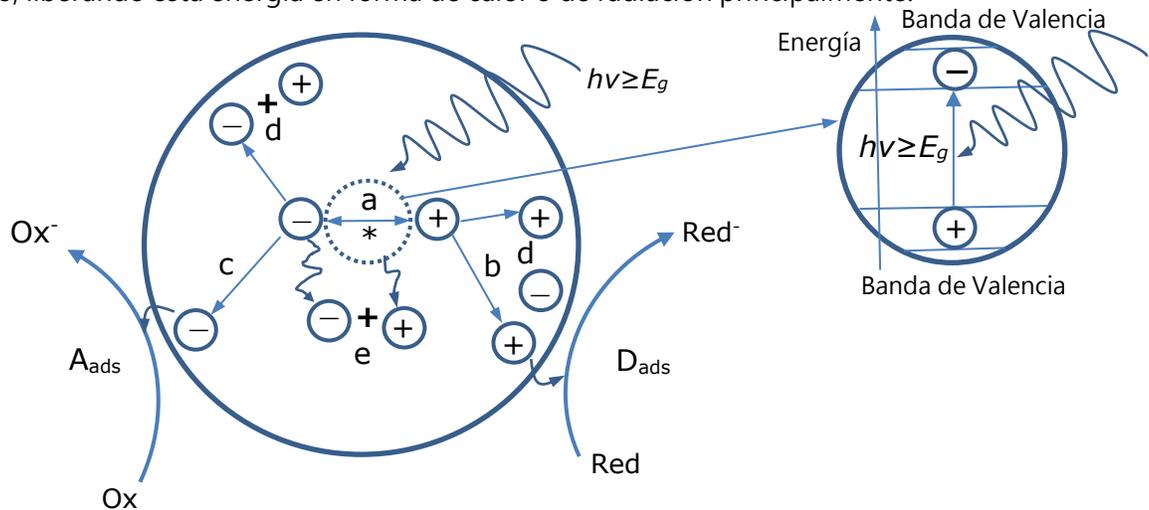
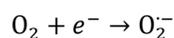


Figura 5.3 Procesos ocurridos en una partícula de semiconductor

En sí, el fenómeno de la recombinación es simplemente el regreso de los electrones excitados de la banda de conducción a su estado basal, es decir a la banda de valencia, y en esta transición deben liberar energía y la mejor manera son los dos tipos mencionados anteriormente.

Una de las maneras de evitar la recombinación del par electrón-hueco es adicionando oxígeno al reactor, de esta manera se genera el radical superóxido, el cual captura el electrón, no dejando paso a la recombinación, como se muestra en la siguiente reacción:



6. ANTECEDENTES

El fenol junto con sus derivados de clorofenol y nitrofenol es altamente soluble en agua. La solubilidad de fenol, *o*-clorofenol, *m*-clorofenol, *p*-clorofenol, *o*-nitrofenol, *m*-nitrofenol y *p*-nitrofenol se muestra en la Tabla 1. Durante el proceso de fotocatalisis la reacción principal para su degradación se lleva a cabo en el seno del líquido donde el ataque del radical hidroxilo en los carbono del anillo da como resultado varios intermediarios de oxidación. Hidroquinona, catecol, y *p*-benzoquinona, se informó son los principales productos intermediarios formados durante la degradación fotocatalítica de fenol [20]. Los intermediarios de reacción tales como cloro-hidroquinona, 4-clorocatecol y resorcinol son finalmente convertidos a acetileno, ácido maleico, monóxido de carbono y dióxido de carbono [21].

Tabla 6.1 Solubilidad de fenol y derivados

Componente	Solubilidad (g/100 g)	Referencia
Fenol	9.48	[22]
<i>o</i> -clorofenol	2.04	[23]
<i>m</i> -clorofenol	2.25	[23]
<i>p</i> -clorofenol	2.77	[23]
<i>o</i> -nitrofenol	0.21	[24]
<i>m</i> -nitrofenol	2.19	[24]
<i>p</i> -nitrofenol	1.34	[24]

Siendo los principales subproductos detectados durante su degradación fotocatalítica son catecol, benzoquinona, hidroquinona y algunos ácidos orgánicos. En la figura 6.1 se muestra el esquema de la degradación fotocatalítica de fenol y la formación de productos intermediarios.

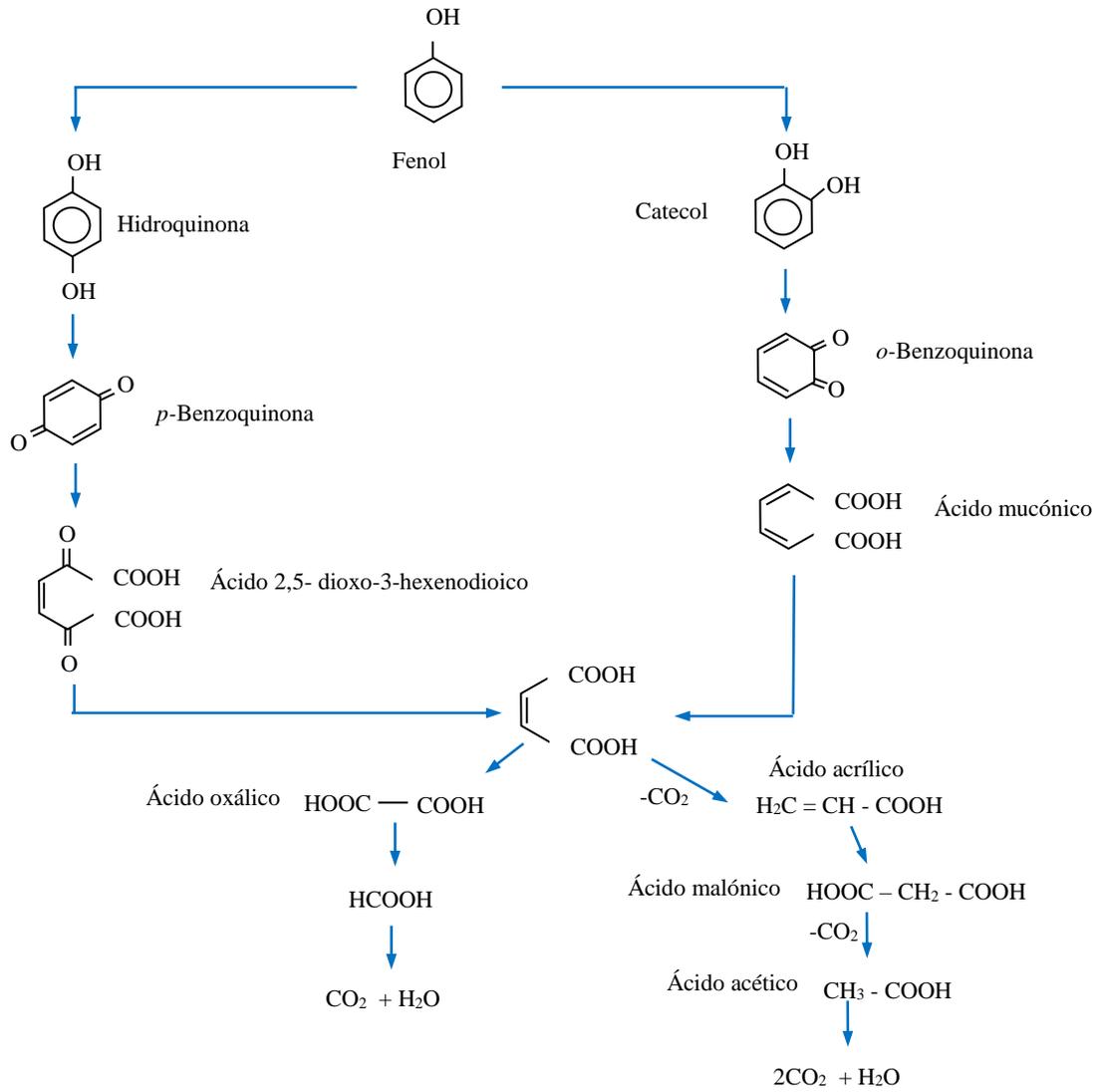


Figura 6.1 Esquema de degradación de fenol

El ataque del radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ al anillo del fenol produce catecol, resorcinol, 1, 2, 3-bencenotriol e hidroquinona. A continuación los anillos de estos compuestos se desintegran para dar ácido malónico y posteriormente algunos ácidos orgánicos de cadena corta tales como maleico, oxálico, acético para dar finalmente CO_2 y H_2O .

El $\cdot\text{H}$ producido durante el ataque por $\cdot\text{OH}$ se ha reportado ser un importante activo de radicales libres en el proceso de degradación.

7. EFECTO DE LOS PARÁMETROS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

En los últimos años, ha habido una gran cantidad de investigación y desarrollo en el área de tratamiento de efluentes de aguas residuales mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea debido a su eficacia en la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes, así como la posibilidad de utilizar el espectro solar UV y visible.

A partir de antecedentes al tema de fotocátalisis heterogénea, se revisan y resumen contribuciones destacadas, centrándose en la oxidación fotocatalítica de los fenoles y sus derivados, predominante en los efluentes de aguas residuales. En esta revisión, se presentan los efectos de diversos parámetros operativos sobre la degradación de fenoles y algunos fenoles sustituidos.

Trabajos experimentales recientes sugieren que diferentes parámetros, tales como el tipo de fotocatalizador y composición, la intensidad de la luz, la concentración inicial del sustrato, la cantidad de catalizador, el pH del medio de reacción, los componentes iónicos en el agua, los tipos de disolventes, los agentes oxidantes/aceptores de electrones, el modo de aplicación del catalizador, y las temperaturas de calcinación pueden desempeñar un papel importante en la degradación fotocatalítica de los compuestos fenólicos en las aguas residuales.

7.1 CATALIZADOR

La actividad fotocatalítica del TiO_2 depende de las propiedades estructurales de la superficie del semiconductor tales como la composición, área superficial, distribución del tamaño de partícula, porosidad, band gap y densidad superficial. El tamaño de partícula es de importancia primordial en la catálisis heterogénea, ya que está directamente relacionada con la eficiencia de un catalizador a través de la definición de su área de superficie específica. La Tabla 2 se muestra las características de algunos ejemplos de TiO_2 comerciales. En la mayoría de las condiciones experimentales el fotocatalizador Degussa P25 ha sido ampliamente utilizado; otros polvos de catalizador, es decir, Hombikat UV100, PC 500 y TTP también se utilizan para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos. P-25 contiene 75% de anatasa y 25% de rutilo con un área de superficie específica BET de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula de 20 nm [25]. Hombikat UV 100 consiste en anatasa 100% puro y con un área de superficie específica BET de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ con un tamaño de partícula de 5 nm [25]. El fotocatalizador PC 500 tiene un área superficial BET de $287 \text{ m}^2/\text{g}$ con 100% de anatasa y un tamaño de partícula de 5 a 10 nm [25], y el TiO_2 TTP tiene un área superficial BET de $8.82 \text{ m}^2/\text{g}$. Se ha demostrado que la tasa de degradación de algunos compuestos contaminantes y colorantes procede mucho más rápidamente en presencia de Degussa P25 en comparación con otro fotocatalizador y sigue el

siguiente orden P25>UV100>PC500>TTP [26]. La actividad fotocatalítica Degussa P25 se informó ser más alta debido a la lenta recombinación entre los pares electrón-hueco mientras que Hombikat UV 100 se divulgó tiene una alta fotorreactividad debido a la alta velocidad de transferencia de electrones interfacial. Las diferencias en la actividad fotocatalítica se relaciona con las variaciones en la superficie BET, las impurezas, la existencia de defectos estructurales en el marco cristalino o la densidad de grupos hidroxilo en la superficie del catalizador.

Tabla 7.1 Características de muestras de TiO₂

Muestra TiO ₂	Área superficial BET (m ² /g)	Tamaño de partícula (nm)	Composición
Degussa P-25	50	21	75% anatasa, 25% rutilo
Millennium PC 500	287	5-10	Anatasa
Hombikat UV 100	250	5	Anatasa
TTP	9.82	-	-

Estos factores podrían influir en el comportamiento de la adsorción de un contaminante o de la degradación de los compuestos intermediarios y la tasa de recombinación de pares electrón-hueco [27]. Algunos de los trabajos en años recientes se ilustran en la Tabla 6.1 Priya et al. [28] comparan la degradación fotocatalítica para fenol y compuestos derivados. La cinética de fotodegradación considerada fue de primer orden. Para ambos catalizadores P-25 y una síntesis de TiO₂ la tasa de degradación se demostró seguir el orden siguiente: 4-Nitrofenol > 2-Nitrofenol > 3-Nitrofenol > 2, 4-Dinitrofenol. La posición de la sustitución nitro afecta la tasa de degradación. Shukla et al. [29] compara la eficiencia de degradación fotocatalítica de fenol, diclorofenol y triclorofenol a una concentración de 0.266 mM en presencia de UV-Vis/ZnO/persulfato. En comparación con fenol, la degradación clorofenol fue significativamente menor en las condiciones examinadas. Se encontró que el orden de la tasa de degradación fue fenol > diclorofenol > triclorofenol. Se observó que la actividad fotocatalítica del ZnO es mayor que TiO₂ para la degradación de contaminantes fenólicos bajo luz UV-Vis. Salah et al. [30] compararon la eficiencia de tres catalizadores comerciales Degussa P25 (20 nm), TiO₂-A1 (160 nm) y TiO₂-A2 (330 nm) en forma anatasa, y ZnO para la degradación de fenol. Después de 5 h de reacción, se demostró que el orden de eficiencia es el siguiente ZnO>P25>TiO₂-A1>TiO₂-A2. La variación observada en la eficiencia está relacionada con la estructura además del diámetro de las partículas del fotocatalizador. Peiro et al. [31] observaron que la degradación fotocatalítica del fenol y compuestos fenólicos orto-sustituidos mostraron el siguiente orden: guayacol > 2-clorofenol = fenol > Catecol. Kuvuran et al. [32] estudiaron la degradación fotocatalítica de 2,4,6-trimetilfenol (TMP), 2,4,6-triclorofenol (TCF), 2,4,6-tribromofenol (TBF), 2,4-dimetilfenol (DMF), 2,4 diclorofenol (DCF) y 2,4-dibromofenol. Bajo las condiciones establecidas en la Tabla 6.1 para los fenoles tri-

sustituídos el orden de degradación fue el siguiente: TCF > TBF > TMF y para la degradación de fenoles di-sustituídos se demostró siguen el siguiente orden: DCF > DBF > DMF. La tasa de reacción de los compuestos examinados es fuertemente dependiente de la adsorción sobre el catalizador, la naturaleza electrónica y el número de sustituyentes así como su posición en el anillo aromático.

Tabla 7.2 Fotodegradación de fenol y algunos derivados fenólicos

CONTAMINANTE	CONDICIONES EXPERIMENTALES	PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	REFERENCIA
Fenol	$C_0 = 50$ ppm (0.05 g/L) $TiO_2 = 2$ g/L $\lambda_{max} = 366$ nm	92% de degradación alcanzado en 6 h	[33]
Fenoles tri-sustituídos: 2,4,6 triclorofenol 2,4,6-tribromofenol 2,4,6-trimetilfenol	$TiO_2 = 0.5$ g/L en 200 mL $C_0 = 0.1 - 0.5$ mM	TCF: 56 -100 % obtenido en 1 h TBF: 44% de degradación alcanzado en 1 h TMF: 22-60% degradado en 1 h	[34]
Fenol 4-nitrofenol 2,4-dinitrofenol 2,4,6-trinitrofenol	$C_0 = 30$ mg/L $I = 125$ W $TiO_2 = 0.5$ g/L $\lambda > 290$ nm	La completa degradación de todos los nitrofenoles ocurre entre 2 y 7 h	[35]
Fenol 2,4 diclorofenol 2,4,6-triclorofenol	Fenol: $C_0 = 25$ ppm (0.025 g/L) DCF: $C_0 = 44$ ppm (0.044 g/L) TCF: $C_0 = 52$ ppm (0.052 g/L) ZnO = 0.4 g/L Persulfato = 2g/L	93% de degradación de fenol ocurre en 150 min 90% degradación de DCF ocurre en 150 min 85% de degradación de TCF ocurre en 150 min	[36]

7.2 CONCENTRACIÓN INICIAL

El éxito en la aplicación de un sistema de oxidación fotocatalítica requiere del estudio de la dependencia de la concentración del sustrato sobre la tasa de degradación. Hong et al. [37] estudiaron el efecto de la concentración inicial (50-400 ppm, 0.05-0.4 g/L) en la degradación de fenol sobre TiO_2 cuando la proporción de H_2O /isopropóxido de titanio es de 75. Se obtuvo una mayor degradación a 50 ppm. Parida et al. [38] examinó el efecto de la concentración inicial de sustrato (2-25 g/L) en la degradación de fenol bajo luz solar, luz visible y UV respectivamente. Con el aumento de dicha concentración, la eficiencia de degradación

disminuyó de 100% a 60% bajo irradiación solar. Sometido a luz UV se encontró que la degradación disminuyó de 94% a 52% al aumentar la concentración inicial. La degradación, se informó disminuyó de 95% a 50% en presencia de luz visible. Shukla et al. [39] estudiaron el efecto de la concentración inicial (12.5-37.5 ppm) sobre la degradación de fenol utilizando luz UV / ZnO / persulfato. Bajo las condiciones experimentales (0.4 g/L, persulfato= 2 g/L y P=330 W. La degradación fue más alta a 12.5 ppm (0.0125 g/L). Pardeshi et al. [40] informó que la eficiencia de la degradación del fenol disminuyó a medida que la concentración de fenol aumenta desde 25 a 300 mg/L en presencia de ZnO y luz solar. Cuando las concentraciones de fenol son elevadas, más y más moléculas de fenol son adsorbidas en la superficie de ZnO. Por el contrario, el número relativo de radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2\cdot$ que atacan las moléculas de fenol disminuye debido a las condiciones constantes de reacción. Como resultado la degradación fotocatalítica disminuye. Lathasree et al. [41] estudiaron el efecto de la concentración (40-100 ppm) en la degradación fotocatalítica de fenol usando ZnO como catalizador. Las tasas iniciales de fotodegradación fueron altas en el intervalo de concentración más bajo y disminuye con el aumento de la concentración. La degradación encontrada sigue una cinética de primer orden. Chiou et al. [42] estudio el efecto de la concentración inicial (12.5 a 200 mg/L) en la degradación fotocatalítica de fenol utilizando 0.072% mol de TiO_2 dopado con praseodimio. Se alcanzó el 100% de degradación después de 60 minutos de irradiación para un rango de concentración de 12.5-25 mg/L. Se demostró que la tasa de degradación disminuyó a medida que la concentración de fenol se incrementa de 50 a 200 mg/L. Chiou et al. [43] estudiaron el efecto de la concentración inicial (15.3 a 83.5 mg/L) en la degradación fotocatalítica de fenol y *m*-nitrofenol en presencia de TiO_2 /UV. Se degrada más del 90% durante 60 minutos de irradiación cuando la concentración inicial es de 15.3 mg/L. En condiciones idénticas, se degrada el 83% y 43% de *m*-nitrofenol a una concentración inicial de 15.3 y 83.5 mg/L, respectivamente. El número limitado de sitios sobre la superficie de las partículas de TiO_2 puede controlar la fotodegradación. Como se señaló en numerosas investigaciones, cuando la concentración del contaminante incrementa, más y más moléculas del compuesto quedan adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. Por consiguiente, la demanda de formación de especies activas ($\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2$) necesarias para la degradación de los contaminantes también aumenta. Sin embargo, la formación de $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2$ sobre la superficie del catalizador se mantiene constante para una intensidad de luz dada, cantidad de catalizador y la duración de la irradiación. En consecuencia, la tasa de degradación del contaminante disminuye a medida la concentración aumenta [44]. Además, un aumento en la concentración de sustrato puede conducir a la generación de productos intermedios los cuales pueden adsorber sobre la superficie del catalizador. La difusión lenta de compuestos intermedios generados a desde la superficie del catalizador puede dar lugar a la desactivación de los sitios activos de fotocatalizador, y por lo tanto resulta en una reducción

en la tasa de degradación. Por el contrario, a bajas concentraciones el número de sitios catalíticos no será un factor limitante, y la tasa de degradación es proporcional a la concentración de sustrato de acuerdo con una cinética de pseudo primer orden [45] [46]. Varias investigaciones describen adecuadamente la dependencia de las tasas de degradación fotocatalítica de la concentración de diversos fenoles y colorantes por el modelo cinético *Langmuir-Hinshelwood* (L-H) [47-49].

7.3 CARGA DEL CATALIZADOR

Varios estudios han indicado que la tasa fotocatalítica aumenta inicialmente con la carga de catalizador y luego disminuye a valores altos a causa de la dispersión de luz y efectos de apantallamiento. La tendencia hacia la aglomeración (interacción partícula-partícula) también aumenta a alta concentración de sólidos, lo que resulta en una reducción del área superficial disponible para la absorción de la luz y por lo tanto, una caída en la tasa de degradación fotocatalítica. Aunque la cantidad de sitios activos en la solución aumentará con carga de catalizador, un punto parece ser alcanzado donde la penetración de la luz se ve comprometida debido a la concentración de partículas en exceso. El equilibrio entre estos dos fenómenos opuestos resulta en una carga óptima de catalizador para la reacción fotocatalítica [50]. Un aumento adicional de catalizador más allá de la carga óptima dará lugar a una distribución no uniforme de intensidad de luz, de modo que la tasa de reacción sería sin duda más baja con un aumento de la dosis de catalizador.

Tabla 7.3 Efecto de la carga de catalizador en la degradación fotocatalítica de distintos fenoles

Contaminante	Fuente de luz	Fotocatalizador	Carga de catalizador (g/L)	Carga óptima (g/L)	Referencia
4-Nitrofenol	Solar	ZnO	0.2-2.0	0.6	[51]
Fenol	Solar	ZnO	0.5-3.5	2.5	[52]
4-Clorofenol	UV	TiO ₂	1.0-5.0	2.0	[53]
Fenol	UV	ZnO	1.0-3.0	2.0	[54]
2-Clorofenol	UV	Co-TiO ₂	0.005-0.03	0.01	[55]
Fenol	UV	TiO ₂	1.0-4.0	2.0	[56]
Fenol	UV	Pr-TiO ₂	0-1.2	1.0	[57]

7.4 PH

Los compuestos orgánicos en las aguas residuales difieren en gran medida en diversos parámetros, en particular en su comportamiento de especiación, solubilidad en agua y la hidrofobicidad. Mientras que algunos compuestos no están cargados a condiciones de pH comúnmente típicos del agua natural o de aguas residuales, otros compuestos presentan una amplia variación en la especiación (o carga) y las propiedades fisicoquímicas.

A un pH por debajo de su valor de pKa, un compuesto orgánico existe como una especie neutra. Por encima de este valor de pKa, un compuesto orgánico contiene una carga negativa. Esta variación también puede influir significativamente en su potencial de degradación fotocatalítica. El pH de las aguas residuales puede variar significativamente. El pH de un medio acuoso juega un papel importante sobre la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos ya que determina la carga superficial del fotocatalizador y el tamaño de los agregados que se formen [58,59]. La carga superficial de un fotocatalizador y la ionización o especiación (pK_a) de un contaminante orgánico puede ser profundamente afectada por el pH de la solución. La interacción electrostática entre la superficie del semiconductor, las moléculas del disolvente, el sustrato y los radicales cargados que se forman durante la oxidación fotocatalítica dependen fuertemente del pH de la solución. Además, la protonación y desprotonación de los contaminantes orgánicos pueden tener lugar dependiendo del pH de la solución. A veces, los correspondientes productos protonados son más estables bajo radiación UV que sus principales estructuras [60]. Por tanto, el pH de la solución puede desempeñar un papel clave en la adsorción y oxidación fotocatalítica de los contaminantes. El estado de ionización de la superficie del fotocatalizador también puede estar protonado y desprotonado en condiciones ácidas o alcalinas, respectivamente, como se muestra en las siguientes reacciones:



El punto de cero carga (P_{zc}) del TiO_2 (Degussa P25), por ejemplo es ampliamente investigado/informado a $\text{pH} \sim 6.25$ [61]. Mientras que en condiciones ácidas, la carga positiva de la superficie del catalizador aumenta a medida que disminuye el pH (Ecuación 1); por encima del pH 6.25 de la carga negativa en la superficie del TiO_2 aumenta con el incremento del pH. La Tabla 6.3 muestra la influencia del pH sobre la degradación fotocatalítica de varios fenoles. A un pH entre 5-9, se ha encontrado que el Zn^{2+} y Fe^{3+} codopado de TiO_2 muestra mayor fotoactividad en la degradación de fenol, mientras que se reportó un rango de pH óptimo de 3-4 para el TiO_2 puro.

Tabla 7.4 Influencia del pH sobre la degradación fotocatalítica de fenol y algunos fenoles sustituidos

Contaminante	Fuente de luz	Fotocatalizador	Rango de pH probado	pH óptimo	Referencia
4-Nitrofenol	Solar	ZnO	2.0 -7.0	6.0	[62]
Fenol	Solar	ZnO	3.0 -11.0	5.0-7.0	[63]
4-Clorofenol	UV	TiO ₂	4.0-9.0	5.0	[64]
2-fenilfenol	UV	ZnO	6.6-12.0	12.0	[65]
2-Clorofenol	UV	Co-TiO ₂	4.0-12.0	9.0	[66]
4-Flurofenol	UV	ZnO/TiO ₂	4.0-9.0	7.0	[67]
Fenol	UV	TiO ₂	3.0-8.0	5.0	[68]
<i>m</i> -Nitrofenol	UV	TiO ₂	4.1-12.7	8.9	[69]
4-Clorofenol	UV	N-TiO ₂	2.0-5.0	3.0	[70]

Pardeshi et al. [71] investigaron el efecto del pH (3-11) en la degradación fotocatalítica de fenol utilizando una suspensión de ZnO. Bajo estas condiciones, la más alta degradación se logró a un pH de 5-7. A un pH de 5-7, la mayor parte del fenol permanece no disociado, por lo tanto, el número máximo de moléculas de fenol se adsorbe en la superficie de ZnO y en consecuencia da lugar a una mejor fotodegradación. No obstante, en medio alcalino, la superficie de ZnO está cargado negativamente y los intermediarios fenolato pueden estar repelidos lejos de la superficie de ZnO que se opone a la adsorción de moléculas de sustrato en la superficie del catalizador. Como resultado, la degradación del fenol disminuye en medio alcalino. Usando ZnO, Lathasree et al. [72] estudiaron el efecto del pH (3.5 a 9) en la degradación fotocatalítica de fenol, *o*-clorofenol y *p*-clorofenol. La degradación de fenol se informó a ser favorable en moderadas soluciones ácidas y neutras. Sin embargo, se encontró para el *o*-clorofenol y *p*-clorofenol mayor tasa de degradación al someterse a valores de pH más bajos. Este comportamiento se atribuye al estado no disociado de las especies de clorofenoles en condiciones ácidas que favorece su adsorción en la superficie de ZnO. A pH alto, clorofenoles existen como con carga negativa que debilita su adsorción debido a la repulsión electrostática entre catalizador y aniones. Akbal et al. [73] estudiaron el efecto del pH (3-8) en la degradación fotocatalítica de fenol encontrándose bajo estas condiciones un valor pH óptimo de 5.

7.5 OXIDANTES

La recombinación de pares electrón/hueco es uno de los principales inconvenientes en la aplicación de fotocatalisis con TiO₂. En ausencia de electrones aceptor o donante adecuado, la etapa de recombinación es predominante y por lo tanto, limita el rendimiento cuántico. Por lo

tanto, es crucial prevenir la recombinación de pares electrón-hueco para asegurar una fotocatalisis eficiente. El oxígeno molecular se usa generalmente como aceptor de electrones en reacciones fotocatalíticas heterogéneas. En una suspensión semiconductor se ha demostrado mejora la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos (1) eliminando la recombinación del par electrón-hueco aceptando el electrón de banda de conducción; (2) aumenta la concentración de radicales hidroxilo y la velocidad de oxidación de compuestos intermediarios; y (3) genera más radicales y otras especies oxidantes para acelerar la eficiencia de degradación de los compuestos intermedios [74-81]. Dado que los radicales hidroxilo parecen desempeñar un papel importante en la degradación fotocatalítica varios investigadores han estudiado el efecto de la adición de aceptores de electrones tales como H_2O_2 , $KBrO_3$, y $(NH_4)_2S_2O_8$ en la degradación fotocatalítica de diversos compuestos orgánicos [76-81] para aumentar la formación de radicales hidroxilo así como para inhibir la recombinación de pares de electrón/hueco (e^-/h^+). En todos los casos, la adición de oxidantes ha dado lugar a mayores tasas de degradación de contaminantes en comparación con el oxígeno molecular. En la mayoría de los casos, se informa que el orden de incremento es: $UV/TiO_2/H_2O_2 > UV/TiO_2/BrO_3^- > UV/TiO_2/S_2O_8^{2-}$. Con la adición de H_2O_2 , la mejora de la degradación se debe al aumento de la concentración del radical hidroxilo como se muestra en las ecuaciones (6.3) y (6.4);



La eficiencia de degradación del proceso de oxidación UV / TiO_2 es ligeramente mayor en un medio ácido que en un medio básico. Chiou et al. [82] investigaron el efecto de la adición de H_2O_2 de 1.77 a 88.2 mM sobre la degradación fotocatalítica del fenol. La adición de H_2O_2 de 1.77 a 8.82 mM lleva a un aumento en la eficiencia de degradación de 58 a 84% en 3 h. Por el contrario, el fenol se degrada por completo en 2.5 y 1 h cuando el nivel de H_2O_2 aumentó a 44.1 y 88.2 mM, respectivamente.

7.6 INTENSIDAD DE LUZ Y LONGITUD DE ONDA

La intensidad de la luz determina el grado de absorción por el catalizador-semiconductor a una longitud de onda dada. La tasa de iniciación para la fotocatalisis en la formación del par electrón-hueco en la reacción fotoquímica es fuertemente dependiente de la intensidad de la luz [46]. La distribución de la intensidad luminosa dentro del reactor determina invariablemente la conversión global de los contaminantes y la eficiencia de la degradación [83]. Ollis et al. [84] revisó el efecto de la intensidad de la luz sobre la tasa de degradación de

los contaminantes orgánicos. Se ha informado [85-87] que la tasa es proporcional al flujo radiante Φ para $\Phi < 25 \text{ mW} / \text{cm}^2$, y por encima de $25 \text{ mW} / \text{cm}^2$ se ha demostrado que la tasa varía como $\Phi^{1/2}$, indicando un valor demasiado alto del flujo y un aumento en la tasa de recombinación del par electrón-hueco. A una intensidad alta, la tasa de reacción era independiente de la intensidad de luz. Esto es probablemente debido a que, a baja intensidad, las reacciones que implican la formación de par electrón-hueco son predominantes y la recombinación es insignificante. Chiou et al. [86] estudió el efecto de la intensidad de la luz UV (20-400 W) sobre la degradación del fenol. Todas las reacciones siguieron la cinética de primer orden. En el sistema UV / TiO_2 , las constantes de velocidad de degradación con una intensidad de luz de 20, 100 y 400 W son respectivamente 8.3×10^{-3} , 0.012 y 0.031 min^{-1} . Bajo estas condiciones, existe una correlación lineal aceptable entre la constante de velocidad de primer orden aparente y la intensidad de luz. El aumento de la intensidad luminosa mejora la formación de radical hidroxilo, mejorando así la velocidad de degradación. Shukla et al. [87] estudiaron el efecto de la intensidad de la luz (160-330 W) sobre la degradación fotocatalítica del fenol usando ZnO y luz solar artificial. En las condiciones ensayadas ($C_0 = 25 \text{ ppm}$, $\text{ZnO} = 0.4 \text{ g/L}$, $\text{Persulfato} = 2 \text{ g/L}$), la velocidad de degradación se ve favorecida por el aumento de la potencia, obteniéndose una conversión del 95% en 3h para 330 W en lugar de 4h mientras se utiliza la potencia de la lámpara de 160 W.

8. OBJETIVOS

8.1 OBJETIVO GENERAL

- Proponer el modelo matemático de un reactor fotocatalítico para la degradación de contaminantes considerando los parámetros involucrados en la transferencia de materia y los mecanismos de actividad fotocatalítica en un medio radiante de luz UV.

8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Predecir a través del modelo, la respuesta en la variación de variables controladas para la degradación fotocatalítica del contaminante.
- Evaluar en el laboratorio un sistema de oxidación por fotocatálisis para la degradación de un contaminante (fenol).
- Definir las variables que afectan el proceso de oxidación por fotocatálisis que serán determinantes en el desarrollo del modelo.
- Determinar la respuesta en la variación de los parámetros establecidos mediante pruebas experimentales.

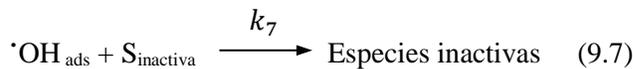
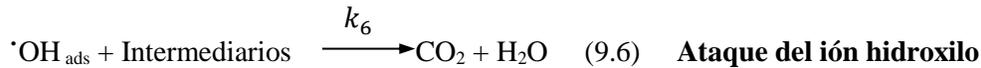
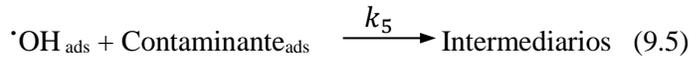
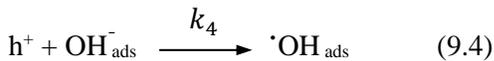
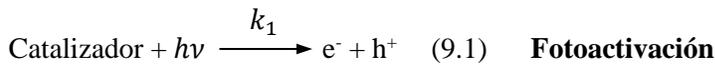
9. MODELADO

9.1 ECUACIÓN CINÉTICA

En este proceso, la fotoexcitación del TiO_2 por una longitud de onda de luz UV ($\lambda = 320 \text{ nm}$) genera el par electrón-hueco (e^- , h^+), los radicales hidroxilo que se generan pueden degradar los contaminantes.

$$290 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}$$

TiO_2/ZnO



Cinética del mecanismo de degradación fotocatalítica

$$r_{\text{contaminante}} = k_5 [\cdot\text{OH}]_{\text{ads}} [\text{C}]_{\text{ads}} \quad (\text{a})$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+][e^-] - k_3 [h^+][\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} - k_4 [h^+][\text{OH}^-]_{\text{ads}} = 0 \quad (\text{b})$$

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [h^+][e^-] - k_8 [h^+] = 0 \quad (\text{c})$$

$$k_8 = k_3 [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ads}} - k_4 [\text{OH}^-]_{\text{ads}} \quad (\text{d})$$

$$k_8[h^+] \gg k_2[h^+][e^-] \quad (e)$$

$$[h^+] = \frac{k_1 I_a}{k_8} \quad (f)$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = k_3[h^+][H_2O]_{ads} + k_4[h^+][OH^-]_{ads} - k_5[OH^-]_{ads}[C]_{ads} - k_6[OH^-]_{ads}[I] - k_7[OH^-]_{ads}S_{inactiva} = 0 \quad (g)$$

$$[OH^-]_{ads} = \frac{k_8}{k_7 S_{inactiva}} [h^+] = k' [h^+] \quad (h)$$

$$[OH^-]_{ads} = \frac{k_1 k' k_3}{k_8} [h^+] = k' [h^+] \quad (i)$$

$$r_{contaminante} = \frac{k' k_1}{k_8} I_a [C]_{ads}$$

$$r_{contaminante} = \frac{k' k_1}{k_8} I_a [C]_{ads} = \frac{k_p I_a K_C [C]}{1 + K_C [C]}$$

$$r_{contaminante} = \frac{k_p I_a K_C [C]}{1 + K_C [C] + \sum K_i C_i}$$

$$K_C [C] + \sum K_i C_i = K_C [C]_0$$

$$r_{contaminante} = \frac{k_p I_a K_C [C]}{1 + K_C [C] + \sum K_i C_i}$$

$$r_{contaminante} = \frac{k_p I_a K_C [C]}{1 + K_C [C]_0}$$

$$r \propto \frac{k_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]}$$

$$r_{contaminante} = \frac{k_p I_a K_C [C]}{1 + K_C [C]_0} \frac{K_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]}$$

Para el caso en que la concentración de oxígeno $[O_2]$ y la intensidad luminosa I_a sean constantes

$$k_c = \frac{k_p I_a K_{O_2} [O_2]}{1 + K_{O_2} [O_2]}$$

$$r_{contaminante} = \frac{k_c K_C [C]}{1 + K_C [C]_0} = k_{ap} [C]$$

De tal modo que el parámetro cinético k_{ap} puede ser determinado mediante la siguiente expresión a través de regresión lineal.

$$k_{ap} = \frac{k_c K_C}{1 + K_C [C]_0}$$

La gráfica siguiente representa la predicción en la respuesta de la variación de concentración del contaminante durante un tiempo de 80 minutos de exposición a la luz UV.

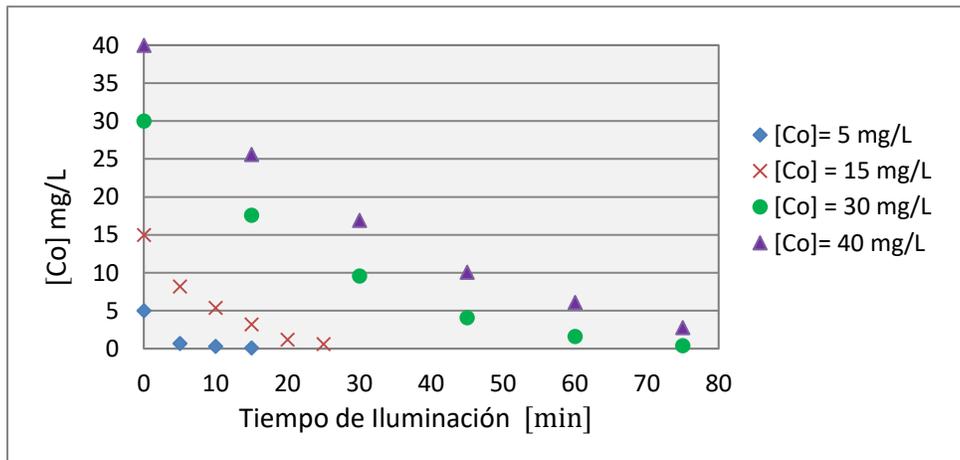


Figura 8.1. Comportamiento de la degradación del contaminante en el tiempo [88]

De acuerdo a la expresión cinética una variación en la concentración de oxígeno se ve reflejada en la siguiente gráfica.

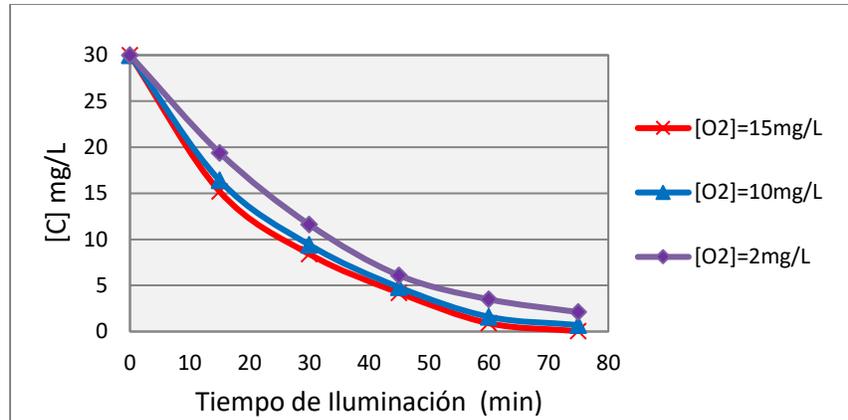


Figura 8.2. Comportamiento de la degradación del contaminante a diferentes concentraciones de oxígeno [89]

La predicción en la respuesta de la intensidad luminosa para la concentración del contaminante durante 80 minutos.

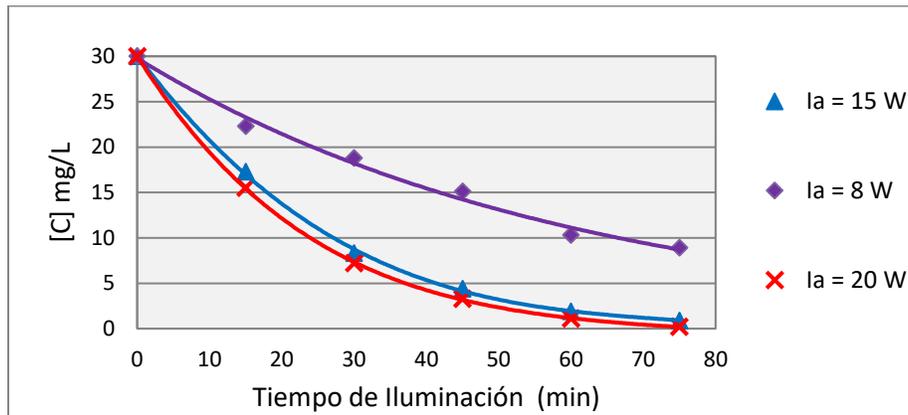


Figura 8.3. Comportamiento de la degradación del contaminante a diferente intensidad de luz UV [90].

9.2 MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA

Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla C_f) = D_f \nabla^2 C_f - r_f \quad (9.2.1)$$

que en coordenadas cilíndricas está dado por la siguiente expresión para

$$\mathbf{v} = (v_r, v_\theta, v_z)$$

$$\underbrace{\frac{\partial C_f}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\left(v_r \frac{\partial C_f}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_f}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} \right)}_{\text{Transporte de fenol por convección}} = D_A \underbrace{\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right)}_{\text{Transporte de fenol por difusión}} - \underbrace{r_f}_{\text{Reacción de fenol}} \quad (9.2.2)$$

Para la resolución de la ecuación anterior, se considera lo siguiente:

- a) Se opera en estado estacionario; por lo tanto, no presenta acumulación, esto es:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = 0$$

- b) Dentro del volumen espacial el movimiento de fluido debido a gradientes de presión en dirección angular y radial no son significativos:
 $v_r = v_\theta = 0$

- c) Tomando en consideración la geometría cilíndrica del reactor, no existe variación considerable de concentración en dirección radial y angular:

$$\frac{\partial C_f}{\partial r} = \frac{\partial C_f}{\partial \theta} = 0$$

Assumiendo las condiciones anteriores la expresión para representar

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_f}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_f}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) = D_f \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right) - r_f \quad (9.2.3)$$

$$v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_f \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right) - r_f \quad (9.2.4)$$

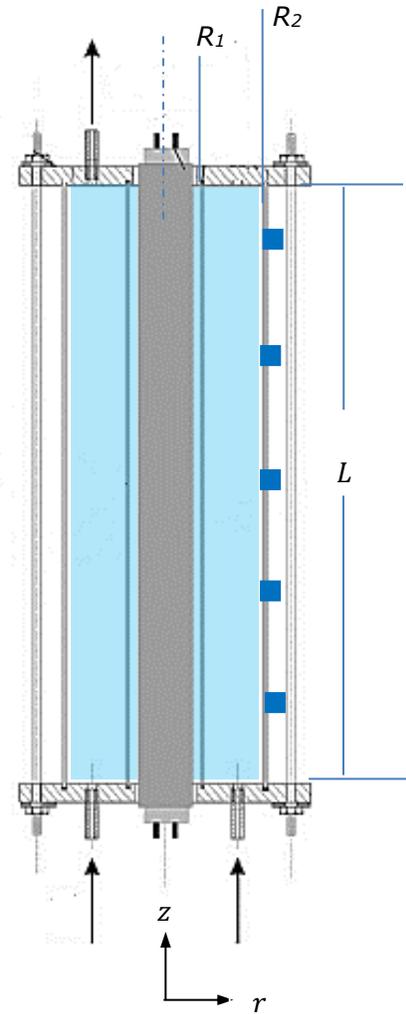


Figura 8.4. Reactor fotocatalítico

Finalmente se obtiene lo siguiente:

$$v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_f \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right) - r_f \quad (9.2.5)$$

Condiciones frontera en el fotoreactor:

$$\text{En } z = 0, C_f = C_{fen} \quad (9.2.6)$$

$$\text{En } z = L, \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (9.2.7)$$

Suposición: Flujo laminar a través del reactor considerando la región anular entre dos cilindros coaxiales de radios r y R como se muestra en la figura 8.4.

Se tiene entonces que la velocidad para el flujo ascendente que circula a través de la sección de corona circular viene dado por la siguiente expresión:

$$v_z = \frac{Q}{A_c} \quad (9.2.8)$$

donde Q es el flujo volumétrico (m^3/h) y A_c es el área de la sección transversal del reactor (m^2).

La ecuación de continuidad adimensional para la degradación de fenol. Partimos de la ecuación 9.2.2, suponiendo que la densidad y la difusividad son constantes. La cinética que corresponde a la reacción de fotocatalisis heterogénea adoptada al mecanismo de degradación es el de *Lamuir-Hinshelwood* [91]:

$$r_f = \frac{k_c K_c [C_f]}{1 + K_c [C_f]} \quad (9.2.9)$$

Donde k_c representa la constante cinética de la reacción, K_c la constante de equilibrio de adsorción de fenol y C_f la concentración (Augugliaro *et al.*, 1997).

9.3 APROXIMACIÓN POR DIFERENCIAS FINITAS

Se desarrolla una ecuación en estado estacionario sustituyendo la primera y la segunda derivadas de la ecuación (9.2.5) por diferencias finitas centradas para obtener:

$$\frac{\partial C_f}{\partial z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{C_f(z + \Delta z) - C_f(z)}{\Delta z} \cong \frac{C_{f_{i+1}} - C_{f_{i-1}}}{2\Delta z} \quad (9.3.1)$$

$$\frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \cong \frac{C_{f_{i+1}} - 2C_{f_i} + C_{f_{i-1}}}{(\Delta z)^2} \quad (9.3.2)$$

las cuales tienen errores de $O[(\Delta z)^2]$ conocido como error local de truncamiento.

Sustituyendo en la ecuación anteriormente mencionada para el reactor fotocatalítico:

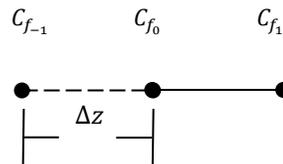
$$v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_f \left(\frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} \right) - r_f$$

$$v_z \frac{C_{f_{i+1}} - C_{f_{i-1}}}{2\Delta z} = D_f \left(\frac{C_{f_{i+1}} - 2C_{f_i} + C_{f_{i-1}}}{(\Delta z)^2} \right) - \frac{k_c K_C [C_{f_i}]}{1 + K_C [C_{f_i}]} \quad (9.3.3)$$

Agrupando términos se tiene

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z} \right) C_{f_{i-1}} + \left(\frac{2D_f C_{f_i}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_c K_C [C_{f_i}]}{1 + K_C [C_{f_i}]} \right) - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z} \right) C_{f_{i+1}} = 0 \quad (9.3.4)$$

Esta ecuación se puede dar para cada uno de los nodos del sistema. En los extremos del fotoreactor, este proceso introduce nodos que están fuera del sistema. Por ejemplo, en el nodo de entrada ($i = 0$),



Se tiene entonces la siguiente expresión:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z} \right) C_{f_{0-1}} + \left(\frac{2D_f C_{f_0}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_c K_C [C_{f_0}]}{1 + K_C [C_{f_0}]} \right) - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z} \right) C_{f_{0+1}} = 0 \quad (9.3.5)$$

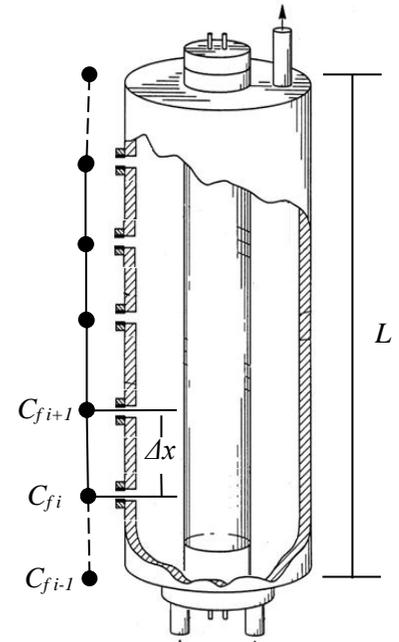


Figura 8.5. Reactor fotocatalítico con los nodos a lo largo del eje longitudinal con el objetivo de deducir una expresión en diferencias finitas para la concentración.

El término C_{f_0} se elimina utilizando la primera condición de frontera. A la entrada, se debe satisfacer el siguiente balance de masa:

$$QC_{fen} = QC_{f_0} - D_f A_c \frac{\partial C_{f_0}}{\partial z} \quad (9.3.6)$$

donde C_{f_0} es la concentración en el primer nodo. Así, esta condición de frontera específica de la cantidad de fenol transportada hacia el fotoreactor debe ser igual a la cantidad llevada hacia afuera desde la entrada. Se sustituye entonces la derivada por una diferencia finita.

$$QC_{fen} = QC_{f_0} - D_f A_c \frac{C_{f_1} - C_{f_{-1}}}{2\Delta z} \quad (9.3.7)$$

De la cual se despeja $C_{f_{-1}}$:

$$C_{f_{-1}} = C_{f_1} + \frac{2\Delta z v_z}{D_f} C_{fen} - \frac{2\Delta z v_z}{D_f} C_{f_0} \quad (9.3.8)$$

que al sustituirse en la ecuación (9.3.5) se obtiene:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right)\left(C_{f_1} + \frac{2\Delta z v_z}{D_f} C_{fen} - \frac{2\Delta z v_z}{D_f} C_{f_0}\right) + \left(\frac{2D_f C_{f_0}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_c K_c [C_{f_0}]}{1 + K_c [C_{f_0}]}\right) - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right) C_{f_1} = 0$$

$$\left(\frac{2v_z}{\Delta z} C_{f_0} + \frac{v_z^2}{D_f} C_{f_0} + \frac{2D_f}{(\Delta z)^2} C_{f_0} + \frac{k_c K_c [C_{f_0}]}{1 + K_c [C_{f_0}]}\right) + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2}\right) C_{f_1} = \left(\frac{2v_z}{\Delta z} + \frac{v_z^2}{D_f}\right) C_{fen} \quad (9.3.9)$$

Dado que el valor de la constante de adsorción $K_c \ll 1$ se establece una cinética de pseudo primer orden, así considerando lo anterior se tiene lo siguiente:

$$\left(\frac{2v_z}{\Delta z} + \frac{v_z^2}{D_f} + \frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right) C_{f_0} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2}\right) C_{f_1} = \left(\frac{2v_z}{\Delta z} + \frac{v_z^2}{D_f}\right) C_{fen} \quad (9.3.10)$$

Se puede realizar un desarrollo similar para la salida, donde la ecuación en diferencias original es:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right) C_{f_{n-1}} + \left(\frac{2D_f C_{f_n}}{(\Delta z)^2} + \frac{k_c K_c [C_{f_n}]}{1 + K_c [C_{f_n}]}\right) - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right) C_{f_{n+1}} = 0 \quad (9.3.11)$$

Donde se satisface el siguiente balance de masa:

$$QC_{fsal} = QC_{f_{sal}} - D_f A_c \frac{\partial C_f}{\partial z} \quad (9.3.12)$$

Como en la entrada, se utiliza una diferencia dividida para aproximar la derivada:

$$QC_{f_{sal}} = QC_{f_{sal}} - D_f A_c \frac{C_{n+1} - C_{n-1}}{2\Delta z} \quad (9.3.13)$$

A partir de la condición de frontera a la salida $\frac{\partial C_f}{\partial z} = 0$, una inspección de esta ecuación nos lleva a concluir que $C_{n+1} = C_{n-1}$. En otras palabras, la pendiente a la salida debe ser cero para que se satisfaga la ecuación (9.3.13). Sustituyendo este resultado en la ecuación (9.3.11) y simplificando, se tiene lo siguiente:

$$-\left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2}\right)C_{f_{n-1}} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right)C_{f_n} = 0$$

El desarrollo del sistema de ecuaciones que involucran los puntos de muestreo son las siguientes considerando una cinética de pseudo primer orden:

Para $i = 1$:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_0} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right)C_{f_1} - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_2} = 0 \quad (9.3.14)$$

Para $i = 2$:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_1} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right)C_{f_2} - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_3} = 0 \quad (9.3.16)$$

Para $i = 3$:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_2} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right)C_{f_3} - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_4} = 0 \quad (9.3.17)$$

Para $i = 4$:

$$-\left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_3} + \left(\frac{2D_f}{(\Delta z)^2} + k_c\right)C_{f_4} - \left(\frac{D_f}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z}\right)C_{f_{sal}} = 0 \quad (9.3.18)$$

Si $D_f = 0.851 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ($0.851 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), $\Delta z = 7.73 \text{ cm}$, $C_o = 100 \text{ mg/L}$ (0.1 mg/cm^3), $K_c = 3.85 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1}$ ($0.385 \text{ cm}^3 \text{ mg}^{-1}$), $k_c = 24.15 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($4.025 \times 10^{-4} \text{ mg cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), $Q = 20 \text{ L/h}$ ($5.56 \text{ cm}^3/\text{s}$) $A_c = 94.24 \text{ cm}^2$, $v = 0.0589 \text{ cm/s}$. Las ecuaciones anteriores forman ahora un sistema de n ecuaciones tridiagonales con n incógnitas.

$$\begin{bmatrix} 408.319 & 2.84 \times 10^{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3.81 \times 10^{-3} & 4.02 \times 10^{-4} & 3.81 \times 10^{-3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3.81 \times 10^{-3} & 4.02 \times 10^{-4} & 3.81 \times 10^{-3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3.81 \times 10^{-3} & 4.02 \times 10^{-4} & 3.81 \times 10^{-3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3.81 \times 10^{-3} & 4.02 \times 10^{-4} & 3.81 \times 10^{-3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2.84 \times 10^{-7} & 4.02 \times 10^{-4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{f_0} \\ C_{f_1} \\ C_{f_2} \\ C_{f_3} \\ C_{f_4} \\ C_{f_{sal}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 40832 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

16.5 CODIFICACIÓN EN WOLFRAM MATHEMÁTICA®.

Para resolución del sistema de ecuaciones anterior se empleó la herramienta *Wolfram Mathematica 9.0*. El código de resolución aparece a continuación de donde se obtiene los siguientes valores de los perfiles de concentración de fenol a los largo del eje axial:

RESOLUCIÓN DEL PERFIL DE CONCENTRACIÓN AXIAL;

(* Ingreso de los parámetros *)

Df=0.851×10⁻⁵; (*cm²/s*) Difusividad
Δz=7.73; (*cm*)
vz=0.05894628; (*cm/s*) Velocidad del fluido
kc=4.025×10⁻⁴; (*mg cm⁻³ s⁻¹*) Constante cinética
Kc=0.385; (*cm³/mg*) Constante de Adsorción del Fenol
Ce0=0.1; (*mg/cm³*) Concentración inicial

(*ECUACIÓN DE CONTINUIDAD*)

$$(*v_z \frac{\partial C_f}{\partial z} = D_f (\frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2}) - r_f*)$$

(* Cálculo de coeficientes *)

$$A = \frac{2 * vz}{\Delta z};$$

$$B = \frac{vz^2}{Df};$$

$$F = \frac{2 * Df}{(\Delta z)^2};$$

$$(* \frac{2v_z}{\Delta z} + \frac{v_z^2}{Df} + \frac{2Df}{(\Delta z)^2} + k_c *)$$

$$a = A + B + F + kc$$

408.319

$$(* \frac{2v_z}{\Delta z} + \frac{v_z^2}{Df} *)$$

$$b = A + B$$

408.318

$$\left(* - \left(\frac{Df}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2\Delta z} \right) * \right)$$

$$c = - \left(\frac{Df}{(\Delta z)^2} + \frac{v_z}{2 * \Delta z} \right)$$

$$-0.00381296$$

$$\left(* - \frac{2Df}{(\Delta z)^2} + k_f * \right)$$

$$d = \frac{2 * Df}{(\Delta z)^2} + kc$$

$$0.00040278$$

$$k = \frac{Df}{(\Delta z)^2}$$

$$1.4242 \times 10^{-7}$$

$$f = \frac{v_z}{2 * \Delta z}$$

$$0.00381283$$

$$g = -(k + f)$$

$$-0.00381297$$

$$\left(* - \left(\frac{Df}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2\Delta z} \right) * \right)$$

$$e = - \left(\frac{Df}{(\Delta z)^2} - \frac{v_z}{2 * \Delta z} \right)$$

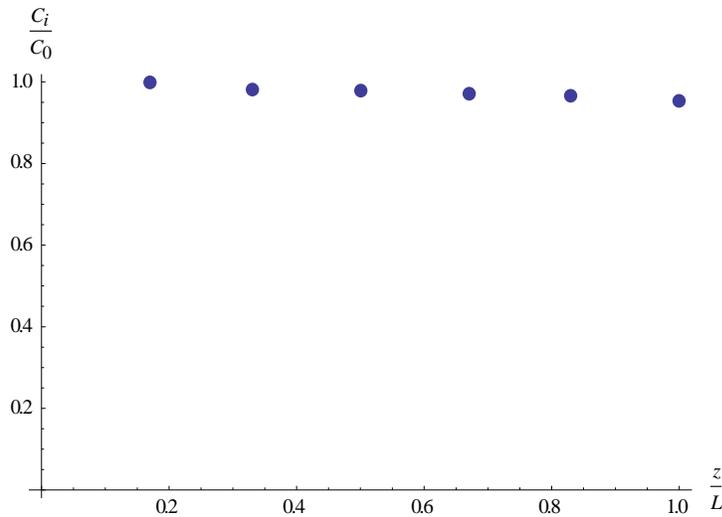
$$0.00381268$$

$$\text{Solve}[\{a * C_0 + F * C_1 + 0C_2 + 0C_3 + 0C_4 + 0C_5 = b * Ce0, \\ g * C_0 + d * C_1 + e * C_2 + 0C_3 + 0C_4 + 0C_5 = 0, \\ 0C_0 + g * C_1 + d * C_2 + e * C_3 + 0C_4 + 0C_5 = 0, \\ 0C_0 + 0C_1 + g * C_2 + d * C_3 + e * C_4 + 0C_5 = 0, \\ 0C_0 + 0C_1 + 0C_2 + g * C_3 + d * C_4 + e * C_5 = 0, \\ 0C_0 + 0C_1 + 0C_2 + 0C_3 - F * C_4 + d * C_5 = 0\}]$$

$$\{ \{C_0 \rightarrow 0.09999, C_1 \rightarrow 0.09812, C_2 \rightarrow 0.09783, C_3 \rightarrow 0.09729, C_4 \rightarrow 0.09675, C_5 \rightarrow 0.09532\} \}$$

$$\text{nodos1} = \{ \{0.17, 0.9999\}, \{0.33, 0.9812\}, \{0.50, 0.9783\}, \{0.67, 0.9729\}, \{0.83, 0.9675\}, \{1.00, 0.9532\} \};$$

$$\text{perfil1} = \text{ListPlot}[\text{nodos1}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{z/L, C_i/C_0\}, \text{PlotStyle} \rightarrow \text{PointSize}[0.02], \text{AxesOrigin} \rightarrow \{0,0\}]$$



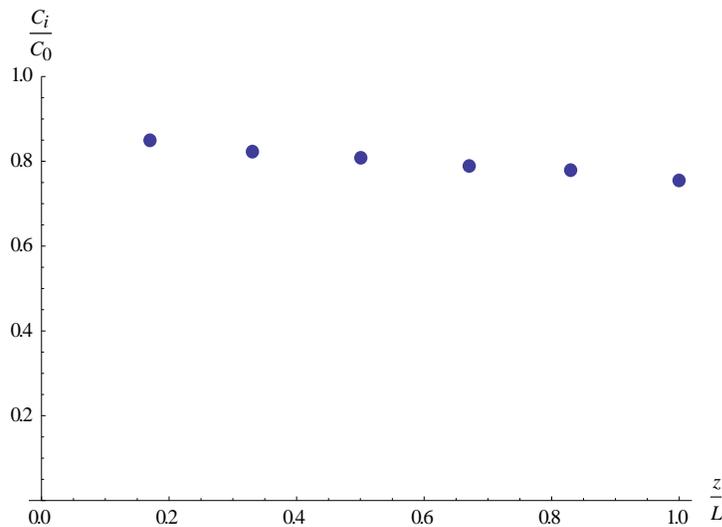
$Ce1 = 0.08498$; (* mg/cm³ *)

```
Solve[{a * C0 + F * C1 + 0C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = b * Ce1,
g * C0 + d * C1 + e * C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + g * C1 + d * C2 + e * C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + g * C2 + d * C3 + e * C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + g * C3 + d * C4 + e * C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + 0C3 - F * C4 + d * C5 = 0}]
```

```
{{C0 -> 0.08497, C1 -> 0.08250, C2 -> 0.08010, C3 -> 0.0784, C4 -> 0.0772, C5 -> 0.0758}}
```

```
nodos2={{0.17, 0.8497}, {0.33, 0.8250}, {0.50, 0.8010}, {0.67, 0.784}, {0.83, 0.772}, {1.00, 0.758}};
```

```
perfil2 = ListPlot[nodos2, AxesLabel -> {z/L, Ci/C0}, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0,0}]
```



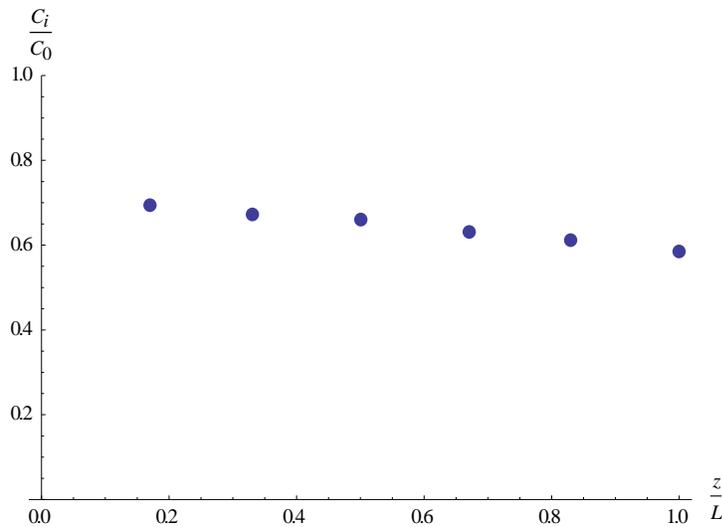
$Ce2 = 0.06949$; (* mg/cm³ *)

```
Solve[{a * C0 + F * C1 + 0C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = b * Ce2,
g * C0 + d * C1 + e * C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + g * C1 + d * C2 + e * C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + g * C2 + d * C3 + e * C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + g * C3 + d * C4 + e * C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + 0C3 - F * C4 + d * C5 = 0}]
```

```
{{C0 -> 0.06948, C1 -> 0.06733, C2 -> 0.06598, C3 -> 0.06314, C4 -> 0.06123, C5 -> 0.05854}}
```

```
nodos3={{0.17, 0.6948}, {0.33, 0.6733}, {0.50, 0.6598}, {0.67, 0.6314}, {0.83, 0.6123}, {1.00, 0.5854}};
```

```
perfil3 = ListPlot[nodos3, AxesLabel -> {z/L, Ci/C0}, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0,0}]
```



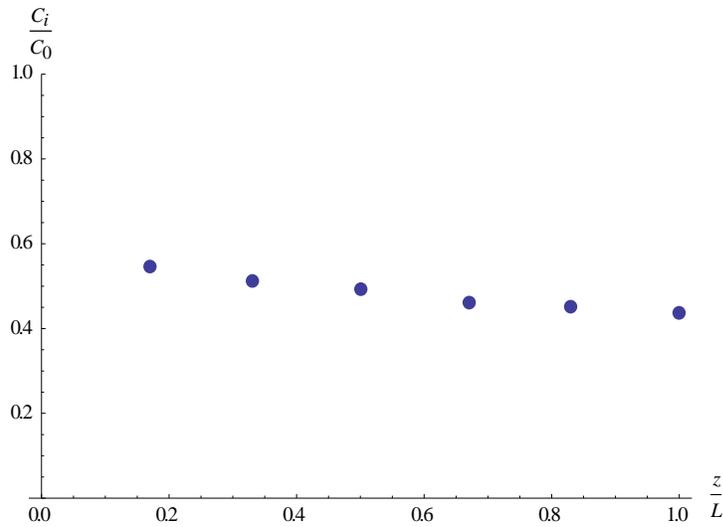
Ce3 = 0.054568; (* mg/cm³ *)

```
Solve[{a * C0 + F * C1 + 0C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = b * Ce3,
g * C0 + d * C1 + e * C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + g * C1 + d * C2 + e * C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + g * C2 + d * C3 + e * C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + g * C3 + d * C4 + e * C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + 0C3 - F * C4 + d * C5 = 0}]
```

```
{{C0 -> 0.05456, C1 -> 0.05112, C2 -> 0.04938, C3 -> 0.04614, C4 -> 0.04527, C5 -> 0.04373}}
```

```
nodos4={{0.17, 0.5456}, {0.33, 0.5112}, {0.50, 0.4938}, {0.67, 0.4614}, {0.83, 0.4527}, {1.00, 0.4373}};
```

```
perfil4 = ListPlot[nodos4, AxesLabel -> {z/L, Ci/C0}, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0,0}]
```



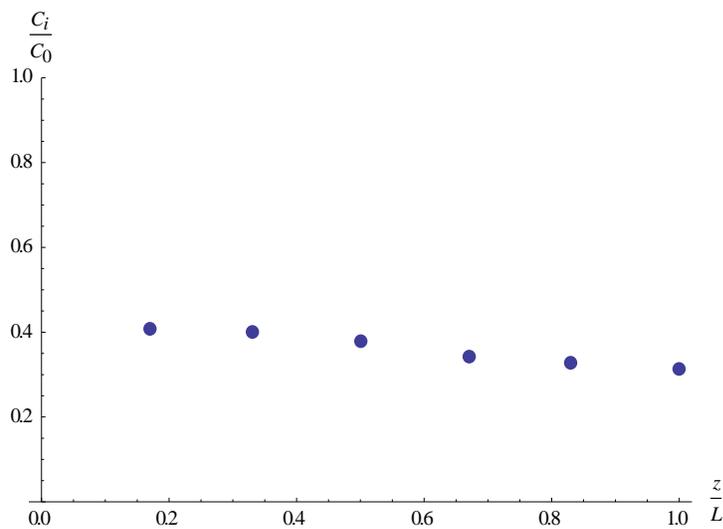
$Ce4 = 0.040718$; (* mg/cm³ *)

```
Solve[{a * C0 + F * C1 + 0C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = b * Ce4,
g * C0 + d * C1 + e * C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + g * C1 + d * C2 + e * C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + g * C2 + d * C3 + e * C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + g * C3 + d * C4 + e * C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + 0C3 - F * C4 + d * C5 = 0}]
```

```
{{C0 -> 0.04071, C1 -> 0.03996, C2 -> 0.03783, C3 -> 0.03418, C4 -> 0.03278, C5 -> 0.03127}}
```

```
nodos5={{0.17, 0.4071}, {0.33, 0.3996}, {0.50, 0.3783}, {0.67, 0.3418}, {0.83, 0.3278}, {1.00, 0.3127}};
```

```
perfil5 = ListPlot[nodos5, AxesLabel -> {z/L, Ci/C0}, PlotStyle -> PointSize[0.02], AxesOrigin -> {0,0}]
```



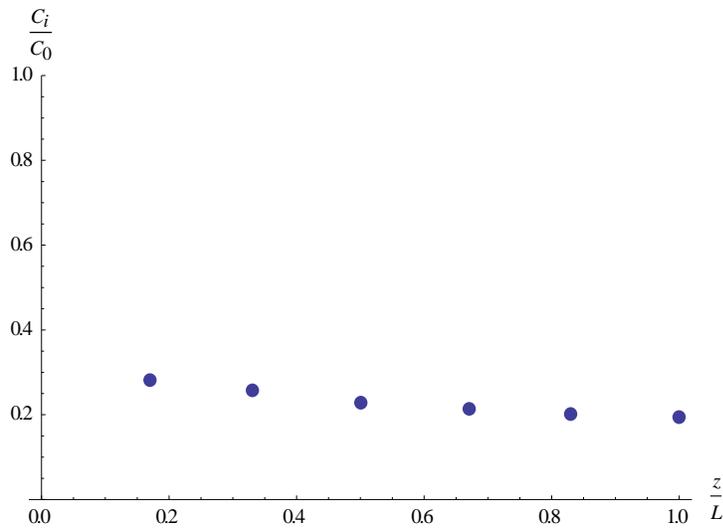
$Ce5 = 0.028254$; (* mg/cm³ *)

```
Solve[{{a * C0 + F * C1 + 0C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = b * Ce5,
g * C0 + d * C1 + e * C2 + 0C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + g * C1 + d * C2 + e * C3 + 0C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + g * C2 + d * C3 + e * C4 + 0C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + g * C3 + d * C4 + e * C5 = 0,
0C0 + 0C1 + 0C2 + 0C3 - F * C4 + d * C5 = 0}]
```

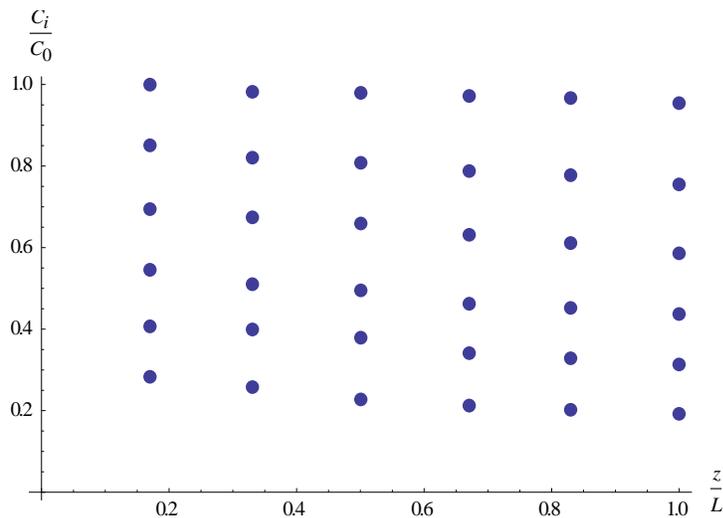
```
{{C0 → 0.02825, C1 → 0.02582, C2 → 0.02276, C3 → 0.02129, C4 → 0.02027, C5 → 0.01933}}
```

```
nodos6={{0.17, 0.2825}, {0.33, 0.2582}, {0.50, 0.2276}, {0.67, 0.2129}, {0.83, 0.2027}, {1.00, 0.1933}};
```

```
perfil6 = ListPlot[nodos6, AxesLabel → {z/L, Ci/C0}, PlotStyle → PointSize[0.02], AxesOrigin → {0,0}]
```



```
Show = [perfil1, perfil2, perfil3, perfil4, perfil5, perfil6]
```



La gráfica de estos resultados muestra como se esperaba que la concentración disminuye debido a la reacción de degradación, conforme la suspensión con el catalizador y la solución de fenol se encuentra en presencia de la luz dentro del fotoreactor durante el tiempo de operación.

10. FENOL

Los compuestos fenólicos están presentes en los efluentes de numerosas industrias, entre las que destacan las siguientes: química (detergentes, colorantes, pesticidas, explosivos, producción de resinas, nylon, plastificantes, desinfectantes, drogas, aditivos para aceites), petroquímica (refino del petróleo), farmacéutica, galvánica, textil, agroalimentaria (vinícola, oleica), forestal (papel, pulpa), siderúrgica, entre otras.

El fenol es altamente tóxico y cancerígeno; es resistente a la degradación por muchos tratamientos biológicos convencionales o procedimientos de adsorción química.

Como es sabido, los compuestos aromáticos como el fenol y sus derivados son sustancias corrosivas y tóxicas; su impacto negativo se ve agravado porque son difíciles de degradar y eliminar. Por ello, es importante realizar un adecuado tratamiento de eliminación de los compuestos fenólicos que consiga reducir los niveles de estos contaminantes hasta los valores permitidos.

La oxidación del fenol en fase acuosa transcurre de acuerdo con un mecanismo de radicales libres, caracterizado por un periodo de inducción durante el cual se oxida una pequeña fracción del fenol inicial, al que sigue una etapa rápida de degradación donde se oxida todo el fenol restante y la mayor parte de los intermedios formados. El radical hidroxilo juega un importante papel debido a su elevada reactividad y poder oxidante.

Durante la oxidación del fenol se forma una gran variedad de compuestos intermedios, debido a una oxidación parcial. Entre ellos, los observados mayoritariamente son catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos maleico, oxálico, acético, etc. En la figura 6.1 se muestra un esquema del proceso de oxidación del fenol [92].

Como se informó anteriormente, estos resultados confirman que el fenol puede ser fácilmente mineralizada por reacciones fotocatalíticas a través de la formación y degradación de los intermediarios: hidroquinona, catecol, *p*-benzoquinona, *o*-benzoquinona y algunos

ácidos orgánicos hasta la completa mineralización de acuerdo con el mecanismo de reacción presentado.

El punto clave en la efectiva oxidación catalítica heterogénea general de compuestos orgánicos en aguas residuales es encontrar un catalizador apropiado. En estos casos, un catalizador adecuado debe presentar elevadas velocidades de oxidación cuando se quiere favorecer la mineralización total.

11. DISEÑO EXPERIMENTAL

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han basado su éxito, a escala laboratorio, en que han sido capaces de degradar completamente compuestos orgánicos refractarios, tales como pesticidas, compuestos organoclorados, fenoles, tensoactivos, etc. La generación, en el medio de reacción, de especies altamente oxidantes y reactivas, permite aumentar la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos tóxicos en el medio.

Para el desarrollo experimental se muestra a continuación el esquema experimental para la degradación del fenol.

Este trabajo examina la mineralización de la solución acuosa de fenol en un diseño de fotoreactor usando de TiO_2 como catalizador el cual se tiene una fuente de luz UV de 8W en la región anular.

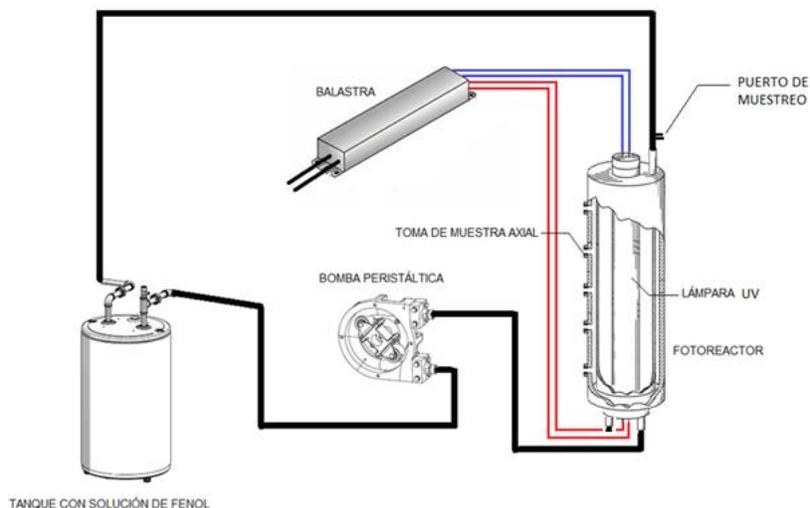


Figura 11.1 Diagrama del equipo experimental

El dispositivo experimental para estudiar la actividad fotocatalítica se muestra en la figura 11.2. El montaje del reactor de material acrílico cuya geometría cilíndrica tiene una capacidad

de 2.7 L en su volumen espacial interior y una longitud de 46.4 cm y un diámetro de 12.6 cm. El sistema dispone de un tanque el cual contiene la solución de fenol con la suspensión de catalizador para permitir que el contaminante entre en contacto con el catalizador en la oscuridad durante un tiempo de 30 min y posteriormente se llevó al reactor a través de una bomba peristáltica. El caudal de entrada al reactor se controló con una válvula de apertura-cierre fijando el flujo ascensional requerido para las pruebas experimentales.



Figura 11.2 Diseño experimental

El cuanto al rendimiento energético el diseño sitúa la fuente de energía de luz UV en el centro del reactor anular permitiendo que sea la única fuente de fotones, ya que se encuentra enmascarado. La disposición del catalizador dentro del reactor previamente preparado en suspensión con la solución de fenol durante la operación activa el proceso de degradación (Figura 11.3). Se tiene además cinco puertos de muestro (toma muestra) para determinar el perfil axial de concentración a lo largo del fotoreactor.



Figura 11.3 Reactor fotocatalítico con puertos de muestreo en longitud axial

Se considera que las ventajas de trabajar bajo estas condiciones para el proceso de fotoactivación aumentan los centros activos en un determinado volumen en comparación con la misma cantidad de catalizador en suspensión.

No existen limitaciones en la transferencia de masa, que llega a ser la etapa controlante a bajos caudales (Matthews, 2002; Ollis, 2001). Además, este efecto es particularmente intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, llegando a ser completamente limitante. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción es independiente del flujo de fotones incidente.

La degradación fotocatalítica se estudia bajo condiciones experimentales siguientes:

- Variación de concentración inicial de fenol
 - a) en la oscuridad y en presencia del catalizador (adsorción).
 - b) bajo el efecto de la radiación UV.
- Variación del caudal volumétrico la entrada del reactor.
- Variación en la concentración inicial del catalizador durante el proceso de degradación fotocatalítica.

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Tabla 11.1. Condiciones en que se efectuó la fotoreacción de fenol con el catalizador de TiO₂

Catalizador	Oxido de Titanio TiO ₂ 90% anatasa, 10% rutilo
Agente oxidante	Aireación O ₂ Peróxido de hidrógeno H ₂ O ₂
Tiempo de reacción	Adsorción en ausencia de radiación: 30 min Reacción con radiación UV: 120 min, 240 min
Concentración inicial de fenol	100 mg/L, 400 mg/L
Concentración de catalizador	500 mg/L
Caudal	10 L/h, 15 L/h, 20 L/h
Lámpara	8 W (<i>Argos</i>)

Para la determinación de la concentración de las muestras de la curva de calibración y de los puertos de muestreo a lo largo de la longitud axial, además de la entrada y salida del fotoreactor se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/Vis (*Lambda 25, UV WinLab V6*), el cual se corrió para una longitud de onda de 200 a 400 nm. La λ_{max} para fenol es de 269.5 nm.

El área superficial específica del catalizador se determinó por el método BET. Para la muestra analizada se utilizó 1 g de catalizador de TiO₂ en la determinación de las isotermas de adsorción de N₂. En el anexo 16.3 se muestran los resultados de área BET.

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro de polvo automático SIEMENS D-501, con microprocesador DACO-MP e impresora digital LA 100. Las condiciones de trabajo fueron: tensión a 40 KV; intensidad, 22.5 mA; rendija de ventana, 1°; rendija de contador, 0.15°; tamaño de paso, 0.04°; tiempo de integración, 1 s.

12. RESULTADOS

ENSAYO 1. Efecto del flujo volumétrico en aire

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 1:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 6 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$
 Q=15 L/h Agente oxidante: O₂ (Aire)

Tabla 12.1 Resultados experimentales-Ensayo 1

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
0	1.5749	100	1
15	1.5654	94.61	0.946
30	1.5525	93.99	0.940
45	1.5560	93.90	0.939
60	1.5547	93.76	0.938
75	1.5518	93.71	0.937
90	1.5452	93.28	0.939
105	1.5293	92.23	0.922
120	1.5031	90.51	0.905

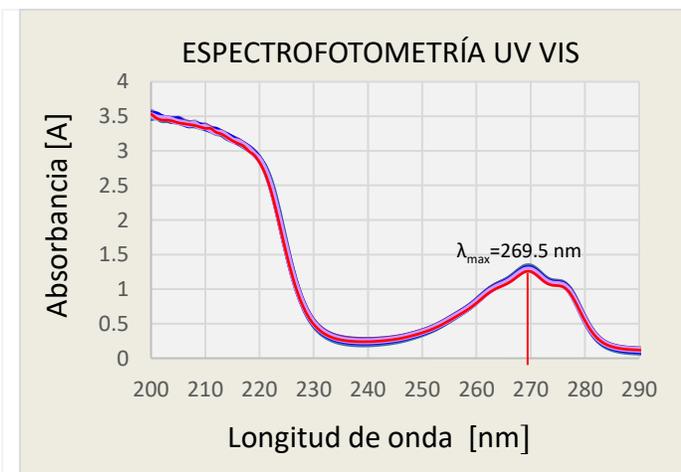


Figura 12.1 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 1

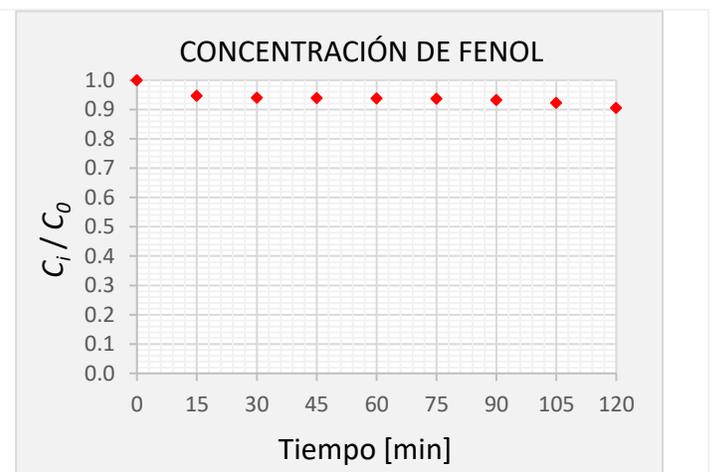


Figura 12.2 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 90.51 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 9.49\%$$

ENSAYO 2. Efecto del flujo volumétrico en aire

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 2:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$

Q=10 L/h Agente oxidante: O₂ (Aire) $C_{o \text{ cat}} = 400 \text{ mg/L}$ $t_{\text{oscuridad}} = 30 \text{ min}$

Tabla 12.2 Resultados experimentales-Ensayo 2

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
0	1.5786	100.00	1
20	1.4905	95.70	0.957
40	1.4163	90.85	0.908
60	1.3398	85.85	0.858
80	1.2582	80.52	0.805
100	1.2064	77.13	0.771
120	1.1554	73.80	0.738

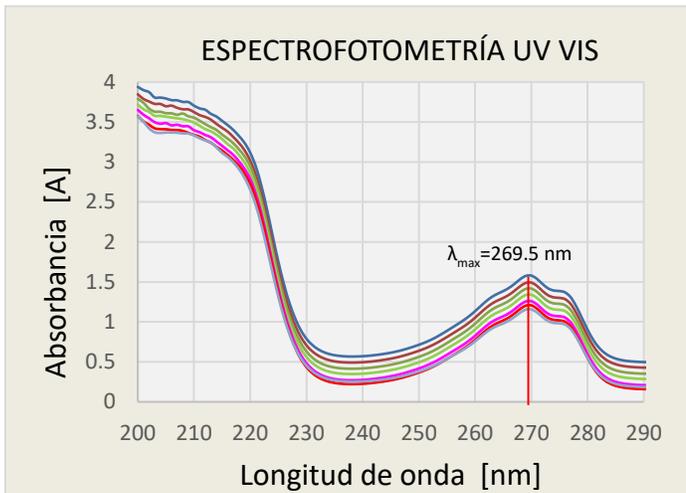


Figura 12.3 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 2

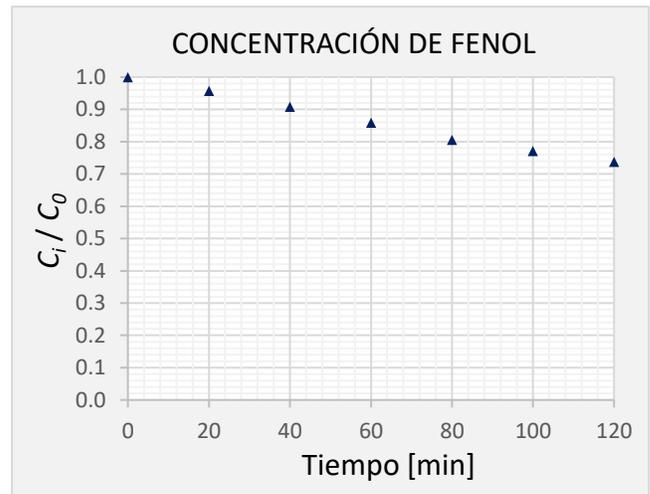


Figura 12.4 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 73.80 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 26.2\%$$

ENSAYO 3. Efecto del flujo volumétrico en aire

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 3:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$

Q=15 L/h Agente oxidante: O₂ (Aire) $C_{o \text{ cat}} = 500 \text{ mg/L}$ $t_{\text{oscuridad}} = 30 \text{ min}$

Tabla 12.3 Resultados experimentales-Ensayo 3

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
0	1.5705	100.00	1
15	1.4856	95.38	0.954
30	1.3768	88.27	0.883
45	1.2756	81.65	0.817
60	1.1729	74.94	0.749
75	1.1116	70.93	0.709
90	1.051	66.97	0.670
105	0.9951	63.32	0.633
120	0.951	60.44	0.604

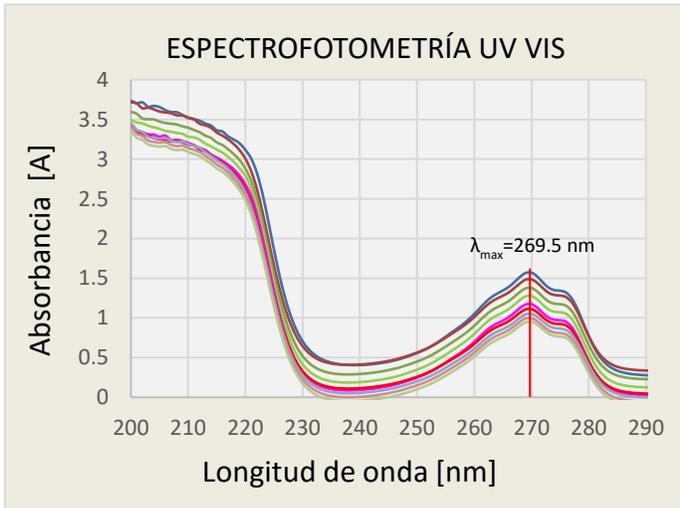


Figura 12.5 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 3

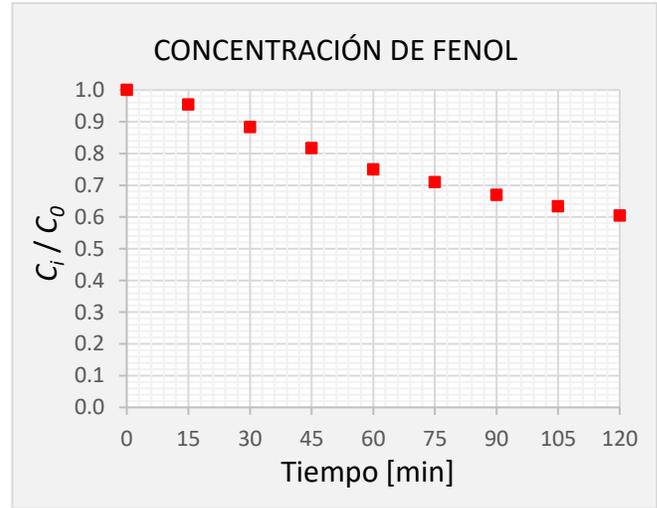


Figura 12.6 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 60.44 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 39.56\%$$

ENSAYO 4. Efecto del flujo volumétrico. En presencia de Aire

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 4:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0\text{ fenol}} = 100$ mg/L $Q=20$ L/h Agente oxidante: O₂ (Aire) $C_{o\text{ cat}} = 500$ mg/L $t_{\text{oscuridad}} = 30$ min

Tabla 12.4 Resultados experimentales-Ensayo 4

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_o
0	1.5747	100.00	1
15	1.4196	91.07	0.911
30	1.2963	83.01	0.830
45	1.1533	73.66	0.737
60	1.0418	66.37	0.664
75	0.9798	62.32	0.623
90	0.9187	58.33	0.583
105	0.8585	54.39	0.544
120	0.8177	51.73	0.517

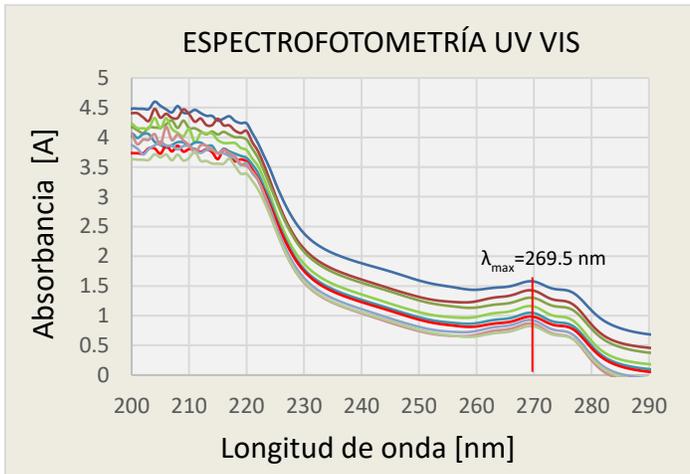


Figura 12.7 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 4

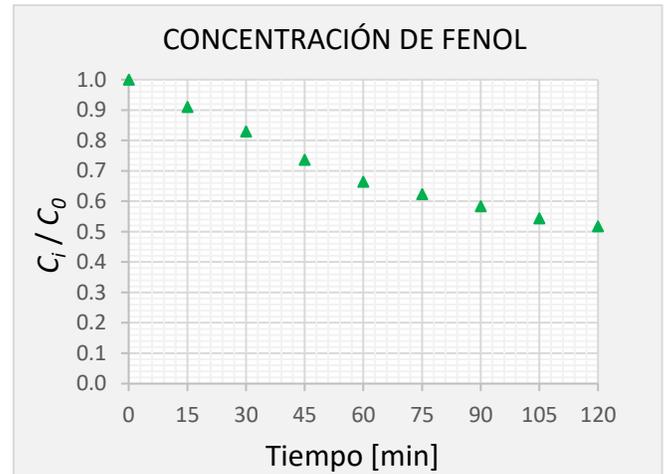


Figura 12.8 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 51.73 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 48.27\%$$

ENSAYO 5. Efecto de la presencia de H₂O₂

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 5:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5, Luz UV=8 W C₀ fenol = 100 mg/L

Q=10 L/h Peróxido de hidrógeno (H₂O₂): (2.5% v/v) C_{o cat} = 500 mg/L t_{oscuridad} = 30 min

Tabla 12.5 Resultados experimentales-Ensayo 5

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C _i /C ₀
0	1.5763	100.00	1
15	1.4172	90.91	0.909
30	1.3273	85.03	0.850
45	1.2102	77.38	0.774
60	1.1268	71.93	0.719
75	1.0756	68.58	0.686
90	1.0254	65.30	0.653
105	0.9823	62.48	0.625
120	0.9399	59.71	0.597
135	0.9121	57.90	0.579
150	0.8677	54.99	0.550
165	0.8407	53.23	0.532
180	0.8144	51.51	0.515
195	0.7750	48.93	0.489
210	0.7474	47.13	0.471
225	0.7295	45.96	0.460
240	0.6972	43.85	0.438

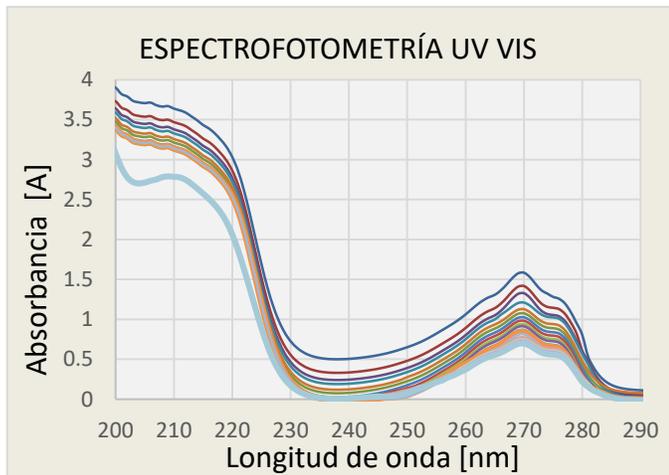


Figura 12.9 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 5

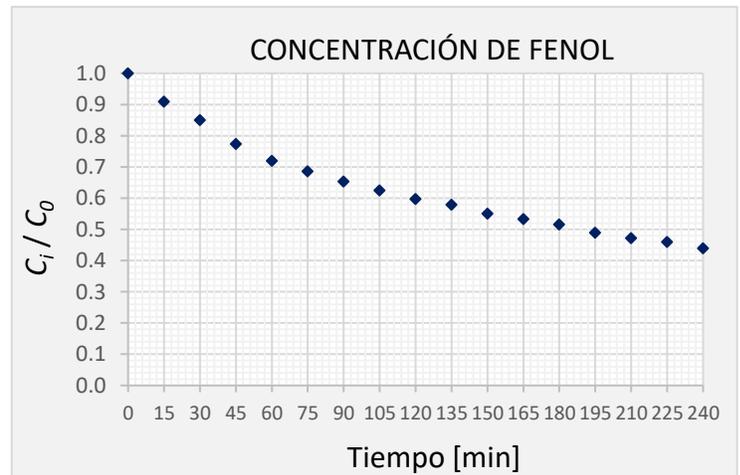


Figura 12.10 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 43.85 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 56.15\%$$

ENSAYO 6.

Condiciones experimentales del ensayo 6:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$
 $Q=15 \text{ L/h}$ Peróxido de hidrógeno (H_2O_2): (2.5% v/v) $C_{o \text{ cat}} = 500 \text{ mg/L}$ $t_{\text{oscuridad}} = 30 \text{ min}$

Tabla 12.6 Resultados experimentales-Ensayo 6

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
0	1.5762	100.00	1
15	1.3624	87.33	0.873
30	1.2117	77.48	0.775
45	1.0914	69.61	0.696
60	0.9966	63.42	0.634
75	0.9012	57.18	0.572
90	0.8326	52.70	0.527
105	0.7648	48.27	0.483
120	0.6815	42.82	0.428
135	0.6287	39.37	0.394
150	0.5669	35.33	0.353
165	0.5113	31.70	0.317
180	0.4657	28.72	0.287
195	0.4387	26.95	0.270
210	0.4014	24.52	0.245
225	0.3752	22.80	0.228
240	0.3451	20.84	0.208

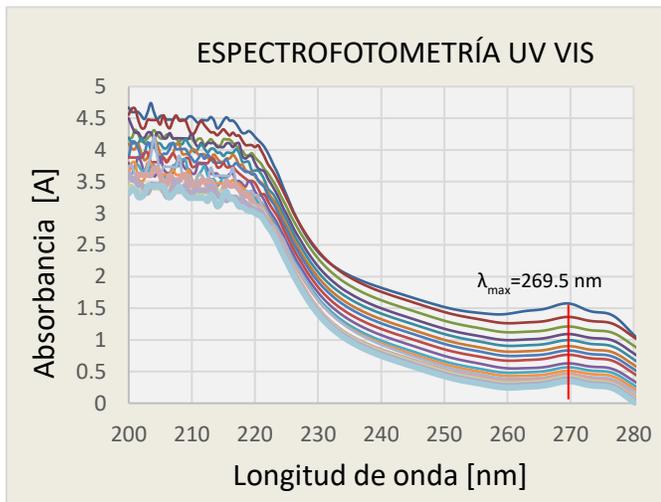


Figura 12.11 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 6

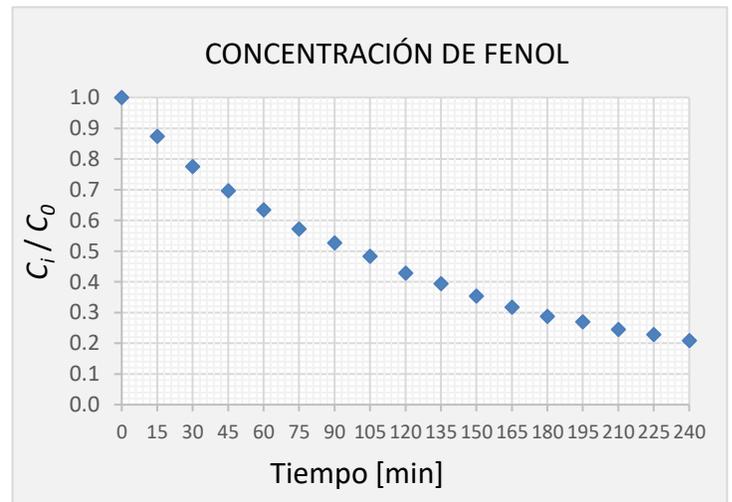


Figura 12.12 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 20.84 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 79.16\%$$

ENSAYO 7.

Condiciones experimentales del ensayo 7:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$

Q=20 L/h Peróxido de hidrógeno (H_2O_2): (2.5% v/v) $C_{0 \text{ cat}} = 500 \text{ mg/L}$ $t_{\text{oscuridad}} = 30 \text{ min}$

Tabla 12.7 Resultados experimentales-Ensayo 7

Tiempo [min]	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
0	1.5721	100.00	1
15	1.2953	82.94	0.829
30	1.1097	70.81	0.708
45	0.9314	59.16	0.592
60	0.8561	54.24	0.542
75	0.7139	44.94	0.449
90	0.5658	35.26	0.353
105	0.5041	31.23	0.312
120	0.4656	28.71	0.287
135	0.3687	22.38	0.224
150	0.3355	20.21	0.202
165	0.3158	18.92	0.189
180	0.2870	17.04	0.170
195	0.2530	14.82	0.148
210	0.2423	14.12	0.141
225	0.2160	12.40	0.124
240	0.1980	11.22	0.112

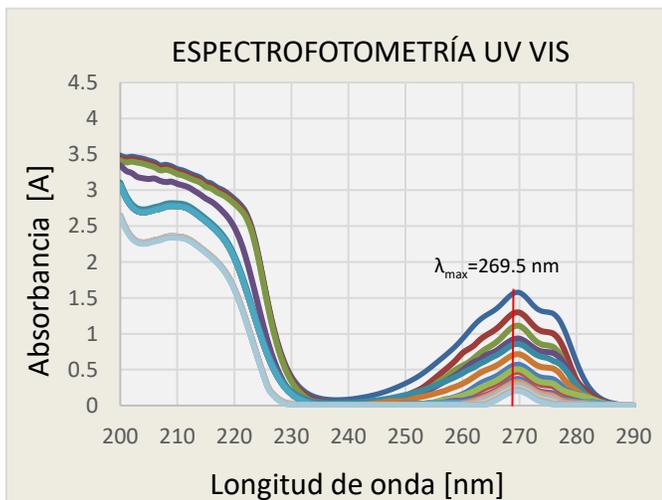


Figura 12.13 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 7

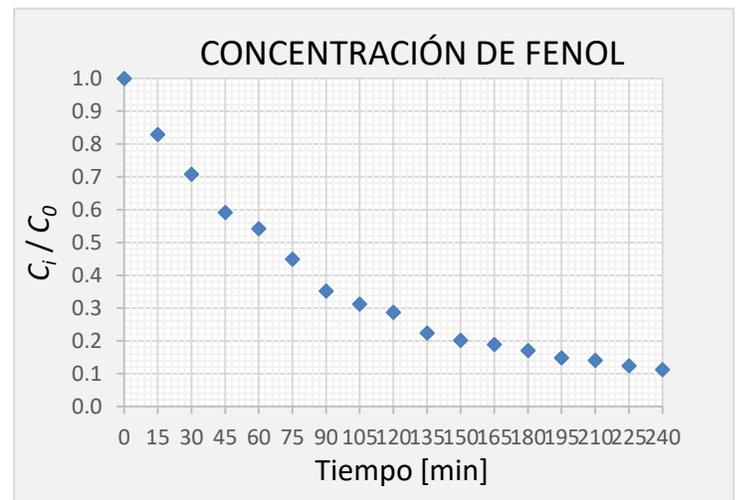


Figura 12.14 Comportamiento de la degradación de fenol en el tiempo

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 = \frac{100 \text{ mg/L} - 11.22 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} \times 100 = 88.78\%$$

ENSAYO 8. Perfil axial de concentración

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 8:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0\text{fenol}} = 100$
 mg/L Q=15 L/h Agente oxidante: O₂ (Aire) $C_{0\text{cat}} = 500$ mg/L $t_{\text{oscuridad}} = 30$ min

t = 20 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	1.5529	99.78	0.998
2	0.33	1.5346	98.58	0.986
3	0.50	1.5032	96.53	0.965
4	0.67	1.4609	93.76	0.938
5	0.83	1.4193	91.05	0.910
	1.00	1.4012	89.86	0.901

t = 40 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	1.3673	87.65	0.876
2	0.33	1.3266	84.99	0.850
3	0.50	1.2836	82.18	0.822
4	0.67	1.2426	79.50	0.795
5	0.83	1.2023	76.86	0.769
	1.00	1.1802	75.42	0.754

t = 60 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	1.1520	73.58	0.736
2	0.33	1.1118	70.95	0.709
3	0.50	1.0816	68.97	0.690
4	0.67	1.0414	66.35	0.663
5	0.83	1.0014	63.73	0.637
	1.00	0.9902	63.00	0.630

t = 80 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	0.9796	62.31	0.623
2	0.33	0.9596	61.00	0.610
3	0.50	0.9194	58.37	0.584
4	0.67	0.8779	55.66	0.557
5	0.83	0.8375	53.02	0.530
	1.00	0.8112	51.30	0.513

t = 100 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	0.8075	51.06	0.511
2	0.33	0.7670	48.41	0.484
3	0.50	0.7370	46.45	0.465
4	0.67	0.7163	45.10	0.451
5	0.83	0.6863	43.14	0.431
	1.00	0.6618	41.54	0.415

t = 120 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5785	100.00	1
1	0.17	0.6462	40.52	0.405
2	0.33	0.6260	39.20	0.392
3	0.50	0.6055	37.86	0.379
4	0.67	0.5845	36.48	0.365
5	0.83	0.5605	34.92	0.349
	1.00	0.5523	34.38	0.344

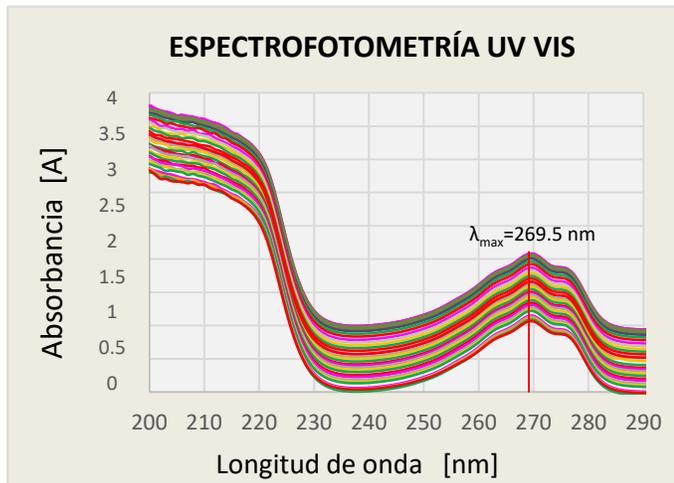


Figura 12.15 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 8.

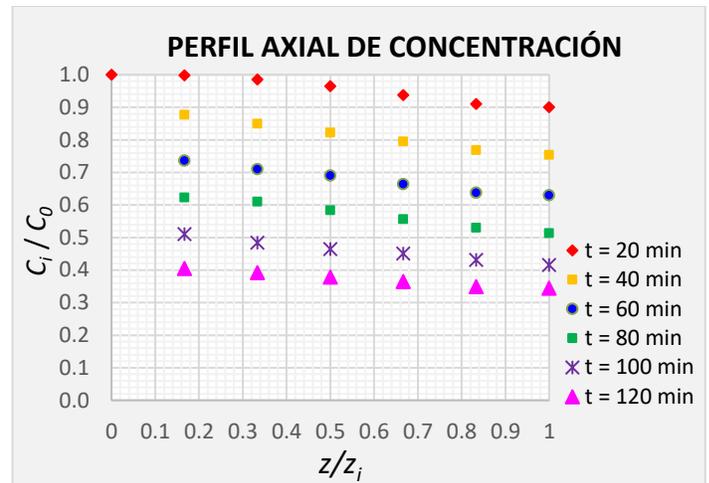


Figura 12.16 Perfil axial de concentración de fenol en función de la longitud del reactor y del tiempo de muestreo.

ENSAYO 9. Perfil axial de concentración

Condiciones experimentales de reacción del ensayo 9:

Carga total de Solución de Fenol+Agua = 4 L pH= 5 Luz UV=8 W $C_{0 \text{ fenol}} = 100 \text{ mg/L}$

$Q=15 \text{ L/h}$ peróxido de hidrógeno (H_2O_2): (2.5% v/v) $C_{0 \text{ cat}} = 500 \text{ mg/L}$ $t_{\text{oscuridad}} = 30 \text{ min}$

t = 20 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	1.5398	98.92	0.989
2	0.33	1.5012	96.40	0.964
3	0.50	1.4616	93.81	0.938
4	0.67	1.4118	90.56	0.906
5	0.83	1.3921	89.27	0.893
	1.00	1.3595	87.14	0.881

t = 40 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	1.3265	84.98	0.850
2	0.33	1.2724	81.44	0.814
3	0.50	1.2236	78.25	0.783
4	0.67	1.1899	76.05	0.761
5	0.83	1.1497	73.42	0.734
	1.00	1.1283	72.03	0.720

t = 60 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	1.0895	69.49	0.695
2	0.33	1.0493	66.86	0.669
3	0.50	1.0118	64.41	0.644
4	0.67	0.9660	61.42	0.614
5	0.83	0.9265	58.84	0.588
	1.00	0.8859	56.18	0.562

t = 80 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	0.8612	54.57	0.546
2	0.33	0.8296	52.50	0.525
3	0.50	0.7856	49.63	0.496
4	0.67	0.7459	47.03	0.470
5	0.83	0.7196	45.31	0.453
	1.00	0.6892	43.33	0.433

t = 100 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	0.6593	41.37	0.414
2	0.33	0.6233	39.02	0.390
3	0.50	0.5934	37.07	0.371
4	0.67	0.5682	35.42	0.354
5	0.83	0.5371	33.39	0.334
	1.00	0.5067	31.40	0.314

t = 120 min				
Toma Muestra	z_i/L	Absorbancia [A]	Concentración [mg/L]	C_i/C_0
	0	1.5719	100.00	1
1	0.17	0.4786	29.56	0.296
2	0.33	0.4432	27.25	0.272
3	0.50	0.4195	25.70	0.257
4	0.67	0.3861	23.52	0.235
5	0.83	0.3672	22.28	0.223
	1.00	0.3395	20.47	0.205

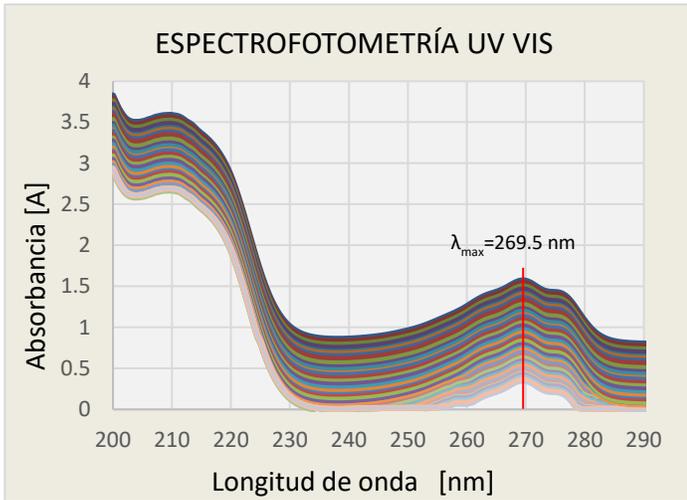


Figura 12.17 Espectrofotometría UV-Vis. Ensayo 8.

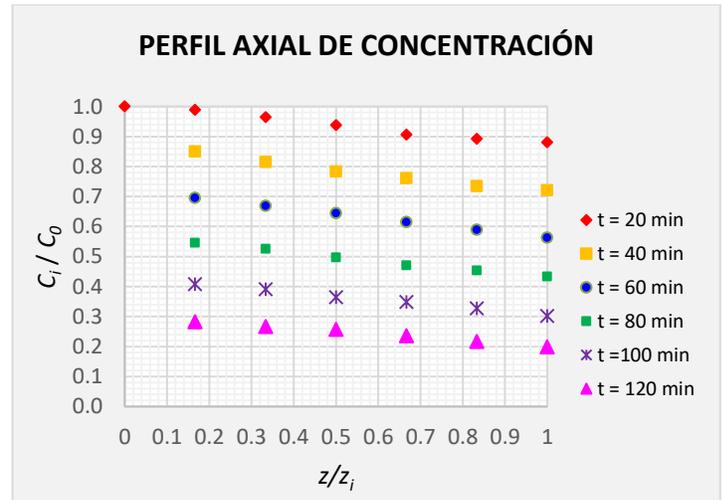


Figura 12.18 Perfil axial de concentración de fenol en función de la longitud del reactor y del tiempo de muestreo.

Los resultados experimentales en el ensayo 9 para el perfil axial de concentración corresponde a cada uno de los puntos de muestreo y a la salida del fotoreactor. Los resultados obtenidos corresponden a las condiciones en las cuales se favoreció la mayor degradación de fenol durante el tiempo de operación de degradación (Figura 12.18).

12.1. VALIDACIÓN DEL MODELO EN TÉRMINOS DE CONCENTRACIÓN CON EL EJE AXIAL

La comparación de los resultados experimentales obtenidos frente a los resultados obtenidos del modelo propuesto para el perfil de concentración axial de la concentración se muestra en la figura 12.19.

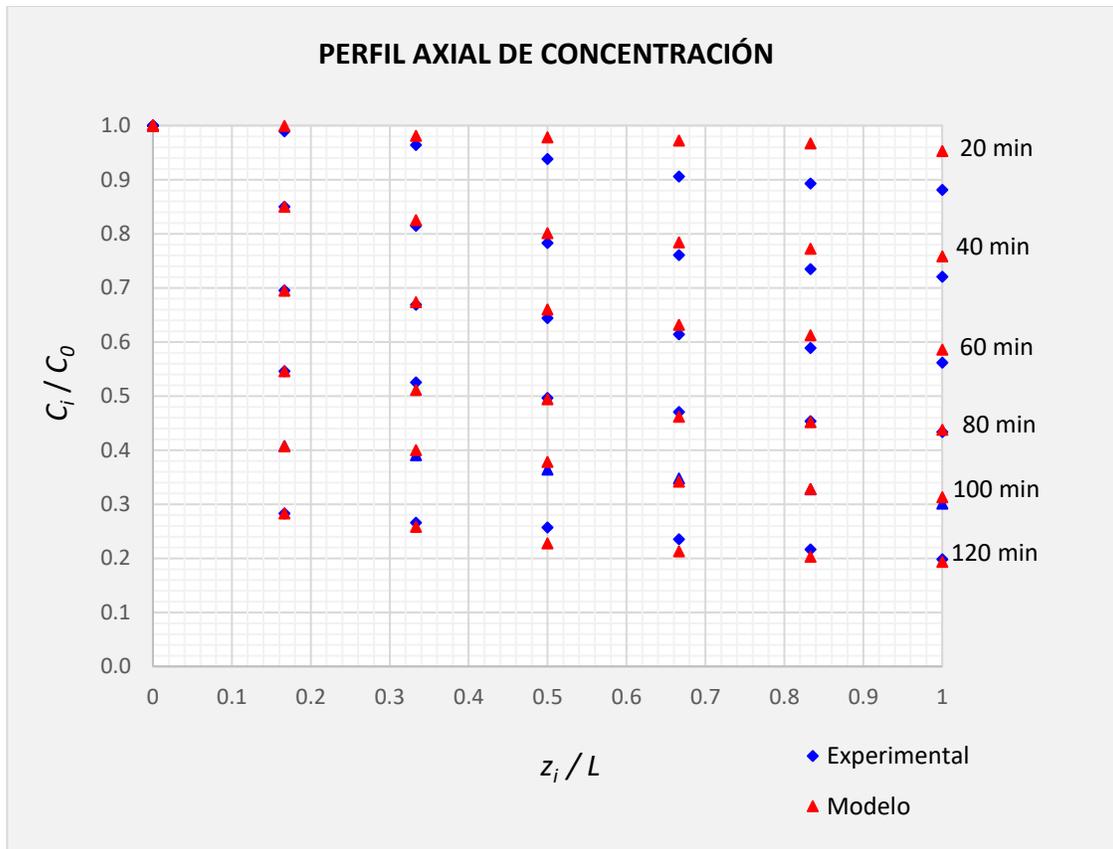


Figura 12.19 Comparación del perfil axial de concentración experimental con el modelo a lo largo de la longitud del reactor, haciendo análisis cada 20 min.

Para hallar los parámetros cinéticos de la fotodegradación de fenol se realiza un ensayo a las condiciones óptimas halladas mediante el diseño de experimentos, monitoreando la concentración y su porcentaje de degradación en el tiempo. La Tabla 12.7, resume la variación en la concentración de fenol para diferentes intervalos de tiempo durante 4 horas de recirculación.

El comportamiento de la concentración de fenol en el tiempo muestra una tendencia con una alta correlación de 0.9979 que respalda ajuste del modelo. Este comportamiento ha sido reportado previamente en la literatura para la degradación de fenol, investigaciones realizadas reportan un ajuste al modelo *Langmuir-Hinshelwood* dada la naturaleza del mecanismo de fotoreacción (Augugliaro *et al.*, 1997). A este modelo que determina la confiabilidad de los valores de las constantes de velocidad y adsorción determinados a partir de esta ecuación.

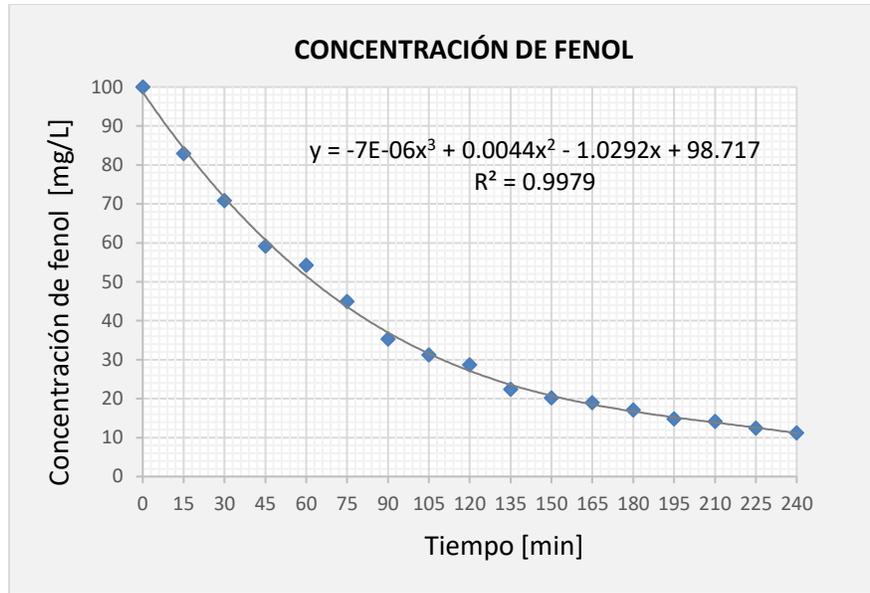


Figura 12.19 Datos de concentración de deegración de fenol

Considerando la ecuación cinética de *Langmuir-Hinshelwood* puede ser linealizada para ajustar los datos experimentales al modelo y encontrar sus respectivas constantes. Cabe señalar que se utilizó el comportamiento experimental que presento mayor degradación bajo las condiciones experimentales establecidas en el ensayo 7.

$$r_f = \frac{k_c K_C [C_f]}{1 + K_C [C_f]}$$

$$\frac{1}{r_f} = -\frac{dt}{dC} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_c K_C} \frac{1}{C_f}$$

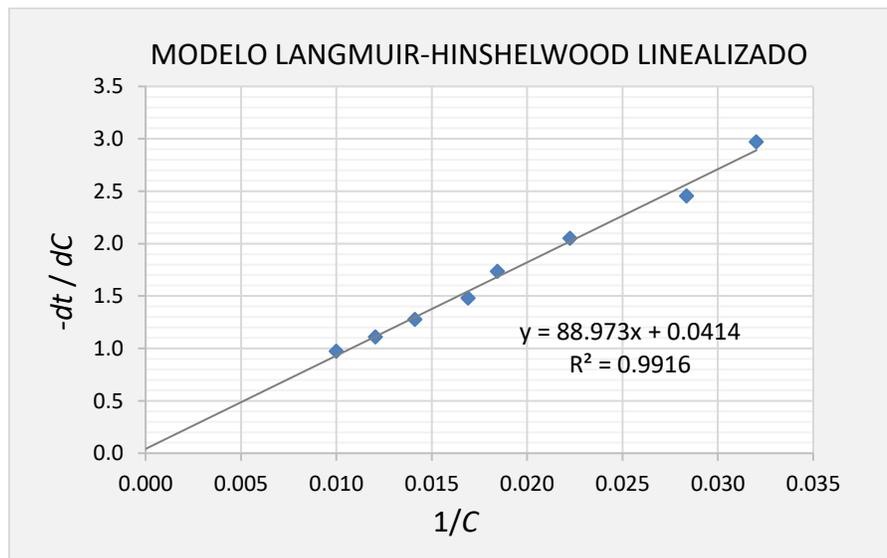


Figura 12.20 Modelo de Langmuir-Hinshelwood linealizado

A continuación se presentan los valores de K y k obtenidos a partir del modelo de L-H:

Tabla 12.1 Constante cinética y adsorción experimental

Constante de adsorción K_c	$3.85 \times 10^{-4} L mg^{-1}$
Constante cinética k_c	$24.15 mg L^{-1}min^{-1}$

13. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Inicialmente se realizó un ensayo-prueba en ausencia de todo tipo de agente oxidante. Los resultados de la figura 12.2 muestran que no existe variación importante en la variación de la concentración.

Por el contrario, bajo condiciones de pH=5, potencia de irradiación de 8W, $C_{o fenol} = 100$ mg/L, $C_{o cat} = 400$ mg/L y $t_{oscuridad} = 30$ min la reacción de degradación presentó disminución de los valores de concentración durante el tiempo de irradiación a diferentes flujos. En este caso, a las condiciones de trabajo utilizadas, fueron necesarios 120 minutos para conseguir apenas la remoción del 26.2% de fenol operando a un caudal de 10 L/min y utilizando oxígeno contenido en una corriente de aire como agente oxidante. El porcentaje de degradación se incrementó al variar el caudal en 15 y 20 L/min logrando obtener porcentajes de degradación de 39.56% y 48.27%.

Adicionalmente, el proceso de fotocatalisis homogénea mostró ventajas adicionales respecto a las condiciones anteriores agregando peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Para este caso, los porcentajes de degradación a los flujos de 10 L/min, 15 L/min y 20 L/min se incrementaron en considerablemente.

El efecto en el caudal supone un flujo óptimo que permita la exposición de todo el volumen de solución de fenol a la irradiación UV favoreciendo la fotoactivación del catalizador sobre el contaminante. Se logró mayor degradación para un caudal de 20 L/h en comparación con otros ensayos realizados a 10 L/h y 15 L/h. Se obtuvo un porcentaje de remoción de 88.78% con peróxido de hidrógeno a un caudal de 20 L/min resultando mayor a todos los ensayos como se muestra en la figura 12.14.

La figura 12.16 y 12.18 muestran los resultados del perfil axial de concentración en comparación entre los dos procesos de degradación con la participación de aire (oxígeno) y

peróxido de hidrógeno (H_2O_2) considerando intervalos de tiempo de 20 min para las cinco toma-muestras colocadas a lo largo del reactor durante 120 minutos de operación. Los resultados nos dicen que frente al agente oxidante de peróxido de hidrógeno la degradación de fenol se vio favorecida de acuerdo a los resultados de concentración obtenidos a través de espectrofotometría UV-vis de las muestras obtenidas.

La figuras 12.8 y 12.14 muestran los resultados de la comparación entre los dos procesos de degradación descritos antes. Como se observa, ambas gráficas despliegan el comportamiento de la concentración de fenol como función del tiempo de irradiación. Es notorio que la degradación del colorante transcurrió más lentamente durante el proceso utilizando oxígeno proveniente del flujo de aire durante 120 min. En el segundo caso, después de 240 minutos la disminución en la concentración con peróxido de hidrógeno se vio favorecida ya que se permitió una exposición mayor frente a luz UV.

Para la determinación de los parámetros cinéticos se utilizó los resultados del ensayo 6 ya que representa las condiciones en las que se logró mayor degradación. Los datos de concentración obtenidos a intervalos de tiempo de 15 minutos se linealizaron a través de la ecuación de *Langmuir-Hinshelwood* con el objetivo de determinar las constantes de adsorción y cinética cuyos valores obtenidos fueron $K_c = 3.85 \times 10^{-4} \text{ L mg}^{-1}$ $k_c = 3.85 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectivamente.

14. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos a escala laboratorio se concluye lo siguiente:

1. Se encontró una mayor conversión de fenol cuando el pH fue de 5 comparado con el experimento a un pH de 6, por lo que las condiciones de acidez del medio acuoso favorecieron la presencia de radicales hidroxilo y a su vez la degradación del fenol.
2. Se comprobó que la luz contribuyó a la reacción de descomposición del fenol en presencia del TiO_2 . Porque posiblemente favorece la presencia de radicales libres que intervienen en las reacciones de oxidación.
3. Se comprobó que esta reacción se ajusta a una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood y las constantes k_c y K_c obtenidas fueron parecidas a las reportadas por la literatura para la degradación de los compuestos fenólicos.

4. La presencia del peróxido de hidrógeno permitió, obtener mayores conversiones debido a la formación de radicales hidroxilos, resultando ser más eficiente que la disolución de O_2 proveniente del aire en la degradación fotocatalítica del fenol.
5. Se encontró que el experimento a un flujo de 20 L/h tuvo una mayor conversión (48.3%) comparado con el experimento a un flujo 15 L/h (39.5%) debido a que la concentración total de fenol (suma del fenol tanto en el tanque como en el reactor) expuesto a la luz fue mayor.
6. Para el modelado del reactor, solo se consideró como variable independiente la longitud axial (z) y no la radial (r) debido a los problemas de apantallamiento que tienen los reactores fotocatalíticos. Es decir que siempre se prefieren reactores con pequeños diámetros.
7. La ecuación de balance de masa para el reactor, no incluyo el radio como variable independiente, ni la variable angular θ ni el tiempo. La solución de esta ecuación permitió comprobar que la concentración de fenol calculada correspondió con la concentración de fenol experimental. Validando de esta manera el modelo obtenido expresado solo en términos del eje axial.

14. REFERENCIAS

- [1] Pierre Pichat, *Photocatalysis and Water Purification from Fundamentals to Recent Applications*, WileyWCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*, *Catalysis Today* 58, p. 199-230, 2000.
- [3] H. Ted Chang, Nan-Min WU, Faqing Zhu, *A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst*, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 2, p. 407- 416, 2000.
- [4] Hugo de Lassa, Benito Serrano, Miguel Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Science. New York 2005.
- [5] Mario J. Muñoz-Batista, Mari de los Milagros Ballari, Anna Kubacka, Alberto E. Cassano, Orlando M. Alfano, Marcos Fernández-García, *Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO-TiO₂ composite Systems: Evaluation on the photocatalytic efficiencies*, *Chem. Eng. J.* p. 298-305 2014.
- [6] N. M. Baena López, J.D. Galicia García, J. J. Castro Arellano, I. Hernández Pérez, J. Nuñez Rodríguez, *Eliminación de fenol en solución acuosa mediante fenton y foto-fenton utilizando un reactor con recicló*, 2005.
- [7] Valladares, Julio Eduardo. *Fotocalizadores y energía solar en la detoxificación de aguas contaminadas: Aplicaciones potenciales*. México: Centro de calidad ambiental. Universidad Tecnológica de Monterrey. Monterrey, 1998 p. 6.
- [8] Blanco Gálvez Julián, Malato Rodríguez Sixto, Estrada Gasca Claudio A., Bandala Erick R., Gelover Silvia y Leal Teresa; "purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte" . En: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. M. B., editor. CYTED, 2002. p. 51-75.
- [9] Coleman H., Routledge E., Sumpter J., Eggins B., Byrne J. "*Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst*". *Water Res.*, (38), 2004. p. 3233-3240.
- [10] A. Chatzitakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis, I. Poulis; *Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol; water research* 42, 2008.p. 386-394.
- [11] Méndez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J. "*Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*". *Water Res.*, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.009, 2009.p. 1-7.
- [12] Méndez-Arriaga F., Maldonado M., Giménez J., Esplugas S., Malato S. "*Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up*". *Catal. Today*, (144), 2009.p. 112-116.

- [13] Klamath N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A. "Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents". *WaterRes.*, 44, (2), 2010.p. 545-554.
- [14] Xu Zhang, Feng Wu, XuWei Wu, Pengyu Chen, Nansheng Deng. "Photodegradation of acetaminophen in TiO_2 suspended solution" . *Journal of Hazardous Materials* 157, 2008 p.300-307.
- [15] Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., Yu, W. W.: *Photocatalytic Degradation of Nitrogen-containing Organic Compounds over TiO_2* , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2010), doi:10.1016/j.molcata.2011.10.002 (2011).
- [16] Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S. Y Leal T. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 2001, 51-76.
- [17] Konstantinou, I., Albanis, T.: TiO_2 – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B: Environmental* 49, 1–14. (2004).
- [18] S. Devipriya, S. Y.: *Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86, 309–348. (2005).
- [19] Sobczynski, A., Duczmal, L. and Zmudzinski, W. *Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : An attempt to solve the reaction mechanism*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2), (2004), p. 225-230.
- [20] Pei Xiong, Jiangyong Hu. "Degradation of acetaminophen by UVA/LED/ TiO_2 process. Singapore. Separation and Purification Technology, 2011.
- [21] Al-Ekabi, H., Serpone, N, Pelizzetti, E, Minero, C, Fox, M.A. and Draper, R.B. *Kinetic studies in heterogeneous Photocatalysis 2: TiO_2 -mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three component mixture of 4-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol, and 2, 4, 5-trichlorophenol in air equilibrated aqueous media*. (1989) *Langmuir* 5, p. 250-255
- [22] Riddick, J.A., Bunger, W.B., and Sakano, T.K., *Organic solvents*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York 1986.
- [23] *Solubility Data Series*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Vol. 20, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [24] Stephen, H. and Stephan T. *Solubilities of organic and inorganic compounds*, MacMillan, New York, 1963
- [25] Bahnemann, W., Muneer, M. and Haque, M.M. *Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions*, (2007) *Catalysis Today* 124, p. 133–148.
- [26] Faisal, M. Tariq, M.A. and Muneer, M. *Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV irradiated aqueous suspensions of titania*. (2007) *Dyes and Pigments* 72, p. 233-239.

- [27] Qamar M. Saquib, M. and Muneer, M. *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide.* (2005) *Dyes and Pigments* 6, p. 1-9.
- [28] Priya, M.H., Madras, G. *Photocatalytic degradation of nitrobenzenes with combustion synthesized nano-TiO₂.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 178, (2006), p. 1-7
- [29] Shukla P.R., Wang S., Ang H.M. and Tade M.O. *Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light.* *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.seppur.2009.10.018
- [30] Salah N.H., Bouhelassa M., Bekkouche S. and Boulouf A. *Study of photocatalytic degradation of phenol,* (2004) *Desalination* 166, p. 347-354
- [31] Peiro A. M., Ayllon J. A., Peral J. and Domenech X. *TiO₂-photocatalysed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds,* (2001) *Applied Catalysis B: Environmental* 30, p. 359-373.
- [32] Vaidyanathan Subramanian, Prashant V. Kamat, Eduardo E. Wolf, *Mass Transfer and kinetic studies during the photocatalytic degradation of an azo dye on optically transparent electrode thin film,* *Ind. Eng. Chem.Res.*42 p. 2131-2138.
- [33] Shuhua Zhou, Ajay K. Ray, *Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of eosin B on a thin film of titanium dioxide,* *Ind. Eng. Chem. Res.*42, 6020-6033, 2003.
- [34] Kusvuran E., Samil A., Atanur O. M. and Erbatur O. *Photocatalytic degradation of di- and trisubstituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV,* (2005) *Applied Catalysis B: Environmental* 58, p. 211-216
- [35] Lachheb, H., Houas, A. and Herrmann, J.M. *Photocatalytic degradation of polynitrophenols on various commercial suspended or deposited titania catalysts using artificial and solar light,* (2008) *International Journal of Photoenergy.*
- [36] Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M. and Tade, M.O. *Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light* (2016) *Separation and Purification Technology.*
- [37] Hong, S.S., Ju, C.S., Lim, C.G., Ahn, B.H., Lim, K.T. and Lee, G.D. *A photocatalytic degradation of phenol over TiO₂ prepared by Sol-gel Method.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(2), 2001, P. 99-104
- [38] Mathews, R.W. *Purification of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide.* *Water Research* 24(5), 1990, 653-660.
- [39] Jianbing Wang, et. al *Photolytic and photocatalytic degradation of micro pollutants,* *Separation and Purification Technology,* (2014) vol.122, p.105-111.
- [40] Pardeshi, S.K. and Patil, A.B. *A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy.* *Solar Energy* 82, 2008, p. 700-705.

- [41] Lathasree, S., Rao, A.N., Siva Sankar, B., Sadasivam, V. and Rengaraj, K. Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 2004, p. 101-105.
- [42] Chiou, C.H. and Juang, R.S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 149, 2007, p. 1-7.
- [43] Chiou, C.H., Wu, C.Y. and Juang, R.S. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 62, 2008, p. 559-564.
- [44] Dingwang Chen, Ajay K. Ray, *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*, *Applied Catalysis B: Environmental*, (1999) vol.26, p.1-36.
- [45] Hermann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 1999, p.115-129.
- [46] Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25 (9), 1991, p. 1522–1529.
- [47] Pichiah Saravanan, K. Pakshirajan, Prabirkumar Saha, *Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysis in presence of sunlight*, *Journal of Hydro-environment Research*, (2009) vol.3, p.45-50.
- [48] Mathews, R.W. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide catalysis. *Journal of Catalysis* 111, 1988, 264-272.
- [49] Mills, A. and Morris, S. Photo-mineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photo-generation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.*, 71, 1993, p. 75-83.
- [50] Adesina, A.A. Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catalysis Surveys from Asia* 8(4), 2004, p. 265-273.
- [51] Parida, K.M., Dash, S.S. and Das, D.P. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide presented by various methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 2006, p. 787-793.
- [52] Pardeshi, S.K. and Patil, A.B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy* 82, 2008, p. 700-705.
- [53] Venkatachalam, N., Palanichamy, M. and Murugesan, V. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273, 2007, 177–185.
- [53] Venkatachalam, N., Palanichamy, M. and Murugesan, V. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273, 2007, p. 177–185

- [54] Lathasree, S., Rao, A.N., Siva Sankar, B., Sadasivam, V. and Rengaraj, K. Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 2004, p. 101-105.
- [55] Barakat, M.A., Schaeffer, H., Hayes, G. and Ismat-Shah, S. Photocatalytic degradation of 2-Chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 57, 2005, p. 23-30.
- [56] Hong, S.S., Ju, C.S., Lim, C.G., Ahn, B.H., Lim, K.T. and Lee, G.D. A photocatalytic degradation of phenol over TiO₂ prepared by Sol-gel Method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(2), 2001, p. 99-104.
- [57] Chiou, C.H. and Juang, R.S. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Prdoped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 149, 2007, p. 1-7.
- [58] Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M., Muneera, M. and Bahnemann, D. Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, 2007, p. 66-72.
- [59] Haque M.M., Muneer, M. and Bahnemann, D.W. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions. *Environmental Science and Technology* 40, 2006, p. 4765-4770.
- [60] Saien, J. and Khezrianjoo, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials* 157, 2008, p. 269-276.
- [61] E. N. Lightfoot, Claude Massot, Farhad Irani, *Approximate Estimation of Heat and mass transfer coefficients, Selected topics in transport phenomena*, Chem. Eng. Progress Symposium Series No. 58 Vol. 61 p. 28-59.
- [62] Parida, K.M. and Parija, S. Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiation zinc oxide. *Solar Energy* 80, 2006, p.1048-1054.
- [63] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Mordirshahla, M.A. Behnajady, *Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process*, *Journal of photochemistry and photobiology*, (2004), No.1-2, vol.168, p.39-45.
- [64] M. Subramanian, A. Kannan, *Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor*, *Chem. Eng. Sci.*, (2010) vol.65, p.2727-2740.
- [65] Khodja, A.A., Sehili, T., Pilichowski, J-F. and Boule, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 2001, p. 231-239.
- [66] Jesus Moreira, Benito Serrano, Aaron Ortiz, Hugo de Lassa, *A unified kinetic model for fenol photocatalytic degradation over TiO₂ photocatalysis*, *Chem. Eng. Sci.*, (2012) vol.78, p.186-203.

- [67] Selvam, K., Muruganandam, M., Muthuvel, I. and Swaminathan, M. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chemical Engineering Journal* 128, 2007, p. 51-57.
- [68] Akbal, F. and Onar, N. Photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Monitoring and Assessment* 83, 2003, p. 295-302.
- [69] Chiou, C.H., Wu, C.Y. and Juang, R.S. Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 62, 2008, p. 559-564.
- [70] Yu, H., Zheng, X., Yin, Z., Tao, F., Fang, B. and Hou, K. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 15 (6), 2007, p. 802-807.
- [71] García-Ochoa F.; Santos A. *Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales*. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Comunicación privada.
- [72] M. Marečić, F. Jović, V. Kosar, V. Tomašić, *Modelling of an annular photocatalytic reactor*, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, (2011), vol.103, p.19-29.
- [73] Rajarshi Kar, Oindrila Gupta, Kunal Mandol, Sangita Bhattacharjee, *Performance study on photocatalysis of phenol solution in a UV irradiated reactor*, *Chemical Engineering & Process Technology* (2013), vol.4, p.143.
- [74] Matthews, R. W. et. al., *Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (1992), p. 231-246.
- [75] Ollis, D. F., *Destruction of water contaminants*, *Environ, Sci. Technol.*, vol. 25, 9:1523-1528.
- [76] Qamar, M., Saquib, M. and Muneer, M. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination* 186, 2005, 255-271.
- [77] Saquib, M., Tariq, M.A., Haque, M.M. and Muneer, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management* 88, 2008, p. 300-306.
- [78] Tariq, M.A., Faisal, M. and Muneer, M. Semiconductor-mediated photocatalysed degradation of two selected azo dye derivatives, amaranth and Bismarck brown in aqueous suspension. *Journal of Hazardous Materials B127*, 2005, p. 172-179.
- [79] Tariq, M.A., Faisal, M., Saquib, M. and Muneer, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes and Pigments* 76, 2008, p. 358-365.
- [80] Faisal, M. Tariq, M.A. and Muneer, M. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UVirradiated aqueous suspensions of titania. *Dyes and Pigments* 72, 2007, p. 233-239.

- [81] Haque, M. and Muneer, M. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments* 75, 2007, p. 443-448.
- [82] H. Zangeneh, et. al, *Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2015) vol.26, p.1-36.
- [83] Pareek, V., Chong, S., Tade, M. and Adesina, A. Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3, 2008, p. 171-201.
- [84] Ollis, D.F., Pelizzetti, E. and Serpone, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 25 (9), 1991, p. 1522-1529.
- [85] Al-Sayyed, G., D' Oliveira, J.C. and Pichat, P. Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 58(1), 1991, p. 99-114.
- [86] Chiou, C.H., Wu, C.Y. and Juang, R.S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal* 139, 2008, p. 322-329.
- [87] Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M. and Tade, M.O. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Separation and Purification Technology*, doi:10.1016/j.seppur.2009.10.018.
- [88] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R.J., & Hashib, M.A. *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments* (2010) *Desalination*, 261(1-2), p. 3-18.
- [89] Hong S.S., Ju C.S., Lim C.G., Ahn B.H., Lim K.T. and Lee G.D. *A photocatalytic degradation of phenol over TiO₂* (2001) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(2), p. 99-104.
- [90] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M. A. Behnajady, Kinetic modeling of photocatalytic degradation (2004) *Science Direct*, p. 39-45.
- [91] A. Bódalo, J. L. Gómez, E. Gómez, A. M. Hidalgo, *Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales*, (I) *Tratamientos de aguas residuales*, p. 142-146.
- [92] Craig Turchi, David F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, *Journal of catalysis*, (1990), p.178-192.
- [93] Pardeshi, S.K. and Patil, A.B. *A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy*. *Solar Energy* 82, 2008, 700-705.
- [94] Lobo Oehmichen Ricardo A., *Principios de transferencia de masa*, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 2007.

16. ANEXOS

16.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Determinación de la proporción de la fases anatasa y rutilo para el catalizador de TiO_2 por Difracción de rayos X

Difractograma de rayos X para el catalizador de TiO_2

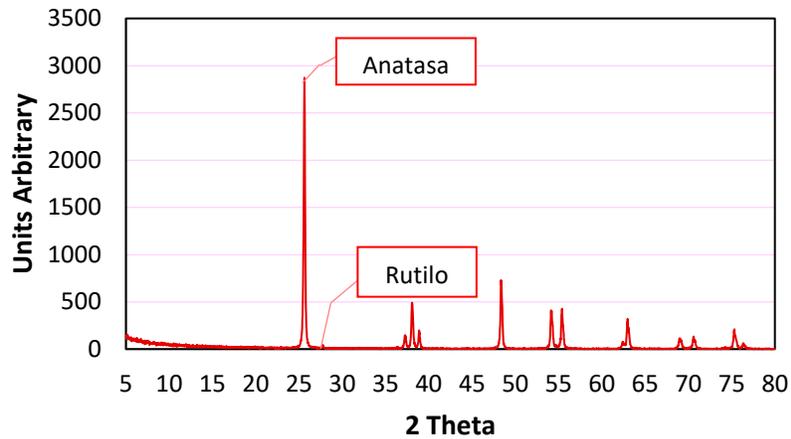


Figura 16.1 Difractograma del catalizador de TiO_2

La forma anatasa de dióxido de titanio se utiliza principalmente como catalizador que se activa por la luz UV.

16.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE FENOL

Tabla 16.2 Resultados de curva de calibración

CONCENTRACIÓN [mg/L]	ABSORBANCIA [A]
10	0.1648
30	0.5590
50	0.7765
75	1.0613
100	1.5768
130	2.1183
150	2.2653

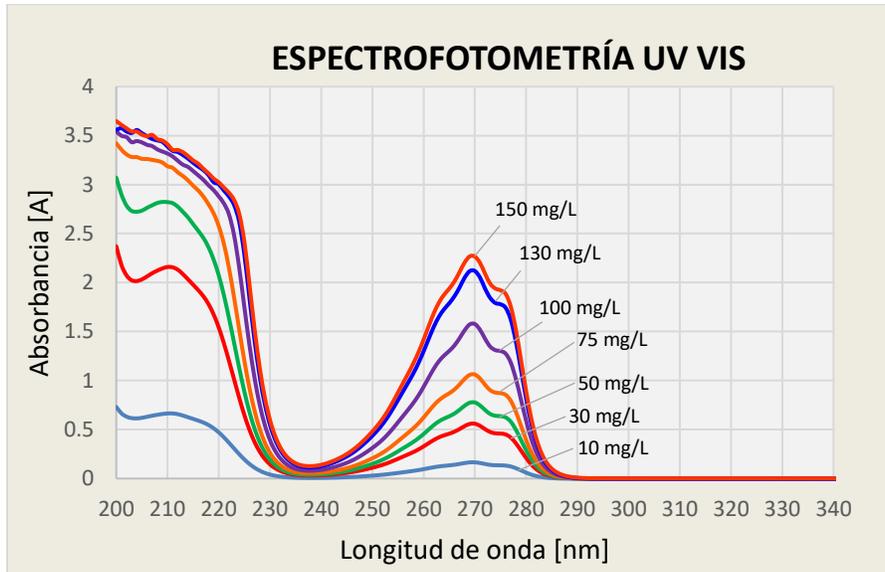


Figura 16.2 Espectrofotometría UV/Vis de fenol a diferentes concentraciones.

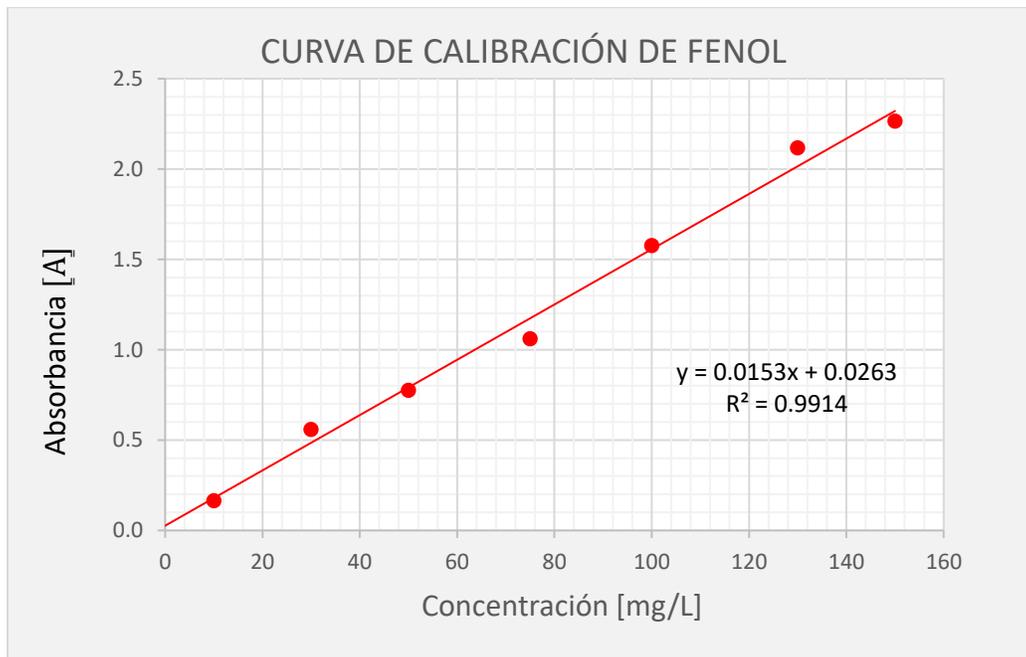


Figura 16.3 Curva de calibración de fenol a diferentes concentraciones

16.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE FENOL EN AGUA

Ecuación de Wilke y Chang¹:

$$D_f = \frac{7.4 \times 10^{-8} \phi_A^{1/2} M_A^{1/2} T}{\mu V_B^{0.6}}$$

donde

D_f es el coeficiente de difusión de fenol en agua (m^2/s)

ϕ : parámetro de asociación (adimensional)

T : temperatura absoluta (K)

μ : viscosidad a la temperatura T ($\text{N s}/\text{m}^2$)

M_A : peso molecular del solvente

V_B : volumen molar del soluto (m^3/kmol)

Para estimar el coeficiente de difusión de fenol en agua se considera el valor del parámetro de asociación $\phi=2.26$ para el agua, $M_A=18.015 \text{ kg}/\text{kmol}$.

Basado sobre la viscosidad² del agua a $T=20^\circ\text{C}$ (293.15 K) se tiene $\mu = 1.005 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$. El valor del volumen molar en el punto de ebullición normal del fenol V_B

$$V_B = 6(0.0148) + 6(0.0037) + (0.0074) - 0.0150 = 0.1034 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

Sustituyendo valores se tiene:

$$D_f = \frac{1.173 \times 10^{-16} (2.26)^{1/2} (18.015 \text{ kg}/\text{kmol})^{1/2} (293.15 \text{ K})}{(1.005 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2) (0.1034 \text{ m}^3/\text{kmol})^{0.6}} = 0.851 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{BA}}$$

$$\frac{\mu}{\rho} = 1.005 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$Sc=1200$ (Obtenido de Chemical Engineering, Coulson Vol.1, 1999, p. 598)

$$D_{BA} = \frac{1.005 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}}{1200} = 0.837 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

¹Wilke, CR y Chang, P. (1955), *AIChE Journal*, 1, 264.

²Perry, RH y Chilton, CH (1973), *Chemical Engineers Handbook*, 5ª Edición, McGraw Hill, New York.

16.4 ÁREA BET

Sample: Muestra A TiO₂

Started: 30/11/2016 09:13:33 a. m.

Completed: 30/11/2016 02:30:50 p. m.

Report Time: 01/12/2016 06:53:00 p. m.

Sample Mass: 0.9546 g

Measured Cold Free Space: 54.0481 cm³

Low Pressure Dose: None

Automatic Degas: No

Analysis Adsorptive: N₂

Analysis Bath Temp.: -195.850 °C

Thermal Correction: No

Warm Free Space: 18.5780 cm³

Equilibration Interval: 5 s

Sample Density: 1.000 g/cm³

SUMMARY REPORT

1. Surface Área

Single point surface area at P/Po = 0.300000000: 12.6195 m²/g.

BET Surface Area: 13.2191 m²/g

BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3,000.000 Å diameter: 14.370 m²/g.

BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3,000.000 Å diameter: 13.2583 m²/g.

2. Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores less than 403.122 Å diameter at P/Po = 0.950000000: 0.047677 cm³/g.

BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3,000.000 Å diameter: 0.069865 cm³/g.

BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3,000.000 Å diameter: 0.069882 cm³/g.

3. Pore Size

Adsorption average pore diameter (4V/A by BET): 144.2674

Å. BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 194.472 Å

BJH. Desorption average pore diameter (4V/A): 210.833 Å.

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/P ₀)	Absolute Pressure (mm Hg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
			01:18	593.037415
0.009891842	5.866375	2.2266	01:35	593.051819
0.041888958	24.844616	2.6417	01:37	593.106567
0.079183046	46.966106	2.9300	01:39	593.133362
0.101383103	60.134747	3.0748	01:41	593.143677
0.132764574	78.750664	3.2642	01:42	593.160217
0.163362052	96.902054	3.4383	01:44	593.173584
0.193833164	114.985313	3.6029	01:45	593.217957
0.224672939	133.274002	3.7616	01:47	593.191162
0.255206936	151.383072	3.9131	01:48	593.177734
0.285969779	169.637695	4.0605	01:50	593.201477
0.316947277	188.009995	4.2075	01:51	593.190125
0.347290474	206.027191	4.3489	01:53	593.241699
0.376917658	223.591217	4.4889	01:54	593.209717
0.407442509	241.697189	4.6345	01:55	593.205627
0.437959560	259.785614	4.7828	01:57	593.172607
0.468547021	277.928772	4.9409	01:58	593.171570
0.499253752	296.146210	5.1067	01:59	593.177734

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/P ₀)	Absolute Pressure (mm Hg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.529756475	314.240845	5.2809	02:01	593.179810
0.560268868	332.325134	5.4697	02:02	593.152954
0.590861709	350.498199	5.6744	02:04	593.198364
0.621462731	368.594879	5.8959	02:05	593.108582
0.651948364	386.666779	6.1373	02:07	593.094177
0.682355089	404.701538	6.4050	02:09	593.095215
0.712746307	422.724945	6.7081	02:10	593.093140
0.743331974	440.820587	7.0546	02:12	593.033264
0.773339078	458.591064	7.4615	02:14	593.001282
0.803588910	476.514343	7.9652	02:17	592.982727
0.833272435	494.124756	8.6111	02:20	592.993042
0.862441222	511.313049	9.5150	02:23	592.867126
0.889929731	527.573364	10.8836	02:28	592.825867
0.993019852	588.147827	45.1028	03:01	592.282043
			03:06	592.134460
0.960378802	568.482117	43.3583	03:18	591.935303
0.929582335	550.054077	37.6584	03:29	591.721741
0.890495680	526.252075	15.5874	04:07	590.965332

Isotherm Tabular Report

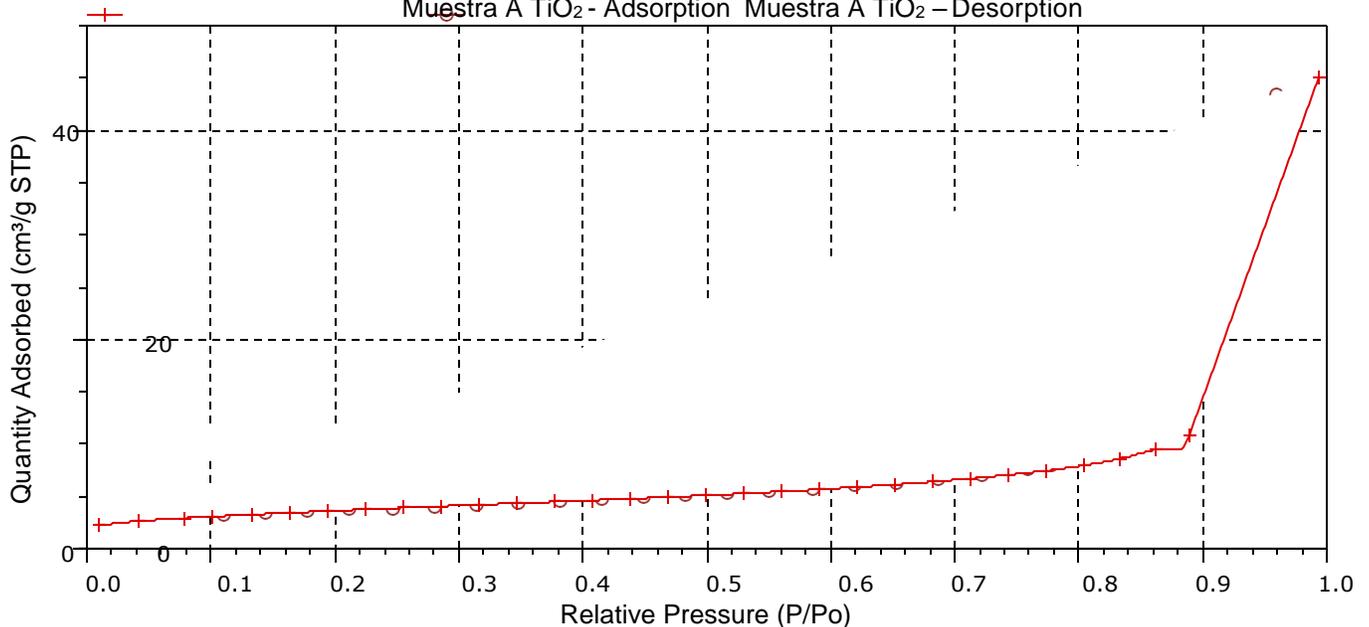
Relative Pressure (P/P ₀)	Absolute Pressure (mm Hg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.844567090	498.898987	10.2619	04:21	590.715637
0.817012265	482.569611	9.0613	04:25	590.651611
0.779254903	460.248901	8.0461	04:29	590.626892
0.758979786	448.222961	7.6536	04:31	590.559814
0.722834314	426.861237	7.1073	04:34	590.538147
0.687675896	406.043488	6.6830	04:36	590.457642
0.653382447	385.800720	6.3354	04:38	590.466919
0.619318791	365.664276	6.0341	04:39	590.429810
0.585194873	345.509247	5.7622	04:41	590.417419
0.551143048	325.402740	5.5190	04:43	590.414307
0.517345435	305.427338	5.2987	04:45	590.374084
0.483441403	285.400299	5.0925	04:47	590.351379
0.449724273	265.483734	4.8955	04:49	590.325562
0.415739117	245.410263	4.7047	04:50	590.298706
0.381681524	225.303757	4.5337	04:52	590.292542
0.348085767	205.466675	4.3722	04:53	590.276001
0.314183845	185.444809	4.2118	04:55	590.242981
0.280319793	165.461136	4.0502	04:56	590.258484

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/P ₀)	Absolute Pressure (mm Hg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.246512163	145.508438	3.8824	04:58	590.268799
0.212676409	125.523735	3.7092	04:59	590.209961
0.178900186	105.594765	3.5302	05:01	590.244019
0.145139963	85.660660	3.3410	05:02	590.193481
0.111415915	65.752350	3.1398	05:04	590.152222

Isotherm Linear Plot

Muestra A TiO₂ - Adsorption Muestra A TiO₂ - Desorption



4. BET Report

BET Surface Area: $13.2191 \pm 0.0245 \text{ m}^2/\text{g}$

Slope: $0.325643 \pm 0.000604 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$

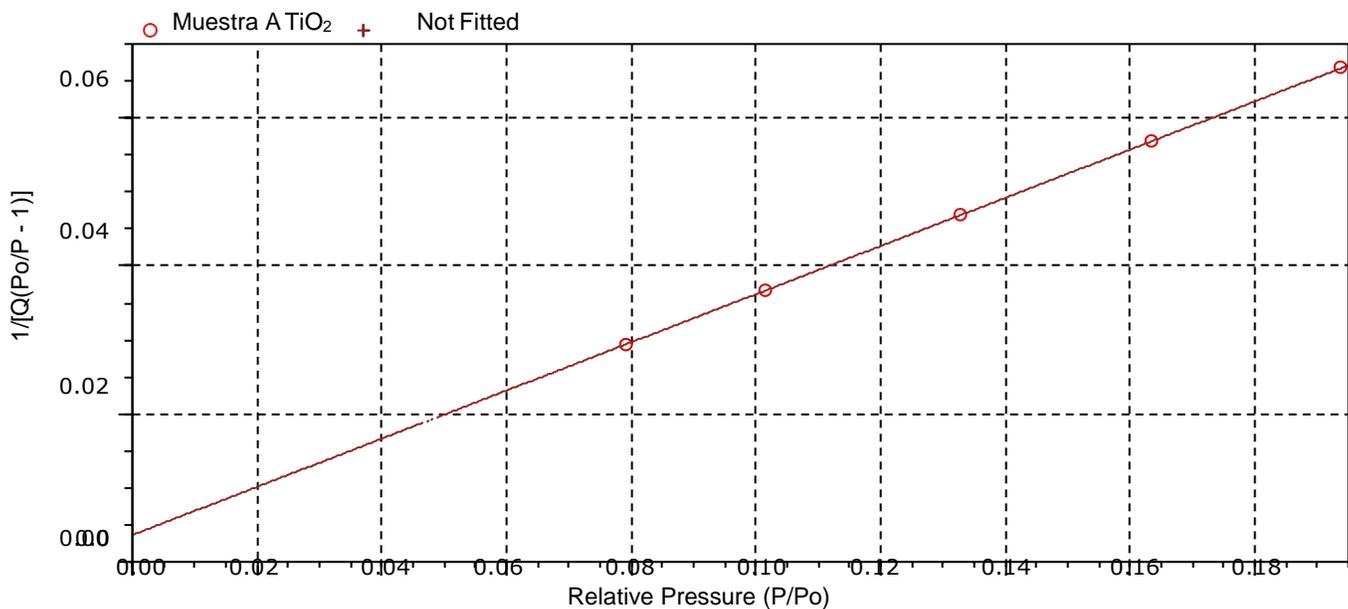
Y-Intercept: $0.003622 \pm 0.000085 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$ C: 90.896074

Q_m : $3.0371 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ Correlation Coefficient: 0.9999948

Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.079183046	2.9300	0.029349
0.101383103	3.0748	0.036692
0.132764574	3.2642	0.046899
0.163362052	3.4383	0.056790
0.193833164	3.6029	0.066734

BET Surface Area Plot



BJH Adsorption Pore Distribution Report

Faas Correction Harkins and Jura

$$t = [13.99 / (0.034 - \log(P/Po))] ^ 0.5$$

Diameter Range: 17.000 Å to 3,000.000 Å

Adsorbate Property Factor: 9.53000 Å

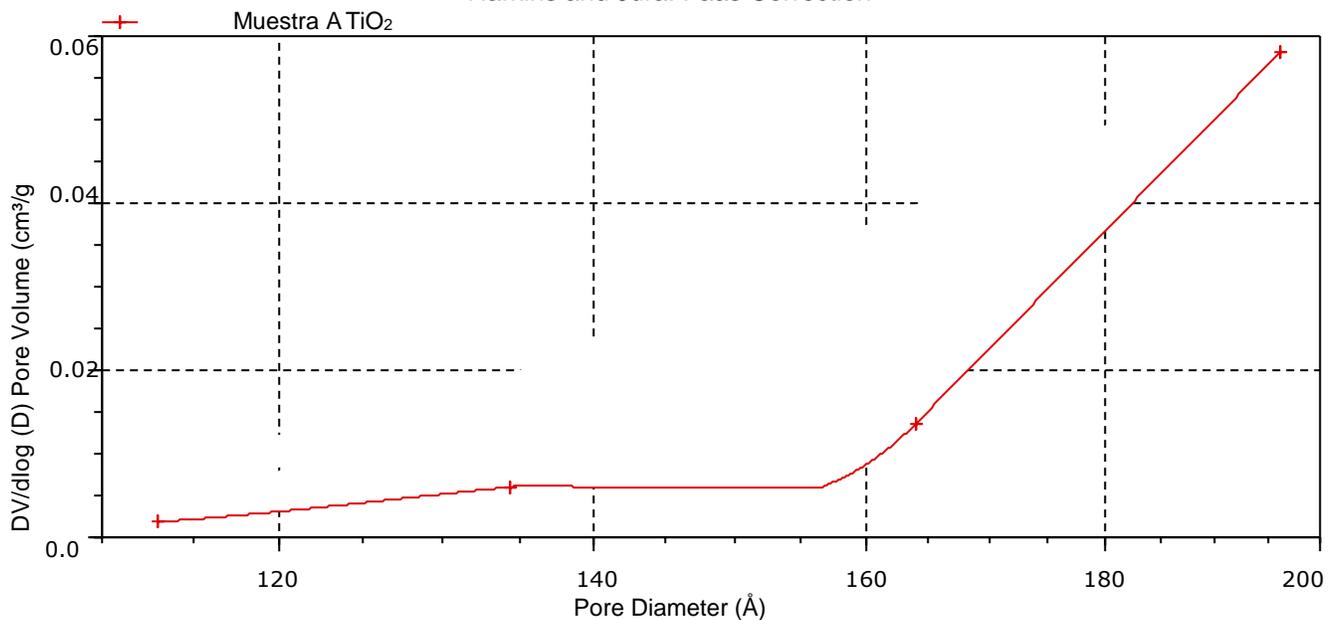
Density Conversion Factor: 0.0015468

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.00

Pore Diameter Range (Å)	Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Área (m ² /g)	Cumulative Pore Área (m ² /g)
2757.2 - 186.5	196.1	0.067945	0.067945	13.861	13.861
186.5 - 150.0	164.0	0.001292	0.069237	0.315	14.176
150.0 - 124.0	134.4	0.000497	0.069734	0.148	14.324
124.0 - 105.3	113.0	0.000131	0.069865	0.046	14.370

BJH Desorption dV/dlog (D) Pore Volume

Harkins and Jura: Faas Correction



Sample: Muestra A TiO₂

Started: 30/11/2016 09:13:33 a. m.

Analysis Adsorptive: N₂

Completed: 30/11/2016 02:30:50 p. m.

Analysis Bath Temp.: -195.850 °C

Report Time: 01/12/2016 06:53:00 p. m.

Thermal Correction: No

Sample Mass: 0.9546 g

Warm Free Space: 18.5780 cm³ Measured

Cold Free Space: 54.0481 cm³

Equilibration Interval: 5 s

Low Pressure Dose: None

Sample Density: 1.000

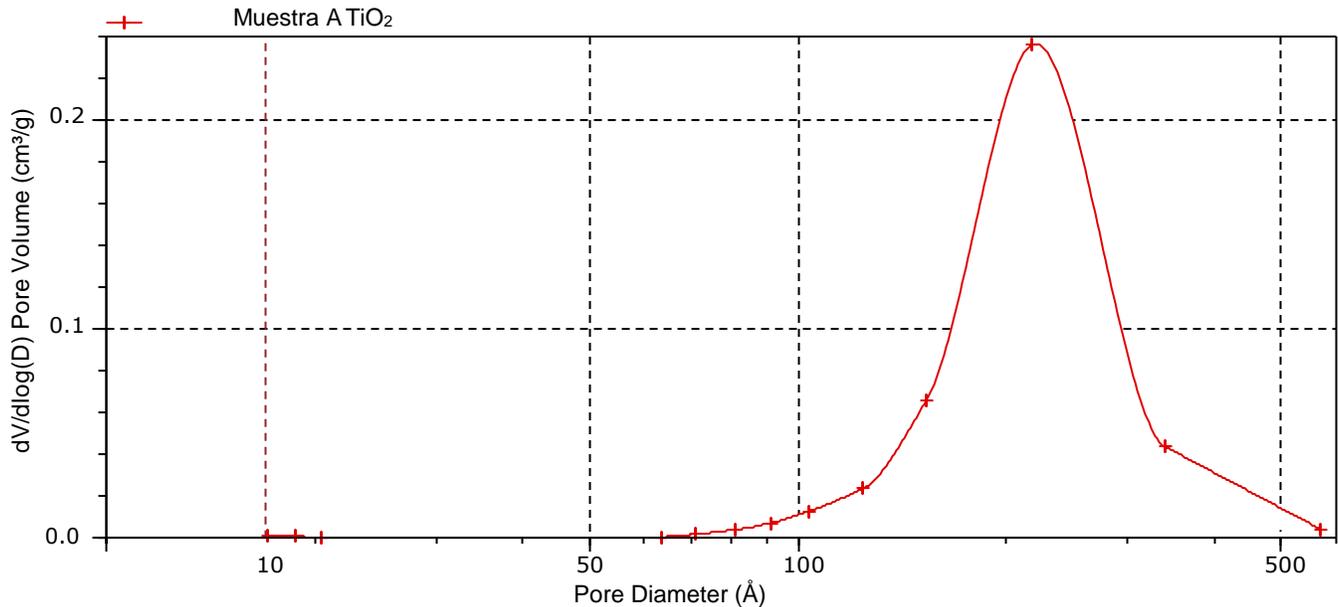
g/cm³ Automatic Degas: No

Pore Diameter Range (Å)	Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Área (m ² /g)	Cumulative Pore Área (m ² /g)
2759.6 - 504.1	570.3	0.003036	0.003036	0.213	0.213
504.1 - 289.9	340.4	0.010479	0.013515	1.231	1.444
289.9 - 189.8	218.4	0.043433	0.056948	7.955	9.400
189.8 - 135.3	152.9	0.009630	0.066578	2.519	11.919
135.3 - 115.4	123.6	0.001619	0.068197	0.524	12.443
115.4 - 95.9	103.7	0.001016	0.069213	0.392	12.835
95.9 - 87.9	91.5	0.000270	0.069483	0.118	12.953
87.9 - 76.3	81.1	0.000235	0.069718	0.116	13.069
76.3 - 67.4	71.2	0.000089	0.069807	0.050	13.119
67.4 - 60.4	63.5	0.000016	0.069823	0.010	13.129

Pore Diameter Range (Å)	Average Diameter (Å)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Área (m ² /g)	Cumulative Pore Área (m ² /g)
60.4 - 19.7	20.4	0.000007	0.069830	0.013	13.142
19.7 - 18.0	18.8	0.000026	0.069856	0.055	13.197
18.0 - 16.3	17.1	0.000026	0.069882	0.061	13.258

BJH Desorption dV/dlog (D) Pore Volume

Harkins and Jura: Faas Correction



16.6 DIAGRAMA DE FLUJO

Se muestran las actividades referidas en la metodología que consideran las etapas de la investigación hasta su término.

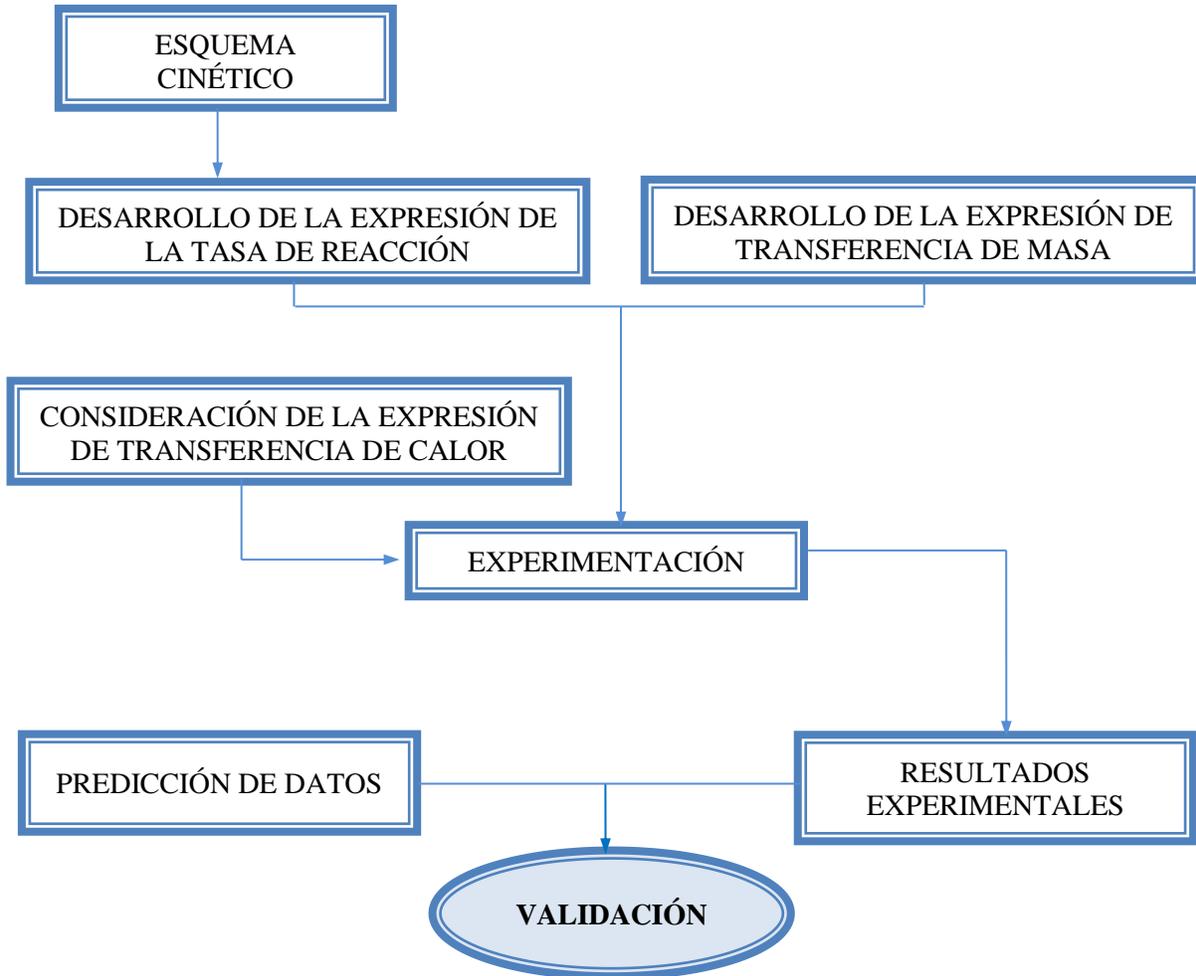
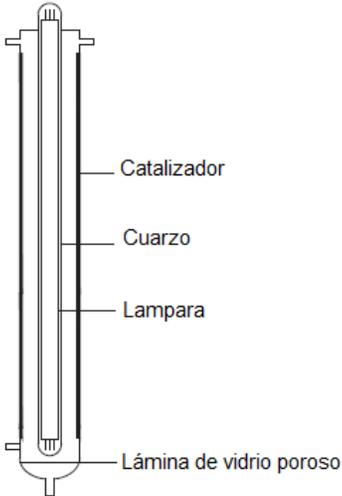


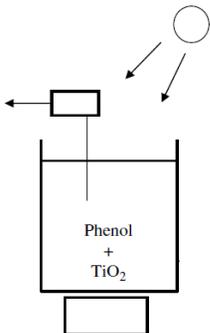
Figura 16.4. Diagrama de flujo de las etapas del proceso de investigación

ANTECEDENTES

ARTÍCULO	LUZ	CATALIZADOR/REACTOR	CONTAMINANTE	PARÁMETROS
Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO ₂ <i>Dingwang Chen, Ajay K. Ray</i>	UV	Degussa P25 TiO ₂ Reactor Placa plana I = 1.5-24 mW/cm ²	fenol 4-clorofenol (4-CP) 4-nitrofenol (4-NP)	Concentración inicial de fenol: 0.2 mM Temperatura: 25 °C Presión parcial de oxígeno: saturado Intensidad de luz UV: I = 17.5 mW/cm ² Carga de catalizador óptimo: 0.8 mg/cm ² Temperatura de calcinación: 573 K
Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO ₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation <i>C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias</i>	UV	TiO ₂ dopado de Fe <i>Método de microemulsión</i>	fenol	Diferentes contenidos de Fe (entre 0.4 y 5.1 en peso %)
Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO ₂ nanomaterials: Kinetic study, adsorption isothermsand formal mechanisms <i>Asma Turkia, Chantal Guillardb, Frédéric Dappozzeb, Zouhaier Ksibia, Gilles Berhaultb, Hafedh Kochkara</i>	UV	TiO ₂ Frasco con agitador magnético con una ventana óptica inferior	fenol	Cantidad de catalizador: 30mg de TiO ₂ / 30 ml de solución 30 mL de solución de fenol Flujo radiante: 125 W (365 nm) Concentración de fenol: 5-400 mg/L Área BET: 50 m ² /g Concentración inicial de fenol: 10 mg/L Tiempo de degradación: 60 min Temperatura: ambiente pH: 6.0 ± 0.2

<p>Photolytic and photocatalytic degradation of micro pollutants in a tubular reactor and the reaction kinetic models <i>Jianbing Wang, Chunli Yang, Can Wang, Wenya Han, Wanpeng Zhu</i></p>	<p>UV</p>	<p>TiO₂ Reactor tubular de vidrio</p> 	<p><i>p</i>-chlorobenzoic acid (<i>p</i>-CBA) 4-chlorophenol (4-CP) Hydroquinone 4-nitrophenol (4-NP)</p>	<p>Intensidad de radiación: 2.4 mW/cm² Lámparas de mercurio de baja presión (UV-254 nm), ultravioleta de vacío (VUV) 254 y 185 nm Velocidad de flujo de aireación: 300 mL/min C₀ en solución <i>p</i>-CBA: 450 µg/L C₀ de los fenoles: 2 mg/L C₀ de 4-NP: 2 µmol/L</p>
<p>The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor <i>N. A. Laoufi, D. Tassalit, F. Bentahar</i></p>	<p>UV</p>	<p>Reactor helicoidal Flujo continuo</p>	<p>fenol</p>	<p>Temperatura: 32 °C Rango de concentración de fenol: 2.5-25 mg/L Rango de concentración de TiO₂: 0.1-1 g/L pH: 3-9 Tiempo de degradación: 6 h Emisión de radiación: 254 nm (15 W), 365 nm (400 W) Área BET: 50 m²/g Flujo: 0.07-0.23 L/min</p>

<p>Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review <i>H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa</i></p>	<p>UV</p>	<p>TiO₂</p>	<p>fenol</p>	<p>Intensidad de luz UV Efecto de oxígeno disuelto Efecto del caudal de alimentación Efecto de la concentración del contaminante Efecto de la carga del catalizador Efecto del tiempo de irradiación Efecto del peróxido de hidrógeno Efecto del flujo de aire</p>
<p>Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation <i>Santiago Esplugas, Jaime Gimenez, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodríguez</i></p>	<p>UV</p>	<p>TiO₂</p>	<p>fenol</p>	<p>Influencia del pH Constantes cinéticas Coeficiente estequiométrico y óptima relación oxidante/contaminante</p>
<p>Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment <i>A. Rubalcaba, M.E. Suárez-Ojeda, F. Stuber, A. Fortuny, C. Bengoa, I. Metcalfe, J. Font, J. Carrera, A. Fabregat</i></p>	<p>UV</p>	<p>TiO₂</p>	<p>fenol</p>	<p>Oxidación con aire húmedo y el proceso Fenton fueron probados por lotes</p>

<p>Degradation of phenol by TiO₂ based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight <i>Pichiah Saravanan, K. Pakshirajan, Prabirkumar Saha</i></p>	<p>UV</p>	<p>TiO₂ Reactor por lotes con agitación continua en presencia de la luz solar</p> 	<p>fenol</p>	<p>Área superficial BET: 65 m²/g Concentración inicial: 100 mg/L Cantidad de catalizador: 3 g/L Porcentaje de degradación: 90 % Periodo de irradiación: 10 h</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------