



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERIA

**USO DE SUSPENSIONES DE OXIDO DE HIERRO (III) PARA
DEGRADAR FENOL Y ALGUNOS DERIVADOS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

INGENIERIA AMBIENTAL – AGUA

P R E S E N T A

I. I. ESTEBAN MONTIEL PALACIOS

TUTOR:

Dr. RAUL SUAREZ PARRA

2007

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Mijaylova Nacheva Petia

Secretario: Dr. Suárez Parra Raúl

Vocal: Dra. Moeller Chávez Gabriela

1^{er} Suplente: M. I. Ramírez Camperos Esperanza

2^{do} Suplente: M. C. Leal Ascencio María Teresa

Lugar donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA (CIE); TEMIXCO, MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Suárez Parra Raúl

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Raúl Suárez Parra por su ayuda incondicional como director de tesis y por el apoyo en este trabajo. Muchas gracias.

Agradezco al Centro de Investigación en Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo prestado en sus instalaciones y equipos para el desarrollo experimental de este trabajo.

Al M.C. René Guardián Tapia por la ayuda brindada en los análisis de TEM.

A la Dra. Gloria Domínguez por su ayuda en los análisis HPLC.

Al Ing. Rogelio Morán Elvira por su apoyo en el trabajo experimental.

Un agradecimiento al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) en especial a la Sra. Marilú Barba por todas las atenciones durante y después de mis estudios.

Agradezco a la DGAPA por los recursos proporcionados para la realización de este trabajo a través de los proyectos IN114902-3, IN215606-2.

Al CONACyT, a través de los proyectos G38618-U y 42794-R por los medios proporcionados para la realización de esta tesis.

DEDICATORIA

A Dios por comprenderme cuando nadie lo hacía.

Cuando la oscuridad es más negra lo peor que puedes hacer es acostumbrarte a andar a ciegas.

Gracias Señor por ser mi luz en los momentos sin color de mi vida.

Con mucho amor y agradecimiento a mis hijas, Ingrid y Paloma, y a Lore (mi esposa) por la paciencia y amor que me han brindado.

A la maestra Sayra Lissette Orozco Cerros por su amistad y ayuda incondicional.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pág.
RESÚMEN	I
ÍNDICE DE CONTENIDO	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS	VI
NOMENCLATURA	VIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Preámbulo	1
1.2 Antecedentes	1
1.3 Problemática	2
1.4 Justificación	2
1.5 Objetivos	5
1.6 Hipótesis	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	
2.1 Contaminantes orgánicos prioritarios: fenoles	7
2.2 Oxidación química: Fotocatálisis heterogénea	17
2.3 Revisión bibliográfica de la degradación fotocatalítica del fenol y de fenoles sustituidos	26
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	
3.1 Reactivos y equipo	30
3.2 Descripción del reactor fotocatalítico	30
3.3 Procedimiento experimental	31
3.4 Degradación por medio del proceso de fotocatalisis heterogénea: variables	34
3.5 Diseño experimental	36
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	
4.1 Caracterización de los óxidos de hierro	38
4.2 Procedimiento para degradar el contaminante	43
4.3 Constantes cinéticas	60
4.4 Análisis de varianza para un diseño factorial con dos factores	61
4.5 Determinación de la demanda química de oxígeno	63

4.6 Consumo de peróxido de hidrógeno	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
ANEXOS	
1. Técnicas de análisis usadas en la medición de parámetros del proceso de degradación del contaminante	73
2. Espectros de absorción obtenidos durante el estudio	85
3. Indicadores de calidad del agua según la CONAGUA (Comisión Nacional del Agua)	90
REFERENCIAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
2.1 Diferentes estructuras fenólicas	8
2.2 Representación de la cinética de los procesos fotocatalíticos	19
2.3 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación	21
2.4 Modelo de reacción en series paralelas	28
3.1 Fotografía del reactor fotocatalítico	31
4.1 Espectros de absorbancia UV-Vis de iones de hierro(II) y de hierro(III) hidrolizados	39
4.2 Espectros de absorbancia UV-Vis de la mezcla de iones de hierro con peróxido de hidrógeno monitorear el COT durante la reacción	39
4.3 Micrografía de partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) obtenida por microscopía de transmisión de electrones. Estas partículas se prepararon con iones de hierro(II)- H_2O_2	40
4.4 Patrón de difracción de una nanopartícula de óxido de hierro preparadas con iones de hierro(II)- H_2O_2	41
4.5 Micrografía de partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) obtenida por microscopía de transmisión de electrones. Estas partículas se prepararon con iones de hierro(III)- H_2O_2	42
4.6 Patrón de difracción de una nanopartícula de óxido de hierro preparada con iones de hierro(III)- H_2O_2	42
4.7 Curva de calibración del fenol	43
4.8 Curva de calibración del catecol	44
4.9 Curva de calibración de la hidroquinona	44
4.10. Fotodegradación de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	45
4.11. Degradación y porcentaje de remoción de fenol con	46

nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	
4.12. Fotodegradación de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	47
4.13. Degradación y porcentaje de remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	47
4.14. Fotodegradación de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	48
4.15. Degradación y porcentaje de remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	49
4.16. Fotodegradación de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	50
4.17. Degradación y porcentaje de remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	50
4.18. Fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	51
4.19. Degradación y porcentaje de remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	52
4.20. Fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	53
4.21. Degradación y porcentaje de remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	53
4.22. Comparación de los procesos de fotodegradación del fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	55
4.23. Comparación de los procesos de fotodegradación del catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	55
4.24. Comparación de los procesos de fotodegradación de la hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	56
4.25. Cromatograma para el fenol	57
4.26. Cromatograma para la remoción de fenol, después de 2.5 horas, con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{3+}	58
4.27. Cromatograma para la remoción de fenol, después de 2.5 horas, con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+}	59
4.28. Representación de velocidades de reacción para derivados del fenol	61
4.29. Representación de velocidades de reacción para el fenol	61
4.30. Curva de Calibración de Demanda Química de Oxígeno	63
4.31. Comparación de la DQO del fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	64
4.32. Comparación de la DQO del catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	65
4.33. Comparación de la DQO de la hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	65
4.34. Comparación del consumo de H_2O_2 del fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	67
4.35. Comparación del consumo de H_2O_2 del catecol con nanopartículas	67

de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	
4.36 Comparación del consumo de H_2O_2 de la hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}	68
A.1.1 Atenuación que presenta la luz cuando pasa por una solución absorbente	74
A.2.1 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de fenol	85
A.2.2 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de catecol	85
A.2.3 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de hidroquinona	86
A.2.4 Espectro de absorción de la fotodegradación de fenol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3	86
A.2.5 Espectro de absorción de la fotodegradación de fenol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_2	87
A.2.6 Espectro de absorción de la fotodegradación de catecol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3	87
A.2.7 Espectro de absorción de la fotodegradación de catecol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_2	88
A.2.8 Espectro de absorción de la fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3	88
A.2.8 Espectro de absorción de la fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3	89

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1.1 Clasificación de procesos avanzados de oxidación	3
2.1 Banda prohibida de energía y longitud de onda de activación de algunos semiconductores	19
3.1 Técnicas de análisis e instrumentos usados en la medición de parámetros del proceso de degradación.	34
3.2 Resumen de las condiciones en las que se efectúa el proceso fotocatalítico	36
3.3 Arreglo experimental para un diseño factorial con dos factores	37
4.1. Datos para la remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	46
4.2. Datos para la remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	48
4.3. Datos para la remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	49
4.4. Datos para la remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	51
4.5. Datos para la remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3	52
4.6. Datos para la remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2	54

4.7. Logaritmos naturales de la concentración del contaminante	60
4.8. Cálculo de las constantes de velocidad de reacción para el fenol y sus derivados (reacción de pseudo segundo orden respecto al contaminante)	60
4.9. Análisis de varianza para el modelo factorial con dos factores	62
4.10 Datos de DQO (mg O ₂ /l) para cada contaminante con nanopartículas de Fe ₂ O ₃ preparadas con Fe ²⁺ y Fe ³⁺	64
4.11 Datos del consumo de H ₂ O ₂ (g/l) para cada contaminante con nanopartículas de Fe ₂ O ₃ preparadas con Fe ²⁺ y Fe ³⁺	66
4.12 Determinación del carbono orgánico total (COT)	68
4.13 Resumen de porcentajes de remoción de cada parámetro bajo estudio y del consumo de H ₂ O ₂ para cada sistema	69
4.14 Comparación entre parámetros utilizados por Peiró A. M. y los utilizados en esta investigación	70
4.15 Resumen de las constantes de velocidad obtenidas en diferentes investigaciones	71
A.1.1 Cantidad de muestra y reactivo para varios recipientes de digestión (DQO)	80
A.1.2 Sustancias y niveles en los que interfieren en la prueba (COT)	81

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
nm	Nanómetro
µg/l	Microgramo por litro
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
OMS	Organización Mundial de la Salud
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
TAOs	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
UV	Radiación electromagnética en el rango ultravioleta
VIS	Radiación electromagnética en el rango visible
h	Constante de Planck
ν	Frecuencia
$h\nu$	Fotón absorbido
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia Banda de valencia
E_g	Energía equivalente a la brecha de banda
e^-	Electrón
h^+	Hueco
λ	Longitud de onda
mg/l	Miligramo por litro
CNA	Comisión Nacional del Agua
H_0	Hipótesis nula Hipótesis nula
H_1	Hipótesis alterna
SS_T	Suma de cuadrados total
SS_A	Suma de cuadrados del factor A
SS_B	Suma de cuadrados del factor B
SS_{AB}	Suma de cuadrados de la interacción AB
SS_E	Suma de cuadrados del error
MS_A	Media de cuadrados del factor A Media de cuadrados del factor A
MS_B	Media de cuadrados del factor B
MS_{AB}	Media de cuadrados de la interacción AB
MS_E	Media de cuadrados del error
DQO	Demanda química de oxígeno
COT	Carbono orgánico total
pH	Potencial hidrógeno
C	Concentración
PM	Peso molecular
V	Volumen
m	Masa
d	Densidad
M	Molar (concentración)
k	Constante de velocidad
TEM	Microscopia de transmisión de electrones
DTeO	Demanda teórica de oxígeno

0. RESUMEN

En el presente trabajo se trata una tecnología para degradar compuestos fenólicos presentes en aguas residuales.

El estudio de estos compuestos se realiza debido a la frecuencia relativa de éstos en los efluentes acuosos de varias industrias. Además el fenol es usado como compuesto modelo en estudios avanzados de aguas residuales.

El uso de la fotocatalisis heterogénea para degradar fenol y sus derivados ha sido reportado por varios autores. En estos estudios se degradan diferentes compuestos y se utilizan diferentes óxidos de metal como material catalizador, entre éstos el más utilizado es el TiO_2 .

En esta investigación se propone el uso de fotocatalisis heterogénea empleando suspensiones de óxido de hierro (III), obtenidos a partir de FeCl_2 y de FeCl_3 , para degradar fenol, catecol e hidroquinona.

En el capítulo 2 se tratan aspectos generales de los compuestos fenólicos: estructuras, origen y propiedades, físicas y químicas, toxicidad, efectos en la salud humana, aplicaciones industriales y las fuentes de contaminación. Se presentan los diferentes métodos para tratar efluentes contaminados con este tipo de compuestos. Además, se hace un enfoque sobre los diversos aspectos de la fotocatalisis heterogénea, como funcionamiento y parámetros que influyen en el proceso.

En el capítulo 3 se resume la metodología para preparar las nanopartículas de óxido de hierro (III) y las condiciones en las que se efectúa la degradación fotocatalítica de los contaminantes. Se definen los parámetros, por medio de los cuales, se monitoreará la reacción.

Los resultados obtenidos se detallan en el capítulo 4. Los análisis de microscopia de transmisión de electrones confirman que se forman nanopartículas de Fe_2O_3 , aunque en diferentes fases, con el precursor FeCl_2 , se obtiene $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y con el cloruro férrico se forma $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Las constantes de velocidad de remoción para cada compuesto, tratado con diferente precursor de los óxidos de hierro, disminuyen en el siguiente orden:

$\text{Fenol-FeCl}_3 > \text{catecol-FeCl}_2 > \text{hidroquinona-FeCl}_3 > \text{Fenol-FeCl}_2 > \text{hidroquinona-FeCl}_2 > \text{catecol-FeCl}_3$

La remoción de DQO fue $> 90\%$, excepto para la hidroquinona, con ambos tipos de catalizadores. En los dos casos, los valores de DQO se deben, principalmente, a sustancias inorgánicas reductoras.

El grado de mineralización en la mayoría de los casos fue superior al 90% (excepto para el sistema catecol- FeCl_3). En este sistema se tiene que el catecol y/o intermediarios, probablemente, se adsorben sobre la superficie del catalizador, lo cual dificulta su mineralización.

Se recomienda realizar estudios detallados de las nanopartículas obtenidas, monitorear el COT durante la reacción y realizar estudios de cromatografía para determinar los productos intermediarios con cada precursor.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Preámbulo

El avance en las investigaciones sobre el efecto de los contaminantes en las formas de vida y su incidencia en los ecosistemas, sumado a la demanda de la sociedad por aguas de mejor calidad y la escasez de ésta, se ha materializado en los países industrializados en regulaciones cada vez más estrictas frente a la presencia de contaminantes en aguas ^[23]. Es importante, además, tener en cuenta que los contaminantes se han transportado por arroyos y ríos y acumulado en lagos, represas y depósitos subterráneos afectando el medio ambiente, ente ellos, la vida silvestre y la salud humana.

En las últimas tres décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, pues la escasez de la misma y el incremento dramático de enfermedades como el cáncer y disfunciones del sistema nervioso en los animales y en el hombre han dado la voz de alerta para que se tomen medidas sobre la necesidad de la preservación de este recurso natural.

Dentro de los contaminantes del agua, el fenol y sus derivados constituyen uno de los más indeseables, pues le confieren al agua características organolépticas desagradables y nocivas para la salud humana, entre otros problemas ^[12, 79, 93].

A nivel mundial para cumplir con dicha reglamentación y preservar los recursos naturales, las industrias utilizan generalmente, para la remoción de fenol y sus derivados la oxidación química tradicional con reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido, y algunas combinaciones de éstos. En ella el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO₂ y H₂O. Estos métodos son generalmente costosos por la demanda de reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige particularmente por la manipulación de los mismos. En consecuencia se hace necesaria la búsqueda de nuevos procesos tecnológicos para eliminar el fenol y sus derivados.

Una de las técnicas propuestas actualmente para la remoción de estos compuestos es la fotocatalisis heterogénea, la cual ha sido estudiada desde los 70's, pero sólo hasta mediados de los años 80's se planteó la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas ^[6, 30, 81].

1.2 Antecedentes

La investigación en fotocatalisis heterogénea durante los años 70's y 80's se dedicó, principalmente, a la conversión fotovoltaica y al almacenamiento de energía. Más tarde, los principales intereses fueron la síntesis, procesado y caracterización de nuevos materiales semiconductores. Actualmente una de las principales líneas de investigación en fotocatalisis heterogénea es la que se refiere a la investigación ambiental aplicada.

Es decir, el uso de esta técnica para la descontaminación de agua y aire utilizando un material semiconductor como material fotocatalizador ^[23, 51, 70, 85].

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

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 ^[12].

En la bibliografía consultada es evidente el interés por el estudio de la degradación de compuestos tóxicos mediante fotocatalisis heterogénea. Estos estudios consisten, básicamente, en el seguimiento de las cinéticas de degradación de los compuestos, y en la detección de los productos intermediarios de reacción, con el fin de establecer los mecanismos de la degradación y comprobar que no tiene lugar la generación de productos de mayor toxicidad que la de los contaminantes iniciales. También se suele estudiar el efecto de algunas variables de reacción sobre la cinética de los procesos.

1.3 Problemática

Fenol y derivados. El creciente interés acerca de los riesgos al ambiente y a la salud demanda un control más riguroso de las aguas residuales industriales, promoviendo el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías capaces de tratar los contaminantes tóxicos resistentes a la gran variedad de métodos convencionales. Entre este tipo de contaminantes, el fenol y sus derivados han atraído mucho la atención en las dos últimas décadas. Este interés surge de su frecuencia relativa en los efluentes acuosos de la industria química, petroquímica, farmacéutica y de alimentos ^[12, 79, 93, 95, 104].

1.4 Justificación

Las tecnologías como adsorción sobre carbón activado o arrastre con aire sólo transfieren los contaminantes de la fase acuosa a otra que resulta también contaminada, por lo que el problema persiste ^[56, 92]. En lo que respecta a los procesos de oxidación tradicionales, éstos pueden crear productos intermediarios que presentan una toxicidad igual o mayor que el compuesto inicial ^[23].

Los procesos avanzados (PAO's) de oxidación son tecnologías que pueden ser aplicadas para resolver problemas de contaminación del agua. Estos procesos están basados en la destrucción de los contaminantes por medio de especies químicas conocidas como radicales hidroxilos, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. Estos radicales provocan reacciones de oxidación que atacan a los contaminantes y disminuyen su concentración en el agua.

La tabla 1.1 muestra un listado de las PAO's existentes, clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.1 Clasificación de Procesos Avanzados de Oxidación ^[23]

<i>Procesos avanzados de oxidación</i>	
<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica– Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Dentro de las ventajas de las nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales, se encuentran las siguientes ^[23, 70]:

- 1. No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- 2. Generalmente se consigue un alto grado de mineralización (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes consiguen un grado menor de oxidación de los contaminantes.
- 3. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- 4. Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- 5. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, µg/l)
- 6. También se elimina la mayoría de los subproductos de reacción.
- 7. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- 8. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- 9. En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración)

- 10. Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- 11. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Dentro de los procesos fotoquímicos, la fotocatalisis heterogénea es una tecnología, actualmente en desarrollo, de la cual se espera obtener resultados muy prometedores en la degradación de sustancias orgánicas no biodegradables.

La fotocatalisis heterogénea, presenta las siguientes variantes [61, 67, 80, 104].

1. Uso de luz UV con un semiconductor, del tipo del Fe_2O_3 , como catalizador y un agente oxidante que puede ser:
 - Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
 - Ozono (O_3)
 - Oxígeno (O_2)
2. Uso de luz solar visible conjuntamente con un semiconductor, del tipo del Fe_2O_3 , como catalizador y un agente oxidante que puede ser:
 - Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
 - Ozono (O_3)
 - Oxígeno (O_2)

En estas variantes, la degradación con el uso de radiación visible, nanopartículas de materiales semiconductores y un agente oxidante (ozono, oxígeno o peróxido de hidrógeno) resulta muy atractiva para la descontaminación de aguas. El atractivo radica en que el sol puede ser la fuente de radiación visible. Por otro lado el tamaño pequeño de la partícula del catalizador (1-100 nm) incrementa el área superficial de contacto con la sustancia a degradar, haciendo más eficiente el proceso fotocatalítico [30, 38, 97].

Entre los materiales utilizados como catalizadores, se encuentran: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores, particularmente, el TiO_2 . [2-4, 23, 13, 97].

En el presente trabajo se utiliza la oxidación fotocatalítica heterogénea usando óxidos de hierro y H_2O_2 por las siguientes razones:

Óxido de hierro. Es un material abundante en la Tierra. El óxido de hierro es casi omnipresente: se halla en rocas, suelo y agua. Se ha utilizado como herramienta efectiva para tratar suelos y aguas subterráneas contaminadas [47, 49, 50]. Para eliminar los contaminantes que ya se encuentran en el suelo o en el agua, es recomendable utilizar el óxido de hierro en forma de partículas muy pequeñas (a escala nanométrica). Con estas dimensiones, son entre 10 y 1000 veces más reactivas que el polvo de óxido de hierro convencional, porque su diminuto tamaño les proporciona colectivamente una

mayor área de superficie, y además pueden ser inyectadas directamente en el lugar apropiado [27, 31, 38, 73,90, 91, 99, 100].

Peróxido de hidrógeno. La estructura química de los peróxidos se caracteriza por la presencia de dos átomos de oxígeno unidos por un enlace covalente sencillo (compuestos peroxídicos). Esta estructura es, en sí misma, inestable. Los peróxidos se descomponen rápidamente en radicales libres muy reactivos.

El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno, además, no se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes [23, 104].

En la presente tesis se trabajó con compuestos fenólicos debido al problema que causan al medio ambiente los desechos industriales de estos compuestos (industria química, petroquímica, farmacéutica y de alimentos). Además, el fenol es considerado un intermediario en la ruta de oxidación de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular, y por esto es frecuentemente usado como un compuesto modelo para estudios avanzados de aguas residuales. La hidroquinona y el catecol se eligieron porque se ha demostrado que son algunos de los intermediarios en la ruta de degradación del fenol mismo [82, 104].

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación es realizar un estudio de las condiciones de degradación del fenol y algunos de sus derivados, por fotocátalisis heterogénea con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenido de precursores con diferente estado de oxidación.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Obtener suspensiones de óxido de hierro de dos diferentes precursores (sales de cloruro ferroso y cloruro férrico).
2. Degradar tres compuestos fenólicos (fenol, hidroquinona y catecol) utilizando las nanopartículas de óxido de hierro como fotocatalizador.
3. Realizar una comparación del desempeño fotocatalítico entre las suspensiones de óxido de hierro, utilizando la oxidación fotocatalítica del fenol, catecol e hidroquinona como referencia.

1.6 Hipótesis

Las suspensiones de óxido de hierro al interactuar con radiación visible (λ , 380-780 nm) y peróxido de hidrógeno generan radicales hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) y éstos pueden degradar al fenol y algunos compuestos derivados del mismo.

Variable dependiente:

La degradación del compuesto fenólico.

Variable independiente:

Concentración del oxidante, concentración del precursor del semiconductor, pH y concentración del contaminante.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminantes orgánicos prioritarios: fenoles

Considerando el grado de toxicidad, la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) ha establecido categorías de contaminantes orgánicos tóxicos prioritarios. Éstos son: plaguicidas, bifenilos policlorados, alifáticos halogenados, ésteres ftálicos, aromáticos monocíclicos, éteres, fenoles, hidrocarburos policíclicos y nitroasaminas ^[80, 92, 94].

Entre los fenoles, la US-EPA considera once compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios: pentaclorofenol (PCF); 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF); 2,4-diclorofenol (2,4-DCF); 2-clorofenol (2-CF); fenol (F); 4,6-dinitro-2-metilfenol (4,6-DN-2-MF); 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF); 2-nitrofenol (2-NF); 4-nitrofenol (4-NF); 4-cloro-3-metilfenol (4-Cl-3MF) y 2,4-dimetilfenol (2,4-DMF) ^[1, 94].

La selección se fundamenta en su frecuencia, persistencia, toxicidad, bioacumulación, bioconcentración y movilidad en cuerpos de agua subterráneos y superficiales. Estas características han motivado el interés por encontrar alternativas de tratamiento del agua contaminada con fenol o bien residuos de éste último antes de que lleguen a los cuerpos de agua.

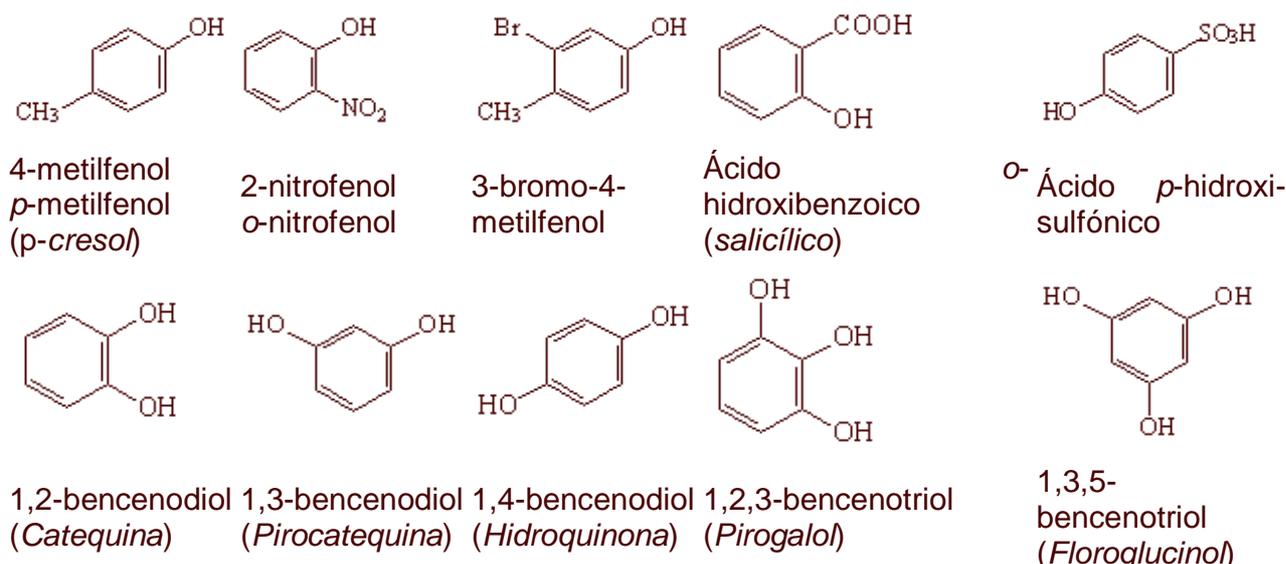
En este capítulo se hace un resumen de las propiedades físicas y químicas del fenol y sus derivados y se muestran algunos conceptos fundamentales para entender la fotocatalisis heterogénea como una tecnología aplicable a la remoción de los fenoles de los cuerpos de agua.

2.1.1 Características generales y estructuras

Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH, donde Ar corresponde a un compuesto aromático que puede tener sustituyentes. Además, difieren de los alcoholes en que tienen el grupo –OH directamente unido al anillo aromático y se clasifican en monohidroxílicos, dihidroxílicos, trihidroxílicos, etc. según el número de grupos hidroxilo ^[14, 40, 60, 75].

En general, los derivados del fenol se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol, aunque ocasionalmente se les denomina como hidroxicompuestos y los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles. En la figura 2.1 se muestran algunos ejemplos:

Figura 2.1. Diferentes estructuras fenólicas ^[40]



2.1.2 Origen y propiedades

Del total de los compuestos fenólicos conocidos, aproximadamente el 4% son naturales y el 96% son de origen sintético.

Los fenoles naturales son un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica, se encuentran formando parte de algunas estructuras celulares de las plantas y árboles, mientras que otros se forman como productos del metabolismo celular o bien, son producidos por algunos vegetales como compuestos bactericidas. Los fenoles naturales se clasifican en ^[93]:

Fenoles vegetales simples, son monohidroxi o polihidroxifenoles. Algunos son secretados como sustancias antibacterianas mientras que otros se liberan como productos de la transformación metabólica de compuestos aromáticos y pueden ingresar al agua a partir del proceso de humificación.

Materiales de tinción, se encuentran almacenados en las vacuolas de los tejidos vegetales, llegándose a acumular en grandes cantidades en los tejidos secos. Los materiales de tinción se clasifican en hidrosolubles y condensados.

Los hidrolizables son poliésteres con sacáridos y ácido fenolcarboxílico que en presencia de ácidos, álcalis y enzimas se desdoblán en sus componentes; los condensados pertenecen al grupo de los flavonoides (compuestos polifenólicos caracterizados por una estructura química basada en un esqueleto C6-C3-C6, dos anillos bencénicos unidos por una cadena de propano). Ambos tipos se disuelven en el agua y por su bajo grado de polimerización se pueden utilizar en la industria peletera para teñir. Dichos compuestos ingresan a los sistemas acuáticos a través de la descomposición de tejidos vegetales o por las descargas de las aguas residuales de la industria peletera y maderera.

Las ligninas son compuestos altamente polimerizados, con un contenido elevado de grupos metoxil, siendo insolubles en el agua y representan del 20-30% de la masa total de la madera. Las ligninas pueden ingresar al sistema acuático a partir de los desechos de las industrias productoras de la celulosa o por los aportes de los restos de angiospermas vasculares terrestres.

Los fenoles sintéticos o artificiales son todos aquellos que son fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales.

Se emplean varios métodos para la síntesis comercial de fenol, tales como ^[40, 93].

1. *Hidrólisis del clorobenceno (Proceso Dow)*: En este proceso, el clorobenceno se calienta hasta 350 °C con una solución acuosa de hidróxido de sodio. La reacción produce fenóxido de sodio, el cual, al acidificarse, genera fenol.
2. *Fusión alcalina de bencensulfonato de sodio*: Se funde, a 350°C, bencensulfonato de sodio con hidróxido de sodio para producir fenóxido de sodio. Posteriormente se acidifica para producir fenol.
3. *Hidroperóxido de cumeno*: Este proceso es un método para transformar dos compuestos orgánicos baratos, tales como benceno y propeno, en dos más valiosos como fenol y acetona. La sustancia adicional que se consume en el proceso es el oxígeno del aire.

En los Estados Unidos, aproximadamente el 2% del total de la producción de compuestos químicos orgánicos son fenoles y constituyen una materia prima clave en diversas industrias. En México, en el año 2005, la producción de benceno y tolueno fue de 413 mil toneladas (estos compuestos se utilizan para obtener el fenol) ^[37, 93].

De los compuestos derivados del fenol los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, estando en esta categoría el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que se utilizan en la preparación de plaguicidas (fungicidas y herbicidas) y en la industria de la pulpa del papel, así como en conservadores de la madera; también se forman durante los procesos de desinfección de las aguas residuales ^[39, 93].

Propiedades físicas

El fenol y sus derivados más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con elevados puntos de ebullición debido al puente de hidrógeno que se forma entre la molécula de agua y el grupo -OH. Este enlace por puente de hidrógeno ocasiona que el fenol se asocie y por lo tanto que posea una temperatura de ebullición más alta que los hidrocarburos del mismo peso molecular. Por ejemplo, la temperatura de ebullición del fenol es de 182 °C y la del tolueno es de 110.6 °C, aunque ambos tienen semejante peso molecular.

El fenol es más soluble en agua que sus derivados. Se diluyen 7g de fenol en 100g de agua a 25°C. La solubilidad comparativamente baja de estos compuestos, aumenta a

medida que se incrementa el número de grupos –OH en el anillo aromático, como se ve en las especies hidroquinona, catecol y resorcinol, las cuales presentan una solubilidad a 25°C de 8, 45 y 123 g en 100g de agua, respectivamente [60, 39, 40].

El fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos e incoloros. No obstante, los fenoles experimentan una rápida oxidación transformándose en compuestos orgánicos de color. Como resultado de ello, muchos fenoles son de color rosa o café debido a las impurezas presentes [40].

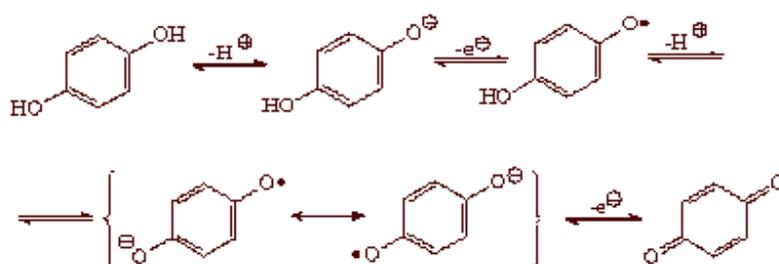
Propiedades Químicas

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

Reacciones importantes de los fenoles

- a) Oxidación: La oxidación se puede realizar por adición de un oxidante como el cloro, el permanganato de potasio en condiciones ácidas o incluso el oxígeno, oxidan al fenol y producen, a través de una reacción reversible, la benzoquinona, compuesto de color amarillo. Las benzoquinonas sustituidas son amarillas, naranjas o rojas. Su fácil formación es la causa de la aparición de impurezas de color en la mayoría de las muestras de fenoles [40, 96].

El mecanismo de la oxidación de fenoles a quinonas (o de la reducción de quinonas a fenoles) puede explicarse mediante cesión o aceptación de dos electrones en pasos consecutivos.

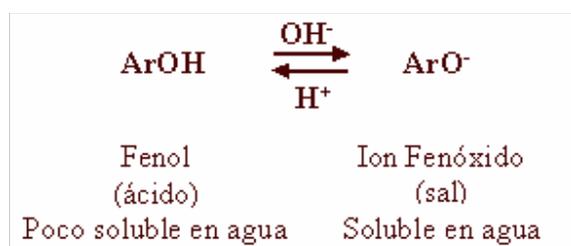


La hidroquinona requiere un medio ligeramente básico para su oxidación. La pérdida de un protón produce el fenolato correspondiente, con una densidad electrónica elevada. Si en el medio se encuentra un oxidante adecuado, el fenolato le cederá un electrón, formándose un radical. Este radical, que aún posee un grupo OH, es relativamente ácido y puede ceder otro protón al medio. Así se forma un intermedio de reacción (anión-radical) que no resulta demasiado alto en energía debido a la elevada deslocalización de la carga que posee (pueden escribirse dos formas resonantes totalmente equivalentes). La pérdida de un nuevo electrón da lugar a la quinona. Observando el mecanismo en sentido contrario, la quinona puede aceptar electrones

desde un reductor y mediante protonaciones sucesivas a partir de un medio ácido, dar lugar a la hidroquinona.

Por tanto la transformación fenol-quinona es una reacción redox reversible que puede efectuarse en un sentido u otro dependiendo de las condiciones de reacción ^[40].

- *b) Formación de sales:* Los fenoles, al igual que los alcoholes alifáticos, experimentan reacciones que comprenden la ruptura del enlace oxígeno-hidrógeno del grupo Ar-O-H, aunque a diferencia de la mayoría de los alcoholes que son ácidos bastante débiles, los fenoles poseen carácter ácido, que tiene su origen en la relativa estabilidad de los aniones, las bases conjugadas que se forman en la ionización, y en el efecto de solvatación. Como ilustración se tiene la conversión del Fenol en su sal (Ecuación 1) ^[60]:



Ecuación 1 Conversión del Fenol en su sal.

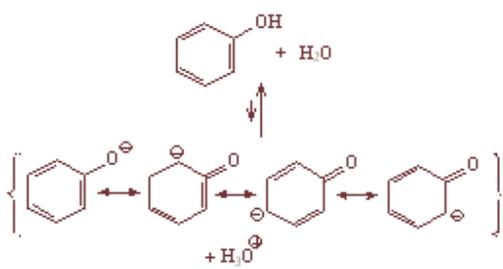
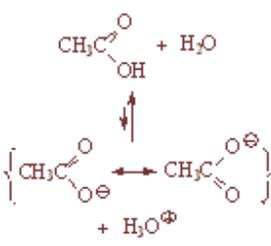
- *c) Formación de Esteres y Éteres:* A partir de los fenoles se pueden obtener éteres por vía indirecta, dado el casi nulo rendimiento que se obtiene por vía directa, mediante la reacción de éstos con cloruros y anhídridos de ácido.

Los ésteres se forman por acción de los cloruros de ácidos con los fenolatos alcalinos. La esterificación es muy importante, ya que muchos productos como grasas, aceites vegetales y ceras, pertenecen a este tipo de compuestos, los cuales son la base de los productos industriales plásticos y resinas ^[40].

Acidez del fenol

La propiedad más llamativa de los fenoles es su acidez: son varias órdenes de magnitud más ácidos que sus homólogos, los alcoholes.

Compuesto	Ejemplo de equilibrio ácido-base	pKa
Alcoholes	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ \rightleftharpoons $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p style="text-align: center;">El ión alcóxido está relativamente poco estabilizado porque no se puede</p>	16-18

	deslocalizar la carga negativa por resonancia. El equilibrio está muy poco desplazado hacia el anión y los alcoholes son muy poco ácidos. No reaccionan ni con una base fuerte como el NaOH	
Fenoles	 <p>El ión fenóxido está mucho más estabilizado por medio de la resonancia con el anillo aromático. Aunque las formas resonantes con la carga negativa formal sobre los carbonos contribuirán menos al híbrido de resonancia, su escritura permite entender porque un fenol es más de un millón de veces más ácido que un alcohol. Por ello reaccionan con NaOH, que es capaz de desprotonar cuantitativamente a un fenol en medio acuoso.</p>	8-10
Ácidos carboxílicos	 <p>Los ácidos carboxílicos son mucho más ácidos que los fenoles. A pesar de que el anión carboxilato sólo se puede describir con dos formas resonantes, éstas son equivalentes y tienen la carga negativa sobre el oxígeno muy electronegativo. Esto explica la elevada estabilidad del anión carboxilato. Los ácidos carboxílicos reaccionan con bases tan débiles como el bicarbonato.</p>	3-5

La diferente acidez de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos, y sus diferencias en su reactividad con NaCO_3H e NaOH , permite efectuar su separación en el laboratorio con mucha facilidad ^[40].

2.1.3 Toxicidad

La toxicidad de los compuestos fenólicos dependerá de las propiedades estructurales y químicas, así como de la sensibilidad de los organismos sobre los que actúan. En lo que se refiere a la naturaleza química de los compuestos fenólicos, su toxicidad está en función del tipo de compuesto, así como de la posición y número de sustituyentes químicos presentes en la molécula ^[1, 93].

Los fenoles con sustituyentes donadores de electrones, como los grupos alquilo, son menos tóxicos que aquellos con sustituyentes aceptores de electrones, como los halógenos.

Con relación a los nitrofenoles la toxicidad decrece al aumentar el grado de nitrosustitución.

La toxicidad de los fenoles en ocasiones no sólo se debe en sí al compuesto puro, sino a su asociación con otros compuestos u otros contaminantes que existen en el ambiente, dando lugar al fenómeno llamado sinergismo ^[93].

La toxicidad puede variar dependiendo de las condiciones de acidez o alcalinidad existente en el medio, generalmente la toxicidad de los compuestos fenólicos aumenta con pH ácidos ^[93].

2.1.4 Efectos en la salud humana

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo humano depende de la forma como esté presente el fenol y del tiempo de exposición ^[1,39, 66, 94].

En el ser humano, la intoxicación aguda de fenol produce vasodilatación, depresión cardíaca, hipotermia, coma y paro respiratorio. La ingestión de 1 g de fenol es letal para el ser humano ^[39, 66].

En términos generales, los síntomas de la intoxicación por di y trihidroxifenoles (resorcinol, hidroquinona, pirogalol) son similares a los del fenol. La hidroquinona es más tóxica que el fenol. En solución acuosa, se han comunicado dosis letales de 0.2 g/kg (conejo) y 0.08 g/kg (gato) ^[39].

Catecol. Se sabe que el contacto de esta sustancia con la piel produce una dermatitis eczematosa. En algunos casos raros, la absorción a través de la piel ha producido síntomas tóxicos muy similares a los del fenol, con la excepción de algunos efectos centrales marcados (convulsiones). La administración de dosis altas de catecol produce una depresión predominante del sistema nervioso central y una elevación sostenida de

la tensión arterial. La dosis oral letal aproximada es de 0.3 g/kg en perros y 0.16 g/kg en cobayas ^[39].

2.1.5 Aplicaciones

Los fenoles son compuestos de gran interés industrial debido a la diversidad de aplicaciones y por eso aumenta el riesgo de que estos compuestos se dispersen en el medio ambiente.

Los fenoles se utilizan en la industria como antioxidantes, productos químicos intermedios, desinfectantes, agentes de curtido, reveladores fotográficos y aditivos de lubricantes y gasolina. Se emplean ampliamente en las industrias de fotografía, petróleo, pinturas, explosivos, caucho, productos farmacéuticos y productos agrícolas. El fenol se utiliza en la fabricación de diversos compuestos, como medicamentos, tintes y resinas artificiales incoloras o de colores claros. Es un desinfectante general para cuartos de baño, establos, suelos y alfombras, así como un disolvente extractivo para el refinado del petróleo. El fenol se encuentra en pinturas germicidas, bactericidas antimoho y colas ^[37, 39, 40, 93].

El catecol se utiliza principalmente como antioxidante en las industrias del caucho, química, fotografía, colorantes, grasas y aceites, así como en cosméticos y en algunos productos farmacéuticos ^[39].

La hidroquinona es un agente reductor utilizado ampliamente como revelador fotográfico, antioxidante y estabilizante en pinturas, barnices, combustibles para motores y aceites. Muchos derivados de la hidroquinona se han utilizado como agentes bactericidas ^[40].

2.1.6 Fuentes de contaminación

Los fenoles y compuestos fenólicos se encuentran comúnmente en las aguas residuales de varias industrias, entre ellas, las industrias papeleras, de remoción de pinturas, industrias químicas de producción de insecticidas, herbicidas y fungicidas, las diferentes etapas de la industria del petróleo, generadoras de resinas y la preservación de madera.

Algunas concentraciones típicas de efluentes fenólicos industriales importantes son: en hornos de coque de 28 a 3900 mg/l, en procesos de conversión de carbón de 9 a 6800 mg/l y en la industria petroquímica de 2.8 a 1250 mg/l ^[25].

La industria del petróleo en sus procesos de producción, refinación, transporte y almacenamiento de hidrocarburos genera gran cantidad de corrientes fenólicas, las cuales poseen concentraciones de fenol que oscilan entre 0.7 y 500 mg/l. La composición química de estas aguas es variable puesto que depende de la naturaleza del hidrocarburo, método de tratamiento de emulsiones del yacimiento y del funcionamiento de las diferentes operaciones del proceso ^[52].

2.1.7 Métodos de tratamiento para la remoción de fenoles

Se pueden distinguir dos tipos de procesos de depuración ^[67]:

Métodos no destructivos, que permiten la recuperación del fenol y su reutilización. Estos métodos se utilizan cuando la carga de fenol es elevada.

Métodos destructivos, en los que el fenol se oxida. Se utilizan estos métodos particularmente cuando las concentraciones de fenoles son bajas.

Métodos no destructivos

Extracción

En este proceso se utiliza un disolvente y se ponen en contacto dos fases insolubles (fase acuosa y orgánica), lográndose la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia el disolvente, por el cual el fenol tiene gran afinidad. La extracción de fenoles con disolventes es económicamente justificable cuando la concentración es superior a 1000 mg/l. Las pérdidas por disolvente y la corriente fenol-disolvente crean problemas adicionales de contaminación. Después de la extracción con disolventes y la etapa de agotamiento, los fenoles están todavía presentes en niveles de cientos de mg/l ^[67].

Adsorción

La adsorción es la transferencia de masa del contaminante desde la fase acuosa hacia una superficie sólida (adsorbente), el nivel de adsorción depende en general del tipo de adsorbente, del contaminante y de la temperatura. Los compuestos fenólicos se pueden adsorber sobre una serie de materiales como carbón activado, resinas poliméricas sintéticas y biopolímeros. Una vez que el contaminante se encuentra adsorbido se debe realizar algún tipo de tratamiento para reutilizar el adsorbente y obtener el fenol a mayor concentración.

Sus principales desventajas son los costos derivados de la regeneración o disposición final, la tendencia a formar obstrucciones hidráulicas y la necesidad de adicionar material para compensar las pérdidas. Los adsorbentes poliméricos sintéticos, poseen una alta selectividad y mayor resistencia mecánica pero tienen un costo muy elevado ^[25, 43, 67, 74, 92].

Intercambio iónico

Se emplea para la remoción de fenoles en estado ionizado y se justifica la utilización de este proceso cuando la concentración de fenol es superior a 1000 mg/l. El fundamento de este proceso es el intercambio de un ión en la estructura del material de intercambio, por un ión fenólico en solución; posteriormente el material de intercambio debe regenerarse y el fenol se obtiene a mayor concentración. Presenta como principal desventaja su alto costo ^[25, 74, 92].

Métodos destructivos

Oxidación electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (2 - 20 A) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de OH•, que oxida luego la materia orgánica. En el ánodo ocurre una reacción de oxidación mientras que en el cátodo tiene lugar una reducción. Presenta como desventajas el alto costo y consumo de energía ^[23, 25].

Biodegradación

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

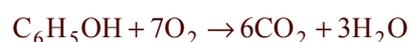
Los procesos de biodegradación para estos efluentes fenólicos han sido reportados desde hace algunos años, pero debido a su toxicidad, aun a concentraciones bajas, pueden afectar gravemente el proceso, inhibiendo el crecimiento microbiano o convirtiéndose en biocida. Algunos derivados del fenol son intrínsecamente refractarios (no biodegradables) otros compuestos usualmente presentes en estas aguas pueden también afectar la eficiencia del proceso ^[12, 79, 92, 104].

Los sistemas biológicos (filtros percoladores y lagunas de aireación), son efectivos, por lo general, en la reducción de la concentración de fenoles en las aguas, pero estos sistemas pueden quedar inutilizados, si aparece de repente una sobrecarga y bajas temperaturas ^[36].

La biodegradación es muy sensible a cambios inesperados en las concentraciones de las corrientes de alimentación, las cuales pueden matar los microorganismos o disminuir considerablemente la velocidad del proceso. Así mismo, se requieren grandes volúmenes de almacenamiento, pues los tiempos de residencia pueden ser de varios días. Los efluentes poseen algunas características indeseables en cuanto a turbiedad, color, salinidad y en algunos casos presenta una baja sedimentación del lodo ^[36].

Incineración

La incineración es una técnica usada para la destrucción de fenoles y de compuestos aromáticos clorados. El fenol se destruye transformándose en dióxido de carbono y agua (Ecuación 2):



Ecuación 2 Incineración del Fenol.

La USEPA exige 1600°C como temperatura de operación para este proceso lo que convierte a esta opción en una forma costosa de tratamiento, además se producen algunos subproductos por la combustión incompleta. La incineración catalítica puede llevarse a cabo a temperaturas más bajas, pero los átomos de cloro producto de la combustión envenenan o reducen la capacidad de la mayoría de los catalizadores [67].

De los anteriores métodos mencionados, ninguno logra una remoción óptima de fenol o derivados de éste, es decir, altos niveles de pureza del efluente con bajos consumos de insumos químicos y/o energía. Por esto, la investigación tecnológica a nivel mundial en los últimos años ha propuesto la descontaminación por procesos de oxidación avanzada como una alternativa eficiente [23].

2.2 Oxidación química: Fotocatálisis heterogénea

La oxidación química es un proceso en el que una sustancia oxidante cambia la estructura química de un contaminante al reaccionar con él. Los procesos de oxidación se pueden dividir en procesos convencionales de oxidación y procesos avanzados de oxidación

Procesos de oxidación convencionales. En los procesos de oxidación convencionales se utilizan generalmente reactivos como ozono, hipocloritos, permanganatos, peróxido de hidrógeno, y algunas combinaciones de éstos. En ellos el contaminante orgánico es transformado por la acción oxidante de estos compuestos, algunas veces hasta productos inocuos como CO₂ y H₂O. Estos métodos son generalmente costosos por la alta demanda de estos reactivos, su posterior separación de las aguas y el control que el proceso exige, particularmente, por la manipulación de los mismos [33, 52, 67, 74, 92].

Procesos avanzados de oxidación (PAO's). Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Inicialmente se definieron los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía (radiólisis, electroquímica, sonoquímica...) y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunos PAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación como iones metálicos o compuestos halogenados [15, 23, 30, 54, 61, 70].

Los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento, antes de un proceso biológico, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores [23].

Como se muestra en el siguiente capítulo del presente trabajo, son numerosos los estudios que obtienen buenos resultados de degradación de compuestos orgánicos

como fenoles, aguas residuales de las industrias farmacéutica, maderera, de plaguicidas, etc., mediante fotocátalisis heterogénea, haciendo que esta técnica se deba tener en cuenta en el momento de elegir un tratamiento para aguas contaminadas ^[12].

2.2.1 Fotocatálisis

Catálisis

La catálisis consiste en el aumento de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, que no resulta químicamente alterada en el transcurso de la reacción ^[2].

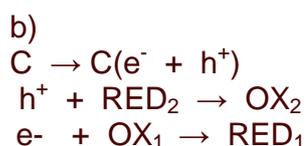
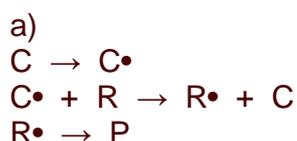
La catálisis ha sido catalogada como un fenómeno importante para el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas. En el caso de reacciones catalíticas para degradar compuestos contaminantes, éstas permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho que las reacciones convencionales no logran. Además, los catalizadores pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique.

Fotocatálisis es el cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de una parte del espectro electromagnético sobre sustancias, denominadas fotocatalizadores, que absorben cuantos de luz y que están repetidamente involucrados en la transformación química de los participantes de la reacción, regenerando su composición después de cada ciclo de tales interacciones ^[10].

En el caso de procesos de *fotocatálisis homogénea (proceso que ocurre en una sola fase)*, la interacción de una especie que absorbe fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, entre otros), un sustrato (un contaminante) y radiación, generan modificaciones químicas en el sustrato. La especie absorbidora de fotones (C) es activada y acelera el proceso de fotocátalisis por interacción a través de un estado excitado (C*) ^[10, 88].

En el caso de *fotocatálisis heterogénea (proceso que ocurre en dos fases)*, la interacción de un fotón con un semiconductor (i.e. TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, entre otros) produce la aparición de un par electrón-hueco (e⁻ y h⁺). En este caso, los electrones excitados son transferidos al espécimen reducible (OX₁) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones del espécimen oxidable (RED₂) que ocupan los huecos generados en la banda de valencia del semiconductor. En ambas direcciones, el flujo electrónico neto es nulo y el catalizador permanece inalterado ^[10, 19, 21, 23, 70].

Figura 2.2 Representación de la cinética de los procesos fotocatalíticos a) homogéneo b) heterogéneo



2.2.2 Fotocatálisis heterogénea

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia, por lo general, a una reacción catalítica que involucra la absorción de radiación UV y/o Vis por parte de un catalizador (semiconductor) ^[46, 57, 78].

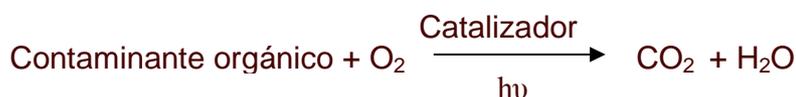
La tabla 2.1 presenta algunos materiales semiconductores disponibles para procesos fotocatalíticos, junto con la energía de banda prohibida requerida para activar el catalizador. La tercera columna en la tabla indica la longitud de onda requerida para activar el catalizador.

Tabla 2.1 Banda prohibida de energía y longitud de onda de activación de algunos semiconductores ^[10, 23, 79]

Material	Banda prohibida de energía (eV)	Longitud de onda de activación (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido,

respectivamente) La fotocatalisis heterogénea permite la degradación, e incluso alcanza la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente (Ecuación 3) ^[30, 34, 56, 61, 70].



Ecuación 3 Reacción Global de Fotocatalisis Heterogénea.

Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor) sumergido en una solución, el cual mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases ^[23, 34, 53].

Cuando la energía $h\nu$ de un fotón iguala o supera la energía de la brecha de banda de un semiconductor e incide sobre éste, se genera un movimiento de cargas en el semiconductor. Un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) se promueve hacia la banda de conducción (BC); simultáneamente se genera un hueco, h^+ , en esta última banda:

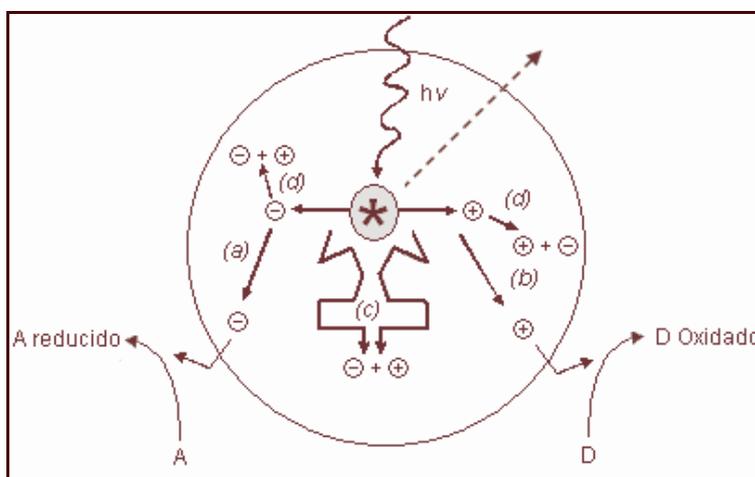


Ecuación 4 Generación del Par Electrón Hueco ^[51].

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

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicación y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la figura 2.3 ^[23, 34, 56].

Figura 2.3 Procesos que ocurren en la interfaz de un semiconductor – electrolito bajo iluminación ^[23]

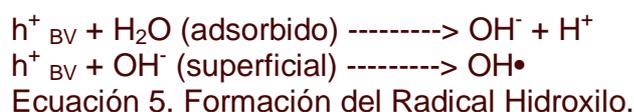


Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+ , e^-). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

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

La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical D^+ . Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros absorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con el agua dando lugar a la formación de especies como el radical OH^\bullet , que posteriormente oxidará al contaminante (Ecuación 5) ^[23, 51, 81]

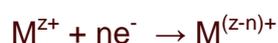


Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se pueden agregar otras sustancias como el peróxido de hidrógeno para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso (Ecuación 6).



Ecuación 6. Reacción del Catalizador con el Agente Oxidante.

Si las aguas contienen iones de metales de transición o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor (Ecuación 7) ^[23, 51]:

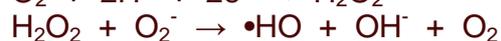
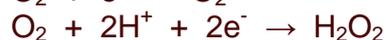
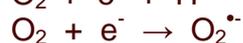
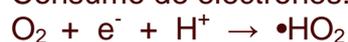


Ecuación 7. Reducción de iones de metal.

Aunque los eventos físicos que ocurren en las partículas de semiconductor, y químicos en la interfaz sólido-agua, son complejos, generalmente se acepta que ocurren tres categorías de reacciones.

Reacciones productivas, que convierten electrones y huecos en especies químicas activas ^[28, 80]:

Consumo de electrones:



formación del radical hidroperóxido

formación del radical superóxido

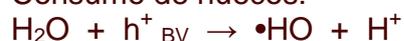
formación de peróxido de hidrógeno

reacción del peróxido de hidrógeno
(con formación de radicales hidroxilo)

reducción de especies metálicas



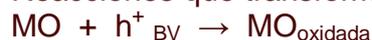
Consumo de huecos:



generación de radicales hidroxilo

producción de oxígeno

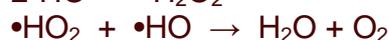
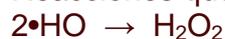
Reacciones que transforman la materia orgánica en especies oxidadas más simples:



oxidación de materia orgánica (MO)

oxidación de materia orgánica (MO)

Reacciones que consumen radicales hidroxilo, no productivas.



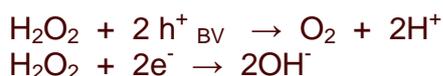
formación de peróxido de hidrógeno

retorno de agua y oxígeno

Mención aparte merece la adición de peróxido de hidrógeno pues, al igual que el oxígeno, es una especie oxidante capaz de recibir electrones, por lo que al hallarse en el medio puede generar también radicales hidroxilo.



Sin embargo, también puede consumir huecos y electrones, que constituyen reacciones parásitas que no contribuyen a la formación de radicales especies que, formalmente, promueven la degradación de los compuestos orgánicos.



El proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, por lo tanto es necesaria la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductor ^[28].

2.2.3 Tecnologías basadas en el uso de lámparas

El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros.

Una característica usual de los sistemas existentes basados en lámparas es el uso de catalizador soportado, fijado en algún tipo de soporte inerte dentro del reactor. De esta forma se elimina la necesidad de recuperar el catalizador, a costa de una importante reducción en el rendimiento del sistema. Un sistema catalizador soportado razonablemente eficiente debe tener una actividad fotocatalítica adecuada, una baja pérdida de carga, larga duración y costo razonable ^[12].

Uno de los principales inconvenientes, es la necesidad de reemplazar el catalizador una vez que éste pierde su actividad, lo que supone un importante aumento en el costo global del sistema.

Las condiciones operativas de los reactores con el catalizador en suspensión, garantizan una mayor eficiencia, menor pérdida de carga y una excelente transferencia de masa fluido a catalizador. Además el catalizador puede eliminarse y recuperarse fácilmente del medio reactivo mediante la desestabilización de la suspensión coloidal y la subsecuente sedimentación del catalizador ^[12].

2.2.4 Parámetros que influyen en el proceso

Características del catalizador. En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica de las partículas ^[8, 10, 12].

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón [12].

pH. Se ha encontrado que se logra una mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la distribución de la densidad electrónica del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El control del valor $\text{pH-pH}_{\text{pie}}$ es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados [8, 10, 56, 63, 68].

Intensidad de la radiación. El cambio, de la velocidad de reacción, de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el catalizador (semiconductor) no puede generar más pares aún cuando aumente la intensidad de la radiación [8, 10, 12].

Diseño del reactor. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. influyen sobre el rendimiento final del proceso fotocatalítico.

Concentración del contaminante. Para la mayoría de los contaminantes orgánicos la cinética de reacción es descrita por una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood. Esta claro que la cinética de fotomineralización dependerá de la facilidad con la que el contaminante pueda ser oxidado por el hueco fotogenerado y la forma en que éste se absorba sobre la superficie del semiconductor [8, 10, 12, 77].

Vale la pena notar que el espectro de absorción del contaminante puede afectar drásticamente la cinética de la fotocatalisis. En particular, si el contaminante es un fuerte absorbedor de radiación UV, cuando se incrementa su concentración eventualmente ocultará al semiconductor de la luz de ultra-bandgap y la cinética de fotomineralización se desviará de la ecuación (1), disminuyendo la velocidad de la reacción debido a una mayor concentración del contaminante. El problema de encubrimiento (así como la descomposición fotoquímica homogénea del contaminante) es insignificante cuando se hace una elección apropiada de la fuente de radiación (generalmente lámpara de luz negra, $\lambda_{\text{máx}}$ de 365 nm) [56].

La cinética Langmuir-Hinshelwood (L-H) parece describir muchas de las reacciones bastante bien. La velocidad de destrucción del contaminante es dada por [30]:

$$dC/dt = -kKC/(1+KC) \quad (1)$$

Donde C es la concentración del soluto (contaminante), k es la constante de velocidad de la reacción, K es la constante de absorción en el equilibrio, y t representa el tiempo. Es importante indicar que no hay evidencia de que las reacciones fotocatalíticas procedan mediante el mecanismo L-H de superficie limitada [30].

Para bajas concentraciones de contaminante KC es, generalmente, mucho menor que uno. Esto reduce la ecuación (1) a una expresión de pseudo primer orden:

$$dC/dt = -kKC = -kC \quad (2)$$

Los niveles de contaminantes industriales están típicamente en el orden de mg/l (0.7 hasta 240) ^[93, 94], los cuales son lo suficientemente bajos para que la velocidad de reacción siga una cinética de pseudo primer orden ^[30]. Aunado a lo anterior, se han establecido límites, en los países desarrollados, para el vertido de estos compuestos que van desde los 0.01 hasta 500 mg/l ^[93, 94].

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes.

$$dC/dt = -kKC/(1 + KC + \sum K_i C_i) \quad (3)$$

Aditivos. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad de reacción. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ ^[12].

Aunque cada aplicación de fotocatalisis debe tratarse como un caso particular, en general, las situaciones para las cuales la técnica tiene mayores posibilidades de aprovechamiento presentan las siguientes características ^[12]:

- *Concentración máxima orgánica:* Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de mg/l de compuestos orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/l (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).
- *Contaminantes no biodegradables:* La fotocatalisis es una buena alternativa para tratar este tipo de contaminantes ya que los tratamientos biológicos, aún siendo más económicos, no pueden utilizarse en estos casos.
- *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos:* Cuando se trabaja con mezclas complejas, las ventajas comparativas de la fotocatalisis aumentan al aprovechar su característica de escasa o nula selectividad.
- *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil:* La fotocatalisis representa una alternativa novedosa en casos donde los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

2.3 Revisión bibliográfica de la degradación fotocatalítica del fenol y de fenoles sustituidos

La oxidación fotocatalítica del fenol y de algunos fenoles sustituidos han sido estudiados a nivel laboratorio por varios grupos de investigadores, los parámetros que se han considerado durante la reacción son cantidad de catalizador, intensidad luminosa, el empleo de oxígeno (O₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), concentración inicial del fenol y variación del pH.

El resultado de la influencia de cada uno de los parámetros estudiados en las diferentes investigaciones se presenta de manera detallada a continuación.

pH

En la investigación realizada por Salaices *et al*, (2004), se observó que los cambios en el pH condujeron a que en algunos casos, no se detectaran algunos de los intermediarios, como sucedió con el o-dihidroxibenceno al cambiar el pH de 7 a 4. En general, se observó que un incremento en el pH reduce significativamente los parámetros cinéticos ^[82].

Se ha demostrado que la degradación de los nitrofenoles, se incrementa en medio ácido. En un estudio realizado por Mohamed *et al*, en el 2003, sobre la remoción de 4-nitrofenol, 2,4-nitrofenol y 2,4,6 trinitrofenol se logró una degradación mayor en términos de DQO removida ^[46].

Estudios realizados por Pandiyan y Martínez, en el 2002, muestran que el pH tiene una notable incidencia en la degradación del compuesto orgánico. Se ha encontrado que se logra una mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas ^[68].

Peiró *et al*, en los años 2001 y 2003, realizaron estudios para el fenol y algunos derivados hidroxilados (catecol, hidroquinona y resorcinol) y otros derivados como el Guayacol y 2-Clorofenol, sus investigaciones coinciden en que a un pH = 3 y usando TiO₂ como catalizador se obtiene un porcentaje de degradación elevado ^[69, 70].

Dingwang y Ajay, en 1998 estudiaron el efecto del pH durante la degradación fotocatalítica del 4-nitrofenol y obtuvieron como resultado que la degradación fotocatalítica de los nitrofenoles se ve influenciada por el cambio de pH (pH<6) debido a que este afecta las propiedades superficiales del TiO₂ ^[21].

Augugliaro *et al*, en 1994, y Wei y Wan, en 1991, concluyeron que el valor del pH de la solución de fenol influye en el estado de carga de la superficie del semiconductor, en el valor del potencial de la banda y en la disociación del fenol.

Catalizador

En fotocatalisis heterogénea el catalizador más utilizado es el TiO₂. Se trabaja también con los catalizadores comerciales Degussa P25 y Hombikat UV 100.

Salaices et al. (2004), han comparado el TiO_2 Degussa P25 con el del tipo Hombikat UV-100, para la degradación del fenol a un pH inicial de 7. Se observó que ambos catalizadores desarrollaban una tasa de fotodegradación inicial similar. No obstante, cuando las tasas iniciales son relacionadas con la cantidad de catalizador adicionada, 0.87 g de Degussa P25 y 1.71 g de Hombikat UV-100, el Degussa P-25 es dos veces más activo ^[82].

Dingwang y Ajay (1999), investigaron la fotodegradación de fenol, 4-Clorofenol y 4-Nitrofenol, sobre TiO_2 suspendido y soportado considerando el efecto de algunos de los parámetros de mayor influencia en el proceso ^[22].

Wei y Wan, en 1991, propusieron que la concentración de TiO_2 varia de 1-3 g/L. Sin embargo, esta cantidad depende de la configuración de reactor.

Por su parte Al-Ekabi y Serpone, en 1988, llevaron a cabo la degradación fotocatalítica del fenol, 4-clorofenol (4-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP) en solución acuosa aireada sobre TiO_2 soportado sobre matrices de vidrio.

Radiación

Al-Ekabi et al. 1989 continuó con el estudio de la cinética de la degradación fotocatalizada mediante TiO_2 de: 4-clorofenol (4-CP), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP), pero ahora empleando un fotorreactor, compuesto por un tubo de vidrio pirex, iluminado con seis tubos fluorescentes UV de 15 W cada uno.

Los resultados obtenidos de los dos trabajos de Al-Ekabi et al., 1988 y 1989, son que: la degradación del fenol está descrita por el modelo cinético de Langmuir-Hinsherwood, debido a que la degradación de los compuestos fenólicos se lleva a cabo en la superficie de la partícula del TiO_2 . Además logran la identificación de compuestos aromáticos intermediarios formados y degradados, durante la desaparición de los fenoles sustituidos.

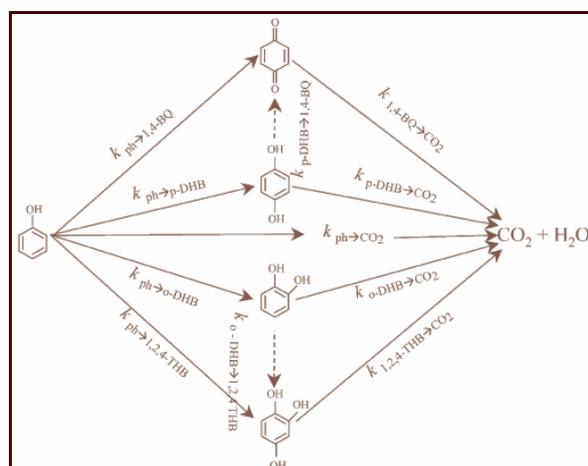
Contaminante

En la literatura se ha prestado especial atención a la determinación de la ruta de degradación del fenol, encontrándose diferentes caminos propuestos, según el tipo de intermediarios detectados.

Salaices (2004), identificó las especies: para – dihidroxibenceno, orto - dihidroxibenceno, 1,2,4 – trihidroxibenceno y 1,4 – benzoquinona, como los principales intermediarios del mecanismo y propone como especies posiblemente formadas con el rompimiento del anillo aromático: ácido mucónico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético ^[82].

En la figura 2.4 se muestra el modelo de reacción sugerida por Salaices para la mineralización del fenol.

Figura 2.4 Modelo de reacción en series paralelas



Para estudiar la influencia del sustituyente del fenol sobre su cinética de degradación, Peiró *et al* prepararon una mezcla de fenol con Guayacol, 2-Clorofenol y Catecol. La formación de la mayor parte de los intermediarios corresponde a la reacción de los radicales OH^\bullet con los anillos aromáticos. En dicho trabajo se proponen esquemas de reacción para la degradación de los compuestos iniciales, que involucran los intermediarios detectados. El seguimiento con COT comprobó la degradación de todos los compuestos de la mezcla, así como sus intermediarios. Mediante el seguimiento de las concentraciones con HPLC se notó que cada uno de los compuestos de la mezcla seguía una cinética de degradación del tipo L-H competitiva ^[69].

Winterbottom *et al*, (1997), observaron la aparición y desaparición de: *orto*-dihidroxibenceno (*o*-DHB), *para*-dihidroxibenceno (*p*-DHB), 1,2,3-trihidroxibenceno (1,2,3-THB), 1,2,4-trihidroxibenceno (1,2,4-THB) y 1,4-benzoquinona (1,4-B), como compuestos intermediarios antes de la ruptura del anillo aromático ^[103].

Marcí *et al* (1995), investigaron la influencia de 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol, etanol, 2-propanol, ácido etanoico y ácido etanodioico sobre la velocidad de fotodegradación del fenol en suspensión acuosa de TiO_2 irradiado en la región UV-Cercano. Los experimentos se realizaron con mezclas binarias de compuestos orgánicos y fenol a una razón molar 1:1 y 10:1. Como resultados, Marcí *et al* obtuvieron que la velocidad de fotodegradación del fenol está determinada, principalmente, por la cantidad total de sustratos aromáticos presentes en el medio reactivo, independiente de su naturaleza, mientras que la presencia de compuestos alifáticos afecta en forma despreciable a ésta.

Aunado a esto encuentran que los resultados de carbono orgánico total indican que la velocidad de mineralización de la mezcla fenol-compuestos aromáticos es sensible a la composición de la mezcla, y la presencia simultánea de fenol y compuestos alifáticos afecta negativamente la velocidad de mineralización.

Trillas *et al*, 1992 identifica a: 1,4-benzoquinona (1,4-B), *p*-dihidroxibenceno (*p*-DHB) y 1,2,4-trihidroxibenceno (1,2,4-THB), como compuestos intermediarios, previo al rompimiento del anillo bencénico. Aunado a esto propone que una vez que ocurre la ruptura del anillo bencénico, los posibles compuestos intermediarios que se forman son aldehídos y ácidos carboxílicos.

Agente oxidante

Dingwang *et al* (1999) observaron que la actividad catalítica estuvo casi totalmente suprimida en la ausencia de O₂ y que la concentración de estado estable de éste tiene un efecto profundo en la velocidad de fotodescomposición del contaminante. Además, condujeron una serie de experimentos variando la razón de concentraciones O₂/N₂, y confirmaron que fue casi nula la degradación del contaminante al suministrar solamente N₂ y fue aumentando conforme se incrementaba esta razón ^[22].

Augugliaro *et al*, en 1994 estudiaron el efecto de la concentración de H₂O₂, encontrando que el empleo de esta sustancia incrementa la degradación fotocatalítica del fenol. No obstante, es importante resaltar que el empleo de H₂O₂ y O₂ afecta directamente la velocidad de reacción y eleva los costos al comparar reactivos específicos.

La presencia de H₂O₂ y O₂ durante la degradación fotocatalítica del fenol tiene gran importancia, ya que la presencia de oxígeno, reduce la recombinación del par de cargas generadas sobre la superficie del TiO₂, de acuerdo con Wei y Wan, 1991.

Como consecuencia de la revisión bibliográfica, se observó que no se ha reportado en la literatura el uso de catalizadores de óxido de hierro (III) para la eliminación fotocatalítica del fenol y algunos derivados (catecol e hidroquinona).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y equipos

3.1.1 Reactivos químicos

En este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos: cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ácido clorhídrico (30%) y peróxido de hidrógeno (30%); estos reactivos fueron de la compañía Merck. Fenol, catecol e hidroquinona fueron proporcionados por Aldrich Co.

Se utilizaron los siguientes reactivos químicos, durante el monitoreo de la degradación: ácido sulfúrico (H_2SO_4), yoduro de potasio (KI), molibdato de amonio [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), sulfato de mercurio (II) (HgSO_4) y sulfato de plata (Ag_2SO_4) los cuales fueron de la compañía Fermont.

Almidón (polvo de papa soluble para yodometría), tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y el ácido bórico granular (H_3BO_3) fueron de la marca J. T. Baker.

El nitrógeno comprimido (ultra alta pureza) fue proporcionado por la compañía Praxair México, S. A. de C. V.

Las soluciones sintéticas acuosas fueron preparadas con agua desionizada de un sistema Milli-Q (18.4 M Ω).

3.1.2 Equipo

- Digestor, DRB200 (Digital Reactor Block)
- Horno de secado, RIOSSA
- Balanza analítica, OHAUS
- Espectrofotómetro UV-Vis, Hach DR5000 y Shimadzu UV-VIS-1601PC.
- Potenciómetro, OAKTON
- Microscopio electrónico, JEOL JEM-2010.
- Instrumentación de laboratorio

3.2 Descripción del reactor fotocatalítico

El reactor consiste en un vaso de precipitado de 600 ml montado sobre una parrilla con agitador magnético, en el interior del vaso, se coloca una barra magnética. El sistema se mantiene en agitación constante.

En el centro del vaso se coloca una lámpara de radiación visible de 15 watts. La radiación emitida por esta lámpara es la fuente de excitación del material semiconductor-fotocatalizador. Cuando se desarrollan los experimentos, se coloca dentro del reactor un termómetro de mercurio. Éste ayudará a monitorear la temperatura durante el transcurso de la reacción.

En la figura 3.1 se muestra la fotografía del reactor que se describe en esta sección.

Figura 3.1 Fotografía del reactor fotocatalítico



3.3 Procedimiento experimental

En este apartado se describirá el procedimiento experimental desarrollado para el proceso de obtención de las nanopartículas de óxido de hierro, el proceso de fotocatalisis heterogénea y el procedimiento para el análisis de muestras.

3.3.1 Preparación de nanopartículas de óxido de hierro

El procedimiento comienza con la preparación de una suspensión de nanopartículas de óxido de hierro. La concentración de iones de hierro (II) o de iones de hierro (III), en el sistema, siempre fue igual a 1×10^{-4} molar.

Se usaron vasos de precipitado de 600 ml de capacidad, como reactores, para la preparación de las mezclas de cloruro de hierro con peróxido de hidrógeno.

- En un vaso de 600 ml, 0.010 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fueron diluidos en 500 ml de agua desionizada; en un segundo vaso, se diluyeron 0.014 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la misma cantidad de agua desionizada. Estas soluciones fueron etiquetadas como solución A y B, respectivamente.
- En otros dos vasos de 600 ml, se adicionaron 250 ml de agua a cada vaso. A uno se adicionó 0.010 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y a otro 0.014 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos

con agitación constante. Estas soluciones fueron etiquetadas como solución C y D, respectivamente. A continuación, en otros dos vasos de 600 ml, 2 ml de peróxido de hidrógeno se diluyeron en 248 ml de agua. Por último, las soluciones diluidas de H₂O₂ fueron lentamente adicionados a las soluciones C y D, siempre bajo agitación constante.

Las mezclas A y B se comparan contra un blanco de agua desionizada. Las mezclas C y D se comparan contra un blanco que consiste de 2 ml de peróxido de hidrógeno aforado a 500 ml con agua desionizada.

Después de 10 minutos de agitación las muestras fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis. Esto se hace para comparar los espectros de absorción de los iones de hierro y las especies que se generan cuando se agrega el H₂O₂. Adicionalmente, una gota de las mezclas C y D fueron evaporadas, separadamente, sobre una rejilla de cobre e inmediatamente analizadas por microscopia de transmisión de electrones. En estos análisis, se utilizó la técnica de campo oscuro para apreciar las nanopartículas preparadas.

Los análisis por microscopia de transmisión de electrones (TEM) fueron realizados usando un microscopio electrónico, JEOL JEM-2010 para identificar el tamaño y la estructura cristalina de los compuestos de hierro formados después de adicionar peróxido de hidrógeno.

3.3.2 Caracterización de los compuestos contaminantes

Los análisis realizados para la caracterización de los contaminantes fueron:

1. La obtención del espectro de absorbancia de radiación UV-Vis y la curva de calibración. Se usó la Ley de Lambert-Beer. Se determinó la región en la que existe linealidad en la relación absorbancia-concentración del contaminante.
2. La concentración inicial, tiempo cero, de contaminante (fenol, catecol o hidroquinona) fue de 100 mg/l.

Obtención del espectro de absorción

Se hicieron diluciones de 30, 50, 70 y 100 mg/l de cada uno de los compuestos bajo estudio, y con el espectrofotómetro se hizo un barrido, en la región UV-VIS, a cada muestra para identificar la(s) longitud(es) de onda en la(s) cual(es) se tiene el pico o los picos de máxima absorción de radiación UV-Vis de los compuestos en estudio.

Obtención de la curva de calibración

Se preparó una solución de 100 mg/l del contaminante; con esta solución se hicieron diluciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 mg/l para obtener una curva de calibración que relaciona la concentración del compuesto fenólico con la absorbancia.

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro (midiendo absorbancia a 270 nm, para el fenol; 276 nm, para el catecol y; 290 nm, para la hidroquinona). Estas longitudes de onda son los máximos de absorción de cada componente ^[88]. Ver anexo 2.

3.3.3 Procedimiento experimental para el proceso de degradación del contaminante

La preparación de nanopartículas de óxido de hierro se llevó a cabo de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 600 ml, se disolvieron 0.0140 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de H_2O ; en otro vaso de 600 ml se diluyeron 2 ml de H_2O_2 en 223 ml de H_2O ; la solución de H_2O_2 se agrega lentamente, con agitación constante, a la solución de cloruro férrico (o ferroso).

Se ajusta el $\text{pH} = 2.6 \pm 0.1$ con HCl diluido (al 10%).

La solución obtenida se deja aproximadamente 10 minutos en iluminación. Las características de la fuente de luz son: lámpara residencial 15 W Cool Daylight Phillips, $F_p = 0.50$, $T_c = 50 \text{ C}$, 760 lm, 54 Lm/W, $I = 195 \text{ mA}$, 110-127 V, 50-60 Hz, VG5.

Por último se agregaron 25 ml del componente orgánico a una concentración de 2000 mg/l del contaminante bajo estudio (fenol, catecol o hidroquinona). En cuanto entran en contacto la solución orgánica con la suspensión de nanopartículas de óxido de hierro, el proceso fotocatalítico inicia inmediatamente.

La fotodegradación de fenol, catecol e hidroquinona fue monitoreada por espectrofotometría UV-Vis en un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-1601PC y por DQO, espectrofotómetro Hach. El COT se midió al inicio y al final de la reacción. Se monitoreo el consumo de H_2O_2 (método yodométrico) durante la reacción.

Se toma una muestra inicial (inmediatamente después de agregar el contaminante orgánico) para medir cada uno de los parámetros mencionados anteriormente.

La absorbancia se monitorea cada 30 minutos y, la DQO y el consumo de peróxido cada hora. Para medir el COT se toma otra muestra al final de la reacción.

El volumen de la solución se ajusta en todo momento a 500 ml.

Para medir los espectros de absorción de radiación UV-Vis se utilizó como mezcla de referencia una solución de obtenida como se indica en el inciso **b** de la sección 3.3.1

(ajustando el pH a 2.6 ± 0.1). En todos los procesos se utilizó agua purificada de un sistema MiliQ ($18.4 \text{ M}\Omega$).

3.3.4 Medición de parámetros

Los parámetros medidos, la técnica y fundamento y los instrumentos usados para cada parámetro se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Técnicas de análisis e instrumentos usados en la medición de parámetros del proceso de degradación

Parámetro	Método y fundamento	Instrumentos usados
Absorbancia del contaminante.	Muestras con diluciones de fenol, catecol e hidroquinona (barrido en la región UV-VIS). La forma como se obtuvo el espectro de absorción del contaminante, se describe en la sección 3.3.2.	Espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-1601PC.
Concentración del contaminante.	Medición de la absorbancia y utilización de la curva de calibración.	Espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-1601PC.
Demanda química de oxígeno (DQO).	Método colorimétrico de reflujo cerrado.	Horno de secado, espectrofotómetro y reactor Hach
Carbono orgánico total (COT)	Método directo Hach	Espectrofotómetro y reactor Hach
Consumo de peróxido de hidrógeno	Método yodométrico	

3.4 Degradación por medio del proceso de fotocatalisis heterogénea: variables

Se trataron muestras sintéticas de 500 ml que contenían al contaminante orgánico en concentraciones conocidas con nanopartículas de óxido de hierro (pruebas en laboratorio). La iluminación, la agitación y el pH de 2.6 ± 0.1 fueron constantes en todos los experimentos. El tiempo de reacción se fijó en 5 horas (porque se realizaron mediciones previas de DQO y en este tiempo se alcanzan los grados de “buena calidad” y “aceptable” del agua tratada, según los indicadores de calidad del agua de la CNA)^[35]. Ver anexo 3.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Aunque la oxidación del contaminante es exotérmica, se considera que el incremento de la temperatura es atribuido al calor generado por la lámpara y al calor proveniente del motor del agitador.

3.4.1 Determinación de las variables del proceso de fotocatalisis heterogénea

El primer paso para determinar las condiciones más adecuadas para oxidar a los compuestos fenólicos fue determinar las variables del proceso de fotocatalisis. De acuerdo con la bibliografía (capítulo 2 sección 2.2.4), las variables son: características del catalizador, pH, intensidad de la radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante y aditivos.

pH - El pH es un parámetro establecido en 2.6 ± 0.1 porque de acuerdo a la bibliografía (capítulo 2 sección 2.2.4) el proceso de fotocatalisis de los fenoles es más eficiente en medio ácido ^[23, 12, 104]. Se eligió este valor para poder comparar con experimentos realizados por otros investigadores a pH semejante, pero con TiO_2 como catalizador.

Características del catalizador. En este trabajo de investigación, se utilizan cloruros de hierro II y III (hidratados) como precursores para obtener los óxidos de hierro. La concentración de iones de hierro es de $1 \times 10^{-4} \text{M}$.

Temperatura. De acuerdo a la bibliografía (Sección 2.2.4), la velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, por esta razón los experimentos se realizan a temperatura ambiente.

Intensidad de la radiación. En todas las pruebas se utilizaron las mismas condiciones de radiación; es decir, se utilizaron lámparas comerciales de 15 watts como fuentes de luz en el rango VIS.

Naturaleza y concentración del contaminante. En esta tesis se utilizan tres tipos de contaminantes fenol, catecol e hidroquinona a una concentración de 100 mg/l.

Concentración de peróxido de hidrógeno. Se utiliza en cada experimento una concentración de H_2O_2 de 0.04 M. Esta concentración se utiliza para tener una mayor probabilidad tanto de la formación de los óxidos de hierro como de la formación de radicales hidroxilo. Esto influirá en el grado de mineralización tanto del compuesto principal (fenol, catecol e hidroquinona) y de sus intermediarios.

Nota. El peróxido de hidrógeno tiene propiedades que pueden causar interferencia en procesos analíticos convencionales: es un agente oxidante. En el análisis de la DQO puede interferir aumentando el valor de la misma. La mejor solución es remover el H_2O_2 , a través de su descomposición o neutralización. Se han usado cuatro formas de remover el peróxido: con la enzima catalasa, elevando el pH y temperatura, neutralización química con bisulfito o sulfito y, descomposición con carbón activado.

La tabla 3.2 resume las condiciones en que se efectuará el proceso de degradación fotocatalítica de los contaminantes.

Tabla 3.2 Resumen de las condiciones en las que se efectúa el proceso fotocatalítico.

VARIABLES DEL PROCESO	VALORES
Catalizador (Fe ₂ O ₃)	Preparado con una concentración de iones de hierro(II) o iones de hierro(III) 1X 10 ⁻⁴ M
Naturaleza y concentración del contaminante	Fenol, catecol e hidroquinona Concentración inicial 100 mg/l
Concentración de H ₂ O ₂	0.04 M
Intensidad de la radiación	Lámpara de 15 watts
pH	2.6 ± 0.1
Temperatura	Temperatura ambiente (25 °C)

3.4.2 Preparación de los reactivos para el proceso de fotocatalisis heterogénea

Solución estándar del contaminante

Se pesan las cantidades respectivas de cada uno de los contaminantes; fenol, catecol e hidroquinona, para que al aforar a un volumen de 500 ml se tenga una concentración del contaminante de 2000 mg/l.

Solución de ácido clorhídrico

Se usó una solución al 10% de ácido clorhídrico para ajustar el pH en las pruebas experimentales (antes de que se agregue el contaminante). Se afora a 250 ml, con agua destilada, 25 ml de ácido clorhídrico, al 36%.

Concentración del peróxido de hidrógeno

En todos los experimentos se utilizó peróxido de hidrógeno (al 30%). La densidad del H₂O₂ utilizado es 1.133 g/l. La mezcla, de 500 ml, donde se desarrolla el proceso fotocatalítico contiene 2 ml de peróxido de hidrógeno, al inicio de la reacción. La concentración inicial del peróxido fue de 0.04 M (1360 mg/L). Una parte de éste se gasta en la formación de las nanopartículas de óxido de hierro.

3.5 Diseño experimental

En este trabajo se tratará la remoción del contaminante principal con un experimento factorial donde sólo intervienen dos factores, el tipo de catalizador (factor A) y el contaminante (factor B) a degradar. El factor A tiene dos niveles, mientras que el factor B (tipo de contaminante) tiene tres niveles. Cada experimento tiene mínimo tres réplicas. El arreglo experimental se presenta en la tabla 3.3 ^[17, 58].

Tabla 3.3 Arreglo experimental para un diseño factorial con dos factores

Catalizador	Contaminante		
	Fenol	Catecol	Hidroquinona
FeCl ₃	3	3	3
FeCl ₂	3	3	3

3.5.1 Análisis del proceso de degradación fotocatalítica y metodología estadística

Una vez obtenidos los resultados de la degradación del contaminante se realizó un análisis de la remoción de DQO y concentración del compuesto fenólico a las condiciones iniciales y finales y su cantidad removida. Además se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos en el proceso de degradación del contaminante.

Los datos de concentración del contaminante se procesaron en Excel de Windows, se realizó un análisis de varianza (tabla ANOVA). De esta manera se establecieron algunas diferencias en los procesos de degradación provocadas por la influencia de los precursores de las nanopartículas de óxido de hierro.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

Todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones y con las siguientes concentraciones iniciales de las especies en solución.

Sales de hierro: 1×10^{-4} M

Fenol:

$$C = (m / V) (1/PM) = (0.1 \text{ g/l})(1/94.11 \text{ g/mol}) = 1.063 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Catecol e hidroquinona:

$$C = (m / V) (1/PM) = (0.1 \text{ g/l})(1/110.11 \text{ g/mol}) = 9.081 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Peróxido de hidrógeno:

Con respecto al H_2O_2 , se agregó 2 ml de peróxido de hidrógeno (al 30%) en 500 ml de agua desionizada. La concentración inicial de peróxido según los cálculos realizados es:

$$d(\text{H}_2\text{O}_2) = 1133 \text{ g/l}$$

$$d = m/V$$

$$m = d \cdot V = 1133 \text{ g/l} (0.002 \text{ l}) = 2.266 \text{ g}$$

$$2.266 \text{ g} \text{ ----- } 100\%$$

$$X \text{ ----- } 30\%$$

$$X = 0.68 \text{ g}$$

La masa de peróxido (al 30%) es de 0.68 g y su PM es de 34.01 g/mol; por tanto, la concentración de peróxido de hidrógeno en 500 ml de agua desionizada es de:

$$C = n/V$$

$$n = m/PM = 0.68 \text{ g} / 34.01 \text{ g/mol} = 0.02 \text{ moles.}$$

$$C = 0.02 \text{ mol} / 0.5 \text{ l} = 0.04 \text{ molar}$$

La concentración de peróxido expresada en mg/l es de 1360 mg/l (1.36 g/l).

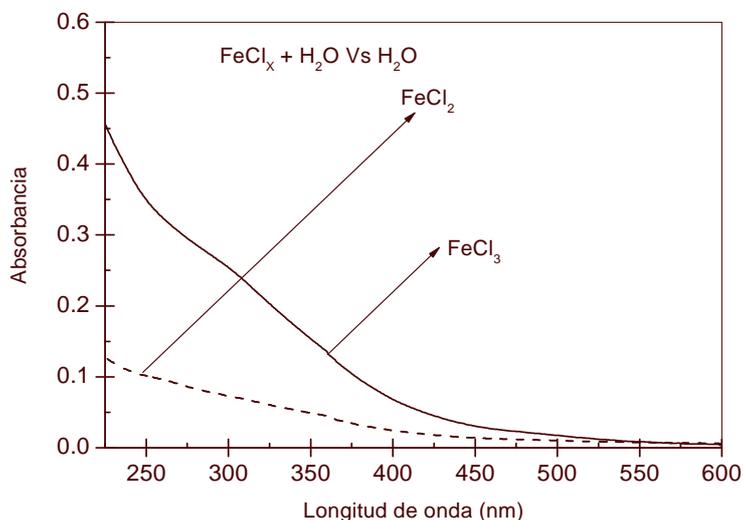
4.1 Caracterización de los óxidos de hierro

4.1.1 Propiedades ópticas de las mezclas de óxidos de hierro

Las soluciones acuosas frescas de FeCl_2 o de FeCl_3 son incoloras en los primeros dos minutos después de su dilución. Posteriormente presentan una coloración ligeramente amarilla debido a la formación de complejos entre los iones de hierro y las moléculas de agua ^[91].

En la figura 4.1 se observan los espectros de absorbancia de radiación UV-Vis de iones de hierro (II) y de iones de hierro(III) hidrolizados.

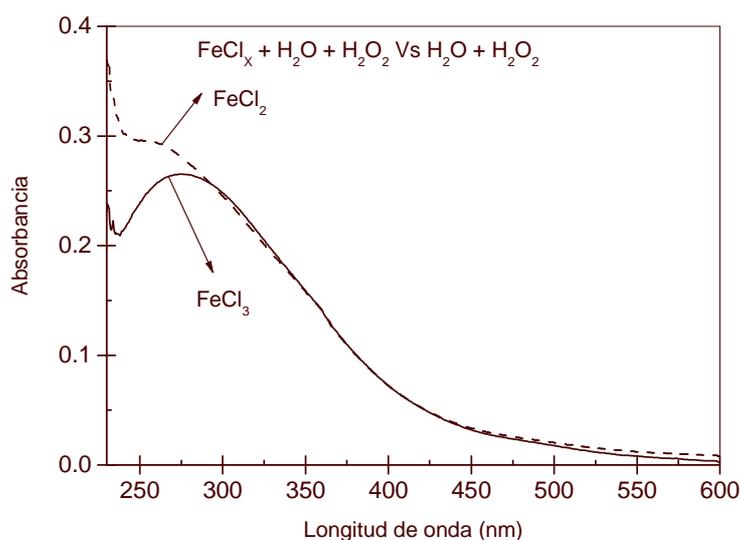
Figura 4.1 Espectros de absorbanza UV-Vis de iones de hierro(II) y de hierro(III) hidrolizados



Al agregar una solución diluida de H_2O_2 a cualquier solución de iones de Fe^{n+} el color de la mezcla se torna intenso y en el caso de la interacción de iones de hierro (III) con el peróxido de hidrógeno el color de la mezcla es ligeramente pardo.

En la figura 4.2 se observan los cambios que se generan en los espectros de absorbanza de radiación UV-Vis de los iones de hierro hidrolizados después de haber sido mezclados con el peróxido de hidrógeno.

Figura 4.2 Espectros de absorbanza UV-Vis de la mezcla de iones de hierro con peróxido de hidrógeno



De acuerdo con los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-Vis se puede formular la siguiente hipótesis: “los cambios observados en la absorbancia podrían ser el resultado de la formación de una suspensión de hidróxido o un oxi-hidróxido u óxido de hierro (III) o una mezcla de ellos ^[32, 92]”.

4.1.2 Tamaño e identificación de partículas

Para determinar la posible presencia de partículas suspendidas en las mezclas de iones de hierro y peróxido de hidrógeno e identificar la(s) partícula(s) formada(s) se llevaron a cabo análisis por microscopía de transmisión de electrones. En la figura 4.3 se observan las partículas preparadas con iones de hierro (II)-H₂O₂. Como se puede apreciar en esta micrografía las partículas formadas presentan tamaños menores a 50 nm. En la figura 4.4 se presenta el patrón de difracción hecho sobre una de las nanopartículas que se observan en la figura 4.3. Los cálculos realizados con las distancias interplanares medidas indican que corresponden a un α -Fe₂O₃ ^[27, 73].

Figura 4.3 Micrografía de partículas de óxido de hierro (Fe₂O₃) obtenida por microscopía de transmisión de electrones. Estas partículas se prepararon con iones de hierro (II)-H₂O₂

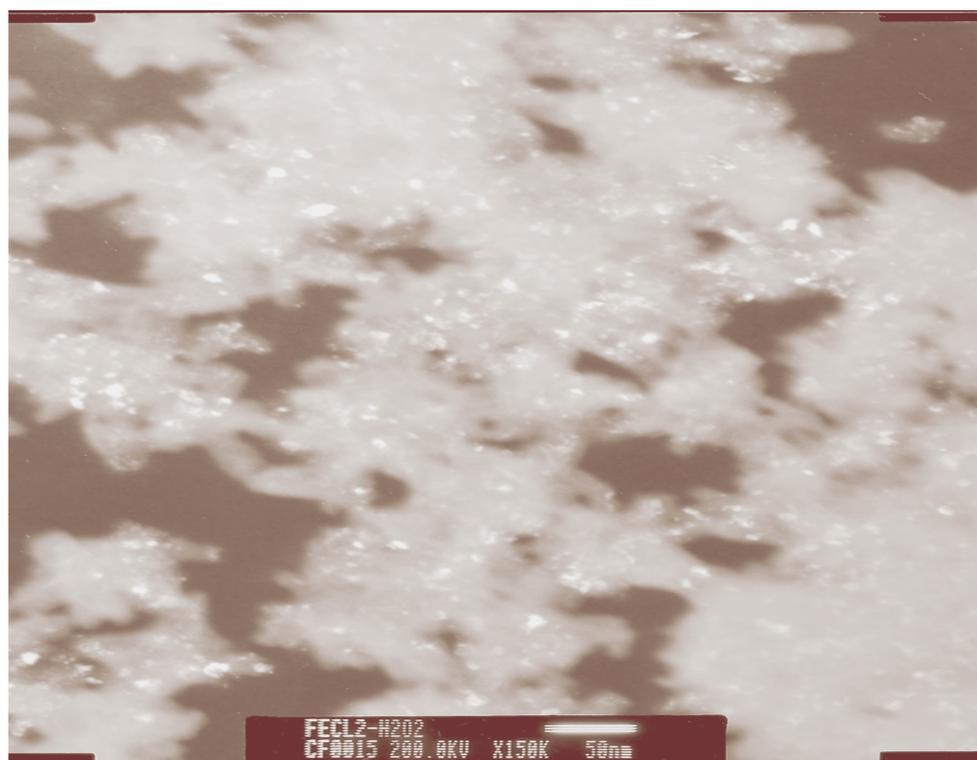
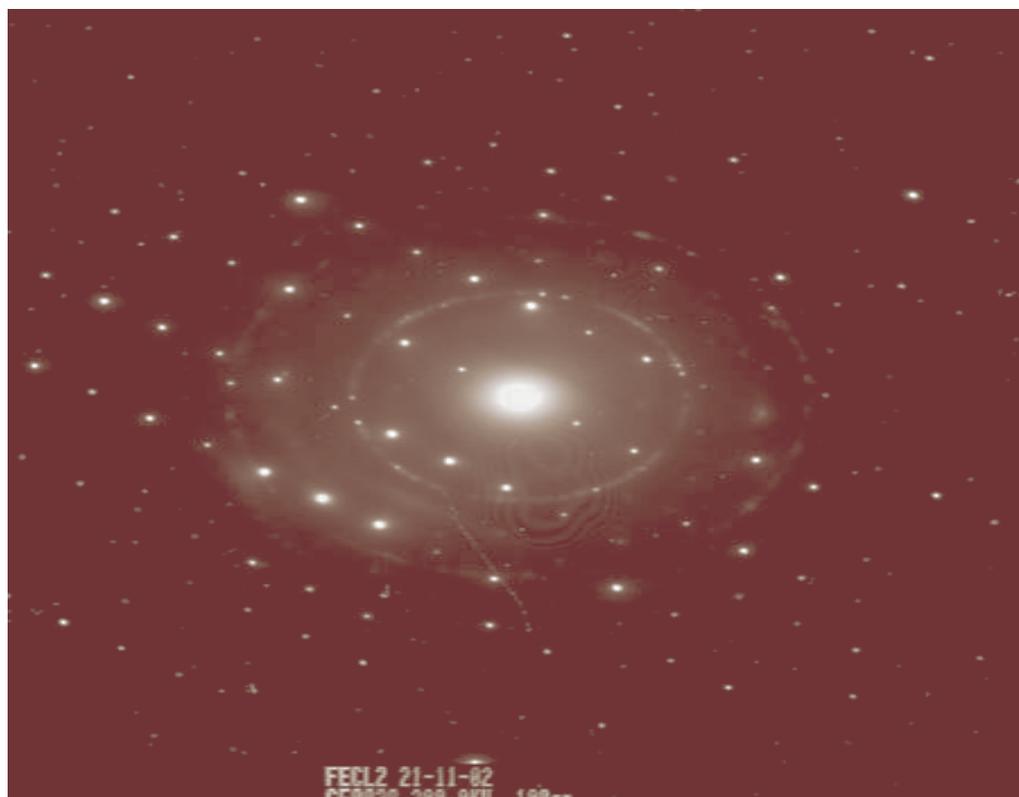


Figura 4.4 Patrón de difracción de una nanopartícula de óxido de hierro preparadas con iones de hierro (II)-H₂O₂



En la figura 4.5 se observan nanopartículas provenientes de la mezcla de iones de hierro (III)-H₂O₂. Como se puede apreciar en esta otra micrografía las nanopartículas formadas también presentan tamaños menores a 50 nm. En la figura 4.6 se presenta el patrón de difracción hecho sobre una de las nanopartículas que se observan en la figura 4.5. Los cálculos realizados con las distancias interplanares medidas indican que corresponden a un γ -Fe₂O₃ ^[73].

Figura 4.5 Micrografía de partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) obtenida por microscopia de transmisión de electrones. Estas partículas se prepararon con iones de hierro (III)- H_2O_2

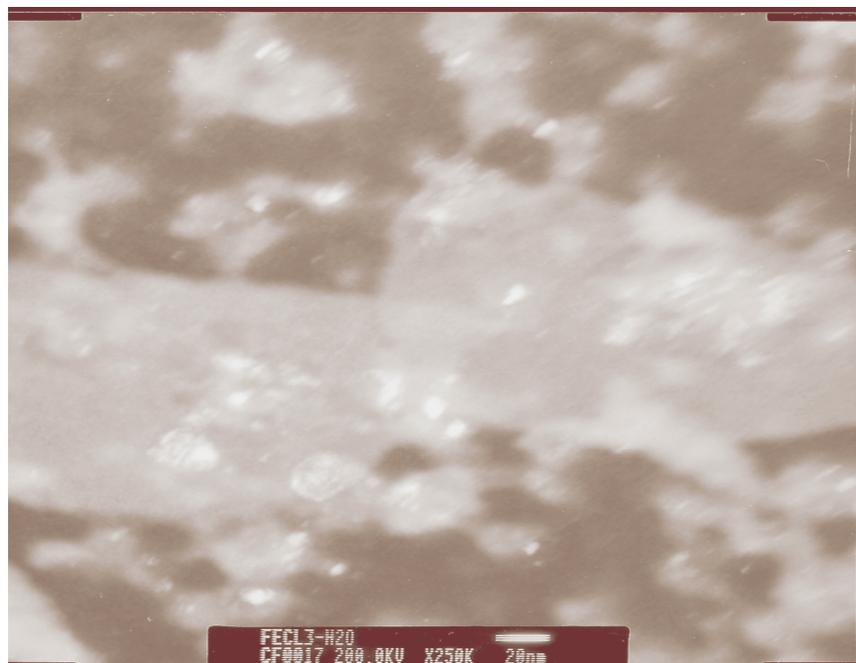
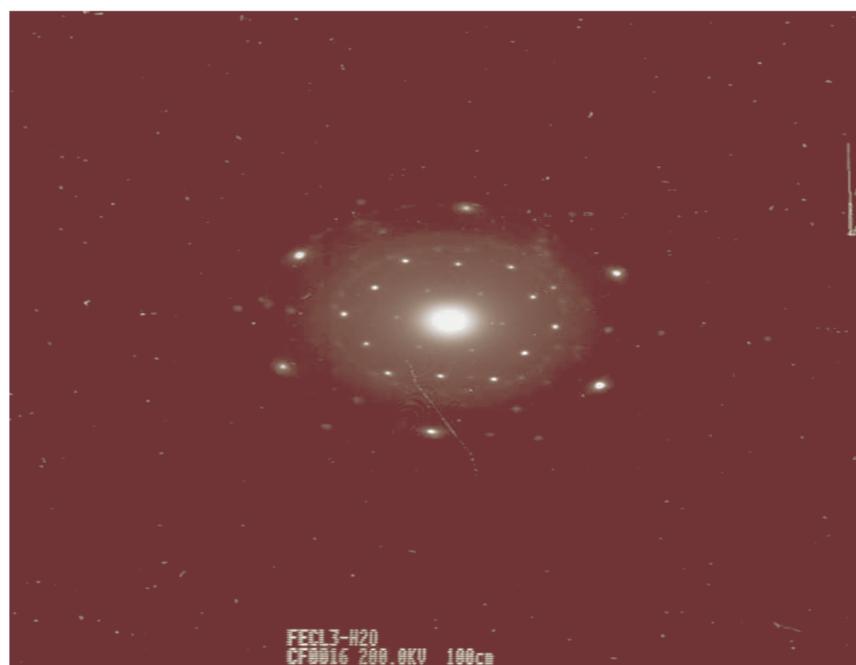


Figura 4.6 Patrón de difracción de una nanopartícula de óxido de hierro preparada con iones de hierro (III)- H_2O_2



Los resultados obtenidos por MTE confirman la hipótesis formulada con los resultados de absorbancia de radiación UV-Vis. Es decir que, mezclando soluciones diluidas de iones de hierro (II) o iones de hierro (III) con soluciones diluidas de H_2O_2 se forma, invariablemente, el compuesto óxido de hierro(III). En ninguno de los análisis realizados por MTE se encontraron hidróxidos u oxihidróxidos de hierro. Por otro lado las nanopartículas de óxido de hierro preparadas de esta manera no son homogéneas ya que en una misma mezcla se forman diferentes fases del mismo compuesto ^[91].

4.2. Procedimiento para degradar el contaminante

4.2.1 Curvas de calibración

Una solución estándar de 2000 mg/l del contaminante respectivo, se diluyó a 100, 90, 80, 70, 60, 50, 30, 20 y 10 mg/l para obtener las curvas de calibración de cada uno de ellos.

Los gráficos de las figuras 4.7 a 4.9 muestran la línea de tendencia y el coeficiente de correlación para los valores de absorbancia obtenidos para el fenol, catecol e hidroquinona.

La ecuación de la recta permitirá obtener la concentración del contaminante dado el valor de la absorbancia. En la ecuación “y” representa la absorbancia y “x” la concentración del contaminante.

Figura 4.7 Curva de calibración del fenol

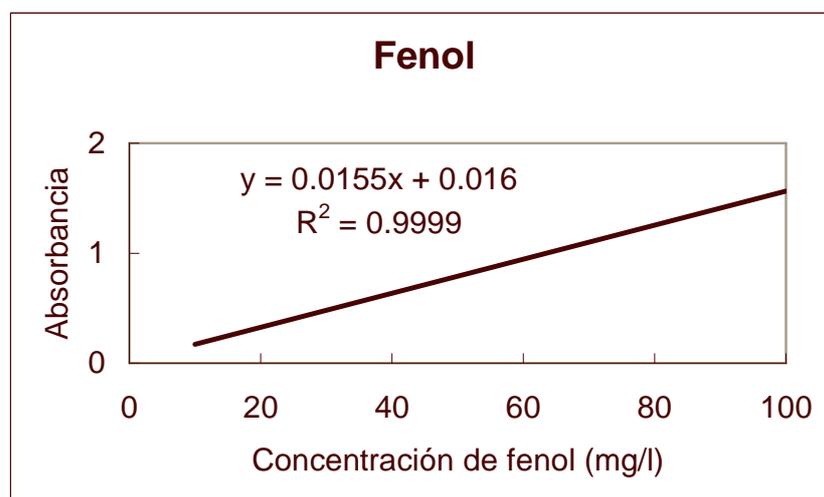


Figura 4.8 Curva de calibración del catecol.

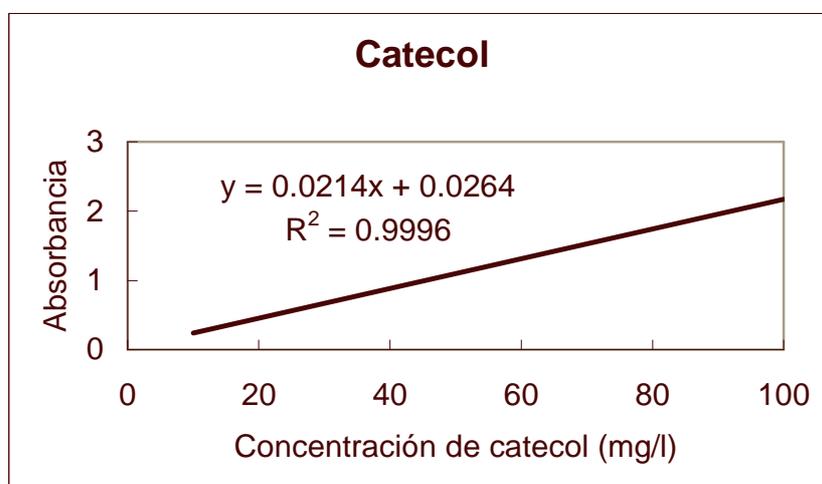
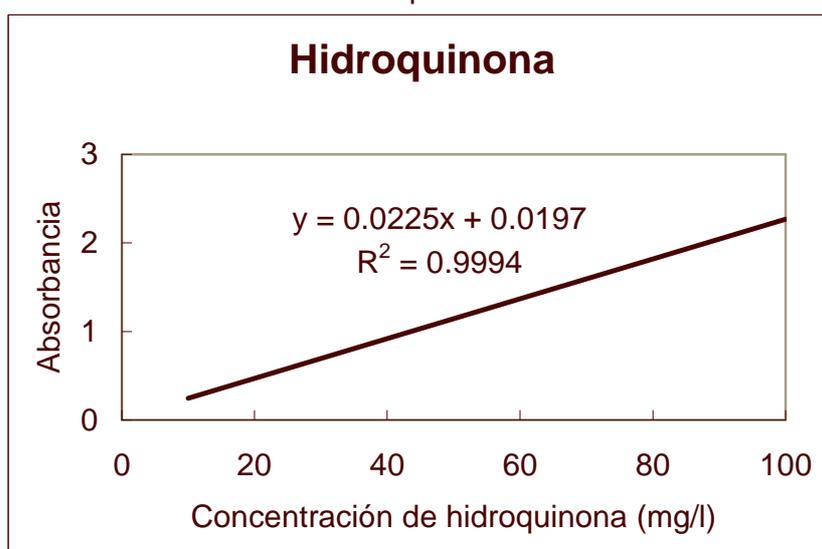


Figura 4.9 Curva de calibración de la hidroquinona



Los espectros de absorción para cada uno de los contaminantes son presentados en el anexo 2.

4.2.2 Degradación del contaminante

En este punto se presenta la remoción de cada uno de los contaminantes con las nanopartículas de óxido de hierro. Las nanopartículas de Fe_2O_3 fueron preparadas con las sales: cloruro férrico y cloruro ferroso.

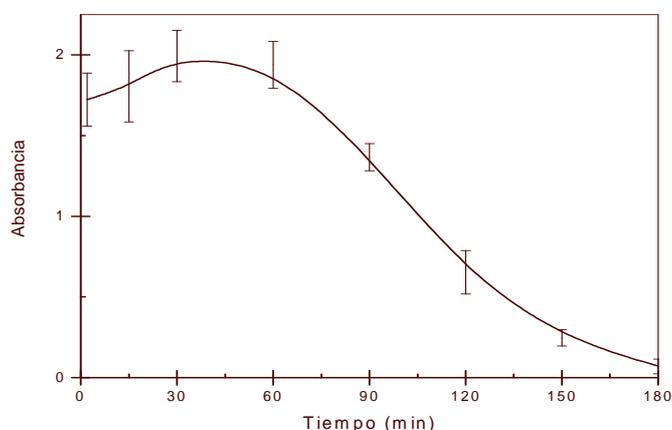
Remoción de fenol con nanopartículas de óxido de hierro(III) obtenidas a partir de $FeCl_3$.

Durante el proceso de degradación del fenol la absorbancia tiende a aumentar durante los primeros 30 minutos de reacción, como se puede apreciar en la figura 4.10, posteriormente la absorbancia disminuye hasta 0.25 después de 150 minutos de reacción. La absorbancia en este punto fue del 84%; a las tres horas de reacción la absorbancia disminuyó en un 96%.

El aumento en los valores de absorbancia se debe a que algunos compuestos intermedios de la reacción absorben en longitudes de onda más corta y cercanas donde lo hace el fenol y con mayor intensidad que el fenol por lo que el incremento en el valor de la absorbancia es un efecto aditivo de las absorciones de estos compuestos intermedios y el fenol.

Durante los primeros pasos el fenol es degradado, entre otros compuestos, a anillos dihidroxilados (catecol, resorcinol e hidroquinona) los cuales no tienen color, Después son oxidados a intermedios tales como benzoquinonas, los cuales producen el color café oscuro [82, 98, 104].

Figura 4.10 Fotodegradación de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de $FeCl_3$



En la figura 4.11 y en la tabla 4.1 se observan los valores calculados de la concentración y el porcentaje de remoción del contaminante después de 90 minutos de reacción; antes de este tiempo se observa que, aparentemente, la concentración de fenol es mayor que 100 mg/l (concentración inicial). Los valores de la concentración del contaminante se obtuvieron de la absorbancia por lo que el aumento se debe a la aparición de un(o varios) compuesto(s) intermedio(s) que absorbe(n) en un rango semejante de longitudes de onda que el fenol. Después de 180 minutos de reacción se logra una conversión, aproximada, del 96%; quedando sin remover 4.5 mg/l del contaminante.

Figura 4.11 Degradación y porcentaje de remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3

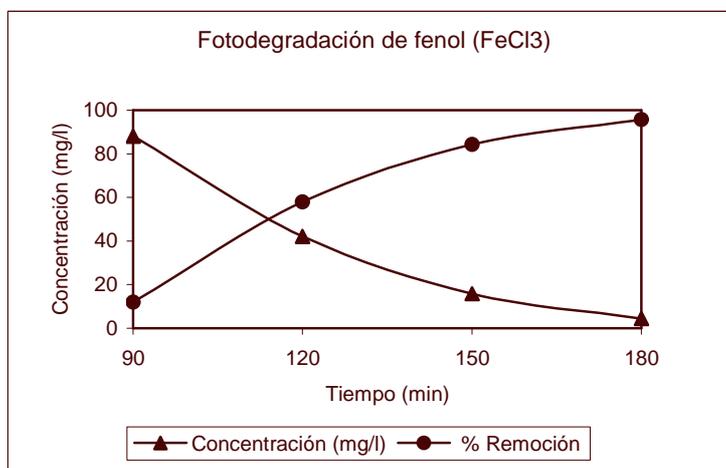


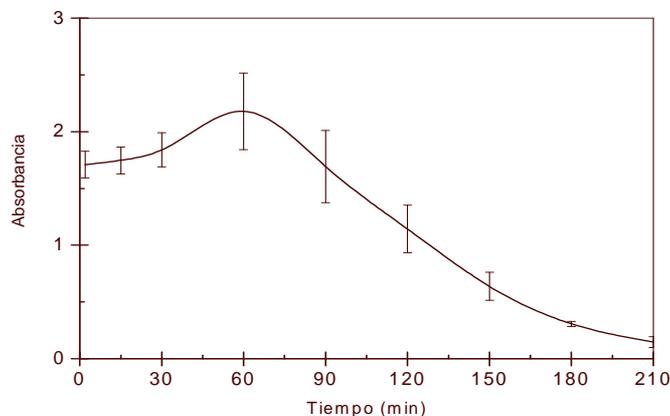
Tabla 4.1 Datos para la remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3

Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg^2/l^2)	Concentración (mg/l)	$(C/C_0)*100$	% Remoción
90	1.37	19.25	88.07	88.07	11.93
120	0.65	58.64	42.07	42.07	57.93
150	0.25	5.13	15.80	15.80	84.20
180	0.07	3.59	4.48	4.48	95.52

Remoción de fenol con nanopartículas de óxido de hierro(III) obtenidas a partir de FeCl_2 .

Cuando se utiliza cloruro ferroso como precursor para crear las nanopartículas de óxido de hierro(III) se tiene una absorbancia inicial de 1.5707 y a las 3.5 horas de reacción, la absorbancia era de 0.1465 lo cual corresponde a una eficiencia del 90.6%. Durante los primeros noventa minutos de reacción se observa que la absorbancia se incrementa por encima de la del fenol al tiempo cero. Este comportamiento de la absorbancia es semejante al caso anterior por lo que su explicación también es la misma, aunque el incremento de absorbancia es mayor. En la figura 4.12 se muestra este comportamiento.

Figura 4.12 Fotodegradación de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2



Bajo las condiciones experimentales descritas en la metodología y utilizando cloruro ferroso como precursor de las nanopartículas de óxido de hierro (III), se tiene que a las 3.5 horas de reacción todavía permanece el 9.4% de contaminante. Sin embargo, lo anterior no quiere decir que todo el porcentaje corresponda al fenol como tal sino que puede ser resultado de la conversión de fenol en otros compuestos (compuestos intermediarios). En la figura 4.13 y en la tabla 4.2 se muestra este comportamiento.

Figura 4.13 Degradación y porcentaje de remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2

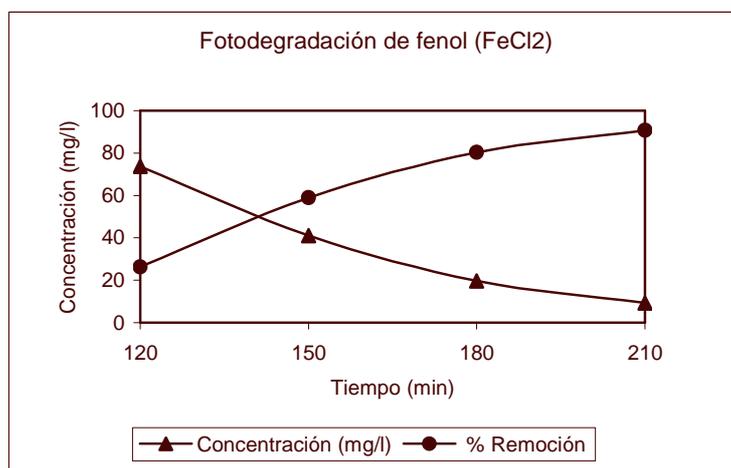


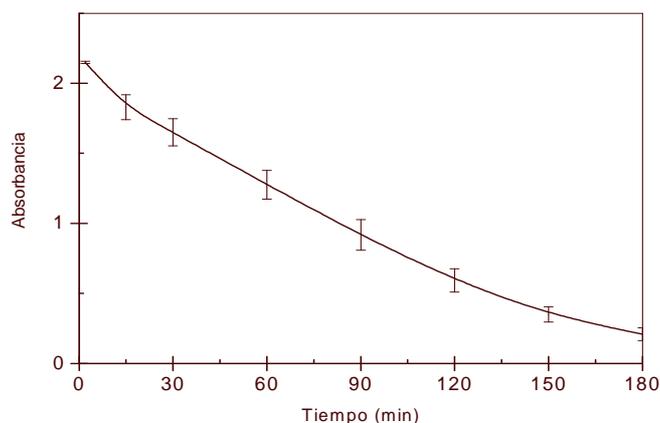
Tabla 4.2 Datos para la remoción de fenol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2

Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg^2/l^2)	Concentración (mg/l)	$(C/C_0)*100$	% Remoción
120	1.14	155.24	73.63	73.63	26.37
150	0.64	48.95	41.04	41.04	58.96
180	0.31	0.18	19.78	19.78	80.22
210	0.15	4.03	9.35	9.35	90.65

Remoción de catecol con nanopartículas de óxido de hierro(III) obtenidas a partir de FeCl_3 .

Para la remoción del catecol, se tiene una absorbancia inicial de 2.1571 y después de 2.5 horas la absorbancia disminuyó a 0.35; es decir el 16% de la absorbancia inicial. El comportamiento de la absorbancia se puede apreciar en la figura 4.14.

Figura 4.14 Fotodegradación de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3



Como se aprecia en la figura 4.15 y en la tabla 4.3 la disminución de la concentración del contaminante después de 150 minutos de reacción es del 84%. La estabilidad química de esta sustancia es notoria ya que hasta los 80 minutos, aproximadamente, se logra reducir la concentración a 50 mg/l ; es decir, la concentración de catecol se reduce en un 50%.

Figura 4.15 Degradación y porcentaje de remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3

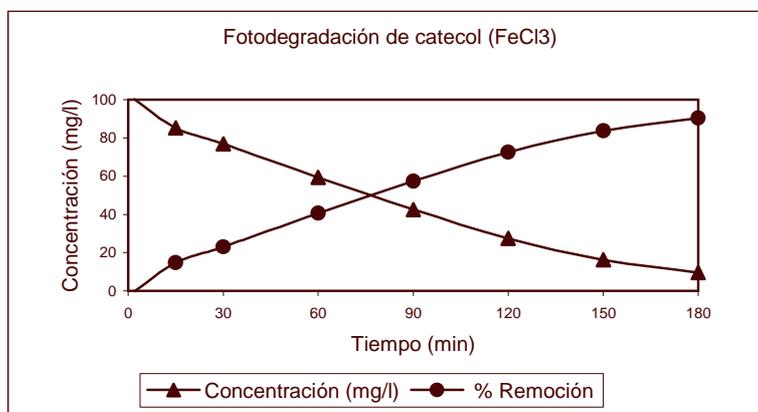


Tabla 4.3 Datos para la remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3

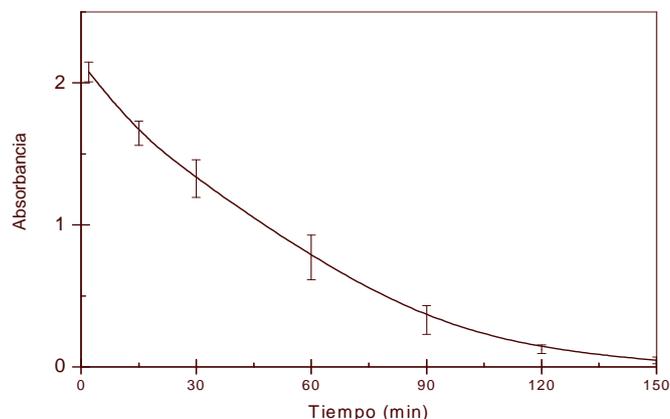
Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg^2/l^2)	Concentración (mg/l)	$(C/C_0)*100$	% Remoción
2	2.15	7.52	100.00	100.00	0.00
15	1.83	8.73	85.22	85.22	14.78
30	1.65	10.92	76.87	76.87	23.13
60	1.28	12.56	59.38	59.38	40.62
90	0.92	15.39	42.65	42.65	57.35
120	0.59	7.02	27.56	27.56	72.44
150	0.35	1.90	16.21	16.21	83.79
180	0.21	0.76	9.61	9.61	90.39

Remoción de catecol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas a partir de FeCl_2 .

Para este caso, se tiene una disminución del 98% de la absorbancia después de 150 minutos de reacción, es decir, del valor inicial de absorbancia 2.1571 se llegó hasta 0.0453. En la gráfica 4.16 se muestra como disminuye la absorción del contaminante conforme transcurre el tiempo de reacción.

Se observa en la gráfica que del instante 0 a 90 minutos la velocidad se mantiene casi constante (es importante notar que la velocidad de reacción es mayor de 0 a 90 que de 90 a 150 min). Lo anterior se puede deducir por las pendientes que presenta la curva en esos intervalos de tiempo.

Figura 4.16 Fotodegradación de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2



Como se aprecia en la figura 4.17 y en la tabla 4.4 la concentración de catecol, después de 150 minutos de reacción, disminuyó hasta 2 mg/l, lo que implica una disminución en la concentración del contaminante del 98%. También se puede apreciar que el mayor porcentaje de remoción ocurre en los primeros 15 minutos iniciales de la reacción (se alcanza un 23% de remoción).

Aproximadamente a los 45 minutos se logra un 50% de degradación del contaminante.

Figura 4.17 Degradación y porcentaje de remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2

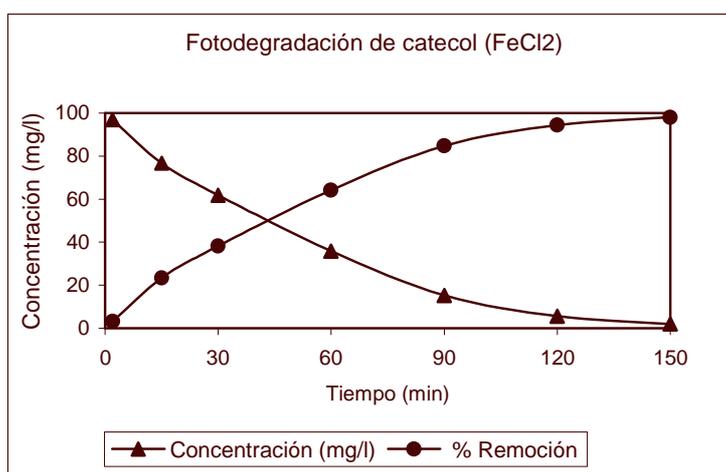


Tabla 4.4 Datos para la remoción de catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2

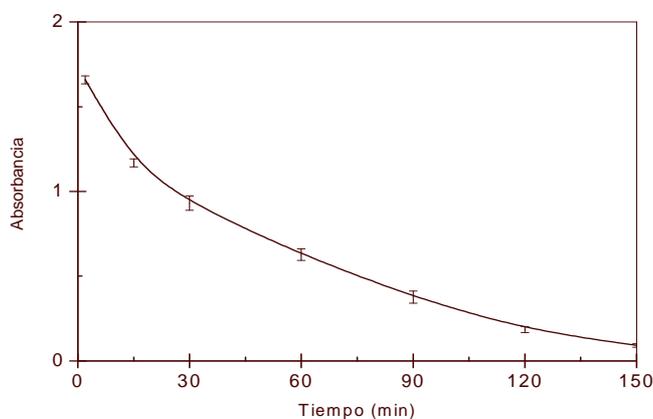
Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg^2/l^2)	Concentración (mg/l)	(C/Co)*100	% Remoción
2	2.08	4.00	96.77	96.77	3.23
15	1.65	7.46	76.61	76.61	23.39
30	1.33	24.48	61.78	61.78	38.22
60	0.77	37.22	35.81	35.81	64.19
90	0.33	12.26	15.26	15.26	84.74
120	0.12	0.04	5.67	5.67	94.33
150	0.05	0.01	1.99	1.99	98.01

Remoción de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas a partir de FeCl_3 .

En la figura 4.18 se presenta la curva de remoción de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III), obtenidas a partir de FeCl_3 . En la gráfica se aprecia el cambio de la absorbancia como función del tiempo de reacción.

Con la disminución en la intensidad de la absorbancia se puede notar como cambia la concentración del contaminante, debido a que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de éste. Al inicio de la reacción se tiene una absorbancia de 2.246 y, transcurridas dos horas y media, se tiene un valor de 0.09. Cualitativamente las variaciones de absorbancia se pueden seguir durante el proceso de degradación por los cambios de color que presenta la solución en estudio. El color de la mezcla pasa de un color amarillo claro al inicio de la reacción, a un color café oscuro y al final de la reacción la mezcla es incolora.

Figura 4.18 Fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_3



Como se puede observar en la figura 4.19 y en la tabla 4.5, cuando se utiliza cloruro férrico como precursor de nanopartículas de óxido de hierro(III), la absorbancia de radiación UV por parte de la hidroquinona disminuye en un 96% después de 2.5 horas de reacción.

En la figura 4.19 se muestra, cada 30 minutos, como evoluciona el porcentaje de conversión así como la concentración de la hidroquinona. Es importante hacer notar que casi el 50% de la remoción del contaminante se logra en los primeros 15 minutos. Se observa que después de 150 minutos sólo quedan 4 mg/l del contaminante original.

Figura 4.19 Degradación y porcentaje de remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe₂O₃ obtenidas a partir de FeCl₃

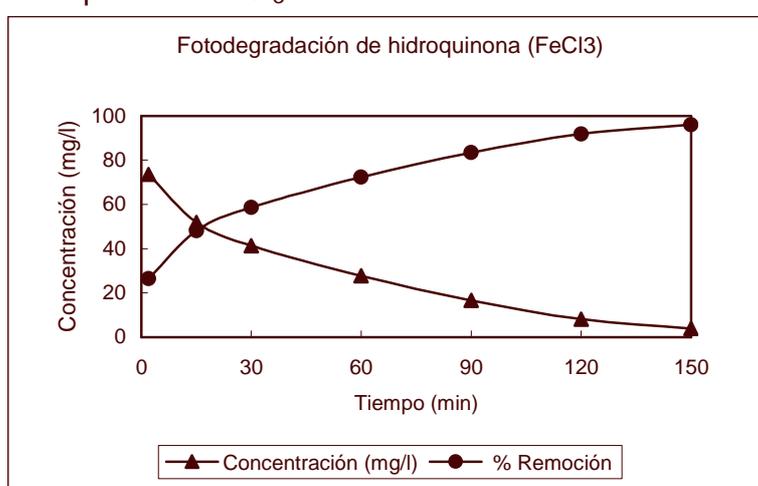


Tabla 4.5 Datos para la remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe₂O₃ obtenidas a partir de FeCl₃

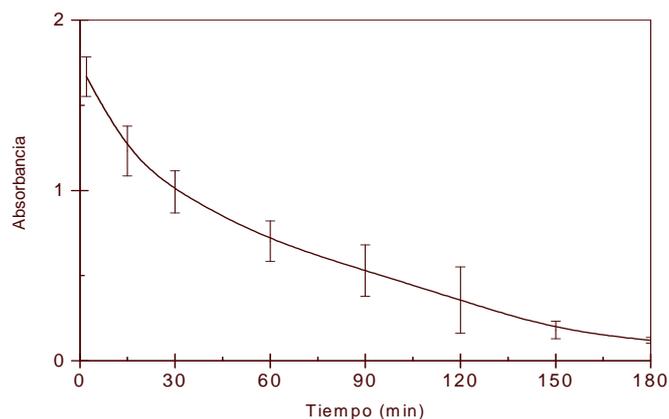
Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg ² /l ²)	Concentración (mg/l)	(C/Co)*100	% Remoción
2	1.66	0.03	73.61	73.61	26.39
15	1.17	0.03	51.86	51.86	48.14
30	0.93	1.06	41.29	41.29	58.71
60	0.63	0.42	27.74	27.74	72.26
90	0.38	0.56	16.64	16.64	83.36
120	0.18	0.01	8.12	8.12	91.88
150	0.09	0.16	3.94	3.94	96.06

Remoción de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro(III) obtenidas a partir de FeCl₂.

En este caso, después de transcurrir 150 minutos de reacción, la absorbancia de radiación UV disminuyó de 2.246 a 0.181. El comportamiento de la absorbancia se muestra en la figura 4.20. Se puede apreciar en esta gráfica que del momento cero (t = 0

min) al de 30 minutos la curva tiene una pendiente mayor que de 30 a 180 min, lo que indica (visualmente) que la velocidad de reacción es mayor en el primer intervalo de tiempo.

Figura 4.20 Fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2



Con ayuda de la tabla 4.6 y de la gráfica 4.21 se observa que el 45% de la remoción del contaminante se logra dentro de los primeros 15 minutos de la reacción. En este tiempo la concentración varió de 100 a 55 mg/l. La reacción tiene, en este lapso, una velocidad promedio de desaparición del contaminante de $4.54 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ ($3 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$). Mientras que, de los 15 hasta los 180 minutos, la velocidad promedio de desaparición era de 0.24 mg/l por minuto. Transcurridas las 2.5 horas, la eficiencia del proceso fue del 92%.

Figura 4.21 Degradación y porcentaje de remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas a partir de FeCl_2

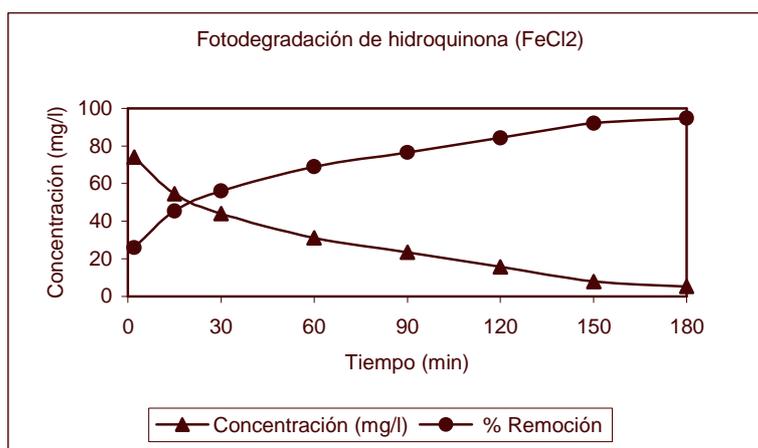


Tabla 4.6 Datos para la remoción de hidroquinona con nanopartículas de Fe₂O₃ obtenidas a partir de FeCl₂

Tiempo	Absorbancia	Varianza (mg ² /l ²)	Concentración (mg/l)	(C/Co)*100	% Remoción
2	1.67	18.15	74.01	74.01	25.99
15	1.23	31.84	54.61	54.61	45.39
30	0.99	21.38	43.92	43.92	56.08
60	0.70	19.28	31.11	31.11	68.89
90	0.53	34.18	23.47	23.47	76.53
120	0.36	61.17	15.75	15.75	84.25
150	0.18	1.93	7.96	7.96	92.04
180	0.12	0.03	5.26	5.26	94.74

Las condiciones bajo las que se realizó el proceso de degradación fueron idénticas para cada compuesto.

Nota: En oscuridad y durante 24 horas la reacción de remoción de los compuestos fenólicos con nanopartículas de óxido de hierro, obtenidas a partir de FeCl₃, no es detectable a un pH inicial de 2.6 ± 0.1. La remoción de éstos con el precursor FeCl₂, bajo estas mismas condiciones, es lenta e incompleta.

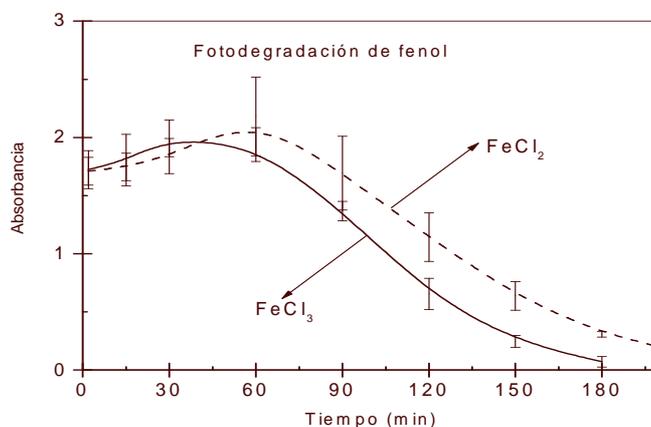
Comparación de los resultados del proceso de fotodegradación de fenol, catecol e hidroquinona como una función de los precursores de óxidos de hierro (III).

La comparación de los resultados obtenidos resulta ser un ejercicio interesante si se toma en consideración la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de óxido de hierro (III) como una función del estado de oxidación del catión precursor.

El proceso de fotodegradación del fenol, es más eficiente cuando las nanopartículas de óxido de hierro fueron preparadas con iones de hierro (III) ya que después de 180 minutos de reacción la eficiencia de remoción del contaminante fue del 96%. Sin embargo, cuando las nanopartículas de óxido de hierro fueron preparadas con iones de hierro(II) la eficiencia fue tan sólo del 80%.

La comparación de estos precursores, en la remoción del fenol, se muestra en la figura 4.22.

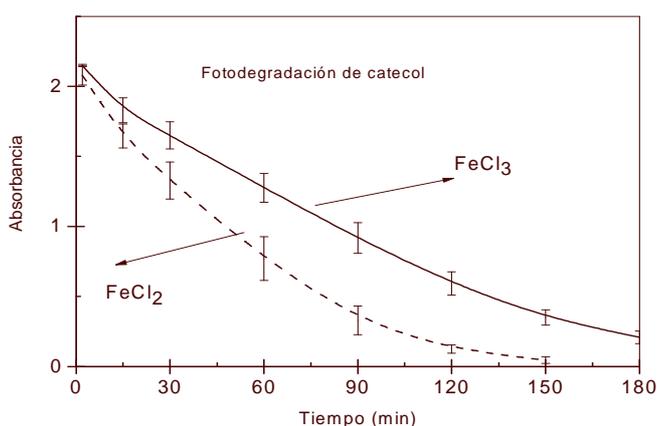
Figura 4.22 Comparación de los procesos de fotodegradación del fenol con nanopartículas Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}



El proceso de fotodegradación del catecol es más eficiente cuando las nanopartículas de óxido de hierro fueron preparadas con iones de hierro(II) ya que después de 150 minutos de reacción hay, aproximadamente, 14% menos de contaminante que en el proceso donde se usaron nanopartículas de óxido de hierro preparadas con iones de hierro(III). En el primer caso se alcanzó una eficiencia del 98% mientras que en el segundo caso la eficiencia fue de 84%.

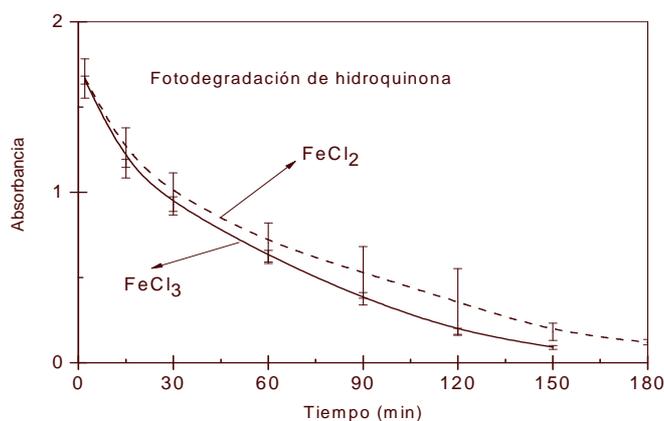
La figura 4.23 muestra la comparación de ambos precursores en la remoción de catecol.

Figura 4.23 Comparación de los procesos de fotodegradación del catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}



El proceso de fotodegradación de la hidroquinona es ligeramente más eficiente cuando el precursor de las nanopartículas de óxido de hierro son los iones de hierro(III) ya que después de 2.5 horas de reacción elimina el 96% del contaminante. Por otro lado, cuando el precursor de las nanopartículas de óxido de hierro son iones de hierro (II), durante el mismo lapso de tiempo, éstas logran remover el 92% de este contaminante. En la figura 4.24 se muestra el decremento de la absorbancia (concentración) de la hidroquinona durante el proceso de fotodegradación.

Figura 4.24 Comparación de los procesos de fotodegradación de la hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}



Los cambios en la absorbancia de radiación UV de los contaminantes fenol, catecol e hidroquinona durante el proceso fotocatalítico no son iguales, aún cuando el material catalizador es el mismo (Fe_2O_3). Esta observación permite formular las siguientes hipótesis:

1^a - el estado de oxidación del precursor (Fe^{n+}) tiene influencia en la relación de fases de óxido de hierro que se forman cuando se combinan los iones de hierro(II) o iones de hierro(III) con el peróxido de hidrógeno.

2^a - la relación de fases de nanopartículas de Fe_2O_3 en algunas ocasiones favorece un proceso y en algunas ocasiones otro; las nanopartículas formadas con iones de hierro(II) favorecen la fotodegradación del catecol por ejemplo pero, no la fotodegradación de la hidroquinona y fenol; las nanopartículas formadas con iones de hierro(III) favorecen la fotodegradación de la hidroquinona y fenol pero, no la fotodegradación del catecol.

Estas dos hipótesis hacen necesaria una tercera: la relación de fases de nanopartículas de Fe_2O_3 al interactuar con la radiación visible y generar los electrones y huecos, éstos en algunas ocasiones reducen primero las moléculas del H_2O_2 y en otras ocasiones simultáneamente reducen las moléculas del H_2O_2 y oxidan las moléculas del contaminante orgánico.

Como es sabido el proceso de reducción de las moléculas del H_2O_2 genera los radicales hidroxilos $HO\bullet$ que atacan al contaminante.

Estudios de cromatografía

Se realizaron estudios de cromatografía líquida para el fenol, en las figuras 4.25 a 4.27 se muestran los cromatogramas para el fenol puro y; para la remoción del fenol, después de 2.5 horas, con los dos precursores de las nanopartículas de Fe_2O_3 .

Figura 4.25 Cromatograma para el fenol

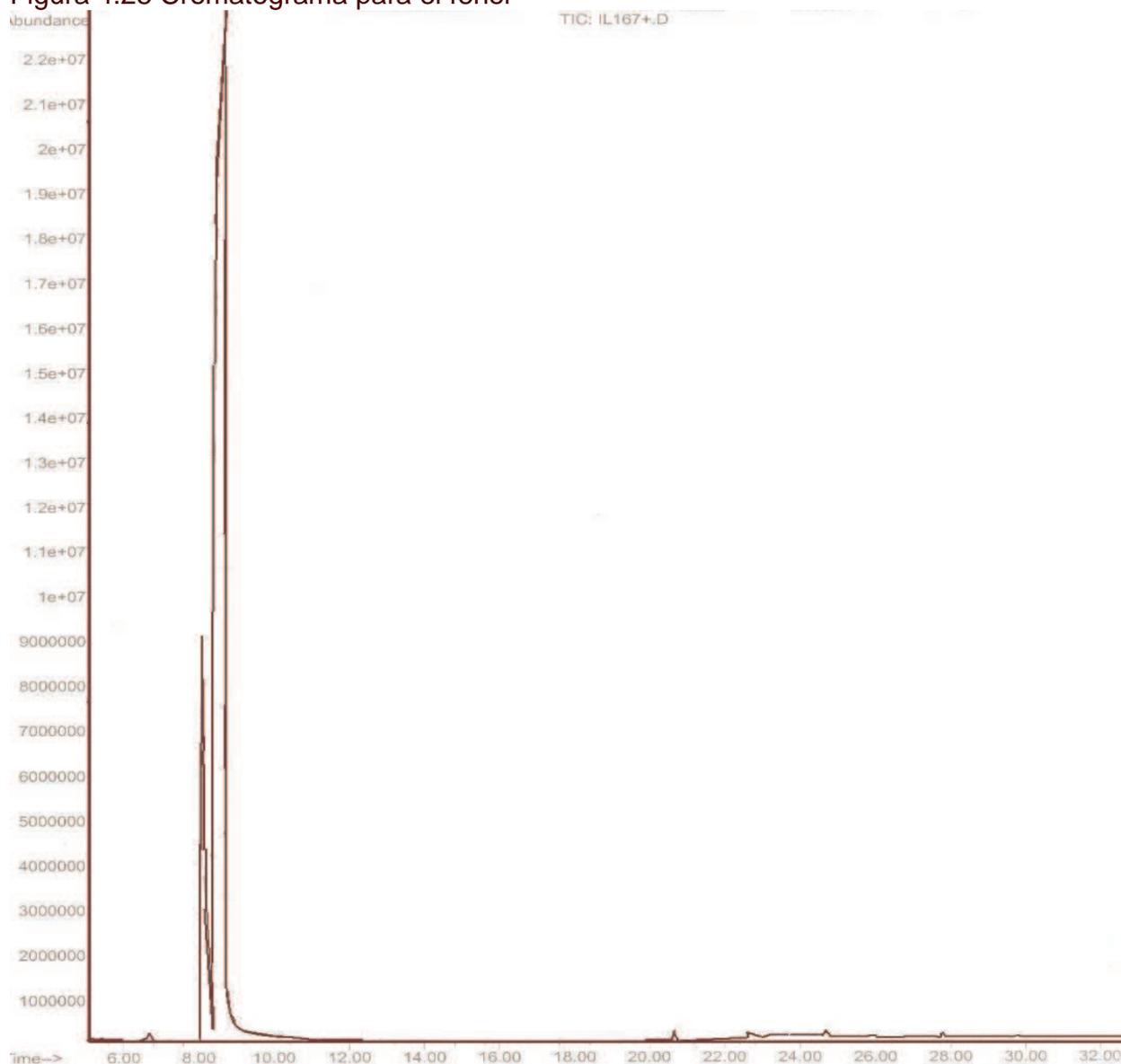


Figura 4.26 Cromatograma para la remoción de fenol, después de 2.5 horas, con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{3+}

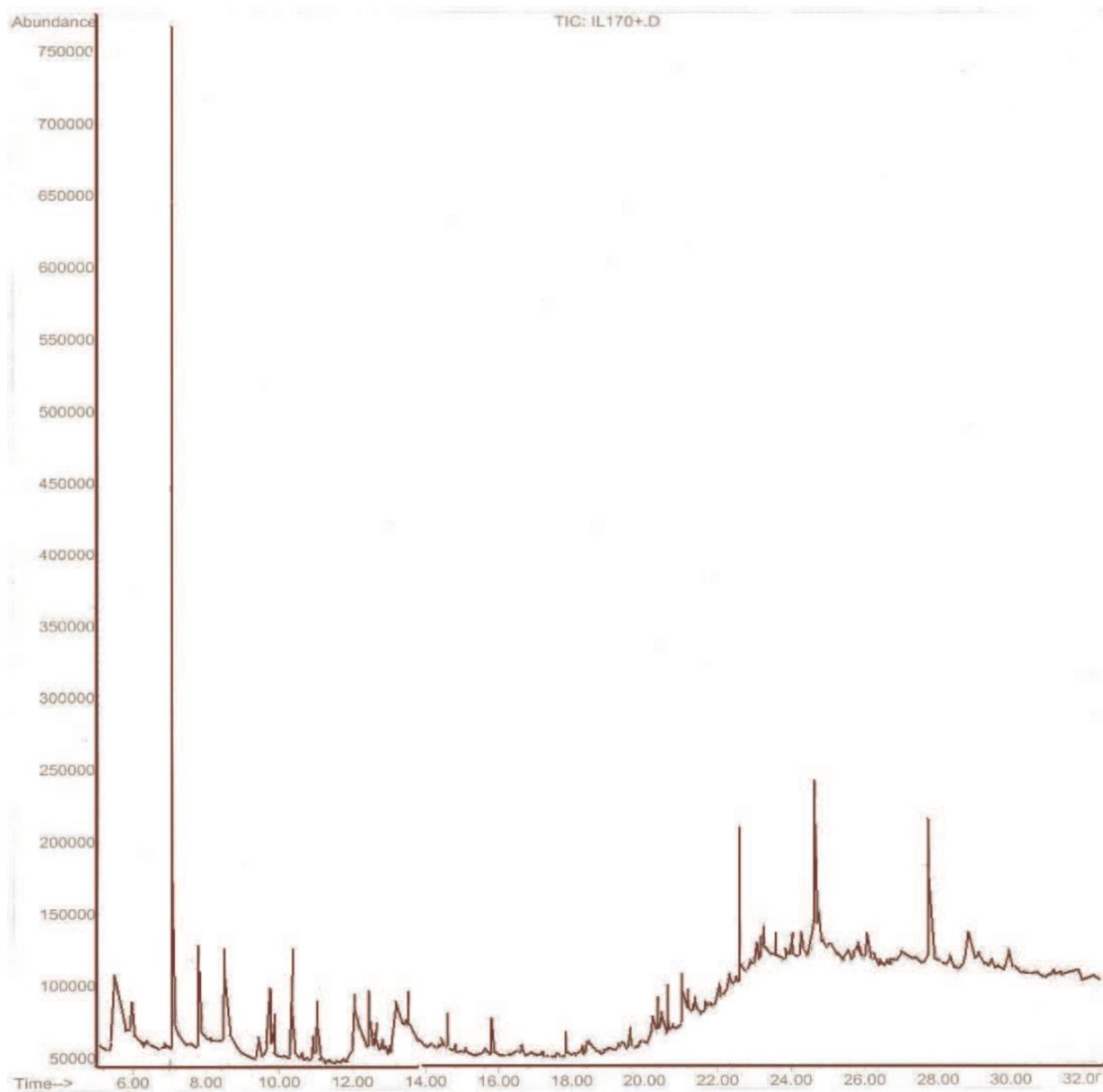
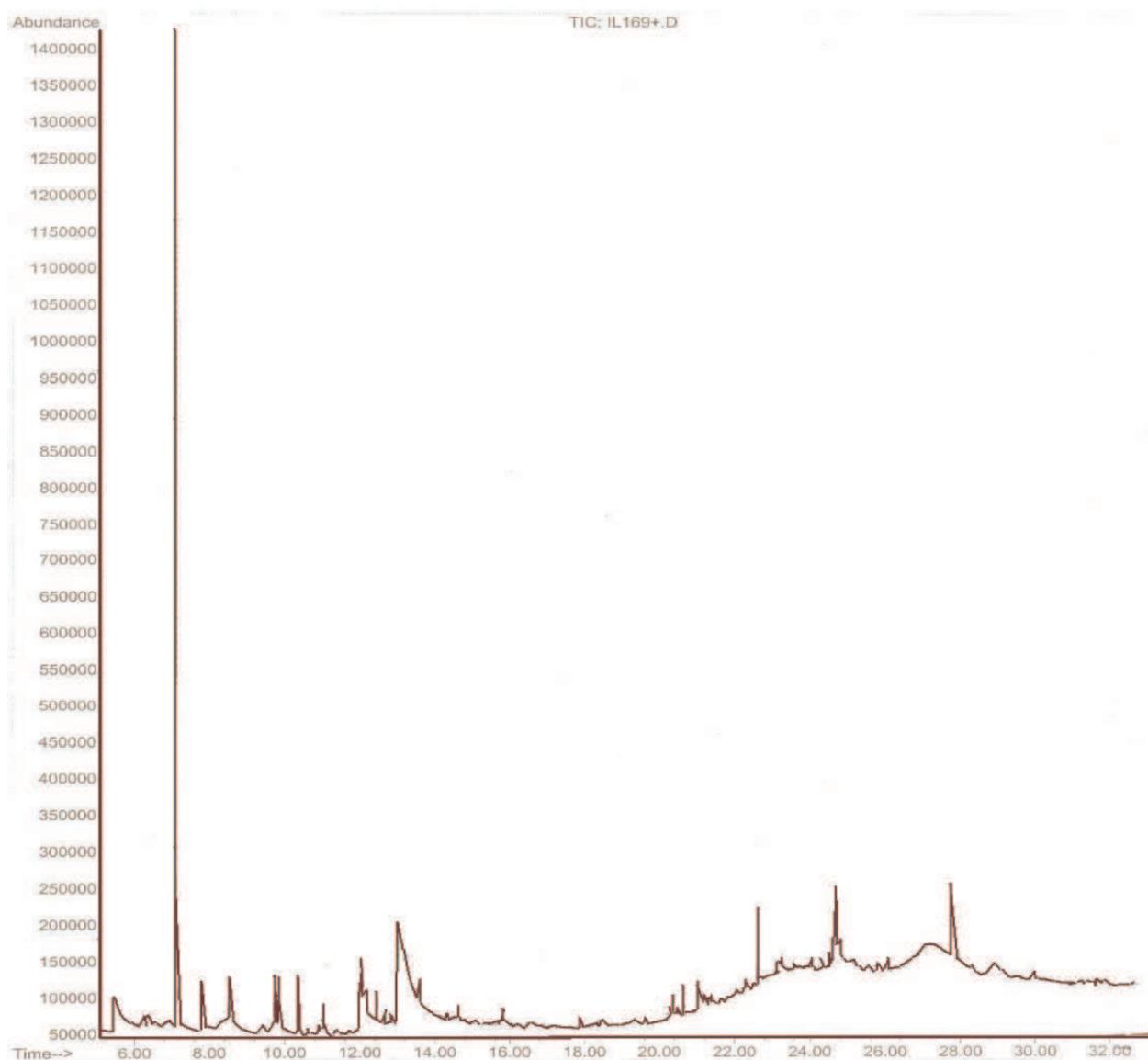


Figura 4.27 Cromatograma para la remoción de fenol, después de 2.5 horas, con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+}



Como se puede observar en la figura 4.25, el compuesto fenol presenta un pico de máxima abundancia en un tiempo de 8.4 minutos. Después de 2.5 horas de reacción se observa, en la figura 4.26, que con el precursor Fe^{3+} el pico de mayor abundancia ($> 7.5 \times 10^5$) se localiza en un tiempo de retención de 7.2 minutos, mientras que en el tiempo de 8.4 minutos la abundancia es $< 1.5 \times 10^5$. El pico de mayor abundancia parece corresponder al compuesto p-benzoquinona.

Cuando la degradación se lleva a cabo con el precursor Fe^{2+} se observa, en la figura 4.27, que el pico de mayor abundancia ($> 1.4 \times 10^6$) se localiza en un tiempo de

retención de 7.2 minutos. Se observa casi el doble de p-benzoquinona que cuando se utiliza Fe^{3+} . Esta puede ser la razón por la que en la figura 4.22 se observa una mayor absorbancia cuando se utiliza FeCl_2 como precursor. En el tiempo de 8.4 minutos, se observa una abundancia $< 1.5 \times 10^5$.

4.3 Constantes cinéticas

La constante de velocidad se obtiene graficando el logaritmo natural de la concentración del contaminante (tabla 4.7) versus el tiempo de. En la tabla 4.8 se presentan los valores de las constantes cinéticas así como el coeficiente de correlación. Estos cálculos indican que la remoción de la hidroquinona y el catecol son reacciones de pseudo primer orden respecto al contaminante (los logaritmos de la concentración del contaminante respecto al tiempo, se ajustan a una línea recta). Siendo K la pendiente de dicha línea.

Tabla 4.7 Logaritmos naturales de la concentración del contaminante

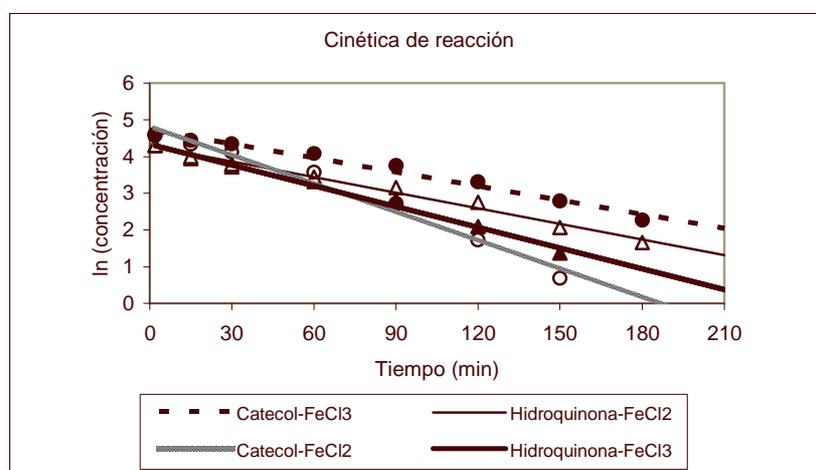
Tiempo	ln (hidroquinona)- FeCl ₃	ln (hidroquinona)- FeCl ₂	ln (catecol)- FeCl ₃	ln (catecol)- FeCl ₂	ln (fenol)- FeCl ₃	ln (fenol)- FeCl ₂
0	4.605	4.605	4.605	4.605	4.605	4.605
2	4.299	4.304	4.606	4.572	4.710	4.702
15	3.949	4.000	4.445	4.339	4.757	4.724
30	3.721	3.782	4.342	4.124	4.886	4.776
60	3.323	3.437	4.084	3.578	4.918	4.945
90	2.812	3.156	3.753	2.725	4.478	4.692
120	2.094	2.757	3.316	1.735	3.740	4.299
150	1.372	2.074	2.785	0.688	2.761	3.714
180		1.660	2.263		1.500	2.985

Tabla 4.8 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción para el fenol y sus derivados (reacción de pseudo primer orden respecto al contaminante)

Compuesto	Precursor FeCl _x	K(min ⁻¹)	R ²
Hidroquinona	FeCl ₃	0.0195	0.985
Hidroquinona	FeCl ₂	0.0148	0.981
Catecol	FeCl ₃	0.0125	0.979
Catecol	FeCl ₂	0.0253	0.979
Fenol	FeCl ₃	0.0285	0.966
Fenol	FeCl ₂	0.0183	0.967

En la gráfica 4.28, se puede observar que la degradación del catecol con FeCl_2 es la que se efectúa a mayor velocidad. La reacción del catecol cuando se utiliza sales de cloruro férrico es la que tiene lugar con mayor lentitud.

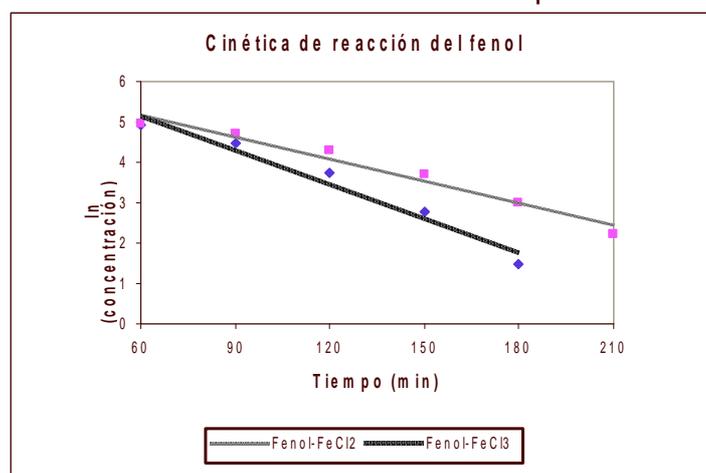
Figura 4.28 Representación de velocidades de reacción para derivados del fenol



La degradación del fenol, también es una reacción de pseudo primer orden respecto al contaminante (pero para valores de tiempo mayores a 60 minutos).

En la gráfica 4.29 se observa que, la reacción de remoción del fenol con nanopartículas, obtenidas a partir de FeCl₃, es la que se efectúa con mayor rapidez.

Figura 4.29 Representación de velocidades de reacción para el fenol



4.4 Análisis de varianza para un diseño factorial con dos factores.

Una vez que se probó, con ayuda de Excel de Windows, que los datos tienen una distribución normal, se procedió a hacer el análisis de varianza. La tabla 4.9 muestra el resumen de la información obtenida.

Tabla 4.9 Análisis de varianza para el modelo factorial con dos factores

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo	Valor de Tabla
FeClx	112.89	1	112.89	4.01	4.75
Contaminante	1776.25	2	888.13	31.53	3.89
Interacción	1169.48	2	584.74	20.76	3.89
Error	337.96	12	28.16		
Total	3396.58	17			

Como se puede ver en la tabla 4.9 y al comparar el estadístico Fo contra el valor obtenido de la tabla “Puntos porcentuales f_{α, v_1, v_2} de la distribución F” (nivel de confianza del 95%, es decir, $\alpha = 0.05$) se tiene:

1.- El tipo de precursor para crear los óxidos no influye en la cantidad de contaminante que se remueve después de 2.5 horas de proceso ($F_o < \text{valor de tabla}$).

2.- El tipo de contaminante, así como la interacción contaminante-precursor, afectan la concentración de contaminante después de 2.5 horas de reacción ($F_o > \text{valor de tabla}$).

Prueba de rangos múltiples de Duncan

Debido a que el análisis de varianza indica que el tipo de contaminante es el que influye, en mayor grado, en la cantidad remanente de éste después de 2.5 horas de reacción, pero no dice exactamente que medias son diferentes. Para resolver este inconveniente, se realiza este método de comparación múltiple ^[17, 58].

Las siguientes son las concentraciones promedio de contaminante después de 2.5 horas:

$$\bar{y}_{\text{hidroquinona}} = 5.95$$

$$\bar{y}_{\text{catecol}} = 9.10$$

$$\bar{y}_{\text{fenol}} = 28.42$$

$$s_{\bar{y}_j} = (\text{MSE}/n)^{1/2} = (28.16/3)^{1/2} = 3.06$$

De la tabla “Rangos significativos para la prueba de rangos múltiples de Duncan” para 12 grados de libertad y $\alpha = 0.05$, se tiene que $r_{0.05}(2, 12) = 3.08$, $r_{0.05}(3, 12) = 3.23$. Por tanto, los rangos menos significativos son:

$$R_2 = r_{0.05}(2, 12) s_{\bar{y}_j} = 3.08(3.06) = 9.42$$

$$R_3 = r_{0.05}(3, 12) s_{\bar{y}_j} = 3.23(3.06) = 9.88$$

Las comparaciones entre las medias de los tipos de contaminantes son las siguientes:
Fenol vs hidroquinona = $28.42 - 5.95 = 22.47 > R_3(9.88)$

Fenol vs catecol = $28.42 - 9.10 = 19.32 > R_2(9.42)$

Catecol vs hidroquinona = $9.10 - 5.95 = 3.15 < R_2(9.42)$

De los resultados arrojados por esta prueba se concluye que, no hay una diferencia significativa entre la concentración promedio de catecol y de hidroquinona, después de 2.5 horas de reacción. Por el contrario, la concentración promedio de fenol si presenta diferencia significativa cuando se compara contra la concentración promedio de catecol e hidroquinona.

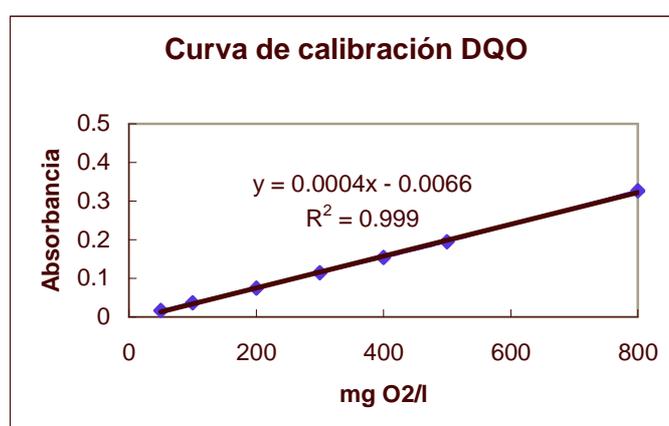
4.5 Determinación de la demanda química de oxígeno

Se realizaron nuevas corridas experimentales, siguiendo la metodología anteriormente expuesta, para monitorear la DQO, el COT y el consumo de peróxido.

Curva de calibración

Se prepararon estándares de biftalato de potasio de 50, 100, 200, 300, 400, 500 y 800 mg O₂/l. En la figura 4.30 se presenta la ecuación que relaciona la absorbancia y los mg O₂/l así como el coeficiente de correlación.

Figura 4.30 Curva de Calibración de Demanda Química de Oxígeno



Las mediciones de demanda química de oxígeno se realizaron cada 60 minutos. Las muestras se metieron a un digestor a 150 °C por dos horas.

Cuando se aumenta la temperatura el peróxido se descompone en oxígeno y agua, lo que provoca que se libere calor, lo que produce a su vez un aumento de la velocidad de descomposición. La velocidad se multiplica por casi 2.2 veces con cada 10 °C de aumento de la temperatura entre 20 y 100 °C ^[39]. Evitando, con esto, su interferencia en la medición de la DQO.

En la tabla 4.10 se muestran los resultados de las mediciones.

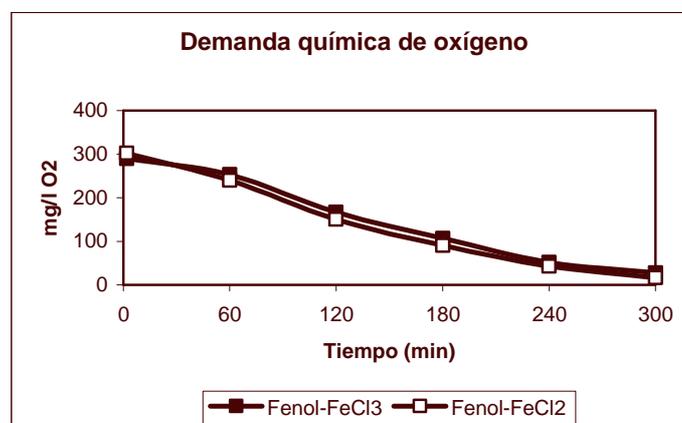
Tabla 4.10 Datos de DQO (mg O₂/l) para cada contaminante con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺

Tiempo (min)	Fenol-FeCl ₃	Fenol-FeCl ₂	Hidroquinona-FeCl ₃	Hidroquinona-FeCl ₂	Catecol-FeCl ₃	Catecol-FeCl ₂
2	289.60	301.60	226.10	231.10	255.60	246.60
60	252.60	240.10	202.35	205.85	220.10	187.60
120	166.60	150.10	168.10	153.35	135.27	140.60
180	106.60	90.10	80.27	120.10	93.60	63.10
240	51.60	42.60	36.27	90.60	51.60	30.35
300	27.85	16.60	32.60	61.85	10.27	23.60

La figura 4.31 muestra la evolución de la demanda química de oxígeno cuando el fenol es degradado con nanopartículas de óxido de hierro preparadas con hierro (II) y con hierro (III).

Cuando se utiliza FeCl₃, después de 5 horas de reacción, se logra remover el 90.38% de la materia susceptible de oxidarse. En tanto que, para el FeCl₂, la remoción fue del 94.50%.

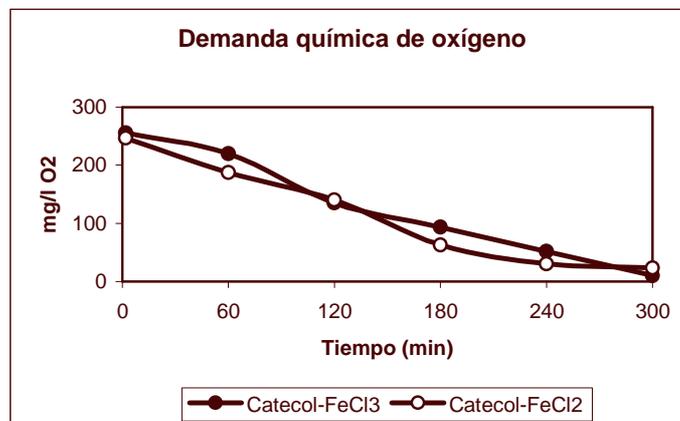
Figura 4.31 Comparación de la DQO del fenol con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺



La figura 4.32 muestra la evolución de la demanda química de oxígeno cuando el catecol es degradado con nanopartículas de óxido de hierro preparadas con hierro (II) y hierro(III).

Para este caso, se puede apreciar que durante las primeras 3 horas de reacción el precursor FeCl₂ mostró los mejores resultados en la remoción de DQO. Pero, transcurridas 5 horas de reacción con el FeCl₃ se logra el 96% de disminución de DQO; en tanto que con el FeCl₂ se elimina el 90.43%.

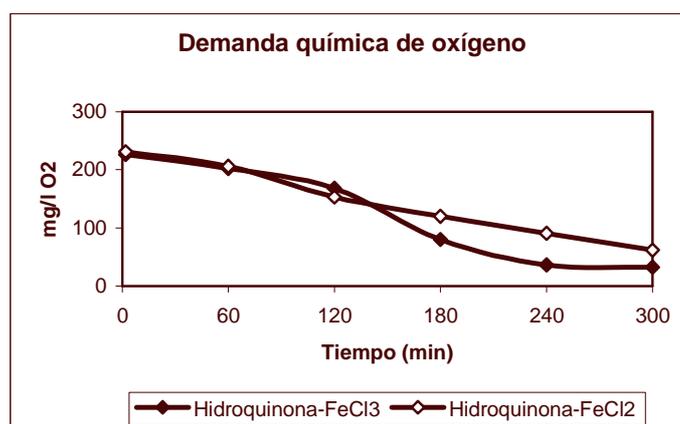
Figura 4.32 Comparación de la DQO del catecol con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}



La figura 4.33 muestra la evolución de la demanda química de oxígeno cuando la hidroquinona es degradada con nanopartículas de óxido de hierro preparadas con hierro (II) y hierro(III).

Se puede observar que cuando se utiliza cloruro férrico para preparar las nanopartículas de óxido de hierro se obtienen mejores resultados, pues se logra el 85.58% de remoción de la demanda química de oxígeno. Mientras que, con el FeCl_2 , se logra remover el 73.24%, después de 5 horas de reacción.

Figura 4.33 Comparación de la DQO de la hidroquinona con nanopartículas de Fe_2O_3 preparadas con Fe^{2+} y Fe^{3+}



Después de 5 horas de tratamiento se puede apreciar que en la mayoría de los casos se logran aguas de “buena calidad” y de “calidad aceptable” de acuerdo a los indicadores de calidad del agua (DQO) de la Comisión Nacional del Agua. El sistema

hidroquinona-FeCl₂, es el único que está dentro del rango de agua “contaminada”. Ver anexo 3.

4.6 Consumo de peróxido de hidrógeno

La masa de peróxido de hidrógeno, obtenida por yodometría, fue de 0.71 g. La concentración inicial es, por tanto, de 1.42 g/l.

Después de agregar el peróxido diluido (a la solución de FeCl₃) y someter la solución a iluminación 10 minutos, se ha consumido 0.0255g de peróxido de hidrógeno. Una fracción de este peróxido ha reaccionado para formar las nanopartículas de óxido de hierro(III).

Después de agregar el H₂O₂ diluido a la solución de FeCl₂ se sometió 10 minutos a iluminación. El consumo de peróxido, en este lapso, fue de 0.017 g; una parte de este peróxido ha reaccionado para formar el óxido de hierro(III).

Se supone que, en esta etapa, la mayor parte del peróxido se descompone en radicales los cuales son los iniciadores de la reacción de descontaminación.

En la tabla 4.11 se observa la disminución de peróxido de hidrógeno durante la degradación del contaminante.

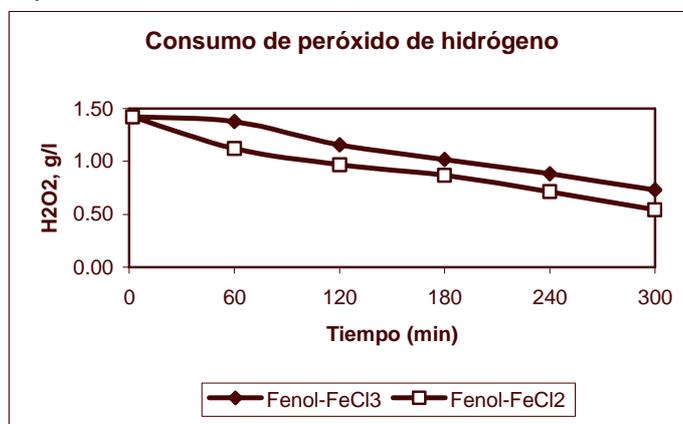
Tabla 4.11 Datos del consumo de H₂O₂ (g/l) para cada contaminante con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺

Tiempo (min)	Fenol-FeCl ₃	Fenol-FeCl ₂	Catecol-FeCl ₃	Catecol-FeCl ₂	Hidroquinona-FeCl ₃	Hidroquinona-FeCl ₂
2	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42
60	1.38	1.12	1.19	1.14	1.18	1.06
120	1.16	0.97	1.04	1.02	1.12	0.94
180	1.02	0.87	0.88	0.87	0.98	0.70
240	0.88	0.71	0.65	0.71	0.86	0.52
300	0.73	0.54	0.48	0.56	0.74	0.32

En las gráficas 4.34 a 4.36 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno. Se hicieron mediciones cada 30 minutos durante 5 horas de reacción. Se puede observar que las curvas con mayor pendiente corresponden a nanopartículas de óxido de hierro(III) que se prepararon con FeCl₂. El proceso de degradación del catecol tiene un mayor consumo de peróxido con el precursor FeCl₃, pero la diferencia entre ambos precursores no es muy significativa.

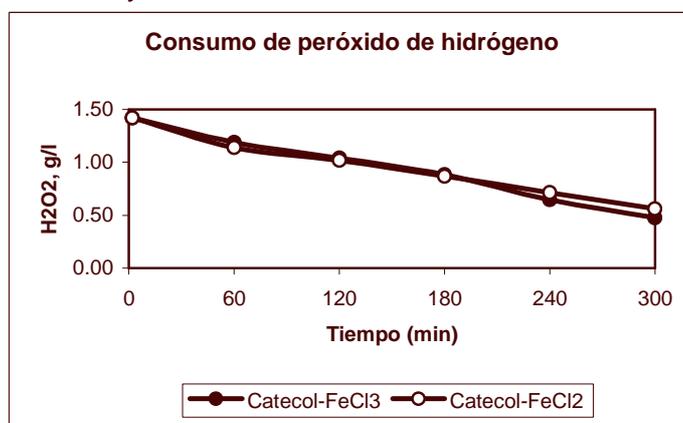
Después de 5 horas, para el fenol cuando se utiliza cloruro férrico como precursor en la preparación de nanopartículas de óxido de hierro se gasta el 48% del peróxido de hidrógeno; mientras que cuando se usa FeCl₂ se gasta el 62%.

Figura 4.34 Comparación del consumo de H₂O₂ del fenol con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺



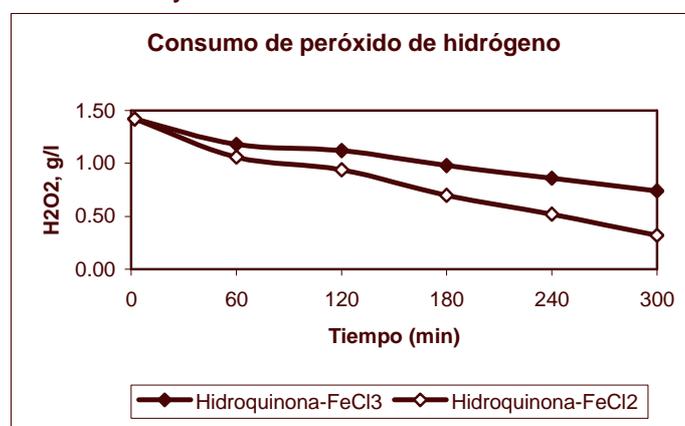
Para el catecol, después de 5 horas, se gasta el 66% de H₂O₂ cuando se utiliza FeCl₃ como precursor en la preparación de nanopartículas de óxido de hierro; en tanto que se gasta el 60% de peróxido de hidrógeno cuando el precursor de las nanopartículas de óxido de hierro es el FeCl₂.

Figura 4.35 Comparación del consumo de H₂O₂ del catecol con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺



Para la hidroquinona, cuando se utiliza FeCl₃ como precursor de las nanopartículas de óxido de hierro, se gasta el 48% del peróxido de hidrógeno; en tanto que cuando se usa el cloruro ferroso se consume el 78% de agente oxidante.

Figura 4.36 Comparación del consumo de H₂O₂ de la hidroquinona con nanopartículas de Fe₂O₃ preparadas con Fe²⁺ y Fe³⁺



Cuando se utiliza cloruro férrico, como precursor de las nanopartículas de óxido de hierro(III), se utiliza a lo sumo un 66% del H₂O₂; mientras que con el FeCl₂ se ocupa un 78%.

Para un mismo contaminante los resultados obtenidos entre las mediciones de absorbancia y el consumo de peróxido son directamente proporcionales; es decir, las curvas de mayor absorbancia se observan cuando el precursor de las nanopartículas consume el mayor porcentaje de peróxido.

4.7 Determinación del carbono orgánico total (COT)

Se hicieron mediciones al inicio (t = 0) y al final de cada experimento (t = 5 horas), obteniéndose los valores mostrados en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Determinación del carbono orgánico total (COT)

Prueba	COT(Inicial)	COT(Final)
Fenol-FeCl ₃	72	5
Fenol-FeCl ₂	70	6
Hidroquinona-FeCl ₃	52	1
Hidroquinona-FeCl ₂	54	2
Catecol-FeCl ₃	52	8
Catecol-FeCl ₂	49	4

El porcentaje de conversión a CO₂, del fenol, con el precursor FeCl₃ es del 93.06%, mientras que con el FeCl₂, se logra el 91.43%.

Con el sistema Hidroquinona-FeCl₃, el porcentaje de conversión a CO₂ es del 98.08%; con el sistema Hidroquinona-FeCl₂ se logra una conversión del 96.30%.

Para el catecol, con el precursor FeCl_3 , se logra una transformación a dióxido de carbono del 84.62%; en tanto que con el FeCl_2 , se logra una transformación del 91.84%.

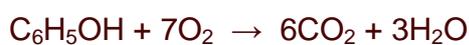
En la tabla 4.13 se resumen las eficiencias obtenidas para cada parámetro bajo estudio, con las condiciones iniciales: concentración del contaminante, 100 mg/l, $\text{pH} = 2.6 \pm 0.1$ y concentración de peróxido de hidrógeno, 1.42 g/l.

Tabla 4.13 Resumen de porcentajes de remoción de cada parámetro bajo estudio y del consumo de H_2O_2 para cada sistema

Sistema	Contaminante	DQO	COT	Consumo H_2O_2
Fenol- FeCl_2	80	95	91	62
Fenol- FeCl_3	96	90	93	48
Catecol- FeCl_2	98	90	92	61
Catecol- FeCl_3	84	96	85	66
Hidroquinona- FeCl_2	92	73	96	77
Hidroquinona- FeCl_3	96	85	98	48

Comparación de los resultados de DQO y COT

La reacción para la oxidación de fenol es:



De esta ecuación se desprende que:

$$\text{DTeO} = 7(32)/6(12) = 3.11$$

$$\text{Sistema Fenol-FeCl}_3 = \text{DQO/COT} = 27.85/5 = 5.57$$

$$\text{Sistema Fenol-FeCl}_2 = \text{DQO/COT} = 16.60/6 = 2.77$$

Para el caso del sistema Fenol- FeCl_3 cuando se compara la razón DQO/COT con la demanda teórica de oxígeno (DTeO) se observa que la primera es 79% mayor. Lo anterior, se debe a la presencia de sustancias inorgánicas reductoras.

Cuando se compara el sistema Fenol- FeCl_2 , la razón DQO/COT es 89% menor que la DTeO. Esto indica una oxidación parcial de la materia orgánica.

Para el catecol e hidroquinona se tiene la siguiente reacción:



$$\text{DTeO} = 13(32)/12(12) = 2.89$$

Calculando la relación DQO/COT para el catecol y la hidroquinona se tiene:

$$\text{Catecol-FeCl}_3 = \text{DQO/COT} = 10.27/8 = 1.28$$

$$\text{Catecol-FeCl}_2 = \text{DQO/COT} = 23.60/4 = 5.90$$

$$\text{Hidroquinona-FeCl}_3 = \text{DQO/COT} = 32.6/1 = 32.6$$

$$\text{Hidroquinona-FeCl}_2 = \text{DQO/COT} = 61.85/2 = 30.92$$

En el sistema Catecol-FeCl₃ se tiene que la materia orgánica es bastante resistente a la oxidación. De acuerdo con los resultados de Peiró A. M. ^[69], esto es debido a que el catecol se adsorbe más fuertemente sobre el catalizador. Lo anterior dificulta la degradación tanto del mismo catecol como de sus compuestos intermediarios y esto a su vez hace que el COT sea mayor.

Para el sistema Catecol-FeCl₂ la DQO se debe, principalmente, a sustancias inorgánicas reductoras.

Para el caso de la hidroquinona, en los dos sistemas, se obtienen valores semejantes de DQO/COT. En los dos casos la DQO se debe, principalmente, a sustancias inorgánicas reductoras. De acuerdo con esto, el agua esta "contaminada", después de 5 horas de tratamiento con el precursor FeCl₂, pero no debido a la hidroquinona y/o intermediarios.

Los análisis aquí realizados indican que el compuesto más resistente a la degradación es el catecol y/o sus intermediarios (cuando se utiliza Fe³⁺, como precursor de los óxidos de hierro). Aunque de acuerdo a los indicadores de la CNA, el agua obtenida después del tratamiento es de "buena calidad". Es decir, tiene bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable.

4.8 Comparación con otras investigaciones

Cabe mencionar que la comparación con resultados obtenidos en otros trabajos es difícil, porque los parámetros utilizados son diferentes.

Una investigación similar a la aquí realizada es la que llevó a cabo Peiró en el año 2001. En la tabla 4.14 se resumen los parámetros utilizados en ambas investigaciones y en la tabla 4.15 se resumen los resultados obtenidos en estos trabajos.

Tabla 4.14 Comparación entre parámetros utilizados por Peiró A. M. ^[69,70] y los utilizados en esta investigación

Variabes del proceso	Valores utilizados por Peiró	Valores en este trabajo
pH	3.0	2.6 ± 0.1
Temperatura	25 °C	25 °C
Contaminante	Fenol, Guayaacol, 2-clorofenol, catecol	Fenol, catecol, hidroquinona
[Contaminante]	1000 µmol/dm ³	1063 µmol/dm ³ (fenol) 908 µmol/dm ³ (catecol, hidroquinona)
Catalizador	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
[Catalizador]	1.5 g/dm ³	0.03 g/dm ³ +

+ Este valor corresponde a la concentración de la sal (FeCl₂ ó FeCl₃)

Tabla 4.15 Resumen de las constantes obtenidas en diferentes investigaciones

Constante de velocidad ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3\text{min}$)	Fenol	Catecol	Hidroquinona
k^*	5.6	4.6	
$K(\text{Fe}^{3+})$	0.30	0.11	0.18
$K(\text{Fe}^{2+})$	0.19	0.23	0.13

* Constantes de velocidad obtenidas por Peiró A. M. ^[69,70].

Como se puede apreciar, las condiciones de trabajo son muy similares. La concentración de catalizador, en esta investigación, es muy inferior a la utilizada por Peiró, ya que el valor presentado en la tabla 4.14 corresponde a la concentración de la sal de hierro. Esta puede ser una de las causas de la diferencia entre las constantes de velocidad.

5.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados del análisis por microscopía de transmisión de electrones sugieren que el estado de oxidación de los iones de hierro influye en la relación de fases de Fe_2O_3 .

Los tamaños de las nanopartículas de óxido de hierro son menores a 50 nanómetros.

Las nanopartículas de óxido de hierro preparadas de esta manera no son homogéneas ya que en una misma mezcla se forman diferentes fases del mismo compuesto.

La fotocatalisis heterogénea con nanopartículas de Fe_2O_3 puede ser una tecnología viable para la remoción de fenol, catecol e hidroquinona.

La interacción contaminante-catalizador afectan, de manera diferente, el grado de remoción, siendo el tipo de contaminante el que influye en mayor magnitud.

La DQO después de degradar fenol, catecol e hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro, peróxido de hidrógeno y radiación visible disminuye en un rango de 75 al 95%.

La reducción del COT se encuentra en un rango que va del 85 al 90%.

Recomendaciones

Con el fin de estimular la investigación sobre este tema ya que el estudio es inagotable, se hacen las siguientes recomendaciones para estudios futuros:

Realizar estudios más detallados de las nanopartículas obtenidas para saber más sobre sus características (área superficial, tamaño de poro, etc.).

Realizar mediciones de COT, sobre todo del catecol, durante toda la reacción.

Realizar estudios de cromatografía para poder identificar a los productos intermediarios que se obtienen durante la reacción al utilizar un diferente precursor.

ANEXO 1. Técnicas de análisis usadas en la medición de parámetros del proceso de degradación del contaminante

A. Métodos espectroscópicos de análisis

La espectroscopia es una ciencia que estudia las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis miden la cantidad de radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan.

En la espectroscopia de absorción, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda utilizada, lo cual puede dar información cualitativa y cuantitativa de la muestra.

Absorción de la luz

Cada especie molecular tiene la capacidad de absorber su propia frecuencia característica. Este proceso transfiere energía a la molécula y provoca una disminución en la intensidad de la radiación electromagnética incidente. Por consiguiente, la absorción de la radiación atenúa el rayo incidente de acuerdo con la ley de la absorción.

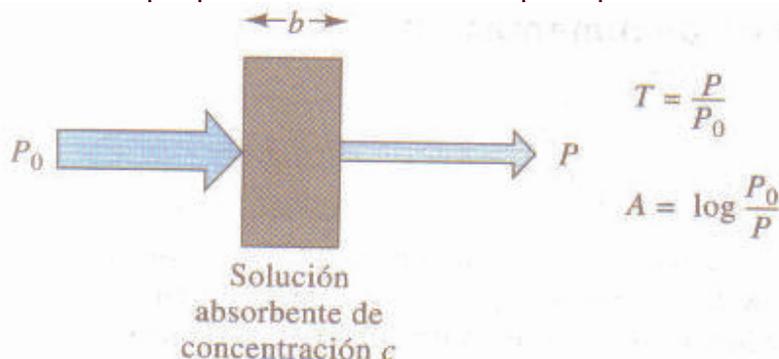
La ley de la absorción

La ley de la absorción, también conocida como ley de Lambert y Beer. O simplemente ley de Beer, da información cuantitativa de cómo es que la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente.

Cuando la luz atraviesa una solución de analito, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en la solución de analito de una concentración dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor.

La figura A1.1 muestra un diagrama de la atenuación que experimenta un haz paralelo de radiación monocromática cuando pasa por una solución absorbente de espesor b en cm y concentración c en moles por litro.

Figura A.1.1 Atenuación que presenta la luz cuando pasa por una solución absorbente



Debido a las interacciones que suceden entre los fotones y las partículas absorbentes, la energía radiante del rayo disminuye desde P_0 hasta P . La transmitancia T de la solución, es la fracción de radiación incidente que transmite la solución. La transmitancia suele expresarse como porcentaje o porcentaje de transmitancia.

$$T = P / P_0$$

La absorbancia A de una solución está relacionada con la transmitancia en forma logarítmica. Observe que el aumento en la absorbancia de una solución se acompaña de una disminución en la transmitancia.

$$A = -\log T = \log P_0 / P$$

Medición de transmitancia y absorbancia

Normalmente, la transmitancia y la absorbancia, no pueden medirse como se muestra porque la solución que se va a analizar debe estar contenida en un recipiente (celda o cubeta). En las paredes de la celda puede haber pérdidas por reflexión y dispersión.

Para compensar estos efectos, la energía del haz transmitido por la solución del analito se compara con la energía de un haz que atraviesa una celda casi idéntica que contiene sólo el disolvente del analito o un blanco. De esta manera se obtiene una absorbancia experimental que se acerca mucho a la verdadera absorbancia de la solución, es decir:

$$A \approx \log P_0 / P \approx \log P_{\text{disolvente}} / P_{\text{solución}}$$

Los términos P_0 y P se refieren a la potencia de un haz que ha pasado a través de las celdas que contienen el blanco (disolvente) y el analito, respectivamente.

Ley de Beer

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración (c) de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación (b) en el medio absorbente; y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log P_0 / P = abc$$

En este caso, **a** es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. Dado que la absorbancia es una cantidad adimensional, la absorptividad debe tener unidades que cancelen las unidades de **b** y **c**. Si **c** tiene unidades de gramos por litro (g/l) y **b** está en (cm), la absorptividad tiene unidades de litros/gramo centímetro.

Cuando la concentración se expresa en moles/litro y **b** en centímetros, la constante de proporcionalidad se denomina absorptividad molar y se representa con el símbolo ϵ . Por tanto,

$$A = \epsilon bc$$

Donde ϵ tiene unidades de litros/mol centímetro.

Aplicaciones de la Ley de Beer

La ley de Beer se puede utilizar de distintas maneras. Pueden calcularse las absorptividades molares de las especies si se conocen sus concentraciones.

Para conocer la absorptividad en las condiciones del análisis, se preparan varias soluciones patrón del analito en el mismo disolvente y a una misma temperatura. Con las soluciones patrón se construye una curva de calibración, o curva de trabajo, de absorbancia frente a la concentración, o también puede obtenerse una ecuación de regresión lineal.

La ley de Beer también se aplica a las soluciones que contienen más de un tipo de sustancia absorbente. Suponiendo que no haya interacción entre las distintas especies, la absorbancia total de un sistema con varios componentes es la suma de las absorbancias individuales;

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n$$

Donde los subíndices se refieren a los componentes absorbentes 1,2,..., n.

Análisis bidimensional de los datos: método de los mínimos cuadrados

Muchos métodos analíticos se basan en una curva de calibración en la que una cantidad medida “**y**” se relaciona en proporción directa con la concentración conocida “**x**” de una serie de patrones. Como es común (y deseable), el gráfico tiende a una línea recta. Sin embargo, no todos los datos caen exactamente en la recta, lo cual se debe a errores aleatorios en el proceso de medición. Por tanto, se debe trazar la “mejor” línea recta a través de los puntos.

La técnica estadística conocida como análisis de regresión proporciona los medios para la elaboración objetiva de una ecuación para esta recta, además de precisar la incertidumbre asociada con su uso. Se analiza el procedimiento general para los datos

bidimensionales que conforman el modelo de regresión lineal: el método de los mínimos cuadrados.

Suposiciones básicas del método de los mínimos cuadrados

Cuando se emplea este método para generar una curva de calibración, se debe partir de dos suposiciones. La primera es que existe una relación lineal entre la variable medida (y) y la concentración del analito (x). La relación matemática que describe esta suposición se denomina modelo de regresión, que se representa con la ecuación

$$y = mx + b$$

Donde **b** es la intersección en **y** (el valor de y cuando x es cero) y **m** es la pendiente de la recta. También se da por sentado que cualquier desviación de los puntos individuales respecto de la recta, es consecuencia del error en la medición; esto es, se da por hecho que no existe error en los valores de x . Para el ejemplo de una curva de calibración, se supone que las concentraciones de los patrones se conocen exactamente. Estas dos suposiciones son aplicables a muchos métodos analíticos, pero siempre existe un grado de incertidumbre asociado a los datos en x , el análisis general lineal por mínimos cuadrados puede no dar la mejor recta para un conjunto de datos. De ser así, será necesario efectuar un análisis de regresión más complejo para los datos en cuestión.

B. Demanda química de oxígeno (DQO)

Introducción

La demanda química (DQO) se usa como una medida del oxígeno equivalente del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante fuerte. La prueba es útil para monitorear y controlar después de que la correlación ha sido establecida.

El método de reflujo de dicromato es preferido sobre los procedimientos que usan otros oxidantes a causa de su mayor capacidad oxidante, aplicación a una amplia variedad de muestras, y a su fácil manipulación. La oxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos es del 95 al 100% del valor teórico. La piridina y compuestos relacionados resisten la oxidación y los compuestos orgánicos son oxidados solamente en la medida que permanecen en contacto con el oxidante. El amoníaco, presente en el agua residual o liberado de la materia orgánica que contiene nitrógeno, no es oxidado en ausencia de una concentración significativa de iones cloruro libres.

Selección del método

El método de reflujo abierto es adecuado para un amplio rango de residuos donde un tamaño grande de muestra es preferido. Los métodos de reflujo cerrado son más

económicos en el uso de reactivos de sales metálicas, pero requieren homogenización de las muestras que contienen sólidos suspendidos para obtener resultados reproducibles.

Interferencias y limitaciones

Los compuestos alifáticos (de cadena abierta) volátiles no son oxidados en un grado apropiado. La falla ocurre particularmente porque los orgánicos volátiles están presentes en la fase de vapor y no entran en contacto con el oxidante líquido. Los compuestos alifáticos de cadena abierta son oxidados más efectivamente cuando se adiciona sulfato de plata (Ag_2SO_4) como catalizador.

Sin embargo, el Ag_2SO_4 reacciona con el cloruro, bromuro y yoduro para producir precipitados que solamente son oxidados parcialmente. Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden ser superadas ampliamente, aunque no por completo, por el complejo con el sulfato mercúrico (HgSO_4) antes del procedimiento de reflujo. Aunque se especifica 1g de HgSO_4 para 50 ml de muestra, se puede usar una cantidad menor cuando se sabe que la concentración de cloruro de la muestra es menor que 2000 mg/l, siempre y cuando se mantenga una relación 10:1 de $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$. No usar la prueba para muestras que contienen más de 2000 mg Cl^-/l .

Nitritos (NO_2^-) emplea una DQO de 1.1 mg $\text{O}_2/\text{mg NO}_2^- \cdot \text{N}$. Las concentraciones de NO_2^- en aguas raramente exceden 1 ó 2 mg $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}/\text{l}$, por lo que la interferencia es insignificante y generalmente se ignora. Para eliminar una interferencia significativa debida a NO_2^- , adicionar 10 mg de ácido sulfámico por cada mg de $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ presente en la muestra; adicionar la misma cantidad de ácido sulfámico al blanco de agua destilada.

Especies inorgánicas reducidas tales como hierro ferroso, sulfuros, manganeso manganoso, etc., son oxidados cuantitativamente bajo las condiciones de la prueba. Para muestras que contienen niveles significativos de estas especies, se puede asumir la oxidación estequiométrica de las especies que interfieren y se puede realizar correcciones al valor de DQO obtenido.

Muestreo y almacenamiento

Colectar las muestras en botellas de vidrio. La prueba es inestable en muestras sin retardante. Si el retardante no está disponible, preserve la muestra por acidificación a $\text{pH} \leq 2$ usando H_2SO_4 concentrado. Acidificar si la muestra no se puede analizar el día en que se colecta. Homogenizar las muestras que contienen sólidos sedimentables para asegurar un muestreo representativo. Hacer diluciones previas para muestras que contienen una DQO alta para reducir el error inherente en la medición de pequeños volúmenes de ésta.

Método colorimétrico, reflujo cerrado

1. Discusión general

- a. Principio: La mayoría de la materia orgánica se oxida en una mezcla de ácido crómico y ácido sulfúrico. La muestra se somete a reflujo en una solución fuertemente ácida con exceso de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Después de la digestión, el $K_2Cr_2O_7$ que no se reduce se titula con sulfato de amonio ferroso para determinar la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ que se consume y la materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente. Mantener las proporciones de pesos de reactivos, volumen, y fuerzas constantes cuando se usan volúmenes, de muestra, diferentes de 50 ml. El tiempo de reflujo estándar (2 horas) se puede reducir si se comprueba que un periodo más corto se producen los mismos resultados.
- b. Interferencias y limitaciones. Los compuestos orgánicos volátiles se oxidan ampliamente en el sistema cerrado, debido al mayor tiempo de contacto con el oxidante. Antes de cada uso inspeccione las tapas de los tubos, para detectar roturas en el revestimiento. Seleccione el tamaño del tubo según el grado de sensibilidad deseado. Use el tubo 25 x 150 mm para muestras con bajo contenido de DQO.

2. Aparatos

- a. Recipientes para digestión: Usar, de preferencia, tubos de borosilicato 16 x 100 mm, 20x 150 mm, ó 25 x 150 mm, con tapas forradas. Se pueden usar ámpulas de borosilicato de 10 ml de capacidad, 19 a 20 mm de diámetro.
- b. Bloque de calentamiento, clase aluminio, 45 a 50 mm de profundidad, con orificios aptos para los tubos o ámpulas.
- c. Digestor u horno, para operar a 150 ± 2 °C. Nota: Los tubos pueden sufrir severos daños a causa de un cerrado inadecuado además introduce una potencial fuente de contaminación e incrementa la posibilidad de derrame. Use un horno digestor cuando se ha determinado que 2 horas de exposición a 150 °C no daña las tapas.
- d. Sellador de ámpula: Usar solamente un sellador mecánico para asegurar fuertemente (sellos consistentes).
- e. Espectrofotómetro, para usar a 600 nm con adaptador de ámpula o tubos de 16, 20 ó 25 mm.

3. Reactivos

- a. Solución de digestión: Adicionar a aproximadamente 500 ml de agua destilada 10.216 g $K_2Cr_2O_7$, grado estándar primario, previamente secado a 103 °C por 2 horas, 167 ml de H_2SO_4 concentrado, y 33.3 g de $HgSO_4$. Disolver a temperatura ambiente, y diluir a 1000 ml.

- b. Reactivo de ácido sulfúrico: Adicionar Ag_2SO_4 , grado reactivo o técnico, cristales o polvo, al H_2SO_4 concentrado en la proporción de 5.5 g Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4 . Dejar en reposo de 1 a 2 días para disolver el Ag_2SO_4 .
- c. Ácido sulfámico: Se requiere para evitar, si se desea, la interferencia de nitritos.
- d. Estándar de Biftalato de potasio (KHP): Triturar levemente y después secar el biftalato de potasio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$) a peso constante a 120 °C. Disolver 425 mg en agua destilada y diluir a 1000 ml. El KHP tiene una DQO teórica de 500 $\mu\text{g O}_2/\text{ml}$. Esta solución es estable por más de tres meses cuando se refrigera, en ausencia de crecimiento biológico visible.

4. Procedimiento

Lavar los tubos y las tapas con H_2SO_4 al 20%, antes usarlos por primera vez, para prevenir la contaminación. Referir a la tabla A.1.1 para volúmenes de muestra y reactivo. Colocar la muestra en el tubo o ampulla y adicionar la solución digestora. Agregar, cuidadosamente, el reactivo de ácido sulfúrico dentro del tubo de esa manera se forma una capa de ácido bajo la capa muestra-solución digestora. Ajustar las tapas o sellos de las ampullas, e invertir varias veces para mezclar completamente. Precaución: Usar protector de rostro y proteger las manos del calor producido cuando se mezcla el contenido de los tubos. Mezclar completamente, antes de aplicar calor, para prevenir un calentamiento en la parte inferior del tubo y así prevenir una reacción explosiva.

Colocar los tubos o ampullas en el digestor u horno a 150 °C y someterlos a reflujo por dos horas. Enfriar a temperatura ambiente. Colocar los tubos en una gradilla.

- a. Tratamiento de las muestras: Colocar el volumen apropiado de muestra y reactivos en el tubo o ampulla, como se indica en la tabla A.1.1. Preparar y someter a digestión las muestras, el blanco y los estándares.
- b. Medición de la reducción del dicromato: Invertir, varias veces, las muestras enfriadas, el blanco, y estándares y permitir que los sólidos sedimenten antes de medir la absorbancia. Insertar el tubo cerrado o ampulla a través de la puerta de acceso a la trayectoria de luz del espectrofotómetro ajustado a 600 nm. Leer la absorbancia y comparar con la curva de calibración.
- c. Preparación de la curva de calibración: preparar al menos cinco estándares de la solución de biftalato de potasio con DQO desde 20 a 900 mg O_2/l , completar el volumen con agua destilada; usar el mismo volumen de reactivo, tubo o ampulla, y el procedimiento de digestión que se siguió con las muestras. Preparar la curva de calibración para cada nuevo lote de tubos o ampullas o cuando los estándares preparados en **4a** difieran $\geq 5\%$ de la curva de calibración.

Tabla A.1.1 Cantidad de muestra y reactivo para varios recipientes de digestión

Recipiente de digestión	Muestra (ml)	Solución digestora (ml)	Reactivo de ácido sulfúrico (ml)	Volumen final total (ml)
Tubos:				
16x100 mm	2.5	1.5	3.5	7.5
20x150 mm	5.0	3.0	7.0	15.0
25x150 mm	10.0	6.0	14.0	30.0
ámpulas estándar de 10 ml	2.5	1.5	3.5	7.5

5. Precisión y sesgo.

Cuarenta y ocho muestras sintéticas que contenían biftalato de potasio y NaCl fueron probadas por cinco laboratorios. En una DQO promedio de 193 mg O₂/l en ausencia de cloruro, la desviación estándar fue ± 17 mg O₂/l (coeficiente de variación 8.7%). En una DQO promedio de 212 mg O₂/l y 100 mg Cl⁻/l, la desviación estándar fue de ± 20 mg O₂/l (coeficiente de variación, 9.6%).

C. Carbono Orgánico Total (COT)

Método directo

Encender el reactor DRB 200. Seleccionar el programa para determinar el COT.

Usar una probeta para adicionar 10 ml de muestra a un matraz Erlenmeyer de 50 ml el cual contiene una barra agitadora.

Adicionar 0.4 ml de la solución búfer cuyo pH es de 2.0. Asegurarse que el pH de la muestra es de 2.

Colocar el matraz sobre una parrilla y agitar a una velocidad moderada por 10 minutos.

Etiquetar dos viales, de la solución ácida digestora, como muestra y blanco.

Usar un embudo para adicionar el contenido de un sobre de polvo de persulfato a cada vial de la solución digestora (líquido incoloro).

Adicionar 1.0 ml de agua desionizada al vial etiquetado como blanco y 1.0 ml de la muestra preparada al vial etiquetado como muestra. Agitar para mezclar.

Enjuagar dos ámpulas indicadoras azules con agua desionizada y limpiarlos con un pañuelo suave que no deje pelusa. No tocar las ámpulas después de limpiarlas. Tomarlas por la parte superior.

Colocar una ampula sin abrir dentro de cada vial de la solución ácida digestora. Cuando la ampula está al nivel del vial romper la parte superior de la ampula y dejar que caiga en la solución ácida digestora. No invertir o inclinar el vial después de insertar la ampula.

Tapar el vial e insertarlo en el reactor DRB 200 por 2 horas a 103 – 105 °C.

Sacar, cuidadosamente, los viales del reactor. Colocarlos en una gradilla. Dejar que los viales se enfríen por una hora para medir los resultados. El líquido en el blanco debería ser azul oscuro.

Seleccionar la prueba.

Limpiar el blanco e insertarlo en la celda redonda. Presione cero. La pantalla mostrará 0 mg/l C después fuera de rango hasta que la muestra es leída.

Limpiar el vial que contiene la muestra e insertarlo en la celda. Los resultados están en mg/l C. La pantalla mostrará fuera de rango cuando el valor de mg/l C está abajo del límite inferior del método.

Presionar leer. Los resultados están en mg/l C.

Interferencias

Las siguientes sustancias han sido probadas y se encontró que no interfieren hasta los niveles indicados.

Tabla A.1.2 Sustancias y niveles en los que interfieren en la prueba

Sustancia	Nivel Máximo Probado
Aluminio	10 mg/l
Nitrógeno amoniacal	1000 mg/l como N
Bromuro	500 mg/l Br
Bromo	25 mg/l Br ₂
Calcio	2000 mg/l como CaCO ₃
Cloruro	1500 mg/l
Cloro	10 mg/l Cl ₂
Dióxido de cloro	6 mg/l ClO ₂
Cobre	10 mg/l
Cianuro	10 mg/l CN
Yoduro	50 mg/l
Hierro (II)	10 mg/l
Hierro (III)	10 mg/l
Magnesio	2000 mg/l como CaCO ₃
Manganeso (VII)	1 mg/l
Monocloroamina	14 mg/l NH ₂ Cl como Cl ₂
Nitrito	500 mg/l NO ₂ ⁻

Ozono	2 mg/l O ₃
Fosfato	3390 mg/l PO ₄ ³⁻
Sílice	100 mg/l SiO ₂
Sulfato	5000 mg/l SO ₄ ²⁻
Sulfuro	20 mg/l S ²⁻
Sulfito	50 mg/l SO ₃ ²⁻
Zinc	5 mg/l

Muestreo y almacenamiento

Colectar las muestras en botellas limpias de vidrio. Enjuagar la botella varias veces con la muestra. Llenar completamente la botella antes de taparla. Medir las muestras tan pronto como sea posible. No se recomienda la preservación en medio ácido. Homogenizar las muestras que contienen sólidos para asegurar que las muestras sean representativas.

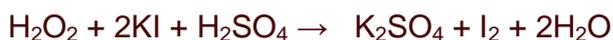
Resumen del método

El carbono orgánico total (COT) se determina rociando la muestra bajo condiciones ligeramente ácidas para remover el carbono inorgánico. El carbono orgánico presente en la muestra es digerido por el persulfato y por el ácido para formar dióxido de carbono. Durante la digestión, el dióxido de carbono se disuelve con el indicador de pH que se encuentra en el interior de la ampola. La adsorción de dióxido de carbono en el indicador forma ácido carbónico. El ácido carbónico cambia el pH de la solución indicadora la cual cambia de color. El cambio de color se relaciona con la cantidad original de carbono presente en la muestra. Las pruebas son medidas a 598 y 430 nm.

D. Consumo de peróxido de hidrógeno

En la determinación del peróxido de hidrógeno por el método permanganimétrico se alude al inconveniente que presentan las sustancias estabilizadoras de la solución, como la acetanilida, el ácido salicílico, etc., las cuales consumen permanganato, obteniéndose resultados altos; el método yodométrico no presenta esta dificultad.

El peróxido de hidrógeno reacciona con el yoduro de potasio en solución ácida poniendo yodo en libertad.



En solución ácida la reacción es más rápida que en solución neutra, pero la presencia de pequeñas cantidades de molibdato de amonio aceleran la reacción en forma notable.

Modo de operar.- Tratándose del análisis de una muestra que contiene peróxido, 20 ml de ella se diluyen con agua a 100 ml en matraz aforado. De esta dilución se miden con pipeta 10 ml y se ponen en un matraz Erlenmeyer con 150 ml de ácido sulfúrico diluido (1:20). Se agregan dos gramos de yoduro de potasio disueltos en 20-25 ml y dos a tres gotas de una solución de molibdato de amonio al 20%. El objeto de este último es el de acelerar la reacción, pero también se favorece la oxidación del ácido yodhídrico por el oxígeno del aire, es conveniente, si se desean obtener resultados muy exactos, eliminar aquél haciendo pasar una corriente de gas carbónico (o nitrógeno) al interior del matraz y lo más cerca posible de la superficie del líquido.

El desalojamiento del aire deberá hacerse antes de agregar el molibdato a la solución. El yodo puesto en libertad es titulado con solución de tiosulfato, adicionando el engrudo de almidón ya cerca del final de la reacción.

1 ml sol. N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.127$ g de yodo (I)
= 0.017 g de H_2O_2

Preparación de la solución decinormal del tiosulfato de sodio: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

El tiosulfato de sodio es una sal que se puede obtener con un elevado grado de pureza, pero que debido a su tendencia a eflorescer, el contenido de agua de cristalización es incierto, por cuya causa no se puede pesar la cantidad exacta, necesaria para hacer una solución de normalidad deseada. Se procede más bien pesando la cantidad aproximada que se requiere para obtener la solución, y ésta se titula después.

El tiosulfato de sodio, como reductor que es, se descompone frente a un oxidante según la ecuación:



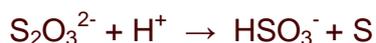
O bien:



Al ser oxidado el tiosulfato a tetratiónato, la valencia media del azufre pasa de -2 a -2 1/2, y como en la molécula del tiosulfato hay dos átomos de azufre, el cambio total de valencia es de uno; entonces el peso equivalente de esta sal es igual a su peso molecular: 248.19.

Generalmente se emplea una solución decinormal, y se prepara disolviendo aproximadamente 25 g de tiosulfato de sodio cristalizado y puro, completando el volumen a un litro, y titulándola.

Las soluciones de tiosulfato pueden permanecer durante varias semanas sin variar sensiblemente su normalidad, si el agua que se emplea en hacer la solución está libre de ácidos; el ácido carbónico mismo basta para descomponer la sal, con separación de azufre:



Es recomendable que las soluciones de tiosulfato se hagan con agua hervida para eliminar el gas carbónico, y que se agregue una pequeña cantidad de carbonato de sodio anhidro (0.1 g por litro), con el fin de mantener la solución libre de iones hidrógeno y por lo tanto para evitar la descomposición a que se alude antes. La presencia del carbonato evita también el desarrollo de ciertos microorganismos (*thiobacillus*) que aceleran la descomposición en el sentido ya dicho).

En las soluciones de tiosulfato se acelera una descomposición iniciada, cuando son expuestas a la luz, y por esto se recomienda conservarlas en frascos oscuros, o cuando no se dispone de ellos, evitar que las soluciones en frascos claros estén expuestas constantemente a la acción de aquélla.

Preparación de la solución de almidón

El engrudo de almidón es el indicador más empleado en los métodos yodométricos; reaccionada con el yodo aún a grandes diluciones, en presencia de yoduro de potasio, dando una coloración azul intensa debida a un complejo de adsorción. Una gota de solución decinormal de yodo diluida en 100 ml de agua y en presencia de 0.1 g de yoduro de potasio, produce intensa coloración azul con este indicador.

El engrudo de almidón se prepara de la siguiente manera: se pesan 2 g de almidón y se mezclan en mortero de vidrio con 0.01 gramo de yoduro de mercurio(II), se agrega un poco de agua hasta formar una pasta homogénea, la cual se diluye con 30 ml de agua y se vierte poco a poco en un litro de agua hirviendo; se deja en ebullición por 3 ó 4 minutos más y se deja enfriar. Cuando los insolubles se han separado, se decanta la solución y se conserva en frascos de vidrio. El yoduro de mercurio es un conservador, que evita la descomposición del engrudo. Cuando no es necesario conservar la solución de este indicador, puede prescindirse del uso de yoduro de mercurio.

Para cada 100 ml del líquido por titular úsese 2 ml del indicador y nunca se ponga éste en las soluciones concentradas de yodo; por regla general deberá agregarse cuando el yodo sólo imparta un color amarillo a la solución, es decir, ya cerca del final de la titulación.

ANEXO 2. Espectros de absorción obtenidos durante el estudio

A. Espectro de absorción del contaminante a diferentes concentraciones

Figura A.2.1 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de fenol

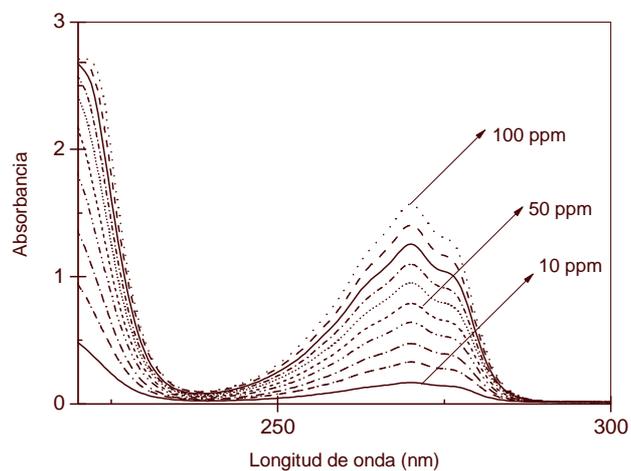


Figura A.2.2 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de catecol

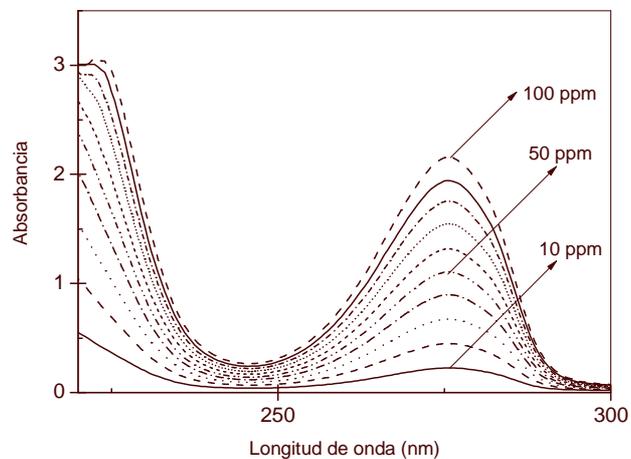
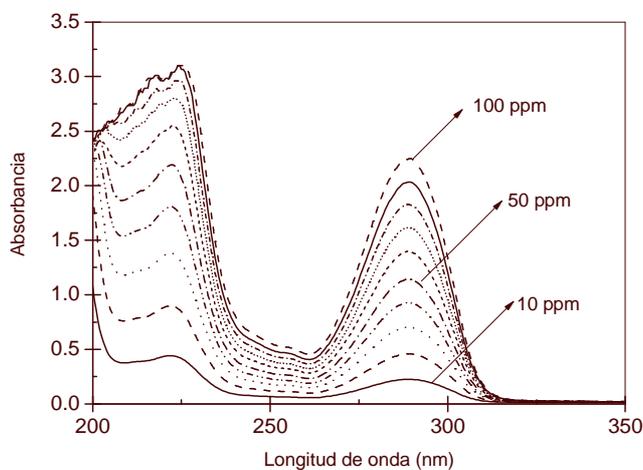


Figura A.2.3 Espectro de absorción a diferentes concentraciones de hidroquinona



B. Espectros de absorción para la remoción de contaminantes con diferente tipo de precursor

Figura A.2.4 Espectro de absorción de la fotodegradación de fenol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3

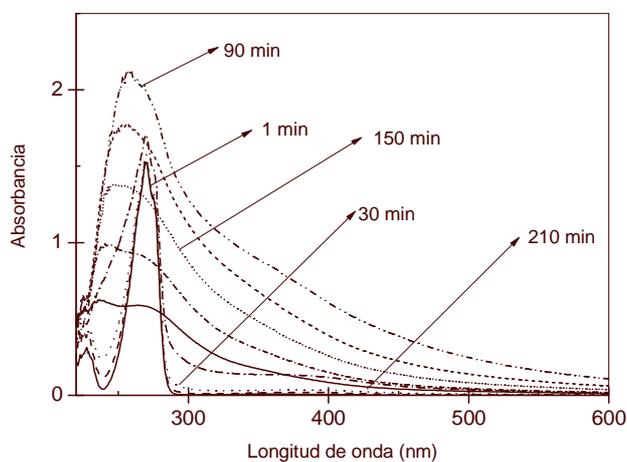


Figura A.2.5 Espectro de absorción de la fotodegradación de fenol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_2

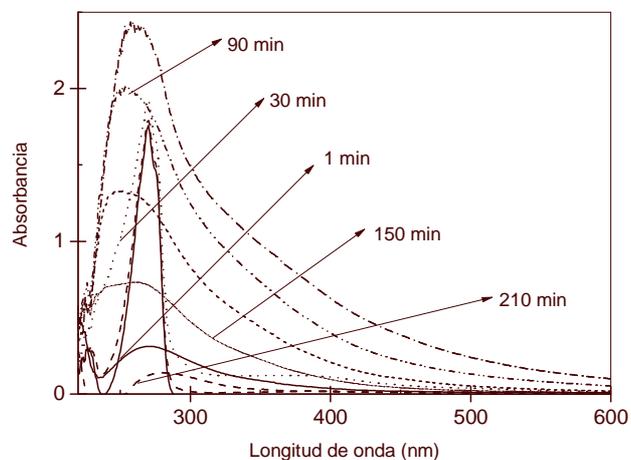


Figura A.2.6 Espectro de absorción de la fotodegradación de catecol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3

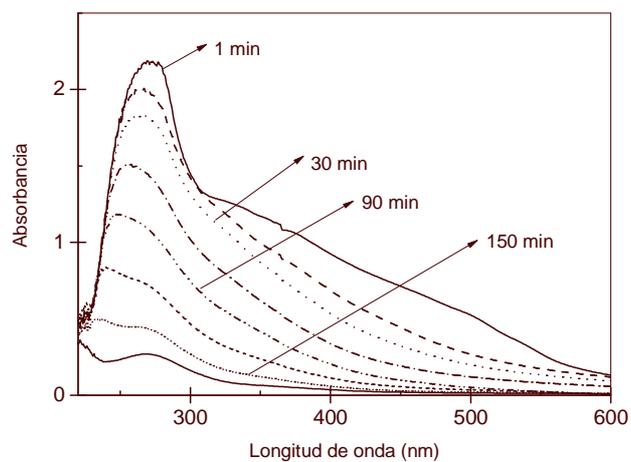


Figura A.2.7 Espectro de absorción de la fotodegradación de catecol con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_2

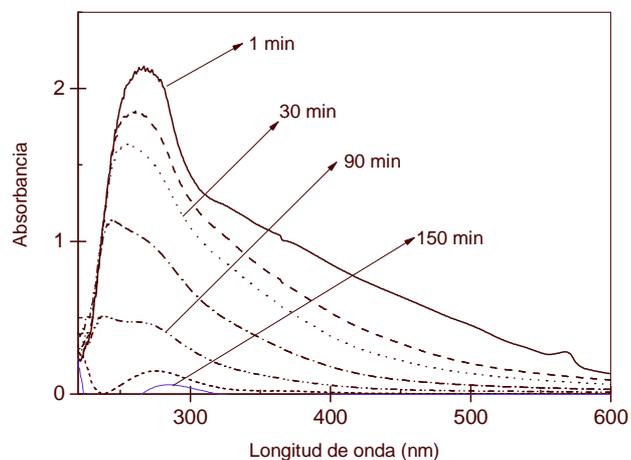


Figura A.2.8 Espectro de absorción de la fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_3

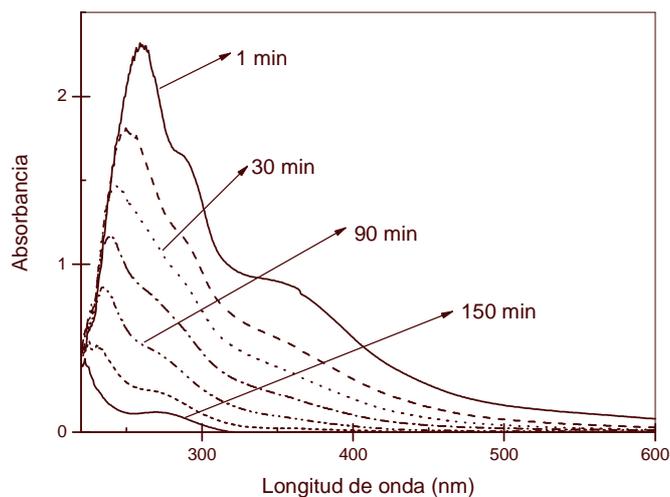
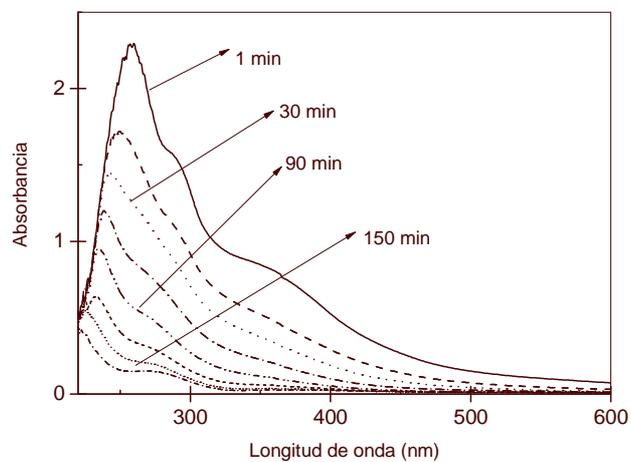


Figura A.2.9 Espectro de absorción de la fotodegradación de hidroquinona con nanopartículas de óxido de hierro (III) obtenidas por medio de FeCl_2



ANEXO 3. Indicadores de calidad del agua según la CONAGUA (Comisión Nacional del Agua)

ESCALA DE CLASIFICACIÓN DE CALIDAD DEL AGUA

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO ^[35]

CRITERIO	CLASIFICACIÓN	COLOR
DQO ≤ 10	EXCELENTE No contaminada	AZUL
10 < DQO ≤ 20	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable	VERDE
20 < DQO ≤ 40	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
40 < DQO ≤ 200	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DQO > 200	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO

REFERENCIAS

1. Agency for Toxic substances and Disease Registry, ATSDR, (1999), "Toxicological profile for phenol", U. S. Public Health Service U. S., Department of Health and Human Services, Atlanta, G. A.
2. Aguilar G. y Salmones J., (2002), "Fundamentos de catálisis", Edit. Alfaomega.
3. Al-Ekabi H. y Serpone N., (1988), "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. a. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on a Glass Matrix", *Journal Phys. Chem.*, 92, 5276-5731.
4. Al-Ekabi H. y Serpone N., (1989), "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. b. TiO_2 -Mediated Degradation of 4-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, and 2,4,5-Trichlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media", *Langmuir*, 5, 250-255.
5. Alemany L. J. et al, (1997), "Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 13, 289-297.
6. Anheden M. et al, (1996), "Photocatalytic Treatment of Wastewater from 5-Fluorouracil Manufacturing", *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 118.
7. Ashokkumar M. et al, (1995), *J. Semiconductor Materials*, 30, 2759-2764.
8. Augugliaro Vincenzo, et al, (1994), "Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO_2 ", *Journal of Catalysis*, 153, 32-40.
9. Axelsson A. y Lawrence D., (2001), "Mechanism of Photocatalytic Oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO_2 Semiconductor Surfaces", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 144, 205-213.
10. Bandala E., (2004), "Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatalisis de plaguicidas", Universidad Nacional Autónoma de México.
11. Bemski G., (1980), "SEMICONDUCTORS", Prentice Hall, USA.
12. Blanco J. *et al*, (2004), "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte", Blesa M., Editor, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, CYTED, 51-76, Edit. CIEMAT.
13. Candal R. *et al*, (2004), "Semiconductores con actividad fotocatalítica", Blesa M., Editor, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, CYTED, 51-76, Edit. CIEMAT.
14. Carey F., "Phenols", parte de: *Organic Chemistry 5th ed.* by, On-Line Learning Center, University of Calgary. Documento disponible en: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch24/ch24-1.html>
15. Castillo D., (2006), "Degradación fotocatalítica de carbofurán en diferentes sistemas ópticos de colección solar", Tesis de maestría, UNAM.
16. Chen H. Y., et al, (1997), "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO_2 by inorganic ions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 37-44.
17. Cochran W. y Cox G., (1991), *Diseños experimentales*, Trillas, México,
18. Day R. A. y Underwood A. L., (1989), "Química analítica cuantitativa", 5ª Ed., Edit, Prentice Hall, México.

19. Di P. et al, (2003), "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Nitrophenols", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 207-214.
20. Ding Z. et al, (2000), "Role of the Crystallite Phase of TiO_2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water", *J. Phys. Chem. B*, 104, 4815-4820.
21. Dingwang Ch. y Ajay K., (1998), "Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO_2 Suspension", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 3223-3234.
22. Dingwang Ch. y Ajay K., (1999), "Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 143-157.
23. Doménech X. et al, (2004), "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Blesa M., Editor, *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, CYTED, 51-76, Edit. CIEMAT.
24. Esplugas S. et al, (2002), "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation", *Water Research* 36, 1034-1042.
25. García J. y Diez F., (1989), "Métodos Alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales", *Ingeniería Química*, 151-157, España.
26. Garnovskii A. D., (2003), "Reacciones orgánicas", *Ciencia UANL*, Vol. VI, No. 2.
27. Gaurav J. et al, (2005), "Structural Studies of Lithium Intercalation in a Nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Compound", *American Chemical Society*.
28. Gelover S. L., (2005), "Sensibilización de TiO_2 como catalizador prototipo y su aplicación a la degradación de contaminantes orgánicos en agua", Tesis de doctorado, UNAM.
29. Giménez J. et al, (1999), "Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up", *Catalysis Today*, 54, 229-243.
30. Goswami D. Y., (1997), *Solar Energy Engineering*, 119, 101-107.
31. Gurunathan K. y Maruthamuthu P., (1995), "Photogeneration of hydrogen using visible light with undoped/doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the presence of methyl viologen", *Int. Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 4, 287-295.
32. Hernández I. et al, "Actividad Catalítica del Reactivo de Fenton en la Oscuridad", a publicar.
33. Herney J. et al, (2005), "Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye orange II using Fenton's reagent", *Catalysis Today*, 107, 68-76.
34. Herrmann J-M, (1999) "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53, 115-129.
35. <http://www.cna.gob.mx/eCNA/Espaniol/Programas/Subdirecciones/SGTCA/DQO.pdf>
36. <http://www.asecorp-online.com>
37. <http://imp.mx>, Instituto Mexicano del Petróleo
38. <http://www.ahorausea.com/CyT090503HierroDescont.htm>
39. <http://www.mtas.es/insht/EncOIT/pdf/tomo4/104-07.pdf>
40. http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l14/fenol7.html

41. Hu Ch. et al, (2000), "Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis", *Chemosphere* 41, 1205-1209.
42. Jardim et al, (1997), "Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂: Toxicity of Intermediates", *Wat. Res.*, Vol. 31, No. 7, 1728-1732.
43. Jardim W. F., (1998), "New challenges in environmental chemistry", *Pure & Appl. Chem*, Vol. 70 No. 12, 2259-2262.
44. Jian Ch. et al, (2002), "Pathways of Phenol and Benzene Photooxidation Using TiO₂ Supported on a Zeolite", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 183-189.
45. Kalyanasundaram K., (1983), "Semiconductor Particulate Systems for Photocatalysis and Photosynthesis: An Overview", *Academia Press, Inc*, 217-259.
46. Ksibi M. et al, (2003), "Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols Over UV Irradiated TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 61-70.
47. Lan Ch. et al, "Degradation of Drinking Water Desinfection Byproducts by Synthetic Goethite and Magnetite", *American Chemical Society*.
48. Lettmann Ch. et al, (2001), "Visible Light Photodegradation of 4-chlorophenol with a Coke-containing Titanium Dioxide Photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 32, 215-227.
49. Li X. y Zhang W., (2006), "Iron Nanoparticles: the Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration", *American Chemical Society*.
50. Liang J. y Hugh J., (2005), "Interactions of Benzoic Acid and Phosphates with Iron Oxide Colloids Using Chemical Force Titration", *American Chemical Society*, 21, 10608-10614.
51. Litter M., (1999), "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems", *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89-114.
52. López R. et al, (1999), "Aplicación de sistemas oxidantes avanzados en el tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera (sistema Fenton)", *Acta científica venezolana*, Vol. 50, No. 1, 75-80.
53. Marci G. et al, (1995), "Influence of some aromatic and aliphatic compounds on the rate of photodegradation of phenol in aqueous suspensions of TiO₂", *Journal of Photochemistry* 89, 69-74.
54. Martínez F. et al, (2005), "Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 181-190.
55. Mckelvey J.P., (1976), "Física del estado sólido y de semiconductores", 1ª Ed, Limusa, México.
56. Mills A., et al, (1997), "Semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35.
57. Minero C.A, (1995), "Rigorous Kinetic Approach to Model Primary Oxidative Steps of Photocatalytic Degradations", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 421-430.
58. Montgomery D. C. y Runger G. C., (1996), *Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería*, McGraw-Hill, 696-703.

59. Moro-oka Y., (1999), "The role of acidic properties of metal oxide catalysts in the catalytic oxidation", *Applied Catalysis A: General*, 181, 323-329.
60. Morrison R., (1990), *Química Orgánica*, Addison –Wesley, México.
61. Nogueira R. F. P et al, (2005), "Influence of the Iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds", *Solar Energy* 79, 384-392.
62. Nogueira R. F. P y Jardim W. F., (1999), "Solar Photodegradation of Water Contaminants using Potassium Ferrioxalate", *J. Adv. Oxid. Technol.*, Vol 4, No 1, 01-04.
63. O'Shea K. y Cardona C., "The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH", *Journal of photochemistry and photobiology*", 91, 67-72.
64. Ollis D. F., et al, (2000), "Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification", *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, 609.
65. Omima S. M., (2002), "Photocatalytic Oxidation of Selected Fluorfenols on TiO₂ Semiconductor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 229-232.
66. OMS, (1994), Phenol, IPCS Environmental Health Criteria, No 161.
67. Palomeque S., (1998), "Oxidación de fenol con catalizadores de óxidos metálicos soportados", Tesis de maestría, Instituto politécnico Nacional, México.
68. Pandiyan T. y Martínez O., (2002), "Comparison of Methods for the Photochemical Degradation of Chlorophenols", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 149-155.
69. Peiró A. M. et al, (2001), "TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Phenol and Ortho-substituted Phenolic Compounds", *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 359–373.
70. Peiró A. M., (2003), "Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves", Tesis de Doctorado, Universitat Autònoma de Barcelona.
71. Pelizzetti E., (1995), "Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38, 453-457.
72. Pirkanniemi K. y Sillanp M., (2002), "Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: a Review", *Chemosphere*, 48, 1047-1060.
73. Radek Z. et al, (2004), "Iron (III) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced Oxidative Decomposition Of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃" *Crystal Growth y Design*, American Chemical Society.
74. Ramalho R. S., (1993), *Tratamiento de aguas residuales*, Ed. 2ª, Reverté, México.
75. Ramiro A., *Introducción a la Química Orgánica*, Documento disponible en: <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/grupofun/alcohol/alcohol.htm>
76. Resta R., (2000), "Dynamical charges in oxides: recent advances", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 153-157.

77. Richard C. et al, (1997), "Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 45-49.
78. Rideh L. et al, (1997), "Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4712- 4718.
79. Rodríguez M. et al, (2005), "Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up", *Solar Energy*, 79, 360-368.
80. Román A., (2001), "Estudios de fotocatalisis en los compuestos orgánicos tóxicos DBSNA y carbarilo en solución acuosa", Tesis para obtener el grado de maestría, UNAM.
81. Romero M. et al, (1999), "Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives", *Solar Energy*, Vol. 66, No. 2, 169-182.
82. Salaiques M. et al, (2004), Photocatalytic Conversion of Phenolic Compounds in Slurry Reactors. *Chemical Engineering Science* 59, 3-15.
83. Santos A. et al, (2002), "Route of the Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Phase", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97-113.
84. Sato T. et al, (1996), "Intercalation of iron oxide in layered H₂Ti₄O₉ and H₄Nb₆O₁₇: Visible-light induced photocatalytic properties", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 24, 5089-5092.
85. Serpone N., (1989), "Solar Photochemistry and Heterogeneous Photocatalysis: A Convenient and Practical Utilization of Sunlight Photons", *Photochemical Energy Conversion*, 297-315.
86. Serrano B. y Lasa H., (1999), "Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling", *Chemical Engineering Science*, 54, 3063-3069.
87. Skoog D. et al, (2003), "Química analítica" 7ª Ed., McGraw-Hill, México.
88. Skoog D.A., (1992), "Análisis instrumental", 2ª Ed., Mc Graw Hill, México.
89. Skurlatov Y. et al, (1997), « Photochemical Transformation of Polychlorinated Phenols", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107, 207-213.
90. Sljukic B. et al, (2006), "Iron Oxide Particles Are the Active Sites for Hydrogen Peroxide Sensing at Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrodes", *Nano Letters*, Vol. 6, No. 7, 1556-1558.
91. Suárez R. et al, "Degradación de catecol y 4-nitrofenol con nanopartículas de óxido de hierro", a publicar.
92. Tchobanoglous G. y Burton F., (1996), "Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización" 3ª Ed., Vol. I y II, McGraw-Hill, México.
93. Torres R. y Calva L. G., (2001), "Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos", *Lab. Ecosistemas Costeros*, Depto. Hidrobiología, UAM-I.
94. Toxicidad de compuestos orgánicos. Documento disponible en: <http://www.epa.gov>. Environmental Protection Agency.

95. Trillas Maria *et al*, (1992), "Phenol Photodegradation over Titanium Dioxide", *J. Chem. Biotechnol.*, 55, 85-90.
96. Universidad Autónoma de Madrid. Alquilarenos, fenoles y anilinas, parte de: La Química Orgánica Transparente, Disponible en: http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l14/fenol0.html
97. Valladares J., "Fotocatalizadores y energía solar en la destoxificación de aguas contaminadas: Aplicaciones potenciales". Documento disponible en: <http://www.mty.itesm.mx/dgi/transferencia/Transferencia44/eli-05.htm>.
98. Villota N. *et al*, (2004), "Control of coloured toxic species during the phenol oxidation through redox potential measurements", España.
99. Wang D. *et al*, (1998), "Fe₂O₃/macroporous resin nanocomposites: Some novel highly efficient catalysts for hydroxylation of phenol with H₂O₂"; *Applied Catalysis A: General*, 25-132.
100. Wang Y. y Herron N., (1991), "Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties", *J. Phys. Chem.*, 95, 525-532.
101. Wei T-Y y Wan Ch-Ch, (1991), "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders", *Industrial Engineering Chemistry*, 30, 1293-1300.
102. Willis A. *et al*, (2005), "Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals", *Chem. Mater*, 17, 5970-5975.
103. Winterbottom J. M. *et al*, (1997), "Photocatalyzed Oxidation of Phenol in Water Using a Cocurrent Downflow Contactor Reactor (CDCR)", *Environmental Progress*, Vol. 16, No. 2, 125-131.
104. Zazo J. A., *et al*, (2005), "Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent", *Environ. Sci & Technol.*, 39, 9295-9302
105. Zhang L. *et al*, (2001), "Photocatalytic Degradation of Organic Compounds in Aqueous Solution by a TiO₂-Coated Rotating-Drum Reactor Using Solar Light", *Solar Energy*, Vol. 70, No. 4, 331-337.
106. Ziolli R. y Jardim W. F., (1998), "Mechanism Reactions of Photodegradation of Organic Compounds Catalyzed by TiO₂", *Química Nova*, 21, 3, 319-325.