

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE SÓLIDOS CO-MODIFICADOS DE TiO₂
EMPLEADOS EN LA FOTODEGRADACION DE FENOL.”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Gabriela
González, para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, Abril de 2015.

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

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

**“CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE SÓLIDOS CO-MODIFICADOS DE TiO₂
EMPLEADOS EN LA FOTODEGRADACION DE FENOL”**

Que presenta la Br. Gabriela González, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el laboratorio de tratamiento catalítico de efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2012 y 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2015.

Dr. Paulino Betancourt
(Tutor)

Dra.. Keyla Fuentes
(Co-tutora)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE SÓLIDOS CO-MODIFICADOS DE TiO₂ EMPLEADOS EN LA FOTODEGRADACION DE FENOL" Presentado por la Br. Gabriela González, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

Dr. Paulino Betancourt
(Tutor)

Dra. Keyla Fuentes
(Co-tutora)

Dra. Eglee Pietri
(Jurado)

Lic. Víctor Londoño
(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la fotoactividad de catalizadores de anatasa (TiO_2) reducida y co-dopada, hacia la degradación del fenol en un simulador solar. La síntesis de los catalizadores reducidos se llevó a cabo tratando el TiO_2 con HNO_3 y reduciéndolo a temperaturas de 300, 700 y 1000°C y flujos de hidrógeno de: 50, 70 y 100mL/min, con cada una de dichas temperaturas durante 2h. Por su parte, los catalizadores co-modificados se prepararon impregnando el sólido reducido que presentó la mayor actividad fotocatalítica, con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y calcinando a 500°C en atmósfera de aire. Se prepararon sólidos con 1%, 5% y 10% en peso de la sal de hierro. Los fotocatalizadores se caracterizaron por Área Específica (B.E.T), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia de Absorción UV-Vis del sólido dispersado en agua.

Se determinó que el tratamiento reductivo genera un aumento en la fotoactividad de la anatasa alcanzándose un máximo en la conversión al utilizar un flujo de 70mL/min, con cada una de las temperaturas empleadas. Además se encontró que el sólido reducido que presenta las mejores propiedades para el co-dopaje es el sintetizado a una temperatura de 300°C y un flujo de hidrógeno de 70mL/min, con una conversión final del fenol de 37%. En el caso de los sólidos co-modificados, se advierte que la presencia de hierro no modifica la estructura cristalina de la anatasa y se distingue la disminución del porcentaje de conversión del fenol en comparación a cuando se usa el sólido reducido, siendo el catalizador 5%Fe el que presenta el menor descenso en la fotoactividad, con un 29% de degradación del fenol.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	01
2. OBJETIVOS	03
2.1. OBJETIVO GENERAL	03
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	03
3. MARCO TEÓRICO	04
3.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	04
3.2. PROPIEDADES DEL FENOL (Ó HIDROXIBENCENO)	05
3.2.1 Toxicidad de los fenoles y efectos en la salud humana	06
3.2.2 Fuentes de introducción de fenol a las aguas residuales	07
3.3. NORMATIVA AMBIENTAL VENEZOLANA	07
3.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN FENOL	08
3.4.1. BIODEGRADACIÓN	08
3.4.2. INCINERACIÓN	09
3.4.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN CONVENCIONALES	10
3.5. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN	10
3.5.1. Ventajas de las TAO's	11
3.6. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	12
3.6.1. Mecanismos de reacción en fotocatalisis heterogénea	13
3.6.1.1. Recombinación de cargas	18
3.7 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA	18
3.8. DIÓXIDO DE TITANIO	20
3.8.1. Estructuras cristalinas del TiO ₂	21
3.8.2. Comportamiento espectral del TiO ₂	21
3.9. DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO	22
3.9.1. Dopaje con iones metálicos u óxidos metálicos	22

3.9.2. Generación de defectos intrínsecos (TiO ₂ reducido)	23
3.10. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	24
3.10.1. Área específica (B.E.T)	24
3.10.2. Difracción de rayos X (DRX)	25
3.10.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	25
3.10.4. Espectroscopia de absorción UV-vis	26
3.11. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	26
4. ANTECEDENTES	28
5. METODOLOGÍA	32
5.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	32
5.1.1. Materiales	32
5.1.2. Sólidos reducidos	32
5.1.3. Sólidos co-modificados	33
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	33
5.2.1. Área específica (B.E.T)	33
5.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	33
5.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	34
5.2.3. Espectroscopia de absorción UV-vis	35
5.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS EN EL SIMULADOR SOLAR	35
5.4. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	37
6. RESULTADOS	39
6.1. SÓLIDOS REDUCIDOS	39
6.1.1. Caracterización	40
6.1.1.1. Área específica (B.E.T)	40
6.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	42
6.1.1.3. Espectroscopia de absorción UV-Vis	51

6.1.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	55
6.1.2. Pruebas fotocatalíticas	57
6.2. SÓLIDOS CO-MODIFICADOS	60
6.2.1. Caracterización	61
6.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	61
6.2.2. Pruebas fotocatalíticas	63
7. CONCLUSIONES	66
8. RECOMENDACIONES	68
9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	69
10. APÉNDICE	75
10.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	75
10.1.2. Sólidos co-modificados	75
10.2. CARACTERIZACIÓN	76
10.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	76
10.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	79
10.3.1. Curva de calibración del fenol, C ₆ H ₅ OH, para el método de demanda química de oxígeno	79
10.3.2. %Conversión del fenol para el método de la demanda química de oxígeno	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estructura y propiedades del fenol	05
Tabla 2. Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación	12
Tabla 3. Potencial de oxidación de algunas especies presentes en los procesos fotocatalíticos	17
Tabla 4. Energías de salto de banda de algunos sólidos semiconductores	19
Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas para realizar las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar	37
Tabla 6. Área específica de los sólidos reducidos y del TiO ₂ puro	40
Tabla 7. Porcentajes anatasa-rutilo de los sólidos 700/100 y 1000/50	48
Tabla 8. Tamaño de cristalito de los sólidos reducidos	48
Tabla 9. Energías de enlace para el Ti 2p _{3/2} y O1s extraídas de los espectros de XPS de los sólidos reducidos y el TiO ₂ de partida	55
Tabla 10. Cantidades de reactivos empleadas para la síntesis de los sólidos co-modificados	75
Tabla 11. Tamaños de cristalito calculados con software XPOWDER 12, versión 03.02	76
Tabla 12. Valores de concentración, transmitancia, absorbancia y DQO de las soluciones de fenol de la curva de calibración empleadas para la reacción sin catalizador y las reacción con el TiO ₂ de partida y los sólidos reducidos	80
Tabla 13. Valores de concentración, transmitancia, absorbancia y DQO de las soluciones de fenol de la curva de calibración empleada para la reacción con los sólidos co-modificados	82
Tabla 14. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo sin catalizador (fotólisis)	84
Tabla 15. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el TiO ₂ de partida	85

Tabla 16. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/50	86
Tabla 17. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/70	87
Tabla 18. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/100	88
Tabla 19. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/50	89
Tabla 20. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/70	90
Tabla 21. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/100	91
Tabla 22. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/50	92
Tabla 23. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/70	93
Tabla 24. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/100	94
Tabla 25. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1%Fe300/70	95
Tabla 26. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 5%Fe300/70	96
Tabla 27. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 10%Fe300/70	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formación del par electrón-hueco en una partícula de semiconductor como el TiO_2	14
Figura 2. Tipos de fotocátalisis	14
Figura 3. Estructuras cristalinas del TiO_2	21
Figura 4. Dopaje con metales u óxidos metálicos	23
Figura 5. Variación de los moles de fenol adsorbido por gramo de catalizador reportado por Rodríguez y col.	28
Figura 6. Variación de la concentración de fenol en el tiempo para los catalizadores TiO_2 y Fe/TiO_2 reportada por Rodríguez y col.	29
Figura 7. Esquema del equipo empleado para realizar la reducción del TiO_2	32
Figura 8. Esquema de la parte interna del simulador solar empleado para realizar las pruebas fotocatalíticas	36
Figura 9. Fotografía de los sólidos reducidos y la anatasa sin reducir	39
Figura 10. Variación del Área Superficial Específica de los sólidos reducidos en función de la temperatura	41
Figura 11. Patrón de DRX del TiO_2 en su fase anatasa	42
Figura 12. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T= 300^\circ\text{C}$	43
Figura 13. Señal de DRX correspondiente al índice (101) para el TiO_2 y el catalizador 300/70	44
Figura 14. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T= 700^\circ\text{C}$	45
Figura 15. Señal de DRX correspondiente al índice (101) para el TiO_2 y el catalizador 700/50	46
Figura 16. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T= 1000^\circ\text{C}$	47
Figura 17. Variación del tamaño de cristalito en función de la temperatura para los sólidos reducidos a 50mL/min	49
Figura 18. Variación del tamaño de cristalito en función del flujo de hidrógeno para los sólidos reducidos a $T= 300^\circ\text{C}$	50

Figura 19. Variación del tamaño de cristalito en función del flujo de hidrógeno para los sólidos reducidos a T= 700°C	50
Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a T=300°C y el TiO ₂ de partida	52
Figura 21. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a T=700°C y el TiO ₂ de partida	53
Figura 22. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a T=1000°C y el TiO ₂ de partida	54
Figura 23. Espectros de XPS para el Ti 2p _{3/2} de los sólidos reducidos a T=300°C en comparación al TiO ₂ de partida	55
Figura 24. Espectros de XPS para el Ti 2p _{3/2} de los sólidos reducidos a T=700°C en comparación al TiO ₂ de partida	56
Figura 25. Espectros de XPS para el Ti 2p _{3/2} de los sólidos reducidos a T=1000°C en comparación al TiO ₂ de partida	56
Figura 26. Porcentaje de conversión final del fenol para la fotólisis y el TiO ₂ de partida	57
Figura 27. Conversión final del fenol con el empleo de los sólidos reducidos	58
Figura 28. Fotografía de los sólidos co-modificados	61
Figura 29. Patrón de DRX de los sólidos co-modificados	62
Figura 30. Conversión final del fenol con el empleo de los sólidos co-dopados y el TiO ₂ de partida	63
Figura 31. Señal de DRX correspondiente al índice (101) de los sólidos co-modificados en comparación con la del TiO ₂ de partida y el catalizador 300/70	64
Figura 32. Curva de calibración del fenol empleada para la reacción de fotólisis y las reacciones con el TiO ₂ de partida y los sólidos reducidos	81
Figura 33. Curva de calibración del fenol empleada para las reacciones con los sólidos co-modificados	83
Figura 34. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo sin catalizador	85

Figura 35. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el TiO_2 de partida	86
Figura 36. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/50	87
Figura 37. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/70	88
Figura 38. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/100	89
Figura 39. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/50	90
Figura 40. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/70	91
Figura 41. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/100	92
Figura 42. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/50	93
Figura 43. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/70	94
Figura 44. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/100	95
Figura 45. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1%Fe300/70	96
Figura 46. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 5%Fe300/70	97
Figura 47. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 10%Fe300/70	98

1. INTRODUCCIÓN

La generación de aguas residuales es una consecuencia inevitable de la actividad humana. Las mismas constituyen uno de los problemas ambientales de mayor importancia, tanto por el volumen que representan como por el riesgo de movilizar contaminantes hasta cuerpos de agua superficiales ó subterráneos, que son empleados como fuentes de agua para consumo humano así como de hábitat natural de los ecosistemas acuáticos [1].

Una gran parte de los vertidos residuales son generados por la industria química y otras industrias relacionadas con ella, como las industrias petrolera y del agro, los cuales en muchos casos contienen compuestos orgánicos en una concentración baja para que su recuperación sea rentable, pero suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación significativa [2] .

Dentro de los contaminantes producidos por las actividades industriales, los fenoles constituyen uno de los más indeseables, pues le confieren al agua características organolépticas desagradables, son parcial o completamente solubles en ella, refractarios a la degradación química y poco biodegradables, altamente cancerígenos y a largo plazo pueden causar alteraciones en el ADN, por lo que no pueden ser descargados directamente al ambiente [3,4]. Por estas razones, los organismos medioambientales consideran necesaria la eliminación de este tipo de contaminantes y en los últimos años se han implementado regulaciones cada vez más severas al respecto.

La degradación de fenoles en medio acuoso puede ser efectuada mediante diferentes métodos, entre ellos los más comunes son la oxidación química y la biológica. Sin embargo, la oxidación química tradicional resulta costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige, mientras que los procesos biológicos, aunque más

económicos, son muy sensibles a cambios inesperados en las corrientes de alimentación y requieren volúmenes grandes de almacenamiento [4]. En vista de esto, se han desarrollado las tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's), como la fotocatalisis heterogénea, que se basa en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes [5,6]

Estudios recientes indican que la fotocatalisis en presencia de materiales semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2), son capaces de destruir compuestos orgánicos persistentes, debido a su capacidad para generar radicales $\cdot\text{OH}$, que son especies altamente oxidantes. Esto ocurre a partir de procesos redox iniciados por la absorción de fotones de cierta energía en la superficie del catalizador [7]

El dióxido de titanio (titania), es un óxido semiconductor biológica y químicamente inerte, estable y relativamente económico, por esta razón tiene muchas aplicaciones ambientales [8]. No obstante, la energía requerida para su activación se asocia a luz UV, para hacer el proceso fotocatalítico tecnológicamente rentable sería deseable que el material semiconductor responda a luz solar cuyos componentes se encuentran principalmente en la región del visible hasta el infrarrojo. Algunas investigaciones sugieren que la modificación de la superficie de la titania a través del dopaje con metales u óxidos metálicos, la incorporación de defectos superficiales, entre otras, incrementa la eficiencia de la fotooxidación modificando las propiedades físicas y ópticas de la titania [9,10]

Considerando lo antes mencionado, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de la co-modificación en las propiedades superficiales y catalíticas del óxido de titanio para la fotodegradación de fenol en medio acuoso en un simulador solar. Proyectado como una tecnología que permite tratar efluentes con contaminantes fenólicos antes de ser descargados a los cuerpos de agua, a fin de solucionar ésta problemática ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el efecto de la co-modificación en las propiedades superficiales y catalíticas del óxido de titanio para la fotodegradación de fenol.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Preparar sólidos de TiO_2 reducido variando simultáneamente la temperatura de reducción y el flujo de hidrógeno.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos reducidos, hacia la degradación de fenol en un simulador solar.
- Determinar las condiciones de reducción óptimas en base a los porcentajes de degradación de fenol obtenidos en las pruebas fotocatalíticas.
- Caracterizar los sólidos reducidos a través del área específica B.E.T., difracción de rayos X, propiedades ópticas de absorción de luz y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- Preparar sólidos co-modificados de TiO_2 dopando el sólido reducido bajo las condiciones óptimas establecidas, con hierro, en diferentes proporciones, mediante la impregnación con nitrato de hierro (III).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los sólidos co-modificados, hacia la degradación de fenol en un simulador solar.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es uno de los recursos naturales más importantes disponibles en la naturaleza, dado que participa en la mayoría de los procesos que permiten la vida en el planeta. Resulta el componente más abundante de la superficie terrestre, cubriendo aproximadamente $\frac{3}{4}$ partes de la misma. Se encuentra distribuida de la siguiente manera: 97.5% formando océanos, 2.5% como agua dulce (80% glaciares, nieve, hielo, 19% agua subterránea y tan sólo 1% de agua accesible a la superficie) [11]

Existe una contaminación natural por las lluvias y el arrastre sobre la superficie terrestre pero al mismo tiempo se genera una contaminación severa como consecuencia del empleo del agua para el desarrollo de la actividad humana, pues la misma es un recurso clave en las actividades agrícolas, ganaderas, industriales, de servicios, domésticas y de manera indispensable para el consumo. Esto hace sobrepasar la capacidad de autodepuración de la naturaleza, deteriorando la calidad del agua y haciéndola inútil para los usos pretendidos, lo que conlleva a un desbalance entre los recursos hídricos y las necesidades de los seres vivos.

La composición de las aguas residuales difiere no sólo entre las diferentes empresas o fuentes que las producen, sino también dentro de cada una de ellas. Éstas generan contaminantes orgánicos e inorgánicos, que incluyen desde sedimentos provenientes de la erosión de tierras de cultivos hasta compuestos orgánicos persistentes y bioacumulativos como: bifenilos policlorados (PCBs), pentaclorobenceno, fenol, clorofenoles, nitrofenoles, furanos, entre otros. Dentro de ellos, los fenoles constituyen unos de los más indeseables, pues le confieren al agua características organolépticas desagradables y nocivas para la salud del hombre, entre otros problemas [4].

3.2. PROPIEDADES DEL FENOL (Ó HIDROXIBENCENO) [4]

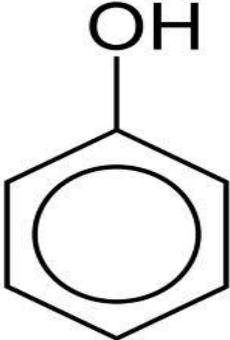
Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH, donde Ar corresponde a un compuesto aromático que puede tener sustituyentes. Por su condición de aromaticidad son bastante estables.

El compuesto original, el fenol, es más soluble en agua que los otros fenoles. Su solubilidad es debida a la interacción por puentes de hidrógeno entre la molécula de agua y el grupo –OH.

El fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos, incoloros. No obstante, los fenoles experimentan una rápida oxidación a compuestos orgánicos de color y como resultado de ello, muchos fenoles son de color rosa o café.

Entre las propiedades químicas más importantes de los fenoles se encuentran su elevada reactividad, puesto que es común que se presenten reacciones de oxidación como se mencionó y de formación de sales y ésteres.

Tabla 1. Estructura y propiedades del fenol [12,13]

Estructura	Propiedades físicas	Propiedades químicas
	Estado de agregación: Sólido Densidad: 1,06 g/mL Masa molar: 94,11g/mol Punto de fusión: 43°C Punto de ebullición: 182°C	Acidez: 9,95 pKa Solubilidad en agua: 7g/100mL Momento dipolar: 1,7D

3.2.1. TOXICIDAD DE LOS FENOLES Y EFECTOS EN LA SALUD HUMANA [4]

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo depende de la forma como esté presente y del tiempo de exposición [14].

El hígado, los pulmones y la mucosa gastrointestinal constituyen los sitios mas importantes del metabolismo fenólico según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, disritmias, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, metahemoglobinemia, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos [15,16]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) ha calificado a los compuestos fenólicos como químicos persistentes y bioacumulativos (PBT: Persistent Bioaccumulative and Toxic Chemicals) [17]

Se ha comprobado que la intoxicación por fenol produce coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, provocando la muerte por falla respiratoria o shock. La dosis de exposición máxima es 5mg/L y la dosis letal es 1,5mg. Para los fenoles clorados resultantes de la cloración para consumo humano de aguas contaminadas estas dosis revisten gran importancia. Respecto a los efectos a largo plazo, en células in vitro de mamíferos se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas y efectos en el ADN. Igualmente se ha reportado que el fenol tiene efectos sobre la activación del cáncer [4,14].

3.2.2. FUENTES DE INTRODUCCIÓN DE FENOL A LAS AGUAS RESIDUALES

Los fenoles y compuestos fenólicos se encuentran comúnmente en las aguas residuales de varias industrias, entre ellas, las industrias papeleras, las de remoción de pinturas, las de producción de pesticidas, herbicidas y fungicidas, industrias generadoras de resinas y de preservación de madera así como en las diferentes etapas de la industria del petróleo [4]. Algunas concentraciones típicas de efluentes líquidos industriales, con contenidos de fenol importantes son: de 28 a 3900 mg/L en hornos de coque, de 9 a 6800 mg/L en procesos de conversión de carbón y de 2.8 a 1250 mg/L en la industria petroquímica [18]

En la industria papelera, se emplea el fenol durante la operación de blanqueo de las pastas químicas, en la que las astillas de madera se lavan para obtener fibras puras de celulosa generando corrientes de agua con elevadas cargas fenólicas (10-15g/L) [19] La industria del petróleo en sus procesos de extracción, producción, refinación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos genera gran cantidad de corrientes acuosas con un alto contenido de fenol, las cuales pueden presentar concentraciones de fenol que oscilan entre 0,7 y 500 mg/L, por lo que resulta peligroso para la estabilidad de los ecosistemas acuáticos y para la salud de los seres humanos descargar estos efluentes en las aguas superficiales. La composición química de estas aguas es variable, puesto que depende directamente de la naturaleza del hidrocarburo, método de tratamiento de emulsiones del yacimiento y del funcionamiento de las diferentes operaciones del proceso [20]

3.3. NORMATIVA AMBIENTAL VENEZOLANA.

En Venezuela las “Normas para la clasificación y control de calidad de los cuerpos de agua y vertidos de efluentes líquidos”, decreto N° 883, estipulan en su artículo 10 [21]:

“A los efectos de este decreto se establecen los siguientes rangos y límites máximos de calidad de vertido de líquidos que sean o vayan a ser descargados en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses”

“Parámetro físico-químico: Fenoles. Límite máximo: 0,5mg/L”

3.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN FENOL

En general existen tres formas para remover la mayor cantidad de contaminantes fenólicos de las aguas residuales [22]:

- La retención (adsorción) sobre un agente externo cuya reutilización o disposición final esté asegurada.
- El uso de agentes físicos que destruyen químicamente las moléculas hasta llevarlas a subproductos menos contaminantes.
- Tratamientos químicos o biológicos capaces de convertir los contaminantes fenólicos en compuestos de menor solubilidad.

Dentro de los métodos convencionales más empleados se encuentran la biodegradación, la incineración y la oxidación química.

3.4.1. BIODEGRADACIÓN [4]

En este proceso los microorganismos utilizan los compuestos presentes en el agua (en este caso el contaminante) como fuente de carbono y energía, transformándolos en biomasa, gas carbónico y otros intermediarios.

Los procesos de biodegradación para los efluentes fenólicos han sido reportados desde hace algunos años, pero debido a la alta toxicidad que presentan, aun a

concentraciones bajas, pueden afectar gravemente el proceso, inhibiendo el crecimiento microbiano o convirtiéndose en biocida. Algunos fenoles son intrínsecamente refractarios (no biodegradables) siendo inútil el empleo de procesos biológicos para su degradación. Además de ellos, otros compuestos usualmente presentes en estas aguas pueden también afectar la eficiencia del proceso.

La biodegradación, aunque es más económica, es muy sensible a cambios inesperados en las concentraciones de las corrientes de alimentación, las cuales pueden matar los microorganismos o disminuir considerablemente la velocidad del proceso. Así mismo, se requieren grandes volúmenes de almacenamiento, pues los tiempos de residencia pueden ser de varios días. Los efluentes poseen algunas características indeseables en cuanto a turbiedad, color, salinidad y en algunos casos presenta una baja sedimentación del lodo.

3.4.2. INCINERACIÓN

La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua [4].

La EPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso, lo que convierte a esta opción una forma costosa de tratamiento, además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta [22]. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan o reducen la capacidad de la mayoría de los catalizadores [4].

3.4.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN CONVENCIONALES

En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como ozono, hipoclorito, permanganato, peróxido y algunas combinaciones de estos. En ellos, el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO_2 y H_2O . Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige, particularmente por la manipulación de los mismos [4]. Aunado a esto, ninguno de los métodos mencionados logra una remoción óptima, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de insumos químicos y/o energía, por ello la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años ha propuesto la destoxificación por procesos de oxidación avanzados como una alternativa eficiente [5].

3.5. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

Inicialmente se definieron los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [5].

Luego, se establecieron las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's), que se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes [5,6].

3.5.1. VENTAJAS DE LAS TAO'S

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales se encuentran [6]:

- No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Usualmente no generan lodos, por lo que a su vez no requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición de los mismos.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
- Eliminan efectos sobre la salud, como los producidos por desinfectantes y oxidantes residuales.

La tabla 2 muestra un listado de algunas tecnologías avanzadas de oxidación existentes, clasificadas en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos:

Tabla 2. Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación [5]

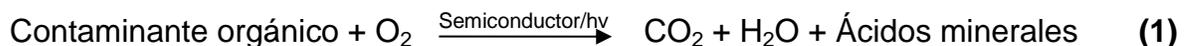
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	UV/peróxido de hidrógeno
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

3.6. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis se refiere a la aceleración de una reacción química por la presencia de un catalizador o sustrato (semiconductor sensible a la luz) capaz de absorber radiación, sin resultar químicamente modificado en el transcurso de la misma. Cuando se emplea ésta técnica para la depuración de agua se denomina fotocatalisis heterogénea porque las reacciones simultáneas de oxidación y reducción, transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido) [4]

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de radiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción [4].

El proceso ocurre mediante la siguiente reacción global [6]:



La oxidación fotocatalítica es planteada como una posibilidad para el tratamiento de aguas contaminadas desde mediados de los años 80. A partir de ese momento dicho

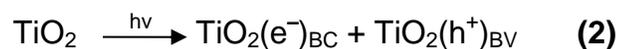
proceso se ha convertido en una excelente alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos en solución acuosa, gracias a las siguientes ventajas [4,23]:

- La obtención de efluentes de óptima calidad.
- Sus bajos costos de operación.
- La fácil adaptación a diferentes condiciones.
- La disminución del consumo energético.
- Es una alternativa para el tratamiento de contaminantes no biodegradables, peligrosos o aquellos donde el tratamiento convencional es difícil.

La desventaja de este método es que los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1g/L (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución) [5]

3.6.1. MECANISMOS DE REACCIÓN EN FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas de semiconductor. La estructura electrónica del TiO_2 , y el resto de semiconductores mencionados anteriormente, está caracterizada por presentar una banda de valencia (BV) ocupada y una banda de conducción (BC) vacía. Cuando un fotón con una energía $h\nu$, que iguala o supera la energía de salto de banda (band-gap) del semiconductor (diferencia de energía entre ambos niveles) incide sobre éste, se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose un hueco (h^+) en la primera de éstas. [4,9].



En la figura 1 se muestra el fenómeno:

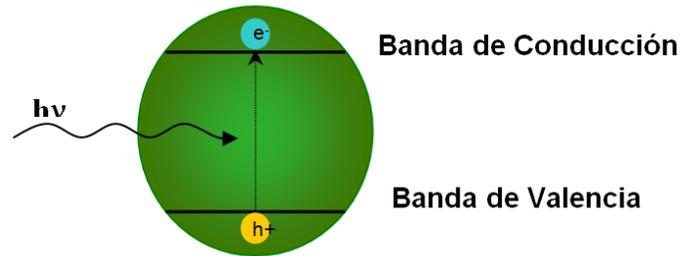


Figura 1. Formación del par electrón-hueco en una partícula de semiconductor como el TiO_2

La excitación puede ser directa o indirecta, de acuerdo a si la absorción se produce sobre el catalizador, en cuyo caso se denomina fotoreacción catalizada; o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie del mismo, donde se designa como fotoreacción sensibilizada. Siendo el primer caso el más general [4,9].

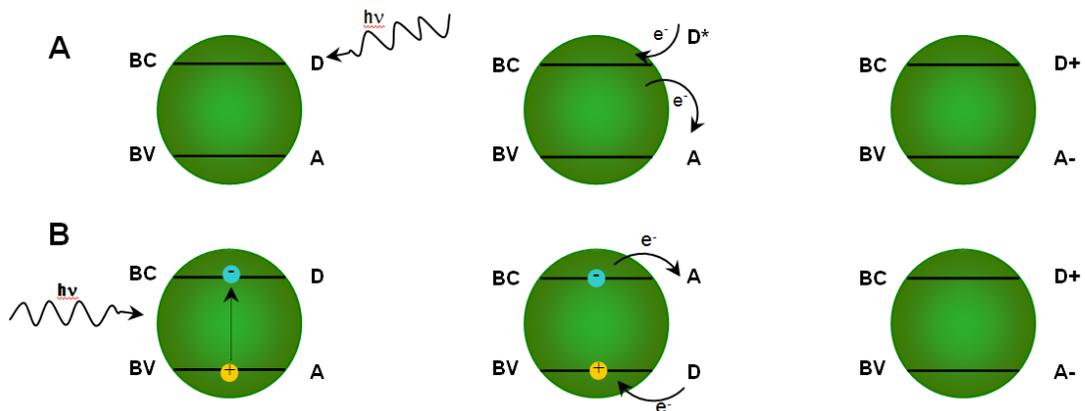


Figura 2: Tipos de Fotocatalisis: **A)** Fotoreacción sensibilizada **B)** Fotoreacción catalizada.

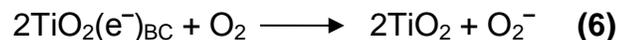
Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan los lugares vacíos (huecos) que han quedado en la banda de valencia [4].

En el transcurso de su corto tiempo de vida media, dada su inestabilidad, los pares electrón-hueco deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies allí adsorbidas. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas [6].

Una vez en la superficie de la partícula, los huecos fotogenerados, pueden oxidar al contaminante (RX) por contacto directo con éste en la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con moléculas de solvente (H_2O y OH^-) dando lugar a la formación del radical $\cdot\text{OH}$ e iniciando la reacción en cadena por radicales libres que finaliza en la mineralización de contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O [1,4].



Al mismo tiempo, los electrones fotogenerados pueden reaccionar con algún agente oxidante adsorbido en la partícula, generalmente el oxígeno (dado que el proceso fotocatalítico se lleva a cabo normalmente en ambientes aerobios) [4]



El anión superóxido (O_2^-) y su forma protonada (HO_2^-) generan peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y anión peróxido (O_2^{-2}) [24].

Otra manera de formar el peróxido de hidrógeno es a través de la reacción entre el hueco generado por la excitación y el agua adsorbida, el hidróxido o los grupos titanol (TiOH). Por lo tanto, se tienen dos caminos distintos para la formación de H₂O₂ [1]:



Se considera que el peróxido de hidrógeno favorece la velocidad de la fotodegradación y con esto la eficiencia global del proceso [4]. Es por ello que algunos autores piensan que la formación del mismo es el paso limitante de la reacción fotocatalítica [24].

El H₂O₂ contribuye a la degradación de dadores orgánicos ó inorgánicos actuando como un aceptor directo de electrones o como una fuente directa de radicales hidroxilo a través de la ruptura homolítica [1,4].



Los radicales hidroxilo (OH[•]), reaccionan con el oxígeno del medio para producir otros radicales, como los peróxidos (RHO₂[•]) ó los perhidroxilos (•OH₂), que provocan la oxidación de la materia orgánica [1]. La siguiente tabla indica el potencial de oxidación de algunas de las especies presentes en los procesos fotocatalíticos:

Tabla 3. Potencial de oxidación de algunas especies presentes en los procesos fotocatalíticos [1].

Especie	Potencial de oxidación (eV)
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2.80
Oxígeno atómico (O)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Radical perhidroxilo ($\cdot\text{OH}_2$)	1.70
Ácido hipocloroso (HOCl)	1.49
Cloro (Cl_2)	1.36

La principal evidencia que soporta el mecanismo en el cual el radical hidroxilo es el principal oxidante es la observación en donde los intermediarios detectados durante la degradación fotocatalítica de aromáticos halogenados son típicamente estructuras hidroxiladas. Estos intermediarios son consistentes con los encontrados al hacer reaccionar compuestos similares con fuentes conocidas de radical hidroxilo [1].

Además de las reacciones mencionadas puede ocurrir la captura de un electrón en la banda de conducción para formar Ti (III) o la captura de un hueco en la banda de valencia para formar un grupo titanol superficial (TiOH) [24].

Si las aguas contienen iones, tales como los metálicos nobles o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor [4]:



Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesaria la presencia de ambos tipos de especies: oxidantes y reductoras.

3.6.1.1. RECOMBINACIÓN DE CARGAS

Los pares electrón-hueco que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación en tan sólo pocos nanosegundos, acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula [6].

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocátalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor [4].

Así pues, es necesario el empleo de “separadores de carga”, capaces de atrapar electrones u huecos de tal forma de prevenir la recombinación y favorecer las subsecuentes reacciones redox que pueden ocurrir [1].

3.7. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA

Un catalizador para un proceso de oxidación por fotocátalisis heterogénea en fase acuosa, para aplicaciones solares debe poseer idealmente las siguientes características [25]:

- Presentar elevadas velocidades de oxidación.
- Ser muy activo en oxidación, no siendo selectivo, es decir, favorecer la mineralización total.
 - Mantener su actividad química durante tiempos prolongados, y ser poco sensible a los inhibidores que puedan existir en el medio.
 - Ser física y químicamente estable en soluciones ácidas.

- Altos valores de eficiencia cuántica (número de eventos que ocurren por fotón absorbido)
- Bajo costo
- Facilidad para ser recuperado del medio de reacción.

Adicionalmente, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ debe encontrarse fuera del rango de la energía de salto de banda ($\cdot\text{OH} + e^- = \text{OH}^-$, $E_g = -2.8 \text{ eV}$). Este es uno de los principales criterios tomado en cuenta para la selección de un fotocatalizador [1].

Muchos óxidos simples y sulfuros poseen energías de band-gap suficientes para catalizar o promover un amplio rango de reacciones de interés. Para algunos de ellos se muestran las correspondientes energías [1]:

Tabla 4. Energía de salto de banda de algunos sólidos semiconductores.

Catalizador	Energía de salto de banda (eV)
TiO_2	3.2
WO_3	2.8
SrTiO_3	3.2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (para $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$)	3.1
ZnO	3.2
ZnS	3.6

Los semiconductores de sulfuro metálico son de uso inapropiado ya que sufren rápidamente corrosión fotoanódica, los de óxido de zinc son inestables debido a que su disolución da $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en la superficie de las partículas del ZnO , provocando la desactivación del catalizador [3]. Los óxidos de hierro polimorfos a pesar de ser económicos y poseer altas energías de band-gap, sufren corrosión fotocatódica [1]. De los mencionados, el dióxido de titanio es el semiconductor más empleado.

3.8. DIOXIDO DE TITANIO

En el año 1972, Fujishima y Honda descubrieron la escisión fotocatalítica del agua en electrodos de dióxido de titanio (TiO_2) [26]. Desde entonces, los esfuerzos de la investigación se han basado en entender los procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 .

El dióxido de titanio (TiO_2) es el catalizador más utilizado para aplicaciones ambientales, entre otras, por ser un semiconductor biológica y químicamente inerte, insoluble en soluciones acuosas, fotoestable, no tóxico, relativamente económico y resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto a los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización, por lo que idealmente puede ser reutilizado durante un largo período de tiempo [4,25,27]. El TiO_2 es además fácilmente separado de las soluciones acuosas bajo ciertas condiciones.

Muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , por lo cual pueden ser fácilmente oxidados por éste, mientras que unos pocos compuestos poseen un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO_2 y por lo tanto pueden reducirse. Igualmente, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material, lo cual es de gran importancia [4].

La fotocatalisis heterogénea con titania ha demostrado ser una tecnología viable para la remoción de fenoles. Esta degradación en particular está bien documentada en la literatura, así como las estrategias empleadas para mejorar la eficiencia de ésta tecnología.

3.8.1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TiO_2

El dióxido de titanio existe en tres modificaciones principalmente: *rutilo* (tetragonal), *anatasa* (tetragonal) y *brookita* (ortorrómbica) [28]. De ellas, la más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental [4].

Las diferentes estructuras cristalinas de las fases más comúnmente usadas (rutilo y anatasa) pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 . Los cristales se diferencian por las distorsiones de cada octaedro y por los patrones de unión de las cadenas octaédricas [28].

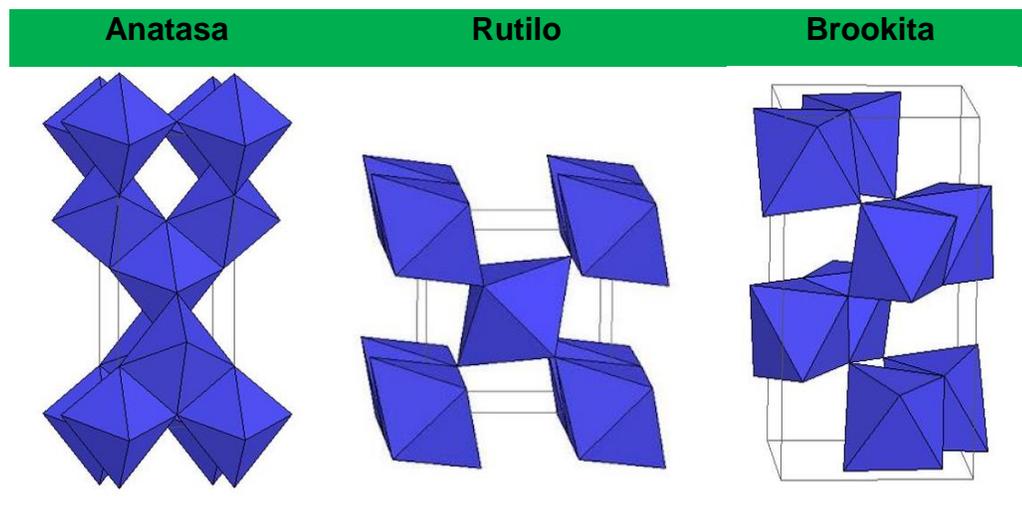


Figura 3. Estructuras cristalinas del TiO_2

3.8.2. COMPORTAMIENTO ESPECTRAL DEL TiO_2

Las características de absorción de fotones del TiO_2 hacen que este material sólo sea activo en la región ultravioleta cercana (UV-A) debido a que su salto de banda

(transición indirecta) se encuentra entre 3.02 -3.23 eV, según si su estructura cristalina es respectivamente, rutilo o anatasa [28,29]. Por este motivo, el dióxido de titanio sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda=400\text{nm}$ [6].

3.9. DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO [1,3]

En vista de la amplia aplicación del dióxido de titanio en la fotocatalisis heterogénea y al buen desempeño en la degradación de fenoles a nivel de laboratorio, las investigaciones se han centrado en evaluar los cambios en sus propiedades al realizar modificaciones sobre su estructura.

Dichas modificaciones son realizadas con dos propósitos fundamentales: optimizar la actividad fotocatalítica y mejorar sus propiedades de absorción de luz visible. Con ello se lograría aprovechar la abundancia de luz solar en el medio ambiente e implementar la tecnología a escala industrial con una enorme reducción de los costos.

En la búsqueda del mejor aprovechamiento de la luz solar se han seguido diversas estrategias para aumentar la captura de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación del par electrón-hueco. Entre ellas destacan: La optimización de la velocidad de la reacción redox, por ejemplo añadiendo captadores de electrones, y la modificación de la estructura y composición del catalizador dopándolo con iones metálicos y añadiendo compuestos capaces de transferir carga al semiconductor.

3.9.1. DOPAJE CON IONES METÁLICOS U ÓXIDOS METÁLICOS.

Se han desarrollado algunas investigaciones que sugieren que la modificación de la superficie de la titania (dopaje) empleando metales nobles, como: Pd, Ag y Au,

incrementa la eficiencia de la fotooxidación y en algunos casos cambia las propiedades físicas y ópticas de la titania [1].

Así mismo, se ha encontrado que, el empleo de óxidos metálicos junto a la titania mejora su actividad fotocatalítica y en algunos casos permite extender la absorción de la titania a la región visible del espectro [1]. Algunos de estos óxidos que han sido empleados como dopantes de la superficie de la titania son: SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 y WO_3 [30].

El dopaje cambia las propiedades superficiales del semiconductor, haciendo que luego de la excitación inicial, los electrones producidos migren hacia el metal, donde son atrapados. De forma análoga los huecos generados son atrapados por el óxido metálico [1]. Como consecuencia de ambos fenómenos se logra un incremento en la separación entre las bandas y se suprime la recombinación del par electrón-hueco [9].

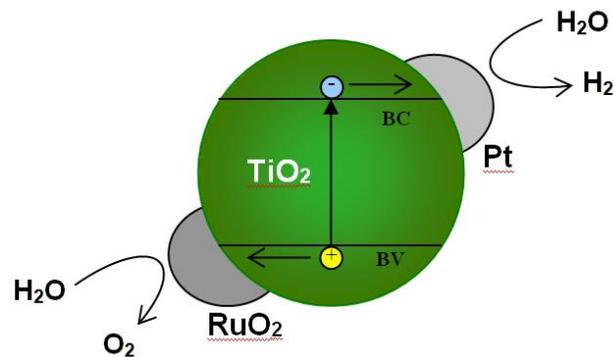


Figura 4. Dopaje con metales u óxidos metálicos

3.9.2. GENERACIÓN DE DEFECTOS INTRÍNSECOS (TiO_2 REDUCIDO)

Se pueden producir fácilmente defectos intrínsecos en la superficie del TiO_2 ya sea por bombardeo con electrones, reducción en atmósfera de hidrógeno, pulverización

catódica (“sputtering”) ó recocido a altas temperatura (“annealing”). Algunos de estos defectos son identificados como vacancias de oxígeno, las cuales modifican las propiedades electrónicas y ópticas de la superficie. Macroscópicamente, la presencia de vacancias de oxígeno genera un estado reducido general en el cristal de TiO_2 (tanto en el bulk como en la superficie), algunos estudios indican que la presencia de estos defectos juega un papel importante en la actividad catalítica, extendiendo la absorción del fotocatalizador hacia la región del visible [7,24].

Adicionalmente, se conoce que los defectos superficiales producidos por vacancias de oxígeno son determinantes en la adsorción de las moléculas de O_2 , las cuales se adsorben ya sea no disociativamente a una vacante (Ti^{+3}), produciendo especies radicales superóxido (O_2^\ominus), o disociativamente llenando una vacancia en forma de átomos de oxígeno (O). El que ocurra una forma de adsorción u otra depende de la temperatura y la forma de preparación de la superficie [31]

3.10. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.

Las propiedades de los catalizadores serán caracterizadas por medio de las técnicas área específica (método B.E.T.), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción UV-Vis de dispersiones acuosas y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esto con la finalidad de determinar las diferencias estructurales entre los sólidos empleados y relacionarlos con su actividad catalítica.

3.10.1. ÁREA ESPECÍFICA (B.E.T).

Esta técnica permite estimar la cantidad de sitios de adsorción disponibles en la superficie del catalizador para que ocurra la adsorción de las distintas moléculas involucradas en el proceso. La misma consiste en determinar la cantidad de un gas

(normalmente N_2) que es necesario para formar una monocapa sobre la superficie de la muestra a una temperatura criogénica. Generalmente las mediciones se llevan a cabo utilizando una muestra evacuada, encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas del gas en estado gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Empleando el método B.E.T. se calcula el área específica del sólido [32,33]

3.10.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. El haz se escinde en varias direcciones dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores, éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente, siendo éste es el fenómeno conocido como difracción. Con esta técnica podemos conocer entonces la estructura cristalina del material.

3.10.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica emplea la fotoionización y la energía dispersiva de los electrones emitidos para estudiar la composición y el estado electrónico de la superficie de una muestra. Para cada elemento hay una energía de enlace característica asociada a cada orbital atómico, es decir, cada elemento dará un conjunto característico de picos en el espectro fotoelectrónico, determinados por la energía del fotón y las respectivas energías de enlace. Del mismo modo, la intensidad

de los picos está relacionada con la concentración de los elementos presentes en la superficie de la muestra por ser una técnica de poca penetración. Con ésta técnica también se puede distinguir si un elemento está en estado iónico o enlazado covalentemente y si se encuentra reducido u oxidado. Detecta todos los elementos de enlace excepto Hidrógeno y Helio con una sensibilidad de ~0,1%.

3.10.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-Vis.

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible se basa en la medida de la absorbancia (o transmitancia) de radiación, de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de b cm, para determinar a partir de ésta la concentración de un analito absorbente.

Es una técnica que utiliza radiación de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético para provocar transiciones electrónicas en las especies irradiadas, las cuales pueden ser cuantificadas. La espectroscopia UV-Vis se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. De manera general se emplea en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

3.11. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Las aguas residuales no tratadas son generalmente ricas en materia orgánica. Esta materia orgánica alimenta a las bacterias y a las algas normalmente presentes en las aguas superficiales salubres. La presencia de cantidades excesivas de nutrientes que se vierten con las aguas residuales no tratadas origina un incremento en el crecimiento

de las bacterias así como de las algas. Además de la materia orgánica, las aguas residuales pueden también contener compuestos inorgánicos oxidables.

Estos compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales consumen directa e indirectamente el oxígeno disponible presente en el medio, a través de un proceso llamado eutrofización, el cual empobrece la diversidad del ecosistema y ya que reduce la presencia de los demás organismos vivos presentes en el sistema acuático. Los gobiernos controlan estrictamente estos contaminantes demandantes de oxígeno fijando estándares para los niveles máximos de “demanda de oxígeno” para todas las aguas residuales vertidas. Existen diferentes métodos conocidos para medir la demanda de oxígeno, entre los cuales uno de los más ampliamente aceptado es el DQO.

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad de un oxidante específico necesaria para oxidar la materia orgánica e inorgánica presente en una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalencia en oxígeno: mg/L O₂.

Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación en serie de la DQO es una herramienta útil de seguimiento [5]

4. ANTECEDENTES

En primer lugar, se analiza el trabajo de Rodríguez [34] quien estudió la degradación del fenol empleando un método de oxidación O_3 -UV-Catalizador. Se sintetizó un catalizador de TiO_2 dopado con Fe al 0,87% en peso (Fe/TiO_2) y se comparó con la anatasa pura y el catalizador comercial Degussa P-25, en cuanto a la adsorción del fenol en la oscuridad.

La figura 5 muestra los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción, donde los moles de fenol adsorbidos por gramo de catalizador, en el caso de TiO_2 y Fe/TiO_2 , aumentan con la concentración del contaminante hasta obtener un máximo entre los 30 y 50 mg/L. Luego de lo cual existe una caída abrupta en la adsorción. En cambio, para el catalizador comercial se observó que a bajas concentraciones de fenol los moles adsorbidos son mínimos y aumentan progresivamente con la concentración del contaminante. Este comportamiento se atribuye a la relación entre el punto de carga cero de cada uno de los catalizadores y el pH de la solución, a medida que aumenta la concentración de fenol.

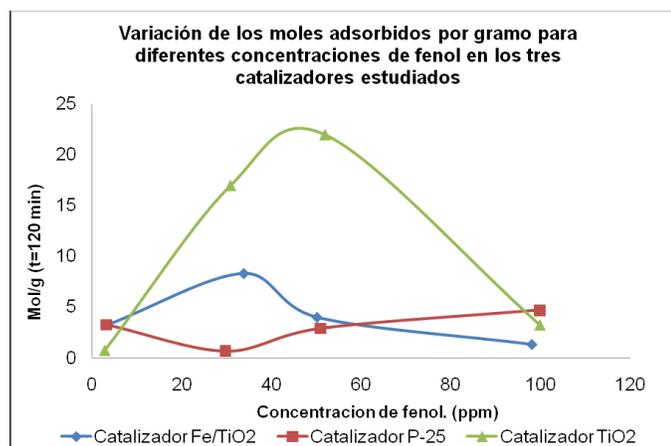


Figura 5. Variación de los moles de fenol adsorbidos por gramo de catalizador reportada por Rodríguez y col.

En la figura 6 se evidencia que luego de 15 minutos se alcanza el equilibrio de adsorción del fenol. Adicionalmente, el catalizador de hierro resultó ser 2 veces más activo en la degradación del fenol, empleando O_3 como oxidante, luz UV y $pH=7$.

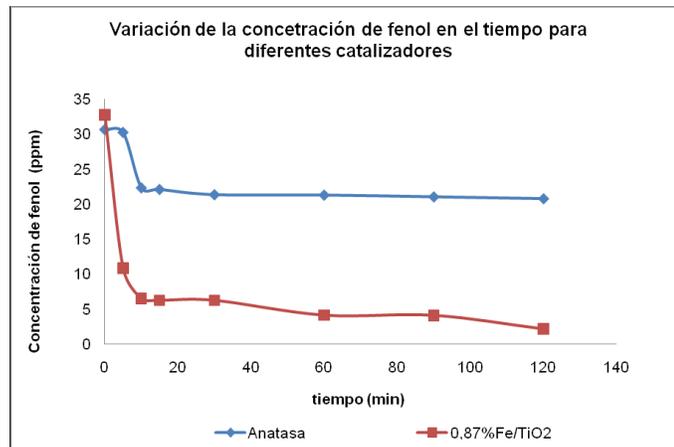


Figura 6. Variación de la concentración de fenol en el tiempo para los catalizadores TiO_2 y Fe/TiO_2 reportada por Rodríguez y col.

Por su parte, Liu y colaboradores [35] estudiaron la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio pre-tratado térmicamente con hidrógeno, en la fotodegradación del ácido sulfosalicílico y el fenol. Las condiciones experimentales establecidas fueron: flujo de hidrógeno de 30mL/min, lámpara de luz UV (365nm), concentración inicial de ácido sulfosalicílico y fenol de $1,2 \times 10^{-4}$ M y $1,4 \times 10^{-4}$ M, respectivamente. Por su parte la temperatura de reducción fue variada entre 20 y 700 °C.

Los resultados experimentales muestran un incremento significativo en la degradación fotocatalítica del ácido sulfosalicílico y el fenol con el TiO_2 tratado con hidrógeno, en comparación al dióxido de titanio sin tratar. Se encontró que el intervalo óptimo de temperatura para el tratamiento con hidrógeno es de 500-600°C. Por otro lado, análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE) muestran la generación de especies

vacantes de oxígeno y centros Ti^{+3} durante el tratamiento térmico con hidrógeno, las cuales fueron relacionadas con una mejora en la actividad fotocatalítica.

Por último, Fuentes y colaboradores [36] evaluaron la oxidación fotocatalítica del fenol en un simulador solar empleando una anatasa dopada con hierro y una anatasa reducida y pre-tratada con ácido nítrico, tanto en sistemas separados como combinados. Los sólidos co-modificados fueron preparados por tres métodos de combinación: (I) mezcla mecánica en proporciones equivalentes en masa de ambos sólidos, (II) impregnación del sólido reducido con la sal de hierro y (III) reducción del sólido dopado con hierro. Se empleó una concentración de catalizador de 1000ppm, concentración de fenol 50ppm, un tiempo de pre-equilibrio de adsorción en la oscuridad de 15min y un tiempo de reacción de 2h.

Encontraron que en los sistemas separados la anatasa dopada con hierro muestra una degradación del fenol 1,8 veces mayor que con la anatasa sin dopar, mientras que la anatasa reducida presenta una fotoactividad 1,6 veces superior a la del TiO_2 sin modificar. Por su parte en los sistemas combinados las pruebas fotocatalíticas señalan que el método de síntesis más efectivo para la degradación de fenol bajo las condiciones experimentales dadas, es la mezcla mecánica de proporciones equivalentes en masa, la cual logra triplicar la actividad del semiconductor de partida, mientras que los otros métodos muestran conversiones comparables a las obtenidas con la anatasa sin modificar.

Presumen que en el caso del sólido que fue reducido y luego impregnado con hierro, la presencia de cristales de hematita de tamaño considerable, determinada por los análisis de DRX, podría estar disminuyendo la actividad del mismo, ya sea evitando la formación del par redox ó bloqueando los sitios adsorción de moléculas de O_2 y/ó H_2O . Por lo que sugieren variar la concentración de hierro como dopante a fin de obtener

partículas de Fe_2O_3 muy bien dispersas en la superficie y así corroborar la hipótesis planteada.

5. METODOLOGÍA

5.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.

5.1.1. MATERIALES

Se emplearon cristales sueltos de fenol, C_6H_5OH , perteneciente a la casa Mallinkrodt, con 100% de pureza. El óxido de titanio (IV), TiO_2 , (>99.9% anatasa) fue adquirido de la casa Aldrich, con un 99% de pureza. Por su parte, el nitrato de hierro (III) nonahidratado, $FeN_3O_9 \cdot 9H_2O$, provino de la casa Riedel de Häen y presentaba un porcentaje de pureza de 98-100%.

En la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), se empleó para la solución digestora, dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, con una pureza de 98% y para la mezcla ácida, sulfato de plata, $AgSO_4$, y ácido sulfúrico, H_2SO_4 , con una pureza de 99.5% y 95-97%, respectivamente, todos provenientes de las casa Riedel de Häen .

Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua bidestilada y desionizada con una resistividad menor de $18M\Omega \cdot cm$.

5.1.2. SÓLIDOS REDUCIDOS

En este proceso, inicialmente el óxido de titanio fue empaquetado en unos pequeños reactores. Se dispusieron 3 series de cuatro pequeños reactores (empaquetados) dentro de un horno cerámico en donde se efectuó la reducción en atmósfera de hidrógeno durante 2h. Las temperaturas empleadas fueron 300, 700 y $1000^\circ C$, mientras que el flujo de hidrógeno se varió en los siguientes valores: 50, 70 y $100 mL/min$, con cada una de dichas temperaturas.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Las distintas técnicas planteadas para la caracterización de los materiales sintetizados en la primera parte se mencionan a continuación:

5.2.1. ÁREA ESPECÍFICA (B.E.T.)

Este análisis se hizo a través de la fisisorción de N₂ a 77K y empleando método de B.E.T. se calcularon los valores de área específica de los sólidos dopados y el soporte, para ello se utilizó un equipo Quantachrome modelo Quantasorb.

5.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El estudio en un rango de medida (2θ) desde 0° hasta 80° permitió analizar los cambios en los picos de difracción del soporte por efecto de la incorporación de las distintas especies dopantes. El difractómetro empleado es un Bruker D8 Advance. Los patrones de DRX permitieron calcular los tamaños de los cristalitos a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\Phi = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (\text{Ec. 1})$$

Siendo: Φ el tamaño del cristalito, k el factor de forma, λ la longitud de onda de la radiación y β el ancho del pico a media altura para la señal de mayor intensidad.

Los cálculos de los tamaños de cristalitos fueron realizados con el software XPOWDER 12, versión 03.02. Por su parte, el porcentaje anatasa-rutilo se determinó a través de la ecuación siguiente [37]:

$$\%Rutilo = \frac{1}{0,884 * \frac{A}{R} + 1} * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde A y R representan los picos más intensos para las fases anatasa ($2\theta = 25,3^\circ$) y rutilo ($2\theta = 27,5^\circ$), respectivamente.

5.2.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Se utilizó un ESCALAB 220i-XL, la muestra se colocó en una cámara con una presión de 5×10^{-10} Torr y se bombardeó con una lámpara de Mg cuya energía de emisión es de 1253.6eV. Con esta técnica se identificaron los tipos de defectos cristalinos generados por el tratamiento reductivo.

5.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-Vis.

Se realizó una suspensión en agua del sólido ($\cong 1\text{g/L}$) y se tomó el espectro de absorción entre 200 y 1000nm, empleando un espectrofotómetro de un solo haz marca JENWAY modelo 6175. Ya que la respuesta óptica de los materiales sintetizados es la principal característica a ser relacionada con la actividad fotocatalítica, con esta técnica se identificaron cambios en dicha respuesta por la incorporación de los dopantes.

5.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS EN EL SIMULADOR SOLAR

Estas pruebas se llevaron a cabo en un simulador solar que cuenta con un sistema de agitación mecánico, un sistema de burbujeo continuo de aire, un sistema de reflujo

con termostato que se conecta a la doble pared del reactor y una fuente de luz. La fuente de iluminación que se usó fue una lámpara halógeno de 150W, que posee un espectro de emisión comparable con el generado por la radiación solar.

La siguiente figura representa un esquema del simulador solar empleado para las pruebas catalíticas:

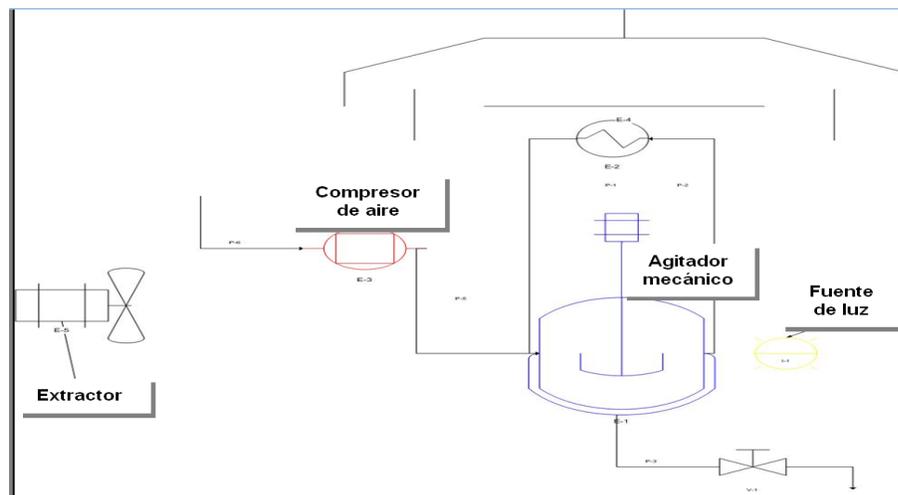


Figura 8. Esquema de la parte interna del simulador solar empleado para realizar las pruebas fotocatalíticas.

Se degradaron soluciones de aproximadamente 50ppm de fenol. Para ello, se colocó un volumen de 250mL de la solución acuosa de fenol en el reactor (reactor de pyrex con doble camisa, capacidad aproximada de 500mL). Seguidamente se encendió el agitador mecánico y se introdujo el burbujeador de aire en la solución. Una vez pesado el catalizador (se trabajó con una concentración de catalizador de 1000ppm) se puso en contacto con la solución e inmediatamente se comenzó a medir el tiempo para que se estableciera el pre-equilibrio de adsorción ($\approx 15\text{min}$ en oscuridad). Culminado

este tiempo, se tomó una muestra ($\approx 15\text{mL}$), se encendió la lámpara y se comenzó nuevamente el conteo del tiempo.

En principio, se tomaron muestras cada 5min, hasta cumplir los 15min de reacción. Luego se tomó una muestra a los 30min (15min después) y por último se tomaron muestras cada 30min hasta completar dos horas (2h) de reacción. A este tiempo, se apagó la lámpara y se descargó el sistema. Todas las muestras, una vez tomadas, fueron debidamente tapadas y los tubos de recolección forrados con papel aluminio para evitar su contacto con la luz solar.

En la tabla 5, se muestra un resumen con las condiciones de reacción empleadas:

Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas para realizar las pruebas fotocatalíticas en el simulador solar

Condiciones experimentales	
Concentración de fenol	50 mg/L
Concentración del catalizador	1000 mg/L
Volumen de solución	250mL
Condiciones operacionales	
Tiempo de reacción	2h
Pre-equilibrio adsorción en oscuridad	15min

5.4. TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Cada muestra captada fue centrifugada y se determinó la Demanda Química de Oxígeno (DQO) para seguir la variación de la concentración de fenol. El procedimiento empleado es el establecido en la norma D1252 del libro anual de estándares (1995) de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), aplicándose el método

colorimétrico, que consiste en medir la disminución de la absorbancia del ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$).

Para ello, se tomó un tubo de ensayo de 16x100mm y se mezclaron las siguientes soluciones en el orden dado: 1.5mL de solución digestora, la cual se preparó disolviendo 10.21g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 500mL de agua y añadiendo 167mL de H_2SO_4 concentrado (esta solución se llevó a un volumen final de 1000mL). Luego, 3.5mL de mezcla ácida (5.5g Ag_2SO_4 / Kg H_2SO_4 conc) y 2.5mL de muestra (para un volumen total de 7.5mL en el tubo de ensayo). Los tubos se llevaron a digestión (debidamente tapados) en un reactor de DQO marca HACH a una temperatura de 150°C durante 2 horas. Posteriormente se dejaron enfriar y se midió la absorción del dicromato a 490nm en un Spectronic 20 marca Bausch and Lomb. Las conversiones se evaluaron como la variación de la DQO en cada intervalo de tiempo, cuyo valor es extrapolado de una curva de calibración preparada con soluciones de diferentes concentraciones de fenol y relacionando ésta concentración al valor de DQO teórico.

6. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos con sus respectivas discusiones. Se comenzará con la caracterización y la respuesta fotocatalítica de los sólidos reducidos, seguida de los análisis de los sólidos co-modificados. Los sólidos reducidos se designaron de acuerdo a las condiciones empleadas durante la reducción: T(°C)/H₂(mL/min), ejemplo: 300/50 indicando una temperatura de reducción de 300°C y un flujo de hidrógeno de 50mL/mn. Por su parte, que los sólidos co-modificados se denominaron especificando el contenido en peso de la sal de hierro en el catalizador reducido seleccionado para el co-dopaje: X%Fe.

6.1. SÓLIDOS REDUCIDOS

La primera evidencia de la reducción del TiO₂ de partida tras el tratamiento reductivo es el marcado cambio en la coloración, obteniéndose sólidos de color beige, gris claro y negro azulado, de acuerdo con las condiciones de reacción empleadas. Para ilustrar la variación de color de los sólidos reducidos en comparación con la anatasa sin modificar se incluye la siguiente fotografía:

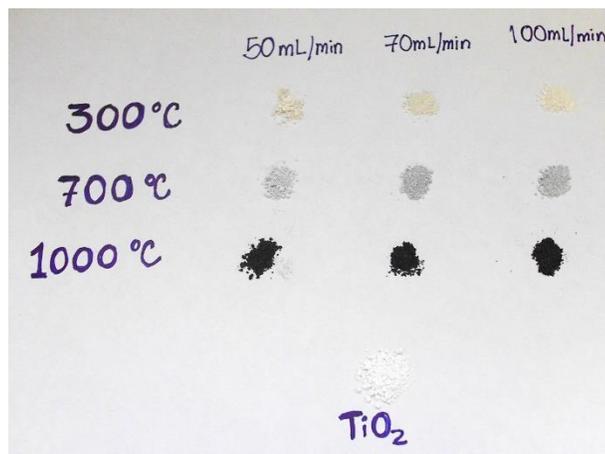


Figura 9. Fotografía de los sólidos reducidos y la anatasa sin reducir.

Se ha reportado que la reducción del bulk de cristales de titania es reflejada en cambios de color pronunciados que pueden ir desde blanco o crema hasta azul oscuro originados por la formación de defectos intrínsecos [38], así mismo, estos defectos intrínsecos generan un dopaje tipo-n y alta conductividad. La estructura que resulta en los cristales reducidos (TiO_{2-x}) es bastante compleja ya que presenta varios tipos de defectos, entre ellos, vacancias de oxígeno doblemente cargadas, especies Ti^{+3} y Ti^{+4} intersticiales y defectos planares [28].

6.1.1. CARACTERIZACIÓN

6.1.1.1. Área Específica (B.E.T.)

El área específica determinada para cada uno de los sólidos reducidos sintetizados, así como el área del TiO_2 de partida, se indican en la tabla 6:

Tabla 6. Área Específica de los sólidos reducidos y del TiO_2 puro.

Catalizador	Área Superficial ($\pm 10\% \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Anatasa	7,16
300/50	6,08
300/70	8,51
300/100	9,37
700/50	8,13
700/70	8,04
700/100	7,38
1000/50	2,13
1000/70	3,11
1000/100	2,22

Los resultados previamente tabulados muestran una disminución marcada del área superficial específica para los sólidos reducidos a $T=1000^\circ\text{C}$, encontrándose

valores de área menores hasta en un 70% respecto al TiO_2 de partida. El resto de los sólidos, presentan un pequeño aumento del área superficial, excepto el catalizador 300/50. Esto puede distinguirse con mayor facilidad en la figura 10, donde se encuentra graficada la variación del área superficial en función de la temperatura de reducción.

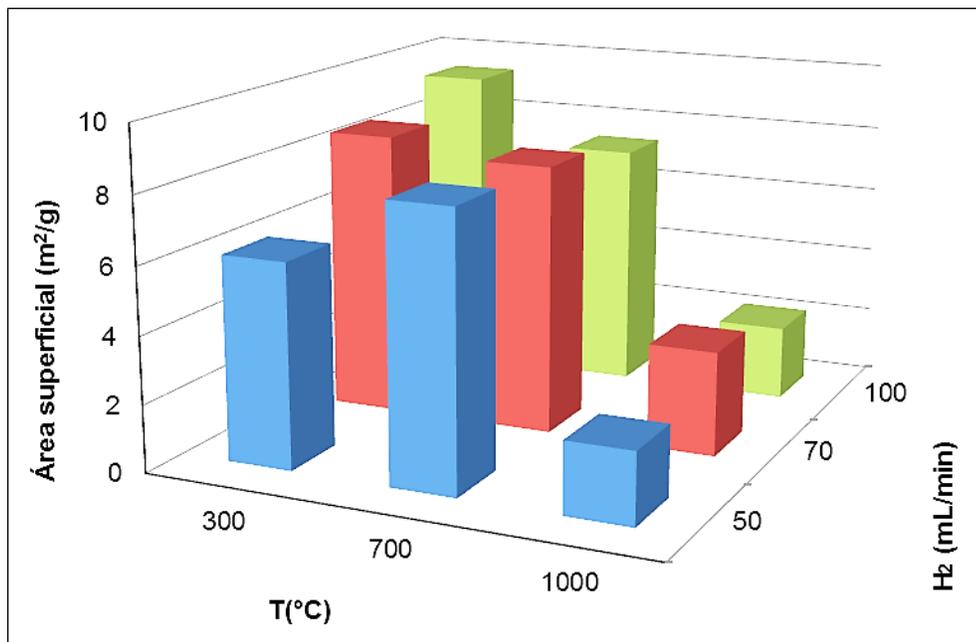


Figura 10. Variación del Área Superficial Específica de los sólidos reducidos en función de la temperatura.

La gráfica muestra que a menor temperatura de reducción mayor área específica. Este comportamiento se corresponde con lo reportado en la literatura [39,40], donde se señala que el empleo de elevadas temperaturas de reacción conlleva a la aglomeración de las partículas del catalizador (sinterización), lo que se traduce en un área superficial menor y a su vez trae como consecuencia la desactivación del material por la disminución del número de sitios activos disponibles. Por tanto es de esperarse que a mayor temperatura de reducción menor sea la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados.

En este sentido, Liu y colaboradores [35] encontraron que la reducción con flujo de hidrógeno no cambia mucho el área superficial ni el tamaño de partícula del TiO_2 , si la temperatura se mantiene por debajo de los 700°C , lo cual coincide con los resultados indicados en la tabla 6.

6.1.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de DRX, fueron realizadas para determinar los cambios en la estructura cristalina de los sólidos sintetizados. La figura a continuación corresponde al difractograma del TiO_2 de partida, cuyas señales concuerdan con las de la titania en su fase anatasa (Ficha 84-1286 de la base de datos JCPDS).

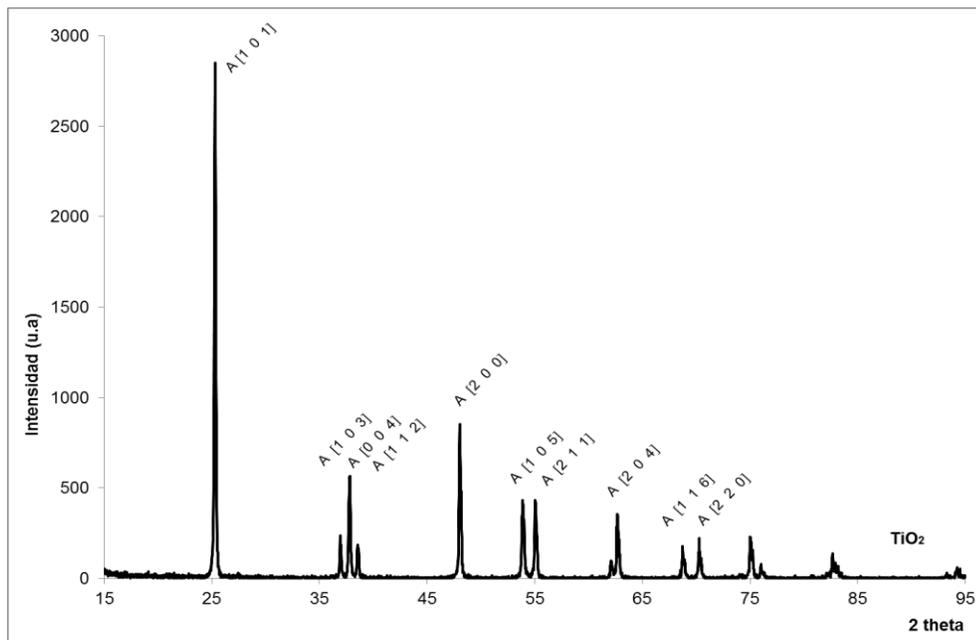


Figura 11. Patrón de DRX del TiO_2 en su fase anatasa.

La figura 12 muestra los patrones de difracción obtenidos para los sólidos reducidos a $T=300^\circ\text{C}$:

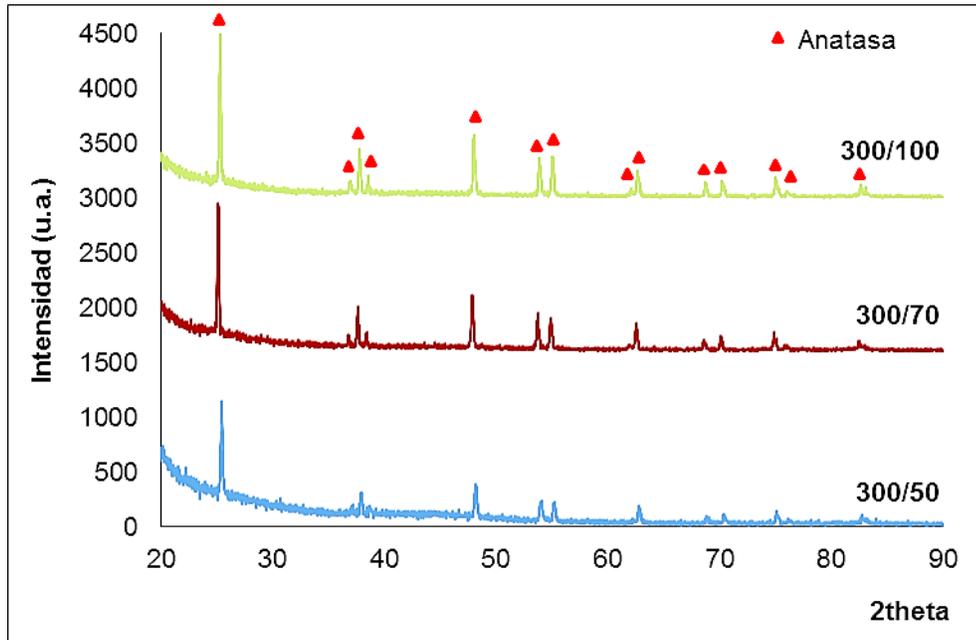


Figura 12. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T=300^{\circ}\text{C}$

Las señales presentes en los difractogramas de cada uno de los sólidos pertenecientes a la serie $T=300^{\circ}\text{C}$ se corresponden con los del patrón de la anatasa. Esto indica que el tratamiento reductor bajo estas condiciones no provoca cambios en la estructura cristalina por transformación de fases, sin embargo existe un pequeño corrimiento de las señales con respecto al TiO_2 de partida. Para evidenciar dicho corrimiento, a continuación se incluye una ampliación de la señal que se refiere al índice (101) de la anatasa en comparación con la del catalizador 300/70:

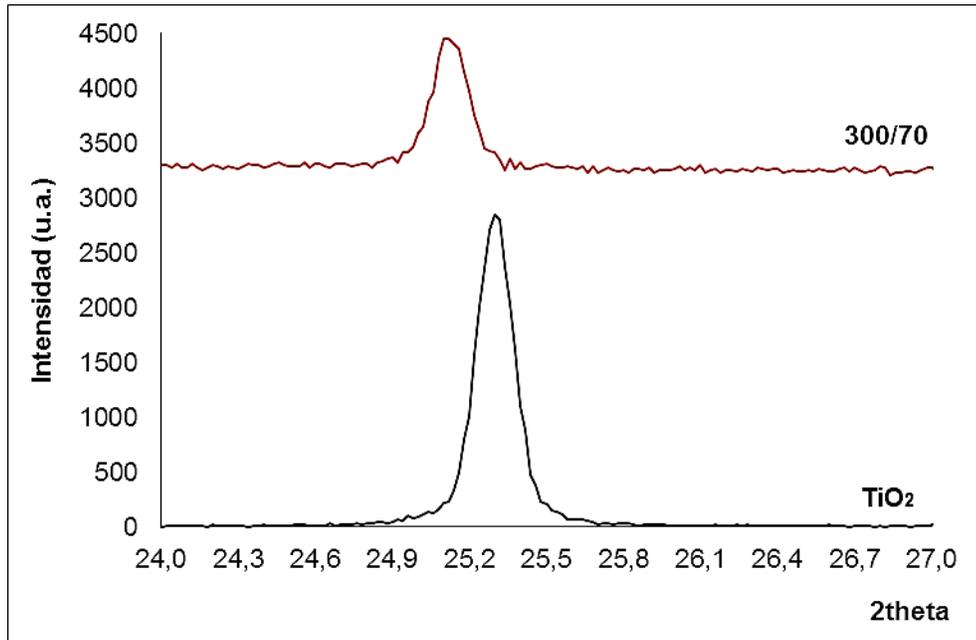


Figura 13. Señal de DRX correspondiente al índice (101) para el TiO_2 y el catalizador 300/70

La figura 13 exhibe un desplazamiento de la señal, de $25,3^\circ$ a $25,1^\circ$ en ángulo de 2θ , el cual se atribuye a distorsiones en la estructura cristalina por efecto del tratamiento reductivo.

Seguidamente se presentan los patrones de difracción de rayos X de los sólidos reducidos a $T=700^\circ\text{C}$:

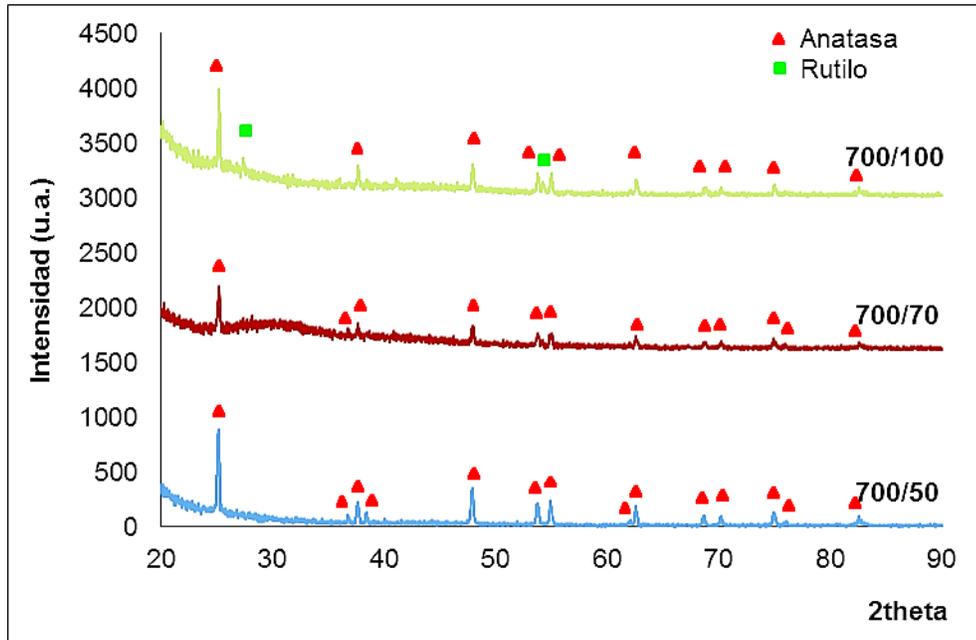


Figura 14. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T = 700^{\circ}\text{C}$

En la figura 14 se observa que el patrón de difracción del catalizador 700/50 se corresponde con el de la anatasa sin modificar. En cambio en el difractograma del catalizador 700/70 se distingue que inicia la desaparición de los picos asociados a los índices (103) y (112) de la red cristalina (que aparecen a los ángulos $2\theta = 36,9$ y $38,6^{\circ}$, respectivamente), para dar paso a la fase rutilo. Finalmente, el catalizador 700/100 además de la desaparición de las señales mencionadas, exhibe dos nuevas señales, correspondientes a los índices (110) y (211) del rutilo, a los ángulos $2\theta = 27,5$ y $54,3^{\circ}$, respectivamente (Ficha JCPDS 86-2485).

Se ha reportado que el cambio de fase anatasa-rutilo ocurre entre 700 y 900°C [41]. Dado que en el difractograma del catalizador 700/100 se advierte la aparición de rutilo, se puede concluir que la presencia de hidrógeno promueve la transformación de fase, es decir, la temperatura de transición disminuye a 700°C , debido a alteración de la estructura cristalina, que induce el crecimiento de las partículas y por ende la transformación a rutilo.

Nuevamente se observa un desplazamiento de las señales de los sólidos reducidos con respecto a la anatasa sin tratar. En la figura 15 se presenta un acercamiento de la señal que corresponde al índice (101) del TiO_2 en comparación con la del catalizador 700/50:

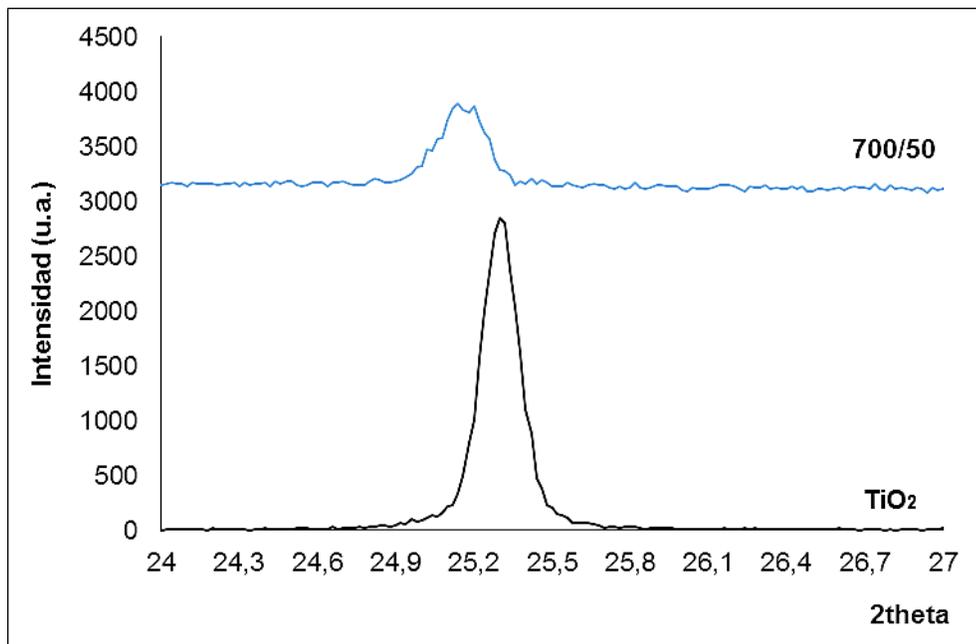


Figura 15. Señal de DRX correspondiente al índice (101) para el TiO_2 y el catalizador 700/50.

En la ampliación se evidencia el corrimiento y distorsión del primer pico del patrón de DRX del sólido 700/50 en comparación con el de la anatasa sin modificar, lo cual se debe a las deformaciones en la red cristalina generadas por el tratamiento con flujo de hidrógeno.

La figura a continuación, muestra los patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T=1000^\circ\text{C}$:

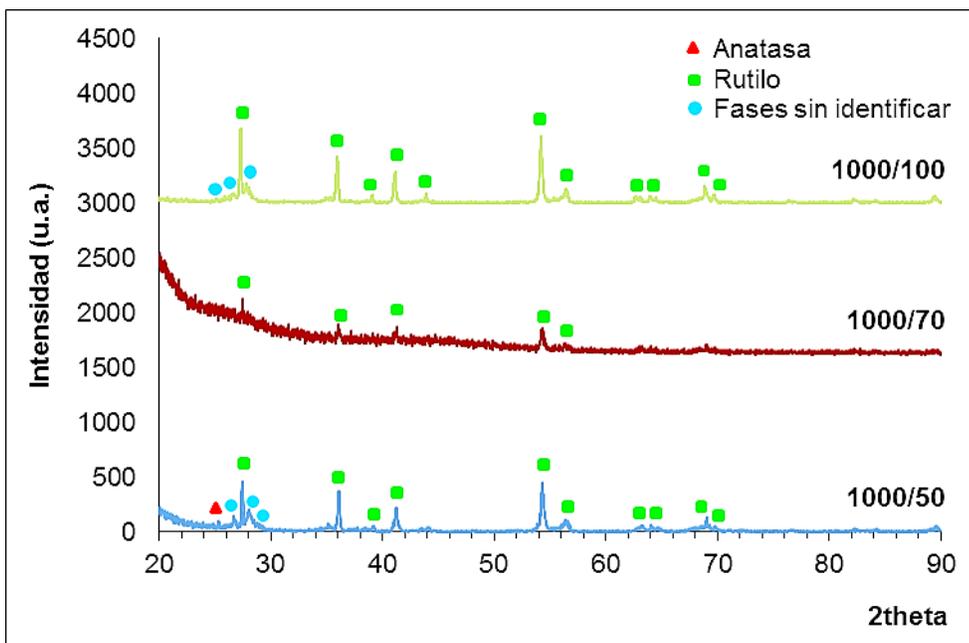


Figura 16. Patrones de DRX de los sólidos reducidos a $T = 1000^{\circ}\text{C}$

En el patrón de difracción del catalizador 1000/70 se observan únicamente los picos correspondientes a la fase rutilo. Por su parte los difractogramas de los catalizadores 1000/50 y 1000/100 exhiben algunas señales pertenecientes al rutilo y adicionalmente se nota la aparición de muchos picos solapados entre $25,6$ y $29,1^{\circ}$ en ángulo de 2θ de difícil identificación. Dichas señales pueden estar relacionadas con fases sub-estequiométricas de TiO_2 , conocidas como fases de Magnelli. Estas especies están definidas como fases sub-estequiométricas de TiO_2 con fórmula molecular general $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$, donde x varía entre 4 y 20, las cuales surgen como consecuencia de los defectos formados por vacantes de oxígeno [42]. Esto se corresponde además, con el trabajo de Martyanov y colaboradores [8], quienes encontraron resultados similares en los difractogramas de las muestras obtenidas por reducción del TiO_2 a 1000 , 1100 y 1180°C , identificándolas como mezclas de $\text{Ti}_6\text{O}_{11}/\text{Ti}_9\text{O}_{17}$, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ti}_5\text{O}_9$ y $\text{Ti}_3\text{O}_5/\text{Ti}_4\text{O}_7$, respectivamente. El catalizador 100/50 muestra además pequeñas señales de la fase anatasa.

Empleando la ecuación (2) mostrada en el procedimiento experimental se calculó la distribución de fases anatasa-rutilo para los catalizadores 700/100 y 1000/50, las cuales se indican en la tabla a continuación:

Tabla 7. Porcentajes anatasa-rutilo de los sólidos 700/100 y 1000/50

Catalizador	Intensidad del pico Anatasa	%Anatasa	Intensidad del pico Rutilo	%Rutilo
700/100	1054	81,4	373,8	18,6
1000/50	104,7	16,6	464,2	83,4

Los resultados expuestos en la tabla 7 muestran como la relación de fases se invierte entre las dos condiciones de reacción analizadas. Si se extiende el estudio, con temperaturas y flujos de hidrógeno intermedios, se podría observar la evolución de esta transformación de fases. Los patrones de difracción también permitieron calcular los tamaños de cristalito, empleando la ecuación de Scherrer, estos valores se presentan en la tabla 8.

Tabla 8: Tamaño de cristalito de los sólidos reducidos

Catalizador	Tamaño de cristalito Anatasa (nm)	Tamaño de cristalito Rutilo (nm)
300/50	43	N/A
300/70	48	N/A
300/100	56	N/A
700/50	35	N/A
700/70	29	N/A
700/100	42	*
1000/50	18	56
1000/70	N/A	*
1000/100	N/A	54

N/A: No aplica. * Ruido muy elevado, el método no reconoce el pico.

Al hacer una gráfica de la variación del tamaño de cristalito con respecto a la temperatura de reducción, para el flujo de hidrógeno de 50mL/min se encuentra una dependencia lineal con pendiente negativa, es decir, a medida que aumenta la temperatura disminuye el tamaño del cristal. Este resultado es de esperarse porque el mecanismo de transición de fase pasa por una disminución del tamaño de cristalito de la anatasa para dar paso a los cristalitos de rutilo. En la figura 17 se halla graficado el tamaño de cristalito en función de la temperatura de reducción para el flujo de 50mL/min.

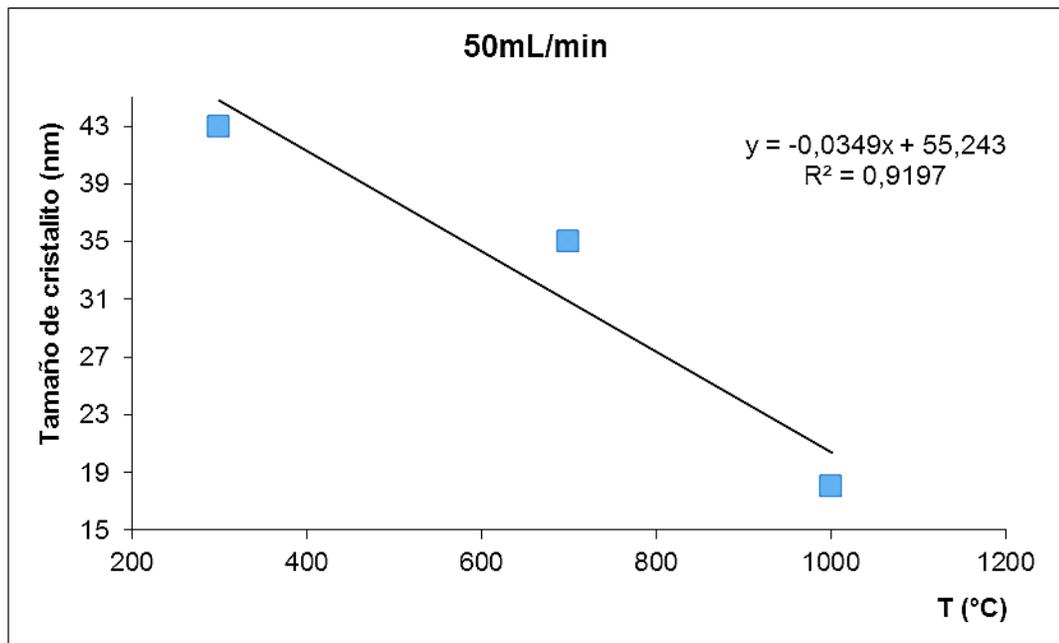


Figura 17. Variación del tamaño de cristalito en función de la temperatura para los sólidos reducidos a 50mL/min.

Luego, las figuras 18 y 19 muestran la relación de la variación de los tamaños de cristalito calculados en función de los flujos de hidrógeno, a las temperaturas de 300 y 700 °C, respectivamente.

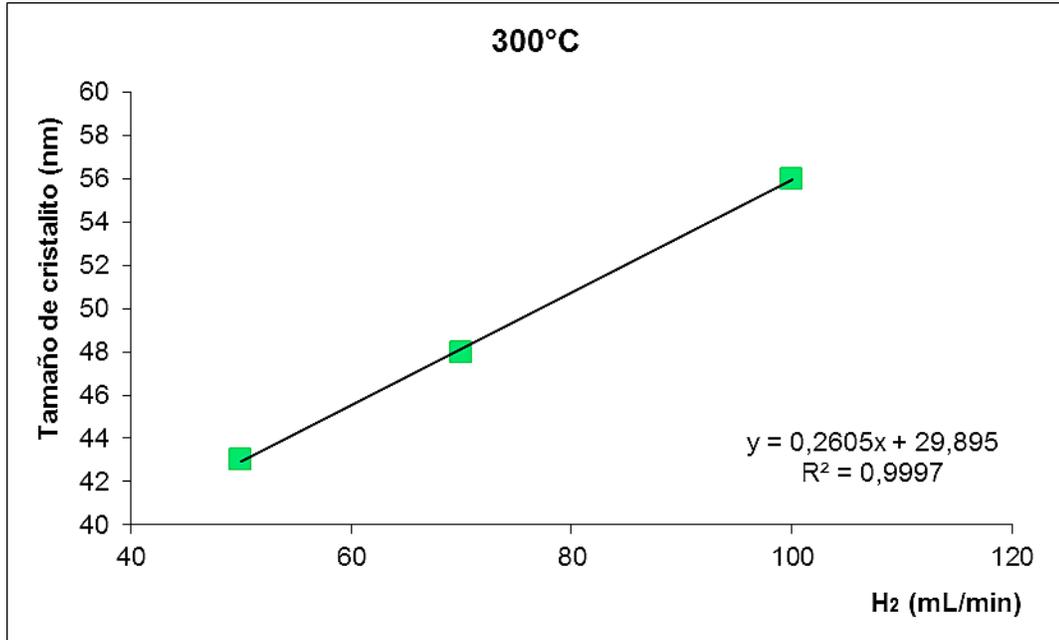


Figura 18. Variación del tamaño de cristalito en función del flujo de hidrógeno para los sólidos reducidos a T= 300°C.

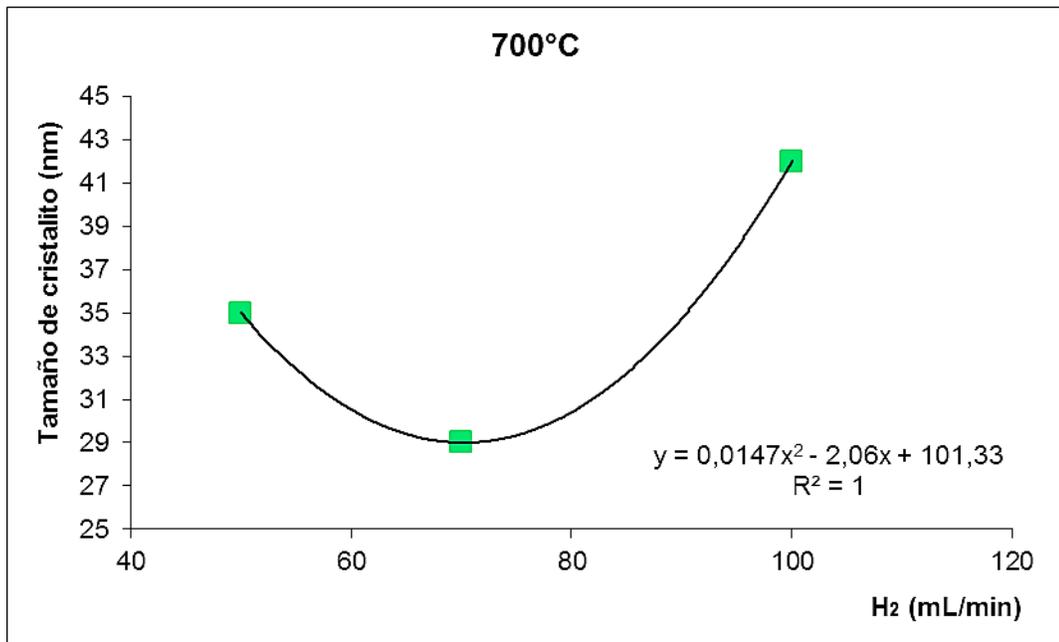


Figura 19. Variación del tamaño de cristalito en función del flujo de hidrógeno para los sólidos reducidos a T= 700°C.

Cuando la temperatura de reducción empleada es 300°C se observa como el tamaño de cristalito aumenta linealmente con el flujo de hidrógeno, mientras que al incrementar la temperatura a 700°C se advierte que con un flujo de agente reductor de 70mL/min ocurre una disminución del tamaño de cristalito, cambiando la tendencia vista anteriormente. En vista de que los patrones de DRX exhiben señales de rutilo para el sólido 700/100, el descenso del tamaño de cristalito para el catalizador 700/70 podría sugerir que bajo esas condiciones se inicia la transformación de fase anatasa-rutilo.

6.1.1.3. Espectroscopía de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción en el UV-Vis de la dispersión acuosa de los sólidos reducidos así como del TiO₂ de partida se determinaron, para establecer el efecto de las modificaciones sobre la absorción de fotones.

A continuación se presentan los espectros correspondientes a los sólidos reducidos a T=300°C en comparación con los de la anatasa sin modificar:

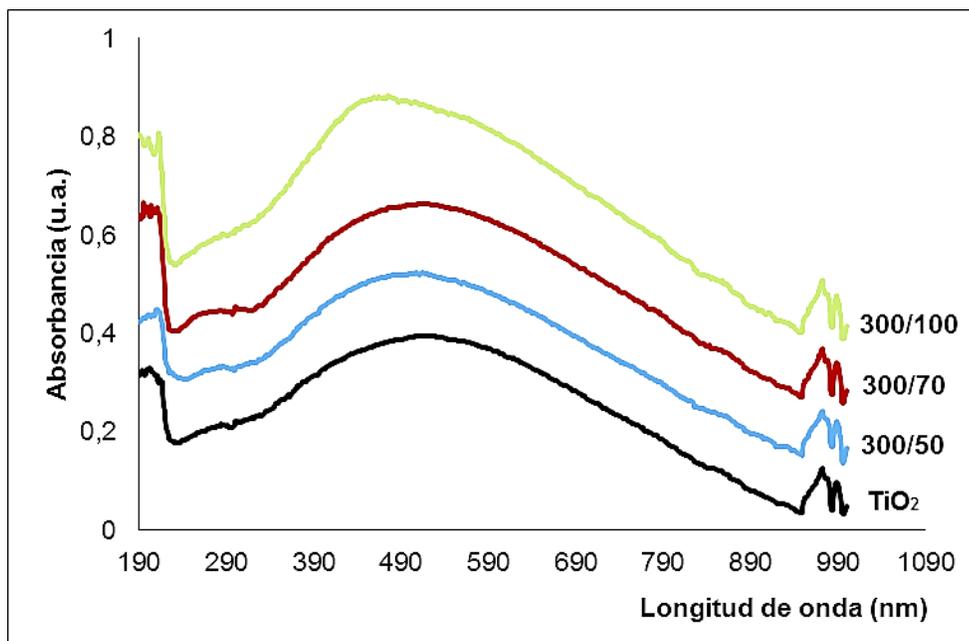


Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a $T=300^{\circ}\text{C}$ y el TiO_2 de partida.

La figura 20 muestra que los espectros de absorción de los sólidos sintetizados a 300°C tienen el mismo comportamiento que el de la anatasa sin reducir, exhibiendo un pico ancho entre los 300 y los 900nm. El máximo del pico de los sólidos reducidos a esta temperatura presenta un corrimiento hacia menores longitudes de onda en comparación con el del TiO_2 , hecho, que a simple vista, significaría que dichos catalizadores no son buenos candidatos para absorber en el visible.

Sin embargo, en los espectros se evidencia un incremento en la intensidad del pico de absorción con el flujo de hidrógeno, lo que implica que a 300°C el aumento del flujo favorece la estabilidad y por tanto la dispersión de las partículas en agua. Esto puede estar asociado a la formación de sitios ácidos en la superficie de los catalizadores.

Seguidamente se presentan los espectros de absorción en el UV-Visible en solución acuosa para los sólidos reducidos a 700°C y 1000°C:

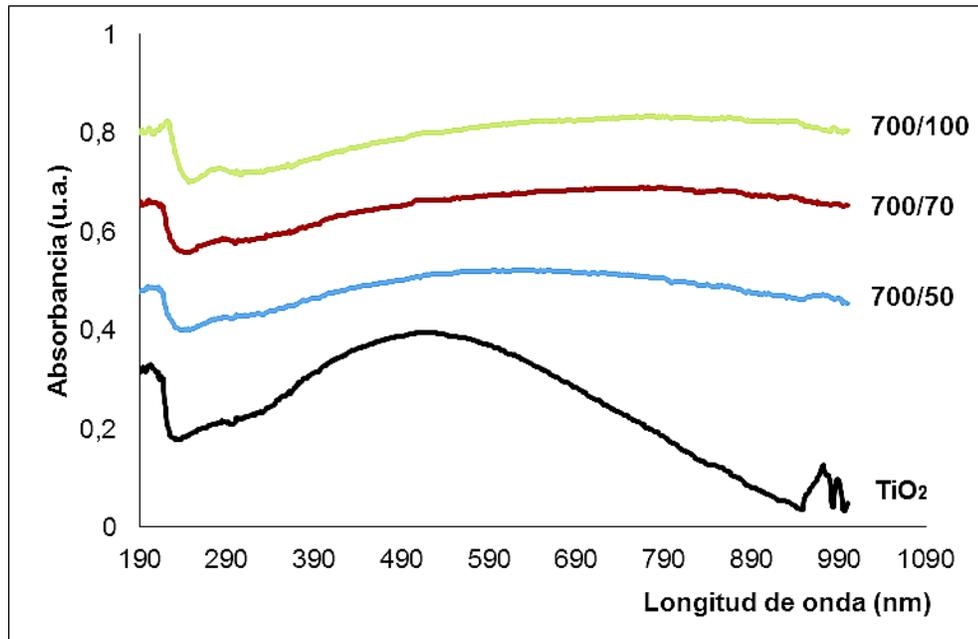


Figura 21. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a $T=700^{\circ}\text{C}$ y el TiO_2 de partida

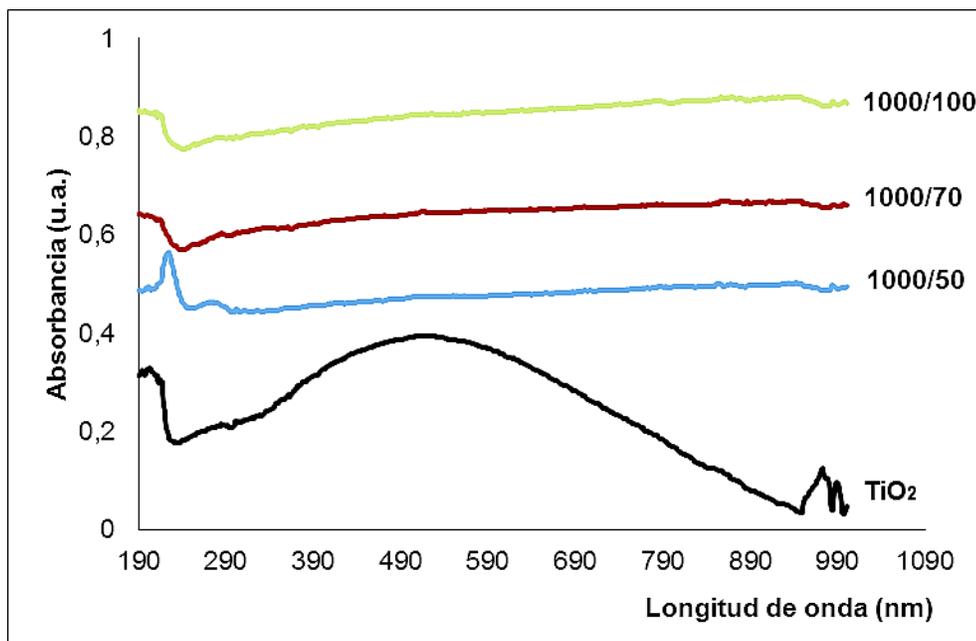


Figura 22. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos reducidos a $T=1000^{\circ}\text{C}$ y el TiO_2 de partida

Las figuras 21 y 22 nos permiten evidenciar el cambio del perfil del espectro para las series $T=700$ y 1000°C respecto a la titania sin modificar, ya que entre 300 y 900nm ocurre la desaparición de la banda ancha de absorción. Este descenso de la intensidad de absorción se relaciona con la estabilidad de las partículas en suspensión, la cual se ve disminuida por la modificación de la acidez superficial y por el aumento del tamaño de partícula, que se ve reflejado en el decrecimiento del área superficial. Los sólidos sintetizados a $T=1000^{\circ}\text{C}$ exponen una atenuación más marcada de la intensidad de absorción, lo cual es de esperar, tomando en cuenta que dichos catalizadores son los que presentan menores valores de área superficial, teniéndose la sedimentación acelerada del sólido en suspensión durante la determinación de la absorción UV-Vis. Este hecho se pudo comprobar visualmente durante las mediciones.

Tomando en cuenta los análisis de absorción de las dispersiones acuosas en el UV-Vis de cada uno de los catalizadores reducidos se presume que las condiciones

de reacción más agresivas provocan la pérdida de acidez superficial, haciendo que la dispersión de los sólidos en agua sea menor que la del soporte. Por tanto, se espera que los sólidos de la serie T=300°C posean los mayores valores de actividad bajo luz visible.

6.1.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los sólidos reducidos fueron analizados por XPS para establecer las especies químicas presentes y el estado de oxidación de las mismas.

Tabla 9. Energías de enlace para el Ti 2p_{3/2} y O1s extraídas de los espectros de XPS de los sólidos reducidos y el TiO₂ de partida

Sólido	Ti2p 3/2 (eV)	O1s(eV)	O/Ti
Anatasa	458,1	529,4	2,71
300/50	458,1	529,4	2,57
300/70	458,2	529,5	2,61
300/100	458,1	529,4	2,54
700/50	458,1	529,4	2,53
700/70	458,1	529,4	2,51
700/100	458,1	529,3	2,52
1000/50	458,1	529,5	2,72
1000/70	458,2	529,6	2,61
1000/100	458,2	529,5	2,71

En las figuras 23, 24 y 25 se muestran los espectros de XPS agrupados en función de la temperatura de reducción empleada.

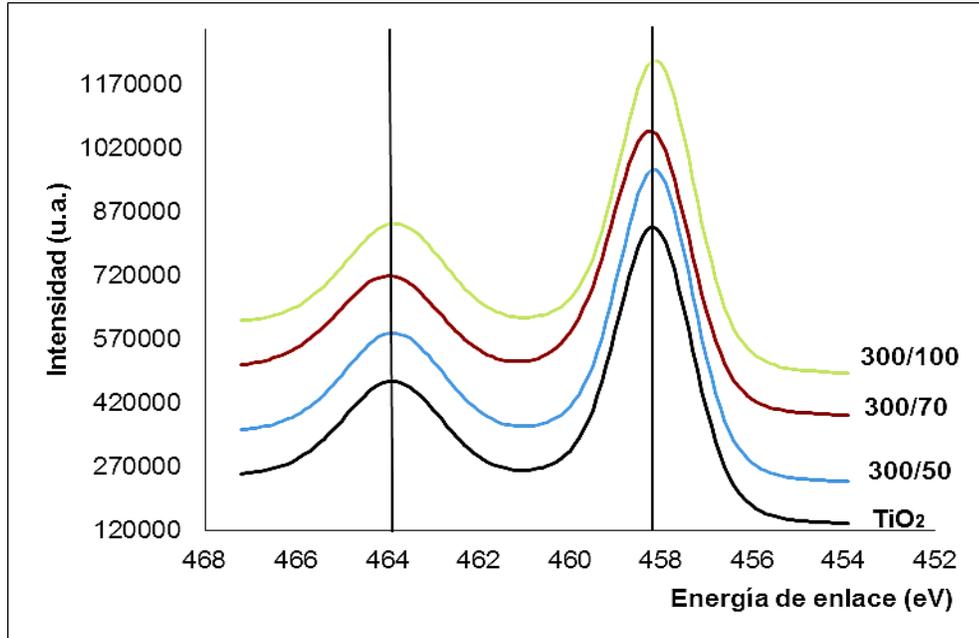


Figura 23. Espectros de XPS para el Ti 2p_{3/2} de los sólidos reducidos a T=300°C en comparación al TiO₂ de partida.

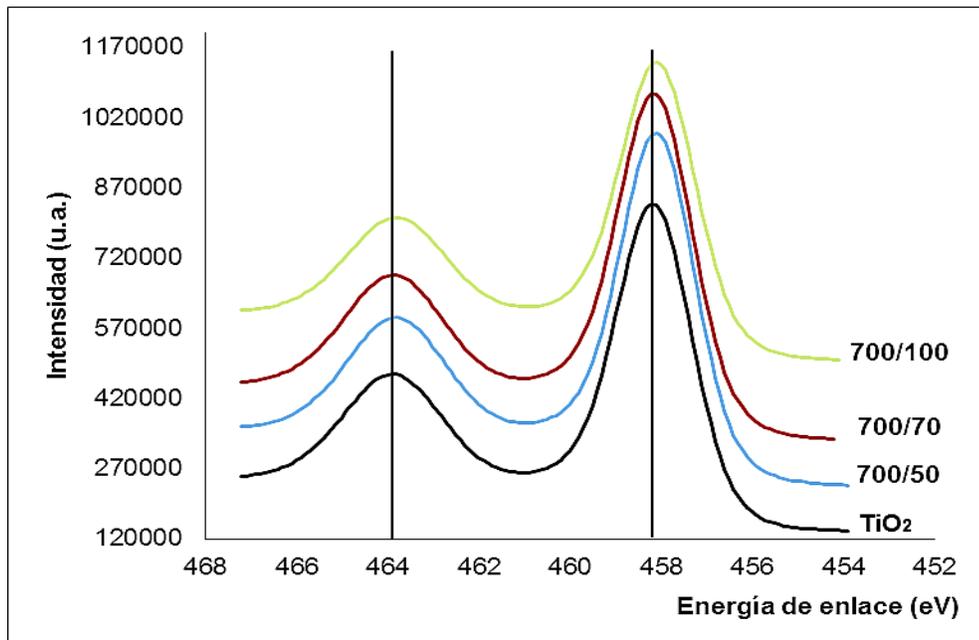


Figura 24. Espectros de XPS para el Ti 2p_{3/2} de los sólidos reducidos a T=700°C en comparación al TiO₂ de partida

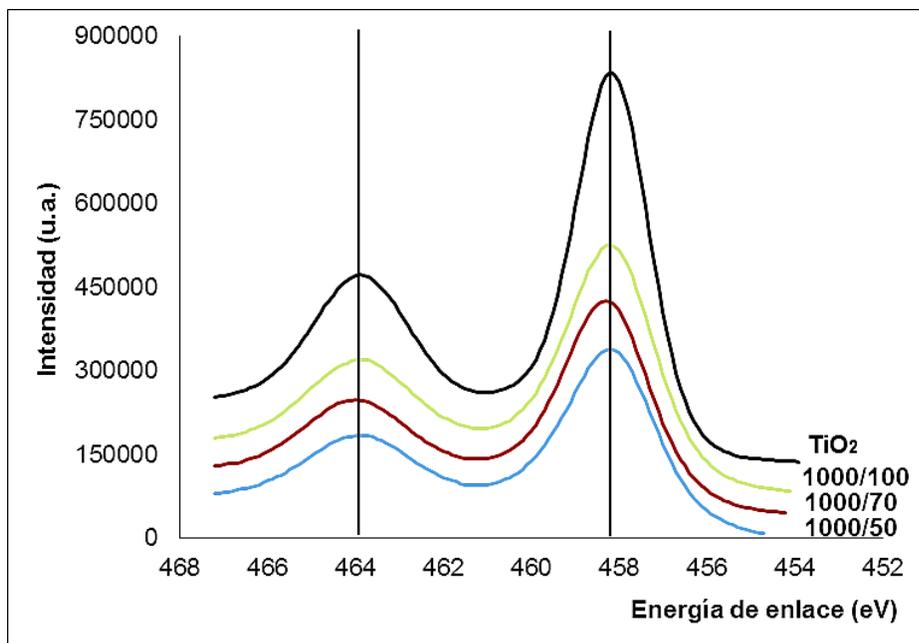


Figura 25. Espectros de XPS para el Ti 2p_{3/2} de los sólidos reducidos a T=1000°C en comparación al TiO₂ de partida.

Los espectros de XPS de los sólidos reducidos exhiben el mismo perfil que el del TiO₂ sin modificar, con picos de absorción cerca de los 464 y 458eV, que muestran una disminución marcada de la intensidad de absorción en el caso de los catalizadores de la serie T=1000°C. A diferencia de los resultados encontrados por Fuentes y colaboradores [36], los espectros no presentan corrimientos significativos de los máximos de absorción, lo que no permite establecer el efecto del tratamiento reductivo sobre las especies de titanio en la red cristalina.

6.1.2. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.

La conversión obtenida para las reacciones correspondientes a la degradación del fenol en ausencia de catalizador (fotólisis) y con el empleo de TiO₂ sin modificar se representa a continuación:

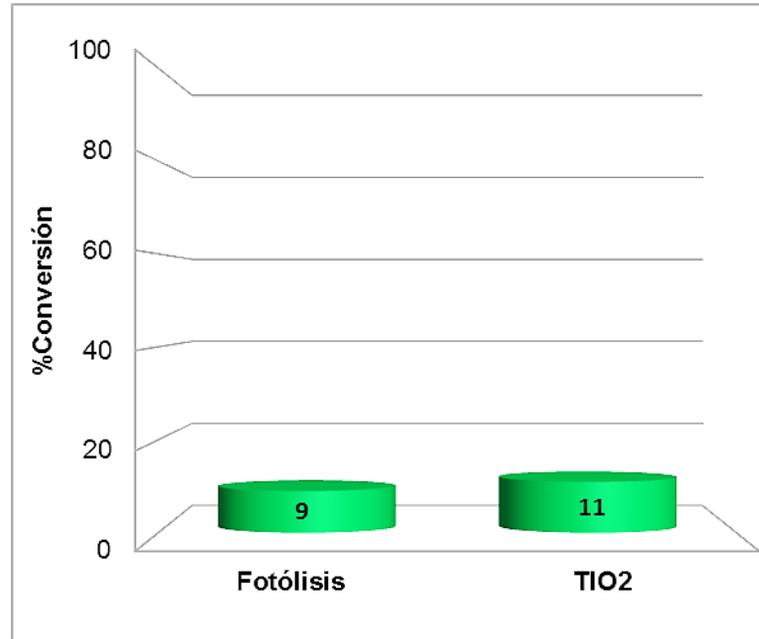


Figura 26. Porcentaje de conversión final del fenol para la fotólisis y el TiO₂ de partida.

El resultado presentado en la figura 26 indica que la anatasa no es activa para la degradación de fenol bajo las condiciones de reacción establecidas. Esto es de esperarse ya que ha sido reportado que la anatasa pura no es fotoactiva en el visible, en vista de que la energía de salto de banda se corresponde con valores menores a 380nm [6].

Por su parte, el porcentaje de conversión final del fenol alcanzado empleando los sólidos reducidos se representa en la figura 27:

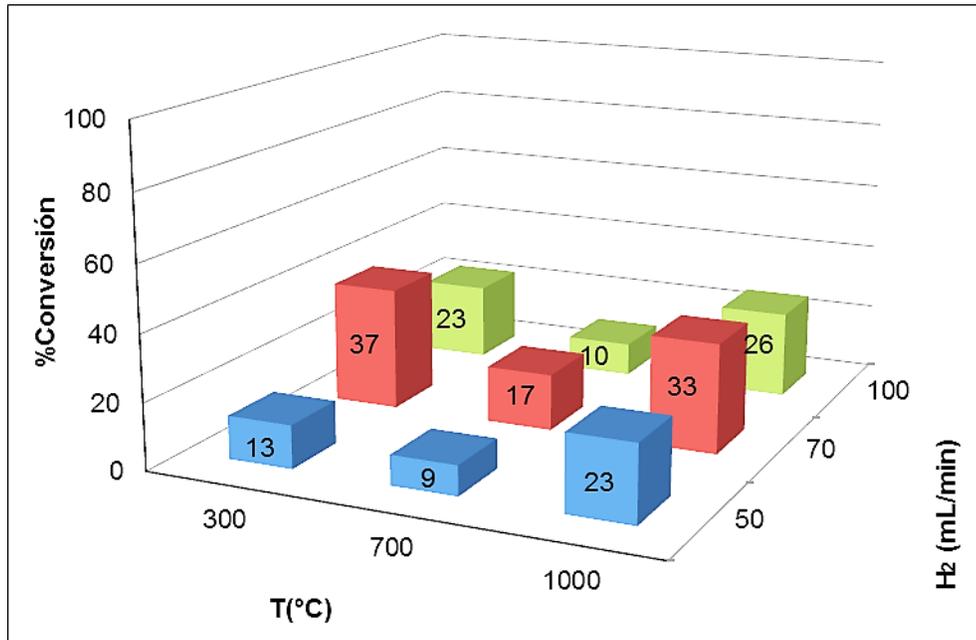


Figura 27. Conversión final del fenol con el empleo de los sólidos reducidos.

*Conversión final usando el TiO₂ de partida= 11%.

En la gráfica se puede observar que con respecto a la temperatura, todos los materiales presentan el mismo comportamiento, es decir, se obtiene un máximo en la conversión al trabajar a un flujo de 70mL/min. A su vez se encuentra un mínimo en el porcentaje de degradación de fenol al trabajar a T=700°C, independientemente del flujo de gas reductor. Se nota también que la conversión final del fenol está acotada entre 10 y 40%, que aunque parezca un resultado modesto, hay que recordar que el TiO₂ es prácticamente inactivo bajo luz visible.

Así mismo, en la figura 27 se puede advertir que los sólidos sintetizados a T=700°C no se ven favorecidos con las condiciones de reducción, mostrando porcentajes de conversión similares a los obtenidos con la anatasa sin modificar. Esto está en correspondencia con los resultados de Liu y colaboradores [35], quienes observaron un máximo en la conversión a 560°C, seguido por un drástico descenso de la actividad fotocatalítica, el cual atribuyen a la transformación de fases de anatasa a

rutilo cerca de los 700°C, hecho que se considera desfavorable para la fotoactividad. Además, análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) les indicaron que a dicha temperatura las señales correspondientes a los centros Ti^{+3} y a las vacancias de oxígeno son muy débiles, especies que según se considera, juegan un papel muy importante en la fotoactividad, ya que la presencia simultánea de las mismas resulta en el incremento significativo de la actividad fotocatalítica.

Por su parte, los catalizadores reducidos a 1000°C presentan valores de conversión superiores al 20%, indicando que la presencia de la fase rutilo, así como de las fases sub-estequiométricas de TiO_2 , mejora la actividad fotocatalítica de la titania, pese a la poca estabilidad de los sólidos en la dispersión acuosa y a la marcada disminución del área superficial tras el tratamiento reductivo. Esta observación sugiere que la adsorción de los contaminantes no es el mecanismo de reacción predominante bajo estas condiciones. La mezcla de fases suele tener mayor actividad fotocatalítica debido a que en las zonas de borde de grano se ve favorecida la transferencia de carga, así como la formación de los radicales hidroxilo por la mayor adsorción de las especies oxidantes presentes en el medio de reacción.

Mientras que los sólidos preparados a $T=300^\circ C$ muestran un máximo para la degradación de fenol cuando se trabaja con un flujo de hidrógeno de 70mL/min, el cual representa el mayor porcentaje de conversión de contaminante obtenido entre todos los catalizadores sintetizados.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas nos llevan a la conclusión de que no es posible relacionar la actividad de los sólidos sintetizados con una única característica y que el catalizador 300/70 es el que exhibe las mejores propiedades para el co-dopaje.

6.2. SÓLIDOS CO-MODIFICADOS.

Debido a que el catalizador 300/70 posee buena dispersión en agua, un pequeño aumento del área superficial en comparación con la titania de partida y la mayor actividad fotocatalítica en la degradación del fenol entre todos los sólidos sintetizados, fue escogido para el co-dopaje. El mismo fue impregnado con nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, para obtener un dopaje tipo-p, que implica la presencia de cationes en la red del TiO_2 con valencia menor a Ti^{+4} , en éste caso particular Fe^{+3} . Los dopantes tipo-p actúan como centros aceptores, que atrapan los electrones fotogenerados, lo que favorece la separación de las cargas producidas [43]

Seguidamente se muestra una fotografía de los sólidos co-dopados:



Figura 28. Fotografía de los sólidos co-modificados.

En la figura 28 se observa que los sólidos co-dopados exhiben una coloración marrón clara, la cual se debe a la incorporación del hierro en la estructura del catalizador, la intensidad del color aumenta con el porcentaje de la sal de hierro adicionado.

6.2.1. CARACTERIZACIÓN

6.2.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La figura 29 corresponde a los patrones de difracción de rayos X de los sólidos co-modificados:

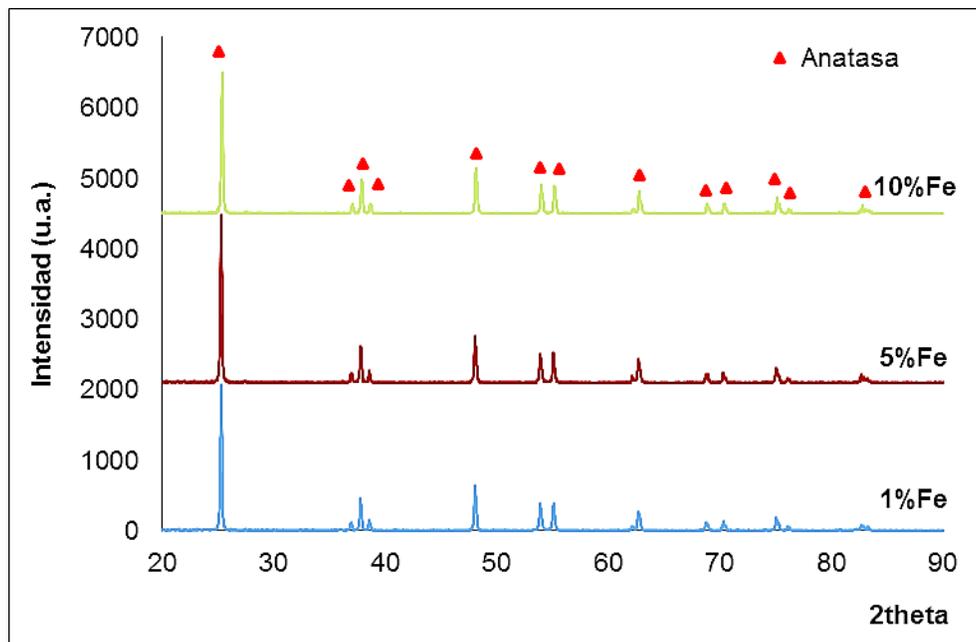


Figura 29. Patrón de DRX de los sólidos co-modificados.

Los patrones de DRX de los catalizadores co-dopados no presentan ninguna señal atribuible al Fe_2O_3 (hematita, fase esperada bajo las condiciones de síntesis empleadas), lo que sugiere que el tamaño de partícula de la especie dopante es muy pequeño y/o se encuentra distribuido uniformemente en la superficie del soporte, por lo que no genera difracción de la luz incidente. Además de ello, todas las señales obtenidas se corresponden con las reportadas para el TiO_2 en su fase anatasa. Comparando los resultados obtenidos en el presente trabajo con los de Fuentes y colaboradores [36], se llega a la conclusión de que por encima del 10% en peso del

dopante ocurre la formación de cristales de hematita de tamaño considerable en la superficie del soporte.

6.2.2. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.

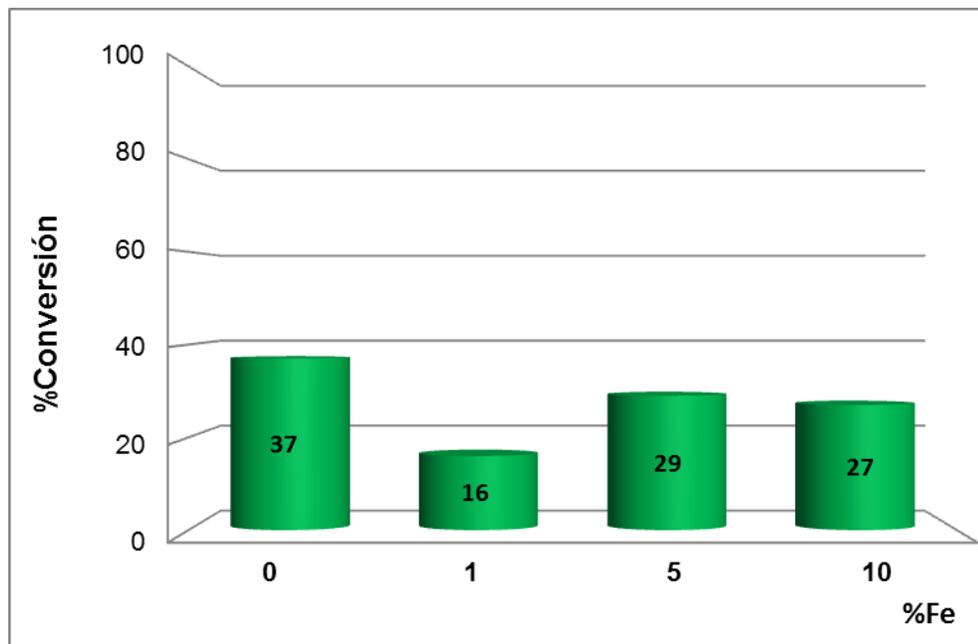


Figura 30. Conversión final del fenol con el empleo de los sólidos co-dopados y el TiO_2 de partida.

En la figura 30 se distingue la disminución del porcentaje de conversión del fenol empleando los sólidos co-dopados en comparación a cuando se usa el sólido reducido, siendo el catalizador 1%Fe el que presenta el mayor descenso en la fotoactividad.

El evidente descenso en el porcentaje de degradación, nos hace pensar que el tamaño de partícula del Fe_2O_3 no es el responsable del decrecimiento de la fotoactividad de los sólidos co-dopados, como presumían Fuentes y colaboradores [36]. En vista a que en nuestro caso, tal y como lo demostraron los difractogramas, aunque

no existen partículas de hematita que puedan actuar como centros de recombinación de cargas, la fotoactividad del sólido co-modificado no resultó mayor que la del sólido reducido. En este sentido, es posible que al incorporar hierro y calinar a 500°C, se re-oxide el material, provocando que se regeneren las vacancias de oxígeno y/o se oxiden las especies Ti^{+3} originadas durante el proceso reductivo. La siguiente figura representa una ampliación de los difractogramas obtenidos para las muestras, en la zona cercana a la señal que corresponde al índice (101) de la anatasa, en la misma se puede evidenciar como al dopar con hierro la señal aparece nuevamente cercana al TiO_2 puro.

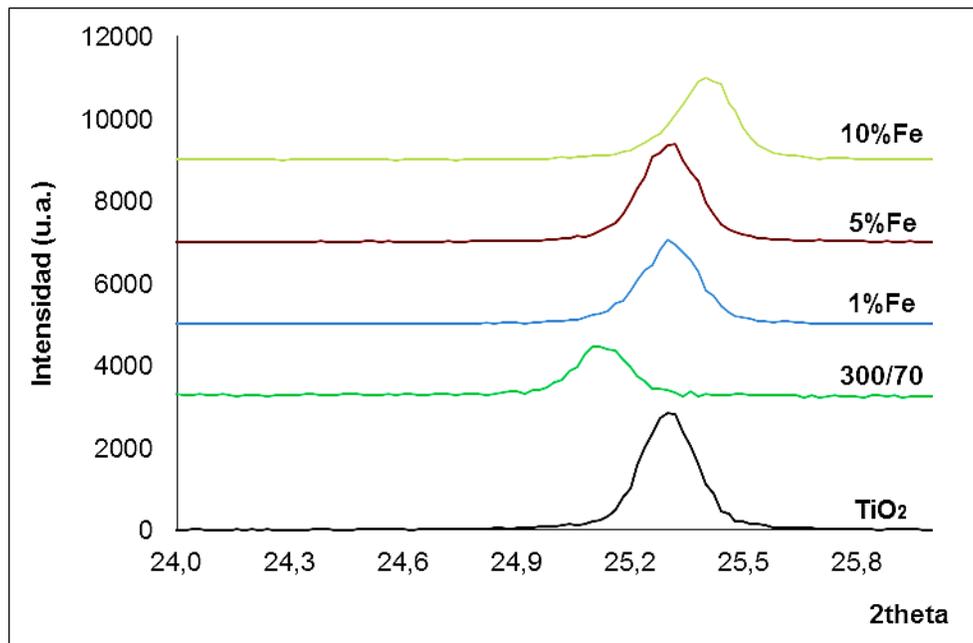


Figura 31. Señal de DRX correspondiente al índice (101) de los sólidos co-modificados en comparación con la del TiO_2 de partida y el catalizador 300/70.

En este contexto, Liu y colaboradores [35] tras almacenar los sólidos reducidos a 600°C, durante 20min en atmósfera de oxígeno, a temperaturas entre 20 y 400°C, encontraron que la re-oxidación de los sólidos sometidos a tratamiento reductivo, ocurre

más rápido a altas temperaturas, generando la oxidación de las especies Ti^{+3} y la disipación de las vacancias de oxígeno.

Entonces, para obtener un material co-modificado con mejores resultados, no es recomendable realizar el dopaje con hierro posterior al tratamiento reductivo, sino mas bien, preparar una mezcla mecánica de ambos materiales “mono”-dopados, esto apoyaría la evidencia del trabajo de Fuentes y colaboradores [36].

7. CONCLUSIONES

- Los análisis de DRX indican que los sólidos reducidos a 300°C presentan únicamente la fase anatasa, a 700°C comienza la transformación de la fase anatasa para dar paso a la fase rutilo, mientras que a T=1000°C se tiene además de la fase rutilo, fases sin identificar que pueden estar relacionadas con las denominadas fases de Magnelli.
- Los espectros de absorción en el UV-Vis de las dispersiones acuosas de los catalizadores reducidos, señalan que las condiciones de reacción más agresivas provocan la pérdida de acidez superficial, haciendo que la dispersión de los sólidos en agua sea menor que la del soporte, afectando su fotoactividad.
- Las pruebas fotocatalíticas de los sólidos reducidos muestran un máximo en la conversión al utilizar un flujo de 70mL/min, con cada una de las temperaturas empleadas y un mínimo en el porcentaje de degradación de fenol al trabajar a T=700°C, independientemente del flujo de gas reductor. Por otra parte, los catalizadores reducidos a 1000°C presentan valores de conversión superiores al 20%, indicando que la presencia de la fase rutilo, junto con las fases sub-estequiométricas de TiO₂, mejora la actividad fotocatalítica de la titanía. Además se encontró que el catalizador 300/70 es el que exhibe las mejores características para el co-dopaje.
- Los difractogramas de los catalizadores co-dopados no presentan ninguna señal atribuible al Fe₂O₃ (hematita, fase esperada bajo las condiciones de síntesis empleadas), indicando una buena dispersión del hierro así como tamaños de cristalito muy pequeños.

- El porcentaje de conversión del fenol empleando los sólidos co-dopados en comparación con el sólido reducido disminuye, lo que puede ser atribuido a la re-oxidación del material.

8. RECOMENDACIONES

- Identificar las fases sub-estequiométricas observadas en los difractogramas de los sólidos reducidos a 1000°C, para establecer si se corresponden con las denominadas Fases de Magnelli.

- Estudiar la influencia de la presencia de las fases sub-estequiométricas en la mejora de la actividad fotocatalítica de la titania.

- Emplear condiciones de flujos y temperaturas de síntesis intermedios, para estudiar la evolución de la transformación de fase anatasa-rutilo.

- Realizar la deconvolución de los espectros de XPS para determinar las especies contribuyentes presentes.

- Sintetizar los sólidos co-modificados empleando temperaturas de calcinación menores a 300°C, a fin de establecer si la re-oxidación del material es la responsable del descenso en la actividad fotocatalítica de los mismos.

- Determinar los porcentajes de conversión del fenol con un método más preciso y adecuado para el seguimiento del fenol, a fin de verificar los resultados obtenidos en este trabajo.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ K. Fuentes. Degradación fotocatalítica del 4-cloro-2-metilfenol empleando titania dopada con óxido de tungsteno. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. Caracas. (2006)
- ² A. Merchán. Estudio de la oxidación avanzada de fenoles en solución acuosa: Sistema Ozono-UV-Fe. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química. IUT Región Capital. Caracas. (2006)
- ³ R. Carrillo. Estudio de fotocatalizadores La-TiO₂ en la degradación de contaminantes en agua empleando un Simulador Solar. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. Caracas. (2005)
- ⁴ C. Rubiano, W. Laguna. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso Trabajo Especial de Grado, Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. (2004). Documento disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos21/fotocatalisis-heterogenea/fotocatalisis-heterogenea2.shtml>.
- ⁵ Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Ciencia y tecnología para el desarrollo. Corporación Iberoamericana. (2003). Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>
- ⁶ A. Peiró Muñoz. Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde. Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos. Preparación de fotocatalizadores

mediante procesos químicos suaves. Tesis Doctoral, Unidad de Química Física. Universidad autónoma de Barcelona (2003)

⁷ S. Irmak., E. Kusvuran, y O. Erbatur. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. Appl. Cat. B: Environmental 54 (2004) 85-91.

⁸ I. Martyanov, T. Berger y O. Diwald. Enhancement of TiO₂ visible light photoactivity through accumulation of defects during reduction-oxidation treatment. J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry, 212 (2010) 135-141A.

⁹ Linsebigler, G. Lu, and J. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical Reviews, 95 (1995) N°3.

¹⁰ W. Choi, A. Termin and M. Hoffman. The role of metal dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. J. Phys. Chem., 98 (1994) 13669-13679.

¹¹ <http://www.fvet.uba.ar/recursoagua.htm> (Noviembre 2011)

¹² <http://es.wikipedia.org/wiki/Fenol> (Abril 2012)

¹³ Fichas internacionales de seguridad química. Disponible en: http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/es/osh/ic/108952%20.htm (Abril 2012)

¹⁴ R. Dreisbach. Handbook of poisoning: prevention, diagnosis and treatment. Lange Medical Publications. EE.UU. (1980)

- ¹⁵ M. Litter. Farmacología: experimental y clínica. Ted. Ateneo. Argentina. (1986)
- ¹⁶ J. Arena. Poisoning Toxicology, Symptoms, Treatments. 3ra ed. American Lectures Series (1973)
- ¹⁷ Toxicidad de compuestos orgánicos. Environmental Protection Agency. Documento disponible en: <http://www.epa.gov> (Octubre 2010)
- ¹⁸ ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Vol. 3 (2008) N° 6
- ¹⁹ J. García, F. Diez. Métodos alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales. Ingeniería Química. Madrid (1989)
- ²⁰ M. Gómez. Remoción de fenoles de las aguas de producción de los campos Trinidad y Barquerena. Trabajo Especial de Grado. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. (1998)
- ²¹ Gaceta oficial de la República de Venezuela. N° 35.455 de fecha 22 de abril de 1994.
- ²² R. Alzate, C. Botero. Algunas técnicas usadas en el tratamiento de aguas residuales fenólicas. Revista. Departamento de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales (2000).
- ²³ J. Gil. Proceso de oxidación avanzado O_3 -UV- Fe^{+3} en la degradación de 4-cloro-2-metilfenol en solución acuosa. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. (2007)

²⁴ M. Hofmann, S. Martin, W. Choi and D. Bahnemann. Environmental applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemicals Reviews, 95 (1995) N°1.

²⁵ <http://www.rpi.edudept/materials/COURSES/NANO/popielarski.html>. (Julio 2005)

²⁶ A. Fujishima, K. Honda. Nature 238 (1972) 37

²⁷ R. Alberici, W. Jardim. Photocatalic degradation of phenol and chlorinated phenol using Ag-TiO₂ in a slurry reactor. Wat. Res. Vol. 28, (1993) N° 8.

²⁸ A. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer. Oxygen vacancies in transition metals and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. Surface Science Reports 62 (2007) 219-270

²⁹ L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. J. Amen. Chem. Soc. 118 (1996) 6716

³⁰ A. Rampaul, I. Parkin, S. O'neil, J. de Souza, A. Mills, N. Elliott. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts. Polyhedron. 22 (2003) 34-35.

³¹ T. Thompson, J. Yates Jr. TiO₂-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. Topics in Catalysis. Vol. 35 (2005) 3–4

³² <http://www.si-mex-com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf> (Octubre 2010)

³³ Fagerlund. Determination of specific surface by BET method. Materials and structures. Vol 6, N°3. 239-245.

- ³⁴ S. Rodríguez. Evaluar la degradación de fenol empleando un método de oxidación avanzada: Ozono, luz ultravioleta, catalizador. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela. (2009)
- ³⁵ H, Liu; H. Ma; X. Li; W. Li; M. Wu, X. Bao. The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment. *Chemosphere* 50. (2003) 39-46
- ³⁶ K. Fuentes; O. Dominguez; P. Betancourt; J. Landaeta; J. Brito. Sólidos co-modificados de TiO₂ empleados en la degradación de fenoles en un simulador solar. *Catálisis* 1 (2012) 89-101
- ³⁷ M. Kavitha, K. Palanivelu. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*,170 (2005) 83.
- ³⁸ U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E.L.D. Hebenstreit, The relationship between bulk and surface properties of rutile TiO₂ (110), *Surf. Rev. Lett.*7 (2000) 613.
- ³⁹ H. Scott. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición. Editorial Prentice Hall. (2001)
- ⁴⁰ R. López. Catalizadores sólidos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad del País Vasco. Documento disponible en: http://cvb.ehu.es/open_course_ware/castellano/experimentales/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf (Febrero 2014)

⁴¹ K. Kym; H. Park; J. Ahn; J. Lee; J. Park. HRTEM Study of phase transformation from Anatase to Rutile in nanocrystalline TiO₂ particle Materials science forums Vols. 534-536 (2007) 65-68

⁴² M. Canillas. Materiales basados en óxido de titanio, destinados a implantes para reparación de lesiones del Sistema Nervioso Central. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

⁴³ Carp, O.; Huisman, C.; Reller, A. Progress in Solid State. Chemistry 32 (2004) 33–177

10. APÉNDICE

10.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

10.1.1. SÓLIDOS CO-MODIFICADOS

Las cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de los sólidos por impregnación fueron establecidas en base al porcentaje de dopaje requerido para cada catalizador (porcentaje en peso). Se prepararon 2.6g de sólido co-modificado, para cada porcentaje trabajado. Así pues, la masa de dopante, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y de catalizador reducido, 300/70, empleadas para la síntesis se calcularon de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} (\text{g}) = m_{\text{cat. co-modificado}} (\text{g}) * (\% \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / 100\text{g cat. co-modificado})$$

$$m_{\text{cat reducido}} = m_{\text{co-modificado}} - m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

Dónde:

$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ = masa del nitrato de hierro (III) nonahidrato

$m_{\text{cat reducido}}$ = masa del catalizador reducido, 300/70

$m_{\text{cat. co-modificado}}$ = masa del catalizador co-modificado = 2,6g

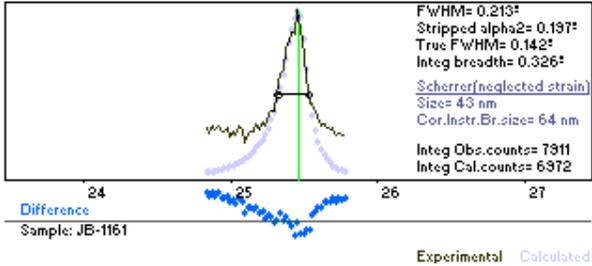
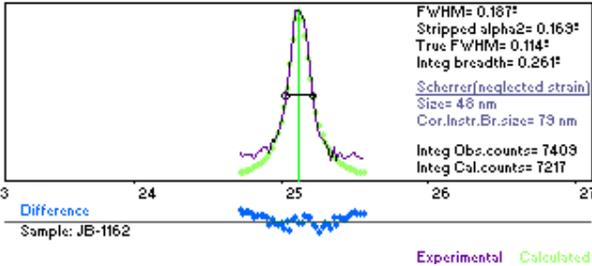
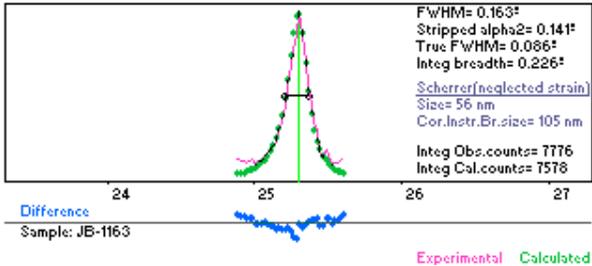
Tabla 10. Cantidades de reactivos empleadas para la síntesis de los sólidos co-modificados.

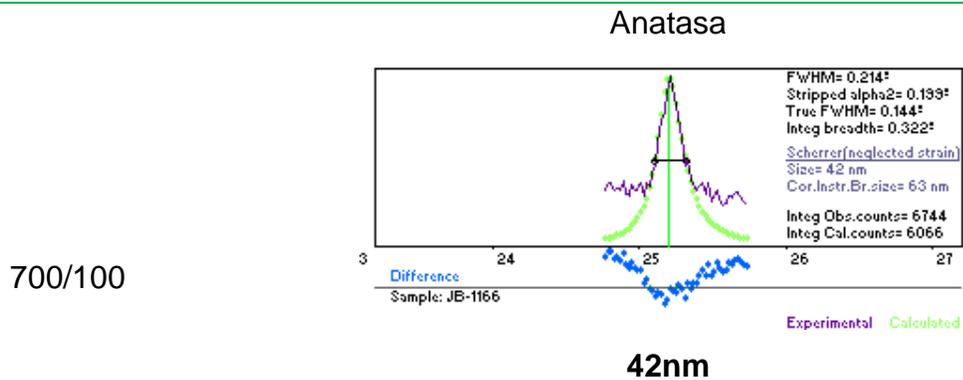
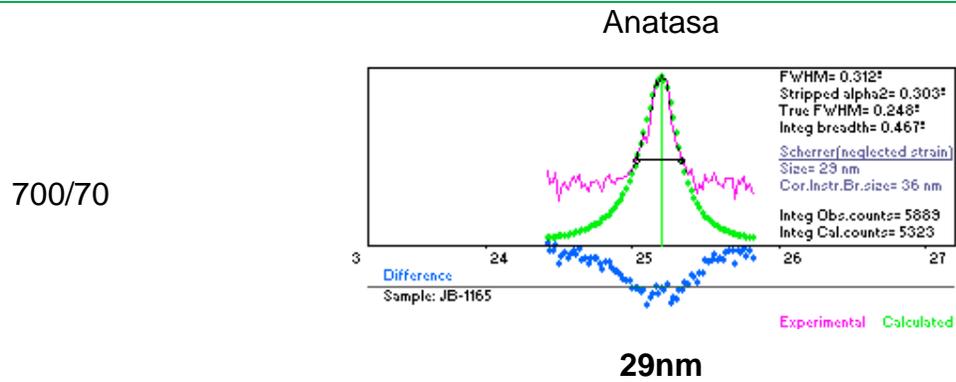
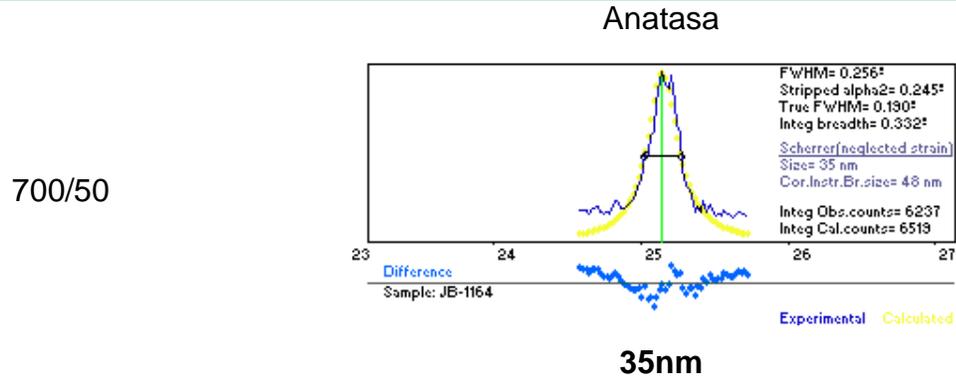
Sólido	% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$ (g)	$m_{\text{cat. reducido}}$ (g)
1	1	0,03	2,57
2	5	0,13	2,47
3	10	0,26	2,34

10.2. CARACTERIZACIÓN

10.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Tabla 11. Tamaños de cristalito calculados con software XPOWDER 12, versión 03.02

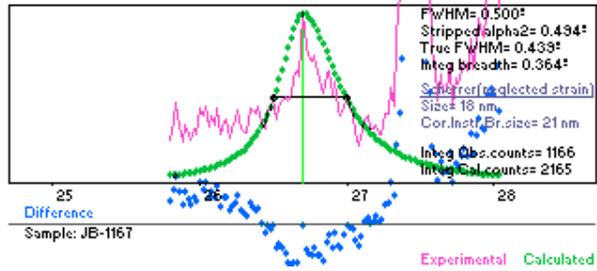
Catalizador	Tamaño de cristalito
300/50	<p>Anatasa</p>  <p> FWHM= 0.213° Stripped alpha2= 0.197° True FWHM= 0.142° Integ breadth= 0.326° Scherrer(neglected strain) Size= 43 nm Cor.Instr.Br.size= 64 nm Integ Obs.counts= 7311 Integ Cal.counts= 6372 </p> <p>Difference Sample: JB-1161 Experimental Calculated</p> <p>43nm</p>
300/70	<p>Anatasa</p>  <p> FWHM= 0.187° Stripped alpha2= 0.163° True FWHM= 0.114° Integ breadth= 0.261° Scherrer(neglected strain) Size= 48 nm Cor.Instr.Br.size= 79 nm Integ Obs.counts= 7409 Integ Cal.counts= 7217 </p> <p>Difference Sample: JB-1162 Experimental Calculated</p> <p>48nm</p>
300/100	<p>Anatasa</p>  <p> FWHM= 0.163° Stripped alpha2= 0.141° True FWHM= 0.086° Integ breadth= 0.226° Scherrer(neglected strain) Size= 56 nm Cor.Instr.Br.size= 105 nm Integ Obs.counts= 7776 Integ Cal.counts= 7578 </p> <p>Difference Sample: JB-1163 Experimental Calculated</p> <p>56nm</p>



Rutilo

*Ruido muy alto, el programa no lo reconoce como
pico

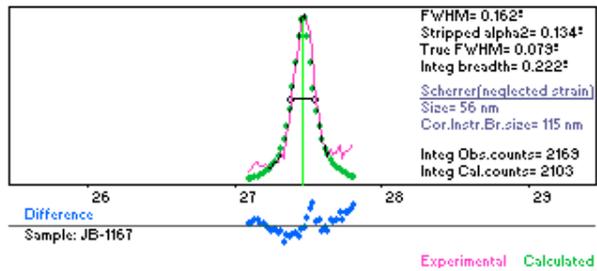
Anatasa



1000/50

18nm

Rutilo



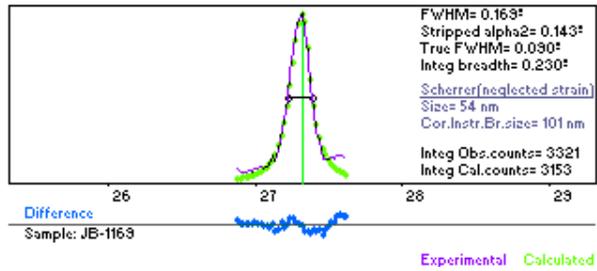
56nm

Rutilo

1000/70

*Ruido muy alto, el programa no lo reconoce como pico

Rutilo



1000/100

54nm

10.3. PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

10.3.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL FENOL, C₆H₅OH, PARA EL MÉTODO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.

Los valores de Absorbancia para cada concentración de fenol se determinaron empleando la ley de Beer:

$$A = -\text{Log} (T/100)$$

T = Transmitancia medida para cada concentración de fenol a $\lambda=390\text{nm}$

A = Absorbancia a $\lambda=390\text{nm}$

Por su parte la demanda química de oxígeno (DQO) fue calculada para cada concentración empleando la siguiente relación:

$$\text{DQO} = 2,38 * [\text{C}_{\text{fenol}} (\text{ppm}) * \text{PM}_{\text{dicromato}} (\text{g/mol}) / \text{PM}_{\text{fenol}} (\text{g/mol})]$$

Dónde:

C_{fenol} = Concentración del fenol.

$\text{PM}_{\text{dicromato}}$ = Peso molecular del dicromato de potasio = 294,20g/mol.

PM_{fenol} = Peso molecular del fenol = 94,10g/mol.

2,38 = Factor de conversión para obtener la expresión en términos de mgO_2/L .

En la tabla 12 se encuentran las concentraciones trabajadas con sus respectivos valores de Demanda Química de Oxígeno, el porcentaje de transmitancia medido para cada solución y la conversión a valores de Absorbancia, para la curva de calibración

empleada para la reacción sin catalizador y las reacciones con el TiO_2 de partida y los sólidos reducidos.

Tabla 12. Valores de concentración, transmitancia, absorbancia y DQO de las soluciones de fenol de la curva de calibración empleadas para la reacción sin catalizador y las reacción con el TiO_2 de partida y los sólidos reducidos.

Concentración	DQO (mgO_2/L)	%T	A	Apromedio
0	0,00	26	0,585	0,662
		18	0,745	
		22	0,658	
10	7,93	28	0,553	0,580
		24	0,620	
		27	0,569	
30	23,80	38	0,420	0,447
		28	0,553	
		43	0,367	
50	39,67	72	0,143	0,276
		42	0,377	
		49	0,310	
70	55,53	83	0,081	0,137
		68	0,167	
		69	0,161	
80	63,47	91	0,041	0,054
		82	0,086	
		92	0,036	

Por su parte, la figura 32 representa la curva de calibración del fenol (Absorbancia en función de la demanda química de oxígeno) a partir de los datos tabulados en la tabla 12.

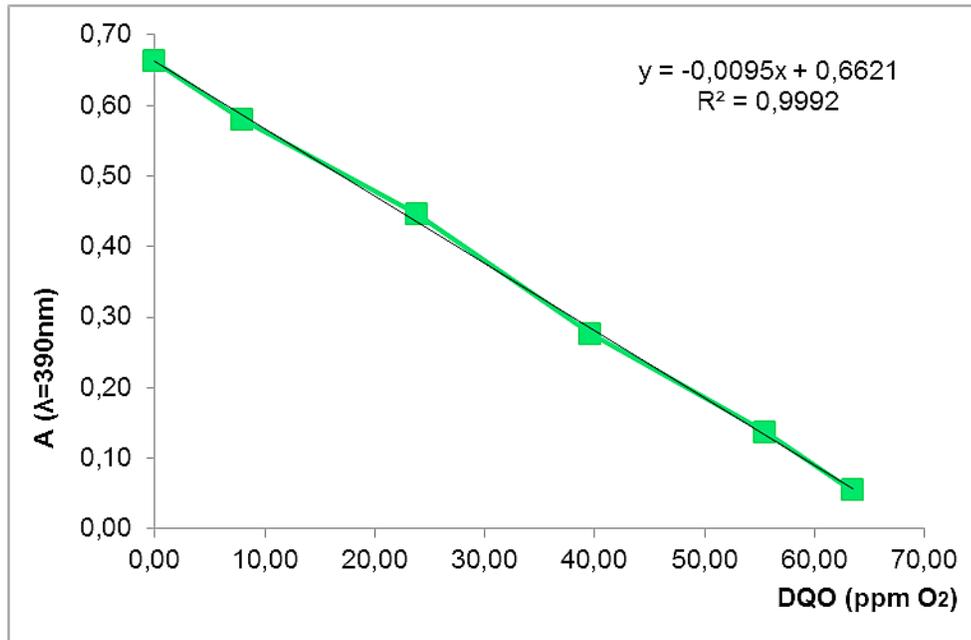


Figura 32. Curva de calibración del fenol empleada para la reacción de fotólisis y las reacciones con el TiO_2 de partida y los sólidos reducidos.

En vista de los múltiples ensayos realizados se tuvo que preparar una nueva solución ácida y una solución digestora para determinar la demanda química de oxígeno de los sólidos co-dopados, las medidas registradas y las conversiones correspondientes se encuentran en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de concentración, transmitancia (%T), absorbancia (A) y DQO de las soluciones de fenol de la curva de calibración empleada para la reacción con los sólidos co-modificados.

Concentración	DQO (mgO ₂ /L)	%T	A	Apromedio
0	0,00	14	0,854	0,798
		16	0,796	
		18	0,745	
10	7,93	19	0,721	0,686
		20	0,699	
		23	0,638	
30	23,80	26	0,585	0,554
		28	0,553	
		30	0,523	
50	39,67	48	0,319	0,342
		40	0,398	
		49	0,310	
70	55,53	72	0,143	0,155
		73	0,137	
		65	0,187	
80	63,47	92	0,036	0,058
		80	0,097	
		91	0,041	

La figura 33 corresponde a la curva de calibración empleada para la determinación de la demanda química de oxígeno de los sólidos co-modificados.

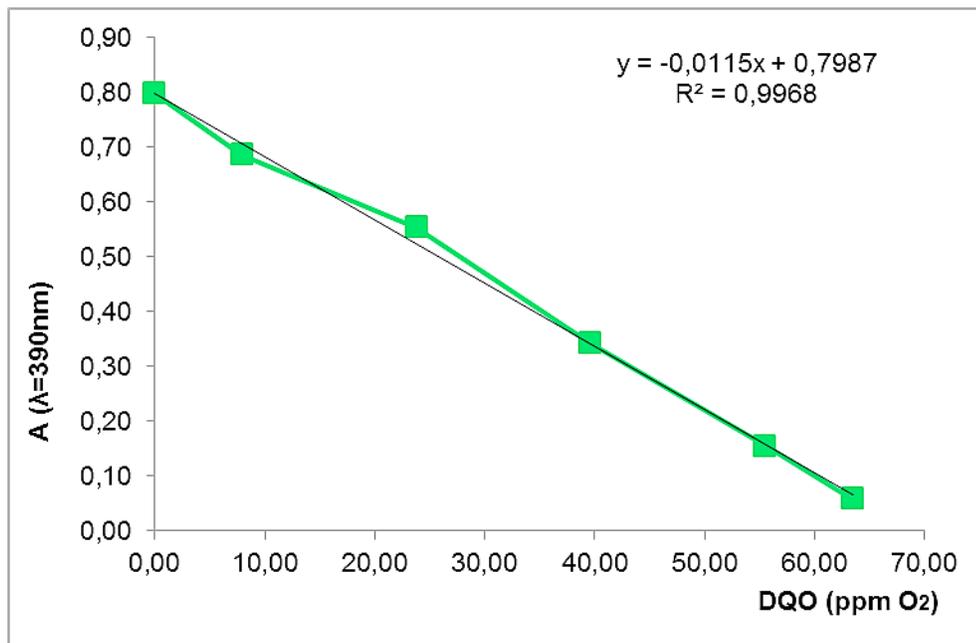


Figura 33. Curva de calibración del fenol empleada para las reacciones con los sólidos co-modificados.

10.3.2. %CONVERSIÓN DE FENOL PARA EL MÉTODO DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.

La ecuación de cada una de las curvas de calibración se corresponde con una recta por tanto cumplen:

$$A = a \cdot \text{DQO} + b$$

Esto nos permite determinar el valor de DQO para cada alícuota tomada por extrapolación, de acuerdo a:

$$\text{DQO} = (A - b) / a$$

Finalmente, el porcentaje de conversión de fenoles por DQO se determina según la siguiente ecuación:

$$\% \text{Conversión} = [(DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}}) / DQO_{\text{inicial}}] * 100$$

Dónde:

DQO_{inicial} = Demanda química de oxígeno del tiempo anterior.

DQO_{final} = Demanda química de oxígeno del tiempo actual.

A continuación se presentan tabulados los porcentajes de conversión obtenidos para cada reacción y sus respectivas gráficas en función del tiempo de reacción:

Tabla 14. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo sin catalizador (fotólisis)

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	52	0,284	44,757	0,000	0
5	50	0,301	43,276	1,481	3
10	50	0,301	43,276	0,000	3
15	48	0,319	41,734	1,542	7
30	47	0,328	40,939	0,795	9
60	47	0,328	40,939	0,000	9
120	49	0,310	42,513	0,000	9

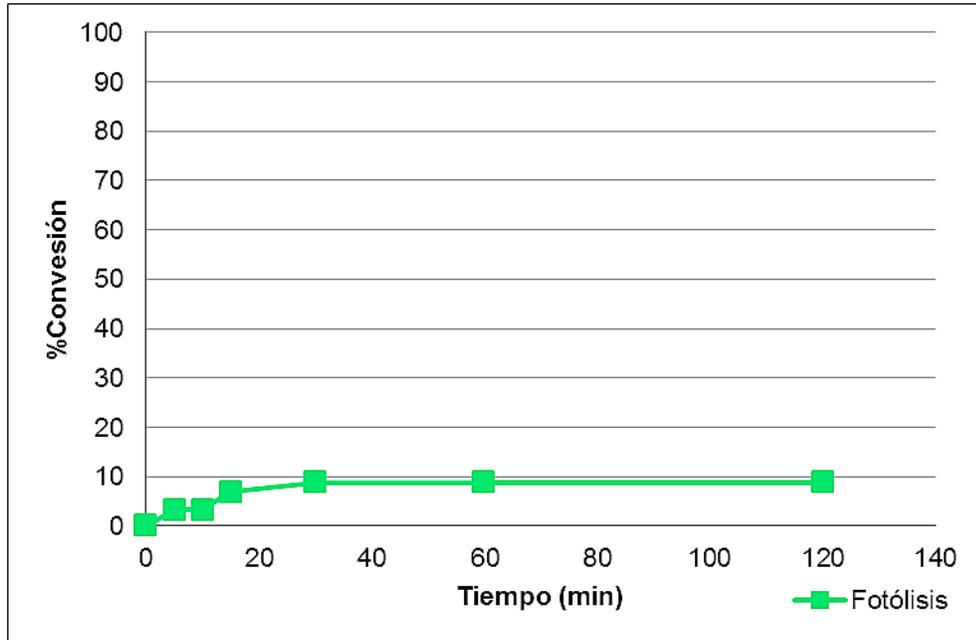


Figura 34. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo sin catalizador

Tabla 15. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el TiO_2 de partida.

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	45	0,347	31,054	0,000	0
5	49	0,310	34,327	0,000	0
10	51	0,292	35,865	0,000	0
15	50	0,301	35,104	0,761	2
30	47	0,328	32,725	2,378	9
60	46	0,337	31,899	0,827	11
90	51	0,292	35,865	0,000	11
120	52	0,284	36,611	0,000	11

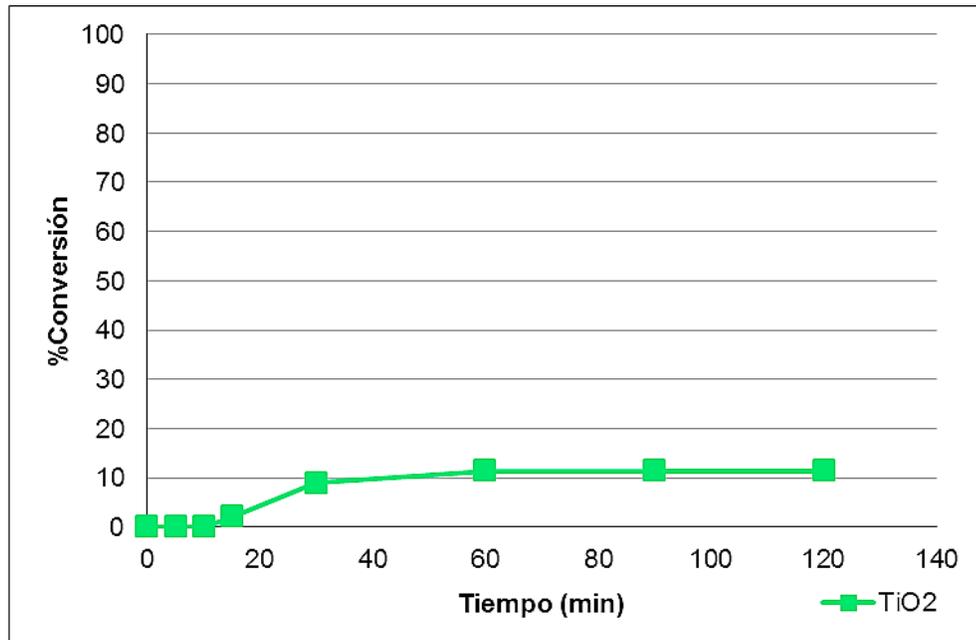


Figura 35. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el TiO_2 de partida.

Tabla 16. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/50

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	40	0,398	26,527	0,000	0
5	49	0,310	34,327	0,000	0
10	49	0,310	34,327	0,000	0
15	56	0,252	39,459	0,000	0
30	50	0,301	35,104	4,356	11
60	49	0,310	34,327	0,776	13
90	50	0,301	35,104	0,000	13
120	52	0,284	36,611	0,000	13

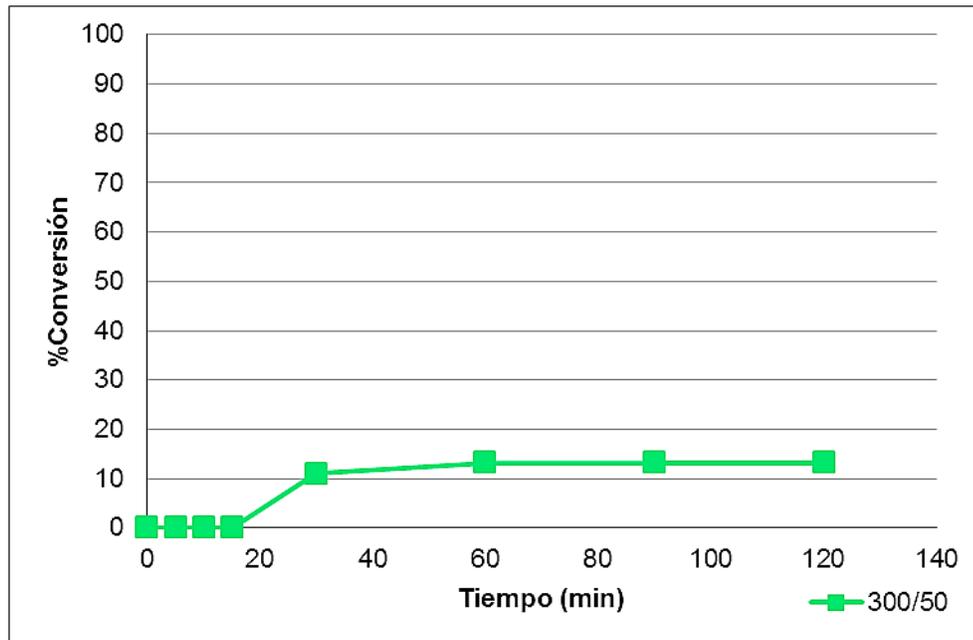


Figura 36. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/50.

Tabla 17. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	54	0,268	41,526	0,000	0
5	45	0,347	33,191	8,335	20
10	44	0,357	32,163	1,027	23
15	42	0,377	30,037	2,127	30
30	47	0,328	35,179	0,000	30
60	50	0,301	38,007	0,000	30
90	47	0,328	35,179	2,829	37
120	55	0,260	42,364	0,000	37

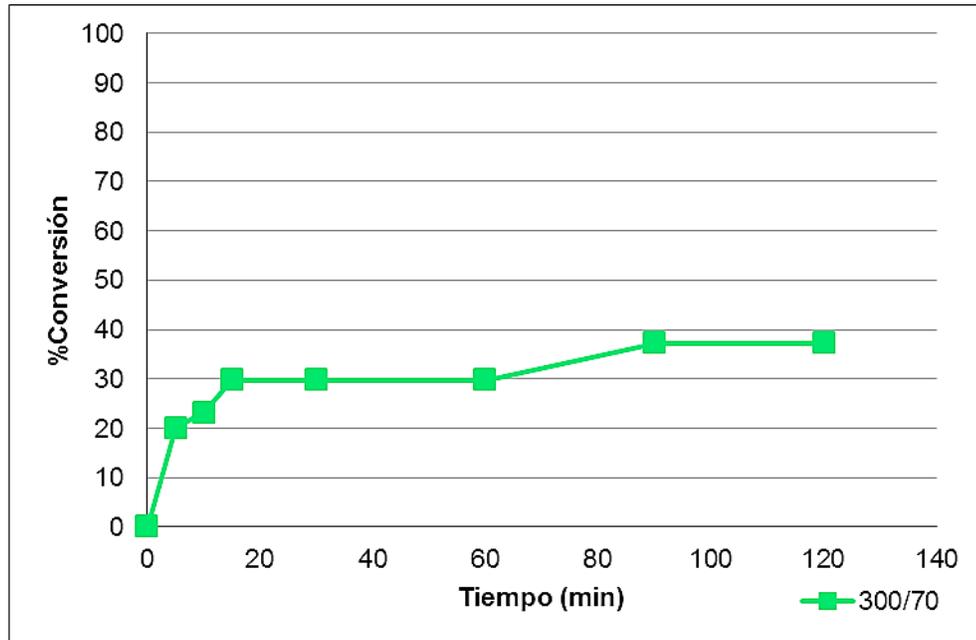


Figura 37. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/70.

Tabla 18. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/100

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	51	0,292	38,913	0,000	0
5	57	0,244	43,997	0,000	0
10	57	0,244	43,997	0,000	0
15	54	0,268	41,526	2,472	6
30	54	0,268	41,526	0,000	6
60	46	0,337	34,196	7,330	23
90	46	0,337	34,196	0,000	23
120	53	0,276	40,671	0,000	23

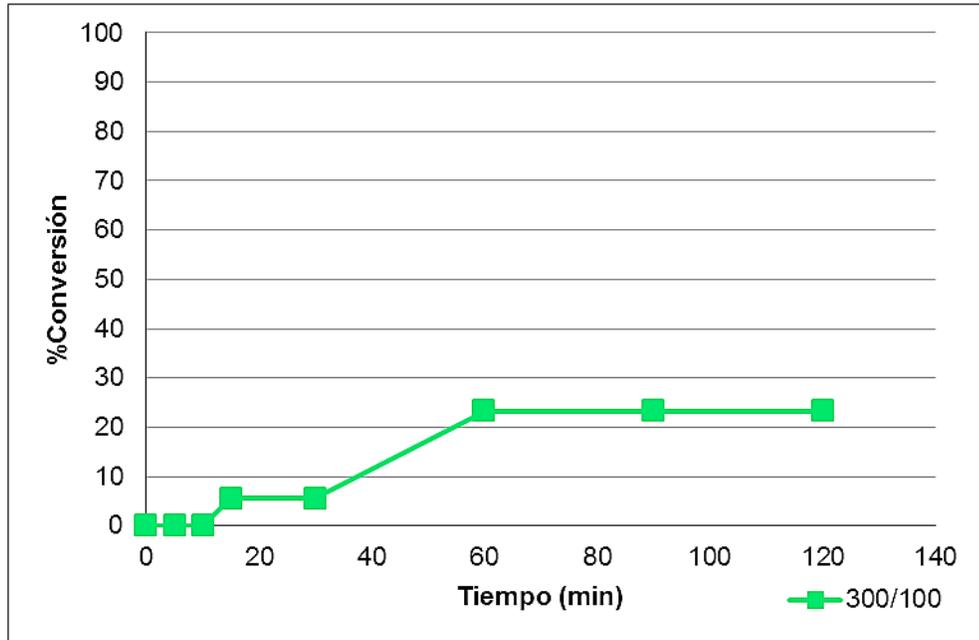


Figura 38. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 300/100.

Tabla 19. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/50

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	40	0,398	27,806	0,000	0
5	40	0,398	27,806	0,000	0
10	40	0,398	27,806	0,000	0
15	40	0,398	27,806	0,000	0
30	46	0,337	34,196	0,000	0
90	43	0,367	31,112	3,083	9
120	43	0,367	31,112	0,000	9

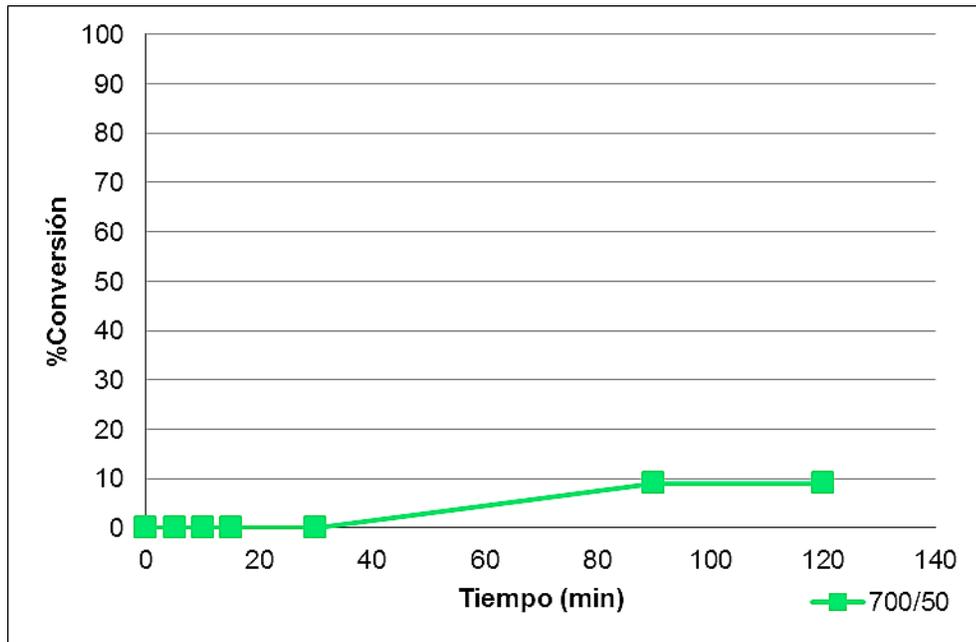


Figura 39. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/50.

Tabla 20. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	48	0,319	36,141	0,000	0
5	49	0,310	37,084	0,000	0
10	50	0,301	38,007	0,000	0
15	47	0,328	35,179	2,829	7
30	58	0,237	44,792	0,000	7
90	53	0,276	40,671	4,121	17
120	53	0,276	40,671	0,000	17

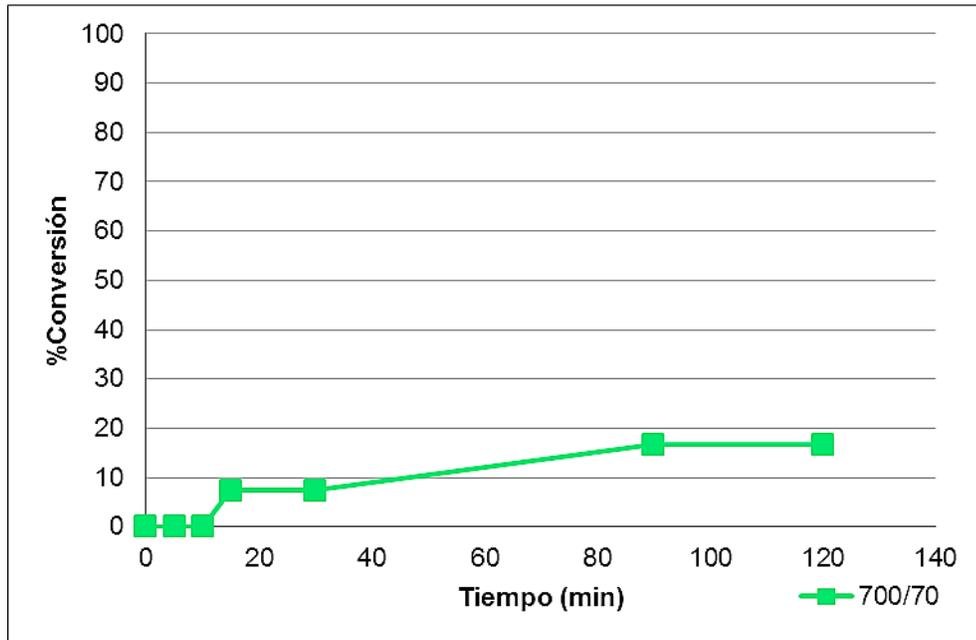


Figura 40. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/70.

Tabla 21. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/100

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	44	0,357	32,163	0,000	0
5	42	0,377	30,037	2,127	7
10	41	0,387	28,935	1,102	10
15	41	0,387	28,935	0,000	10
30	41	0,387	28,935	0,000	10
60	43	0,367	31,112	0,000	10
120	44	0,357	32,163	0,000	10

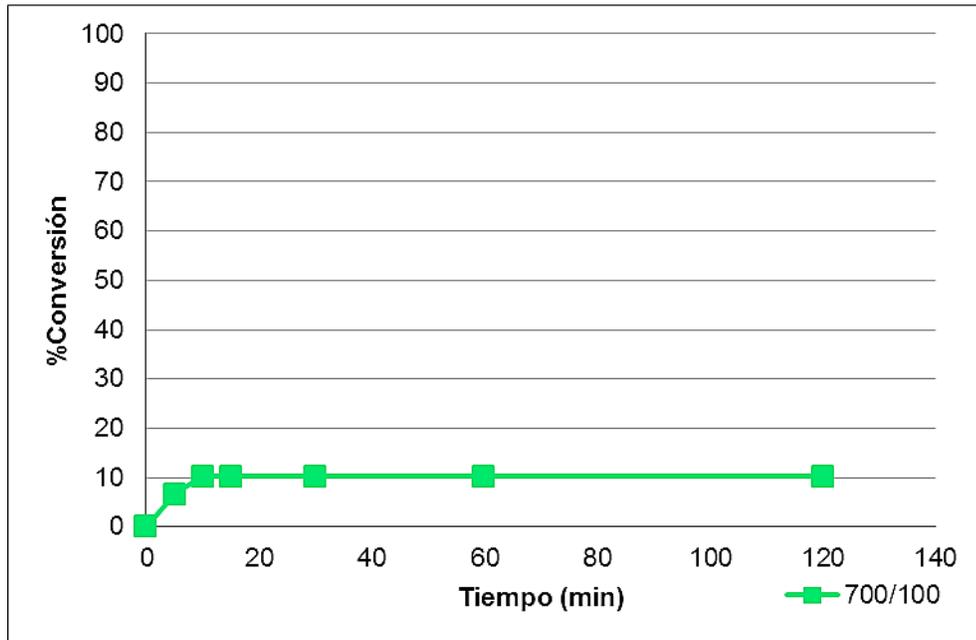


Figura 41. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 700/100.

Tabla 22. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/50

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	41	0,387	28,935	0,000	0
5	40	0,398	27,806	1,129	4
10	42	0,377	30,037	0,000	4
15	40	0,398	27,806	2,230	11
30	39	0,409	26,649	1,157	15
60	45	0,347	33,191	0,000	15
90	49	0,310	37,084	0,000	15
120	46	0,337	34,196	2,888	23

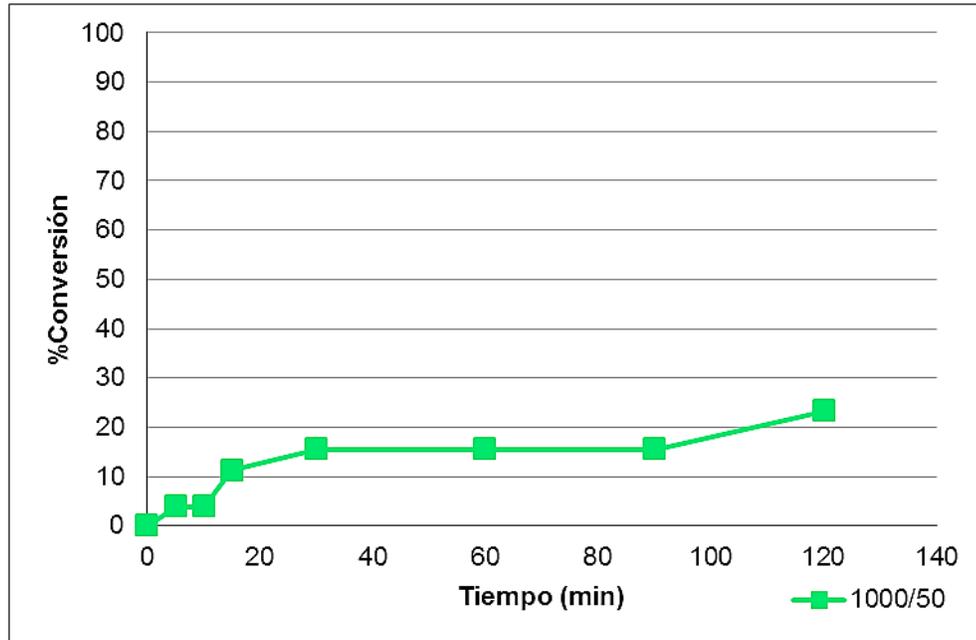


Figura 42. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/50.

Tabla 23. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	40	0,398	27,806	0,000	0
5	37	0,432	24,242	3,564	13
10	41	0,387	28,935	0,000	13
15	45	0,347	33,191	0,000	13
30	39	0,409	26,649	6,542	33
90	40	0,398	27,806	0,000	33
120	48	0,319	36,141	0,000	33

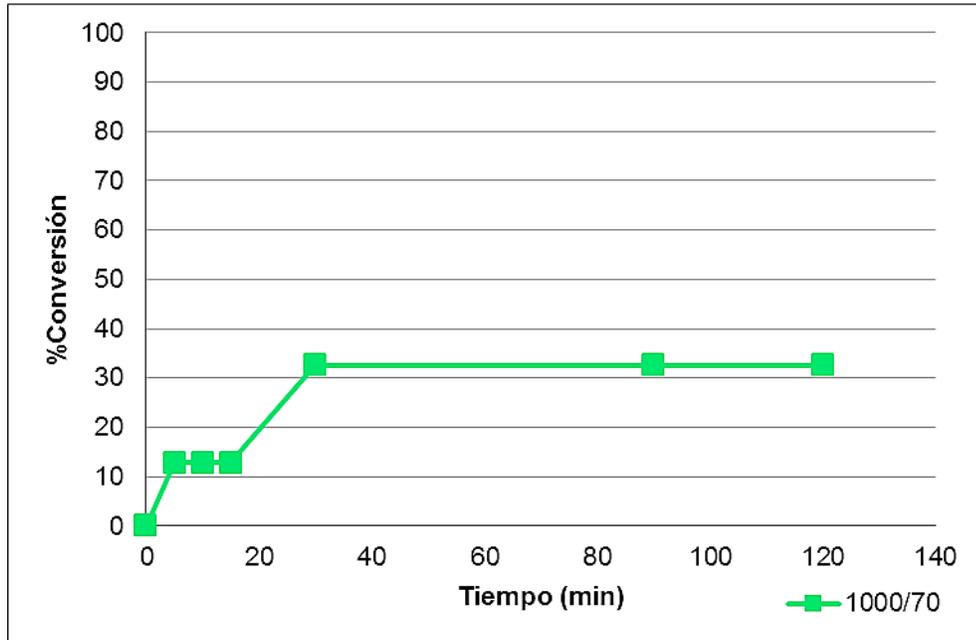


Figura 43. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/70.

Tabla 24. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/100

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	39	0,409	26,649	0,000	0
5	39	0,409	26,649	0,000	0
10	35	0,456	21,702	4,947	19
15	39	0,409	26,649	0,000	19
30	38	0,420	25,461	1,187	23
60	39	0,409	26,649	0,000	23
90	44	0,357	32,163	0,000	23
120	43	0,367	31,112	1,051	26

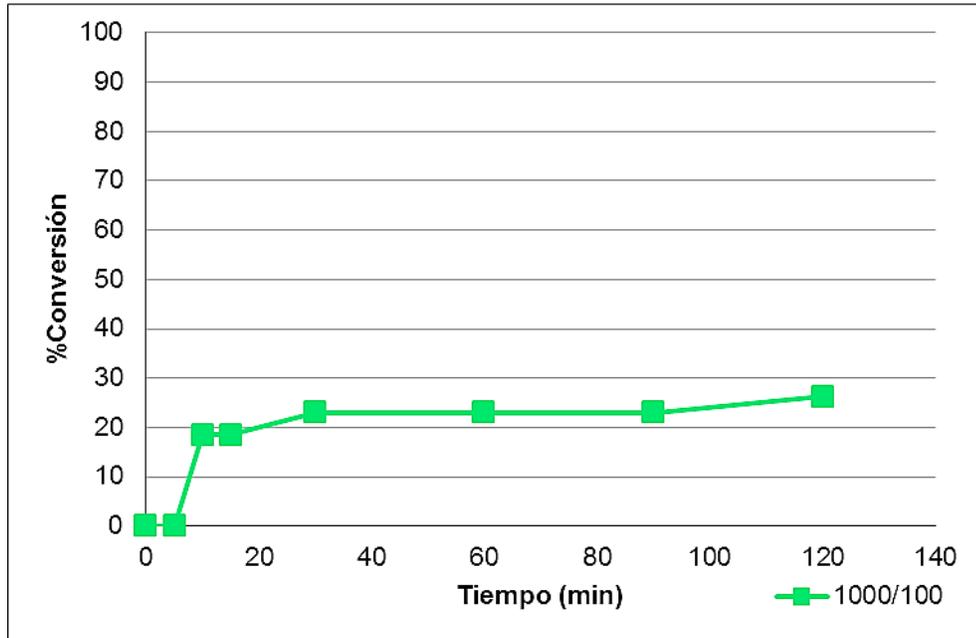


Figura 44. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1000/100.

Tabla 25. %Conversión obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1%Fe300/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversión
0	35	0,456	29,806	0,000	0
5	37	0,432	31,904	0,000	0
10	37	0,432	31,904	0,000	0
15	36	0,444	30,870	1,035	3
30	38	0,420	32,912	0,000	3
60	34	0,469	28,711	4,200	16
120	41	0,387	35,781	0,000	16

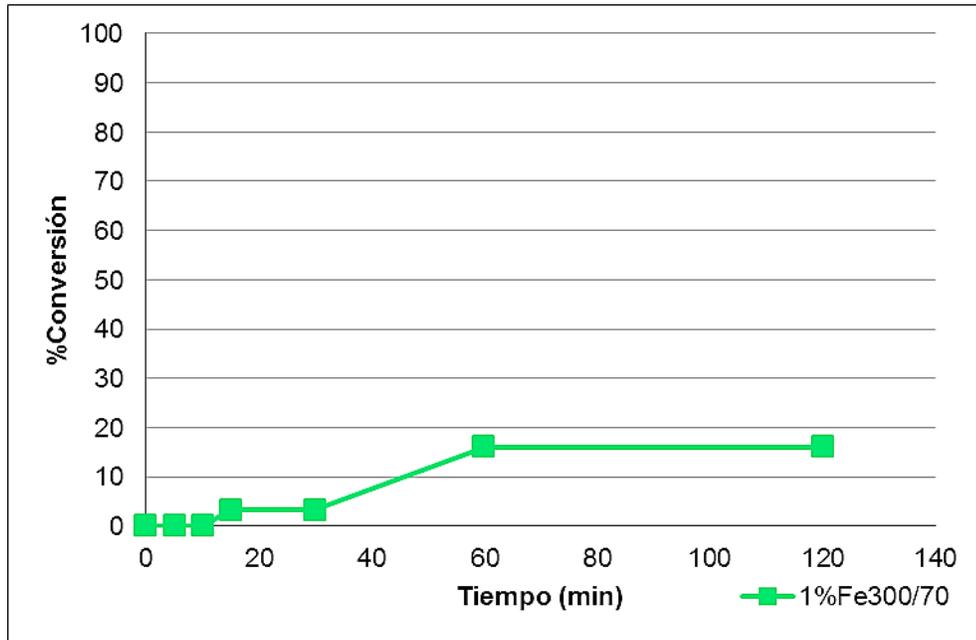


Figura 45. %Conversion del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 1%Fe300/70.

Tabla 26. %Conversion obtenidos para la reacción llevada a cabo con el catalizador 5%Fe300/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversion
0	47	0,328	40,939	0,000	0
5	38	0,420	32,912	8,027	20
10	36	0,444	30,870	2,042	26
15	36	0,444	30,870	0,000	26
30	35	0,456	29,806	1,064	29
60	44	0,357	38,448	0,000	29
90	44	0,357	38,448	0,000	29
120	44	0,357	38,448	0,000	29

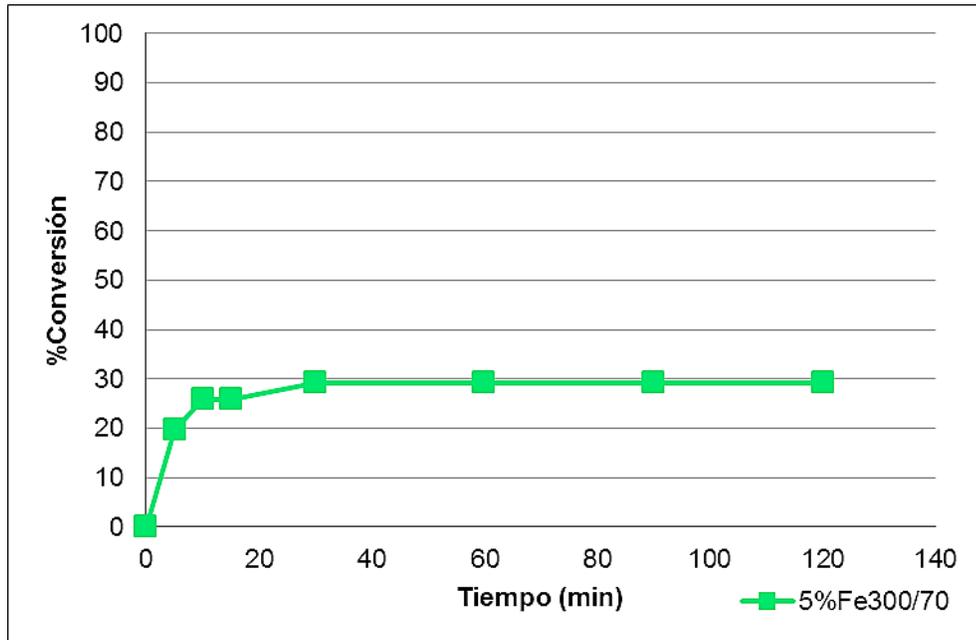


Figura 46. %Conversion del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 5%Fe300/70.

Tabla 27. %Conversion obtenidos para la reacción con el catalizador 10%Fe300/70

Tiempo	%T	A	DQO	DQO Final	%Conversion
0	36	0,444	30,870	0,000	0
5	37	0,432	31,904	0,000	0
10	42	0,377	36,691	0,000	0
15	47	0,328	40,939	0,000	0
30	35	0,456	29,806	11,133	27
90	46	0,337	40,127	0,000	27
120	46	0,337	40,127	0,000	27

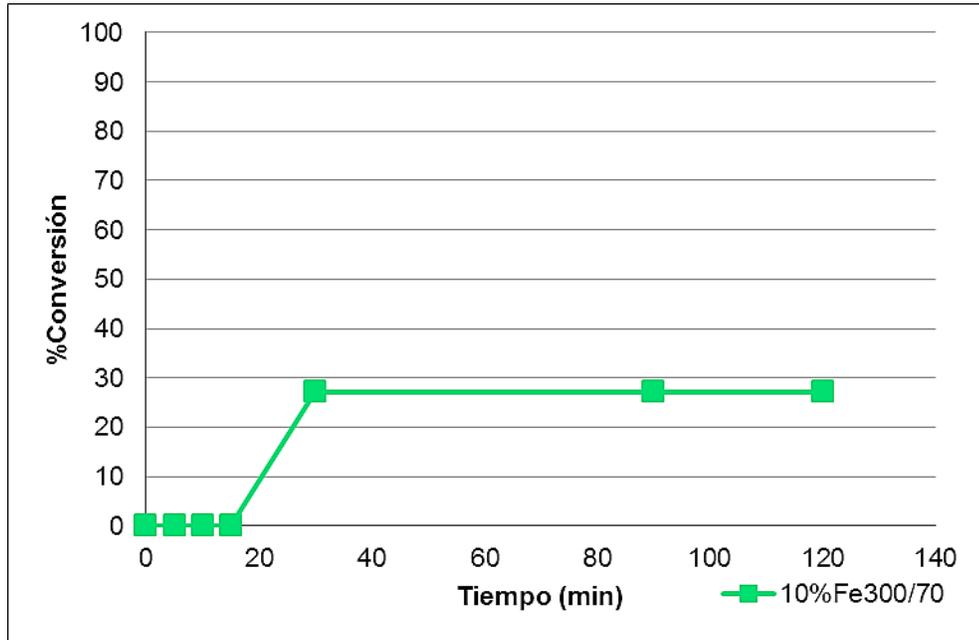


Figura 47. %Conversión del fenol en función del tiempo para la reacción llevada a cabo con el catalizador 10%Fe300/70.