

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



**PREPARACIÓN DE PSEUDO-BROOKITA POR VÍA SOL-GEL PARA LA  
DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO:**

*Efecto de la relación Fe:Ti, pH del medio y Temperatura de Calcinación.*

Trabajo Especial de Grado presentado ante  
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,  
por el Br. Blanco Ojeda Abraham Andrés,  
para optar al título de Licenciado en  
Química.

Caracas, Febrero 2016.

Yo Profesor Betancourt Paulino, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Keyla Fuentes, Investigadora del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

**“PREPARACIÓN DE PSEUDO-BROOKITA POR VÍA SOL-GEL PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO: *Efecto de la relación Fe:Ti, pH del medio y Temperatura de Calcinación.*”**

Que presenta el Br. Blanco Abraham, para aspirar al Título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Febrero de 2016

---

Dr. Betancourt Paulino

---

Dra. Keyla Fuentes

*Dedicado con Especial Agradecimiento  
A Dios, Rey y Señor de nuestras vidas.  
A mis padres Agustín y Lisbeht.  
A mi esposa e hija Helen y Valeria.  
A mis hermanos, amigos y familiares.*

## **AGRADECIMIENTOS**

La ciencia no sólo puede oponerse a la fe, sino que la va confirmando. Nunca la verdadera ciencia descubrirá nada que vaya contra la fe, porque ciencia y fe vienen de Dios. Por eso a Dios gracias por hacerme científico con fe.

La ciencia y la fe suelen pensarse contradictorias, pero por fe soy científico, y a Dios le debo esta victoria. Es que solo un milagro divino pudo después de tan fuerte experiencia de vida, darme la oportunidad de alcanzar lo que en ese momento más yo anhelaría. A pesar de haber estado tan cerca de que se viera truncada una mis metas más anheladas, encontré a Dios que es Rey y Señor de nuestras vidas pues en ese momento no quiso dejar incompleta tantas obras emprendidas.

Padres, fueron y son ustedes cimiento y rocas firmes en mi formación humana, inicialmente quiero agradecerles a ambos su amor mutuo, que me permitió crecer en una familia sólida, con ideales claros, con principios de comprensión y respeto, y sobre todo con una confianza inmerecida en mis capacidades. Madre como olvidar tus primeras enseñanzas, tu rigurosidad en mis primeras caligrafías y tu trasnochos para decirme vuélvelo hacer que te puede salir mejor. Fuiste tú ese bastón con quien di mis primeros pasos en mis estudios, quien con gran esmero y dedicación me hizo un hombre íntegro, lleno de valores, sentimientos misericordiosos, y quien me hizo comprender que no son los títulos quienes nos hacen mejores seres humanos sino nuestro comportamiento ante la sociedad. Padre a ti mil gracias por tus correcciones oportunas, por tu acompañamiento a lo largo de toda mi trayectoria, por cumplir con ese rol de Papa que no deforma sino que transforma los corazones de los hijos, por tus explicaciones, y por ser un esquema de superación y lucha diaria, eres pieza fundamental en mis logros, gracias papa tú no tienes idea cuanto agradecimiento hay en mi corazón por tanto aguante, por tu presencia, por tus lecciones y por amarme tanto.

En tiempos de estudios fuiste novia, al culminar esta meta ya eres mi esposa, que bendición poder alzar tantas veces una copa contigo, es que a tu lado han sido tantos triunfos y logros celebrados que agradecerte a ti por este nuevo ciclo cerrado es imprescindible, me has dado tanto apoyo durante estos años, en tiempos difíciles me hiciste fuerte, en tiempos de novios me hiciste esposo, en tiempos de ternura me hiciste papa, y todo este tiempo me has hecho verdaderamente feliz. Gracias hija por llegar a compartir este proyecto junto a mí, te amo mi preciosa, te dedico este logro.

Ángel, Hermano también tú tienes un especial agradecimiento en la finalización de este meta, primero porque siempre fuiste inspiración para mi superación, segundo porque fueron tantas experiencias vividas y compartidas durante este proceso que no puedes excluirte de este logro y finalmente porque al obtener tu título también alentaste mis ganas de continuar y culminar. Gracias por tus consejos, apoyo y motivación cuando pensé que ya no podía más. Yanerlis hermana, gracias también por ser un ejemplo.

A ustedes tutores infinitas gracias, por la oportunidad brindada de culminar esta etapa, por tan atrayente investigación, por sus correcciones y sobre todo por su orientación, sé que este proyecto abre grandes oportunidades para mi desarrollo profesional, demostrado así al ser presentado en las 2das Jornadas Universitarias de PDVSA, lo cual es una experiencia que verdaderamente agradezco a ustedes por darme esa oportunidad y por tener la confianza. Dios los bendiga y los guarde en su amor.

Este es el momento donde quiero comenzar a escribir, para nombrar a mis segundas madres, grandes y viejos amigos, compañeros y familiares que saben que aportaron inmensamente en este logro, pero tú que lees esto sabes que formaste parte fundamental en mi vida y que el cariño que te tengo es especial. Gracias porque amigo es aquel que aunque no sea nombrado sabe que es recordado. GRACIAS A TI.

A ustedes de manera muy especial segundas madres: Cecilia, Neudi, Gladys, Rosa y Yajaira, Gracias por su apoyo, consejos oportunos, correcciones y por su cariño maternal, que siempre es bueno para seguir adelante, han estado ustedes presentes en muchos de mis triunfos quiero compartir este gran logro también con ustedes.

A mis abuelas, por sus consentimientos, por sus dulces, por sus palabras de aliento, por darme padres maravillosos, también ustedes merecen de mi agradecimiento.

Jessica Pérez, gran amiga y doblemente colega, son muchas las cosas que quiero expresar de ti, porque supiste demostrar con tu aguante y paciencia una amistad profunda, como olvidar que siempre que estaba en apuros tú eras el primer contacto en marcar de mi celular. Gracias mami-mami por tu gran apoyo, por tu ternura, por tu amistad.

Jairo Chávez, cuantas experiencias, anécdotas, momentos de preocupación, noches de estudio compartidas. También a ti amigo muchas gracias por formar parte de este éxito.

Jessica Goncalves, contigo me aprendí la tabla periódica, mis inicios de estudios fueron contigo, me brindaste mucha ayuda a lo largo de mi carrera, y eres incondicional para mí, gracias por tolerarme y estar dentro de esas personas que son inolvidables.

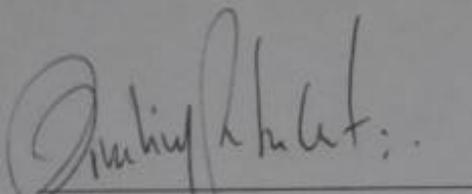
José colmenares, Anthony Guillen, Vanessa Fernandes, Ely Charris, Jennifer Rosales y Yashira Torrealba. En la vida uno tiene grandes amigos, con unos compartes, con otros estudias, con otros te diviertes, con otros lloras, en otros confías, y en algunos encuentras apoyo cuando menos te lo esperas, y otros que te acompañaron muy poco pero deseas haberlos conocido antes. Ustedes reúnen todas estas características por eso gracias por ser amigos geniales dentro de esta etapa de estudio. Espero que sigamos siendo amigos con el pasar de los años. Dios los bendiga.

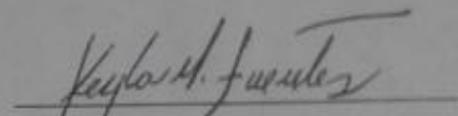
## RESUMEN

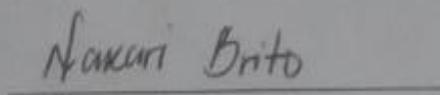
En el presente trabajo se realizó el estudio de los efectos de la relación molar Fe/Ti, pH y Temperatura de calcinación en la obtención de pseudobrookita por la vía sol-gel. El análisis de sus propiedades cristalinas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) y la naturaleza de las especies de hierro presente fue determinada por espectroscopía Mössbauer. Además, se evaluó la efectividad en la degradación de fenol empleando Foto-Fenton heterogéneo bajo radiación UV.

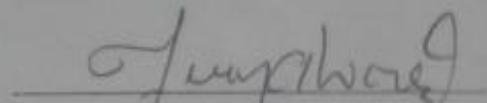
Los difractogramas de rayos X confirmaron la presencia de la fase pseudobrookita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) junto a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ . La conversión final de fenol permanece inalterada con el contenido de hierro, mientras que la velocidad de reacción se incrementa con el aumento en hierro. La ventaja de emplear la pseudobrookitas radica en la posibilidad de llevar a cabo la reacción de oxidación sin ajuste de pH, así como la fácil recuperación del mismo al término de la reacción.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "PREPARACIÓN DE PSEUDO-BROOKITA POR VÍA SOL-GEL PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL EMPLEANDO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO: Efecto de la relación Fe:Ti, pH del medio y Temperatura de Calcinación", presentado por el Br. Abraham Andres Blanco Ojeda, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

  
Dr. Betancourt Paulino  
(Tutor)

  
Dra. Keyla Fuentes  
(Tutora)

  
Profa. Brito Nakari  
(Jurado)

  
Prof. Álvarez Juan  
(Jurado)

## ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1	Aguas residuales.....	4
2.1.1	Sustancias a remover de las aguas residuales.....	6
2.1.2	Contaminantes orgánicos más comunes en las industrias.....	6
2.2	Métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales .....	10
2.3	Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) .....	12
2.3.1	Procesos de oxidación no Fotoquímicos.....	13
2.3.2	Procesos de oxidación Fotoquímicos.....	13
2.3.3	Ventajas del Fenton Homogéneo.....	15
2.3.4	Desventajas del Fenton Homogéneo.....	16
2.3.5	Sistema Fenton Heterogéneo.....	16
2.4	Principales características de la pseudo-brookita. $[(Fe^{+3})_2TiO_5]$ .....	18
2.4.1	Propiedades catalíticas de la pseudobrookita.....	18
2.4.2	Métodos de síntesis de los dióxidos de titanio .....	20
3	ANTECEDENTES.....	23
4	JUSTIFICACIÓN.....	26
5	OBJETIVOS.....	27
5.1	Objetivo General: .....	27
5.2	Objetivos Específicos:.....	27
6	PARTE EXPERIMENTAL .....	28
6.1	Instrumentos.....	28

6.2	Materiales.....	28
6.3	Reactivos.....	29
6.3.1	Técnicas de Caracterización del sólido.....	29
6.4	Metodología experimental.....	30
6.4.1	Síntesis de los sólidos empleando el método sol-gel.....	30
6.4.2	Caracterización de los sólidos.....	31
6.4.3	Degradación de fenol por foto-Fenton heterogéneo.....	32
6.4.4	Análisis de fenol por el método de la 4-aminoantipirina. <sup>[29]</sup> .....	34
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
7.1	Síntesis.....	36
7.2	Caracterización.....	43
7.2.1	Difracción de rayos X (DRX).....	43
7.2.2	Espectroscopia Mössbauer.....	49
7.3	Reacciones fotocatalíticas.....	53
8	CONCLUSIONES.....	64
9	RECOMENDACIONES.....	65
10	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
11	APÉNDICE.....	73
11.1	Etiquetado de los sólidos.....	73
11.2	Cálculos iniciales para la síntesis de catalizadores.....	75
11.3	Preparación, filtrado y calcinado de los catalizadores.....	77
11.4	Curva de calibración de fenol.....	82
11.5	Difractogramas de Rayos X de los sólidos.....	83
11.6	Fichas de los sólidos sintetizados.....	92
11.7	Cálculo de las constantes cinéticas de pseudo primer orden.....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura cristalina de la pseudobrookita.....	19
Figura 2: Soluciones al iniciar la síntesis.....	37
Figura 3: Sólidos de menor y mayor relación molar Fe/Ti. ....	37
Figura 4: Sólidos sintetizados a distintas condiciones.....	38
Figura 5: Diagrama ternario $TiO_2$ -FeO- $Fe_2O_3$ .....	39
Figura 6: Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua. ....	40
Figura 7: Desdoblamiento de los orbitales de Fe (II) e Fe (III). ....	41
Figura 8: DRX Sólidos Fe/Ti = 0,5 y pH = 7 variando la temperatura.....	43
Figura 9: DRX Sólidos Fe/Ti = 0,5 y T = 800°C variando el pH.....	45
Figura 10: DRX de sólidos sintetizados a distintas relaciones molares T=800°C; pH=7. .....	47
Figura 11: Espectros Mössbauer de los catalizadores escogidos. T=800°C y pH=7. ....	49
Figura 12: Catalizadores escogidos para las reacciones. ....	52
Figura 13: Gráfica de la conversión de fenol con el blanco ( $H_2O_2$ , UV).....	54
Figura 14: Mecanismo de oxidación fotocatalítica del fenol. ....	56
Figura 15: Gráfica de la degradación de fenol en con el catalizador sin luz y con luz....	57
Figura 16: Ilustración que muestra la formación del par electrón-hueco. ....	58
Figura 17: Pasos propuestos que ocurren en la superficie del catalizador durante un proceso fotocatalítico. ....	59
Figura 18: Gráfica de la degradación de fenol en la reacción foto-Fenton heterogénea. .....	60
Figura 19: Gráfica de la degradación de fenol con catalizadores de Fe/Ti distintas.....	61
Figura 20: Gráfica de la constante cinética de pseudo-primer orden en función de la relación Fe/Ti de los sólido seleccionados. ....	62
Figura 21: Curva de calibración de fenol. ....	82
Figura 22: Difractograma del sólido AB2. Fe/Ti=0,5; T=300°C; pH=7. ....	83
Figura 23: Difractograma del sólido AB5. Fe/Ti=0,5; T=500°C; pH=7. ....	84

Figura 24: Difractograma del sólido AB7. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=4. ....	85
Figura 25: Difractograma del sólido AB8. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=7. ....	86
Figura 26: Difractograma del sólido AB9. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=10. ....	87
Figura 27: Difractograma del sólido AB17. Fe/Ti=0,75; T=800°C; pH=7. ....	88
Figura 28: Difractograma del sólido AB26. Fe/Ti=1; T=800°C; pH=7. ....	89
Figura 29: Difractograma del sólido AB35. Fe/Ti=1,5; T=800°C; pH=7. ....	90
Figura 30: Difractograma del sólido AB44. Fe/Ti=2; T=800°C; pH=7. ....	91
Figura 31: Ficha del rutilo (TiO <sub>2</sub> ) 86-0147. ....	92
Figura 32: Ficha de la anatasa (TiO <sub>2</sub> ) 84-1286. ....	93
Figura 33: Ficha de la hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 86-0550. ....	94
Figura 34: Ficha de la pseudobrookita (Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> ) 76-1158. ....	95
Figura 35: Ficha de la ferro-pseudobrookita (FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 73-2672. ....	96
Figura 36: Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 0,5. ....	97
Figura 37: Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 0,75. ....	98
Figura 38: Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 1. ....	98
Figura 39: Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 1,5. ....	99
Figura 40: Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 2. ....	99

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Efluentes fenólicos originados por diversas industrias. ....	9
Tabla 2: Propiedades físicas de la pseudobrookita. ....	18
Tabla 3: Condiciones óptimas para foto-Fenton. ....	32
Tabla 4: Reacciones llevadas a cabo para la degradación de fenol. ....	33
Tabla 5: Tamaños de cristales de rutilo y pseudobrookita. ....	46
Tabla 6: Desplazamiento isomérico (Di) y Desdoblamiento cuadrupolar (QS). ....	50
Tabla 7: Etiquetado de los sólidos. ....	73
Tabla 8: Datos de los reactivos y productos. ....	75
Tabla 9: Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=0,5. ....	77
Tabla 10: Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=0,75. ....	78
Tabla 11: Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=1,00. ....	79
Tabla 12: Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=1,50. ....	80
Tabla 13: Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=2,00. ....	81
Tabla 14: Patrones preparados para la curva de calibración. ....	82

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\Phi$	Rendimiento cuántico.
$\lambda$	Longitud de onda.
$\mu$	Micro.
$^{\circ}\text{C}$	Grado centígrado.
$^{57}\text{Co}$	Isotopo del cobalto.
A	Amper.
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	Fenol.
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico.
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	4-aminoantipirina.
col.	Colaboradores
Di	Desplazamiento Isomérico.
$\text{FeCl}_3$	Cloruro férrico Cloruro de hierro (III).
$\text{FeTiO}_3$	Ilmenita.
$\text{FeTi}_2\text{O}_5$	Ferropseudobrookita.
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	Ulvoespinela.
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$	Pseudobrookita.
g	gramo(s).
h	Hora(s).
HCl	Ácido Clorhídrico.
$\text{H}_2\text{O}$	Agua.
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrógeno.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico.
$\text{HO}^{\bullet}$	Radical hidroxilo u oxhidrilo.
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Ferricianuro de potasio.
L	Litro.
mg	miligramo.

mL	mililitro.
mm	milímetro.
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amonio.
O <sub>3</sub>	Ozono.
PAO	Proceso de Oxidación Avanzada.
ppb	Partes por billón.
ppm	Partes por millón.
QS	Desdoblamiento cuadripolar.
Rh	Rodio.
s	Segundo(s).
TiCl <sub>4</sub>	Cloruro titánico o Cloruro de titanio (IV).
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio.
UV	Ultravioleta.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las poblaciones, ciudades, y de forma especial las zonas industriales son fuente de generación de aguas residuales las cuales arrastran diversa cantidad de remanentes, detritos y sólidos contaminantes. De forma exclusiva las industrias aportan una serie de sustancias tóxicas tanto para el ambiente como para los seres vivos. Muchas de estas no son sencillas de remover del agua ya que se solubilizan por lo que requieren de procesos químicos especiales para su separación.<sup>[1]</sup> Por ejemplo, una gran cantidad de compuestos orgánicos pueden formar puentes de hidrógeno con el agua, en especial los alcoholes, los fenoles (derivados del hidroxibenceno), y los ácidos carboxílicos. A pesar que el fenol muestra poca solubilidad en agua, la presencia de grupos atractores en su estructura aumenta su solubilidad, por lo que se pueden encontrar clorofenoles, nitrofenoles, entre otros derivados de fenoles en aguas residuales.<sup>[2]</sup>

Muchas industrias son responsables de la generación de este tipo de desechos que contienen hidroxibenceno y derivados; en primer lugar se encuentra la industria química que contiene en sus efluentes un alto porcentaje de estos compuestos, esta industria engloban la producción de: perfumes, resinas, polímeros, detergentes y desinfectantes, tintes y pinturas, colorantes, pesticidas, nylon, plastificantes, drogas, aceites usados de motores y restos de disolventes para refinados de aceites. También contribuyen a la producción de aguas contaminadas con derivados fenólicos las industrias farmacéutica, petroquímica, textil, agroalimentaria, forestal, galvánica, siderúrgica y fotográfica. Estos efluentes pueden provenir bien sea por derrames accidentales o por la descarga directa a fuentes receptoras de efluentes tratados inadecuadamente.<sup>[3]</sup>

La depuración de las aguas excedentes de las industrias, se lleva a cabo mediante técnicas bien sean físicas, químicas o biológicas. [4]

En la actualidad se han desarrollado procesos de oxidación más eficientes llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) los cuales son aplicados generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas ( $> 1$  g/L), o muy bajas ( $< 5$  mg/L). Los PAO generalmente pueden usarse solos o combinados entre ellos, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. [5]

Un tipo particular de PAO (Proceso Avanzado de Oxidación) es el proceso Fenton, que se lleva a cabo generalmente con una mezcla de iones metálicos reductores (como el ion ferroso) y peróxido de hidrógeno. Este proceso de oxidación es muy ventajoso debido a que el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) no es tóxico, relativamente económico y de fácil manipulación, además no se forman compuestos clorados intermediarios, como ocurre con otros PAO's. Sin embargo, sus principales desventajas son el estricto control de pH y la difícil separación de las especies metálicas generadas. [6]

Una alternativa para superar ambos inconvenientes deriva del uso de catalizadores heterogéneos, particularmente la combinación de óxidos férricos con óxido de titanio. Estos materiales al excitar estos materiales con luz UV se aumenta la velocidad de

reacción, trabajando a valores de pH cercanos a la neutralidad y siendo de fácil recuperación.<sup>[7]</sup> Ciertos investigadores han reportado que la especie de mayor interés en estos materiales compuestos es la pseudobrookita ( $(\text{Fe}^{3+})_2\text{TiO}_5$ ) debido a que al comparar la actividad de un sólido preparado por sol-gel en una proporción molar Ti:Fe = 1:1, con distintas magnetitas comerciales, la pseudobrookita obtenida presenta la mayor constante cinética de pseudo-primer orden en el grupo estudiado, resultando más activo que las magnetitas comerciales.<sup>[8]</sup>

La pseudobrookita ( $(\text{Fe}^{3+})_2\text{TiO}_5$ ) tradicionalmente, se obtienen por reacción en estado sólido, siendo esta técnica altamente costosa por las elevadas temperaturas empleadas durante el proceso además de generar sólidos con una baja área específica, siendo éste un parámetro de vital importancia en los procesos catalíticos. Para disminuir los costos de síntesis y generar sólidos con mejores propiedades texturales, se ha propuesto la síntesis de este material en vía húmeda, ya sea por reacciones de coprecipitación o por la vía sol-gel. Ambos métodos se basa en la hidrólisis conjunta de los precursores de cada metal involucrado, lo que implica que el ajuste de las relaciones estequiometrias iniciales, el pH, la temperatura, entre otros parámetros afectan las velocidades de las reacciones de hidrólisis, lo que puede provocar un cambio no controlado en el composición del producto <sup>[9]</sup>. Es por esto, que con el presente trabajo se busca establecer las condiciones de síntesis adecuadas para la preparación de pseudobrookita con las características, texturales, cristalinas y ópticas más apropiadas para ser empleada como fotocatalizador en la degradación de fenol usando el proceso de foto-Fenton heterogéneo.

## 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aguas residuales.

En Venezuela la norma que regula el control de la calidad de los cuerpos de agua establece que se considera contaminación de agua “Acción o efecto de introducir elementos, compuestos o forma de energía capaces de modificar las capacidades del cuerpo de agua superficial o subterráneo de manera que se altere su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica para el desarrollo de la vida acuática y ribereña.”<sup>[28]</sup>

Entendemos básicamente por **aguas residuales aquellas que arrastran contaminantes constituidos por excreciones y orina de seres humanos o de animales.** Pero debemos entender que no se somete solamente a estos contaminantes, de la misma forma, contienen otros elementos residuales provenientes del ámbito urbano, agrícola, industrial y hasta de las lluvias.

Las aguas residuales municipales, también llamadas aguas negras, son una mezcla compleja que contiene agua (por lo común más de 99%) mezclada con contaminantes orgánicos e inorgánicos, tanto en suspensión como disueltos. La concentración de estos contaminantes normalmente es muy pequeña, y se expresa en mg/L, esto es, miligramos de contaminante por litro de la mezcla. Ésta es una relación de peso/volumen que se emplea para indicar concentraciones de componentes en agua, aguas residuales, desperdicios industriales y otras soluciones diluidas.<sup>[10]</sup>

Por su parte, las aguas residuales industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas por el cambio de condiciones tales como la toxicidad, olor, color, entre otras. Estas aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo seriamente limitada en los últimos años principalmente por restricciones cada vez más severas. Estas restricciones son debido al mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua fresca, y al aumento de la demanda tanto humana como industrial, lo cual significa mayores caudales de agua residual a tratar. <sup>[5]</sup>

Las escorrentías de usos agrícolas que arrastran fertilizantes (fosfatos) y pesticidas constituyen una de las mayores causas de eutrofización de lagos. Las aguas pluviales en zonas urbanizadas también pueden tener unos efectos contaminantes significativos, como consecuencia de la actividad urbanizadora, los cauces naturales que conformaban la red hidrográfica original suelen ser profundamente alterados, lo que afecta de forma directa a su capacidad de desagüe y por tanto se propicia la existencia de inundaciones y esto a su vez trae como consecuencia el arrastre de basura, químicos, suciedad y otros contaminantes y fluir a un sistema de alcantarillado pluvial o directamente a lagos, arroyos, ríos, humedales o aguas costeras. Normalmente las aguas residuales, tratadas o no, se descargan finalmente a un receptor de aguas superficiales (mar, río, lago, etc.), que se considera medio receptor. <sup>[11][12]</sup>

### **2.1.1 Sustancias a remover de las aguas residuales.**

En términos generales, las características físico-químicas de los constituyentes que es necesario remover o evitar descargar al medio pueden resumirse en <sup>[10]</sup>:

- Materia orgánica soluble.
- Sólidos suspendidos.
- Compuestos tóxicos orgánicos.
- Metales pesados, cianuros y otros elementos inorgánicos tóxicos.
- Color y turbiedad
- Nutrientes
- Aceites e hidrocarburos derivados del petróleo y materiales flotantes.
- Sustancias radioactivas.
- Organismos patógenos. <sup>[13]</sup>

### **2.1.2 Contaminantes orgánicos más comunes en las industrias.**

La mayoría de compuestos que contienen carbono son descritos como orgánicos con algunas excepciones como el CO<sub>2</sub> y CO. El carbono tiene la habilidad de formar una gran diversidad de compuestos orgánicos, muchos de los cuales son la base para los organismos vivos. El comportamiento de los compuestos orgánicos depende de su estructura, tamaño, forma molecular y presencia de grupos funcionales que determinan su metabolismo y toxicidad. Por esto es importante conocer la estructura de los contaminantes para predecir su comportamiento en el medio ambiente. Los contaminantes que a continuación se describen son en su mayoría compuestos sintetizados por el hombre (antropogénicos), por lo cual han aparecido en el ambiente únicamente en los dos últimos siglos.

*Bifenilos policlorados (PCB):* Compuestos orgánicos, utilizado por sus propiedades físicas. Son muy estables, generalmente líquidos viscosos no reactivos, de baja volatilidad, empleados como fluidos hidráulicos, aislantes enfriadores en transformadores plastificantes y fabricación de papel copia sin carbón.

*Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP):* Compuestos formados como sub producto de la pirolisis en el proceso de combustión de derivados del petróleo. Siendo el Benzo(a) pireno, uno de los HAP más importantes, es un cancerígeno que es bioactivo en el hígado.

*Pesticidas organoclorados:* Grupo relativamente grande de insecticidas, representados por tres grupos principales, DDT, Ciclodienos y hexacloroxanos, siendo estos moderadamente tóxicos. <sup>[14]</sup>

La presencia en el medio ambiente de compuestos fenólicos es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico. Son un centro de atención permanente de distintas ramas de la ciencia debido a su persistencia, toxicidad y capacidad de bioconcentración en las aguas, el suelo, los alimentos, los animales (terrestres y marinos) y el hombre.

Estudios efectuados en la década de los 80 permitieron corroborar la presencia de compuestos fenólicos en diferentes tipos de aguas: subterráneas, de río, de mar, potable de manantial.

Entre los aportes naturales están los polifenoles; p-hidroxifenoles y los dibromofenoles localizados en las rodófitas marinas, productos de la descomposición de algas y macrofitas acuáticas, los fenoles totales derivados de la materia orgánica de origen terrestre disueltas y los ácidos fenólicos resultantes del rompimiento de los ácidos húmicos.

La contaminación del medio marino por fenoles es causada principalmente por la descarga de aguas residuales más que por la degradación natural de la materia orgánica, destacando las aguas industriales procedentes del procesamiento del carbón, refinerías, producción de celulosa y madereras, tintorerías y la manufactura de plaguicidas, plásticos y resinas. <sup>[15]</sup>

De acuerdo al uso y la aplicabilidad de los compuestos fenólicos se obtienen distintos efluentes residuales al medio ambiente, dentro de los cuales podemos enumerar según la industria que los produce en la tabla 2.1.

**Tabla 1:** Efluentes fenólicos originados por diversas industrias. <sup>[3]</sup>

Industria	Derivado fenólico	utilidad
<i>Forestal</i>	Pentaclorofenol	Acción fungicida
	4 cloro- 3- metilfenol.	Conservante de madera
<i>Fabricación de Papel</i>	Pentaclorofenol	procesos de blanqueado
<i>Fabricación de Resinas, Plásticos y Plastificantes</i>	Metilfenoles	Fabricación de fosfato trigrisílico (plastificantes)
	Fenol	fabricación de resinas de fenol-formaldehido para revestimientos
<i>Detergentes</i>	Fenol	actividad superficial y tensoactiva
<i>Desinfectantes</i>	2 clorofenol	evitar el crecimiento de los hongos
<i>Fotográfica</i>	Aminofenoles	son reveladores fotográficos
<i>Medicamentos</i>	El ácido acetilsalicílico deriva del fenol por la síntesis de Kolbe para la:	Fabricación de la aspirina.
<i>Perfumes y Saborizantes</i>	El salicilato de metilo y otros esteres del ácido salicílico que se obtienen a partir del fenol.	Saborizantes y perfumes. La vainillina y el anetol, que son de origen natural se emplean como saborizantes, o los esteres alifáticos del 2-amino- 4-nitrofenol, por su gran poder edulcorante.
<i>Explosivos</i>	2,4,6 trinitrofenol, diazonitrofenol	Propiedades detonantes
<i>Tratamiento del caucho</i>	los metilfenoles butilados	Son estabilizadores y antioxidantes útiles del caucho.

## 2.2 Métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales industriales presentan una gran cantidad de contaminantes que tienen una acción muy compleja sobre el medio ambiente, afectando el desarrollo natural de los ecosistemas por el cambio de condiciones tales como la toxicidad, olor, color, entre otras. Estas aguas han sido tradicionalmente tratadas por métodos convencionales. Sin embargo, la efectividad de estos procesos se está viendo seriamente limitada en los últimos años principalmente por restricciones cada vez más severas. Estas restricciones son debido al mayor conocimiento del impacto de los contaminantes en el ambiente, la disminución de la disponibilidad de agua fresca, y al aumento de la demanda tanto humana como industrial, lo cual significa mayores caudales de agua residual a tratar. [5]

Para la purificación y mejora del agua en el consumo humano e industrial se utilizan diversos tipos de tratamientos, los cuales se clasifican en:

- Tratamiento Primario: Consiste en la separación de contaminantes por vías mecánicas y de aprovechamiento de diferencias en la densidad de las partículas. Se destacan en éste tipo de tratamiento: la filtración, sedimentación, la flotación, la separación de aceites y la neutralización.
  
- Tratamiento secundario: Utiliza bacterias aerobias como un primer paso para remover hasta cerca del 90 % de los desechos biodegradables que requieren oxígeno.
  
- Tratamiento Terciario: Incluye procesos de desalinización, extracción por solventes, intercambio de iones, etc. Dentro de las operaciones que se utilizan en el tratamiento

terciario de aguas contaminadas están: la micro filtración, la coagulación y precipitación, la adsorción por carbón activado, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la remoción de nutrientes, la cloración y la ozonización.

Finalmente existen distintas tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicas en agua, considerando aquellos que aparecen normalmente disueltos en agua y las industrias que típicamente los producen. La lista incluye, entre otros, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica. <sup>[16]</sup>

Se debe tener en cuenta que para que haya una eficiente remoción de los compuestos orgánicos se requiere de una combinación de tratamientos básicos tales como la oxidación química, despojo por aire, extracción líquido-líquido, absorción, ósmosis inversa, ultra filtración, o tratamiento biológico. Estos son clasificados como destructivos y no destructivos y son usados según el elemento contaminante, la concentración y el caudal de la corriente a tratar.

Sin embargo, estos procesos no son la solución total. Por esta razón se han desarrollado procesos de oxidación más eficientes llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) los cuales presentan las siguientes ventajas sobre los métodos convencionales:

- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre con el arrastre con el aire o en el tratamiento de carbón activado), sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la generalización completa (transformación) del contaminante. En cambio las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos o barros, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamientos, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).<sup>[17]</sup>

### **2.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's)**

Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. Algunos PAO's recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Actualmente los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso de oxidación: pH, temperatura, diseño del

reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción. Además, se estudia con detalle la cinética de reacción, que generalmente es de primer orden con respecto a la concentración de radicales hidroxilo y a la concentración de las especies a ser oxidadas. Las velocidades de reacción generalmente están en el rango de  $10^8$ - $10^{11}$  L/mol.s, y la concentración de radical hidroxilo están entre  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  mg/L variable que juega una papel muy importante en la real aplicación del proceso. <sup>[5]</sup>

### 2.3.1 Procesos de oxidación no Fotoquímicos

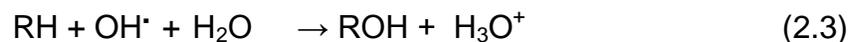
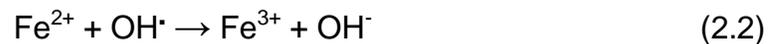
- Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ ).
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ ).
- Peróxido de hidrógeno y catalizador ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ).
- Procesos Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ).

### 2.3.2 Procesos de oxidación Fotoquímicos

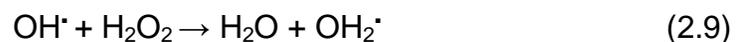
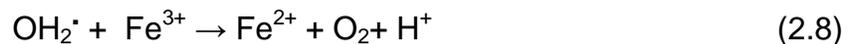
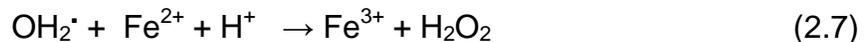
- Fotólisis directa.
- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV).
- UV/peróxido de hidrógeno.
- UV/ $O_3$ .
- Foto-Fenton.
- Fotocatálisis Heterogénea.

### 2.3.2.1 Foto-Fenton

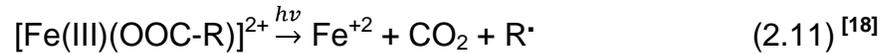
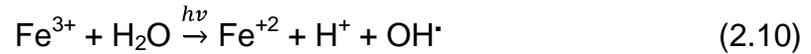
A finales del siglo XIX diferentes ensayos de Fenton demostraron que eran capaces de oxidar ciertos compuestos orgánicos mediante soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas. El mecanismo de reacción propuesto se basa en la generación del radical hidroxilo gracias a la reacción entre el ión  $\text{Fe}^{2+}$  y el peróxido de hidrógeno (Ecuación 2.1), luego los radicales formados reaccionan mediante la oxidación del Fe (II) (Ecuación 2.2), y también mediante la oxidación de la materia orgánica. (Ecuación 2.3).



En condiciones ácidas ( $\text{pH} < 3$ ) la reacción es autocatalítica y sigue el siguiente esquema de reacción: (Ecuaciones 2.4 – 9).



El proceso Fenton no conduce a la mineralización y por eso se emplea el uso de luz UV para mejorar la degradación de los sustratos orgánicos. (Ecuaciones 2.10 y 2.11):



### 2.3.3 Ventajas del Fenton Homogéneo.

- El  $\text{Fe}^{+2}$  es abundante y no tóxico.
- El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es fácil de manejar y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes.
- No existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.
- El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. <sup>[19]</sup>

### 2.3.4 Desventajas del Fenton Homogéneo.

- Requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es decir, requiere una alta concentración de hierro.
- Debe tenerse en cuenta que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para que disminuya la cantidad de radical OH•.
- A pH mayor a 5 se genera Fe (III), generándose barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso, con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente. [19]

### 2.3.5 Sistema Fenton Heterogéneo.

El reactivo Fenton, una mezcla de Fe<sup>+2</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es uno de los sistemas más activos para la oxidación de compuestos orgánicos en agua, debido a las desventajas presentadas en la reacción Fenton Homogéneo, neutralización y las significantes cantidades de lodos formados. Hacen del sistema Fenton Homogéneo, una técnica limitada.

El desarrollo del sistema Fenton Heterogéneo, promueve la química del sistema Fenton, ya que se puede operar cerca del pH neutro, disminuyendo así la cantidad de ácido o base necesaria para neutralizar el efluente, no se generan lodos e incrementa la posibilidad de promover el reciclaje.

Diferentes estudios han encontrado sólidos que contienen hierro para llevar a cabo la reacción Fenton heterogéneo, en los cuales se observó que dependiendo de las condiciones empleadas, en presencia de  $H_2O_2$ , estos materiales pueden promover la oxidación de diferentes compuestos orgánicos como: aromáticos, ácidos alifáticos, fenoles, cloro-compuestos, y colorantes textiles con  $H_2O_2$ . Sin embargo, muchos de estos sistemas mostraron baja actividad u operaron a bajo pH, resultando esto propio del mecanismo clásico de Fenton Homogéneo. [20-21]

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los semiconductores que más se emplea como fotocatalizador. Esto es debido a que el dióxido de titanio presenta unas excelentes propiedades ópticas y electrónicas, así como una elevada actividad fotocatalítica, una buena estabilidad química, no toxicidad y un bajo coste. [22]

Dentro de los sólidos empleados como catalizadores en el sistema Fenton heterogéneo que contienen hierro y titanio, se encuentra la pseudobrookita que es un mineral proveniente de la combinación de óxido de hierro y titanio, trabajos recientes demuestran que la introducción de titanio (Ti) en la estructura de la magnetita para formar  $Fe_{3-x}Ti_xO_{4+x}$  también puede promover la decoloración del azul de metileno. Posteriormente se planteó estudiar la factibilidad de degradación de compuestos orgánicos disueltos (fenoles) en agua empleando el sistema Foto-Fenton catalítico heterogéneo. [8]

## 2.4 Principales características de la pseudo-brookita. $[(Fe^{+3})_2TiO_5]$

**Etimología:** Del griego *Pseudo*, engaño, mentira, y *brookita* como se creyó durante algún tiempo que este mineral correspondía al dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) denominado brookita. <sup>[23]</sup>

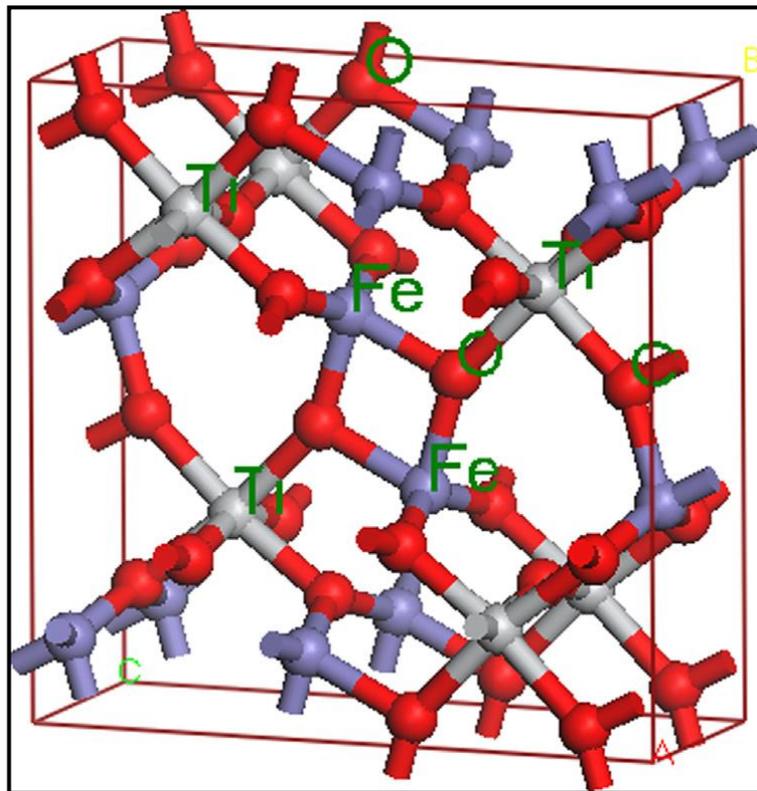
**Tabla 2:** Propiedades físicas de la pseudobrookita. <sup>[24]</sup>

<b>Composición:</b> $FeO_3$ : 66,5%; $TiO_2$ : 33,35%	<b>Color:</b> Negro de hierro o pardo oscuro.
<b>Raya:</b> Pardo rojiza u ocre amarillenta.	<b>Brillo:</b> Semimetálico o adamantino
<b>Transparencia:</b> Traslucida a opaca.	<b>Fractura:</b> Desigual a concoidea.
<b>Exfoliación:</b> Imperfecta.	<b>Tenacidad:</b> Frágil

### 2.4.1 Propiedades catalíticas de la pseudobrookita.

El  $TiO_2$  es un fotocatalizador comúnmente utilizado para controlar las reacciones donde el agua está contaminada por compuestos orgánicos o por el aire. Para mejorar aún más el rendimiento fotocatalítico, la concentración adecuada del ion  $Fe^{3+}$  para Fe dopado con  $TiO_2$  mostró una mejora en la actividad fotocatalítica de  $TiO_2$  solo, porque con el  $Fe^{3+}$  se pueden formar bandas localizadas cerca de la parte inferior de la banda de conducción y disminuyendo de ese modo el espacio de banda. Sin embargo, cuando la concentración de  $Fe^{3+}$  dopante es mayor que el valor óptimo,  $Fe^{3+}$  entra sustitutivamente en la red cristalina del  $TiO_2$ , formando la fase mixta de  $Fe_2TiO_5$ . La eficiencia de fotocatalisis del  $TiO_2$  se puede mejorar mediante la reducción efectiva de

la recombinación electrón-hueco si se forma  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenita). Sin embargo, el trabajo mostró que el  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  inactivo reduce la actividad fotocatalítica en gran medida. Así el  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  juega un papel muy importante en la actividad fotocatalítica de Fe dopado con  $\text{TiO}_2$ . Se piensa que las razones de la actividad fotocatalítica reducida son la de mayor lugar de captura de carga y los portadores de carga recombinados mediante túnel cuántico de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Algunos científicos han investigado sistemáticamente la estructura cristalina por medio de difracción de rayos X, espectroscopia de Mössbauer y difracción de neutrones. Los resultados confirman que la pseudobrookita  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  tiene una estructura ortorrómbica como se muestra en la figura 1. [25]



**Figura 1:** Estructura cristalina de la pseudobrookita. [25]

### 2.4.2 Métodos de síntesis de los dióxidos de titanio

El titanio se encuentra muy diseminado en la Tierra en forma de dióxido de titanio y diversas clases de titanatos en minerales como la ilmenita, la anosovita, el rutilo y la Pseudobrookita. El rutilo es el más abundante de todos y aparece generalmente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, acompañado por otros minerales como la anatasa o la brookita.

Hay dos métodos principales para la obtención de tetracloruro de titanio (compuesto a partir del cual se obtendrá el  $\text{TiO}_2$ ) a partir de las materias primas, el proceso sulfato y el proceso cloro. El último proceso es el más habitual. Se basa en el tratamiento de rutilo con cloro para formar tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) gaseoso. Este compuesto es relativamente fácil de purificar y utilizar para producir dióxido de titanio. Existen diferentes métodos para la preparación de dióxido de titanio. Estos se pueden agrupar en dos grandes grupos: los métodos en fase vapor y los métodos en solución.

➤ Métodos en fase vapor:

- Oxidación en llama: dentro de los métodos en fase vapor es el más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de dióxido de titanio. Este proceso se basa en la combustión con oxígeno, en una llama, de una mezcla de hidrógeno y  $\text{TiCl}_4$ , según se muestra en la ecuación 2.12:



El tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  resultante oscila entre los 10 y los 100 nm y depende del tiempo de residencia en la llama (tiempos más largos conducen a partículas de

mayor diámetro). Los productos formados por oxidación en el plasma son generalmente fases metaestables, siendo el producto mayoritario la anatasa.

- Plasma: los reactivos se vaporizan en un plasma generado por un arco eléctrico o por excitación con radio frecuencias a una temperatura entre 7000 y 15000K. Como producto final se obtiene una masa amorfa o metaestable de óxido.

- Haz de electrones: con este proceso se evapora el óxido sólido y se bombardea con un haz de electrones.

- Láser: consiste en el calentamiento puntual de sustratos con un láser produciéndose una pirolisis que genera partículas pequeñas con una distribución de tamaños estrecha.

- Aerosoles: proceso en el cual se prepara una dispersión fina de un precursor líquido en un vapor y a continuación hidrolizar las gotas en una cámara con vapor de agua, calentando para completar la reacción. Se obtienen partículas amorfas.

➤ Métodos en disolución:

Existen un gran número de métodos para obtener partículas de dióxido de titanio en disolución. En la mayoría de los casos, estos métodos buscan la obtención de partículas submicrométricas con una estrecha dispersión de tamaño. Estos métodos son capaces de producir polvos de gran área superficial.

Independientemente de las características de los materiales obtenidos por esta vía, el costo es elevado y no compite con el método de oxidación en llama. Por ello, estos métodos se emplean, esencialmente, para obtener materiales con propiedades

características determinadas, para estudios de laboratorio o para preparar precursores de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre distintos sustratos.

La mayoría de los métodos en disolución se basan en la técnica sol-gel, la cual consiste en la formación de una suspensión coloidal (sol) y su consiguiente condensación para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores suelen ser tetracloruro de titanio o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente y producen partículas primarias de óxido hidratado. <sup>[22]</sup>

Las principales ventajas de la técnica sol-gel para la preparación de catalizadores son:

- Se puede obtener catalizadores de elevada pureza,
- Es posible modificar las características físicas, tamaño de poro y distribución de tamaños de poro del sólido resultante (mediante el control del pH, las condiciones de síntesis,...),
- En la síntesis de óxidos mixtos con dos o más componentes se puede variar la composición a nivel molecular, y por último,
- Tiene la capacidad de introducir diversos componentes en un único paso lo que la hace especialmente atractiva para la síntesis de óxidos multicomponentes o catalizadores bimetalicos. <sup>[22]</sup>

### 3 ANTECEDENTES

En la presente investigación el enfoque principal será la síntesis del sólido (Pseudobrookita), para estudiar su fotoactividad, utilizando como medio de caracterización la degradación del fenol de esta forma se podrá comparar con el trabajo realizado en el año **2012** por Chirinos <sup>[8]</sup>; donde se estudió la degradación del fenol mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo empleando óxidos del tipo pseudobrookita. Los sólidos fueron sintetizados por distintos métodos, variando la relación molar Ti/Fe en 1/1 y 1/2:

- 1.) Reacción en estado sólido, empleando mezclas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con relaciones molares de Ti:Fe = 1:1 y 1:2.
- 2.) Co-precipitación, partiendo de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
- 3.) Aproximación sol-gel, realizando la hidrólisis y condensación de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en presencia de ácido cítrico como agente acomplejante.

Dichos sólidos resultaron estar constituidos por las fases hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y pseudobrookita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) según lo revelado por el análisis de difracción de rayos X. Todos los fotocatalizadores fueron altamente efectivos en la reacción de degradación de fenol. En este sentido, el sólido preparado por sol-gel en una proporción molar Ti: Fe = 1:1 (llamado C-31) presentó una mayor constante cinética de pseudo-primer orden. Sin embargo, la conversión final no varió de manera significativa entre los distintos sólidos por lo que no fue posible identificar un efecto importante del método de síntesis

sobre la actividad. Al compararse el catalizador anterior con una magnetita comercial y dos catalizadores preparados en PDVSA-Intevep (constituidos principalmente por magnetita y rutilo) se obtuvo que el sólido C-31 fue más activo, logrando un porcentaje de degradación de fenol del 95%. Adicionalmente, se determinó que las condiciones óptimas para la degradación del fenol en el reactor que fue empleado en esta investigación son las siguientes: pH = 7, concentración de peróxido de hidrógeno de 20ppm y concentración de fenol de 10ppm, y un tiempo de reacción de 15min.

En este orden de ideas, en el **2005**, Lee y colaboradores <sup>[6]</sup> Emplearon goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y un óxido de hierro sintetizado a partir de la calcinación a  $600^\circ\text{C}$  de  $\text{FeSO}_4$  como catalizadores para la oxidación de fenol. El óxido de hierro sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), área específica B.E.T., espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y resonancia paramagnética electrónica (RPE). La eficiencia de los catalizadores presentó la siguiente secuencia: ion ferroso > óxido de hierro sintetizado >> magnetita, hematita > goetita. De acuerdo con estos resultados, el catalizador heterogéneo más eficaz fue el óxido de hierro sintetizado, el cual presentó una estructura cristalina similar a la hematita natural. El estudio por XPS arrojó que el estado de oxidación superficial del hierro en este catalizador se encuentra entre 2,5 y 3. Es decir, entre magnetita y hematita, sugiriendo que las especies sub-estequiométricas de hierro resultan importantes para el mecanismo de reacción. Otro resultado importante de este trabajo es que el sólido heterogéneo es más activo a pH neutro, siendo esta la principal desventaja del proceso homogéneo, en el que el ion ferroso es activo sólo a pH ácidos.

Hacia el año **2012**, Vinogradov y colaboradores <sup>[9]</sup> publicaron un estudio de nanocompuestos preparados a partir de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En este trabajo, se considera un

nuevo enfoque para la obtención de cristales de pseudobrookitas basado en las transformaciones de los componentes presentes en un sistema coloidal multifase, logrando obtenerse cristalitos hidroxilados estructuralmente idénticos a la pseudobrookita, trabajando a bajas temperaturas y sin una posterior etapa de calcinación.

Estos investigadores concluyeron que la síntesis de pseudobrookita se basa en un ajuste cuidadoso de las relaciones estequiométricas de los componentes iniciales conllevado a la formación de cristalitos  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Además indicaron que un requisito necesario para la formación de estas fases cristalinas, tipo espinela, es el uso de nanopartículas de  $\text{FeO}(\text{OH})$  como núcleos de cristalización.

## 4 JUSTIFICACIÓN

*Pseudobrookita* es un óxido de titanio-hierro que no se encuentra en grandes cantidades en la naturaleza y que no suele encontrarse puro sino con otros minerales como la hematita, magnetita, ilmenita entre otros. En estudios previos se ha demostrado el poder fotocatalítico de este mineral, y además se ha demostrado que el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con iones metálicos genera modificaciones en algunas características del soporte que pueden ser favorables o no para la fotoactividad del mismo. Algunas características que se modifican al introducir metales en este óxido son: los parámetros de red cristalina, la fuerza de los enlaces Ti-O-Ti en la red, la estabilidad en agua por alteración de la acidez superficial y la absorción en el visible.

Con el objetivo de continuar con el estudio de la actividad fotocatalítica de este mineral, se busca establecer las condiciones de síntesis adecuadas para la preparación de pseudobrookita con las características, texturales, cristalinas y ópticas más apropiadas para ser empleada como fotocatalizador en la degradación de fenol usando el proceso de foto-Fenton heterogéneo. Considerando que la síntesis de la pseudobrookita por este medio sol-gel además de disminuir costos de forma considerable para la obtención de la misma, favorecería de manera significativa el proceso de foto-Fenton logrando así que las industrias que arrastran contaminantes orgánicos persistentes en sus aguas residuales puedan eliminarlos de una forma rápida, económica y favorable para el medio ambiente.

## 5 OBJETIVOS

### 5.1 Objetivo General:

- Examinar el efecto de las condiciones de síntesis en la obtención de pseudobrookita por la vía sol-gel a través del análisis de sus propiedades y su efectividad en la degradación de fenol empleando foto-Fenton heterogéneo.

### 5.2 Objetivos Específicos:

- Preparar pseudobrookita por el método sol-gel variando los siguientes parámetros de síntesis: relación molar Fe:Ti, pH y temperatura de calcinación.
- Analizar las características texturales, cristalinas y ópticas de la pseudobrookita preparadas.
- Emplear la pseudobrookita sintetizadas en la degradación de fenol empleando la técnica de foto-Fenton heterogéneo.

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Instrumentos.

- Balanza analítica modelo XAC 300L.
- Plancha de calentamiento y agitación magnética modelo Hiidolph MOTOR.
- pH-metro.
- Centrifugadora modelo DYNAC.
- Estufa modelo NATIONAL APPLANCE COMPANY.
- Mufla modelo BAUSHCH & LOMB.
- Lámpara de UV en una longitud de onda ( $\lambda=254$  nm) modelo Hanovia.
- Bomba de líquidos modelo Culligan CHEMICAL FEEDER.
- Reactor de vidrio pyrex 1L.
- Espectrómetro modelo BAUSHCH & LOMB.
- Bomba de succión para filtrado modelo HUBER pro OC 20020870.

### 6.2 Materiales.

- Beaker.
- Embudo de separación.
- Soporte universal.
- Varilla de vidrio.
- Espátula.
- Agitador magnético.
- Pro pipetas.
- Pipetas volumétricas (100,50)mL
- Pipeta graduada 10mL.

- Pipeta micrométrica.
- Balones aforados (500, 100,50) mL.
- Fiolas 250mL.
- Vidrios de reloj.
- Embudo Buchner.
- Matraz.
- Kitasato.
- Cilindro graduado 100mL.

### 6.3 Reactivos

- Cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) 98% m/m marca Riedel–de Haën.
- Cloruro titánico ( $\text{TiCl}_4$ ) 15% m/v marca BDH limitedpooleengland.
- Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 99%.
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25% m/v  $\text{NH}_3$  marca Riedel–de Haën.
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25% m/v  $\text{NH}_3$  marca Fluka.
- Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) 35% m/v marca PANREAC.
- Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ )  $\geq 99\%$  marca SIGMA-ALDRICH.
- Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 3%v/v marca EL GUARDIAN.
- 4-aminoantipirina ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ )  $\geq 99\%$  marca SIGMA.
- Ferricianuro de potasio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) 98-100% marca QUIMICA SUASRES S.A.
- Agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 6.3.1 Técnicas de Caracterización del sólido.

- Difracción de Rayos X (DRX).
- Espectroscopia Mössbauer.

## 6.4 Metodología experimental.

### 6.4.1 Síntesis de los sólidos empleando el método sol-gel.

Esta fase de síntesis se sub divide en tres etapas: síntesis del sólido, filtrado y secado y finalmente calcinación bajo atmósfera de aire.

Para la preparación de los sólidos, se pesó la cantidad necesaria de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) para obtener la relación molar (Fe: Ti) deseada (los cálculos son presentados en el apéndice 11.2). , y Se disolvió en 50mL de agua destilada. Seguidamente se mezcló la cantidad apropiada de ácido cítrico para alcanzar una relación molar 1:1 con el precursor de titanio (cloruro titánico,  $\text{TiCl}_4$ ). Esta mezcla fue añadida gota a gota, con ayuda de un embudo de separación y bajo agitación constante la solución acuosa de cloruro férrico. (Ver datos y cantidad de reactivos utilizados en el apéndice 11.2) Inmediatamente, se ajustó el pH de la solución añadiendo lentamente hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado, y midiendo con un pH-metro el aumento en la basicidad de la solución. Los pH finales alcanzados fueron 4, 7 y 10 para cada relación Fe:Ti trabajada. El precipitado obtenido se dejó en añejamiento por 24 horas a temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ).

Al cumplirse el periodo de añejamiento, el material se filtró por succión, y fue lavado con suficiente agua destilada. El sólido obtenido después de la filtración y el lavado, fue secado en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 horas, y se analizaron las aguas del lavado.

Finalmente, el sólido obtenido y se dividió en tres porciones equitativas que fueron calcinadas por 3 horas en una mufla bajo atmósfera de aire a distintas temperaturas 300, 500 y  $800^\circ\text{C}$  respectivamente.

## **6.4.2 Caracterización de los sólidos.**

### **6.4.2.1 Difracción de rayos x (DRX).**

Los difractogramas fueron obtenidos empleando el difractómetro Bruker D8 Advance. El generador de rayos X, es un KRISTALLOFLEX K 760-80F que trabaja con una potencia de 3000W. El rango de medida de trabajo ( $2\theta$ ) fue de 0 a  $80^\circ$ . Los datos obtenidos con el equipo empleado fueron: la intensidad de la señal ( $\mu\text{A}$ ) y el ángulo de difracción ( $2\theta$ ).

### **6.4.2.2 Espectroscopia Mössbauer.**

Los espectros Mössbauer fueron adquiridos utilizando un espectrómetro en modo de movimiento triangular simétrico, con una fuente radiactiva  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh. Para el procesamiento de los espectros se utilizó un programa de ajuste de mínimos cuadrados, con líneas de absorción en forma Lorentziana. Los parámetros determinados fueron: El desplazamiento isomérico (DI en mm/s) calibrado con el hierro metálico, el desdoblamiento cuadrupolar (QS en mm/s).

### 6.4.3 Degradación de fenol por foto-Fenton heterogéneo.

La degradación de fenol se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pyrex de 1L, conectado a una bomba de líquido y un reservorio de vidrio de 1L de capacidad. Inmersa en el reactor se enrosca la fuente de luz empleada, que consistió en una lámpara de mercurio de baja presión con potencia de 25W, modelo Hanovia y salida espectral de 254 nm. Para cada experimento, se colocaron 500mL de una solución de fenol de concentración 10mg/L y se suspendieron 0,5g del fotocatalizador seleccionado. La mezcla se dejó en agitación por 15 minutos y en oscuridad para permitir que se establezca el pre-equilibrio de adsorción. Seguidamente, se añadieron 0,23 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se encendió la bomba y la lámpara UV, considerando ese instante como el tiempo cero (0min) de reacción. Posteriormente, se tomaron alícuotas de la mezcla cada 2 min para ser monitoreada la concentración de fenol con el método de la 4-aminoantipirina, según la norma ASTM D-1783<sup>[45]</sup>, que está basada en la reacción de fenol con 4-aminoantipirina en presencia de ferricianuro de potasio. En la tabla 3 se presentan las condiciones de reacción empleadas para la reacción fotocatalítica:<sup>[8]</sup>

**Tabla 3:** Condiciones óptimas para foto-Fenton.

Parámetro	Valor
Concentración de fenol	10 ppm
Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 ppm
Temperatura	Ambiente
pH	7
Concentración del catalizador	1000 ppm
Tiempo	15 min

Luego de analizar los difractogramas de rayos X de los sólidos sintetizados, se escogió un sólido de cada relación molar (aquel en el que se confirmó la presencia de la fase pseudobrookita), para las pruebas de fotodegradación de fenol.

Adicionalmente, se realizaron las pruebas sin presencia del fotocatalizador para observar cómo influye cada uno de los reactivos involucrados en el proceso en la degradación del fenol (ensayos en blanco). En la tabla 4 se representan los distintos ensayos llevados a cabo:

**Tabla 4:** Reacciones para la degradación de fenol.

Ensayo	Fenol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	Fotocatalizador
1	√	√		
2	√		√	
3*	√			√
4	√	√	√	
5*	√	√		√
6*	√		√	√
7*	√	√	√	√

\* Fue realizado para cada fotocatalizador escogido.

#### 6.4.4 Análisis de fenol por el método de la 4-aminoantipirina. <sup>[29]</sup>

##### Preparación de la curva de calibración.

Inicialmente se preparó una solución madre de fenol de concentración 100 mg/L, disolviendo  $0,05 \pm 0,01$  g de fenol, Seguidamente se prepararon patrones de distintas concentraciones, tomando alícuotas de la solución madre preparada anteriormente y enrasando en balones aforados de 100mL. (Ver en el apéndice la tabla 14 de los patrones preparados).

**.- Solución de 4-aminoantipirina al 2%:** Se pesó en un beaker ( $2,00 \pm 0,01$ ) g de 4-aminoantipirina con ayuda de la balanza analítica, luego se disolvió en 50 mL de agua y se transvasó a un balón aforado de 100mL y se enrasó con agua destilada. Obteniéndose una solución color naranja.

**.- Solución de Ferricianuro de potasio al 2%:** Se pesó en un beaker ( $2,00 \pm 0,01$ ) g de  $K_3Fe(CN)_6$  con ayuda de la balanza analítica, luego se disolvió en 50 mL de agua y se transvasó a un balón aforado de 100mL y se enrasó con agua destilada. Obteniéndose una solución color amarilla verdosa.

**.- Solución de Hidróxido de amonio (0,5M):** Se tomó con una pipeta graduada ( $7,00 \pm 0,01$ ) mL de la solución concentrada de  $NH_4OH$  (25% p/v) y se añadió a un balón aforado de 100mL, se enrasó con agua destilada.

En el siguiente protocolo se describe el proceso de obtención de los complejos coloreados para su posterior cuantificación por espectroscopia de absorción molecular en el UV-Vis:

- 1) Se vertió cada patrón de fenol en vasos de precipitado de 250 mL.
- 2) Se añadieron  $2,50 \pm 0,01$  mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M
- 3) Se ajustó el pH a  $10,0 \pm 0,1$  con la solución de amonio..
- 4) Se añadió  $1,00 \pm 0,01$  mL de solución de 4-aminoantipirina.
- 5) Se añadió  $1,00 \pm 0,01$  mL de solución de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .
- 6) Se agitó la mezcla con una varilla de vidrio y se dejó reposar por 15 minutos.
- 7) Se transfirió la solución a las celdas para la determinación de la transmitancia a 500nm.

Posteriormente, se procedió a graficar la concentración de fenol en función de las absorbancias calculadas, y se obtuvo la curva de calibración externa cuya ecuación de la recta fue utilizada para calcular, por regresión lineal, la concentración de fenol en las alícuotas recolectadas durante los experimentos fotocatalíticos. Dicha curva de calibración es presentada en el apéndice 11.4 (figura 21).

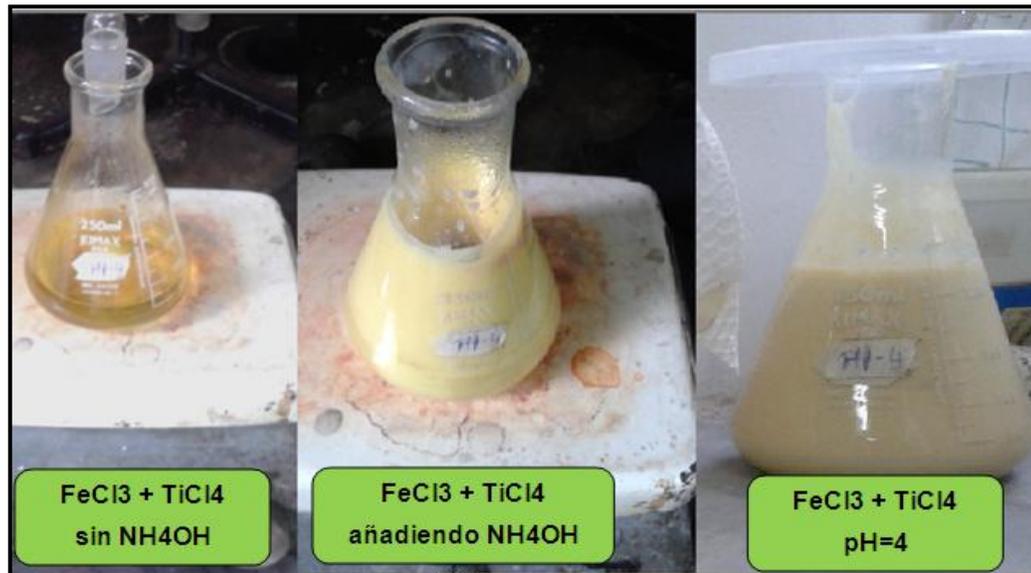
## 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el método de síntesis propuesto se espera establecer las condiciones requeridas para obtener sólidos con estructura cristalina tipo pseudobrookita sin productos secundarios y con características texturales y ópticas adecuadas para su empleo como fotocatalizador en el proceso foto-Fenton heterogéneo. En este trabajo se empleó el fenol como molécula sonda y la reacción se llevó a cabo bajo condiciones ya optimizadas previamente en el laboratorio de tratamiento catalítico de efluentes. Los sólidos obtenidos fueron denominados con una nomenclatura desde AB1 hasta AB45, cada uno con una relación molar, pH y Temperatura de calcinación particular (*Ver tabla 7 en el apéndice*).

En esta sección del trabajo serán presentados los resultados obtenidos con sus respectivas discusiones según los objetivos planteados. Inicialmente, se mostrarán los sólidos obtenidos y el efecto que se generó al variar la relación molar, el pH y la temperatura de calcinación. Seguidamente, se presentarán las características cristalinas de los sólidos preparados, y finalmente, se analizará la efectividad catalítica de los sólidos seleccionados en la fotodegradación del fenol.

### 7.1 Síntesis.

La mezcla de los precursores metálicos ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{TiCl}_4$  con ácido cítrico) era de color amarillo, al ir añadiendo el  $\text{NH}_4\text{OH}$  para ajustar el pH del medio, ésta tomó un aspecto lechoso, se detectó la aparición de flóculos, correspondientes a la formación de los hidróxidos insolubles de ambos metales Fe y Ti, cuando finalmente se ajusta el pH al valor deseado, se obtienen sólidos color beige en todas las soluciones. La siguiente figura, muestra la evolución del aspecto físico de la mezcla con el cambio del pH para la síntesis a  $\text{pH} = 4$ . (*Ver figura 2*).



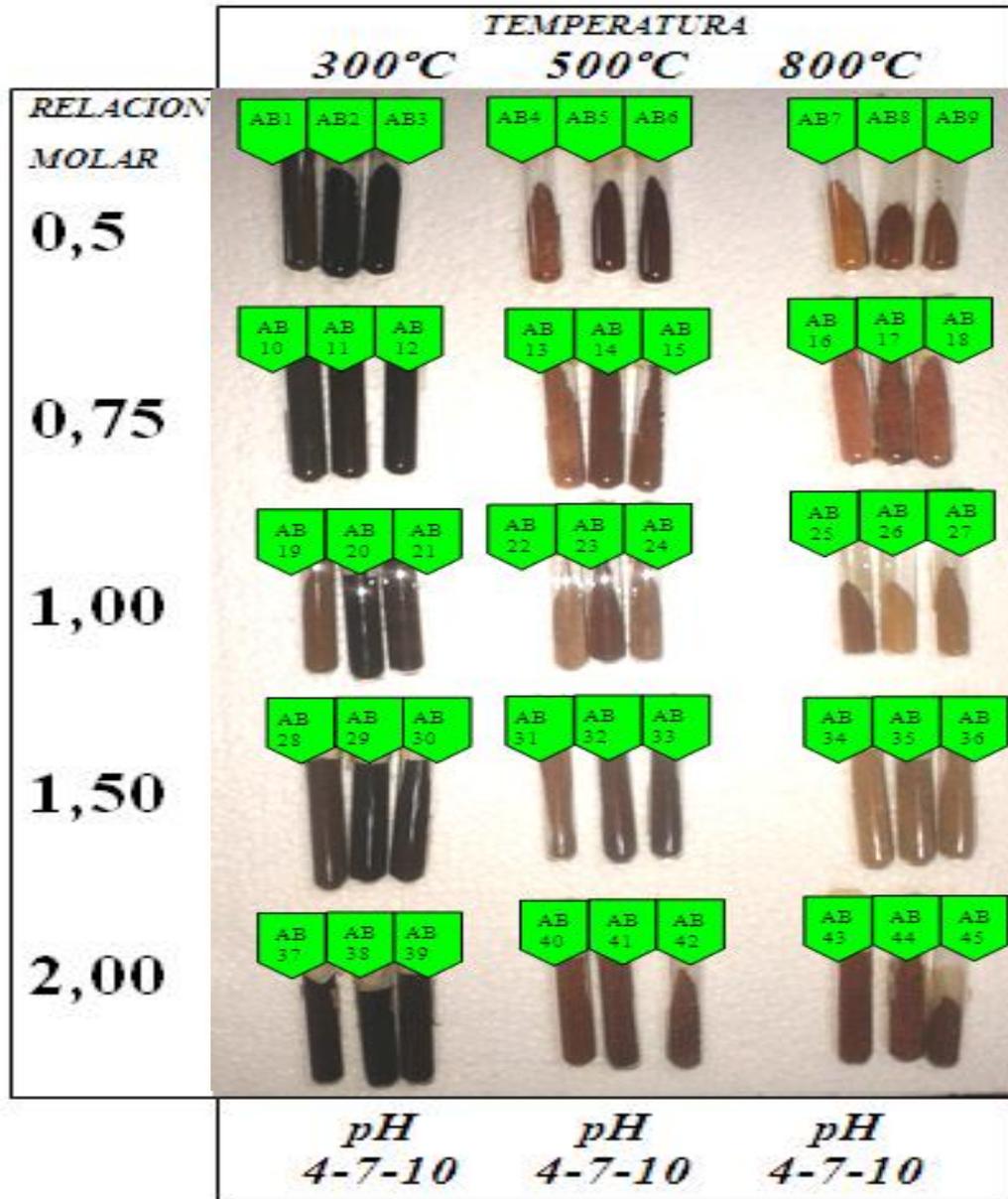
**Figura 2:** Soluciones al iniciar la síntesis.

Al secar el sólido previamente filtrado y lavado, se observó una variación en la coloración del material preparado en la medida que se aumentó la cantidad de hierro. Dicha variación pasó de un sólido color beige para la menor relación molar ( $\text{Fe}/\text{Ti}=0,5$ ) hasta un sólido marrón-pardo a la mayor relación molar ( $\text{Fe}/\text{Ti}=2$ ). (Ver figura 3)



**Figura 3:** Sólidos de menor y mayor relación molar Fe/Ti.

Una vez calcinados los sólidos, se obtuvo una importante variación en las tonalidades obtenidas. En la siguiente figura se muestran los sólidos preparados bajo cada condición variada. (Ver figura 4)



**Figura 4:** Sólidos sintetizados a distintas condiciones.

La apariencia de los materiales según cada parámetro estudiado se puede describir de la siguiente manera:

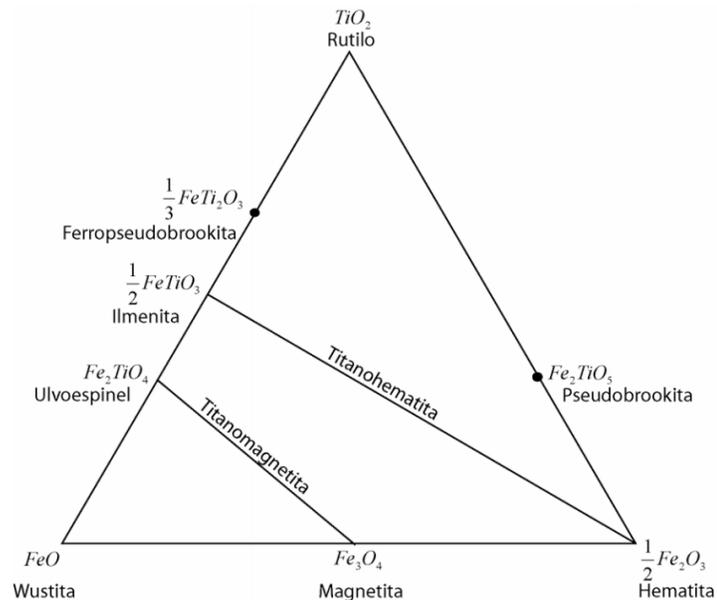
I. Al aumentar la relación Fe/Ti manteniendo fijo el pH y la temperatura de calcinación, no se observa un cambio drástico en el color del material, lo que podría indicar que aunque se está aumentando la cantidad de hierro, el estado de oxidación del mismo se mantiene y así como su ambiente químico. Los sólidos mixtos Fe-Ti que se pueden obtener según su composición estequiométrica son los siguientes:

Cuando: Fe/Ti=1 se obtiene  $\text{FeTiO}_3$  (Ilmenita)

Cuando: Fe/Ti=2 se obtiene:  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  y/o  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (Pseudobrookita y/o Ulvoespinela).

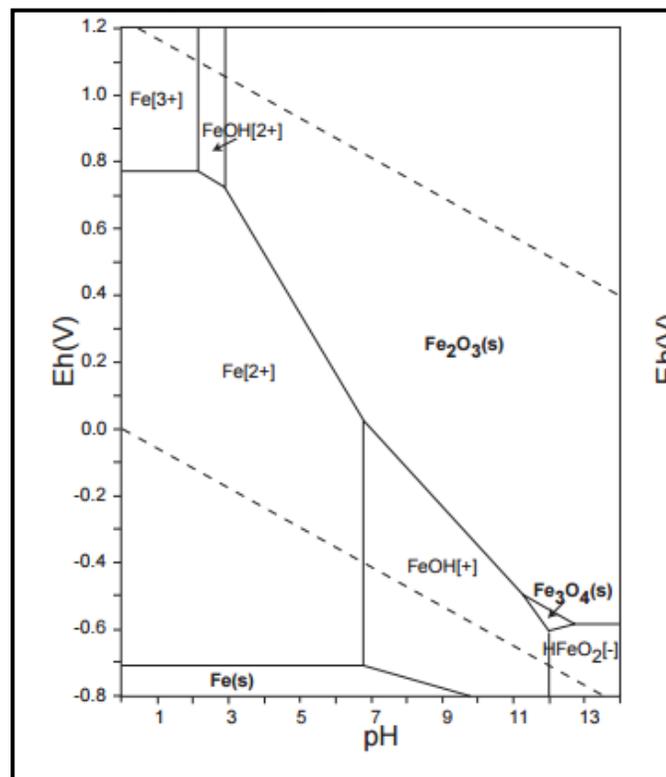
Cuando: Fe/Ti=0.5 se obtiene  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  (Ferro-pseudobrookita).

Las relaciones (0,75 y 1,5) permiten evaluar la posible formación de óxidos sub-estequiométricos. Las mezclas Fe-Ti se pueden representar en diagrama ternario como el que se muestra a continuación en la figura 5.<sup>[30]</sup>



**Figura 5:** Diagrama ternario  $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ .

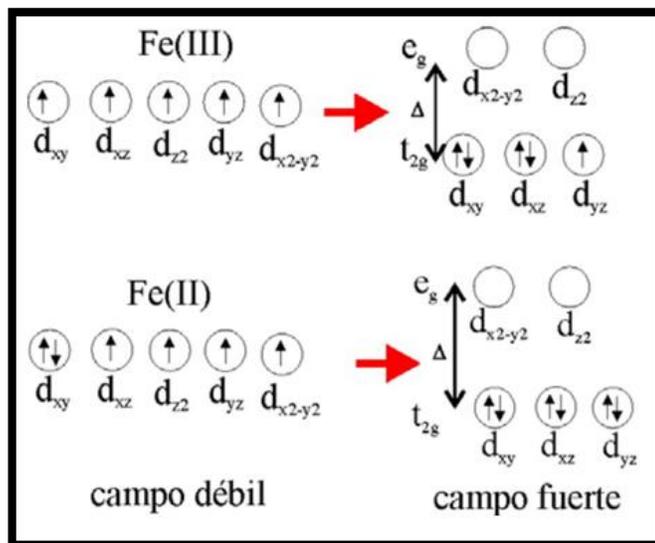
II. Cuando se varía el pH a una misma relación Fe/Ti y temperatura de calcinación fija, se aprecian cambios leves en el color. Esto se encuentra relacionado con el tipo de especies químicas de hierro presente en cada condición de pH. Sin embargo, como puede apreciarse existe un patrón en esta variación. En el diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua en condiciones estándar mostrado en la figura 6, se pueden apreciar las distintas especies de hierro presentes de acuerdo a la condición de pH de la solución <sup>[31]</sup>. Sin embargo, es importante señalar que la presencia de agentes acomplejantes, como por ejemplo: haluros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., pueden modificar el diagrama debido a la formación de complejos metálicos altamente estables en disolución o de sales insolubles.



**Figura 6:** Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua.

III. En último lugar, se observa como la temperatura de calcinación parece ser el parámetro más determinante sobre el cambio del ambiente químico del hierro que da lugar a las coloraciones de los distintos óxidos. En este caso, se puede ver que para la menor temperatura de calcinación (300°C) todos los sólidos presentan un color negruzco, a la temperatura intermedia de 500°C los sólidos son marrones y a la temperatura más alta estudiada (800°C) son pardo-rojizos.

La razón por la cual se tiene esta diversidad de tonalidades es principalmente a la característica del hierro de cambiar sus electrones en el penúltimo nivel de energía con modificación en el spin. El Fe (III), dispone sus 5 electrones desapareados, en los 5 orbitales atómicos d, con la máxima multiplicidad de espín, mientras que el Fe (II), surgiría con un par de electrones en un orbital d y cuatro más, sin pareja.



**Figura 7:** Desdoblamiento de los orbitales de Fe (II) e Fe (III).<sup>[32]</sup>

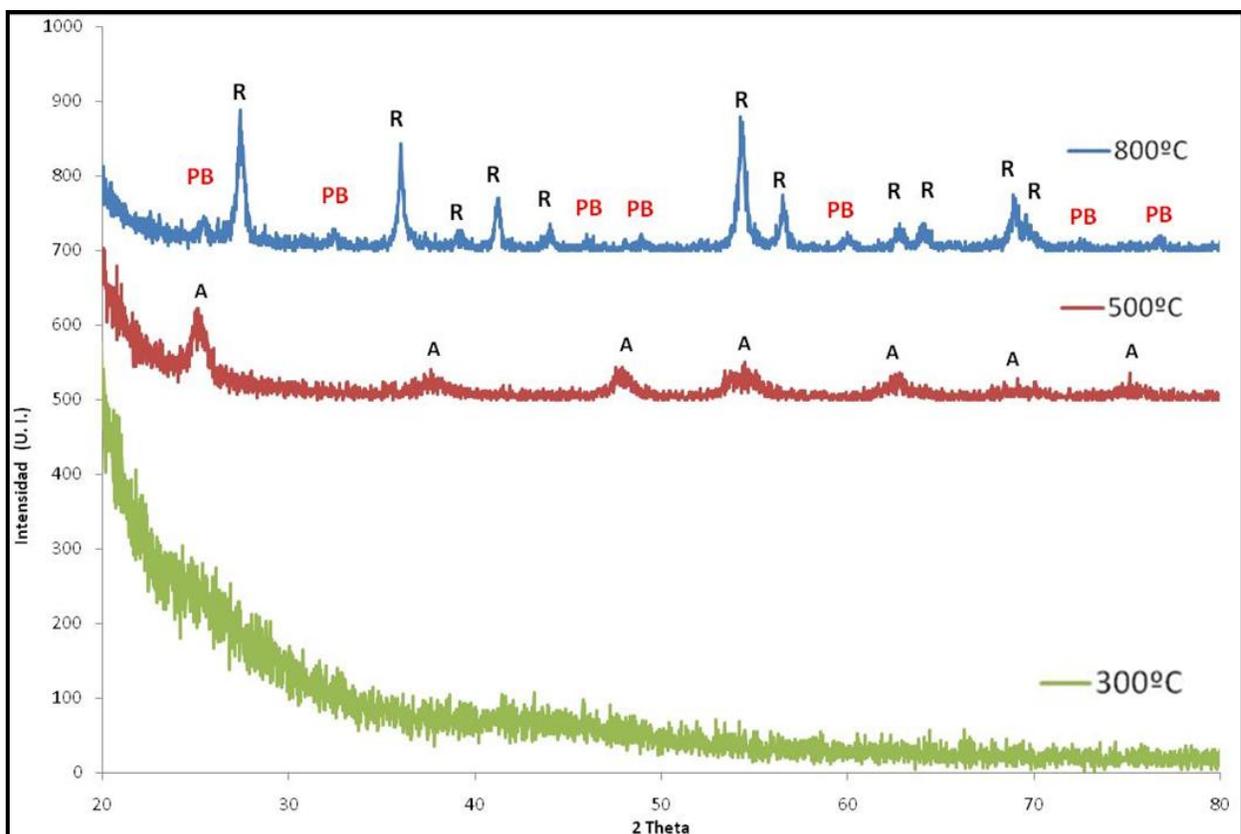
Si los ligandos son de campo débil, provocan un pequeño desdoblamiento, el complejo será de alto espín, como ocurre con el agua, o los halógenos (F, Cl). Sin embargo con ligandos de campo fuerte, estos electrones se agrupan en los 3 orbitales de menor energía ( $t_{2g}$ ), quedando un electrón sin pareja, en el caso del Fe (III) (*Ver figura 7*). El desdoblamiento de estos grupos de orbitales atómicos  $t_{2g}$  y  $e_g$ , en función de la interacción con los ligandos, permite saltos electrónicos por absorción de energía luminosa en el espectro visible, lo que provoca que el compuesto tome colores complementarios. Los complejos del hierro, siempre tienen estructura octaédrica, con 6 puntos de coordinación.<sup>[32]</sup>

En conclusión, la coloración de los sólidos sintetizados depende fuertemente de la temperatura, y es razonable este planteamiento ya que se ha determinado que los distintos compuestos Fe/Ti poseen distintas coloraciones según la temperatura de calcinación de los mismos y a su vez esto se debe a que a cada temperatura de calcinación se obtienen fases cristalinas distintas con propiedades y características físicas distintas. Gaudon y col.<sup>[33]</sup> llegaron a la conclusión de que tanto la composición como la temperatura tienen un efecto importante en la aparición de fases secundarias además de la pseudobrookita. Lo que nos da un indicio de que posiblemente esta diversidad de coloraciones nos está asomando la presencia de otros sólidos formados a parte del deseado, lo cual confirmaremos inmediatamente en el siguiente ítem con caracterización de los sólidos por medio de los difractogramas de rayos X.

## 7.2 Caracterización.

### 7.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

A continuación se presentan los difractogramas de los sólidos obtenidos con relación molar Fe/Ti=0,5; en sus distintas variaciones de pH y temperatura, con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes en cada sólido y de esta forma escoger el pH y la temperatura indicada para los sólidos que posteriormente serán utilizados en las reacciones fotocatalíticas.



**Figura 8:** DRX Sólidos Fe/Ti = 0,5 y pH = 7 variando la temperatura. (R= Rutilo; A= Anatasa, PB= Pseudobrookita).

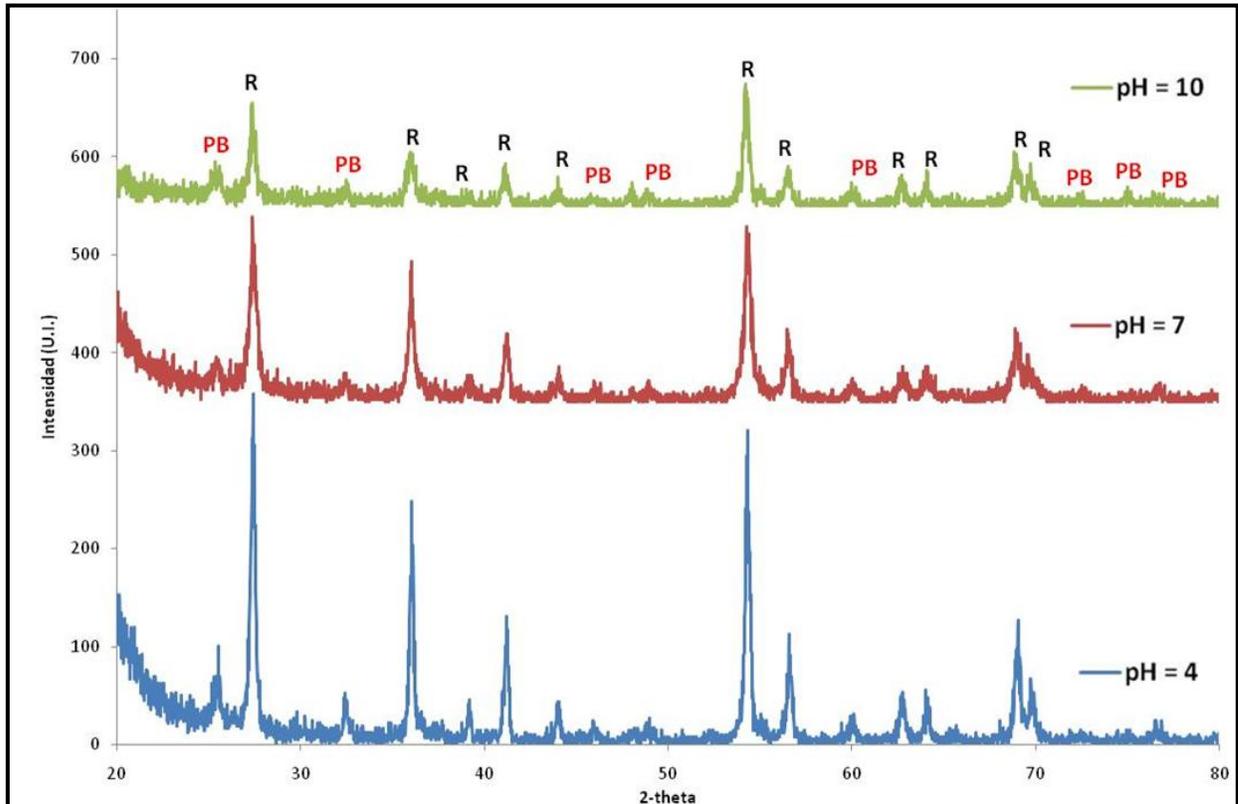
A 300°C se observa un difractograma sin máximos definidos, lo que nos indica que a esta temperatura se sintetizaron sólidos muy pequeños que no difractan o sólidos amorfos, de los cuales no podemos obtener ninguna fase cristalina específica. Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. Este tipo de DRX evidencia un sólido amorfo. <sup>[34]</sup>

A 500°C está reportado que cristaliza la anatasa. <sup>[35]</sup> En este caso, las señales reportadas para esta fase cristalina (*Ver ficha 84-1286 en el apéndice 11.6*) presentan un corrimiento ocasionado posiblemente por la distorsión de la estructura ocasionada por la incorporación de las especies de hierro al interior de la estructura cristalina.

A 800°C se pudo observar la presencia de dos estructuras cristalinas: la pseudobrookita (*Ver ficha 76-1158 en el apéndice 11.6*) y el rutilo (*Ver ficha 86-0147 en el apéndice 11.6*). En este caso, la presencia de la fase rutilo está justificada por la transformación anatasa↔rutilo reportada entre 700-900°C según las condiciones. <sup>[36]</sup> El tamaño de cristalito calculado para el rutilo en el sólido calcinado a 800°C es de 22nm y para el cristal de pseudobrookita es de 28nm, estos tamaños de partículas fueron calculados mediante un software que emplea la ecuación de Scherrer (*Ver tabla 5*).

Recordando que, los sólidos tipo pseudobrookita han sido sintetizados por otros investigadores mediante la reacción entre el óxido de cada precursor en estado sólido, sometiéndolos a altas temperaturas (sobre los 1200°C). <sup>[37]</sup> Esto causa altos gastos energéticos así como en la obtención de fases secundarias y disminución substancial del área específica del fotocatalizador. Su inestabilidad termodinámica a bajas fugacidades oxígeno, bajas temperaturas y/o altas presiones provocan que esta sea estable por encima de los 585°C. <sup>[49]</sup> Por todo esto, la obtención de pseudobrookita a

una temperatura de calcinación inferior a las manejadas típicamente, revela la ventaja asociada al empleo de técnicas sol-gel en la preparación de fotocatalizadores.



**Figura 9:** DRX Sólidos Fe/Ti = 0,5 y T = 800°C variando el pH. (R= Rutilo, PB= Pseudobrookita).

Es evidente que a menor pH se obtienen cristales menos amorfos. En todos los difractogramas de los diferentes sólidos a distintos pH se observa las señales de dos fases cristalinas: la pseudobrookita (*Ficha 76-1158*) y el rutilo (*Ficha 86-0147*). Se observa que independientemente del pH al calcinar a 800°C se tiene la presencia de ambos sólidos y los picos se van ensanchando a medida que incrementa el valor de pH. El tamaño del cristalito de rutilo alcanza un valor mínimo al trabajar a pH neutro, mientras que el tamaño de cristalito de la pseudobrookita disminuye a medida que el pH

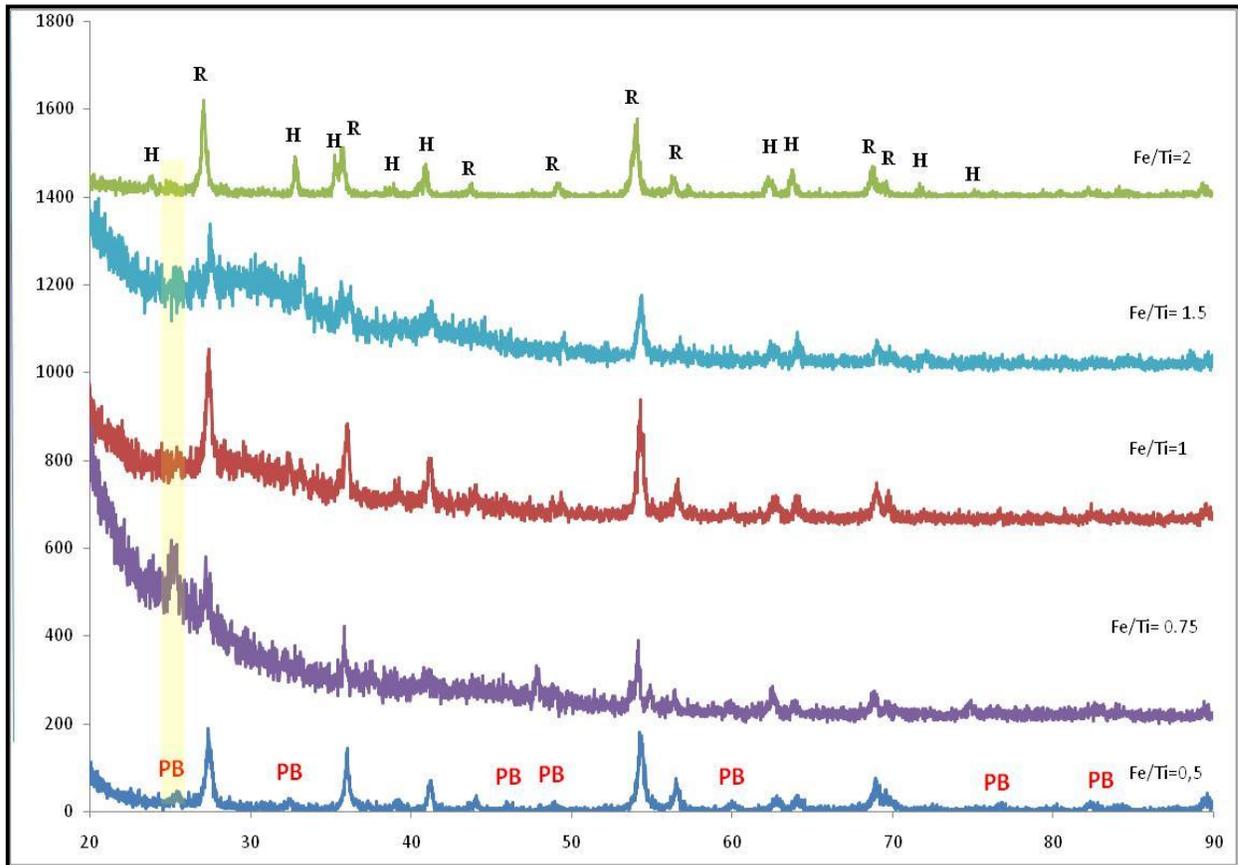
incrementa. En la tabla 7.1 se presentan los valores de tamaño promedio de cristalito calculado por el software de análisis empleando la ecuación de Scherrer.

**Tabla 5:** Tamaños de cristales de rutilo y pseudobrookita.

pH	Tamaño de cristalito de rutilo (nm)	Tamaño de cristalito de pseudobrookita (nm)
4	32	53
7	22	28
10	28	20

De las comparaciones anteriores, resulta evidente que trabajar a un pH neutro y temperatura de calcinación de 800°C, permite obtener pseudobrookita con tamaño de cristalito mediano, respecto a los tres tamaños obtenidos, a pesar de la presencia de una fase segregada de rutilo, lo cual no influye en las reacciones a estudiar ya que este no es un mineral activo fotocatalíticamente debido a que se coagula fácilmente a temperatura ambiente.<sup>[38]</sup>

A pH=7 este cristal de rutilo presenta el menor tamaño. Tomando en consideración estas condiciones experimentales, es decir, temperatura de calcinación 800°C y pH 7, se varió la relación molar Fe/Ti. En la figura 7.9 se muestran los patrones de difracción para cada sólido preparado.



**Figura 10:** DRX de sólidos sintetizados a distintas relaciones molares  $T=800^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=7$ .

En todos los difractogramas se pueden visualizar la presencia bien marcada de cristales correspondientes al rutilo, los cuales presentan un perfil de difracción con picos menos anchos y más alto, demostrando así que son los cristales más grandes dentro del sólido sintetizado. De igual forma se observa la presencia de pseudobrookita en todos patrones de difracción, sin embargo, se hacen más notorios en la relación  $\text{Fe}/\text{Ti}=0,5$  y en la medida que se va aumentando la cantidad de hierro estos picos de difracción comienzan a ensancharse y a disminuir la altura, lo que evidencia que los sólidos de esta fase cristalina son más pequeños al aumentar la cantidad de hierro presente en la muestra.

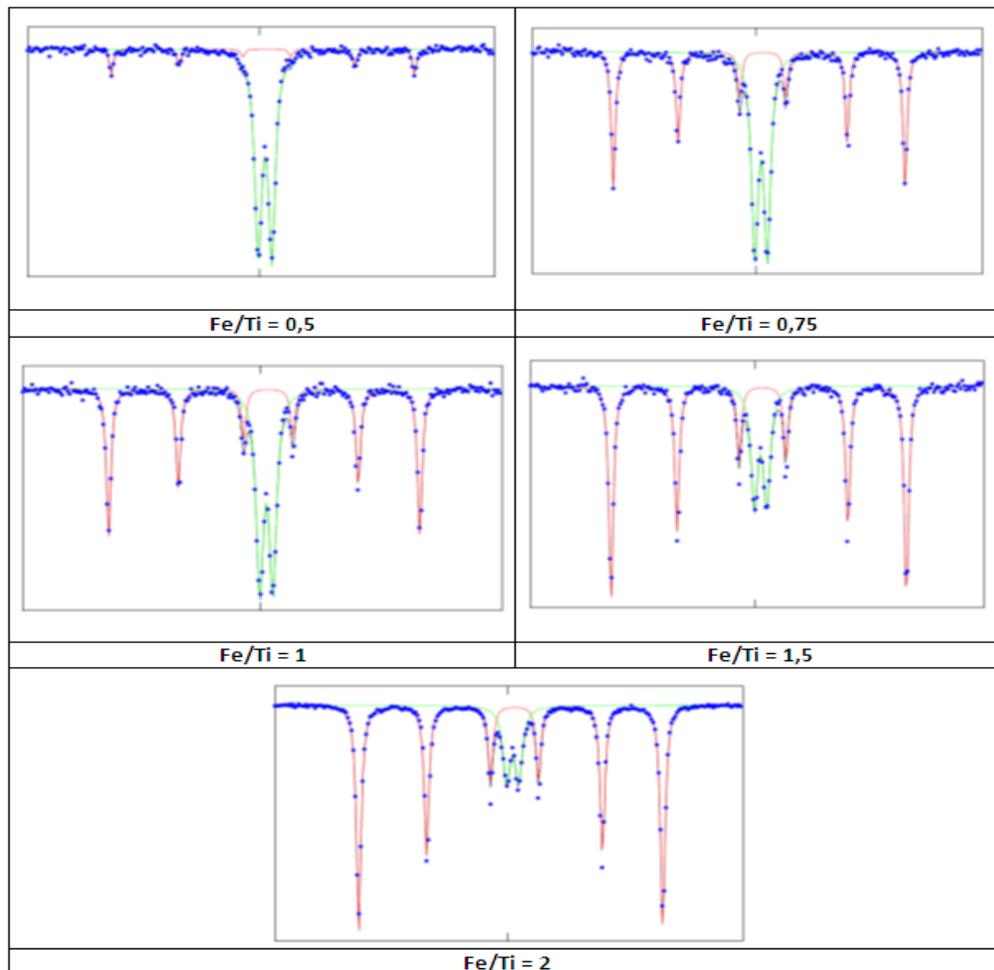
Se observa que además de las fases pseudobrookita y rutilo a medida que aumenta el contenido nominal de hierro, comienzan a detectarse señales atribuidas a la hematita- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ver ficha 85-0987 en el apéndice 11.6). A mayor contenido de hierro el tamaño de cristalito para esta fase se hace mayor debido a que los picos de difracción son más intensos y menos anchos. Aljuraide y col. <sup>[39]</sup> prepararon pseudobrookita a partir de cloruro férrico y óxido de titanio empleando la técnica del oxalato y encuentran que a la misma relación  $\text{Fe/Ti} = 2$  la distribución de especies cristalinas obtenidas al calcinar a  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera de aires coincide perfectamente con las reportadas en este trabajo. Ellos atribuyen la formación de fases secundarias a la baja temperatura de calcinación y un tiempo de calcinación insuficiente.

Por otra parte, Gaudon y col. <sup>[33]</sup> reportaron que la composición de hierro y titanio de partida casi no tiene ninguna influencia sobre la composición química de la fase principal. La composición de pseudobrookita está estrictamente establecida por las condiciones de síntesis. Así, el exceso de alguno de los elementos metálicos de partida (titanio o de hierro) con respecto a la estequiometría definida, inicia el crecimiento de un óxido binario como fase secundaria. La baja energía reticular de la pseudobrookita (Entalpía de formación positiva) contribuye a la descomposición de la muestra en una fase principal de pseudobrookita (con la composición más estable) y un óxido binario que contiene el metal en exceso. En el caso del presente trabajo ese metal sería el titanio.

Además, la fase de pseudobrookita obtenida por sinterización en una atmósfera de aire no tiene la composición estequiométrica  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , ésta variación de la composición estequiométrica podría ser explicada porque el tratamiento térmico en aire conduce a una oxidación del hierro a estados intermedios entre +2 y +3, en este caso el déficit de carga positiva por la aparición de algunas especies de hierro +2 debe ser compensada por un exceso de titanio (composición  $\text{Fe/Ti}$  inferior a 2).

### 7.2.2 Espectroscopia Mössbauer.

Para entender la naturaleza de las especies de hierro presentes en los sólidos, se tomó el espectro de Mössbauer de los catalizadores seleccionados en los que varía la cantidad nominal de hierro, los mismos se presentan en la Figura 11. Además, se presentan en la tabla 6 los siguientes parámetros: Desplazamiento Isomérico (DI) y Desdoblamiento cuadrupolar (QS) extraídos de los espectros.



**Figura 11:** Espectros Mössbauer de los catalizadores escogidos. T=800°C y pH=7.

**Tabla 6:** Desplazamiento isomérico (DI) y Desdoblamiento cuadrupolar (QS).

MUESTRA	DI (mm/s)	QS (mm/s)	% Especie
0,5	0.373	-0.224	Hematita= 13
	0.382	0.749	<b>Pseudibrokita= 87</b>
0,75	0.369	-0.201	Hematita= 47
	0.376	0.717	<b>Pseudibrokita= 53</b>
1	0.373	-0.217	Hematita= 50
	0.375	0.700	<b>Pseudibrokita= 20</b>
1,5	0.373	-0.209	Hematita= 71
	0.374	0.695	<b>Pseudibrokita= 29</b>
2	0.374	-0.207	Hematita= 80
	0.369	0.660	<b>Pseudibrokita= 20</b>

El desdoblamiento cuadrupolar (QS) es sensible a la simetría de los primeros vecinos de coordinación del hierro ya que cuantifica la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo de hierro y el gradiente del campo eléctrico alrededor del núcleo. <sup>[40]</sup> Si la simetría es “homogénea” en toda la muestra, el parámetro QS es cero, a medida que se pierde la simetría sea por defectos o vacancias aniónicas, el QS va aumentando. El valor de desplazamiento isomérico (DI) indica el estado de oxidación de la especie de hierro presente. El valor obtenido para el desplazamiento isomérico se corresponde a lo reportado en la literatura para un hierro de estado de oxidación +3. En vista a que el valor de DI para el Fe<sup>+2</sup> es  $\geq 0,8\text{mm/s}$ ,<sup>[41]</sup> se establece que no existe contribución de esta especie en las muestras preparadas.

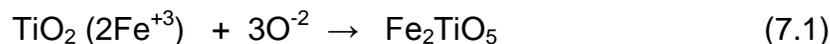
Se puede observar que para todas las muestras el espectro obtenido se ajusta con dos sub-espectros: un doblete cuyo valor de DI y QS van disminuyendo a medida que

aumenta el contenido de hierro y que puede corresponderse a la pseudobrookita y el sexteto característico de la hematita.

Vejpravova y col. reportaron, que al calcinar por encima de 200°C muestras preparadas por precipitación heterogénea de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se obtiene un espectro compuesto por el sub-espectro de la hematita de partida (un sexteto) y el sub-espectro de pseudobrookita, que representa más del 90% de la especies de hierro al calcinar por encima de los 700°C. [42]

Como se reporta en la tabla 6, a medida que aumenta la relación Fe/Ti en la muestra, la proporción de hematita con respecto a la pseudobrookita también aumenta. Esto podría indicar que a bajos contenidos de hierro, se promueve la penetración de este elemento a la red cristalina de la titania para obtener la pseudobrookita y a medida que este contenido se incrementa se ve favorecida la segregación de fases. Se ha reportado que la formación de una fase mixta del tipo pseudobrookita puede ocurrir por dos razones:

1) la penetración del ion  $\text{Fe}^{+3}$  en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , esto distorsiona la red debido al menor radio iónico del  $\text{Fe}^{+3}$  en comparación al del  $\text{Ti}^{+4}$  (0,64 y 0,68nm respectivamente). En este caso, ocurre una reacción entre los iones férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ) y el  $\text{TiO}_2$ , tal y como se representa en la siguiente ecuación:

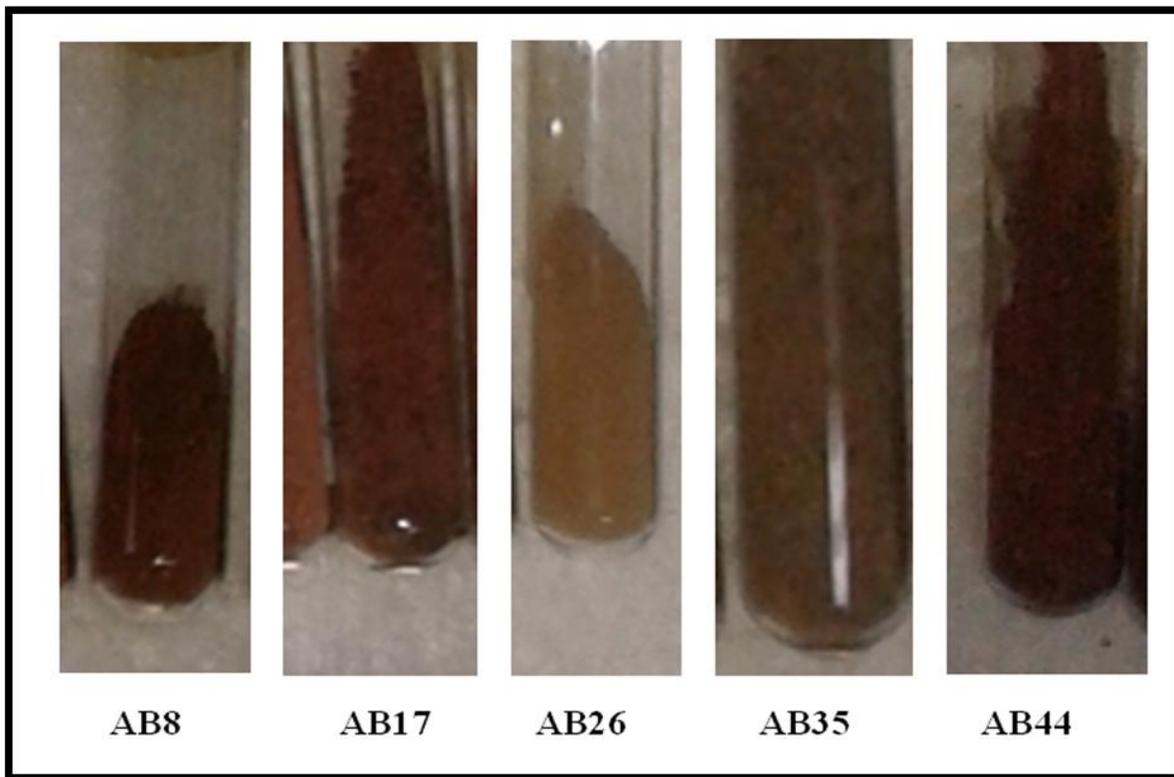


2) las relaciones Fe/Ti empleadas junto a las condiciones de temperatura y atmósfera oxidante pudieron promover la formación de los respectivos óxidos con una posterior combinación de los mismos para dar paso a una solución sólida según la siguiente reacción química:



Esto resulta viable debido a que la temperatura Tamman ( $T_{\text{Tamm}} = \frac{1}{2} T_{\text{fus}}$ ) para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es de  $780^\circ\text{C}$  (cercana a la temperatura de calcinación), lo que implica que la movilidad de las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es muy alta en las condiciones de síntesis empleadas.

Entonces, las muestras escogidas para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas se muestran en la siguiente imagen:



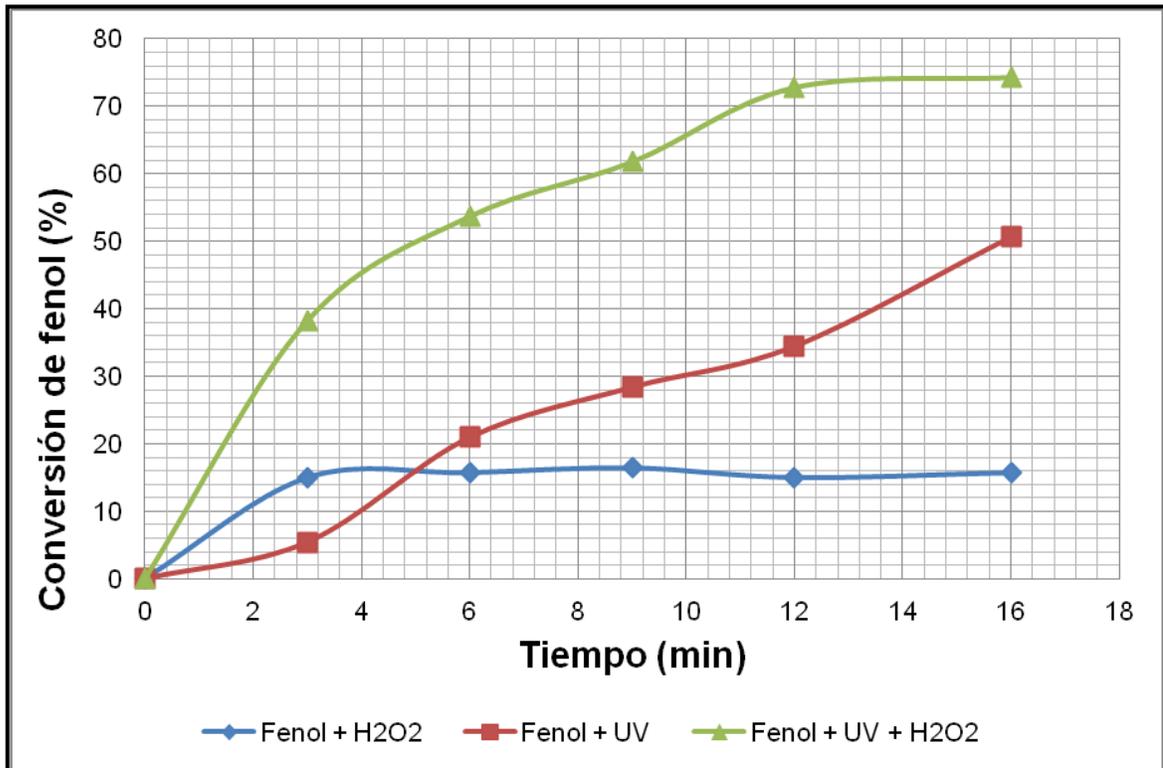
**Figura 12:** Catalizadores escogidos para las reacciones. Todos a pH: 7 y T: 800 con las siguientes relaciones molares Fe/Ti: AB8=0,5; AB17=0,75; AB26=1; AB35=1,5; AB44=2.

### 7.3 Reacciones fotocatalíticas.

Con la finalidad de estudiar las distintas vías de degradación de fenol, se presentan varias gráficas en las que se refleja la conversión del contaminante en función de los distintos parámetros involucrados. Estas vías son:

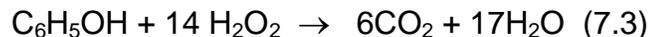
- Fotólisis directa producida por la luz UV.
- Oxidación directa producida por el  $H_2O_2$ .
- Adsorción de fenol por el catalizador.
- Foto-Fenton heterogéneo.

Inicialmente se mostrará una gráfica donde se representa la conversión de fenol producida por el blanco de la reacción ( $H_2O_2$ , UV) con el objeto de comparar la capacidad de conversión de fenol de la fotólisis directa con la reacción de oxidación directa ocasionada por el  $H_2O_2$ , en la misma gráfica se incluye la combinación de  $H_2O_2$  + UV. Posteriormente, se representará la capacidad de adsorción de los catalizadores en una gráfica donde se observa la conversión de fenol por los catalizadores empleados, en esta gráfica compararemos la adsorción del fenol con y sin presencia de UV, a fin de monitorear la influencia de la formación del estado excitado en el catalizador en la descomposición del material orgánico. Finalmente se mostrará la combinación de todos los procesos con la finalidad de observar la degradación de fenol producida por la reacción de foto-Fenton.



**Figura 13:** Gráfica de la conversión de fenol con el blanco (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV).

La curva azul (la que muestra un % de conversión de fenol menor) nos señala la oxidación directa con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteniéndose una degradación de 15,7% bajo las condiciones de reacción. Con esta reacción podemos evidenciar que prácticamente no ocurre oxidación directa del fenol por efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sin luz ni catalizador). La oxidación catalítica es descrita mediante la ecuación 7.3:



Por otra parte la curva roja describe la ruptura fotolítica del fenol (sólo por efecto de la luz UV) consiguiendo una conversión un 50,8%, la cual es mucho mayor a la degradación ocasionada por el peróxido de hidrógeno. Esta disminución de más del

50% de la concentración inicial del contaminante, es de esperarse debido a la gran intensidad y a la longitud de onda de emisión de la lámpara empleada como fuente de luz (254nm) que equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas<sup>[18]</sup>. En la mayoría de los casos la ruptura homolítica produce radicales de acuerdo a la ecuación 7.4:



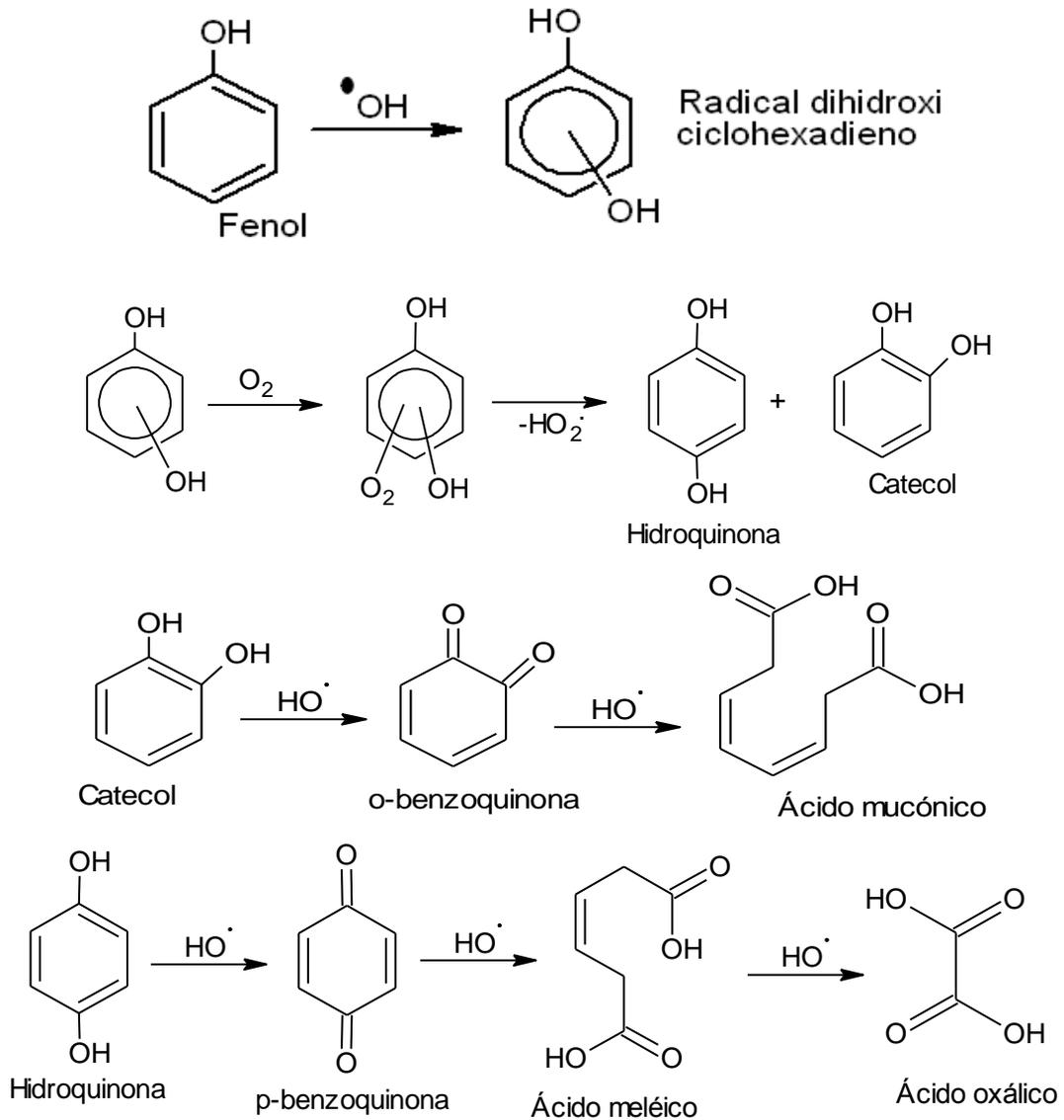
No obstante, al incorporar fotones al proceso de oxidación directa (Fenol + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + hν) como lo ilustra la curva de color verde, el porcentaje de degradación aumenta significativamente a 74,2%, este aumento considerable en la degradación de fenol se atribuye a que al irradiar la molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por fotones con energía superior a la unión O-O se generan las especies <sup>•</sup>OH en el medio de reacción, dicho radical tiene un alto poder oxidante, esta producción de radicales hidroxilo es descrita con la siguiente reacción<sup>[18]</sup>:



Siendo esta reacción una fuente adicional de radicales libres en el sistema. En este caso, se producen dos moles de <sup>•</sup>OH por cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> irradiado, esto induce el importante incremento del porcentaje de la degradación del fenol.

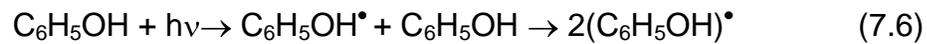
Es conocido que en esta reacción el rendimiento cuántico (Φ) es muy cercano a la unidad, <sup>[43]</sup> entendiéndose rendimiento cuántico como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos. A partir de los (<sup>•</sup>OH) se forman los radicales C-centrados que en presencia de oxígeno forman radicales peroxilo (ROO<sup>•</sup>) intermedios, claves en las reacciones de oxidación y la completa mineralización de los compuestos.

Por cada cuanto de luz absorbido los dos radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos reacciona con una molécula de fenol como se explica en el siguiente mecanismo de reacción: [44]

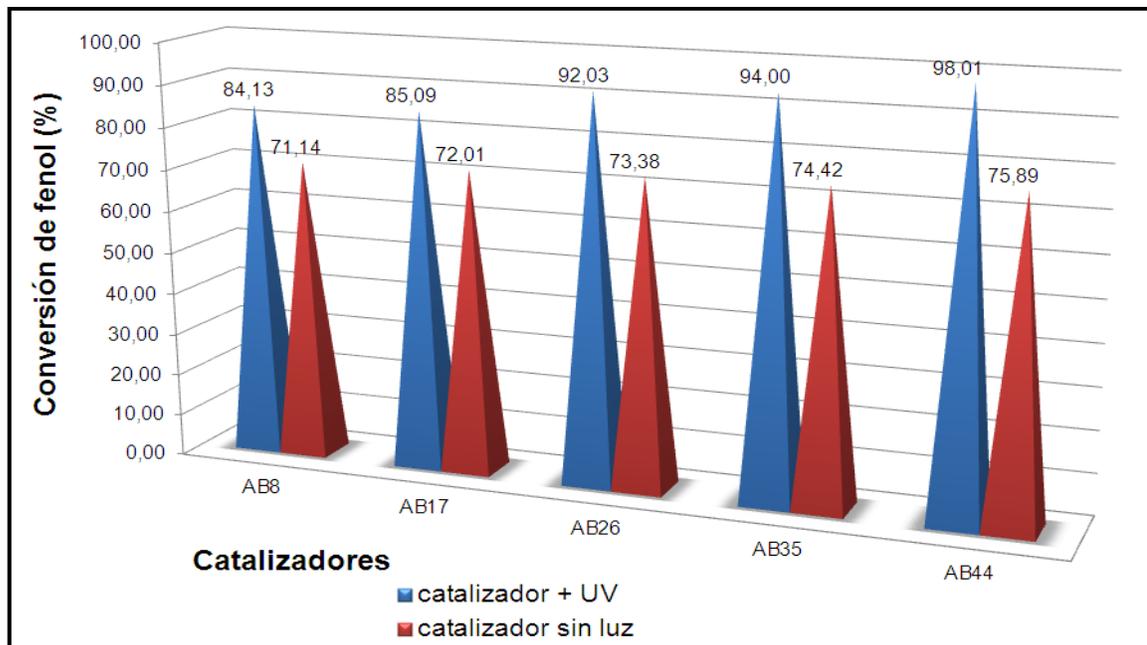


**Figura 14:** Mecanismo de oxidación fotocatalítica del fenol.

Otra de las razones por la cual se está produciendo una degradación mayor de fenol al incorporar radiación, se debe a la reacción fotoquímica entre la molécula de fenol y los fotones. La absorción de luz lleva a la molécula de fenol a un estado excitado que contiene más energía que el estado fundamental. Al contener más energía, la molécula excitada es más reactiva y así puede ser atacada con más facilidad para finalmente lograr su descomposición como lo indica la ecuación 7.6:

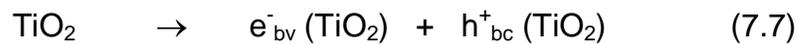


La introducción de un catalizador en estas reacciones aporta una ventaja sustancial al proceso de eliminación del fenol. La siguiente gráfica representa el porcentaje de fenol removido de la solución por los distintos catalizadores seleccionados, considerando el efecto de la radiación.

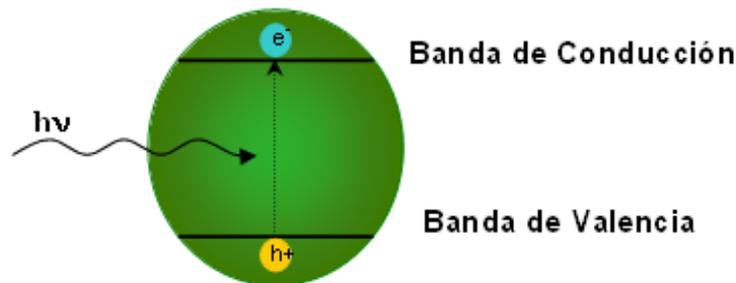


**Figura 15:** Gráfica de la degradación de fenol en con el catalizador sin luz y con luz.

Como se puede observar, la conversión final alcanzada con los distintos catalizadores en ausencia de radiación no depende del sólido porque la misma no cambia al modificar el catalizador. Asumiendo que el área específica no varíe drásticamente entre un material y otro debido a que las condiciones de síntesis fueron las mismas, entonces estos resultados implican que la adsorción es comparable. Por otro lado, al incorporar los fotones la conversión de fenol va incrementando conforme aumenta el contenido de hierro en el material. En este caso, la naturaleza electrónica del material puede justificar esta observación. La estructura electrónica de un semiconductor, como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y la pseudobrookita, está caracterizada por presentar una capa ó banda de valencia ocupada y una capa o banda de conducción vacía; cuando un fotón alcanza o supera la energía de band-gap (diferencia de energía entre ambos niveles), un electrón es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco ( $\text{h}^+$ ) detrás; esto, es conocido como par electrón-hueco.<sup>[45]</sup> El proceso de formación de este par electrón-hueco, se representa como sigue:



En la Figura 16, se muestra la formación del par electrón-hueco:

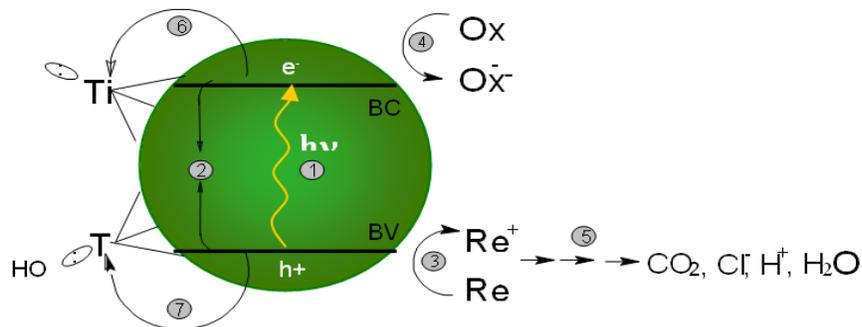


**Figura 16:** Ilustración que muestra la formación del par electrón-hueco.

Cuando el catalizador cuenta con niveles de energía accesibles hay una fuerte interacción electrónica entre el sustrato y el adsorbato (catalizador), por lo que ocurre una mediación en el proceso de transferencia electrónica. La excitación inicial del sistema es seguida por una transferencia de energía o de electrones. Este paso de desexcitación, es el que permite que se dé la reacción química en el proceso de fotocatalisis heterogéneo, los pasos primarios en el mecanismo son: <sup>[46]</sup>

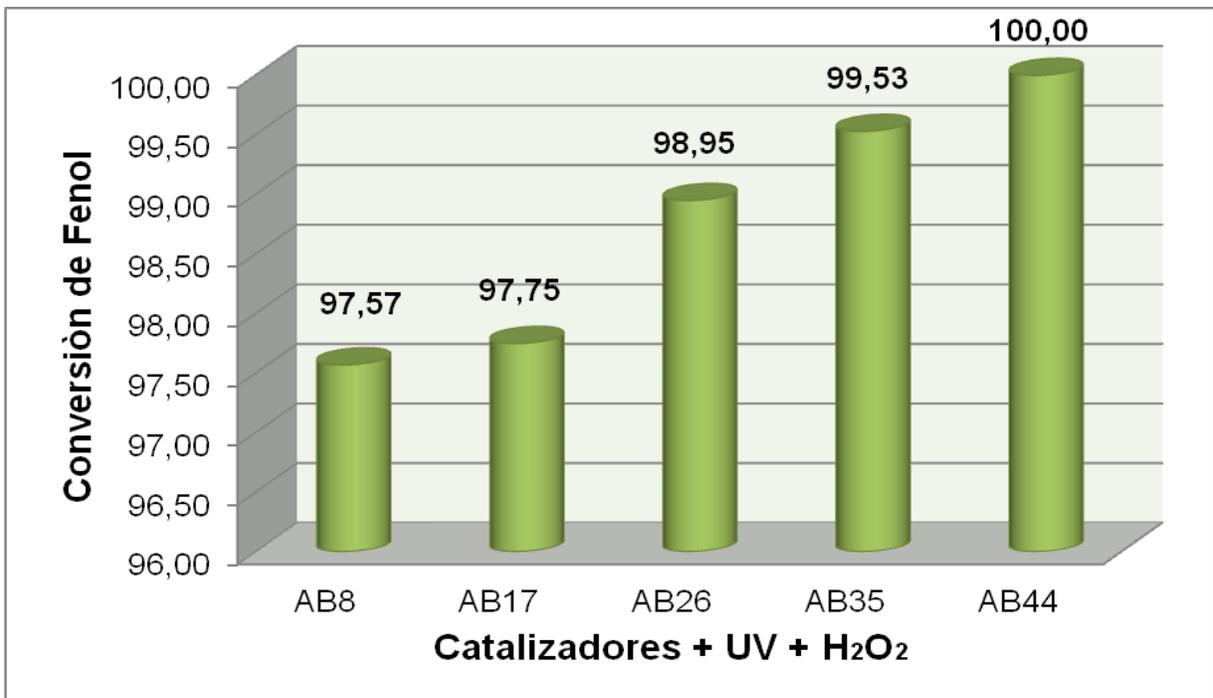
1. Formación de portadores de carga por un fotón.
2. Recombinación de las cargas para liberar calor.
3. Iniciación de un camino oxidativo por un hueco en la capa de valencia.
4. Iniciación de un camino reductivo por un electrón en la capa de conducción.
5. Posteriores reacciones térmicas y fotocatalíticas hasta alcanzar productos de mineralización (Ej.: hidrólisis o reacción con especies de oxígeno activas).
6. Captura de un electrón en la banda de conducción para formar Ti(III).
7. Captura de un hueco en la banda de valencia para formar un grupo titanol superficial (TiOH).

En la Figura 17 se ilustran estos pasos en la superficie del catalizador:



**Figura 17:** Pasos propuestos que ocurren en la superficie del catalizador durante un proceso fotocatalítico.

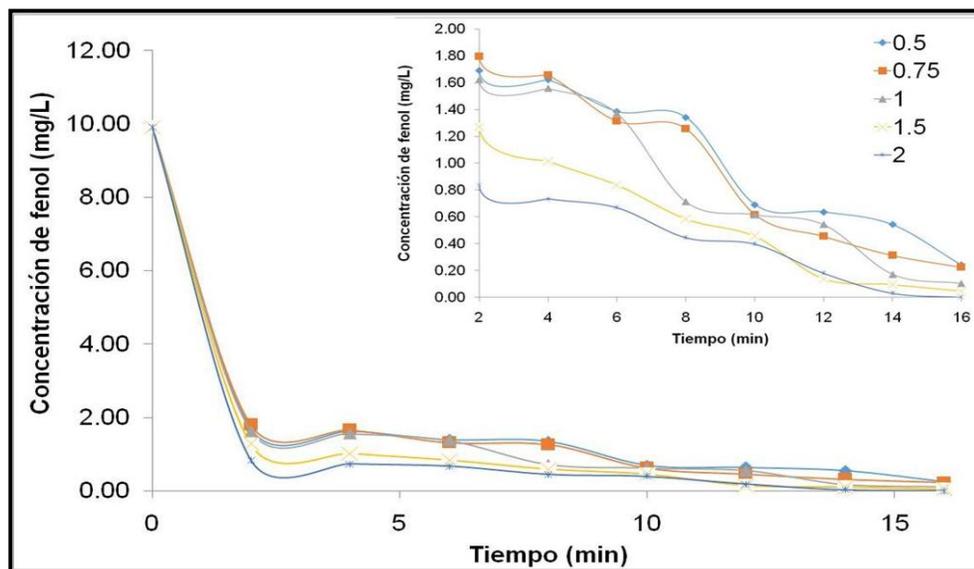
Al tener en el medio de reacción UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Catalizador, se produce una competencia de reacciones, en donde simultáneamente está ocurriendo: oxidación directa, fotoquímica y fotocátalisis. Se obtiene la ruptura total de la materia orgánica por su interacción con el peróxido en el medio y por la incidencia directa de la luz UV sobre la molécula en estudio, además por la fotocátalisis heterogénea ocurrida en la superficie del catalizador. Todas estas reacciones están involucradas en la obtención de los resultados de conversión de fenol presentados en la siguiente gráfica:



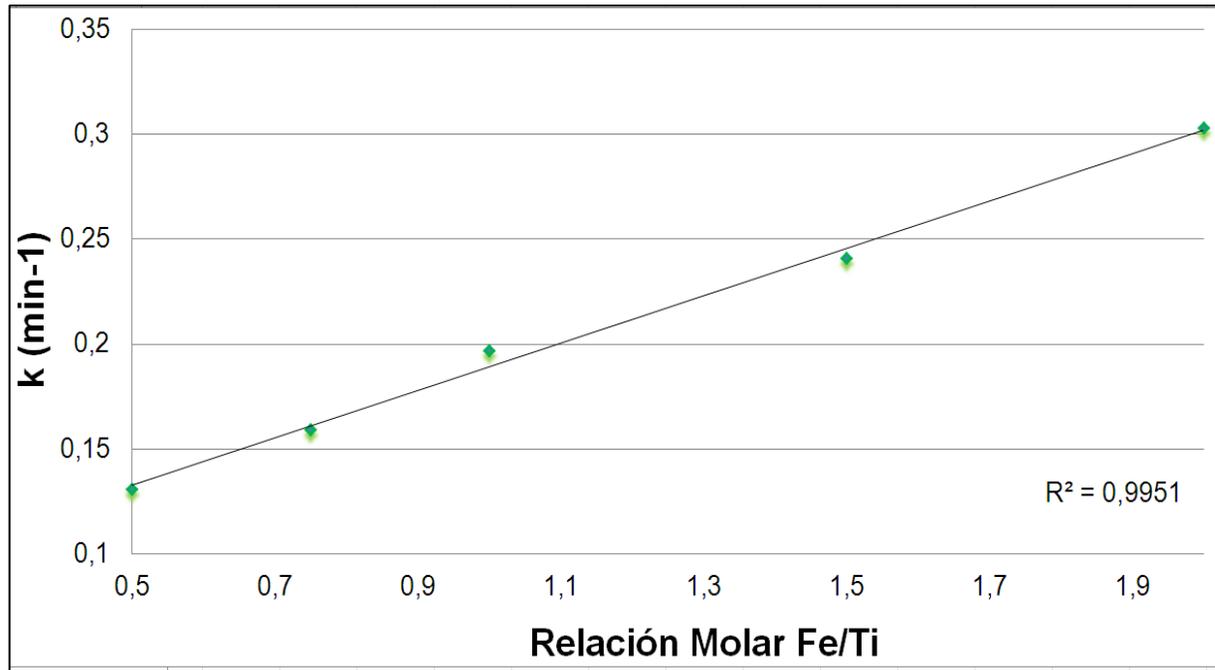
**Figura 18:** Gráfica de la degradación de fenol en la reacción foto-Fenton heterogénea.

Se evidencia que las reacciones de foto-Fenton causan una degradación mucho mayor a todas la reacciones paralelas estudiadas con anterioridad, obteniéndose para todos los catalizadores utilizados una conversión mayor al 90% hasta alcanzar el 100% con el sólido AB44 ( $\text{Fe/Ti} = 2$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $T = 800^\circ\text{C}$ ).

La condición que varía en esta última gráfica es la relación molar  $\text{Fe/Ti}$ , afirmando que a mayor cantidad de hierro en el catalizador mayor es la degradación del contaminante orgánico. Al variar la relación molar de hierro en el sólido, se puede sugerir que existe una relación directa entre la presencia de este metal en la superficie del sólido con la actividad fotocatalítica hacia la oxidación del fenol. En la figura 19, se representa la concentración remanente de fenol obtenida con los distintos catalizadores evaluados, y en el inserto de la figura 20, se presenta la constante cinética de pseudo-primer orden en función de la relación  $\text{Fe/Ti}$ . Como se puede observar, existe un aumento lineal de la constante con respecto al contenido de hierro en el catalizador.



**Figura 19:** Gráfica de la degradación de fenol con catalizadores de  $\text{Fe/Ti}$  distintas.



**Figura 20:** Gráfica de la constante cinética de pseudo-primer orden en función de la relación Fe/Ti de los sólido seleccionados.

Aunque no existe una dependencia importante entre el contenido de hierro y la conversión final de fenol, resulta evidente que la velocidad de reacción aumenta linealmente con el contenido de hierro. Como quedó evidenciado en los espectros Mössbauer y en los patrones de difracción de Rayos X, la cantidad de hematita aumenta al aumentar la relación Fe/Ti, es por tanto posible que la presencia de hematita a nivel superficial sea la que determine las mejoras observadas en la constante de reacción.

Esta mejora puede ser atribuida al efecto de transferencia de carga entre las heterouniones p-n ubicadas en los bordes de grano formados cuando se acoplan semiconductores ó distintas estructuras cristalinas (p.e. anatasa-rutilo). Esta

transferencia de carga, permite disminuir su recombinación lo que incrementa su tiempo de vida, promoviendo entonces la eficiencia catalítica de los fotocatalizadores. <sup>[47]</sup>

Si bien, Gao y col. demostraron que este proceso de transferencia no se encuentra favorecido para el sistema  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sí ocurre con mezclas  $\text{FeTiO}_3\text{-TiO}_2$  y es posible también que ocurra con la combinación  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ . <sup>[48]</sup> En nuestros sistemas coexisten la pseudobrookita y el rutilo, por lo que este fenómeno podría evidenciarse en todos los casos. En este sentido, resulta necesario dilucidar si la mejora observada al aumentar la cantidad de hierro viene dada por el aumento del hierro superficial (debido a la formación de hematita).

Finalmente, con la “heterogeneización” del hierro se logró llevar a cabo la reacción foto-Fenton a pH libre y además se logró una fácil recuperación del catalizador con elevadas conversiones del contaminante y tiempos muy cortos de reacción. Todo esto pone en evidencia el gran potencial que presenta el sistema de reacción propuesto para la descontaminación de aguas impactadas con compuestos orgánicos persistentes, tales como el fenol.

## 8 CONCLUSIONES

- Se determinó que las condiciones más efectivas para sintetizar un fotocatalizador de pseudobrookita fotoactivo para la degradación de fenol, fueron:  $T= 800^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=7$  y  $\text{Fe/Ti}= 0,5$ . Esto se atribuye a lo siguiente:
- Bajo las condiciones de síntesis empleadas no se logra obtener pseudobrookita a una temperatura menor a  $800^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de calcinación resulta el parámetro más influyente sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados.
- Los patrones de difracción de rayos X confirman que al mantener fija la temperatura y la relación molar  $\text{Fe/Ti}$ , a menor  $\text{pH}$  se obtienen mayores tamaños de cristalito tanto para la pseudobrookita como para las fases de  $\text{TiO}_2$  segregadas.
- Bajo los parámetros de síntesis empleados no se logra obtener únicamente la fase pseudobrookita. En todos los sólidos se observa la presencia de fases cristalinas secundarias, como rutilo y/o hematita. Es posible que en este fenómeno, el efecto térmico sea más determinante que la relación  $\text{Fe/Ti}$  nominal.
- Se alcanzó 100% de degradación del fenol bajo la reacción de foto-Fenton empleando el catalizador AB44 ( $T= 800^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{pH}=7$  y  $\text{Fe/Ti}= 2$ ). Posiblemente ocasionado por una mayor cantidad de hierro superficial.
- La velocidad de degradación de fenol empleando el método de foto-Fenton heterogéneo y bajo las condiciones operacionales, es directamente proporcional con el contenido de hierro presente en el sólido.

## 9 RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto del agente acomplejante en la disminución de la velocidad de la reacción de hidrólisis del precursor de titanio.
- Calcular la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT) en las alícuotas de las reacciones finales de la degradación de fenol, para confirmar la completa mineralización del contaminante.
- Analizar las características ópticas y texturales de los sólidos preparados. para conocer su potencial aplicación empleando luz visible.
- Realizar DRX a temperaturas programadas para determinar las fases no-estequiométricas formadas.

## 10 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Castillo, L.A., Sillet, A., Roussy, J., Degorce, J.-R., y Thomas, O. (2000). Treatment of high organic-loaded Industrial effluents. *Wat. Sci. Tech*, 42(5-6), pp. 115-118.
- [2] McMurry, J. (2008). *Química orgánica*. (7ma edición). Cengage Learning.
- [3] Camacho, C. (6 de Enero 2015). *Compuestos fenólicos y el medio ambiente*. Recuperado de: <http://monografias.umcc.cu/monos/2009/AGRONOMIA/m09agr9.pdf>
- [4] Rigola, M. (1989). *Tratamiento de aguas industriales. Aguas de procesos y residuales*. Barcelona (España): Marcombo Ediciones Técnicas.
- [5] Forero, J., Ortiz, O., y Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinerías. *CT&F Ciencia Tecnología y Futuro*, 3 (1), pp. 97-109.
- [6] Lee, S., Oh, J., y Park, Y. (2006). Degradation of Phenol with Fenton-like Treatment by Using Heterogeneous Catalyst (Modified Iron Oxide) and Hydrogen Peroxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (4), pp. 489-494.
- [7] Rodríguez, S. (2009). *Evaluar la degradación del fenol empleando un método de oxidación avanzada: ozono- luz ultravioleta- catalizador*. [Trabajo Especial de Grado]. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Venezuela.

- [8] Chirinos, E. (2013). *Estudio de la factibilidad de la degradación del fenol utilizando el proceso foto-fenton catalítico*. [Trabajo Especial de Grado]. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Venezuela.
- [9] Vinogradov, A., V. Gerasimova, T., Vinogradov, V., y Agafonov, A. (2012). New Approach to Obtaining Nanosized Pseudobrookite Crystals. *Nanotechnologies in Russia*, 7 (9-10), pp. 452-456.
- [10] Glynn, H. y Heinke, G. (1999). *Ingeniería Ambiental*. (2da Edición). México: Pearson Educación.
- [11] Ramalho, R. (2003). *Tratamiento de aguas residuales* (Edición revisada). España: Reverté, S.A.
- [12] Dolz, J. y Gómez, M. (1994). Problemática del drenaje de aguas pluviales en zonas urbanas y del estudio hidráulico de las redes de colectores. *Universitat Politècnica de Catalunya*, 1(1), pp.55.
- [13] Ferrara, G., Najul, M., Lara, M. y Sánchez, R. (2008). *Fundamentos para la evaluación y control de la calidad ambiental*. Caracas (Venezuela): Universidad Central de Venezuela, Centro de Estudio del desarrollo.
- [14] Díaz, M., Bustos, M., y Espinosa, A. (2004). *Pruebas de toxicidad acuática: fundamentos y métodos*. Bogotá (Colombia): Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería Civil, Sección de Ingeniería Ambiental.
- [15] Coz, A., y Villaseñor, J. Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa. *Tratamiento de aguas residuales*. pp.104

- [16] Nemerow, N. (1977). *Aguas residuales industriales: teoría, aplicaciones y tratamiento*. Madrid: H. Blume.
- [17] Vall, P. (2001). Oxidación mediante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *ASECORP ON-LINE. Colaboración Técnica*. 3.
- [18] Knoxles, R. (1982). *Microbiological Rev.* 46 (1): 43.
- [19] Bigda, R.J. (1995). Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91, pp. 62-66.
- [20] Lin, S. y Lo, C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31, pp. 2050-2056,
- [21] Huang, H. y Lu, M. (1993). Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Dichlorovos Over Titanium Dioxide Supported on Glass. *J. Photochemistry Photobiology A. Chemistry*, 76(1/2), pp.103-110.
- [22] Sánchez, R. (2011). *Síntesis de TiO<sub>2</sub> mediante procesos Sol-gel para su aplicación en procesos fotocatalíticos*. [Trabajo de fin de carrera]. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, España.
- [23] Mineral Data Publishing. (2001-2005). *Pseudobrookite*. 1.
- [24] Range, T. (Enero 15, 2015). *Pseudobrookita*. Recuperado de:  
file:///D:/Documents%20and%20Settings/Administrador/Mis%20documentos/Abraham/U  
CV/Tesis/DESCARGAS/pseudobrookita.pdf

- [25] Jin, L. y Zhou C. (2013). Electronic structures and optic properties of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  using LSDA+U approach. *Progress in Natural Science: Materials International*. 23 (4), pp. 413-419.
- [26] Aguilar, M. (1989). Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. *Secretaría de Economía, Estados unidos mexicanos NMX-AA-050-SCFI-2001*.
- [27] American Public Health Association. (2003) *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*. (Fourteenth Edition). Washington DC: Board. pp. (580-581).
- [28] Decreto 883, *Normas para la clasificación y el control de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*. Gaceta N° 5021. República Bolivariana de Venezuela, 1995.
- [29] ASTM Standard D-1783. Test Method for Determining Air Leakage Rate by Dilution, *Annual Book of Standards*, Vol. 3, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1982.
- [30] Guzmán, C. (2008). *Petrología magnética: aplicación integrada de magnetismo y técnicas petrológicas para la interpretación de estudios paleomagnéticos en basaltos de las shetlands del sur, antártica*. [Memoria para optar al título de geologa]. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias físicas y matemáticas, Chile.
- [31] Atlas of Eh-pH diagrams National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Naoto TAKENO May 2005.
- [32] Range, T. (Agosto 28, 2015). *Complejos de hierro*. Recuperado de: <http://www.heurema.com/QG/QG28/QG28-ComplejFe.pdf>

- [33] Seitz, G., Penin, N., Decoux, L., Wattiaux, A., Duttine, M., y Gaudon, M. (2015). Near the Ferric Pseudobrookite Composition ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02847.
- [34] Galvis, J.; Ramírez, H., Montes, J., Sánchez, J. y Osorio, J., (2009). Crecimiento y caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. S1 (3). pp. 975-983.
- [35] Ochoa, Y., Ortegón, Y., y Rodríguez, J. (2010). Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 52, pp. 29-40.
- [36] Flórez, S., Pardo, S. (2009). *Síntesis de Recubrimientos biocerámicos de HA reforzada con  $\text{TiO}_2$  sobre acero quirúrgico 316L*. [Trabajo de Grado]. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Colombia.
- [37] Cristóbal, A., Aglietti, E., y Porto, J. . (2007). Evolución mecanoquímica y térmica del sistema Ti- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Congreso SAM/CONAMET 2007*. pp. 1021-1026.
- [38] Hernández, A. (2010). Degradación de azul de metileno y 4-clorofenol por fotocatalisis con luz ultravioleta, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalizador. [Tesis Profesional]. Instituto Tecnológico de Toluca, Facultad de Ingeniería, México.
- [39] Aljuraide, N., Mousa, M., Hessien, M., Qhatani, M., y Ashour, A. (2011). Structural properties of ferric pseudobrookite  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  powder prepared by a new method. *Nanoparticles*, 4 (1).

- [40] Chiou-Pirng, W. (1988). The room temperature Móssbauer investigation of the pseudobrookite system. [Tesis de Grado en Master of Science]. Texas Tech University, EEUU.
- [41] Delekar, S., Yadav, H., Achary, S., Meena, S., Pawar, S. (2012). *Applied Surface Science*. 263, pp. 536–545.
- [42] Vejpravova, J., Niznansky, D., Vales, V., Bittova, B., Tyrpekl, V., Danis, S., Holy, V., Doyle, S. (2012). *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. 6, pp. 34-37.
- [43] Garcés, L., Mejía, E., Santamaría, J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*. 1(1). pp. 83-92.
- [44] López, R., Núñez, O., Morales, F., C y Liewald, W. (1999). Aplicación de sistemas oxidantes avanzados en el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera (sistema fenton). *Acta científica Venezolana*, 50 (6), pp 75-80
- [45] Linsebigler, A., Lu, G., y Yates, J. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (3).
- [46] Hofmann, M., Martin, S., Choi, W. y Bahnemann, D. (1995). Enviromental applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemicals Reviews*, 95 (1).
- [47] Girish, S., Gomathi L., y Kumar. Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics A. Phys. Chem. pp. 13211–13241.

[48] Gao, B., Kim, Y., Chakraborty, A., Lee, W. (2008). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light. *Copyright Elsevier. Appl. Catal. B: Environ.* 83. pp. 202-207.

[49] Gennari, F., Andrade, J., Pasquevich, D. (1998). Formation of pseudobrookites through gaseous chloride and by solid-state reaction. *Journal of materials science* 33. pp. 1563-1569.

## 11 APÉNDICE

### 11.1 Etiquetado de los sólidos.

**Tabla 7:** Etiquetado de los sólidos.

Sólido	pH	Temperatura	Relación molar Fe/Ti
AB1	4	300°C	0,50
AB2	7		
AB3	10		
AB4	4	500°C	
AB5	7		
AB6	10		
AB7	4	800°C	
AB8	7		
AB9	10		
Sólido	pH	Temperatura	Relación molar
AB10	4	300°C	0,75
AB11	7		
AB12	10		
AB13	4	500°C	
AB14	7		
AB15	10		
AB16	4	800°C	
AB17	7		
AB18	10		
Sólido	pH	Temperatura	Relación molar
AB19	4	300°C	1,00
AB20	7		
AB21	10		
AB22	4	500°C	
AB23	7		
AB24	10		
AB25	4	800°C	
AB26	7		
AB27	10		

Sólido	pH	Temperatura	Relación molar Fe/Ti
AB28	4	300°C	1,50
AB29	7		
AB30	10		
AB31	4	500°C	
AB32	7		
AB33	10		
AB34	4	800°C	
AB35	7		
AB36	10		
Sólido	pH	Temperatura	Relación molar
AB37	4	300°C	2,00
AB38	7		
AB39	10		
AB40	4	500°C	
AB41	7		
AB42	10		
AB43	4	800°C	
AB44	7		
AB45	10		

## 11.2 Cálculos iniciales para la síntesis de catalizadores.

Partiendo de la reacción:



Se estableció sintetizar 5g de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , como la relación estequiométrica entre  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  y el  $\text{TiCl}_4$  es 1:1 se toma el  $\text{TiCl}_4$  como reactivo limitante y a partir de un volumen fijo de  $\text{TiCl}_4$  se calcula la cantidad de  $\text{FeCl}_3$  necesaria para obtener los gramos deseados. A continuación se presentan los datos de los reactivos y productos.

**Tabla 8:** Datos de los reactivos y productos.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Pureza (%)	Densidad (g/ml)	Concentración (mg/L)
$\text{FeCl}_3$	162,2	98 m/m	2,90	-
$\text{TiCl}_4$	189,68	-	1,73	$36842,4 \pm 675,5$
$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$	239,55	-	-	-

La concentración de  $\text{TiCl}_4$  en ppm se pasó a molaridad, se calculó los moles que hay en 5g de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  a obtener y finalmente el volumen necesario de  $\text{TiCl}_4$  para alcanzar 5g de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ :

$$M_{\text{TiCl}_4} = 36842,4 \frac{\text{mg}}{1\text{L}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1\text{mol TiCl}_4}{189,68\text{g}} = 0,1942 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{TiCl}_4$$

$$\text{mol}_{\text{Fe}_2\text{TiO}_5} = \frac{5 \text{ mg}}{239,55\text{g/mol}} \times = 0,0209 \text{ mol Fe}_2\text{TiO}_5$$

$$V_{\text{TiCl}_4} = \frac{0,0209 \text{ mol}}{0,1942\text{mol/L}} \times \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} = 107,6 \text{ mL TiCl}_4$$

Se requieren 107,6mL de  $TiCl_4$  para obtener 5g de  $Fe_2TiO_5$  se decidió para facilitar la medición del volumen tomar un volumen fijo de 100mL de  $TiCl_4$ .

A partir de los 100mL de  $TiCl_4$  se recalcula la masa de  $Fe_2TiO_5$  a obtener:

$$mol_{TiCl_4} = 0,1L TiCl_4 \times \frac{0,1942 mol TiCl_4}{1L} = 0,0194 mol TiCl_4$$

$$g_{Fe_5TiO_5} = 0,1L TiCl_4 \times \frac{1 mol Fe_5TiO_5}{1 mol TiCl_4} \times \frac{239,55g}{mol Fe_5TiO_5} = 4,65 g Fe_5TiO_5$$

Con los 0,01942 moles de  $TiCl_4$  se calculan los gramos de  $FeCl_3$  necesarios para cada una de las relaciones molares establecidas:

$$Fe/Ti=0,50 \Rightarrow Fe = 0,5 \times 0,01942 mol TiCl_4 = 9,7 \times 10^{-3} \times 162,2 g/mol \times (100/98) = 1,6054g$$

$$Fe/Ti=0,75 \Rightarrow Fe = 0,75 \times 0,01942 mol TiCl_4 = 0,0146 \times 162,2 g/mol \times (100/98) = 2,4107g$$

$$Fe/Ti=1,00 \Rightarrow Fe = 1,00 \times 0,01942 mol TiCl_4 = 0,0194 \times 162,2 g/mol \times (100/98) = 3,2142g$$

$$Fe/Ti=1,50 \Rightarrow Fe = 1,50 \times 0,01942 mol TiCl_4 = 0,0291 \times 162,2 g/mol \times (100/98) = 4,8213g$$

$$Fe/Ti=2,00 \Rightarrow Fe = 2,00 \times 0,01942 mol TiCl_4 = 0,0388 \times 162,2 g/mol \times (100/98) = 6,4284g$$

Finalmente se estableció que la cantidad de ácido cítrico a utilizar tenía que estar en relación 1:1 con el  $TiCl_4$  para ello se requiere una cantidad de  $C_6H_8O_7$ :

$$g_{C_6H_8O_7} = 0,0194 mol TiCl_4 \times \frac{192,13 g C_6H_8O_7}{1mol} = 3,7312 mol C_6H_8O_7$$

Tomando entonces como cantidad fija para todas las síntesis 3,73g de ácido cítrico.

### 11.3 Preparación, filtrado y calcinado de los catalizadores.

#### Síntesis #1: Relación Molar 0,5

**Tabla 9:** Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=0,5.

Preparación del Sólido.					
pH	FeCl <sub>3</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	A. Cítrico (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
4,03 ± 0,01	1,61 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	50,00 ± 0,02
7,07 ± 0,01	1,61 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	60,00 ± 0,02
10,01 ± 0,01	1,61 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	120,00±0,02

Filtrado y secado.			
pH	Filtrado (mL)	Sólido Mojado (g)	Sólido Seco (g)
4,07 ± 0,01	158,0 ± 0,5	118,20 ± 0,02	1,92 ± 0,02
6,85 ± 0,01	162,0 ± 0,5	54,49 ± 0,02	7,70 ± 0,02
10,03 ± 0,01	188,0 ± 0,5	9,58 ± 0,02	1,93 ± 0,02

Calcinado.						
pH	300 °C		500 °C		800 °C	
	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)
4	0,46 ± 0,01	0,33 ± 0,01	8,00 ± 0,01	1,6 ± 0,01	1,00 ± 0,01	0,68 ± 0,01
7	2,00 ± 0,01	1,11 ± 0,01	2,05 ± 0,01	0,8 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,59 ± 0,01
10	0,49 ± 0,01	0,31 ± 0,01	7,00 ± 0,01	1,8 ± 0,01	1,01 ± 0,01	0,38 ± 0,01

**Síntesis #2: Relación Molar 0,75****Tabla 10:** Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=0,75.

Preparación del Sólido.					
pH	FeCl <sub>3</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	A. Cítrico (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
4,04 ± 0,01	2,41 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	96,00 ± 0,02
7,00 ± 0,01	2,41 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	102,00±0,02
10,00 ± 0,01	2,41 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	380,00±0,02

Filtrado y secado.			
pH	Filtrado (mL)	Sólido Mojado (g)	Sólido Seco (g)
4,07 ± 0,01	150,0 ± 0,5	88,49 ± 0,02	42,86 ± 0,02
7,10 ± 0,01	165,0 ± 0,5	67,58 ± 0,02	34,23 ± 0,02
9,96 ± 0,01	354,0 ± 0,5	51,29 ± 0,02	27,62 ± 0,02

Calcinado.						
pH	300 °C		500 °C		800 °C	
	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)
4	10,01 ± 0,01	5,21 ± 0,01	16,31 ± 0,01	2,88 ± 0,01	15,04 ± 0,01	2,56 ± 0,01
7	10,01 ± 0,01	3,83 ± 0,01	12,70 ± 0,01	2,73 ± 0,01	10,01 ± 0,01	1,99 ± 0,01
10	10,01 ± 0,01	4,65 ± 0,01	6,39 ± 0,01	1,81 ± 0,01	10,01 ± 0,01	2,44 ± 0,01

**Síntesis #3: Relación Molar 1,00****Tabla 11:** Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=1,00.

Preparación del Sólido.					
pH	FeCl <sub>3</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	A. Cítrico (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
4,08 ± 0,01	3,21 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	60,00 ± 0,02
7,07 ± 0,01	3,21 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	70,00 ± 0,02
10,01 ± 0,01	3,21 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	150,00±0,02

Filtrado y secado.			
pH	Filtrado (mL)	Sólido Mojado (g)	Sólido Seco (g)
4,08 ± 0,01	170,0 ± 0,5	70,47 ± 0,02	55,72 ± 0,02
7,07 ± 0,01	208,0 ± 0,5	74,39 ± 0,02	57,91 ± 0,02
10,01 ± 0,01	261,0 ± 0,5	118,70 ± 0,02	91,45 ± 0,02

Calcinado.						
	300 °C		500 °C		800 °C	
pH	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)
4	25,33 ± 0,01	4,82 ± 0,01	15,04 ± 0,01	1,69 ± 0,01	15,33 ± 0,01	1,48 ± 0,01
7	27,79 ± 0,01	5,71 ± 0,01	15,02 ± 0,01	1,57 ± 0,01	15,07 ± 0,01	1,59 ± 0,01
10	36,12 ± 0,01	5,81 ± 0,01	30,01 ± 0,01	1,65 ± 0,01	25,29 ± 0,01	1,59 ± 0,01

**Síntesis #4: Relación Molar 1,50**

**Tabla 12:** Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=1,50.

Preparación del Sólido.					
pH	FeCl <sub>3</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	A. Cítrico (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
4,01 ± 0,01	4,82 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	83,00 ± 0,02
7,03 ± 0,01	4,82 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	117,00±0,02
10,00 ± 0,01	4,82 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	300,00±0,02

Filtrado y secado.			
pH	Filtrado (mL)	Sólido Mojado (g)	Sólido Seco (g)
4,01 ± 0,01	140,0 ± 0,5	78,05 ± 0,02	46,81 ± 0,02
7,03 ± 0,01	175,0 ± 0,5	75,15 ± 0,02	38,65 ± 0,02
10,01 ± 0,01	341,0 ± 0,5	75,72 ± 0,02	30,94 ± 0,02

Calcinado.						
	300 °C		500 °C		800 °C	
pH	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)
4	15,00 ± 0,01	6,93 ± 0,01	12,00 ± 0,01	2,06 ± 0,01	17,00 ± 0,01	2,91 ± 0,01
7	12,00 ± 0,01	4,63 ± 0,01	10,00 ± 0,01	2,09 ± 0,01	16,00 ± 0,01	3,24 ± 0,01
10	12,00 ± 0,01	4,28 ± 0,01	8,00 ± 0,01	2,29 ± 0,01	10,00 ± 0,01	2,68 ± 0,01

**Síntesis #5: Relación Molar 2,00****Tabla 13:** Síntesis de los Sólidos Fe/Ti=2,00.

Preparación del Sólido.					
pH	FeCl <sub>3</sub> (g)	TiCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	A. Cítrico (g)	NH <sub>4</sub> OH (mL)
4,02 ± 0,01	6,43 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	80,00 ± 0,02
7,05 ± 0,01	6,43 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	88,00 ± 0,02
10,01 ± 0,01	6,43 ± 0,01	100,00 ± 0,08	50,00 ± 0,08	3,73 ± 0,01	253,00±0,02

Filtrado y secado.			
pH	Filtrado (mL)	Sólido Mojado (g)	Sólido Seco (g)
4,07 ± 0,01	135,0 ± 0,5	85,11 ± 0,02	43,26 ± 0,02
7,07 ± 0,01	160,0 ± 0,5	73,94 ± 0,02	38,34 ± 0,02
10,00 ± 0,01	230,0 ± 0,5	63,75 ± 0,02	30,76 ± 0,02

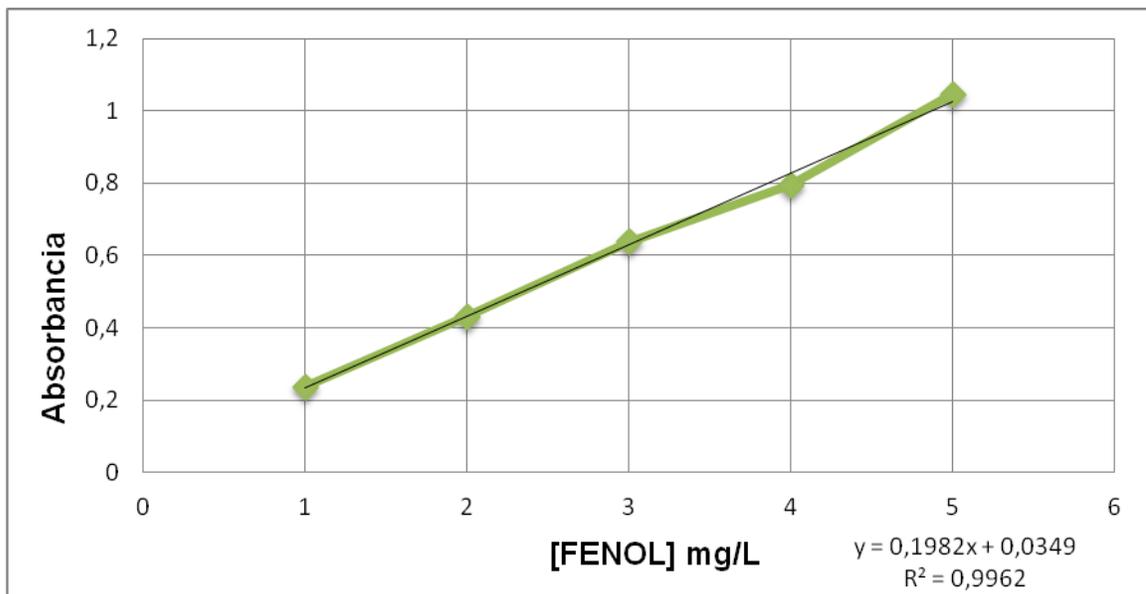
  

Calcinado.						
pH	300 °C		500 °C		800 °C	
	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)	Peso antes (g)	Peso después (g)
4	10,13 ± 0,01	3,95 ± 0,01	10,02 ± 0,01	2,14 ± 0,01	8,44 ± 0,01	1,78 ± 0,01
7	10,31 ± 0,01	3,7 ± 0,01	9,56 ± 0,01	2,20 ± 0,01	7,96 ± 0,01	1,90 ± 0,01
10	10,00 ± 0,01	3,48 ± 0,01	5,23 ± 0,01	1,39 ± 0,01	4,75 ± 0,01	1,31 ± 0,01

#### 11.4 Curva de calibración de fenol.

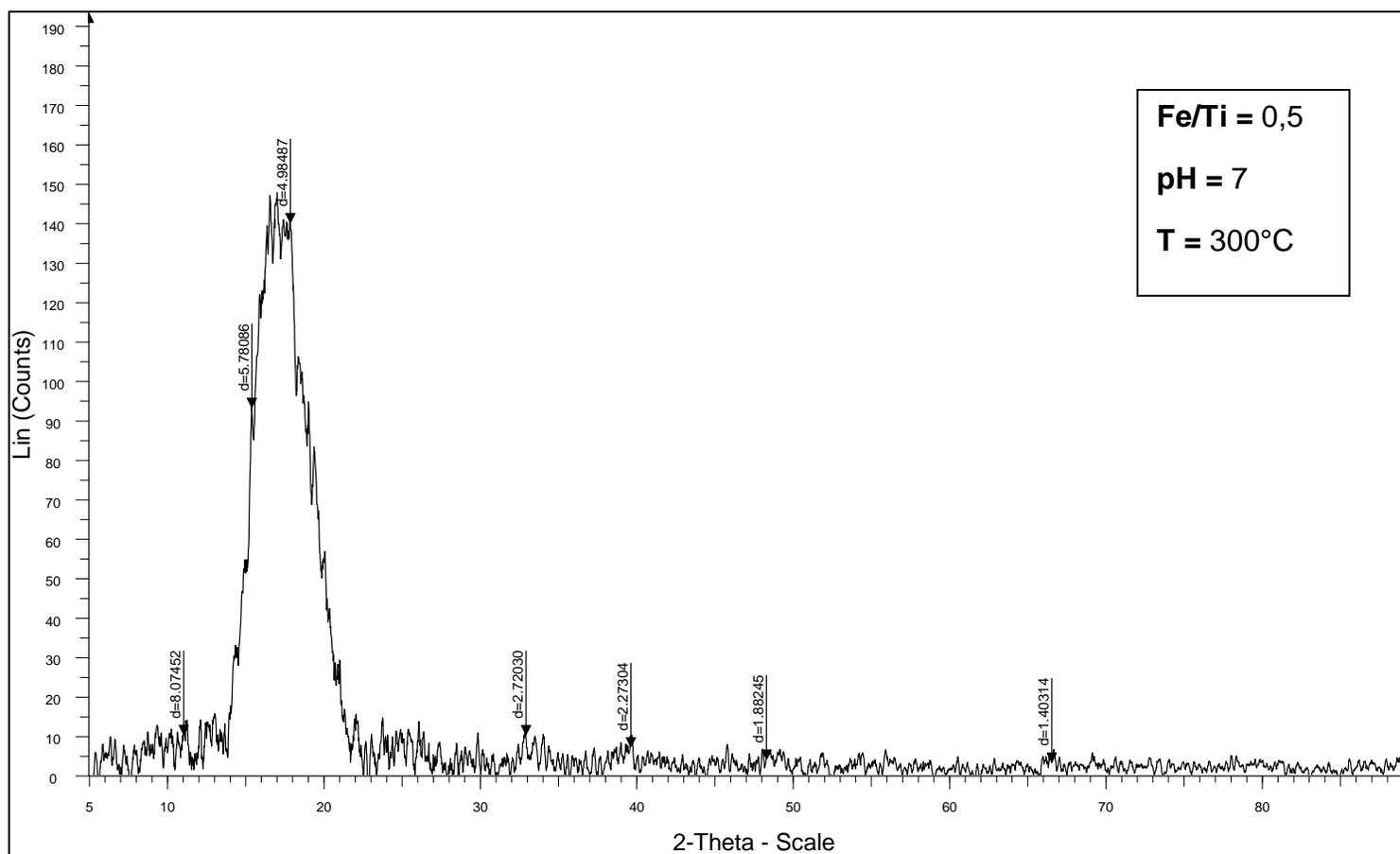
**Tabla 14:** Patrones preparados para la curva de calibración.

[Fenol] (mg/L)	Solución madre(mg/L)	Alícuota (mL)	Enrase (mL)	Absorbancia
1	100	1 ± 0,03	100,00 ± 0,16	0,2366
2	100	2 ± 0,03	100,00 ± 0,16	0,4318
3	100	3 ± 0,03	100,00 ± 0,16	0,6383
4	100	4 ± 0,03	100,00 ± 0,16	0,7959
5	100	5 ± 0,03	100,00 ± 0,16	1,0458

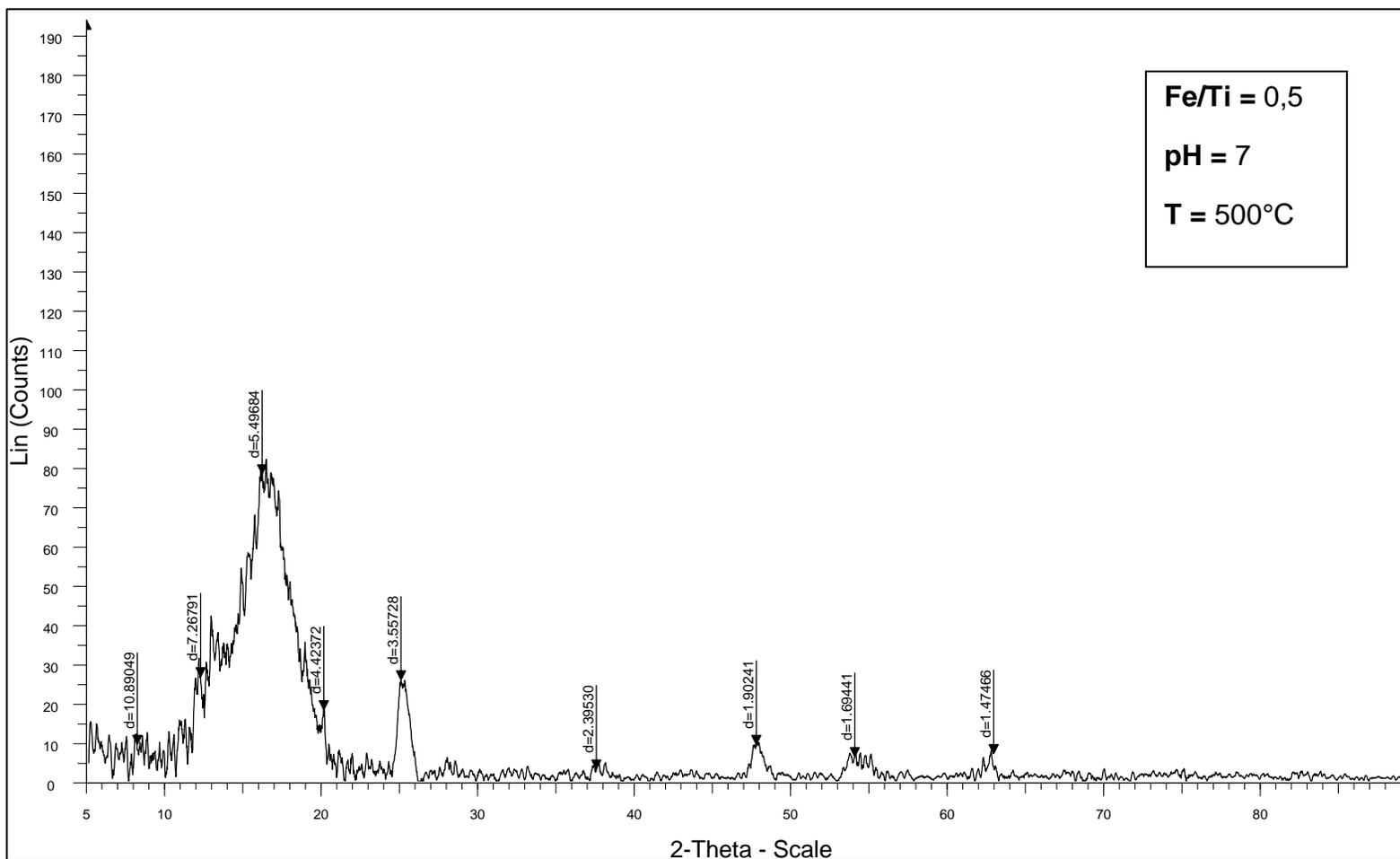


**Figura 21:** Curva de calibración de fenol.

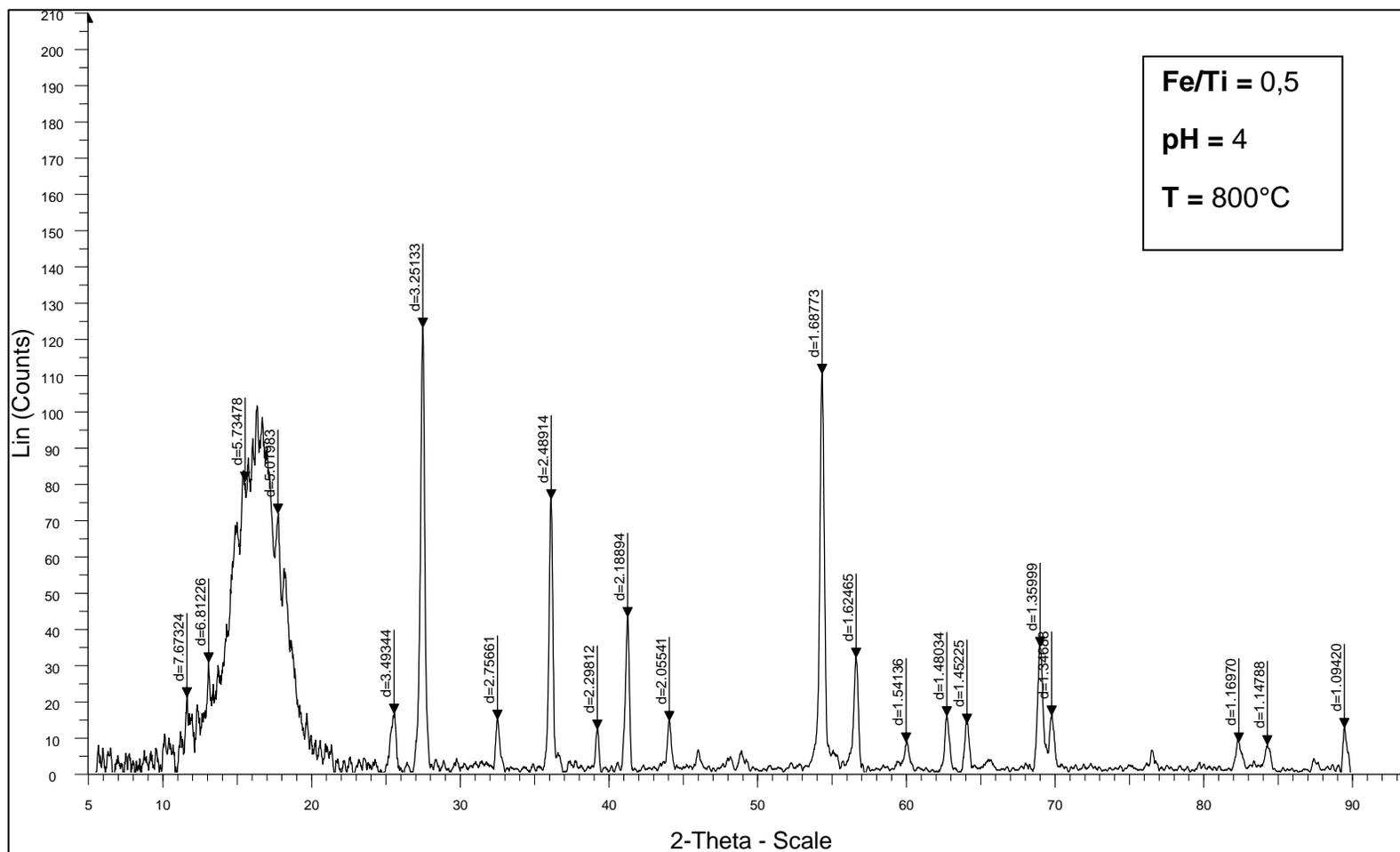
### 11.5 Difractogramas de Rayos X de los sólidos.



**Figura 22:** Difractograma del sólido AB2. Fe/Ti=0,5; T=300°C; pH=7.



**Figura 23:** Difractograma del sólido AB5. Fe/Ti=0,5; T=500°C; pH=7.



**Figura 24:** Difractograma del sólido AB7. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=4.

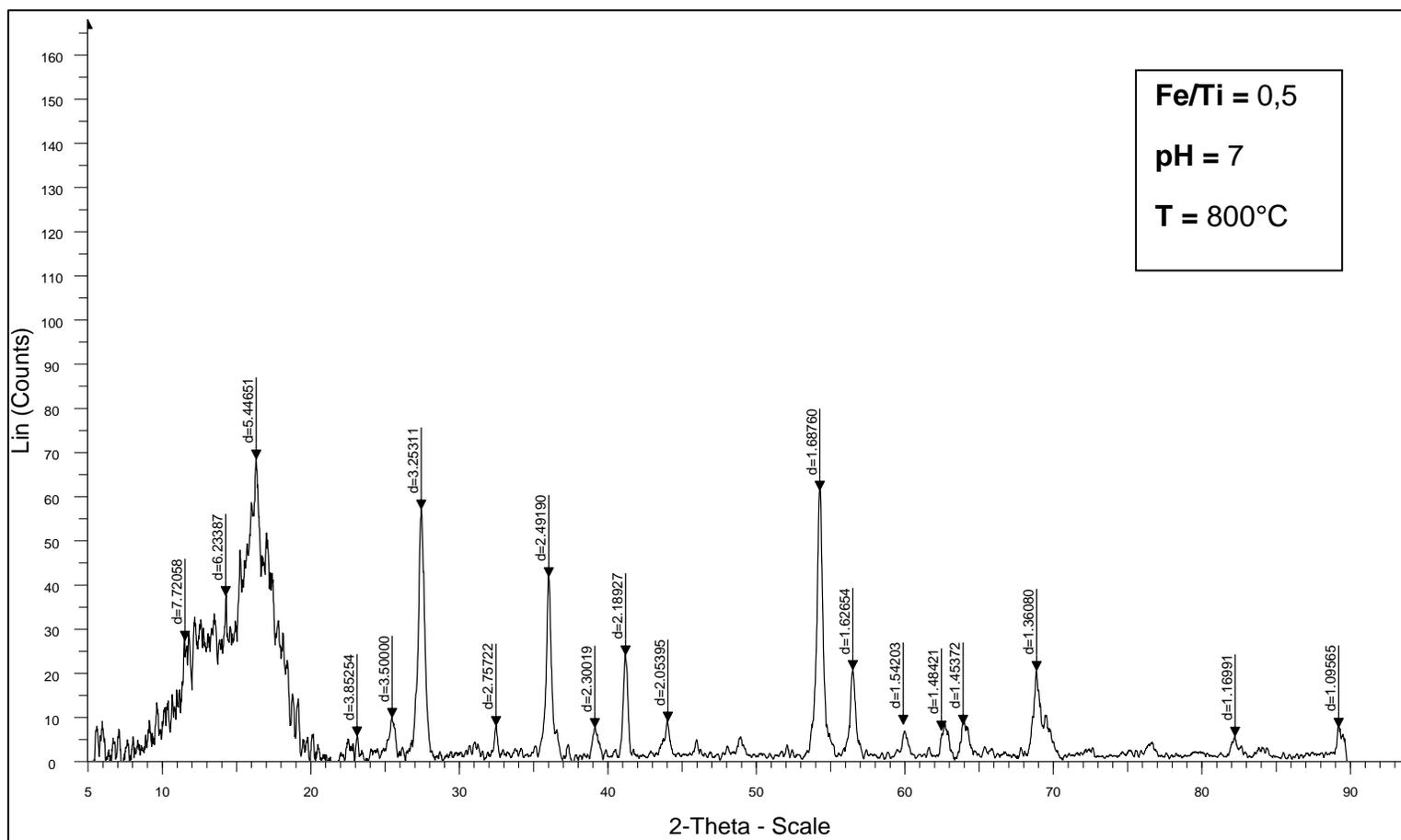


Figura 25: Difractograma del sólido AB8. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=7.

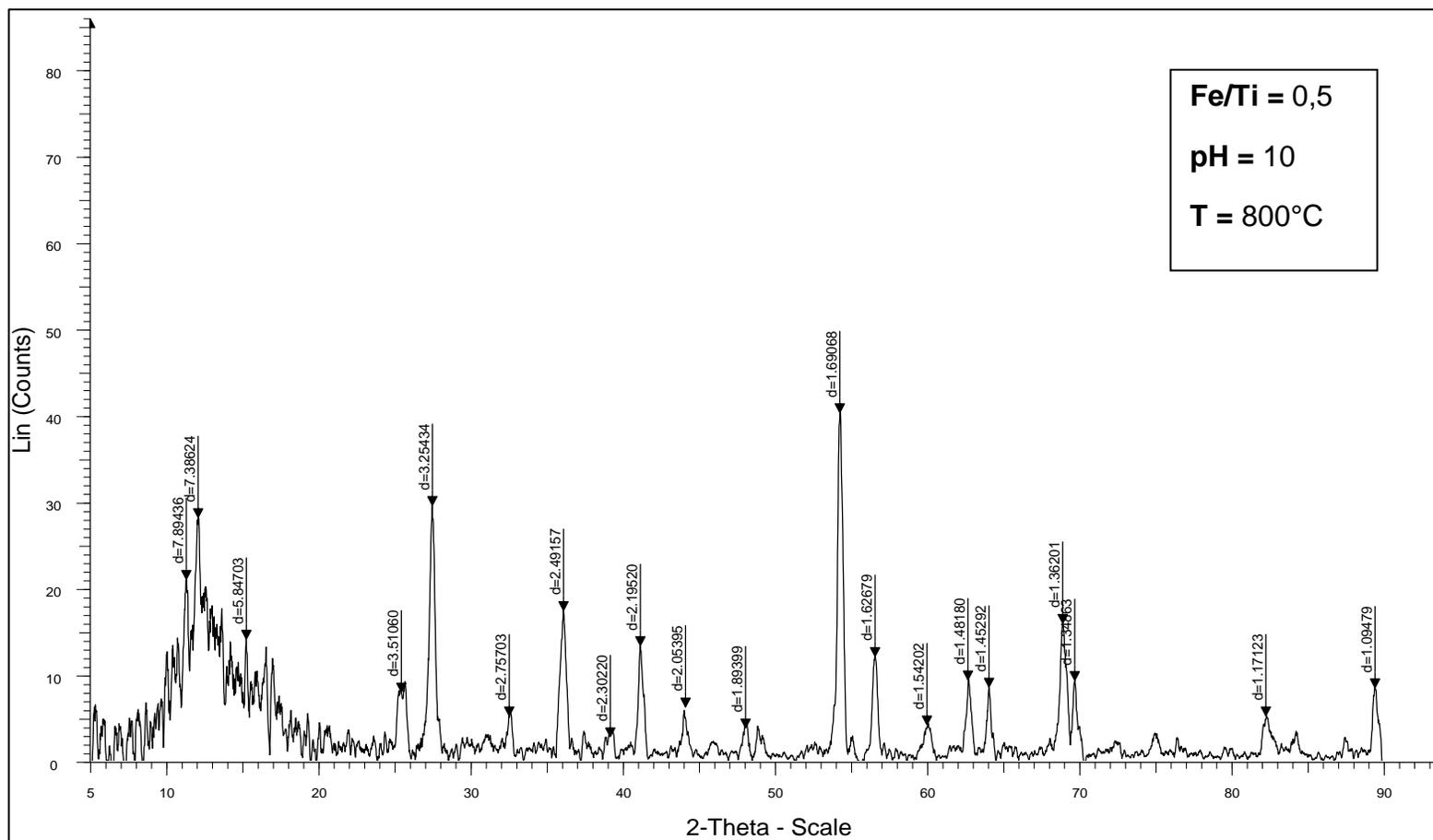


Figura 26: Difractograma del sólido AB9. Fe/Ti=0,5; T=800°C; pH=10.

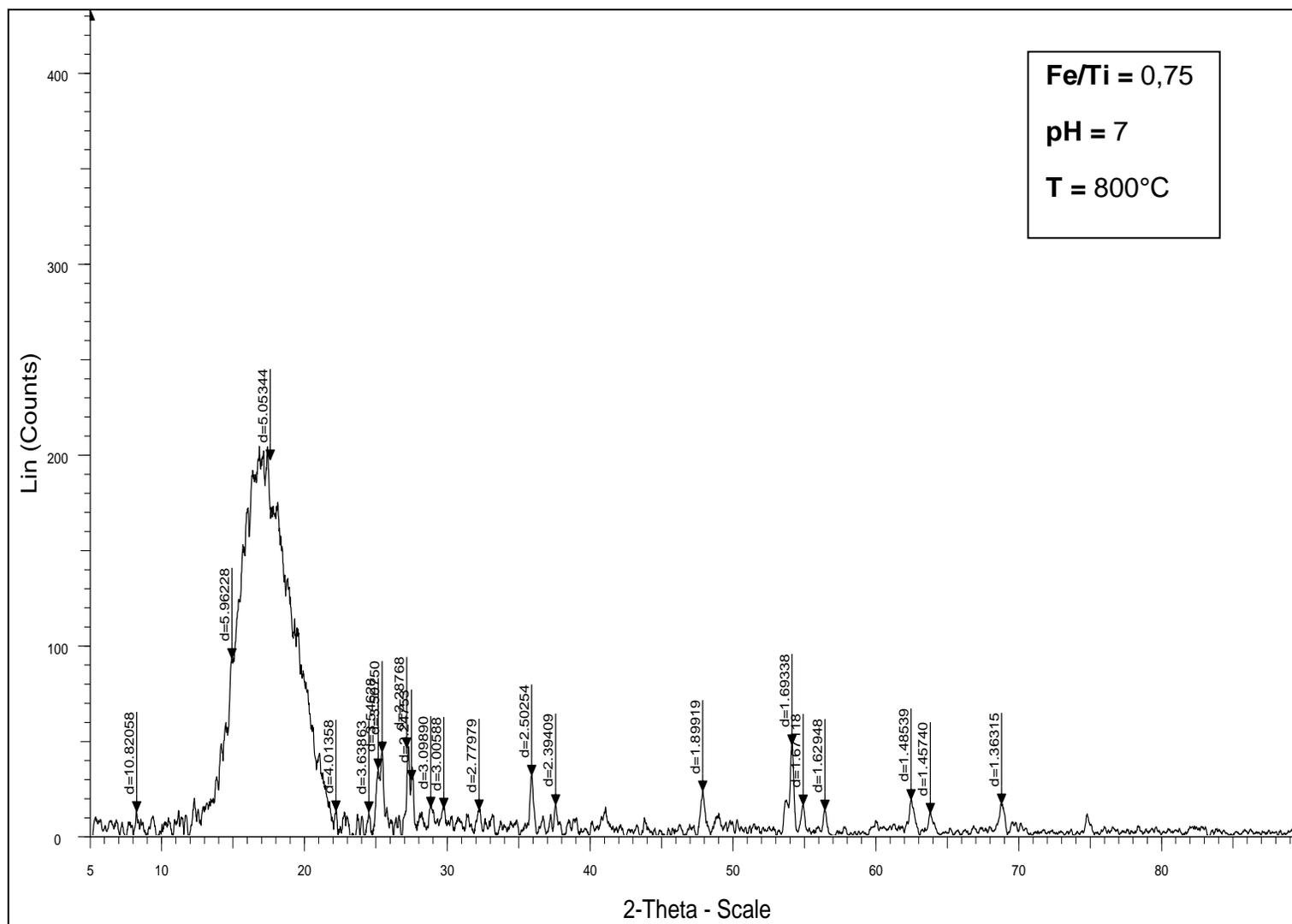


Figura 27: Difractograma del sólido AB17. Fe/Ti=0,75; T=800°C; pH=7.

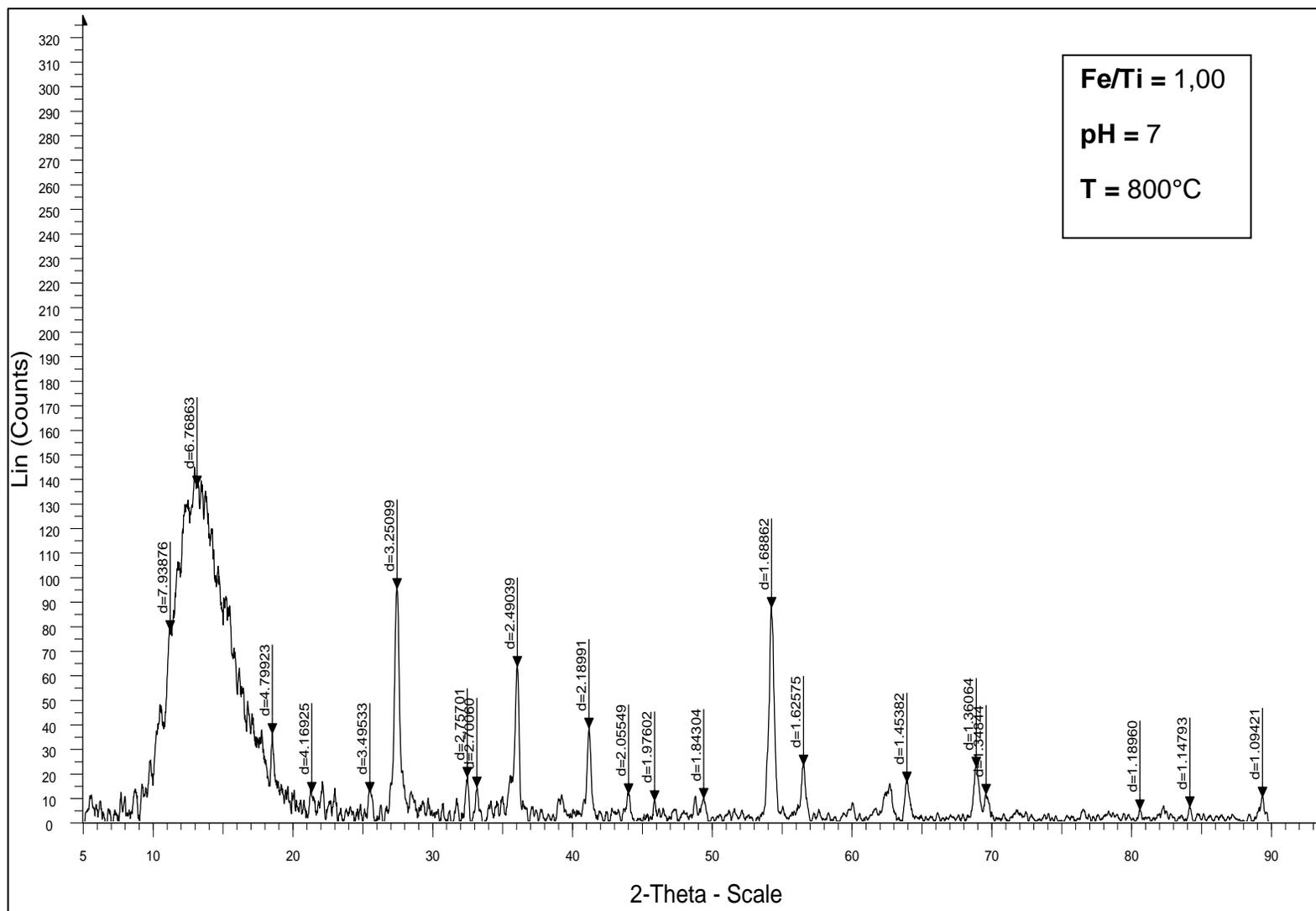
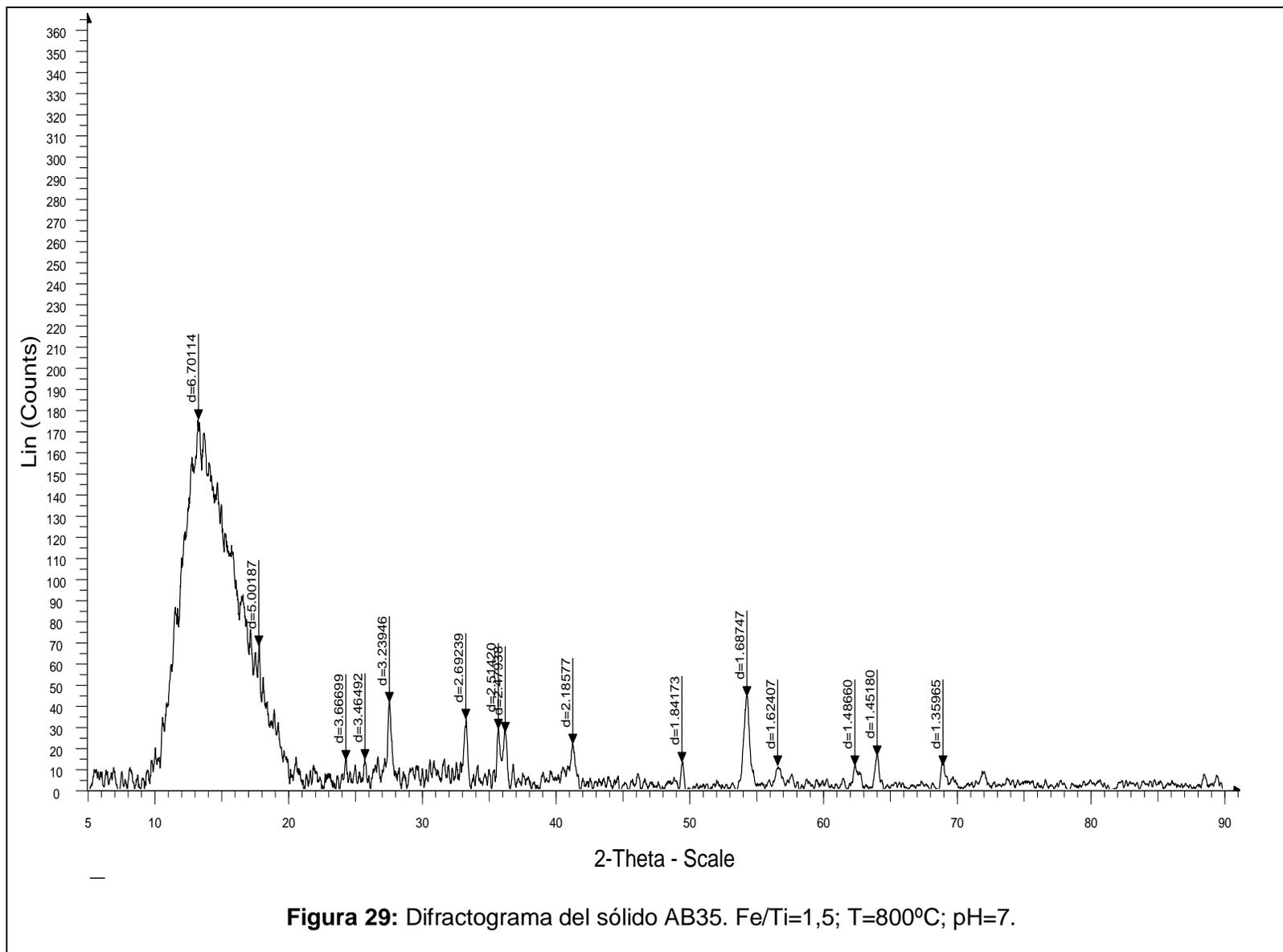


Figura 28: Difractograma del sólido AB26. Fe/Ti=1; T=800°C; pH=7.



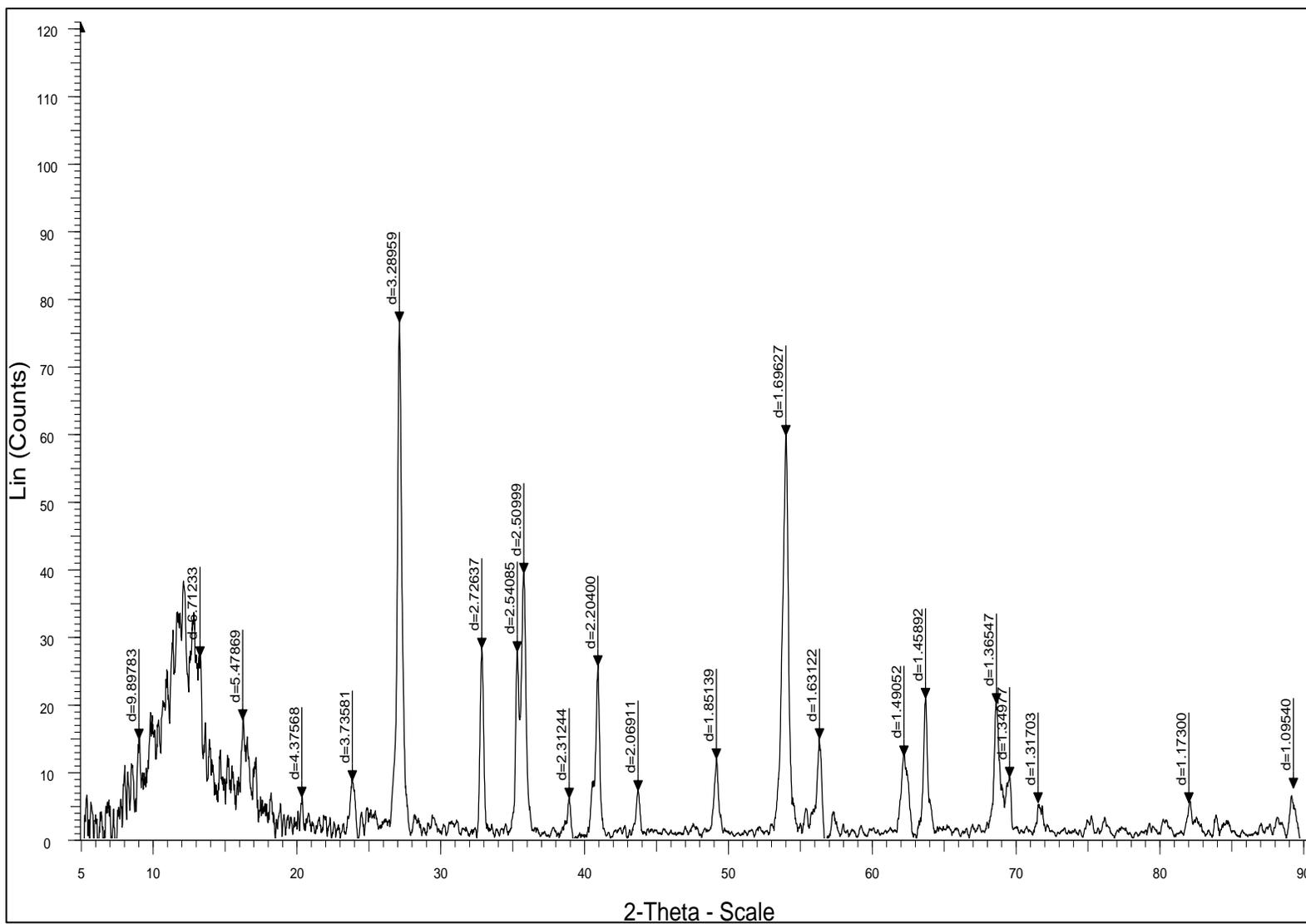
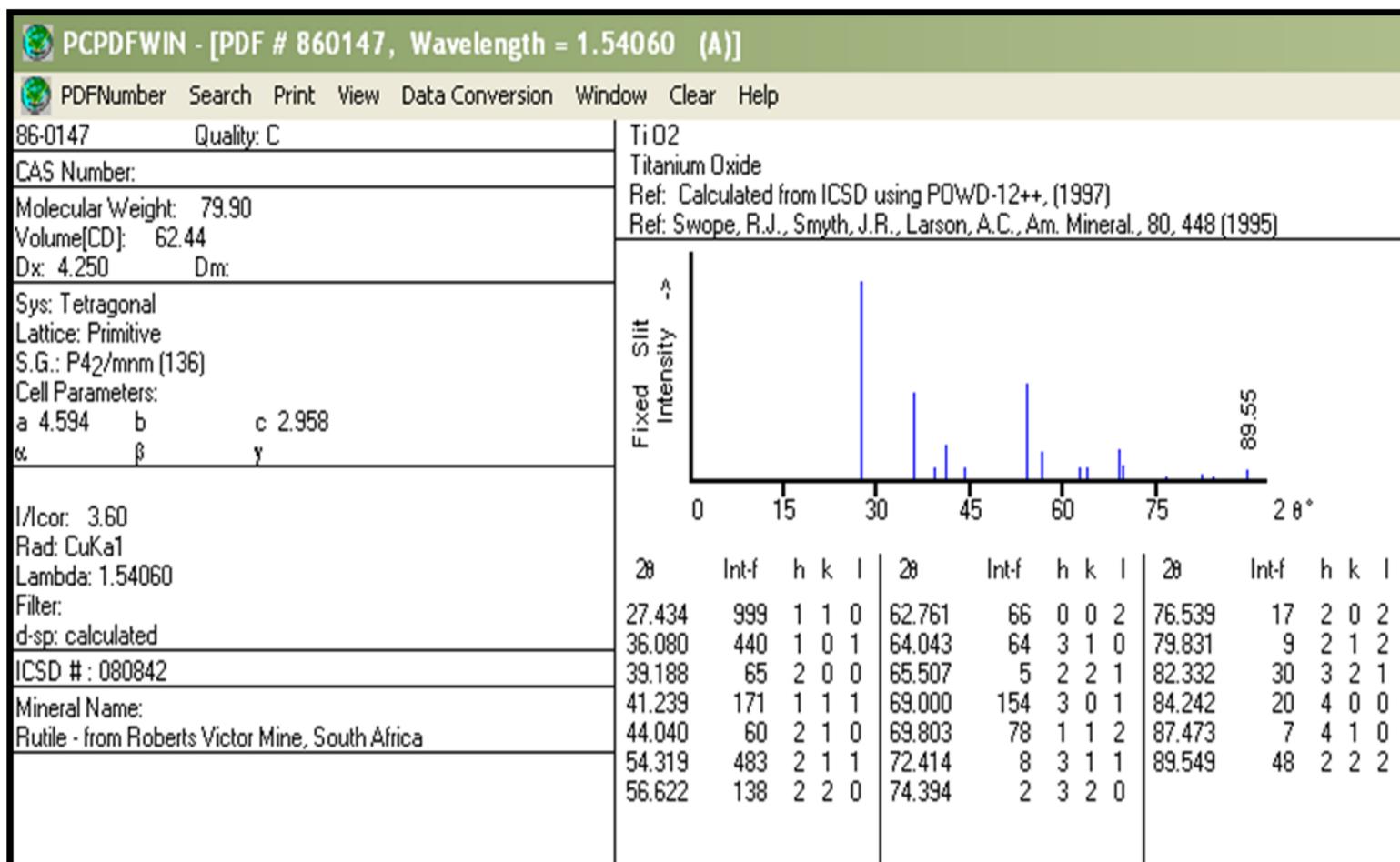


Figura 30: Difractograma del sólido AB44. Fe/Ti=2; T=800°C; pH=7.

## 11.6 Fichas de los sólidos sintetizados.

Figura 31: Ficha del rutilo (TiO<sub>2</sub>) 86-0147.

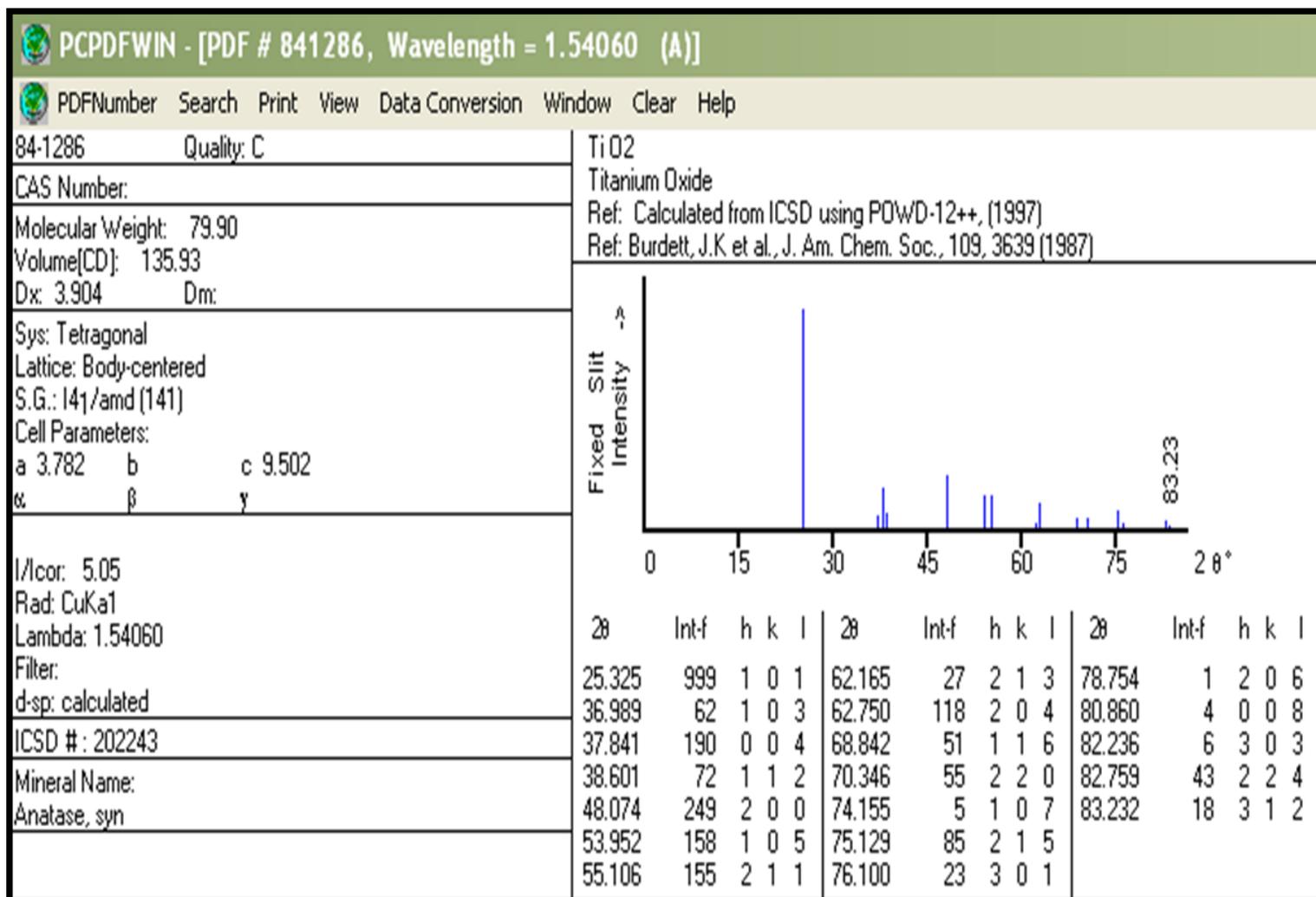


Figura 32: Ficha de la anatasa (TiO<sub>2</sub>) 84-1286.

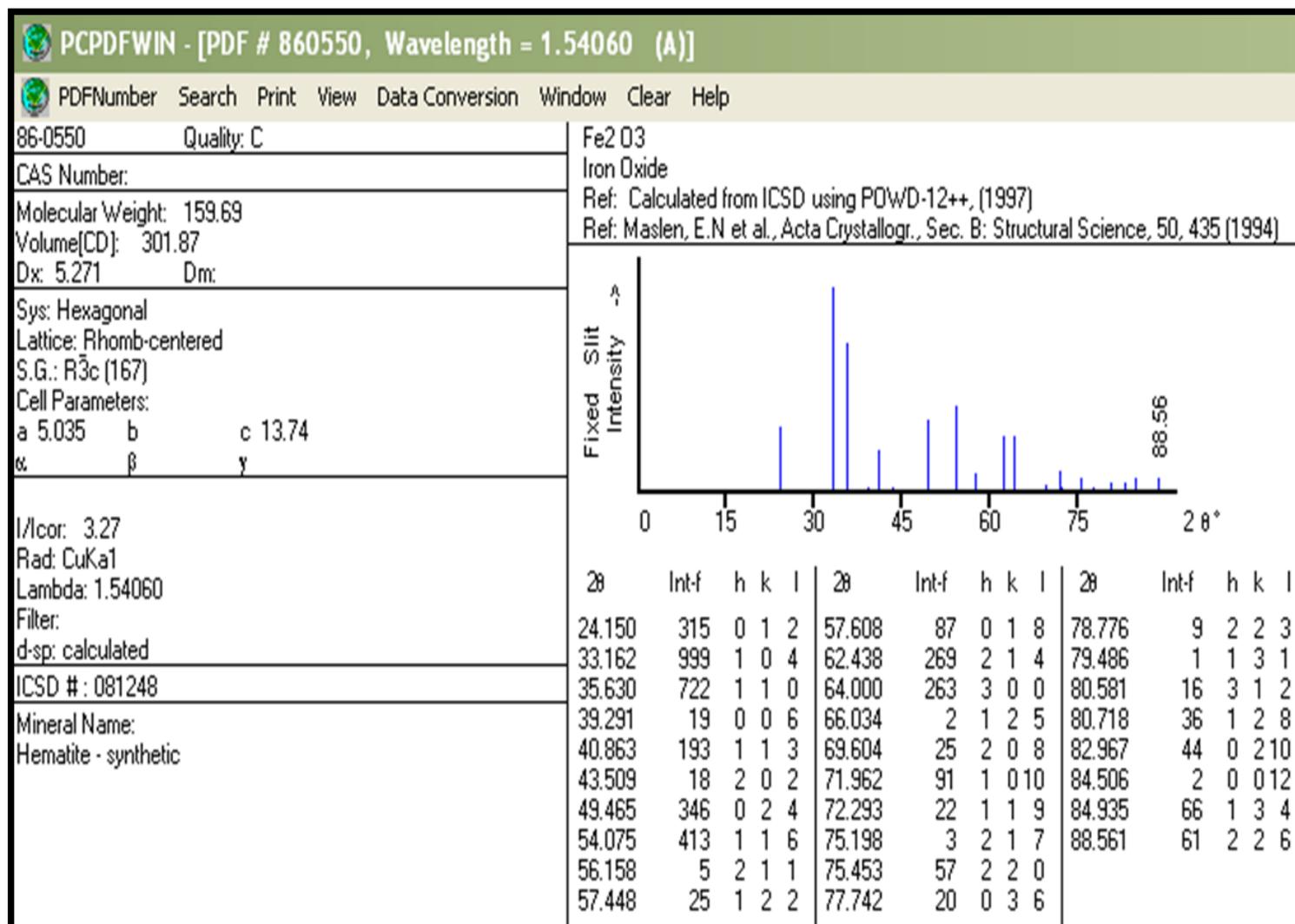


Figura 33: Ficha de la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 86-0550.

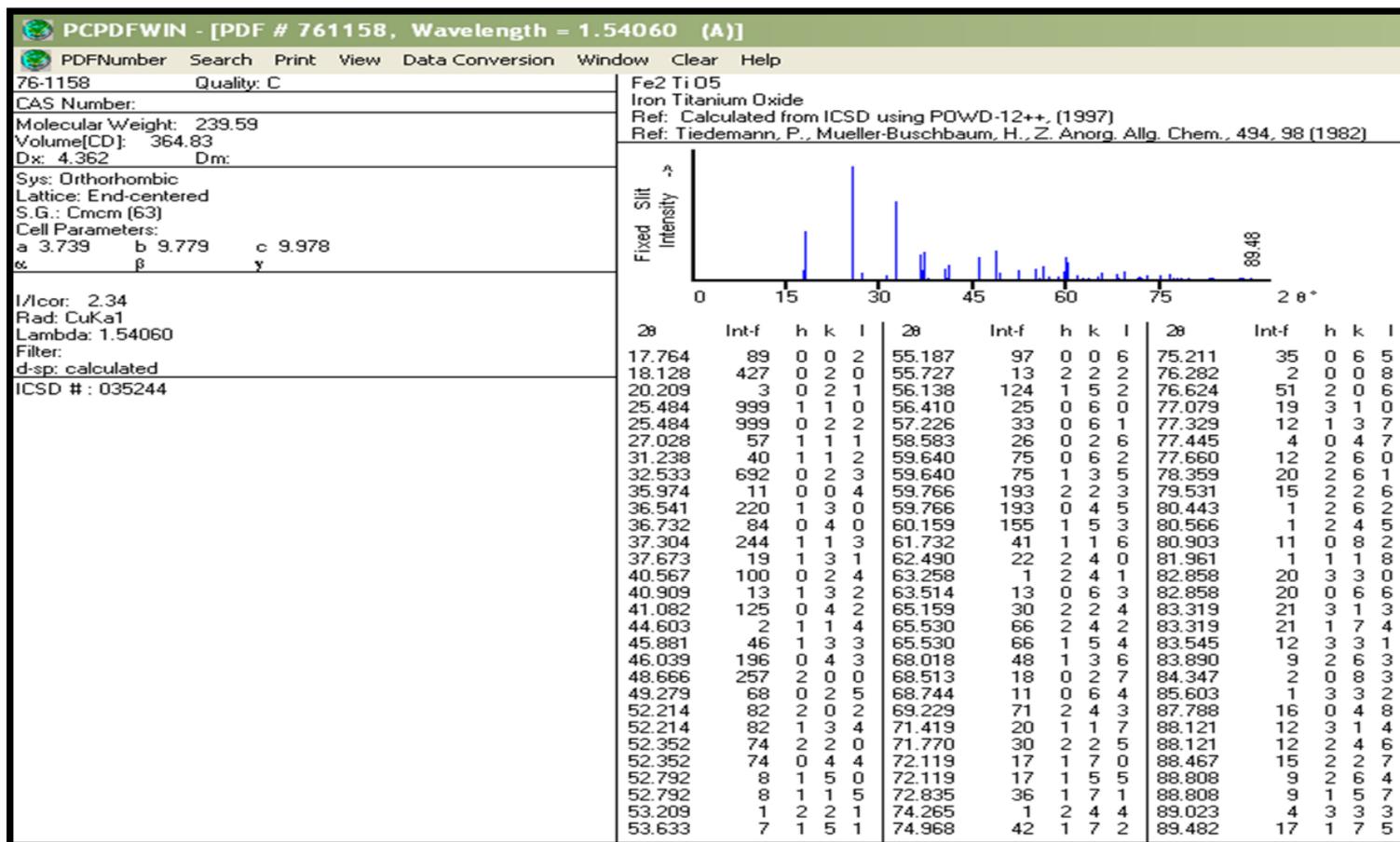


Figura 34: Ficha de la pseudobrookita (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) 76-1158.

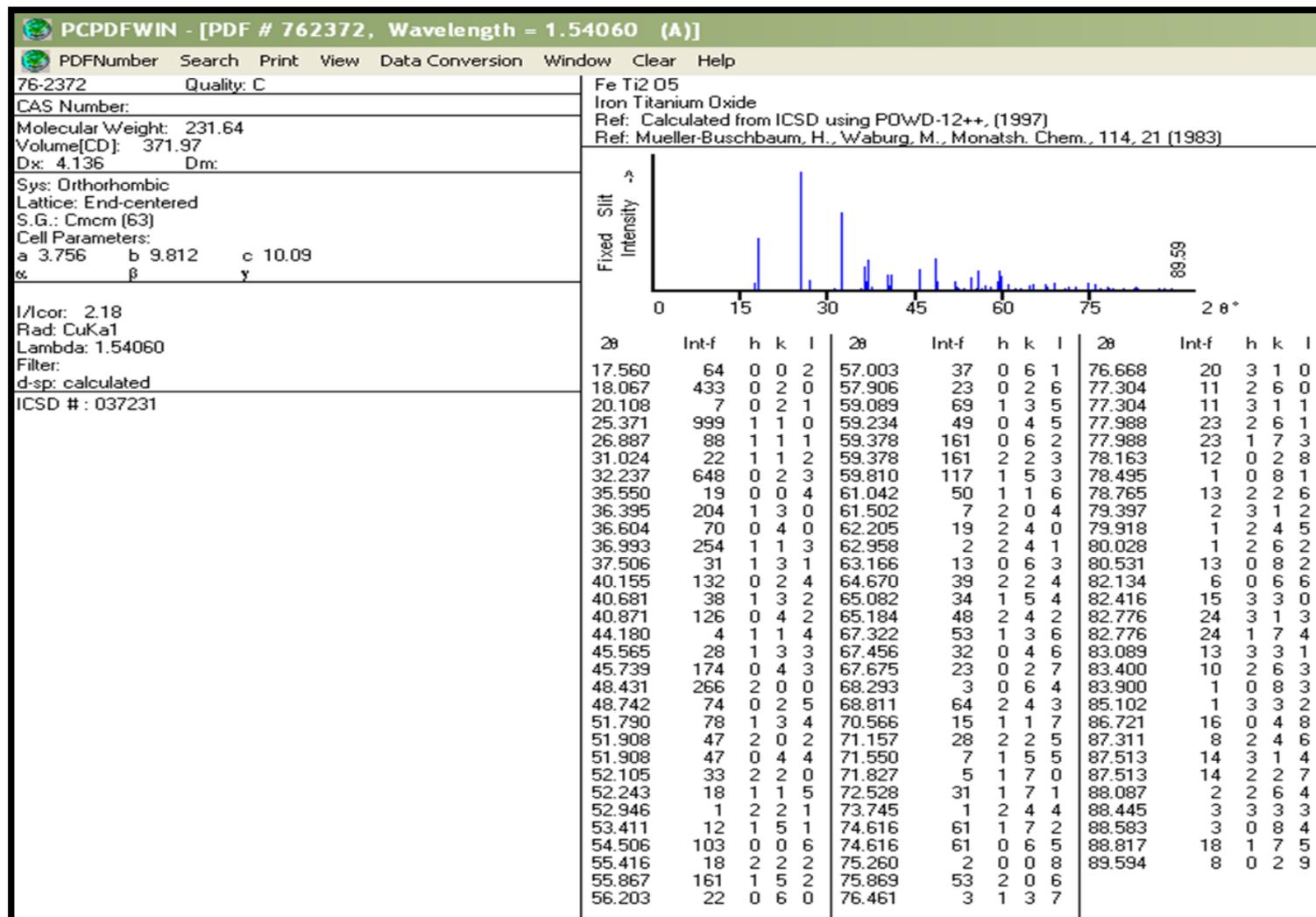


Figura 35: Ficha de la ferro-pseudobrookita ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) 73-2672.

### 11.7 Cálculo de las constantes cinéticas de pseudo primer orden.

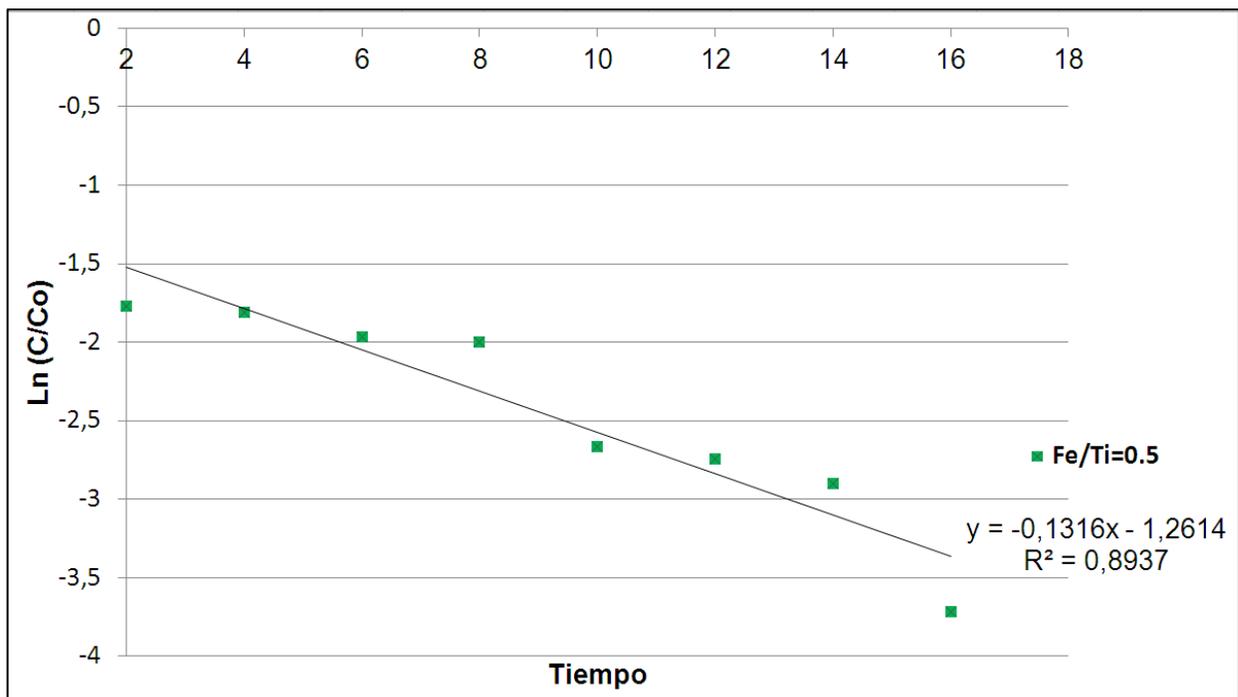
$$\text{Log} \left( \frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad (11.2)$$

C = Concentración final de fenol.

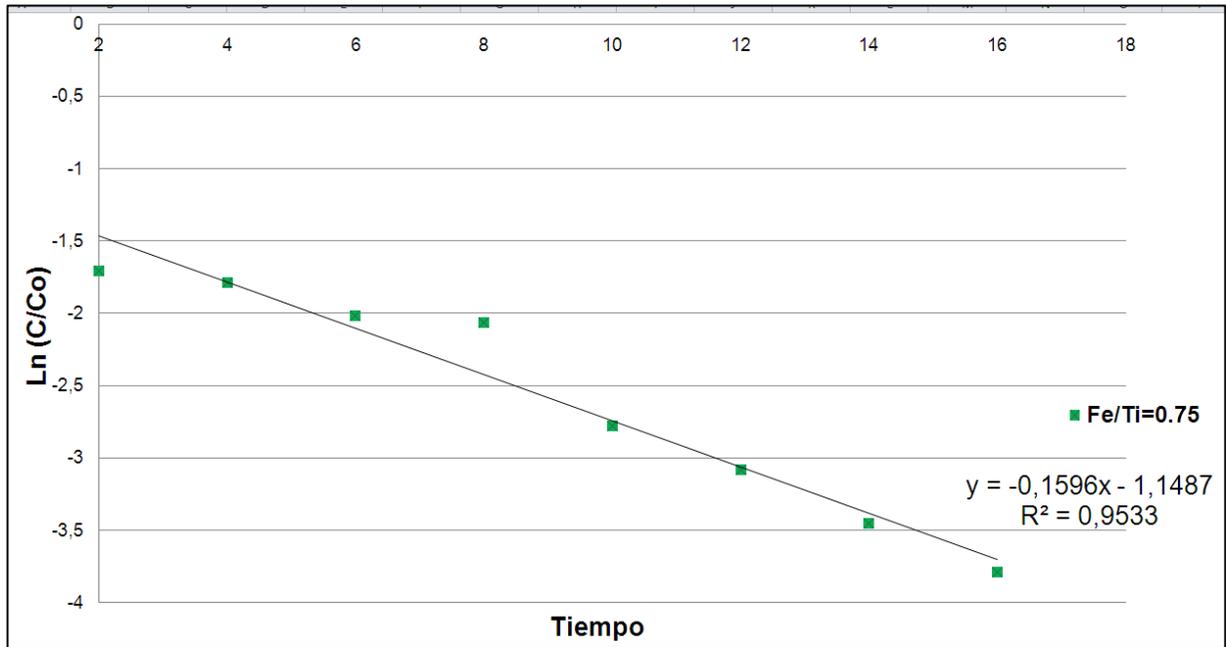
C<sub>0</sub> = Concentración inicial de fenol.

k = constante de velocidad.

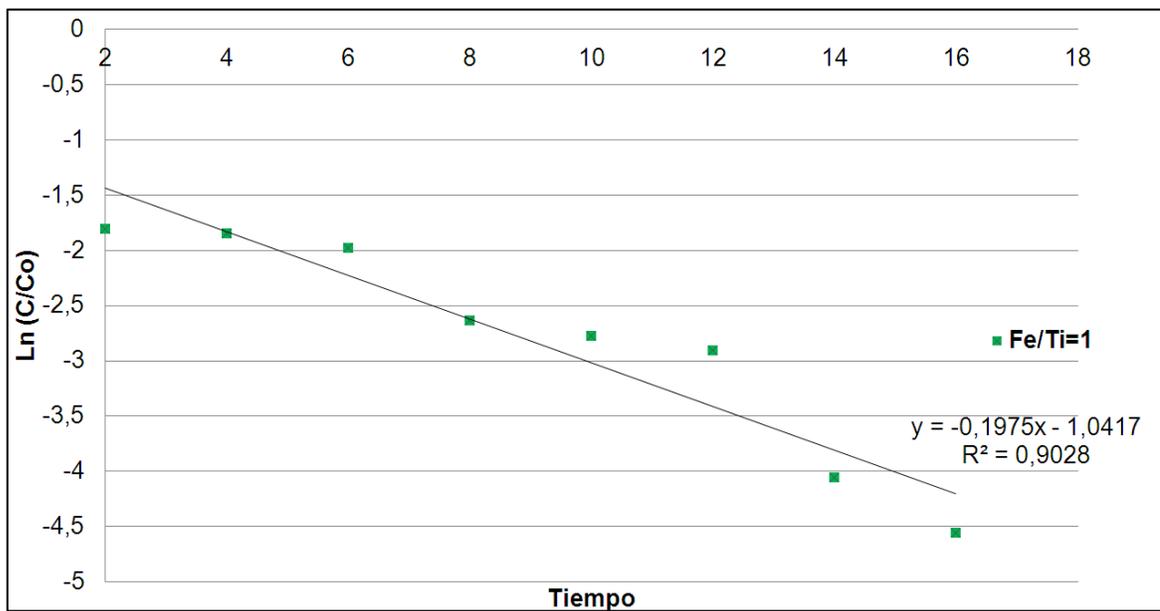
t = tiempo de reacción.



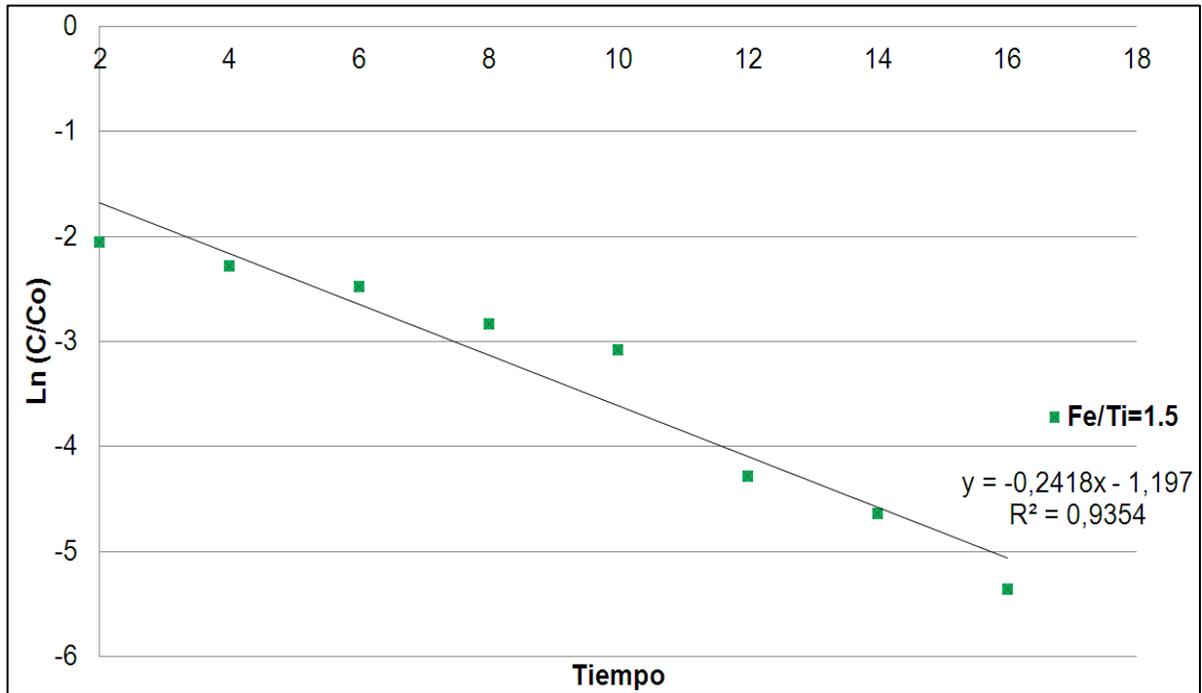
**Figura 36:** Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 0,5



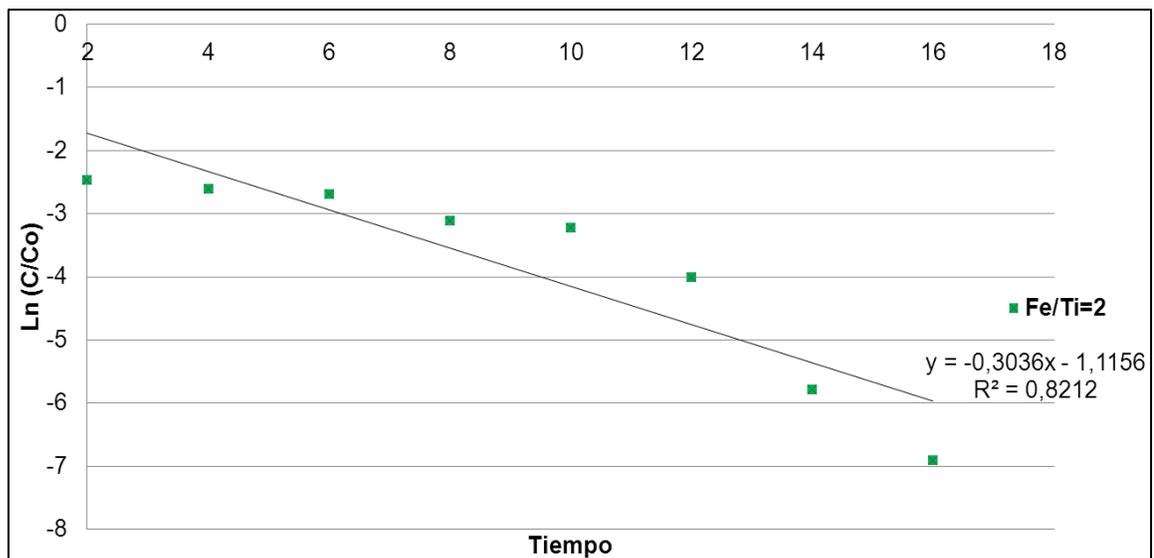
**Figura 37:** Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 0,75.



**Figura 38:** Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden. Fe/Ti = 1



**Figura 39:** Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden.  $Fe/Ti = 1,5$ .



**Figura 40:** Gráfica de constante cinética de pseudo-primer orden.  $Fe/Ti = 2$ .