



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE
NITROFENOLES MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Autor: RAFAEL GÓMEZ BACHILLER

Tutor: JUAN CARLOS CABANELAS VALCÁRCEL

Leganés, diciembre de 2011

Resumen

Los isómeros 2, 3 y 4-Nitrofenol son contaminantes comunes en las aguas residuales procedentes de vertidos industriales. Su elevada toxicidad hace que las concentraciones máximas de estos compuestos estén reguladas. La biodegradabilidad de estos compuestos por técnicas convencionales es lenta. Este es el motivo por el cual se están investigando nuevas técnicas con mejores eficiencias que los procesos convencionales. Dentro de este grupo de nuevos procesos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que será desarrollada experimentalmente en este proyecto.

Los experimentos realizados en el proyecto se pueden clasificar en tres series, dependiendo del método de degradación empleada.

En una primera serie de experimentos se analizó la degradabilidad de disoluciones acuosas de los compuestos en ausencia de fuentes de radiación externas. Se comprobó que las disoluciones eran estables en intervalos de tiempo cortos (horas). Para periodos mayores, del orden de días, se han apreciado variaciones en la composición de las disoluciones de 2 y 4-Nitrofenol siendo mucho más notable esta variación en el compuesto 4-Nitrofenol. El 3-Nitrofenol no se degrada en agua en periodos largos (varias semanas).

En la segunda serie de experimentos, se analizó el comportamiento de los compuestos sometidos a un proceso de fotólisis mediante su irradiación con luz ultravioleta. En este caso, las muestras fueron sometidas a radiación ultravioleta con aireación y agitación. Las experiencias se han realizado con concentraciones variables, comprobándose que la degradación en estas condiciones sigue una cinética de orden cero para todos los componentes.

Por último se han estudiado los procesos de degradación utilizando fotocatalisis heterogénea. En estos experimentos las muestras fueron irradiadas con aireación y agitación, y en presencia de TiO_2 . Los experimentos realizados se han dividido según la concentración de los compuestos y la carga de TiO_2 utilizada. Todos los procesos realizados en presencia de TiO_2 han seguido una cinética de pseudo-primer orden. En los tres compuestos se ha comprobado que la presencia de TiO_2 mejora la eficiencia de la degradación reduciendo considerablemente el tiempo de degradación. Se ha demostrado que el aumento de la concentración de óxido de titanio (IV) en todos los procesos, aumenta el rendimiento.

Con los datos experimentales se han obtenido las constantes cinéticas de degradación. Estas constantes se han utilizado para extrapolar que valores de degradación se podrían obtener para diferentes concentraciones de TiO_2 .

Finalmente se ha comprobado que en todos los procesos de fotólisis y fotocatalisis realizados, la degradación ha sido siempre más efectiva para disoluciones 4-Nitrofenol, seguido de 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol. Los procesos de fotocatalisis siempre han obtenido un mejor rendimiento que los de otras técnicas utilizadas.



Abstract

The isomers 2, 3 and 4-Nitrophenol are common contaminants in wastewater from industrial effluents. Its high toxicity makes the maximum concentrations of these compounds be regulated. The biodegradability of these compounds by conventional techniques is slow. For this reason, new techniques with better efficiency than conventional processes are being investigated. The heterogeneous photocatalysis is included in this group, and it will be developed experimentally in this project. Experiments in the project have been divided into three groups.

In the first series of experiments are examined the degradability of the compounds in the absence of external radiation sources. It was found that the composition of the solutions does not change for short periods (hours). For periods of the order of days, there have been noted variations in the composition in solutions of 2 and 4-Nitrophenol, the variation is more remarkable in the compound 4-Nitrophenol. The 3-Nitrophenol composition remained stable in the period analyzed.

In the second series, we examined the behavior of the compounds undergoing a process of photolysis. In this set of experiments the samples were simultaneously subjected to ultraviolet radiation, aeration and agitation. Processes have been conducted with varying concentrations. The testing under these conditions follows a zero order kinetics for all components.

Finally, there have been heterogeneous photocatalytic processes. The samples were irradiated, aerated and agitated in the presence of TiO_2 . Experiments have been divided according to the concentration of the compounds and the amount of TiO_2 used. All processes performed in the presence of TiO_2 kinetics have followed pseudo-first order. In all three compounds have shown that the presence of TiO_2 improves the efficiency of the process by reducing the degradation times compared with those obtained in the photolysis. It has been shown that increasing the concentration of titanium oxide (IV) in the process, increases the efficiency of the processes.

Degradation kinetics constants have been obtained with the experimental data. These constants are used to extrapolate values for degradation that could be obtained for different concentrations of TiO_2 .

Finally, it has been proved in all processes which have been performed, the degradation has always been more effective for 4-Nitrophenol solutions, followed by 2-Nitrophenol and 3-Nitrophenol. Photocatalytic processes have always obtained better performance than other techniques.



ÍNDICE

ÍNDICE	3
CAPÍTULO I: OBJETIVOS	6
CAPÍTULO II: ESTADOS DEL ARTE	8
2.1. Contaminantes derivados del fenol	8
2.2. Técnicas avanzadas de oxidación	8
2.2.1. Características Generales	8
2.2.2. Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos no fotoquímicos	10
2.2.2.1. Ozonización en medio alcalino	10
2.2.2.2. Ozonización con peróxido de hidrógeno	10
2.2.2.3. Proceso Fenton	11
2.2.2.4. Oxidación electroquímica	11
2.2.2.5. Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	11
2.2.2.6. Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	12
2.2.2.7. Oxidación en agua sub/ y supercrítica	12
2.2.3. Técnicas de Oxidación Avanzadas basadas en procesos fotoquímicos	12
2.2.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta (UVV)	13
2.2.3.2. UV / peróxido de hidrógeno	13
2.2.3.3. UV/O ₃	13
2.2.3.4. Foto-Fenton	14
CAPÍTULO III: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	16
3.1. Aspectos generales	16
3.2. Activación fotocatalítica	19
3.3. Mecanismo del proceso	20
3.4. Parámetros en los procesos fotocatalíticos	21
3.4.1. Concentración del catalizador	21
3.4.2. Concentración del contaminante	21
3.4.3. Flujo fotónico	21
3.4.4. Presión de oxígeno	21
3.5. Mejoras de la eficiencia fotocatalítica	22
3.6. Aspectos morfológicos y estructurales	22
CAPÍTULO IV: EQUIPOS, COMPUESTOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS	25
4.1. Equipos utilizados	25
4.2. Compuestos	28
4.3. Técnicas utilizadas	31
CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	34
5.1. Preparación de disoluciones	34
5.2. Desarrollo de un experimento en ausencia de TiO ₂	34
5.3. Desarrollo de un experimento en presencia de TiO ₂	35
5.4. Procedimiento de medida	35
5.5. Procedimiento de limpieza	35



CAPÍTULO VI: RESULTADOS OBTENIDOS	39
6.1. Ley de Lambert – Beer	39
6.2. Recta de calibrado	40
6.2.1 Recta de calibrado 2-Nitrofenol.....	40
6.2.2. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1 g/l).....	43
6.2.3. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25 g/l)	45
6.2.4. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5 g/l).....	46
6.3. Análisis experimental 2-Nitrofenol	47
6.3.1. Degradación en ausencia de radiación 2-Nitrofenol.....	47
6.3.2. Fotólisis 2-Nitrofenol.....	48
6.3.2.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada	48
6.3.2.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada	49
6.3.3. Fotocatálisis heterogénea 2-Nitrofenol	51
6.3.3.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	51
6.3.3.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	52
6.3.3.3. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	53
6.3.4. Análisis cinético 2-Nitrofenol.....	54
6.3.4.1. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada	54
6.3.4.2. 2-Nitrofenol en disolución concentrada	56
6.3.4.3. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	57
6.3.4.4. 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l).....	58
6.3.4.5. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	59
6.3.5. Resumen de resultados	60
6.4. Análisis experimental 3 -Nitrofenol	62
6.4.1. Degradación 3-Nitrofenol en ausencia de luz.....	62
6.4.2. Fotólisis 3-Nitrofenol.....	63
6.4.2.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada	63
6.4.2.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada	64
6.4.3. Fotocatálisis heterogénea 3-Nitrofenol.....	65
6.4.3.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	65
6.4.3.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	66
6.4.3.3. Degradación 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	66
6.4.4. Análisis cinético 3-Nitrofenol.....	68
6.4.4.1. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada	68
6.4.4.2. 3-Nitrofenol en disolución concentrada.	69
6.4.4.3. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	69
6.4.4.4. 3-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	70
6.4.4.5. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	71
6.4.5. Resumen de resultados	72
6.5. Análisis experimental 4 –Nitrofenol	74
6.5.1. Degradación 4-Nitrofenol en ausencia de luz.....	74
6.5.2. Fotólisis 4 - Nitrofenol.....	75
6.5.2.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada	75
6.5.2.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada	76
6.5.3. Fotocatálisis heterogénea 4-Nitrofenol.....	77
6.5.3.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	77
6.5.3.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	78
6.5.3.3. Degradación 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	78
6.5.4. Análisis cinético 4-Nitrofenol.....	80
6.5.4.1. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada	80
6.5.4.2. 4-Nitrofenol en disolución concentrada	81



6.5.4.3. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	82
6.5.4.4. 4-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l).....	83
6.5.4.5. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	84
6.5.5. Resumen de resultados	85
CAPÍTULO VII: ESTUDIO DE LOS RESULTADOS	88
7.1. Introducción.....	88
7.2. Estudio de los ajustes cinéticos.....	88
7.2.1 Estudios de la cinética de los compuestos en ausencia de TiO ₂	88
7.2.2 Estudio de los ajustes cinéticos en presencia de TiO ₂	92
7.2.2.1. Disoluciones poco concentradas + TiO ₂ (1g/l)	92
7.2.2.2. Disoluciones poco concentradas + TiO ₂ (1,5 g/l)	94
7.2.2.3. Disoluciones concentradas + TiO ₂ (1g/l).....	95
7.3. Estudio de la influencia del TiO ₂ para cada compuesto.....	97
7.3.1. Influencia del TiO ₂ en disoluciones 2-Nitrofenol.....	97
7.3.2. Influencia del TiO ₂ en disoluciones 3-Nitrofenol.....	98
7.3.3. Influencia del TiO ₂ en disoluciones 4-Nitrofenol.....	99
CAPÍTULO VIII: EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS	101
8.1. Introducción.....	101
8.2. Estimación para 2-Nitrofenol	102
8.2.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	102
8.2.2. Estimación en disoluciones concentradas.	104
8.3. Estimación para 3-Nitrofenol	105
8.3.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	105
8.3.2. Estimación en disoluciones concentradas.	106
8.4. Estimación para 4-Nitrofenol	107
8.4.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	107
8.4.2. Estimación en disoluciones concentradas.	108
8.5. Comparación de resultados.....	109
CAPÍTULO IX: COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA	110
CAPÍTULO X: CONCLUSIONES	116
CAPÍTULO XI: TRABAJOS FUTUROS	120
REFERENCIAS.....	122
ANEXO I	



CAPÍTULO I: OBJETIVOS

La finalidad del proyecto es estudiar la degradación de tres compuestos nitroaromáticos, 2, 3 y 4-Nitrofenol en disolución acuosa, utilizando para ello una técnica de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea en la que se utilizará óxido de titanio (IV) como catalizador.

La degradación de los compuestos se estudiará modificando las siguientes condiciones y parámetros:

- Concentración de contaminante.
- Concentración de óxido de titanio (IV).

En cada experimento también se analizarán los siguientes aspectos para su posterior estudio:

- PH inicial y final de la muestra.
- Temperatura inicial y final de la muestra.
- Aspecto visual de la muestra al inicio y final del experimento.

Realizados dichos experimentos el proyecto tendrá como objetivos finales:

- Estudiar la cinética con la que se degrada el contaminante.
- Valorar la eficacia de los procesos de degradación empleados para cada compuesto.
- Estimar la carga óptima de TiO_2 en cada proceso.
- Hacer un estudio comparativo de los resultados obtenidos en el proyecto con otros estudios experimentales ya publicados.



ÍNDICE CAPÍTULO II

CAPÍTULO II: ESTADOS DEL ARTE	8
2.1. Contaminantes derivados del fenol	8
2.2. Técnicas avanzadas de oxidación.....	8
2.2.1. Características Generales.....	8
2.2.2. Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos no fotoquímicos.....	10
2.2.2.1. Ozonización en medio alcalino	10
2.2.2.2. Ozonización con peróxido de hidrógeno.....	10
2.2.2.3. Proceso Fenton	11
2.2.2.4. Oxidación electroquímica.....	11
2.2.2.5. Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	11
2.2.2.6. Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	12
2.2.2.7. Oxidación en agua sub/ y supercrítica.....	12
2.2.3. Técnicas de Oxidación Avanzadas basadas en procesos fotoquímicos.....	12
2.2.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta (UVV).....	13
2.2.3.2. UV / peróxido de hidrógeno	13
2.2.3.3. UV/O ₃	13
2.2.3.4. Foto-Fenton	14

CAPÍTULO II: ESTADOS DEL ARTE

2.1. Contaminantes derivados del fenol

Gran parte de los vertidos residuales que se generan en la Industria Química y otras industrias relacionadas, frecuentemente contienen compuestos orgánicos diluidos en concentraciones bajas; haciendo que su depuración no sea rentable. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que los tratamientos biológicos convencionales no son factibles. Éste es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias; ejemplos de ellos son la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, pesticidas, colorantes, explosivos, desinfectantes, etc. El problema aumenta si las aguas que contienen fenoles se cloran, ya que se forman clorofenoles (monoclorofenoles, diclorofenoles o triclorofenoles) cuya toxicidad es mayor y sus niveles permitidos por la legislación vigente son muchos menores debido a que se degradan más lentamente. Estos compuestos dan olor y sabor a las aguas y son detectados a menudo en aguas residuales tratadas.

El fenol es un contaminante potencial de las aguas residuales debido a su alta toxicidad, alta demanda de oxígeno y lenta biodegradabilidad. Concentraciones de fenol de 2 mg/l son tóxicas para la fauna acuática. Concentraciones entre 10 y 100mg/l producen su desaparición en 96 horas.

Debido a que los tratamientos químicos y biológicos convencionales a menudo no son eficaces para la completa degradación del fenol, se están estudiando diversas alternativas. De éstas, los Procesos de Oxidación Avanzada (TAO's) son probablemente la mejor opción.

2.2. Técnicas avanzadas de oxidación

2.2.1. Características Generales

Además de los sistemas tradicionales de tratamiento de aguas o los métodos de bajo coste, se pueden utilizar otros métodos para la depuración de aguas residuales, especialmente cuando las técnicas convencionales no llegan al grado de pureza requerido por la legislación. Estos métodos son las Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO), de creciente implantación y desarrollo en los países industrializados. Estos procedimientos se utilizan generalmente con la finalidad de refinar el agua y aumentar la calidad de la misma, una vez ha pasado por un proceso de depuración convencional (tratamiento terciario). También pueden usarse como tratamiento único en función de las características del agua a tratar. Muchas de estas técnicas pueden utilizarse no sólo para depurar agua (pudiéndose incluso desinfectarla, al eliminar o inactivar bacterias y virus), sino también aire y suelos (Domènech, 2004).

Las Técnicas Avanzadas de Oxidación son entre sí muy diferentes pero todas ellas tienen en común que están basadas en la producción y el uso de especies con altos poderes oxidantes, que interactúan con compuestos orgánicos e inorgánicos. La especie oxidante que se usa habitualmente es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), con un potencial de oxidación de +2,8 V. Este radical, de altísimo poder oxidante, sólo superado por el F_2 , permite atacar cualquier tipo de sustancia, especialmente las de carácter orgánico que se encuentran con frecuencia en las aguas contaminadas (pesticidas, colorantes industriales, aceites, residuos orgánicos urbanos, etc.). Algunas TAO's, como la fotocatalisis 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.

Las principales ventajas de las Técnicas de Oxidación Avanzadas son (Domènech,2004) :

- Transforman químicamente la sustancia contaminante, ya que ésta es sometida a una fuerte oxidación química y no a un simple proceso de cambio de fase.
- Debido al poder oxidante del radical $\cdot\text{OH}$, permiten la mineralización prácticamente completa de la mayoría de sustancias orgánicas, por lo que son técnicas muy apropiadas para situaciones en las que se deben cumplir legislaciones específicas y restrictivas.
- Pueden aplicarse de forma general a todo tipo de contaminantes, incluso aquellos que por su toxicidad y peligrosidad no pueden tratarse por técnicas convencionales como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCB's), disolventes, pesticidas, etc.
- No generan subproductos de reacción, o se generan en baja concentración.
- Pueden tratar concentraciones altas y bajas de contaminantes.
- Los procesos pueden combinarse entre ellos o con otros procesos convencionales en caso de ser necesarios.
- Disminuyen la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Frecuentemente consumen menos energía que otros métodos convencionales, por ejemplo la incineración.

Aunque existen gran cantidad y diversidad de procesos de oxidación avanzados estos se pueden clasificar en dos grupos, los basados y no basados en procesos fotoquímicos. En la *tabla 2.1* se da un listado de los TAO's clasificados en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos:

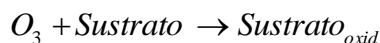
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UUV)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	- Oxidación en agua sub/ y supercrítica
- Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	- Procesos fotoquímicos
- Oxidación electroquímica	- UV/peróxido de hidrógeno
- Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	- UV/ O_3
- Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	- Foto-Fenton y relacionadas
- Oxidación en agua sub/ y supercrítica	- Fotocatálisis heterogénea

Tabla 2.1. Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación

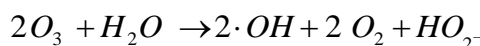
2.2.2. Técnicas Avanzadas de Oxidación basadas en procesos no fotoquímicos

2.2.2.1. Ozonización en medio alcalino

El ozono reacciona con los sustratos a través de dos vías. La primera es una vía lenta ($1-100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y específica (selectiva), en la que se produce reacción directa con el O_3 (Korich, 1990). Esta reacción es muy efectiva para aquellas sustancias que reaccionan rápidamente con este oxidante (compuestos orgánicos no saturados o que contienen grupos aminos), así como para las reacciones que tienen lugar en medios ácidos.



La segunda opción es la que se produce en medios alcalinos. Esta vía es más rápida ($10^8-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y menos selectiva. Produce la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ y otras especies oxidantes por la interacción del O_3 con diferentes especies que pueden estar presentes en el medio alcalino.



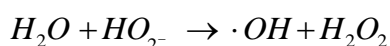
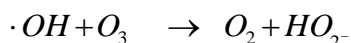
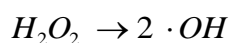
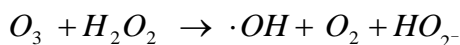
En función de los sustratos, del pH de la disolución y la dosis de O_3 , la degradación tendrá lugar preferentemente por una de los procesos descritos o por ambos de forma simultánea.

La ozonización está considerada como un tratamiento efectivo para la desinfección de agua potable ya que el ozono se descompone en productos no tóxicos (Restaino, 1995). La ozonización es aplicable en el saneamiento de vegetales frescos con el objeto de reducir la población microbiológica (Beltrán, 2005).

Su principal ventaja es su alto grado de eficiencia y su gran inconveniente, los altos costes derivados de la producción de ozono

2.2.2.2. Ozonización con peróxido de hidrógeno

En esta técnica se usan dos oxidantes combinados que producen una mejor capacidad de degradación, ya que la presencia del H_2O_2 acelera la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ según las siguientes reacciones:



Esta técnica es muy rápida y efectiva, ha sido probada con éxito en el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas y tintes (Oguz, 2006). El principal inconveniente es su alto coste.

2.2.2.3. *Proceso Fenton*

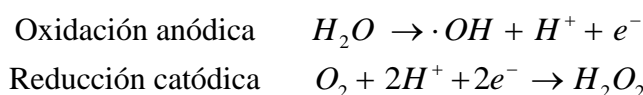
Consiste en la generación de radicales hidróxilo a partir de reacciones entre peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II). Esta reacción es autocatalítica a $\text{pH} < 3$ y produce gran cantidad de radicales que reaccionan con la materia orgánica.

El proceso Fenton se ha usado en la degradación de numerosos compuestos orgánicos: compuestos fenólicos, pesticidas, disolventes, tintes, etc (Dercová, 1999). El inconveniente es que en el proceso se pueden producir subproductos tóxicos (incluso más que los compuestos de partida) si las condiciones de la reacción no se controlan de forma adecuada.

Su ventaja radica es que su valor económico de inversión es moderado aunque planteado a niveles industriales se eleva.

2.2.2.4. *Oxidación electroquímica*

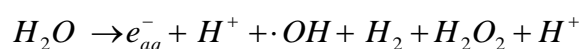
Se basa en la aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados (Brillas, 1998). En agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de $\cdot\text{OH}$, que oxida luego la materia orgánica:



La eficiencia de esta técnica puede mejorarse agregando Fe^{2+} , este proceso se conoce como electro-Fenton.

2.2.2.5. *Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones*

Está basado en la generación de electrones altamente reactivos, radicales iónicos y radicales neutros por exposición de la muestra a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía (Chaychian, 1999). Se puede usar rayos X o aceleradores de haz de electrones. Cuando el haz de electrones penetra en el agua, éstos pierden energía debido a las colisiones no elásticas con las moléculas de H_2O , y se generan especies reactivas:



Este método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles. Una de sus ventajas es que no genera residuos, barros u otros desechos que necesiten un tratamiento posterior. Sus inconvenientes son el alto consumo energético y que no es rentable para concentraciones altas de contaminantes. La adición de ozono aumenta la eficiencia, debido a la rápida formación de especies reactivas adicionales.

2.2.2.6. Descarga electrohidráulica – Ultrasonido

En el proceso se usan ultrasonidos de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz) que producen burbujas de gas en un medio acuoso. La técnica se basa en la cavitación electrohidráulica (implosión de las burbujas) que hace que se alcancen temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 barios en el centro de las burbujas colapsadas) (Huang, 1993). Mediante este método se degrada la materia orgánica por tres procesos diferentes:

- Por pirólisis debido a las altas temperaturas locales.
- Por reacciones de agua supercrítica.
- Por reacciones con los diferentes radicales que se forman.

La técnica es simple y económicamente competitiva. La degradación es rápida (minutos a horas); se han obtenido buenos resultados para sustancias volátiles, hidrocarburos, colorantes, etc (Joseph, 2000).

2.2.2.7. Oxidación en agua sub/ y supercrítica

De todas las técnicas de oxidación avanzadas basadas en procesos no fotoquímicos, la oxidación en agua subcrítica es la única cuyo desarrollo ha llegado a nivel comercial. Se basa en la degradación de los contaminantes gracias a una mezcla de agua y oxígeno a altas presiones (10-220 atm) y temperaturas (150-370°C).

Cuando las condiciones de presión y temperatura superan su punto crítico ($T_c = 374^\circ\text{C}$ y $P_c = 221$ atm), las propiedades del agua cambian extraordinariamente, comportándose como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas; es lo que se llama oxidación en agua supercrítica. El cambio de propiedades del agua hace que los compuestos orgánicos se disuelvan mejor. Esto, unido a la alta solubilidad del oxígeno en estas condiciones, favorece una degradación rápida (5-60 segundos) y eficaz (hasta del 99,99%). Cabe señalar que el coste de la instalación es muy alto, además existe el inconveniente de tener que trabajar con concentraciones altas de contaminante para que el proceso sea efectivo (Domènech, 2004).

2.2.3. Técnicas de Oxidación Avanzadas basadas en procesos fotoquímicos

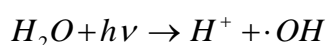
La capacidad de oxidar compuestos orgánicos que presentan los radicales hidroxilo lleva a pensar en la utilidad de explorar su generación fotoquímica. A continuación se enumeran ventajas que proporciona el uso de luz en la degradación de compuestos orgánicos (Domènech, 2004):

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con $\cdot\text{OH}$.
- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción de manera los costes y riesgos medioambientales se reducen.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación de la misma técnica en ausencia de luz.
- Evita cambios de Ph drásticos.

Las Técnicas de Oxidación Avanzadas basadas en procesos fotoquímicos no son adecuadas para degradar sustancias de elevada absorptividad o con grandes cantidades de sólidos en suspensión, pues la eficiencia del procedimiento disminuye por la dispersión y pérdida de luz. Analizaremos aquí brevemente los procesos que no involucran el uso de fotocatalizadores sólidos, a los que se dedica el capítulo III de esta memoria.

2.2.3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta (UVV)

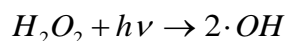
Esta técnica aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores de 190 nm. La excitación a estas longitudes de onda conlleva la ruptura de las uniones químicas, y puede producir la degradación de la materia orgánica (USEPA, 2004). Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno que se describe en la siguiente ecuación:



El inconveniente de esta técnica es que actualmente es imposible llevarla a un nivel comercial únicamente con la energía procedente del sol, por lo que se necesita una de fuente de energía adicional que incrementa los costes.

2.2.3.2. UV/peróxido de hidrógeno

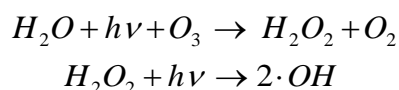
La fotólisis del peróxido de hidrógeno se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de media o baja presión, siguiendo la siguiente reacción:



El uso de esta técnica ofrece grandes ventajas: el oxidante es muy accesible, poco costoso, térmicamente estable y tiene solubilidad infinita en agua. Además de ser muy efectivo ya que por cada molécula de oxidante produce dos radicales hidroxilo. En contra, se necesitan altas concentraciones de oxidante y una concentración de oxidante en exceso conlleva una serie de reacciones que tienen un efecto neutro en la degradación (González, 1996).

2.2.3.3. UV/O₃

Es una técnica poco efectiva ya que consiste en generar peróxido de hidrógeno a través de irradiar ozono en agua para después, mediante fotólisis, generar radicales hidroxilo. El proceso sigue el modelo de la ecuación:

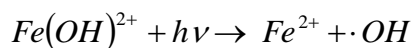


El uso de ozono implica altos una alta inversión y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente.



2.2.3.4. Foto-Fenton

La técnica de Foto-Fenton se basa en la combinación de un reactivo tipo Fenton unido a irradiación luminosa, lo que provoca en conjunto una mayor degradación de la que se consigue únicamente con la reacción de Fenton. La irradiación hace que los hidróxidos de hierro den lugar a Fe^{2+} y $\cdot OH$ acelerando y alimentando la reacción:



En este procedimiento el Fe^{2+} se recupera a partir del Fe^{3+} en la degradación. Debido a esta reacción se necesita una concentración inicial de oxidante mucho menor que en el Fenton tradicional. Para que la reacción de degradación no se pare, es necesario un aporte continuo de H_2O_2 que garantice las condiciones oxidantes del medio (*Safarzadeh, 1996*).

El método es operativo pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener las condiciones ácidas.



ÍNDICE CAPÍTULO III

CAPÍTULO III: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	16
3.1. Aspectos generales	16
3.2. Activación fotocatalítica.....	19
3.3. Mecanismo del proceso	20
3.4. Parámetros en los procesos fotocatalíticos	21
3.4.1. Concentración del catalizador.....	21
3.4.2. Concentración del contaminante.....	21
3.4.3. Flujo fotónico.....	21
3.4.4. Presión de oxígeno.....	21
3.5. Mejoras de la eficiencia fotocatalítica.....	22
3.6. Aspectos morfológicos y estructurales	22

CAPÍTULO III: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

3.1. Aspectos generales

Como se ha mencionado en el *capítulo 2* del proyecto, la fotocatalisis heterogénea es una Técnica de Oxidación Avanzada basada en la utilización de un semiconductor activo fotoquímicamente. El término fotocatalisis se define como “una reacción que involucra absorción de luz por medio de un fotocatalizador o de un sustrato”. Los fotocatalizadores se caracterizan por su capacidad para adsorber simultáneamente dos reactantes, los cuales pueden ser reducidos y oxidados por una activación fotónica a través de una eficiente absorción.

La eficiencia de estos semiconductores que actúan como fotocatalizadores viene determinada por la diferencia de energía entre su banda de valencia y de conducción. Por lo que se define banda de energía prohibida (*band gap*) como la cantidad de energía, expresada en eV necesaria para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción. Este parámetro determina la posición de ambas cargas portadoras en la interfase semiconductor-electrólito dependiendo de la naturaleza del material (Serpone, 1997).

La *tabla 3.1* muestra el “*band gap*” de diferentes semiconductores:

Compuesto	Energía de salto de banda(eV)	Longitud de onda correspondiente al salto de banda(nm)
CdS	2,1	590
Fe ₂ O ₃	2,2	565
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
TiO ₂	3,2	387
ZnS	3,7	336
SnO ₂	3,9	318

Tabla 3.1.- Semiconductores utilizados en procesos fotocatalíticos

La capacidad de un semiconductor, para llevar a cabo la transferencia de un electrón excitado a una molécula adsorbida, está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato. En la *figura 3.1* se muestra la banda prohibida de algunos semiconductores utilizados en procesos fotocatalíticos y algunos potenciales de parejas redox:

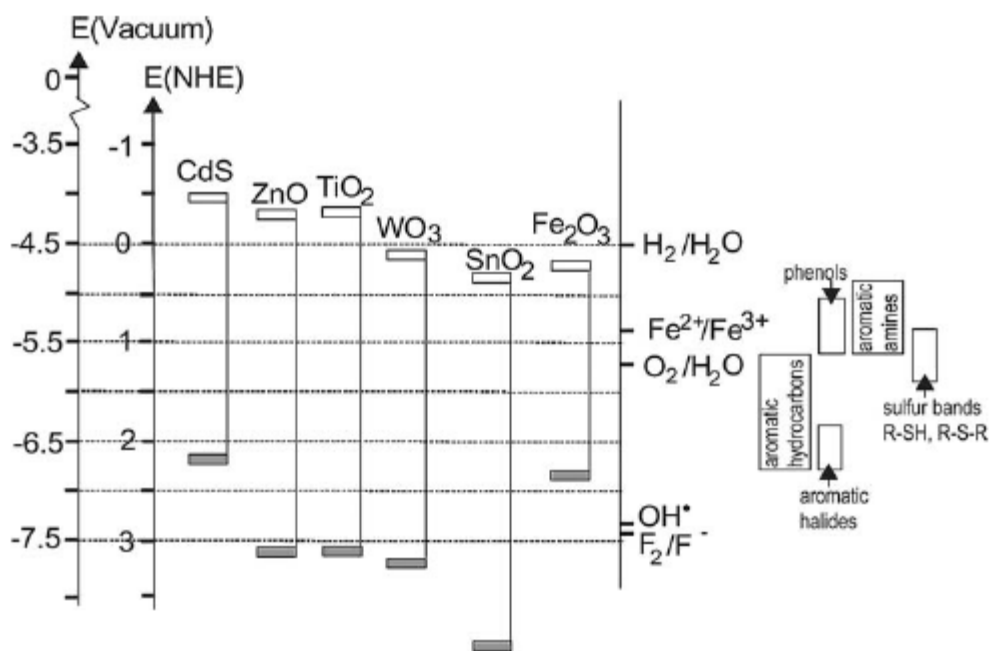


Figura 3.1.- Posición de las banda de conducción y valencia de algunos semiconductores (Grätzel, 2001)

El nivel inferior de la banda de conducción corresponde al potencial de reducción de los electrones excitados. El superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los fotohuecos. Es decir, cada uno de los valores muestra la capacidad del semiconductor para que se produzcan reacciones oxidación o reducción. De esta manera, el nivel del potencial de cada banda localiza la energía de ambos portadores de energía en la interfase entre el electrolito y el semiconductor que dependerá de la naturaleza del material y del sistema en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, una especie adsorbida puede ser fotocatalíticamente reducida por los electrones de la banda de conducción si tienen un potencial redox más positivo que el nivel del potencial de la banda de conducción. Por el contrario puede ser oxidados por los huecos de la banda de valencia si tienen un potencial más negativo que el nivel de potencial de la banda de valencia. Debido a que el valor del potencial de energía de cada banda depende del pH, la capacidad de los electrones y huecos para inducir reacciones de oxidación y reducción puede ser controlada mediante cambios de éste.

A diferencia de los metales, los semiconductores no presentan continuidad en las bandas para permitir la recombinación del par electrón/hueco fotogenerado; esto presupone el necesario tiempo de vida del par e^-/h^+ para difundirse a la superficie del catalizador e iniciar la reacción redox. Entre los distintos semiconductores presentes en la naturaleza, el TiO₂ es el que mayor éxito ha tenido en su aplicación en procesos fotodegradativos.

De las cuatro estructuras de óxido de titanio existentes en la naturaleza: anatasa (tetragonal), brookita (orto-rómbica), rutilo (tetragonal) y TiO₂ (monoclínico), las que presentan actividad fotocatalítica son la anatasa y el rutilo. Las diferencias en la red cristalina de estas dos fases del TiO₂ producen diferentes densidades y estructuras de las bandas electrónicas, por lo que tienen diferentes valores de bandas prohibidas (3.2 eV para la anatasa y 3.02 eV para la rutilo). El umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ para muestras bien cristalizadas corresponde a 384nm para la anatasa y 410 nm para el rutilo (Fujishima, 1999). El bloque estructural de las fases anatasa y rutilo consiste en un átomo de titanio rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica más o menos distorsionada como podemos observar en la figura 3.2.

Estudios basados en cálculos calorimétricos han estimado que la fase rutilo es la más estable a cualquier temperatura. Ensayos realizados con partículas de diferente tamaño indican que la estabilidad relativa de cada fase puede invertirse cuando el tamaño de partícula disminuye a un valor suficientemente bajo debido a efectos superficie-energía (energía libre superficial y presión superficial). Así se ha determinado que si el tamaño de partícula de las fases anatasa, rutilo y brookita son iguales, la fase anatasa es termodinámicamente más estable en tamaños de partícula menores de 11 nm, brookita es más estable entre 11 y 35 nm y rutilo más estable en tamaños mayores de 35 nm (Zhang, 2000). La entalpía de transformación de la fase anatasa a rutilo es baja. Cinéticamente, la fase anatasa es más estable y su transformación a temperatura ambiente es tan lenta que prácticamente no ocurre (So, 2001).

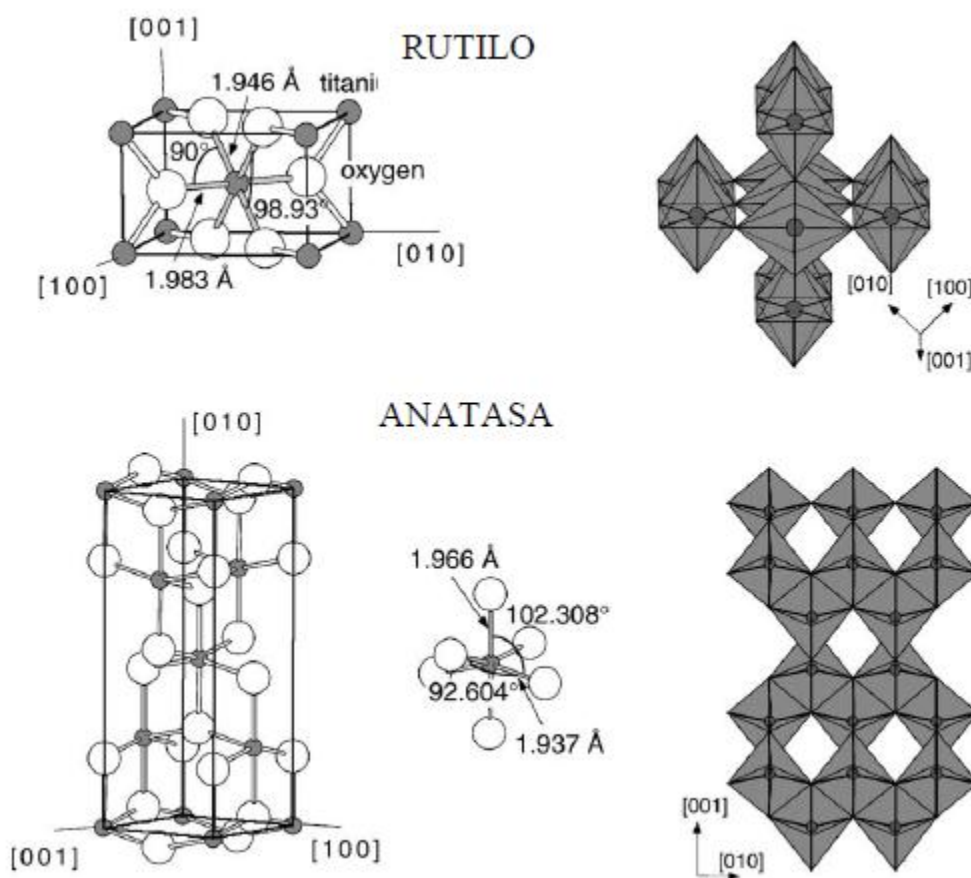


Figura 3.2.- Estructuras de anatasa y el rutilo del TiO_2 (So, 2001)

3.2. Activación fotocatalítica

Las reacciones fotocatalíticas son aplicadas en procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos. Distintos estudios, han demostrado que el TiO_2 es un fotocatalizador eficiente para la descomposición de compuestos orgánicos, virus, bacterias, algas, etc., los cuales pueden ser degradados obteniendo CO_2 y H_2O . Estos procesos de degradación son posibles debido a la alta capacidad oxidativa de los huecos y los radicales $\cdot\text{OH}$ generados. El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.8 V, siendo sólo superado por el flúor. Como se ha explicado en el apartado 3.1 la absorción de un fotón con suficiente energía da lugar a la separación de cargas debido a la promoción de un electrón a la banda de conducción y la formación de un hueco (h^+) en la banda de valencia. En la figura 3.3 se muestran los procesos que tienen lugar cuando una partícula de TiO_2 es irradiada.

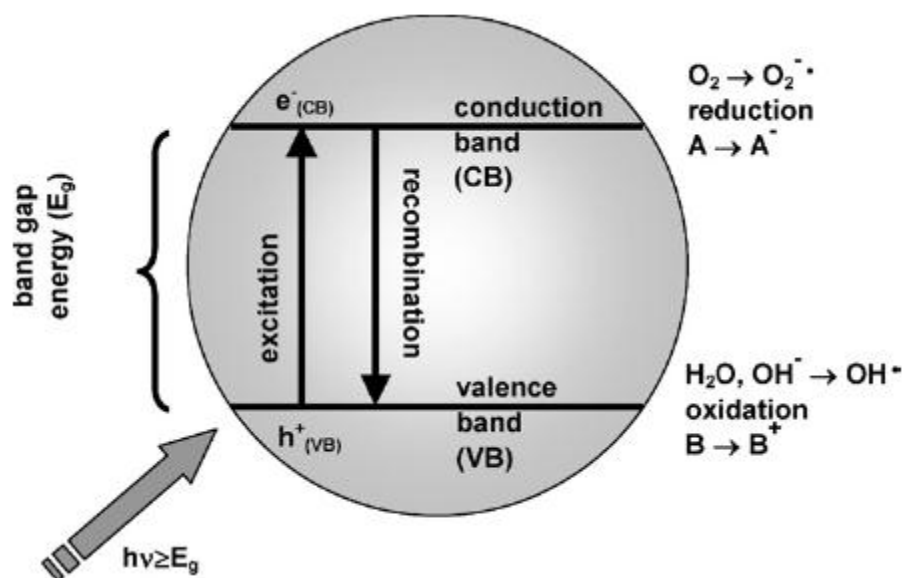


Figura 3.3.- Esquema de los procesos que tienen lugar sobre una partícula de TiO_2 al ser irradiada a una longitud de onda adecuada (Moza, 2008).

Las condiciones que debe cumplir un semiconductor fotocatalítico son: ser química y biológicamente neutro, fotocatalíticamente estable, eficiente al ser activado mediante radiación solar, barato y de sencilla producción. El TiO_2 cumple todos estos aspectos, por lo que las fases cristalinas anatasa y rutilo son utilizadas comúnmente como fotocatalizadores, aunque se ha demostrado que la fase anatasa presenta habitualmente mejores rendimientos en procesos fotodegradativos. Esta mayor eficiencia se debe a que presenta un número mayor de grupos hidroxilos en la superficie. Sin embargo, otros estudios han descrito reacciones en las que ambas fases presentan actividades similares e incluso en algunas la fase rutilo presenta es mayor (Gumy, 2008). También existen algunos estudios en los que se indica que una mezcla de ambas fases, anatasa (70-75 %) y rutilo (30-25 %) es más activa que con sólo la presencia de la primera. La discrepancia entre estos resultados podría deberse a que en estos procesos también intervienen otros factores como son el área superficial, la distribución de tamaño de poro, tamaño del cristal, método de preparación, etc. El comportamiento fotocatalítico del TiO_2 comercial Degusta P-25 formado por una mezcla anatasa-rutilo 80-20% ha sido, para la mayoría de las reacciones estudiadas, más alto que el TiO_2 formado sólo de la fase anatasa (Zhang, 2000).

3.3. Mecanismo del proceso

El mecanismo detallado del proceso que sucede en la superficie del TiO_2 no está todavía totalmente claro, sobre todo en lo que se refiere a sus inicios. En algunos estudios se propone que el primer paso consistiría en la reacción de los grupos hidroxilos superficiales con los huecos fotogenerados. En este sentido se ha indicado que los grupos hidroxilos aislados y con mayor carácter básico son los más fotoactivos. Esta reacción actúa como la iniciadora de otra serie de reacciones que comienzan con la desorción de una molécula de agua que deja un centro de adsorción para el oxígeno O_2 . Esta última especie es finalmente oxidada para generar radicales $HO_2\cdot$. En la *tabla 3.2* se muestran las velocidades aproximadas de las diferentes reacciones del proceso fotocatalítico.

Reacciones	Tiempo
$TiO_2 + h\nu \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+$	Rápida
<i>En la superficie del catalizador</i>	
$h_{BV}^+ + Ti^{IV} - OH \rightarrow Ti^{IV} (\cdot OH)$	10 ns
$e_{BC}^- + Ti^{IV} - OH \rightarrow Ti^{III} - OH$	100 ps
<i>En el interior del catalizador</i>	
$e_{BC}^- + Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$	10 ns
$e_{BC}^- + Ti^{IV} (\cdot OH) \rightarrow Ti^{IV} - OH$	100 ns
$h_{BV}^+ + Ti^{IV} - OH \rightarrow Ti^{IV} - OH$	10 ns
$Ti^{IV} (\cdot OH) + Red \rightarrow Ti^{IV} - OH + Red \cdot^+$	100ns
$Ti^{III} - OH + Ox \rightarrow Ti^{IV} - OH + Ox \cdot^-$	Muy lenta(ms)

Tabla 3.2.- Velocidades de las reacciones del proceso fotocatalítico

En la mayoría de los estudios se ha asumido que los procesos de oxidación-reducción anteriormente descritos tienen lugar en la superficie del catalizador. También se ha indicado que el electrón fotogenerado es finalmente transferido al oxígeno, que actúa como receptor determinando la velocidad del proceso, de esta forma se generan los radicales superóxidos. Estos radicales superóxidos son agentes oxidantes muy efectivos que atacan sustratos neutros además de radicales adsorbidos. En base a los estudios realizados, el potencial redox del par e^-/h^+ permite la formación de moléculas de H_2O_2 que contribuyen a la degradación actuando como aceptor de electrones. Los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) se forman por la reacción del agua adsorbida o grupos hidroxilos superficiales con los huecos (*Hoffmann, 1994*). Todos estos procesos pueden resumirse en el siguiente esquema:

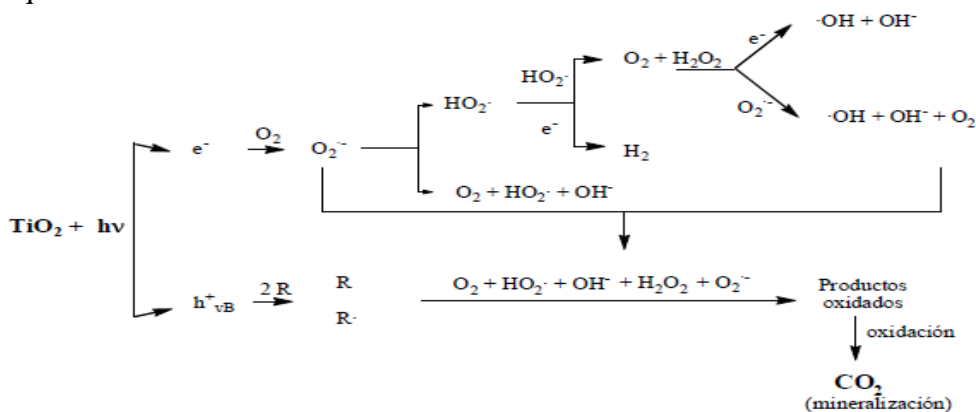


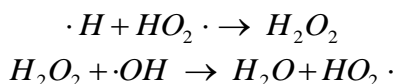
Figura 3.4.- Procesos de oxidación y reducción en los procesos catalíticos

3.4. Parámetros en los procesos fotocatalíticos

3.4.1. Concentración del catalizador

Generalmente la degradación se incrementa al aumentar la concentración de catalizador debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la adsorción y degradación. Sin embargo, a partir de cierta concentración se reduce el paso de la radiación debido a la dispersión favorecida por la alta concentración del catalizador (*Inel, 1996*).

Además se sabe que altas concentraciones de fotocatalizador favorecen reacciones ralentizan el proceso:



3.4.2. Concentración del contaminante

La constante de velocidad de degradación disminuye al aumentar la concentración inicial del compuesto a degradar. Esto se ha atribuido a factores como:

- Al aumentar la concentración también aumenta la adsorción, lo que conlleva una saturación de la superficie del catalizador.
- La generación y migración de los electrones, huecos fotogenerados y su reacción con los compuestos orgánicos son dos procesos que tienen lugar en serie. Así cada etapa puede ser la limitante del proceso. A bajas concentraciones la reacción de los radicales con los compuestos orgánicos es la que controla el proceso y se incrementa al aumentar la concentración. Sin embargo a altas concentraciones, la generación y migración de los radicales es la que controla el proceso y de esta forma la velocidad de degradación disminuye cuando aumenta la concentración.
- Hay que tener en cuenta que al elevar la concentración se incrementa la concentración de intermedios que pueden interferir en la degradación del compuesto inicial.

3.4.3. Flujo fotónico

El flujo fotónico se define como la cantidad de radiación en mW/cm^2 adsorbida por el catalizador. Así, se han determinado dos regímenes de la reacción fotocatalítica respecto al flujo fotónico de la radiación ultravioleta. Se ha indicado que para flujos hasta $25 mW/cm^2$ los electrones y huecos generados son consumidos preferentemente por los reactivos químicos más que por la velocidad de recombinación. (*Wang, 2003*)

3.4.4. Presión de oxígeno

El oxígeno es fuertemente electrófilo de forma que un aumento en su contenido reduce la reacción de recombinación. Sin embargo, se ha indicado que a concentraciones demasiado altas de oxígeno, se ralentiza la velocidad de degradación. Este fenómeno ha sido atribuido a una alta hidroxilación de la superficie, que inhibe la adsorción de los compuestos orgánicos a degradar.

Generalmente, se asume que el O_2 se adsorbe en la superficie del TiO_2 a partir de la fase líquida, donde su concentración es proporcional a la de la fase gaseosa. Por otra parte el oxígeno también interviene en etapas esenciales de la degradación de compuestos orgánicos como se muestra en la siguiente reacción:

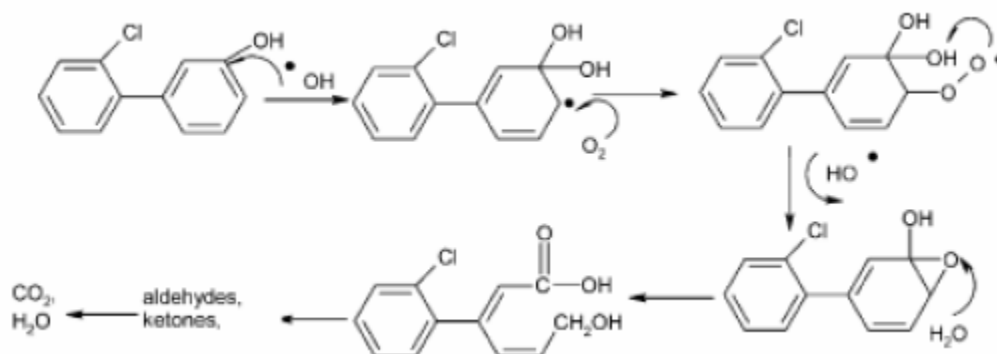


Figura 3.5.- Etapas de la fotodegradación en las que interviene el oxígeno.

De hecho, algunos estudios han puesto de manifiesto una dependencia lineal entre la formación de radicales $\cdot OH$ y la presión de O_2 (Ollis, 1991).

3.5. Mejoras de la eficiencia fotocatalítica

Se define eficiencia fotocatalítica como la relación de moléculas degradadas entre al número de fotones irradiados. En este sentido, el TiO_2 tiene una eficiencia fotocatalítica menor del 10 % para la mayoría de los procesos (Mio, 1999). Además, las reacciones fotocatalíticas no son oxidaciones selectivas dado que éstas están gobernadas por un mecanismo basado en radicales libres y por tanto la velocidad de degradación de una amplia variedad de moléculas es aproximadamente la misma. Este hecho sería ventajoso si no fuera porque la baja selectividad implica que este tipo de catálisis no diferencia entre contaminantes altamente peligrosos y contaminantes de baja toxicidad. Esto se agrava por el hecho de que la mayoría de los contaminantes de baja toxicidad pueden ser degradados por medio de tratamientos biológicos mientras que los compuestos altamente tóxicos no son biodegradables. Por otra parte, en algunas ocasiones los productos de degradación fotocatalíticos pueden ser más peligrosos que los compuestos iniciales. Por ello es necesario desarrollar y estudiar nuevos catalizadores que aumenten la eficiencia fotónica, que sean más selectivos y que aprovechen más la radiación visible o solar.

3.6. Aspectos morfológicos y estructurales

La actividad fotocatalítica no sólo depende del área superficial del catalizador sino de la disponibilidad de centros activos. De manera que propiedades como la estructura cristalina, tamaño de poro, densidad de grupos hidroxilos superficiales, acidez superficial, número y naturaleza de los centros que actúan como sumideros de electrones/huecos y las propiedades de adsorción/desorción, juegan un papel importante en la eficiencia en los procesos fotocatalíticos (Mozia, 2010). Una elevada área superficial puede ser un factor determinante en ciertas reacciones fotocatalíticas dado que, cuanto mayor es la cantidad de adsorbatos más probabilidad existe de que sean atacados por los radicales. No obstante catalizadores con alta área superficial generalmente contienen una gran cantidad de defectos en la red cristalina, lo que favorece la recombinación de electrones y huecos, dando lugar a una baja fotoactividad. El tamaño de partícula es otro parámetro de considerable importancia en los procesos fotocatalíticos, dado que el camino predominante para la recombinación del par electrón / hueco puede ser diferente dependiendo del tamaño de partícula. Así, se ha observado que existe un óptimo tamaño de partícula del TiO_2 para el que la velocidad de



oxidación fotocatalítica es máxima. Por otra parte, los grupos hidroxilos superficiales tienen un papel importantísimo en los procesos fotocatalíticos debido a que participan directamente en la formación de los radicales $\cdot\text{OH}$ mediante su reacción con los huecos y como agente con los centros de adsorción de los compuestos orgánicos [30]. Las características superficiales del TiO_2 pueden modificarse por la presencia de determinados compuestos orgánicos e inorgánicos. Así, por ejemplo, se ha indicado que la presencia de iones SO_4^{2-} en la superficie del TiO_2 incrementa la degradación de determinados compuestos tales como hexano, metanol, benceno y tricloroetileno.



ÍNDICE CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV: EQUIPOS, COMPUESTOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS	25
4.1. Equipos utilizados	25
4.2. Compuestos	28
4.3. Técnicas utilizadas	31

CAPÍTULO IV: EQUIPOS, COMPUESTOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

4.1. Equipos utilizados

Todos los equipos utilizados forman parte del material del laboratorio de química de la universidad. La adquisición de dichos equipos se hace con el objetivo fundamental de ser utilizados para la docencia, pero son perfectamente adecuados para el desarrollo experimental del presente proyecto. A continuación se enumeran y se definen los equipos y material más importantes.

Foto-reactor

El Foto-reactor es el conjunto de instrumentos que permiten realizar el tratamiento de foto-oxidación de un compuesto. La elección del foto-reactor depende del tipo de contaminante y de las características experimentales. En este proyecto se ha utilizado un foto-reactor TQ150 Peschl Advanced Ultraviolet Technology (ver *figura 4.1*).



Figura 4.1.- Foto-reactor TQ-150

El aparato consta de:

- Una fuente de alimentación.
- Un tubo para la inmersión y refrigeración, con conexión esmerilada en cono según normativa.
- Una lámpara de mercurio de media presión TQ150, 150W de emisión conforme al espectro de la *figura 4.2*.

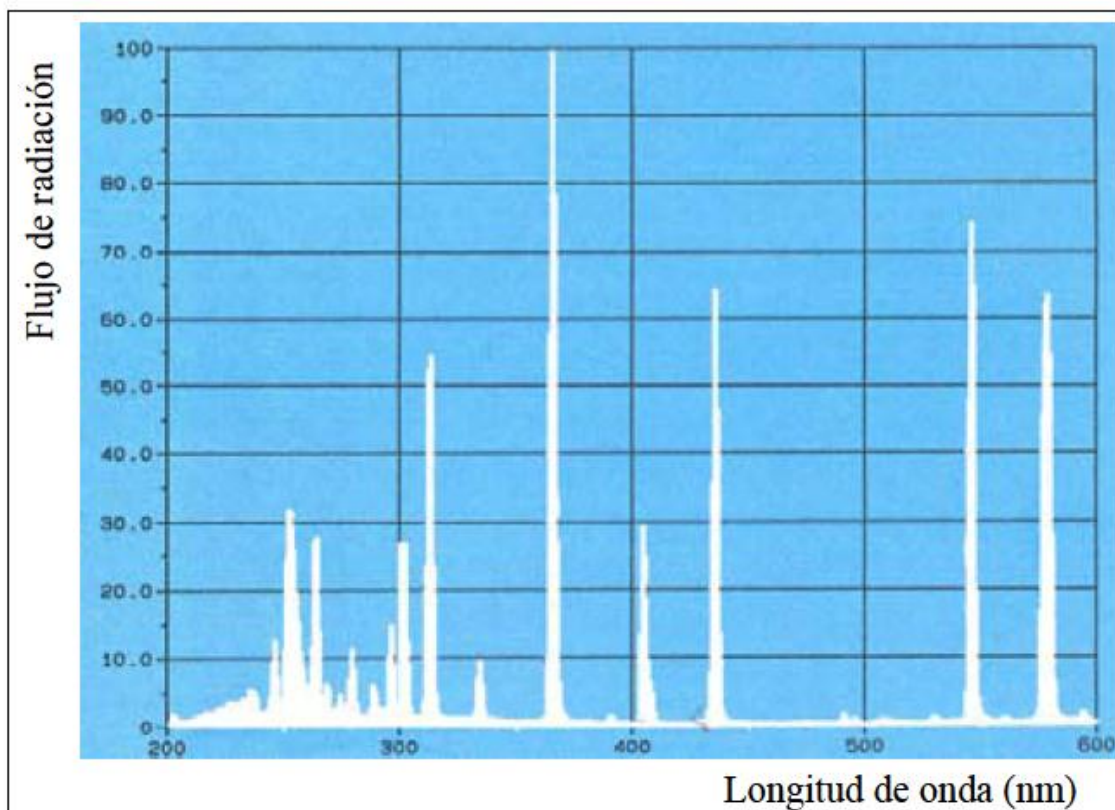


Figura 4.2.- Espectro de emisión de la lámpara TQ150, 150W

En el fotorreactor la lámpara utilizada se encuentra protegida por un cristal. Éste está protegido por otro tubo de cristal, por este espacio circula el líquido refrigerante, en nuestro caso agua. La lámpara utilizada es capaz de irradiar a longitudes de onda claramente por debajo del visible (400nm), con varios picos de energía en el ultravioleta, por lo que es válida para llevar a cabo procesos de fotoxidación. Como dato relevante en la imagen del espectro de la lámpara podemos observar que el valor de irradiación más alto se da a una longitud de 382 nm, que es una longitud de onda a la que se puede activar nuestro catalizador, el óxido de titanio, por lo que dicha lámpara es idónea para nuestros ensayos [1]. Además, hay varios picos de mayor energía que también serán útiles para el proceso de fotodegradación.

El volumen útil del fotorreactor es de alrededor de 700ml. En todos los experimentos se ha utilizado ese volumen, que asegura con creces el recubrimiento completo del arco de la lámpara.

Espectrofotómetro y software

El espectrofotómetro es un aparato capaz de analizar la absorbancia de una disolución para cada longitud de onda, dentro de un rango determinado. Se trata de un equipo cuya aplicación principal es medir el espectro de absorción de un compuesto en el medio. En nuestro proyecto se utilizará fundamentalmente para determinar la concentración de Nitrofenoles a partir de sus espectros de absorción, previa realización de una recta de calibrado.

Para nuestro estudio disponemos de un modelo V650 Jasco (*figura 4.3*). Es un espectrofotómetro de doble haz con monocromador de una etapa y detector de tubo foto-multiplicador, que ofrece un ancho de banda mínimo de 0,1 nm y un rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm[2].



Figura 4.3.-Espectrofotómetro V650 Jasco

El software está instalado en un ordenador convencional. Dicho software se llama Spectra Manager y nos permite tener el control sobre el sistema óptico y poder trabajar sobre los resultados experimentales a través de su interfaz gráfica.

Agitador magnético

Se utiliza para acelerar los tiempos de disolución de un contaminante en un medio acuoso así como para acelerar las reacciones experimentales.

El agitador magnético que se ha utilizado ha sido el modelo Agimatic-N (*figura 4.4*). Posee un diseño funcional, con mueble inyectado de aleación ligera recubierto en epoxi, con plato superior de 145 mm de diámetro, aro de seguridad adaptable, y cuerpo intermedio que actúa como rebosadero y separador térmico en acero inoxidable AISI 304. La regulación de la velocidad es electrónica, y varía desde 60 a 1600 rpm. Incorpora así mismo un calentador con limitador de temperatura [3]. También consta de una carcasa de plástico que evita la radiación durante el proceso experimental.



Figura 4.4.- Agitador magnético Agimatic-N

Micropipetas

Las micropipetas son utensilios utilizados para añadir una cantidad muy pequeña y precisa de líquido a un recipiente. Los modelos utilizados son la FAA-100, con un volumen variable de 10-100 μ l y la FAA-1000 con una variabilidad de 100-1000 μ l.

Otros instrumentos

- Dos cubetas de cristal Hellma con 10mm de paso utilizadas en el espectrofotómetro para medir la concentración y las curvas de absorbancia del contaminante.



- Una jeringuilla y un tubo con diámetro fino desde donde poder sacar las muestras del foto-reactor.
- Una espátula, un vidrio de reloj y una báscula de precisión con la que preparar las disoluciones.
- Matraces aforados y probetas de vidrio DIN de 25,100, 250, 500 y 1 litro para preparar las mezclas y realizar experimentos.
- Carcasa y papel de aluminio para cubrir la estructura del foto-reactor.
- Muelles y cuerdas para sujetar el recipiente del foto-reactor.
- Una centrifugadora para precipitar el óxido de titanio de las muestras antes de su muestreo.
- Tubos de ensayo
- Pipetas pasteur

4.2. Compuestos

2-Nitrofenol

- Fórmula: $C_6H_5NO_3$
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 214°C
- Punto de fusión: 43°C-45°C
- Presión de vapor: 1hPa a 49°C
- Densidad (20/4)¹: 1,26
- Solubilidad: 2 g/L en agua a 25 °C.
- Información toxicológica²:
 - DL₅₀ oral rata: 334 mg/kg
 - DL₅₀ intraperitoneal ratón: 378 mg/kg
 - DL₅₀ oral ratón: 1297 mg/kg
- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, pueden producirse irritaciones en mucosas, tos y dificultades respiratorias. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños

¹ La densidad relativa D (20/4) de los sólidos o líquidos es la relación entre la masa de un volumen de sustancia, determinada a 20°C y la masa del mismo volumen de agua, determinada a 4°C. La densidad relativa es un número adimensional.

² DL₅₀ es la cantidad de contaminante por kg de animal capaz de eliminar al 50% de la población.



en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, etc.

- Otros datos de interés:

No debe mezclarse con hidróxidos alcalinos[3].

3-Nitrofenol

- Fórmula: $C_6H_5NO_3$
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 194°C
- Punto de fusión: 96-98°C
- Presión de vapor: 0,75 mmHg
- Densidad (20/4): 1,49
- Solubilidad: 13,5 g/l en agua a 25°C.
- Información toxicológica:
 - DL₅₀ oral rata: 328 mg/kg
 - DL₅₀ intraperitoneal ratón: 70 mg/kg
 - DL₅₀ oral ratón: 1070 mg/kg
- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, pueden producirse irritaciones en mucosas, tos y dificultades respiratorias. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, espasmos, arritmias e hipertensión.

- Otros aspectos importantes:

El etanol potencia sus efectos[3].

4-Nitrofenol

- Fórmula: $C_6H_5NO_3$
- Peso molecular: 139,11 u.m.a
- Punto de ebullición: 279°C
- Punto de fusión: 113°C
- Presión de vapor: 0.0032 Pa a 20°C



- Densidad (20/4): 1.48
- Solubilidad: 16 g/l en agua a 25°C
- Información toxicológica:
LC50 aq. (96h) 41 mg/l (peces)
- Principales efectos en el ser humano:

Si se inhala, aparece una sensación de quemazón, tos, vértigo y debilidad. En contacto con la piel o con los ojos causa irritación y existe riesgo de absorción. Su ingestión provoca daños en garganta, esófago y tracto intestinal. La absorción de grandes cantidades produce síntomas de metahemoglobinemia con cefaleas, dificultades respiratorias, espasmos, arritmias e hipotensión. El etanol potencia sus efectos[4].

Oxido de titanio(IV)

- Fórmula: TiO_2
- Estructura: Anatasa
- Peso molecular: 79,9 u.m.a
- Punto de ebullición: 2500°C
- Punto de fusión: 1855°C
- Densidad: 3 g/cm³
- Constante dieléctrica: 10
- Energía de ancho de banda: 3,2 eV [4]

4.3. Técnicas utilizadas

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en una disolución. Se basa en la capacidad de las moléculas para absorber las radiaciones electromagnéticas. Para llevar a cabo esta técnica de medida se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una disolución y medir la cantidad de luz absorbida. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de moléculas, tanto cualitativa como cuantitativamente.

En la espectrofotometría el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

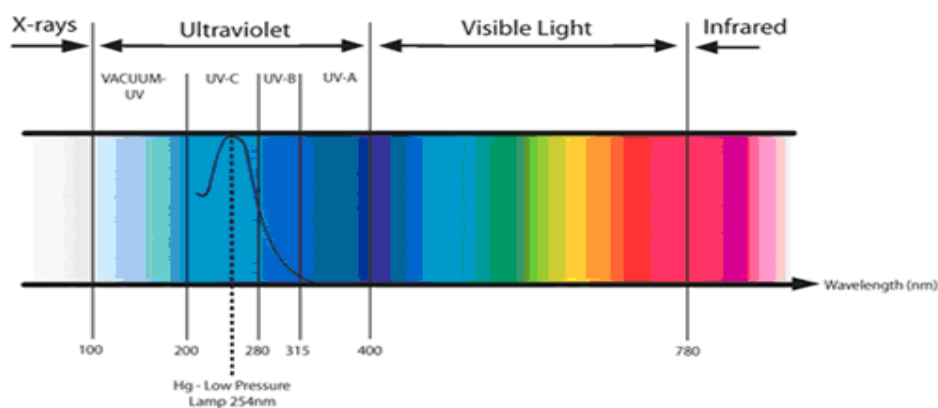


Figura 4.5.- Regiones del espectro lumínico

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, ya que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. Aspectos como el pH que alteran la carga de las moléculas provocan desplazamientos en la región UV del espectro.

En la región visible apreciamos el color de una disolución y que se corresponde con las longitudes de onda de luz que transmite. El color que absorbe es el complementario del color que transmite.

Transmitancia y Absorbancia

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad (I_0) incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorbe una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple:

$$I_0 = I_a + I_t$$



La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra (I_t) y la cantidad de luz que incidió sobre ella (I_0) la representamos mediante un porcentaje:

$$\% T = \frac{I_t}{I_0} \times 100$$

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre %T y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra ya que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

Cuando la intensidad incidente (I_0) y transmitida son iguales, la transmitancia es del 100% que nos indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, por lo que la absorbancia vale 0.

Espectro de absorción

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida a diferentes valores de longitud de onda. A partir de una disolución de un compuesto, cuya valor máximo de absorción se encuentra dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco (muestra base) que contenga el disolvente de la solución de la muestra a analizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de longitud de onda que presenta mayor valor de absorbancia, esta longitud de onda será la que se utilizará para realizar los diferentes análisis [5].



ÍNDICE CAPÍTULO V

CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34
5.1. Preparación de disoluciones	34
5.2. Desarrollo de un experimento en ausencia de TiO_2	34
5.3. Desarrollo de un experimento en presencia de TiO_2	35
5.4. Procedimiento de medida.	35
5.5. Procedimiento de limpieza.	35

CAPÍTULO V: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental es un apartado crítico en la realización del proyecto. Define en cada caso las normas y pasos a seguir de manera que todos los experimentos se realicen de la misma forma y sin errores. La elección de nuestro procedimiento está fundamentada en la idea de trabajar con un sistema discreto donde el contaminante permanece en el fotorreactor hasta que finaliza el experimento. Se ha planteado de esta manera para evitar la exposición a la radiación ultravioleta por motivos de seguridad.

5.1. Preparación de disoluciones

Para la preparación de las disoluciones utilizadas se ha empleado agua destilada, un vaso con el contaminante en estado sólido, un vidrio de reloj, una espátula, un embudo de vidrio, un matraz aforado y una balanza de precisión.

El primer paso para la preparación de la disolución es tarar la báscula con el vidrio de reloj para después pesar el compuesto en dicho cristal. Posteriormente se añade a un matraz aforado y se cubre con papel de aluminio para evitar la posible degradación de la muestra frente a la luz externa. El último paso es agitar la muestra mediante un agitador magnético hasta conseguir la completa disolución del contaminante.

Las disoluciones con óxido de titanio (TiO_2) se prepararán de manera similar y añadiendo el catalizador necesario a la muestra una vez el contaminante esté disuelto y de forma previa al inicio del experimento.

5.2. Desarrollo de un experimento en ausencia de TiO_2

El procedimiento experimental seguido se puede esquematizar en la siguiente secuencia de pasos:

- 1.- Rellenar el recipiente del reactor (700ml) con la muestra.
- 2.- Se mide el ph y la temperatura de la disolución inicial.
- 3.- Introducir el imán agitador en el fotorreactor.
- 4.- Colocar el fotorreactor encima del agitador magnético.
- 5.- Introducir un tubo de diámetro fino en el recipiente y unirlo a una jeringuilla de toma de muestras.
- 6.- Introducir otro tubo de diámetro fino a través del cual se aireará la muestra mediante burbujeo de aire.
- 7.- Montar el sistema de sujeción y la carcasa protectora.
- 8.- Abrir el circuito de refrigeración.
- 9.- Encender la agitación magnética.
- 10.- Solo en este momento, encender la lámpara de radiación ultravioleta.
- 11.- Coincidiendo con el punto anterior, encender el cronómetro en el preciso momento de encender la lámpara.
- 12.- Extracción de muestras periódicas mediante la jeringuilla. El número de muestras y el periodo de tiempo transcurrido entre muestras depende de las condiciones del experimento; si la disolución de partida es concentrada habrá que hacer diluciones de la muestra tomada hasta un valor que se encuentre dentro de la recta de calibrado.
- 13.- Después de cada extracción el tubo y jeringuilla se limpian inyectando una pequeña cantidad de aire evitando una posible contaminación entre una muestra y la siguiente.
- 14.- Las muestras son analizadas en el espectrofotómetro midiendo la absorción ultravioleta y obteniendo la concentración de contaminante de acuerdo a la recta de calibrado.



15.- Una vez finalizado el experimento se mide el ph y la temperatura de la disolución que queda en el fotorreactor.

5.3. Desarrollo de un experimento en presencia de TiO₂

Es un procedimiento algo más complejo, debido a que introducimos un paso más como es el centrifugado de la muestra, necesario para eliminar el TiO₂ antes de medir la absorbancia, ya que éste interfiere en las medidas. A continuación se muestra en orden cronológico:

- 1.- Rellenar el recipiente del reactor (700ml) con la muestra.
- 2.- Se mide el ph y la temperatura de la disolución inicial.
- 3.- Introducir el imán agitador en el fotorreactor.
- 4.- Colocar el fotorreactor encima del agitador magnético.
- 5.- Introducir un tubo de diámetro fino en el recipiente y unirlo a una jeringuilla de toma de muestras.
- 6.- Introducir otro tubo de diámetro fino a través del cual se aireará la muestra.
- 7.- Montar el sistema de sujeción y la carcasa protectora.
- 8.- Abrir el circuito de refrigeración.
- 9.- Encender la agitación magnética.
- 10.- Encender la lámpara de radiación ultravioleta.
- 11.- Encender, justo después de encender la lámpara, el cronómetro.
- 12.- Extracción de muestras periódicas a través de la jeringuilla. El número de muestras y el periodo de tiempo transcurrido entre muestras depende de las condiciones del experimento; si la disolución es concentrada habrá que diluir dicha muestra hasta un valor que se encuentre dentro de la recta de calibrado.
- 13.- Después de cada extracción el tubo y jeringuilla se limpian inyectando una pequeña cantidad de aire evitando una posible contaminación.
- 14.- Las muestras son vertidas a tubos de ensayo, los cuales serán centrifugados en grupos de cuatro durante un tiempo de 15 minutos a la máxima velocidad de rotación de la centrifugadora.
- 15.- Pasados los 15 minutos se extrae mediante una pipeta pasteur con cuidado y sin tocar las paredes de los tubos de ensayo, una pequeña porción de cada una de las muestras.
- 16.- Las muestras así centrifugadas son analizadas en el espectrofotómetro.
- 17.- Finalizar el experimento se mide el ph y la temperatura de la disolución que queda en el fotorreactor.

5.4. Procedimiento de medida.

La medida de concentración de los contaminantes se ha llevado a cabo en el espectrofotómetro, en un intervalo comprendido entre 250 y 550nm. Para obtener un resultado correcto, se ha utilizado en todos los casos una cubeta como blanco de referencia que contiene el disolvente (en nuestro caso agua destilada).

5.5. Procedimiento de limpieza.

El procedimiento de limpieza es sencillo, pero muy importante; un fallo o una alteración de sus pasos pueden producir contaminación que desvirtúe los resultados. Los pasos son los siguientes:

- 1.- La muestra que queda en el fotorreactor se vierte en un recipiente especial para su reciclaje.
- 2.- Los equipos (probetas, vasos, pipetas, boquillas, etc.) se lavan con jabón y detergente, posteriormente se enjuagan con abundante agua y finalmente con agua destilada quedando todos los



equipos disponibles para siguientes experimentos. En ocasiones se ha empleado acetona para reducir la espera en el secado.

**ÍNDICE CAPÍTULO VI**

CAPÍTULO VI: RESULTADOS OBTENIDOS	39
6.1. Ley de Lambert – Beer	39
6.2. Recta de calibrado	40
6.2.1 Recta de calibrado 2-Nitrofenol.....	40
6.2.2. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1 g/l).....	43
6.2.3. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25 g/l)	45
6.2.4. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5 g/l).....	46
6.3. Análisis experimental 2-Nitrofenol	47
6.3.1. Degradación en ausencia de radiación 2-Nitrofenol.....	47
6.3.2. Fotólisis 2-Nitrofenol.....	48
6.3.2.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada	48
6.3.2.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada	49
6.3.3. Fotocatálisis heterogénea 2-Nitrofenol.....	51
6.3.3.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	51
6.3.3.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	52
6.3.3.3. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	53
6.3.4. Análisis cinético 2-Nitrofenol.....	54
6.3.4.1. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada	54
6.3.4.2. 2-Nitrofenol en disolución concentrada	56
6.3.4.3. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	57
6.3.4.4. 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l).....	58
6.3.4.5. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	59
6.3.5. Resumen de resultados	60
6.4. Análisis experimental 3 -Nitrofenol	62
6.4.1. Degradación 3-Nitrofenol en ausencia de luz.....	62
6.4.2. Fotólisis 3-Nitrofenol.....	63
6.4.2.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada	63
6.4.2.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada	64
6.4.3. Fotocatálisis heterogénea 3-Nitrofenol.....	65
6.4.3.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	65
6.4.3.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	66
6.4.3.3. Degradación 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	66
6.4.4. Análisis cinético 3-Nitrofenol.....	68
6.4.4.1. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada	68
6.4.4.2. 3-Nitrofenol en disolución concentrada	69
6.4.4.3. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	69
6.4.4.4. 3-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	70
6.4.4.5. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	71
6.4.5. Resumen de resultados	72
6.5. Análisis experimental 4 –Nitrofenol	74
6.5.1. Degradación 4-Nitrofenol en ausencia de luz.....	74
6.5.2. Fotólisis 4 - Nitrofenol.....	75
6.5.2.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada	75
6.5.2.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada	76
6.5.3. Fotocatálisis heterogénea 4-Nitrofenol.....	77
6.5.3.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	77
6.5.3.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l)	78
6.5.3.3. Degradación 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	78
6.5.4. Análisis cinético 4-Nitrofenol.....	80



6.5.4.1.	4-Nitrofenol en disolución poco concentrada	80
6.5.4.2.	4-Nitrofenol en disolución concentrada	81
6.5.4.3.	4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1g/l)	82
6.5.4.4.	4-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO ₂ (1g/l).....	83
6.5.4.5.	4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO ₂ (1,5g/l)	84
6.5.5.	Resumen de resultados	85

CAPÍTULO VI: RESULTADOS OBTENIDOS

6.1. Ley de Lambert – Beer

La ley de Lambert - Beer explica que existe una relación exponencial entre la luz que atraviesa una disolución, la concentración de ésta y la dimensión del cuerpo que el haz de luz atraviesa (*ecuación 6.1*). Si se considera que la dimensión del cuerpo atravesada por la luz es constante, se puede hallar la concentración de la disolución a partir de la cantidad de luz transmitida, aspecto que se cumple en nuestro caso ya que la cubeta será la misma para todas las medidas.

$$I = I_0 e^{-\varepsilon l [C]}$$

I = Luz transmitida

I₀ = Luz emitida

ε = Coeficiente de extinción molar (dm²/mg)

l = Longitud atravesada (dm)

[C] = concentración de la disolución (mg/dm³)

Ecuación 6.1. Ley de Lambert- Beer

Desarrollando la *ecuación 6.1* obtenemos la *ecuación 6.2* en función de la absorbancia (A) que es la que se utilizará en nuestros procesos:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon l [C]} \longrightarrow \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon l [C]} \longrightarrow \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon l [C]$$

$$A = -\varepsilon l [C]$$

Ecuación 6.2. Ley de Lambert- Beer

Esta ley no es válida cuando las muestras absorben una gran cantidad de luz, es decir cuando la disolución es muy concentrada. Esta es la razón por la cual siempre tendremos que trabajar en nuestros procesos a concentraciones bajas debido a que las rectas de calibrado sólo serán válidas para estos valores.

La aplicación de esta ley será la base para el análisis de nuestros procesos fotodegradativos, ya que la absorbancia de cada muestra obtenida por espectrofotometría, será utilizada como indicador de la degradación de los compuestos.

6.2. Recta de calibrado

Para la realización de las rectas de calibrado se han preparado disoluciones de diferentes concentraciones a partir de una muestra madre. Posteriormente se han obtenido los espectros de cada una de estas disoluciones. De ellos se tomará el valor de absorbancia máximo, que es característico de cada contaminante y que se corresponderá con la misma longitud de onda. Con los valores de concentración de las disoluciones y sus correspondientes valores máximos de absorbancia obtendremos la recta de calibrado en función de la concentración y absorbancia de cada contaminante.

En este apartado sólo se explicarán la obtención de las curvas de calibrado correspondiente al compuesto 2-Nitrofenol, las correspondientes a 3 y 4-Nitrofenol son desarrolladas en el *anexo I* del proyecto dada la similitud en su obtención.

Se han obtenido para cada contaminante hasta cuatro curvas de calibrado: la primera de ellas se corresponde con la utilizada en los experimentos sin óxido de titanio (IV), la segunda, tercera y cuarta se han utilizado en los procesos en presencia de fotocatalizador. Esto ha sido necesario porque, como se observará a continuación, el óxido de titanio que permanece en suspensión después de centrifugar las muestras altera la línea base del espectro de absorción.

6.2.1 Recta de calibrado 2-Nitrofenol

Para el compuesto 2-Nitrofenol la longitud de onda característica en la que el valor de absorbancia es máximo es 289 nm, por lo que los valores de absorbancia a partir de los cuales obtendremos los valores de la recta de calibrado serán los correspondientes a esta longitud de onda. En la *figura 6.1* se muestran los espectros de absorción de disoluciones de distintas concentraciones de 2-Nitrofenol.

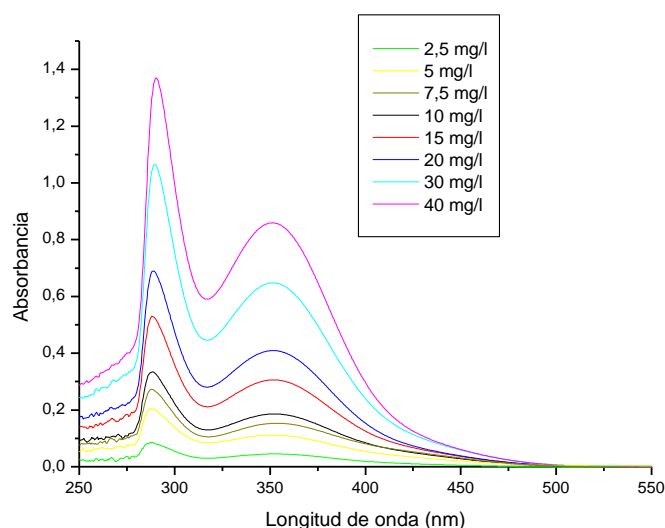


Figura 6.1. Espectros de absorción de disoluciones de 2- Nitrofenol

Los valores máximos de absorbancia obtenidos en los espectros se muestran en la *tabla 6.1*.

Concentración (mg/l)	Absorbancia
2,5	0,08351
5	0,20297
7,5	0,27014
10	0,33272
15	0,52741
20	0,68918
30	1,06317
40	1,3483
50	1,60407
80	1,9741
200	2,13537

Tabla 6.1. Concentraciones 2-Nitrofenol y valores máximos de absorbancia correspondientes.

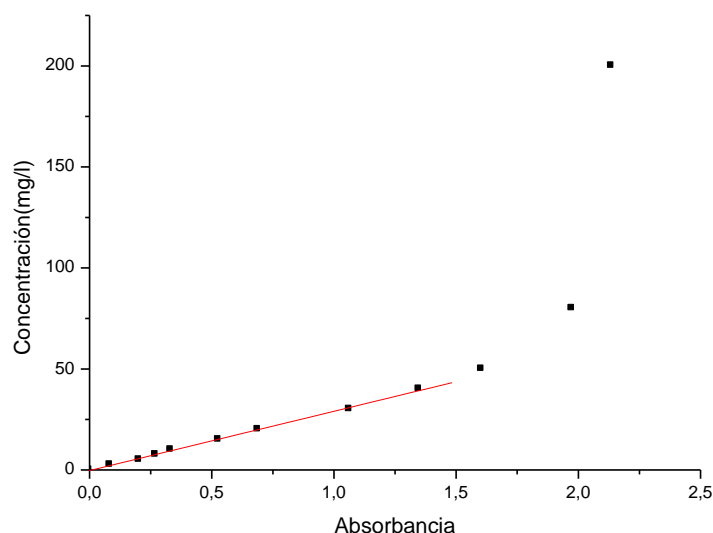


Figura 6.2. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol

En la *figura 6.2* se puede observar que los puntos con concentraciones menores 40 mg/l se ajustan de forma lineal. Las disoluciones con concentraciones mayores 40 mg/l quedan fuera de la recta de calibrado. Se ha representado la concentración en el eje y y la absorbancia en el x para obtener curvas de calibrado que permitan obtener la concentración directamente para una absorbancia dada. La representación elegida no es la habitual (normalmente la absorbancia está en el eje y; y la concentración en el eje x) por lo que el aumento que se observa en la concentración para absorbancias altas en realidad refleja que a altas concentraciones estamos fuera del rango lineal y la absorbancia observada parece independiente de la concentración. Esta región ya no es de interés, y habrá que moverse en la zona lineal en la que la absorbancia y concentración son proporcionales. En la *figura 6.3* se puede observar la recta de calibrado en detalle en la zona lineal:

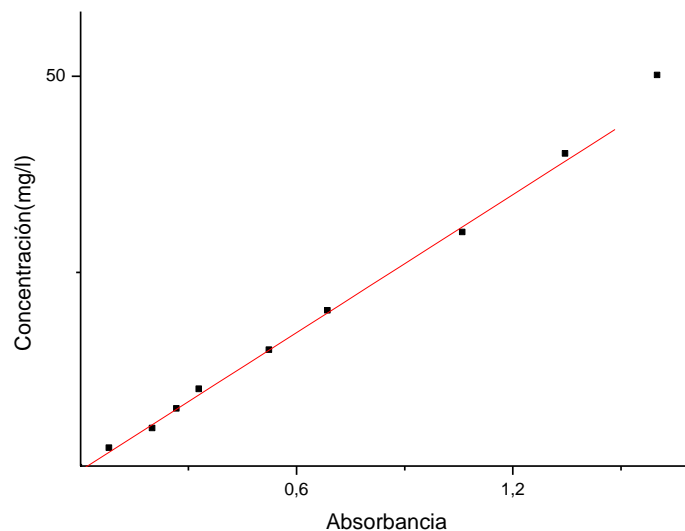


Figura 6.3. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol

Los valores de la recta de calibrado obtenida son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-0,274	0,295
B	29,323	0,446

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 29,323 \cdot Absorbancia(289nm) - 0,274$$

Ecuación 6.3. Recta calibrado 2-Nitrofenol

$$\Delta [] = 0,295 + [] \frac{0,446}{29,323}$$

Ecuación 6.4.-Error recta calibrado 2-Nitrofenol

6.2.2. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO_2 (1 g/l)

El procedimiento es similar al explicado en el apartado 6.2.1, pero debido a que se ha introducido un parámetro adicional como es la presencia de TiO_2 , se ha tenido que realizar un ajuste matemático para reducir los errores que proceden de la variabilidad de partículas en suspensión que quedan en la muestra después de ser centrifugada. La longitud de onda característica del contaminante es la misma 289nm.

El ajuste matemático realizado que se ha realizado en los espectros se puede observar en la figura 6.4:

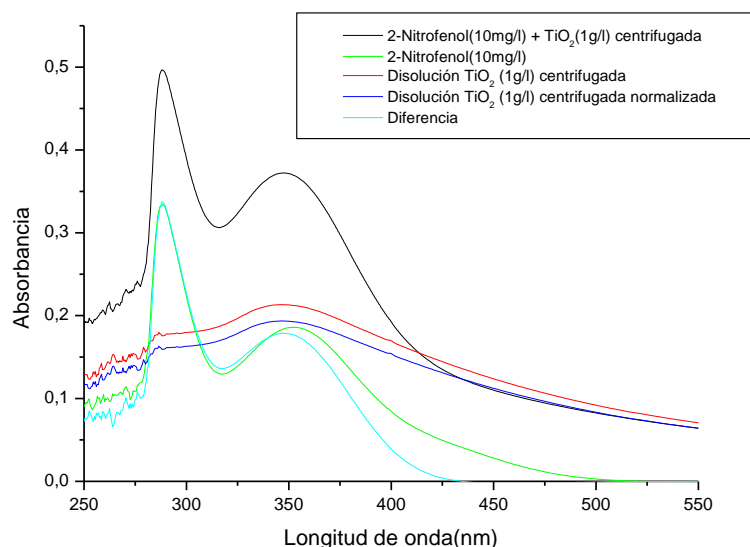


Figura 6.4. Normalización del espectro de una muestra 2-Nitrofenol(10mg/l) + TiO_2 (1g/l)

En la figura se observa que los valores de la muestra en presencia o en ausencia de TiO_2 son muy diferentes. Esto se debe a que en la muestra centrifugada siempre quedan partículas en suspensión. Para disminuir esta diferencia hemos normalizado la muestra de TiO_2 (curva azul). Esta corrección se ha efectuado dividiendo la muestra original de disolución de TiO_2 por un factor A que resulta del cociente entre el valor ($\lambda=550nm$) de la muestra original en presencia de TiO_2 (curva negra) y el valor ($\lambda=550nm$) de la disolución de TiO_2 (curva roja).

En la figura se observa que los valores de absorbancia iniciales de una muestra con la misma concentración de nitrofenol pero en presencia o en ausencia de TiO_2 son muy diferentes. Esto se debe a que en la muestra centrifugada siempre quedan partículas en suspensión que fundamentalmente aumentan la línea base (en la figura, en torno a valores de absorbancia de 0,1). Para disminuir esta diferencia hemos normalizado la muestra de TiO_2 (curva azul). Esta corrección se ha efectuado dividiendo la absorbancia de la muestra original de disolución de TiO_2 por un factor que resulta del cociente entre el valor de absorbancia, medida a una longitud de onda a la que no absorbe ni el nitrofenol ni ninguna especie producto de su degradación ($\lambda=550nm$), de la muestra original en presencia de TiO_2 (curva negra) y el valor de absorbancia (también a $\lambda=550nm$) de la disolución de TiO_2 (curva roja).

$$\beta = \frac{\text{Absorbancia}_{(\lambda=550\text{nm}) \text{ disolución } \text{TiO}_2}}{\text{Absorbancia}_{(\lambda=550\text{nm}) \text{ disolución } (2\text{-Nitrofenol} + \text{TiO}_2)}}$$

Ecuación 6.5. Normalización espectro TiO_2 centrifugado

$$\text{espectro disolución } \text{TiO}_2 \text{ normalizado} = \frac{\text{espectro disolución } \text{TiO}_2}{\beta}$$

Ecuación 6.6. Normalización espectro TiO_2 centrifugado

Realizando la diferencia entre la muestra original de contaminante en presencia de TiO_2 y la muestra normalizada obtenemos la curva celeste con la que se trabajará de manera semejante el apartado 6.2.1 del anexo.

Realizando el mismo procedimiento para las diferentes disoluciones se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la figura 6.5.

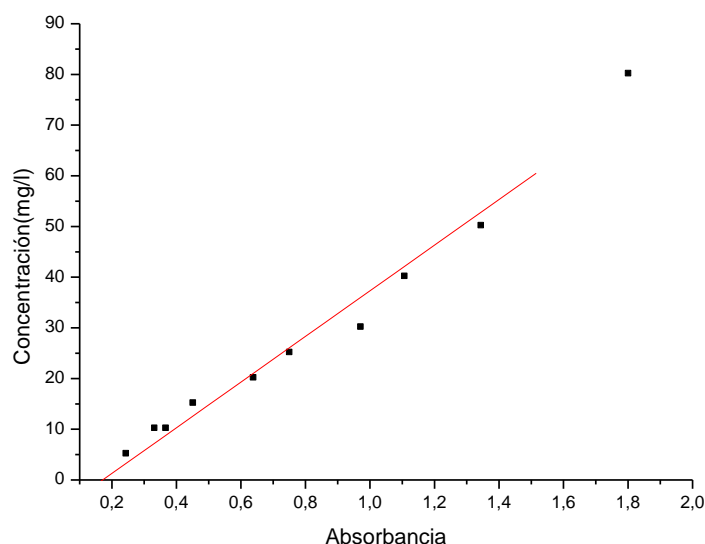


Figura 6.5. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + TiO_2 (1g/l)

Claramente la recta de calibrado ahora tiene más dispersión en los datos de la zona lineal y el ajuste a una recta es peor, lo que redundará en un mayor error en los cálculos de las concentraciones que será tenido en cuenta a partir de ahora, y que se representará en los datos experimentales con las correspondientes barras de error. No obstante se observa que la recta de calibrado mantiene la linealidad al principio y que la pierde por encima de 50mg/l.

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-7,718	2,315
B	45,032	2,474

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 45,03284 \cdot \text{Absorbancia}(289\text{nm}) - 7,71834$$

Ecuación 6.7. Recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(1g/l)$

$$\Delta [] = 2,3151 + [] \frac{2,474}{45,03284}$$

Ecuación 6.8. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(1g/l)$

6.2.3. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(0,25 g/l)$

Esta recta será utilizada en los procesos en los cuales la concentración de 2-Nitrofenol sea alta, en estas condiciones las muestras deberán ser diluidas. La recta de calibrado se ha realizado siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 6.2.2, la diferencia principal radica en que los ajustes se realizará con una disolución de 0,25 g/l de TiO_2 .

Normalizando los espectros obtenemos los siguientes datos de absorbancia:

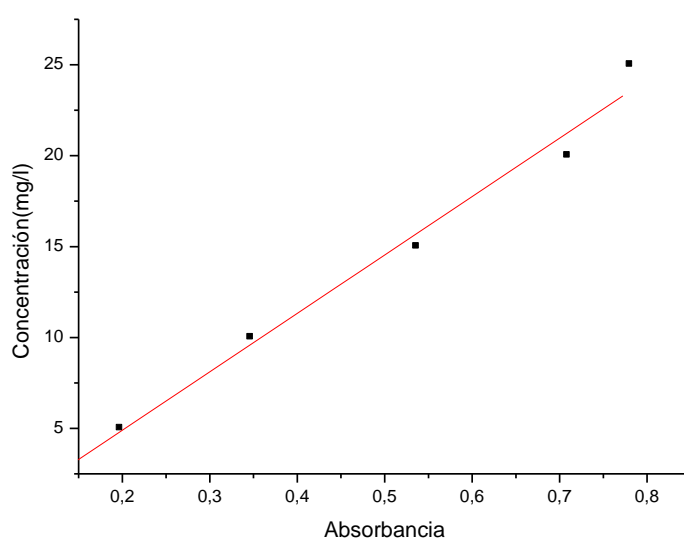


Figura 6.6. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + $TiO_2(0,25g/l)$

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-1,532	1,38
B	32,14	2,47

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 32,14 \cdot Absorbancia(289nm) - 1,532$$

Ecuación 6.9. Recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(0,25g/l)$

$$\Delta [] = 1,38 + [] \frac{2,47}{32,14}$$

Ecuación 6.10. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(0,25 g/l)$

6.2.4. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

Esta recta será utilizada en procesos en los que la carga de catalizador equivalga a 1,5 g/l. La realización de la recta de calibrado se ha efectuado por el método explicado en el apartado 6.2.2. Para realizar los ajustes se trabajará con una disolución de TiO₂ de 1,5 g/l.

Normalizando los espectros de las disoluciones obtenemos los siguientes datos de absorbancia:

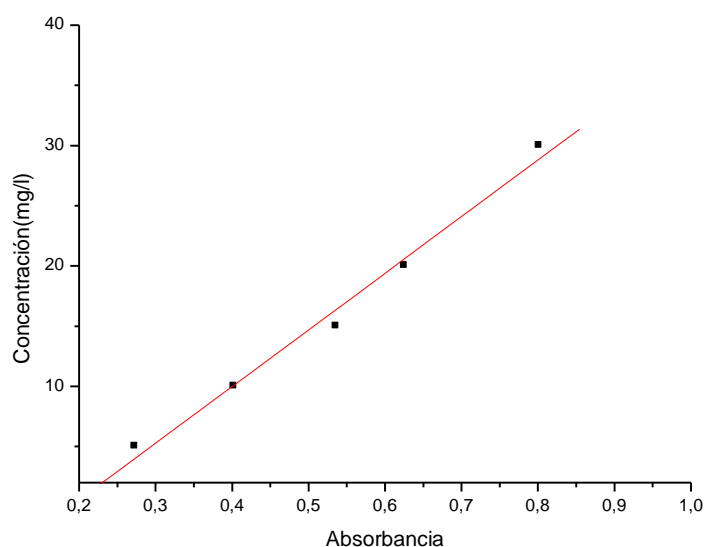


Figura 6.7. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + TiO₂(1,5g/l)

Los valores obtenidos son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-8,848	1,689
B	47,073	3,026

$$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 47,073 \cdot Absorbancia(289nm) - 8,848$$

Ecuación 6.11. Recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(1,5g/l)

$$\Delta[\] = 1,689 + \left[\frac{3,026}{47,073} \right]$$

Ecuación 6.12. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

6.3. Análisis experimental 2-Nitrofenol

6.3.1. Degradación en ausencia de radiación 2-Nitrofenol

Para comprobar si se produce degradación de 2-Nitrofenol en ausencia radiación UV se ha preparado una disolución en ausencia de TiO_2 y de radiación (el matraz se encuentra recubierto por papel de aluminio). Los resultados obtenidos se muestran a continuación (ver *figuras 6.8 y 6.9*).

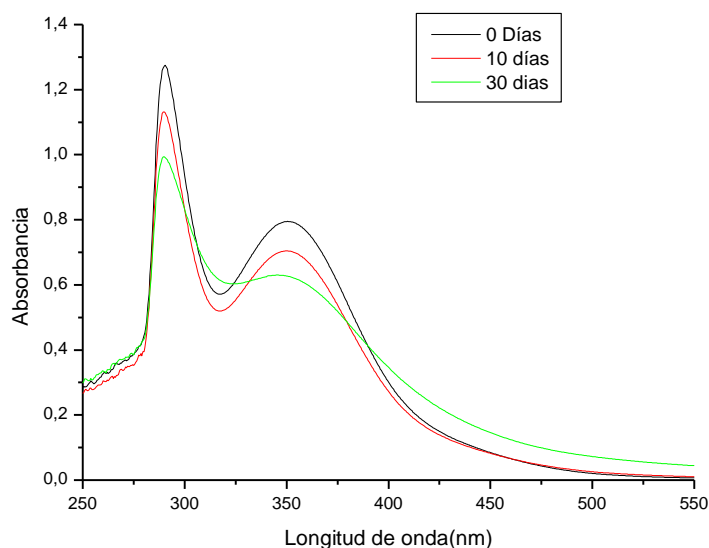


Figura 6.8. Espectro de absorción 2-Nitrofenol en ausencia de luz y TiO_2

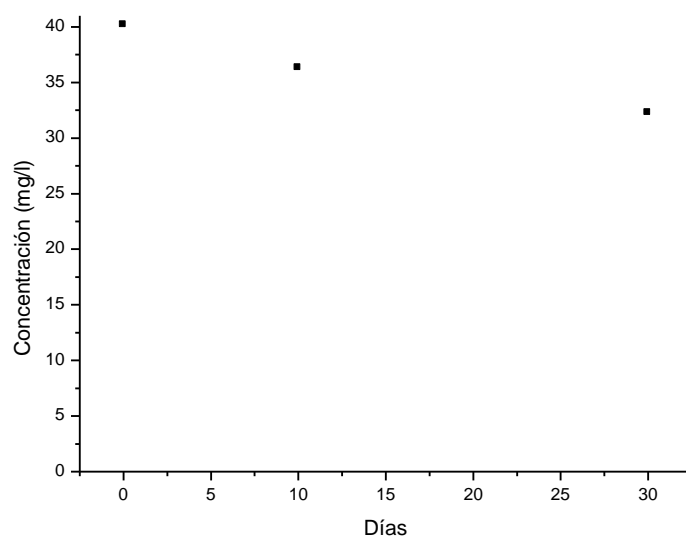


Figura 6.9. Concentración 2-Nitrofenol en ausencia de luz y TiO_2

En las *figuras 6.8 y 6.9* se observa como con el transcurso de los días el isómero 2-Nitrofenol se mantiene estable. La degradación producida a los 30 días es solamente de un 20 %.

6.3.2. Fotólisis 2-Nitrofenol

Para la realización de esta experiencia se ha seguido el proceso experimental descrito en el apartado 5.2. En este proceso la muestra es sometida solamente a radiación ultravioleta mientras es aireada y agitada. En estas condiciones se ha repetido el experimento teniendo en cuenta la variable contaminación del compuesto. Se ha realizado el mismo proceso con una muestra poco concentrada y con otra más concentrada.

6.3.2.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.10 se muestra la evolución de los espectros de absorbancia de la disolución durante diferentes tiempos del experimento.

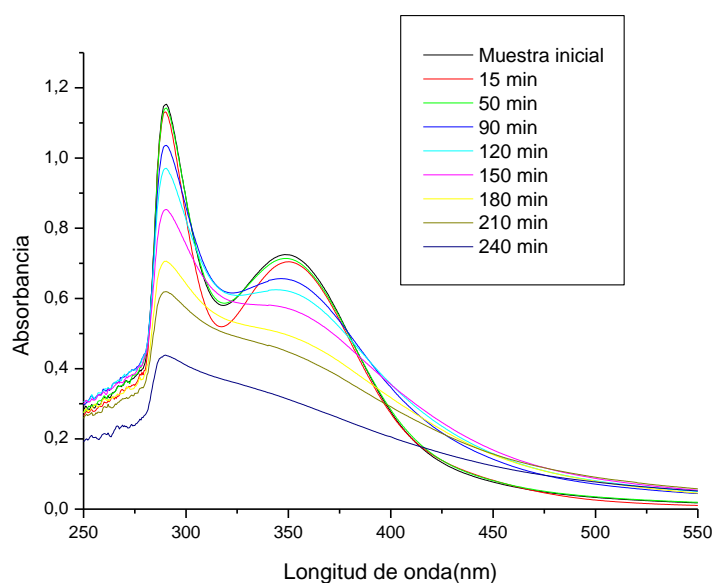


Figura 6.10. Curva de absorbancia de 2-Nitrofenol (30mg/l)

En la figura 6.10 se observa como varía la absorbancia del contaminante en el transcurso del experimento; también como el segundo pico del espectro suaviza, llegando a desaparecer a partir de un determinado tiempo. Utilizando la recta de calibrado desarrollada en el apartado 6.2.1 se han calculado los valores de concentración correspondientes a cada valor de absorbancia. A continuación se muestran en la figura 6.11:

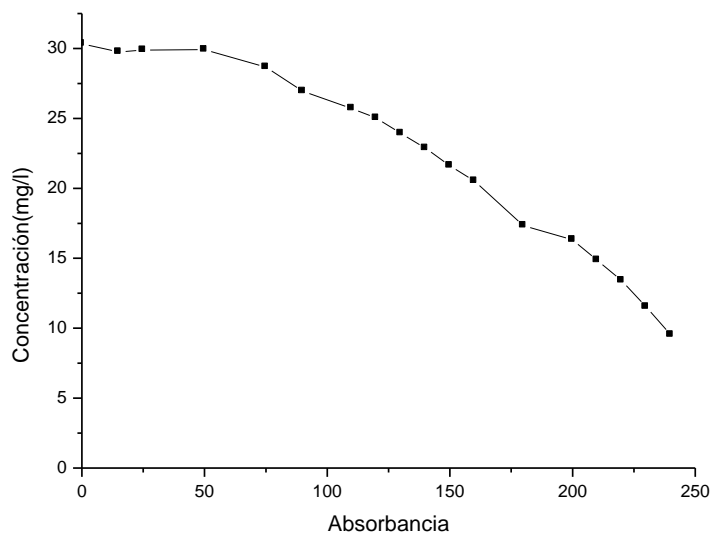


Figura 6.11. Evolución concentración 2-Nitrofenol

En la *figura 6.11* se observa un periodo de inducción de una hora. Transcurrida la primera hora, el compuesto comienza a degradarse llegando a degradarse en cuatro horas un 66% del total.

6.3.2.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada

En este apartado se ha realizado el mismo proceso que en el caso anterior aumentando la concentración de contaminante. En la *figura 6.12* se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes fases del experimento.

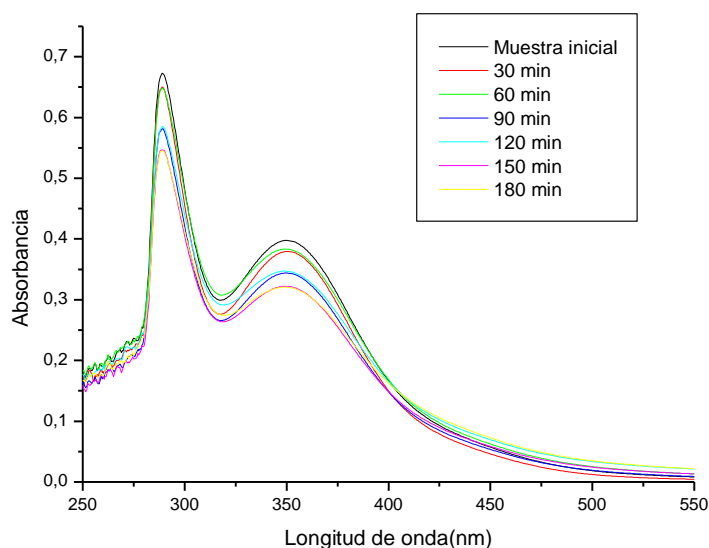


Figura 6.12. Espectros de absorción 2-Nitrofenol (80mg/l)³

Se observa una pequeña disminución en el valor de absorbancia característico. En la *figura 6.13* se muestran dichos valores de absorbancia convertidos a unidades de concentración:

³ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

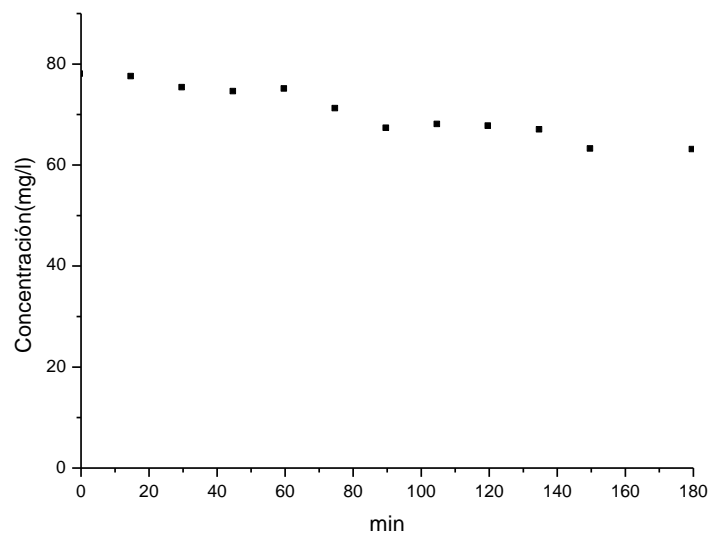


Figura 6.13. Evolución concentración 2-Nitrofenol

En la figura no se ha incluido el error por ser inapreciable en el gráfico. Observamos como la concentración de contaminante disminuye de forma constante durante las primeras 3 horas de experimento, aunque muy lentamente, degradándose un 22 % del total. Esto muestra que la fotólisis directa es un método claramente insuficiente por si solo.

6.3.3. Fotocatálisis heterogénea 2-Nitrofenol

En este apartado se analiza el comportamiento del compuesto, 2-Nitrofenol, en las mismas condiciones que en el apartado 6.3.2 añadiéndole de óxido de titanio (IV) en concentraciones de un gramo por litro. El procedimiento experimental en presencia del fotocatalizador se ha realizado siguiendo el explicado en el apartado 5.3. Al igual que en anterior apartado se han realizado dos procesos cada uno de ellos a diferentes concentraciones del contaminante (más diluida y más concentrada). Para la disolución más diluida se ha probado también incrementar la concentración de catalizador a 1,5 gramos por litro. Son, por tanto, tres experimentos.

6.3.3.1. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1g/l)$

En la figura 6.14 se muestra la evolución del espectro de la disolución durante diferentes tiempos del experimento.

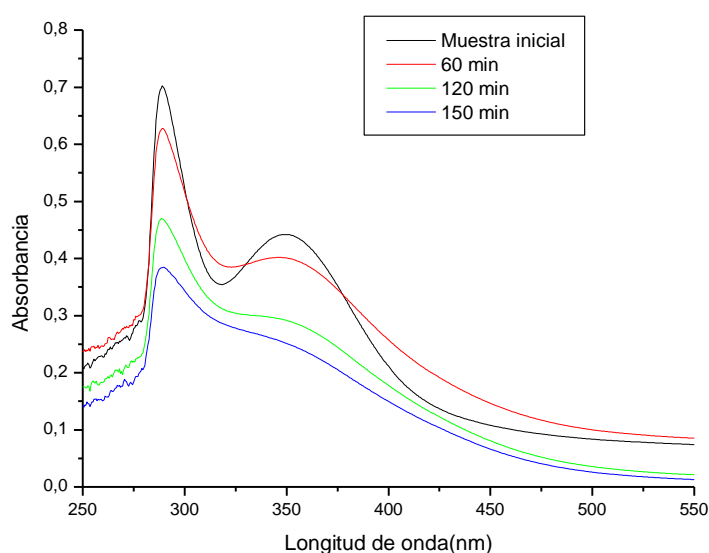


Figura 6.14. Espectros de absorción 2-Nitrofenol (20mg/l) + $TiO_2(1g/l)$

En la figura 6.14 se observa como la absorbancia disminuye al igual que en los anteriores procesos. Aplicando los valores de la recta de calibrado desarrollada en el apartado 6.2.2 se han calculado los valores de concentración correspondientes (ver figura 6.15)

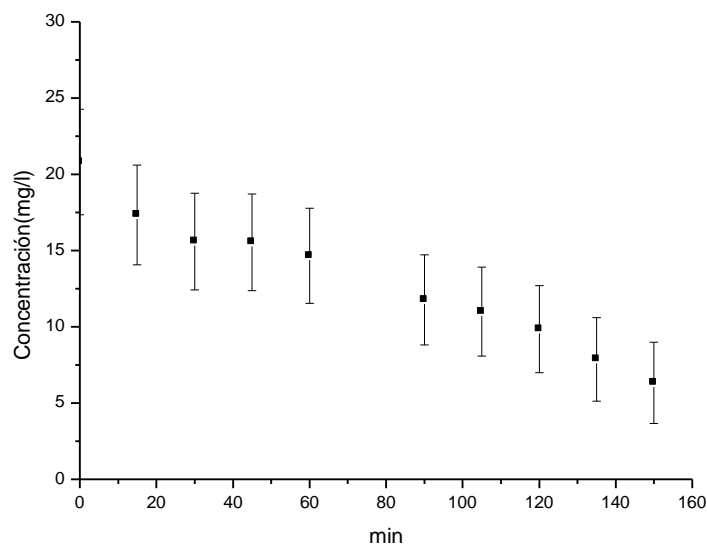


Figura 6.15. Evolución concentración 2-Nitrofenol

Se comprueba que la presencia del fotocatalizador favorece considerablemente la degradación del compuesto. A los 150 minutos de experimento se ha degradado un 75% del total.

6.3.3.2. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO_2 (1g/l)

En la figura 6.16 se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes instantes del proceso.

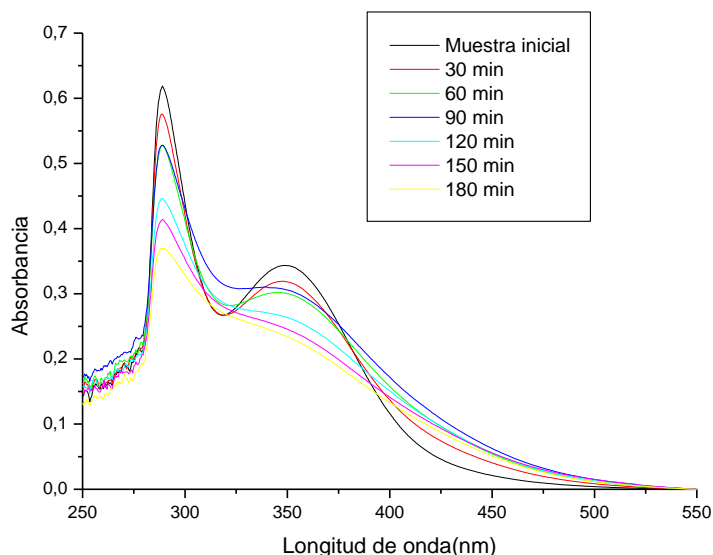


Figura 6.16. Curva de absorbancia de 2-Nitrofenol (75mg/l)⁴

Se observa que el pico de absorbancia característico disminuye. Mediante la recta de calibrado calculada en el apartado 6.2.3 y los valores de absorbancia máxima se han obtenido la concentración de las muestra en diferentes fases del proceso:

⁴ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

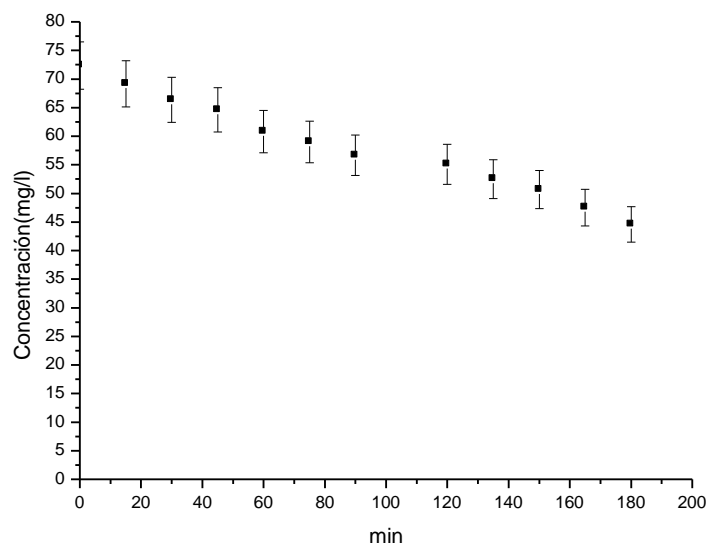


Figura 6.17. Evolución concentración 2-Nitrofenol

Transcurridos 180 minutos el compuesto se ha degradado un 40%. Aunque muy insuficiente, la velocidad de degradación del contaminante prácticamente se ha duplicado respecto a la fotólisis directa en ausencia de TiO_2 .

6.3.3.3. Degradación de 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $\text{TiO}_2(1,5\text{g/l})$

En la figura 6.18 se muestra la evolución del compuesto en un proceso en la que la concentración de fotocatalizador es de 1,5 g/l. Los resultados se han calculado aplicando la recta de calibrado desarrollada en el apartado 6.2.4.

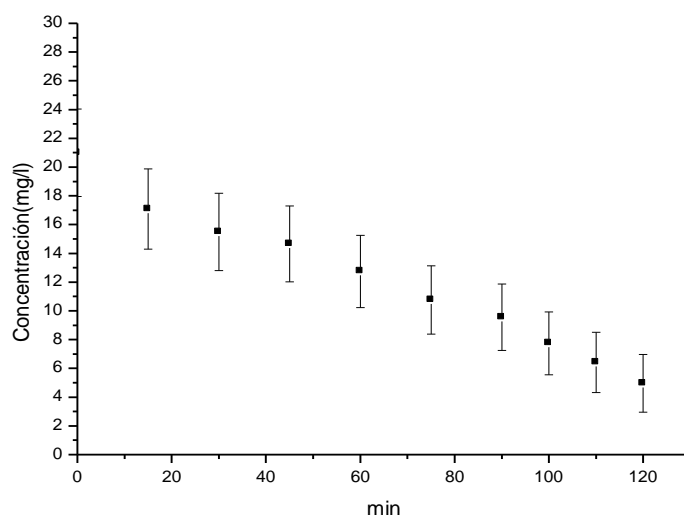


Figura 6.18. Evolución concentración 2-Nitrofenol (20mg/l)

Se comprueba que la presencia del fotocatalizador favorece la degradación del compuesto. A los 150 minutos de experimento se ha degradado un 75% del total.

6.3.4. Análisis cinético 2-Nitrofenol

A la vista de los resultados obtenidos se ha realizado un estudio cinético de la degradación del compuesto.

Se han realizado ajustes de orden 0 y 1 para cada proceso experimental, entre ellos se elegirá el más adecuado a cada proceso (gráficamente sólo se mostrará el ajuste elegido, los datos del ajuste no seleccionado se muestran en las tablas del apartado 6.3.5).

6.3.4.1. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.19 se muestra el ajuste de orden “0” en estas condiciones.

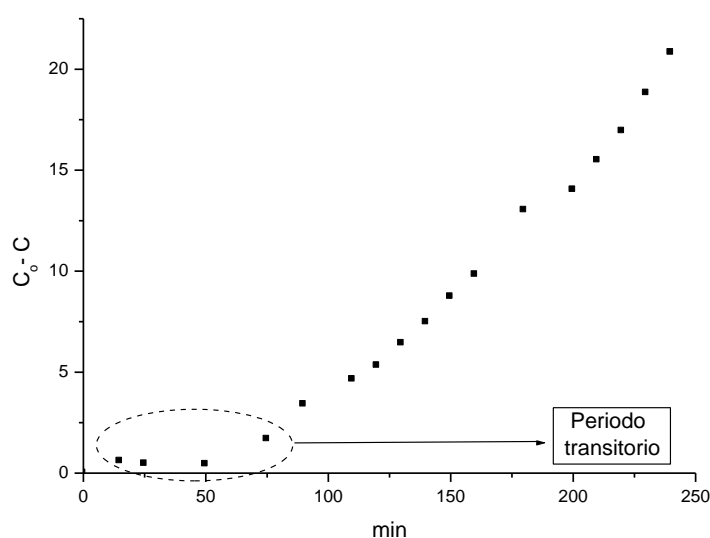


Figura 6.19. Ajuste cinético de orden “0” 2-Nitrofenol[]↓

En los primeros 70 minutos no existe degradación considerable, este periodo inicial transitorio puede deberse a que la lámpara no opere a su capacidad máxima. Otra posibilidad es que la cantidad de radicales hidroxilos existentes al inicio sea insuficiente frente a la cantidad de contaminante.

En la figura 6.20 se muestra el ajuste cinético del proceso obviando el periodo transitorio:

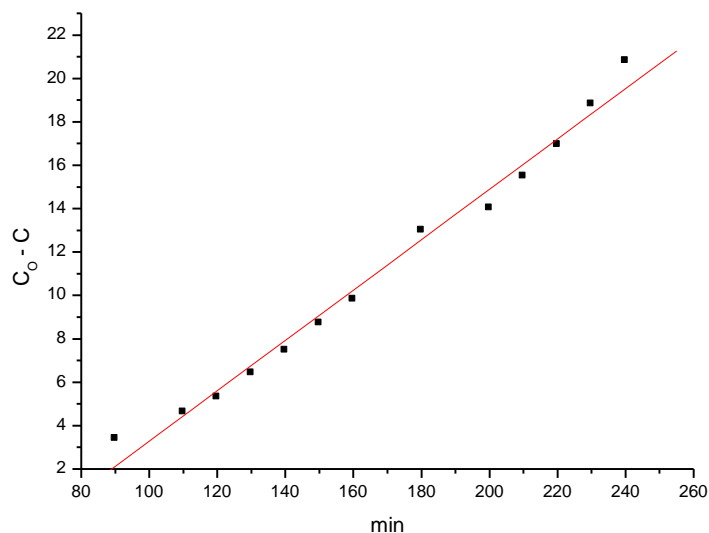


Figura 6.20. Ajuste cinético de orden “0” 2-Nitrofenol [] ↓

La zona lineal seleccionada obedece a una pendiente $K = (0,116 \pm 0,004) \left(\frac{g}{l \cdot \text{min}} \right)$ con un índice de correlación $R=0,992$ que nos indica que el ajuste es adecuado.

La ecuación de la recta cinética es:

$$C_0 - C = 0,116 \cdot t$$

Ecuación 6.13. Recta cinética 2-Nitrofenol [] ↓

En este caso el ajuste de orden “1” no se ajusta bien a los resultados experimentales obtenidos.

6.3.4.2. 2-Nitrofenol en disolución concentrada

El ajuste de orden “0” en estas condiciones se muestra a continuación:

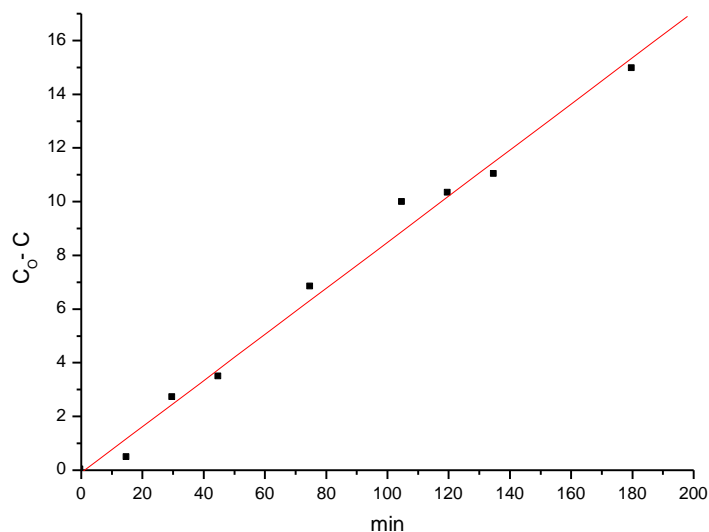


Figura 6.21. Ajuste cinética orden “0” 2-Nitrofenol []↑

Se observa que el proceso obedece a una recta con un índice de correlación $R=0,994$ y pendiente

$K = (0,085 \pm 0,003) \left(\frac{mg}{l \cdot min} \right)$. La ecuación de la recta cinética es:

$$C_0 - C = 0,085 \cdot t$$

Ecuación 6.14. Recta cinética 2-Nitrofenol []↑

6.3.4.3. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $\text{TiO}_2(1\text{g/l})$

Para las características de este proceso, la cinética que se aproxima más a los resultados obtenidos es la de orden “1” (ver figura 6.22). Los resultados del ajuste de orden “0” se muestran en la tabla de resultados del apartado 6.3.5.

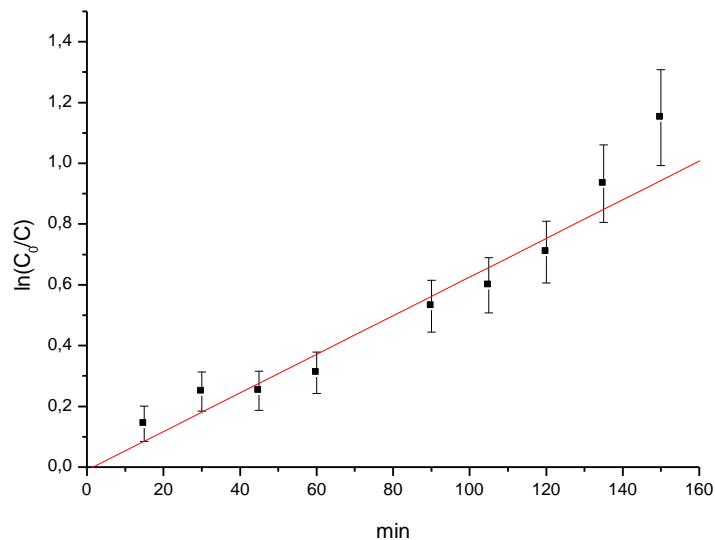


Figura 6.22. Ajuste cinético orden “1” 2-Nitrofenol[]↓ + TiO_2

Los resultados obtenidos obedecen a una recta de ajuste con un índice de correlación $R=0,978$ y pendiente $K=(0,006 \pm 4,79 \cdot 10^{-4}) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$, la recta cinética calculada es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,006 \cdot t$$

Ecuación 6.15. Recta cinética 2-Nitrofenol []↓ + TiO_2

6.3.4.4. 2-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO_2 (1g/l)

Para este proceso, el ajuste cinético que se aproxima más a los resultados experimentales es el de orden “1” (ver figura 6.23).

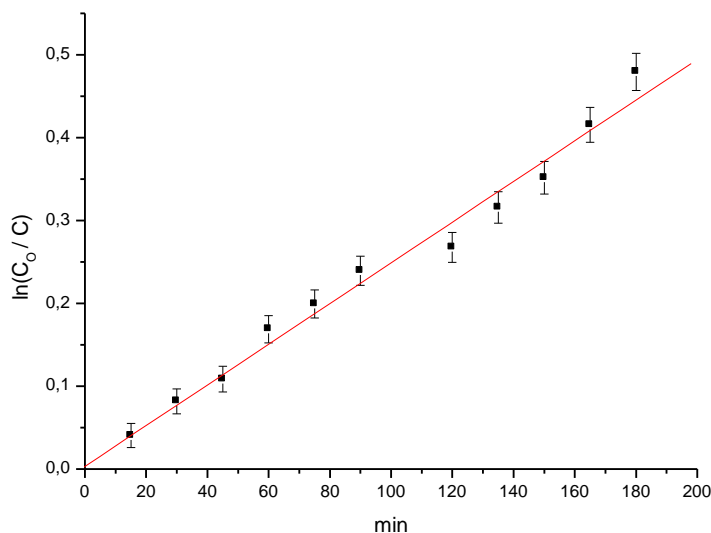


Figura 6.23. Ajuste cinético orden “1” 2-Nitrofenol [] \uparrow + TiO_2

Se observa que el proceso obedece aproximadamente a una recta con un índice de correlación $R=0,993$ y pendiente $K = (0,002 \pm 8,8 \cdot 10^{-5}) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$. La recta de ajuste correspondiente al orden “1” es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,002 \cdot t$$

Ecuación 6.16. Recta cinética 2-Nitrofenol [] \uparrow + TiO_2

6.3.4.5. 2-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $\text{TiO}_2(1,5\text{g/l})$

Para este proceso, la cinética que se aproxima mejor a los resultados obtenidos es la de orden “1” (ver figura 6.24).

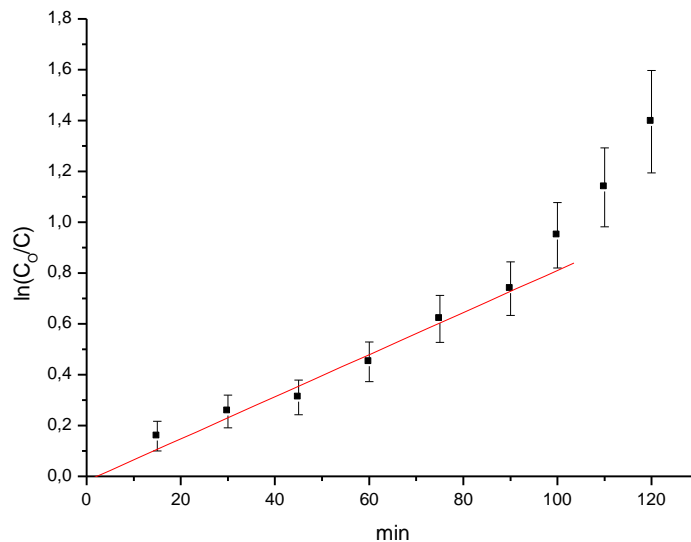


Figura 6.24. Ajuste cinético orden “1” 2-Nitrofenol[\downarrow] + $\text{TiO}_2(1,5\text{g/l})$

En la gráfica 6.24 se observa que los valores correspondientes a las tres últimas muestras tomadas se desvían considerablemente de la recta que se deriva de los primeros 100 minutos. Este hecho podría ser debido a la formación de nuevas especies (subproductos de reacción) que favorezcan y aceleren el proceso de degradación aumentando su eficiencia, pero no ha sido estudiado en el presente proyecto. En cualquier caso, esa desviación es positiva para los objetivos del proyecto y siempre implicaría que el tiempo real de degradación sería en todo caso menor del aproximado a partir de la ecuación cinética.

Los resultados obtenidos en los primeros 90 minutos obedecen a una recta de ajuste con un índice de correlación $R=0,991$ y pendiente $K=(0,008\pm 4,83\cdot 10^{-4})\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$, la recta cinética que se ha obtenido es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)=0,008\cdot t$$

Ecuación 6.17. Recta cinética 2-Nitrofenol [\downarrow] + TiO_2

6.3.5. Resumen de resultados

En este apartado se han elaborado dos tablas en las que se muestran los valores obtenidos en los ajustes cinéticos.

En la *tabla 6.3* se muestra los valores correspondientes a los ajustes cinéticos de orden “0” del compuesto 2-Nitrofenol. A continuación de ésta se muestran los correspondientes a los ajustes de orden “1”.

Muestra	Orden	Ordenada origen(mg/l)	Pendiente $\left(\frac{\text{mg}}{\text{l}\cdot\text{min}}\right)$	R	Intervalo(min)
2-Nitrofenol []↓	0	$-8,317 \pm 0,727$	$0,116 \pm 4,2 \cdot 10^{-3}$	0,992	90-240
2-Nitrofenol []↑	0	$-0,095 \pm 0,33$	$0,085 \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$	0,994	0-180
2-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1g/l)	0	$1,429 \pm 0,456$	$0,084 \pm 4,7 \cdot 10^{-3}$	0,987	0-150
2-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	0	$1,1 \pm 0,395$	$0,121 \pm 0,004$	0,991	0-120
2-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	0	$1,563 \pm 0,626$	$0,141 \pm 5,4 \cdot 10^{-3}$	0,988	0-180

Tabla 6.3. Resultados obtenidos en ajustes cinéticos de orden “0”

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente (min ⁻¹)	R	Intervalo(min)
2-Nitrofenol []↓	1	<i>No se ajusta</i>			
2-Nitrofenol []↑	1	$-0,009 \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$-0,001 \pm 4,62 \cdot 10^{-5}$	0,994	0-180
2-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1g/l)	1	$-0,001 \pm 0,03$	$0,006 \pm 4,79 \cdot 10^{-4}$	0,978	0-150
2-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	1	$-0,017 \pm 0,026$	$0,008 \pm 4,83 \cdot 10^{-4}$	0,991	0-100
2-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	1	$-0,003 \pm 0,008$	$0,00246 \pm 8,86 \cdot 10^{-5}$	0,993	0-180

Tabla 6.4. Resultados obtenidos en ajustes cinéticos de orden “1”

Analizando los resultados obtenidos se concluye que los procesos en presencia de TiO_2 se rigen por una cinética de pseudo-primer orden, dependiente de la concentración de la especie contaminante y de la carga de catalizador. Los procesos en ausencia de TiO_2 se rigen por una cinética de orden “0”. La interpretación de estos resultados se hará en el siguiente capítulo del proyecto.

En la *tabla 6.5* se muestran los valores de pH y temperatura medidos al final al inicio de cada proceso.

Muestra	PH inicial	T ^a inicial	PH final	T ^a final
2-Nitrofenol [] ↓	5,5	23	3,8	25
2-Nitrofenol [] ↑	5,4	21,5	3,9	24,7
2-Nitrofenol [] ↓ +TiO ₂ (1g/l)	5,6	23	3,5	26
2-Nitrofenol [] ↓ +TiO ₂ (1,5 g/l)	5,6	24	3,3	24,1
2-Nitrofenol [] ↑ +TiO ₂ (1g/l)	5,6	22	3,7	25,2

Tabla 6.5. Valores de PH y temperatura obtenidos

Los valores iniciales de pH de las disoluciones son muy similares teniendo todas ellas un carácter ácido. Se observa que la adición de TiO_2 no supone una variación en éste, debido a que es un compuesto de carácter neutro. Durante el proceso las muestras se acidifican. Esta acidificación es producto de la naturaleza ácida de los radicales hidroxilo que intervienen en el proceso.

6.4. Análisis experimental 3 -Nitrofenol

Las rectas de calibrado utilizadas para 3-Nitrofenol se encuentran desarrolladas en el *anexo I* del proyecto, el procedimiento para su realización ha sido el mismo que el utilizado en el caso 2-Nitrofenol (*apartado 6.2*).

6.4.1. Degradación 3-Nitrofenol en ausencia de luz

Al igual que con el anterior compuesto se ha realizado un análisis del compuesto en ausencia de luz y catalizador. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (ver *figura 6.25*).

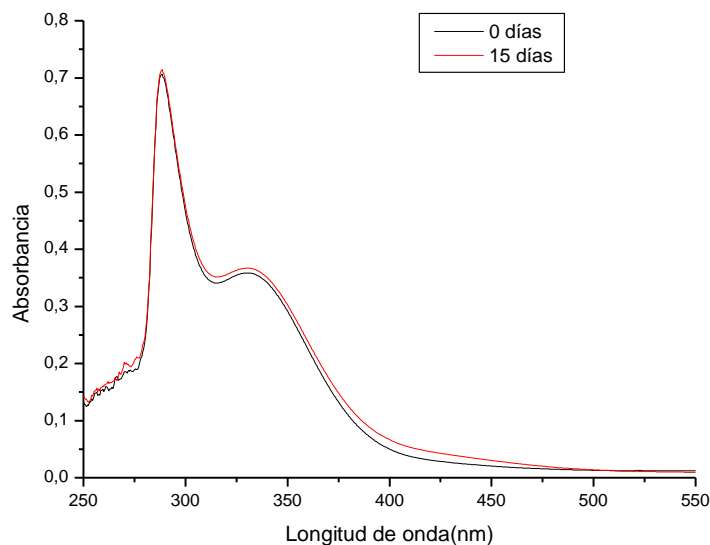


Figura 6.25. Espectros de absorción 3-Nitrofenol en ausencia de luz, y TiO_2

El espectro se mantiene constante transcurridos 15 días del experimento, por lo tanto el compuesto 3-Nitrofenol tiene una estructura estable en disolución acuosa, por lo que no se degrada espontáneamente.

6.4.2. Fotólisis 3-Nitrofenol

Los experimentados desarrollados en el siguiente apartado se han realizado bajo el mismo procedimiento utilizado en el apartado 6.3.2.

6.4.2.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.27 se muestra la evolución del espectro de absorbancia de la disolución durante diferentes tiempos del experimento.

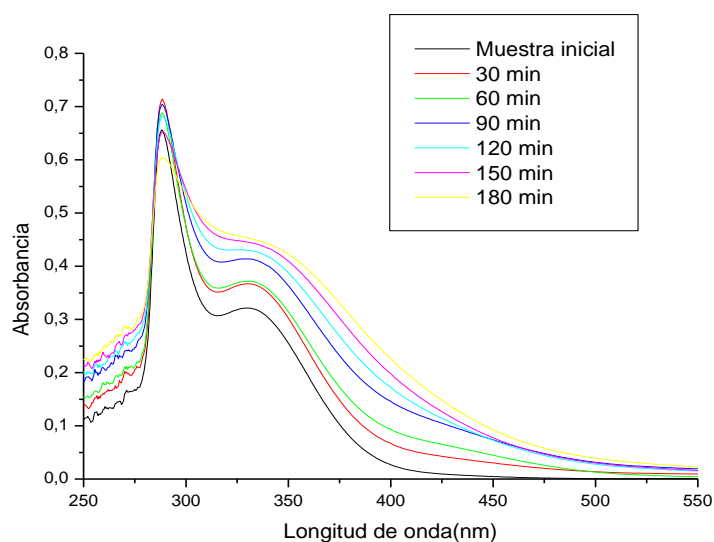


Figura 6.27. Espectros de absorbancia 3-Nitrofenol (25mg/l)

En la figura 6.27 se observa como varía la absorbancia del contaminante en el transcurso del experimento. La disminución de los valores de absorbancia correspondientes a la longitud de onda característica (289nm) es pequeña y poco apreciable en esta figura. Utilizando la recta de calibrado que aparece en el apartado 3.1 del anexo I se han calculado los valores de concentración correspondientes a cada calor de absorbancia. A continuación se muestran en la figura 6.28.

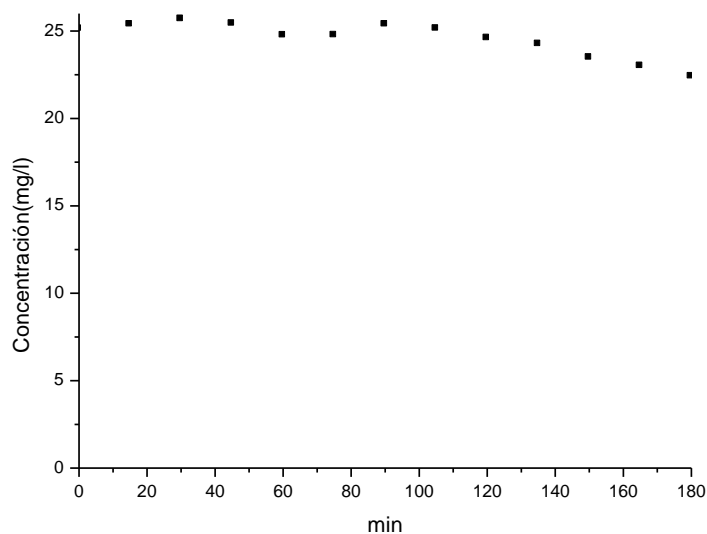


Figura 6.28. Evolución concentración 3-Nitrofenol

En la *figura 6.28* se observa que transcurrido los cien primeros minutos, la concentración de 3-Nitrofenol comienza a acusar un leve descenso llegando a degradarse un 11% en 180 minutos.

6.4.2.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada

En la *figura 6.29* se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes fases del experimento.

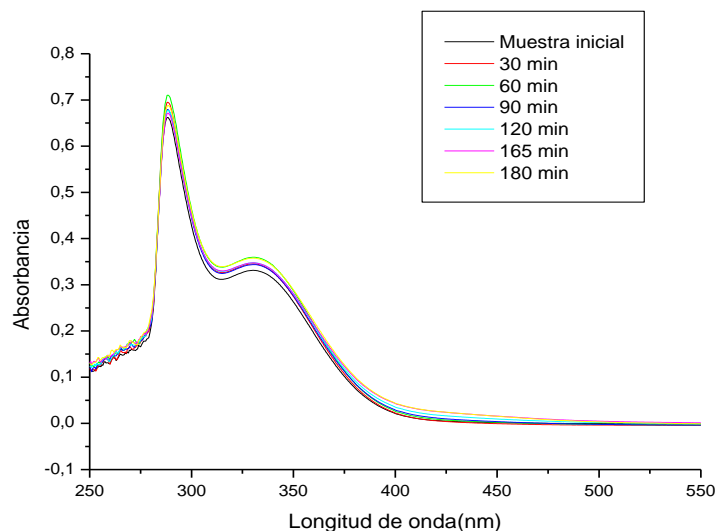


Figura 6.30. Curva de absorbancia de 3-Nitrofenol (100mg/l)⁵

Se observa que el espectro permanece constante durante el proceso experimental.

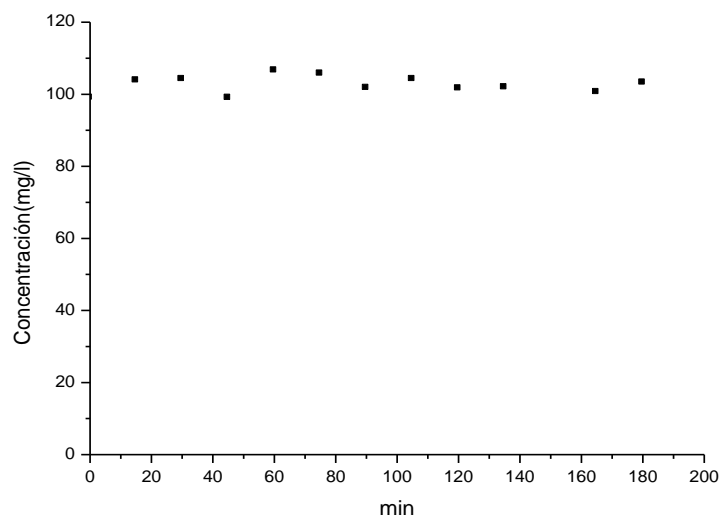


Figura 6.31. Evolución concentración 3-Nitrofenol

Como se había adelantado mediante los espectros, el contaminante no se ve afectado por el proceso degradativo, en este caso no será necesario realizar un ajuste cinético del experimento ya que el compuesto cuando se encuentra en altas concentraciones no se degrada apreciablemente durante el periodo de tiempo estudiado.

⁵ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

6.4.3. Fotocatálisis heterogénea 3-Nitrofenol

Los procesos realizados en este apartado se realizarán bajo las mismas condiciones y experimentos que los realizados en el apartado 6.3.3 siendo el contaminante a degradar el 3-Nitrofenol. Es decir, se ha analizado la degradación en presencia de TiO_2 (1g/l) para disoluciones más diluidas o más concentradas, y para la menos concentrada se ha probado a aumentar la concentración del catalizador hasta 1,5 g/l.

6.4.3.1. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + TiO_2 (1g/l)

En la figura 6.32 se muestra la evolución del espectro de la disolución durante diferentes fases del experimento.

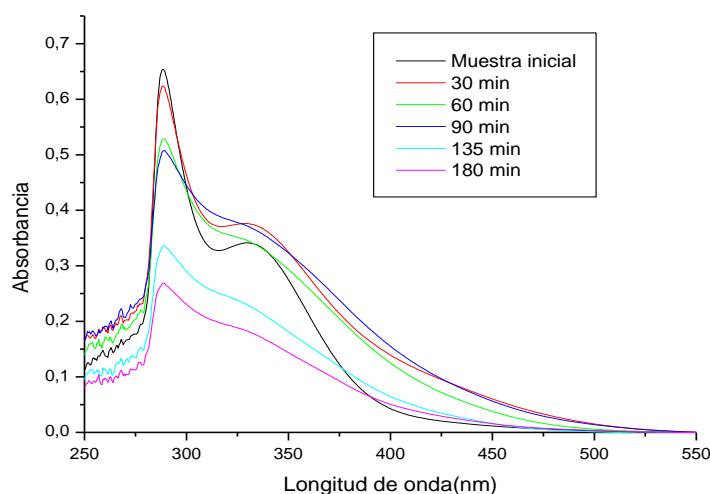


Figura 6.32. Curva de absorbancia de 3-Nitrofenol (25mg/l) + TiO_2 (1g/l)

En la figura 6.32 se observa como la absorbancia disminuye desde los primeros minutos del experimento, esto sucede por la presencia del catalizador ya que en el mismo experimento en ausencia de éste (apartado 6.4.2.1) la degradación comenzaba a los 100 minutos del inicio.

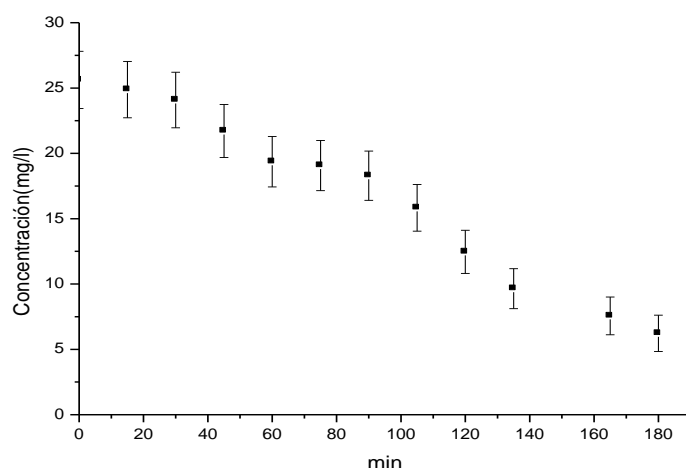


Figura 6.33. Evolución concentración 3-Nitrofenol

A la vista queda que la presencia del fotocatalizador favorece la degradación del compuesto. A las tres horas de experimento se ha degradado un 70 % del total.

6.4.3.2. Degradación de 3-Nitrofenol en disolución concentrada + $TiO_2(1g/l)$

En la *figura 6.34* se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes instantes del proceso.

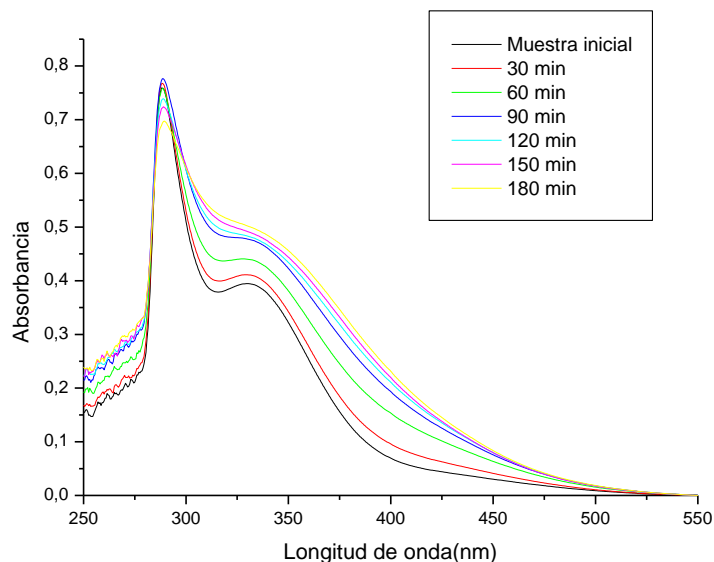


Figura 6.34. Curvas de absorbancia de 3-Nitrofenol (100mg/l)⁶

En la figura se observa como el valor de absorbancia característico se mantiene constante y apenas se observa degradación, un comportamiento muy diferente del de la disolución diluida.

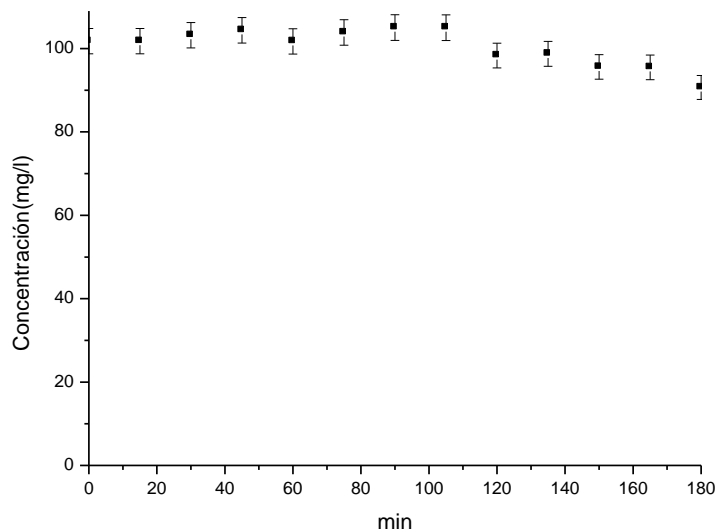


Figura 6.35. Evolución concentración 3-Nitrofenol

Los valores de concentración obtenidos son muy constantes durante el periodo inicial, a partir de los 120 minutos la concentración empieza a disminuir ligeramente, siendo para nuestros estudios despreciable.

6.4.3.3. Degradación 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1,5g/l)$

⁶ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

En la *figura 6.36* se muestra la evolución del compuesto en un proceso donde la concentración de fotocatalizador es de 1,5 g/l.

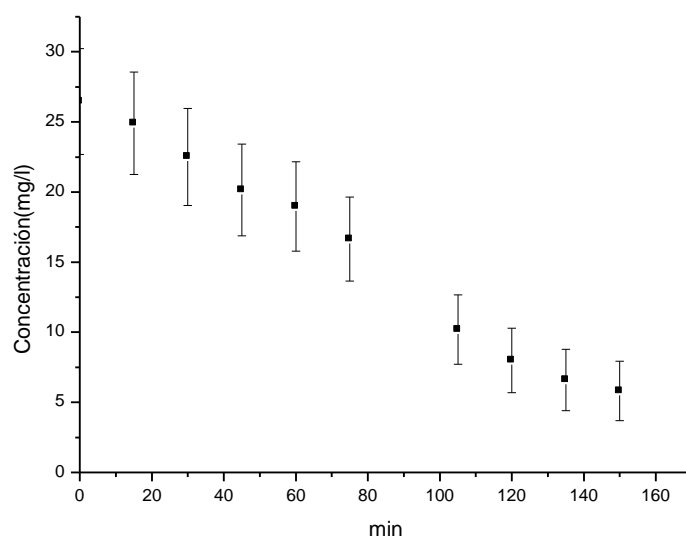


Figura 6.36. Evolución concentración 3-Nitrofenol

La degradación del compuesto en estas condiciones es evidente quedando reducida la concentración inicial a un 20% en un periodo de 150 minutos.

6.4.4. Análisis cinético 3-Nitrofenol

Basándonos en los resultados obtenidos en los apartados 6.4.2 y 6.4.3 se ha realizado un estudio cinético del comportamiento del compuesto.

6.4.4.1. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.37 se muestra el ajuste de orden “0” para estas condiciones:

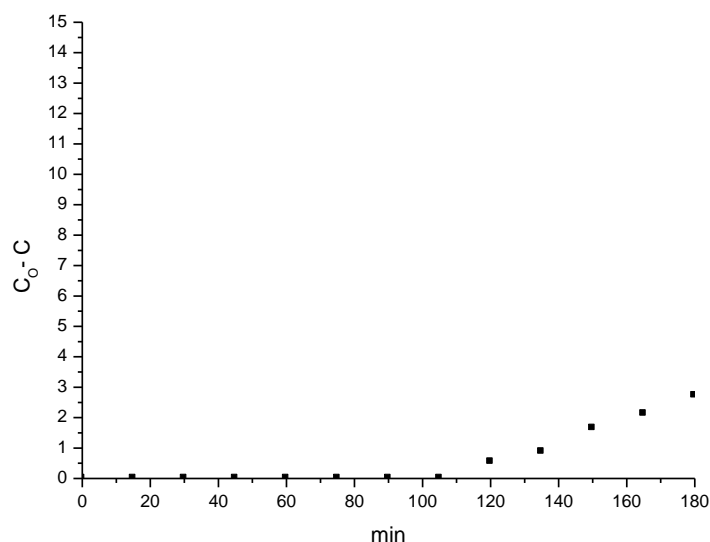


Figura 6.37. Ajuste cinético de orden “0” 3-Nitrofenol[] ↓

En la figura se observa que no existe degradación en los primeros 100 minutos. El ajuste se ha realizado en el periodo donde el compuesto se degrada (figura 6.38).

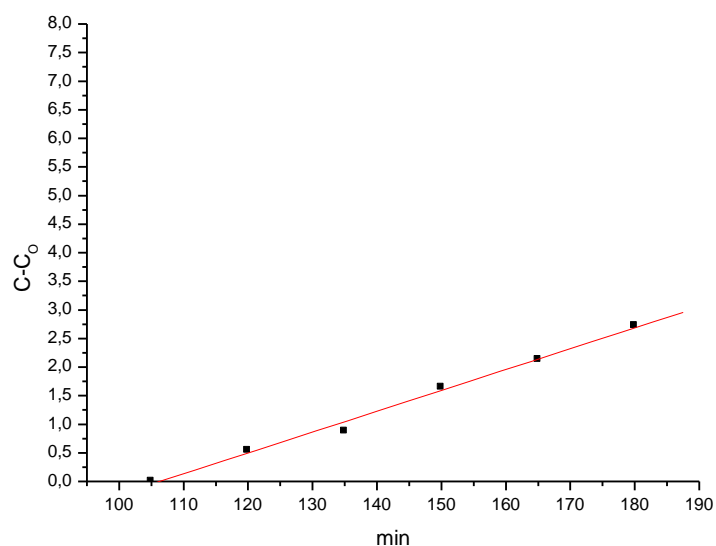


Figura 6.38. Ajuste cinético de orden “0” 3-Nitrofenol[] ↓

El periodo seleccionado [100-180] obedece a una recta con pendiente $K = (0,036 \pm 0,001) \left(\frac{mg}{l \cdot min} \right)$

con un índice de correlación $R=0,99653$ que nos indica que el ajuste es adecuado. Hay que tener la prevención de tener en cuenta que este ajuste se ha realizado sin tener en cuenta la ausencia de degradación durante los primeros 100 minutos del experimento.

La ecuación de la recta obtenida es:

$$C_o - C = 0,036 \cdot t$$

Ecuación 6.18. Recta cinética orden "0" 3-Nitrofenol [] ↓

6.4.4.2. 3-Nitrofenol en disolución concentrada.

En el apartado 6.4.2.2 se ha comprobado que en estas condiciones la concentración del compuesto permanece estable, por lo que no tiene sentido realizar un estudio cinético en estas condiciones, al menos en este periodo de tiempo. Es probable que en realidad estemos todavía en las primeras 3-4 horas, en el período de inducción que se observa en otros experimentos. En este proyecto se limitó desde un principio el tiempo de experimentación a un máximo de 3 horas para todos los sistemas estudiados. Dado que el objetivo es la degradación rápida del contaminante, todos aquellos procesos que requieran de tiempos mayores no se han considerado de interés para su estudio.

6.4.4.3. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1g/l)$

Los parámetros de este proceso no se han podido ajustar mediante una cinética de orden "0". A continuación se muestra el ajuste cinético de orden "1":

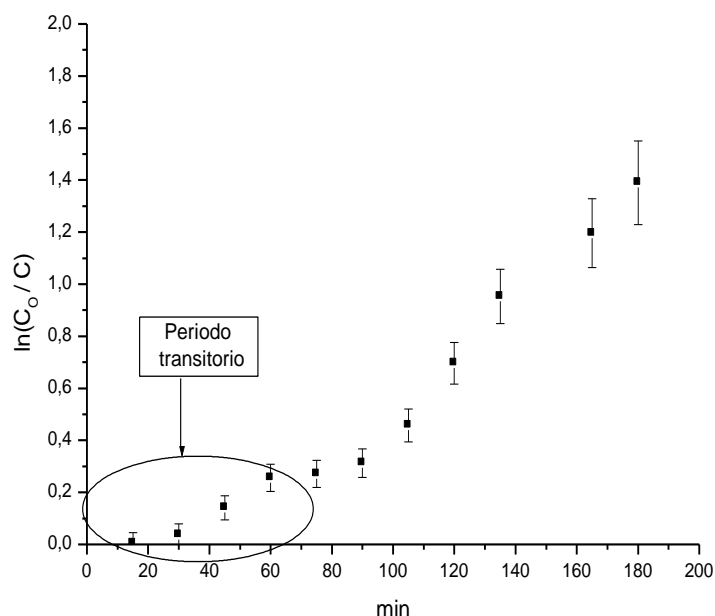


Figura 6.39. Ajuste cinético orden "1" 3-Nitrofenol [] ↓ + $TiO_2(1g/l)$

Asumiendo la primera hora como un periodo transitorio, obtenemos el ajuste correspondiente al resto del proceso:

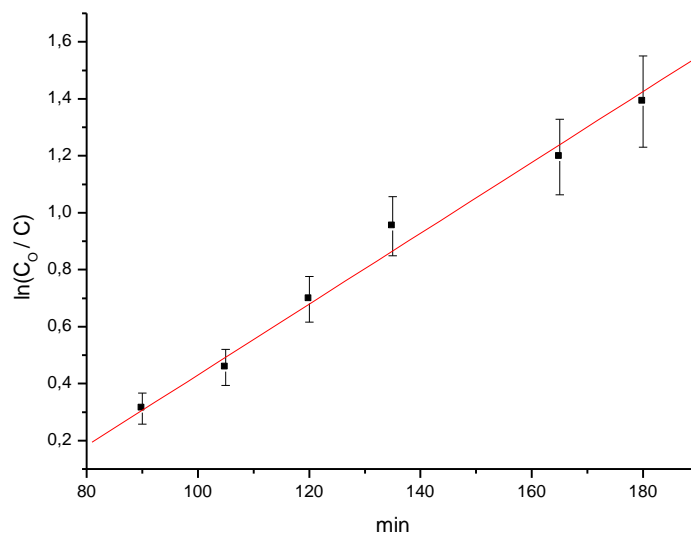


Figura 6.40. Ajuste cinético orden "1" 3-Nitrofenol []↓ + TiO₂ (1g/l)

Los resultados obtenidos se ajustan a una recta con un índice de correlación $R=0,993$ y pendiente

$K = (0,012 \pm 7,3 \cdot 10^{-5}) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$, la recta calculada es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,012 \cdot t$$

Ecuación 6.19. Recta cinética 3-Nitrofenol []↓ + TiO₂ (1g/l)

6.4.4.4. 3-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO₂(1g/l)

En el apartado 6.4.3.2 se comprobó que la degradación del compuesto era muy pequeña y sólo se producía al final del proceso, por lo que no se ha podido realizar un ajuste cinético en estas condiciones.

6.4.4.5. 3-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1,5g/l)$

Para este proceso se ha realizado un ajuste de orden “1” (ver figura 6.41).

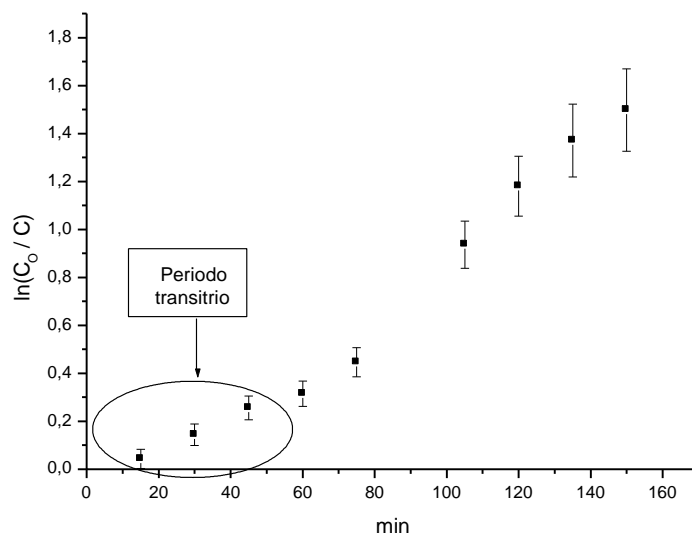


Figura 6.41. Ajuste cinético orden “1” 3-Nitrofenol[]↓ + $TiO_2(1,5g/l)$

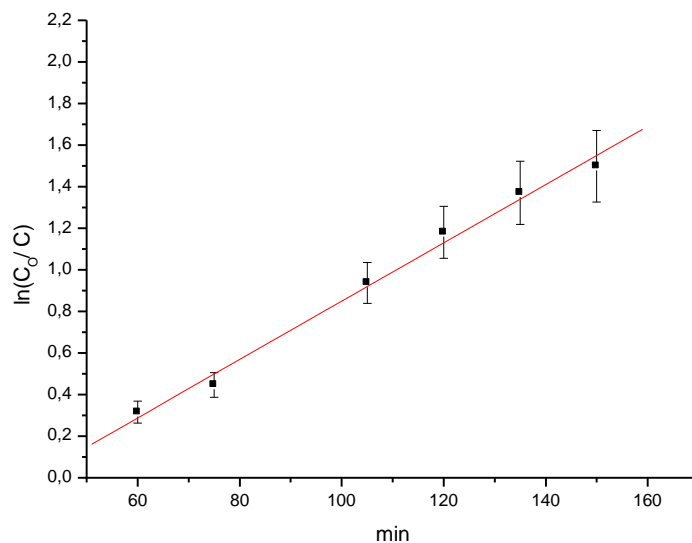


Figura 6.42. Ajuste cinético orden “1” 3-Nitrofenol[]↓ + $TiO_2(1,5g/l)$

Los resultados obtenidos en el periodo seleccionado obedecen a una recta de ajuste con un índice de correlación $R=0,994$ y pendiente $K=(0,014 \pm 7,84 \cdot 10^{-4})\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$, la recta cinética obtenida es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)=0,014 \cdot t$$

Ecuación 6.20. Recta cinética 3-Nitrofenol []↓ + TiO_2

6.4.5. Resumen de resultados

A continuación se muestran los valores de todos los ajustes cinéticos realizados. En la *tabla 6.6* se muestra los valores correspondientes a los ajustes cinéticos de orden “0” del compuesto 3-Nitrofenol. A continuación en la *tabla 6.7* se muestran los correspondientes a unas cinéticas de orden “1”. Los datos serán analizados en el *capítulo 7*.

Muestra	Orden	Ordenada origen (mg/l)	Pendiente $\left(\frac{\text{mg}}{\text{l}\cdot\text{min}}\right)$	R	Intervalo(min)
3-Nitrofenol []↓	0	$-3,875 \pm 0,22$	$-0,036 \pm 0,001$	0,996	100-180
3-Nitrofenol []↑	<i>No existe degradación en el periodo experimental</i>				
3-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1g/l)	0	<i>No se ajusta</i>			
3-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	0	<i>No se ajusta</i>			
3-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	<i>No existe degradación en el periodo experimental</i>				

Tabla 6.6. Resultados de ajustes cinéticos de orden “0” para 3-Nitrofenol

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente (min ⁻¹)	R	Intervalo(min)
3-Nitrofenol []↓	1	$-0,161 \pm 0,012$	$0,001 \pm 8,5 \cdot 10^{-5}$	0,993	100-180
3-Nitrofenol []↑	<i>No se produce degradación en el periodo transcurrido</i>				
3-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1 g/l)	1	$-0,813 \pm 0,084$	$0,0124 \pm 7,3 \cdot 10^{-4}$	0,993	80-180
3-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	1	$-0,553 \pm 0,063$	$0,014 \pm 7,41 \cdot 10^{-4}$	0,994	50-150
3-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	<i>No se produce degradación en el periodo transcurrido</i>				

Tabla 6.7. Resultados de ajustes cinéticos de orden “1” para 3-Nitrofenol



En procesos con concentraciones altas no se han realizado ajustes debido a que el compuesto no se ha degradado en el proceso. Al igual que en el compuesto 2-Nitrofenol, el 3-Nitrofenol sigue una cinética de orden “0” para procesos en ausencia de TiO_2 y una pseudo-cinética de orden “1” para procesos en presencia del fotocatalizador dependiente de la concentración de catalizador y de la concentración inicial de los compuesto.

En la *tabla 6.8* se muestran los valores de ph y temperatura de cada proceso.

Muestra	PH inicial	T ^a inicial	PH final	T ^a final
3-Nitrofenol [] ↓	6,2	19,4	4,3	24,1
3-Nitrofenol [] ↑	5,8	19,8	5,6	20,4
3-Nitrofenol [] ↓ +TiO ₂ (1g/l)	6,1	19,7	3,4	21,4
3-Nitrofenol [] ↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	6,2	19,3	3,2	19,5
3-Nitrofenol [] ↑ +TiO ₂ (1g/l)	5,2	22	3	19

Tabla 6.8. Valores de PH y temperatura obtenidos

Los valores obtenidos son similares a los obtenidos para el isómero 2-Nitrofenol. Las muestras inicialmente tienen un carácter ácido y durante el proceso se acidifican. El proceso realizado con una disolución concentrada en ausencia de TiO_2 , presenta unos valores de ph singulares. En este proceso el valor de ph se ha mantenido casi constante, debido a que en este proceso la degradación sufrida por el compuesto ha sido prácticamente nula.

6.5. Análisis experimental 4 –Nitrofenol

La secuencia de presentación de resultados será la misma que para 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol. Primero se analizará la estabilidad intrínseca de las disoluciones acuosas de 4-nitrofenol, después su fotólisis directa con radiación UV y por último la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 a concentraciones del catalizador de 1 y 1,5 g/l. Todas las experiencias se han realizado sobre disoluciones del contaminante diluidas o concentradas excepto para 1,5 g/l de catalizador, caso en el que solo se probaron las disoluciones diluidas.

Por otra parte las rectas de calibrado utilizadas para el isómero 4-Nitrofenol se encuentran desarrolladas en el *anexo I*, el procedimiento para su realización ha sido el mismo que el utilizado en el caso del 2-Nitrofenol (*apartado 6.2*).

6.5.1. Degradación 4-Nitrofenol en ausencia de luz

En la *figura 6.43* se aprecia como el pico de absorbancia máximo decrece con el transcurso de los días considerablemente. Por lo tanto el contaminante 4-Nitrofenol no es estable.

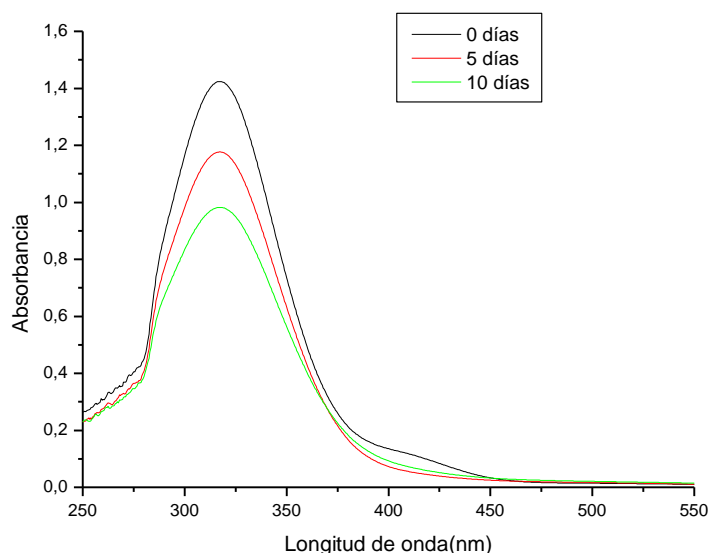


Figura 6.43. Espectros de absorción 4-Nitrofenol en ausencia de luz y TiO_2

6.5.2. Fotólisis 4 - Nitrofenol

Los experimentados desarrollados en el siguiente apartado se han realizado bajo el mismo procedimiento utilizado en el apartado 6.3.2.

6.5.2.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.44 se muestra la evolución del espectro de absorbancia de la disolución durante diferentes fases del experimento.

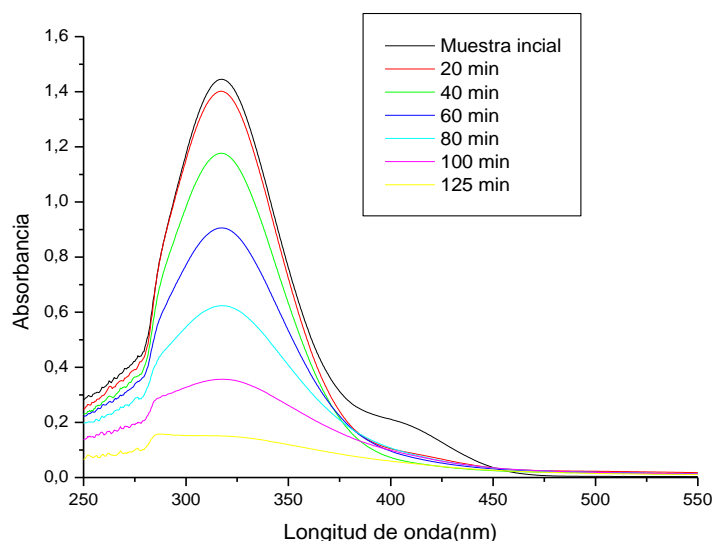


Figura 6.44. Espectros de absorbancia de 4-Nitrofenol (20 mg/l)

En la figura 6.44 se observa como la absorbancia del compuesto disminuye de forma rápida. La disminución de los valores de absorbancia correspondientes a la longitud de onda característica (317 nm) es considerable. Utilizando la recta de calibrado que aparece en el apartado 3.1 del anexo I se han calculado los valores de concentración de cada muestra. A continuación se muestran en la figura 6.45:

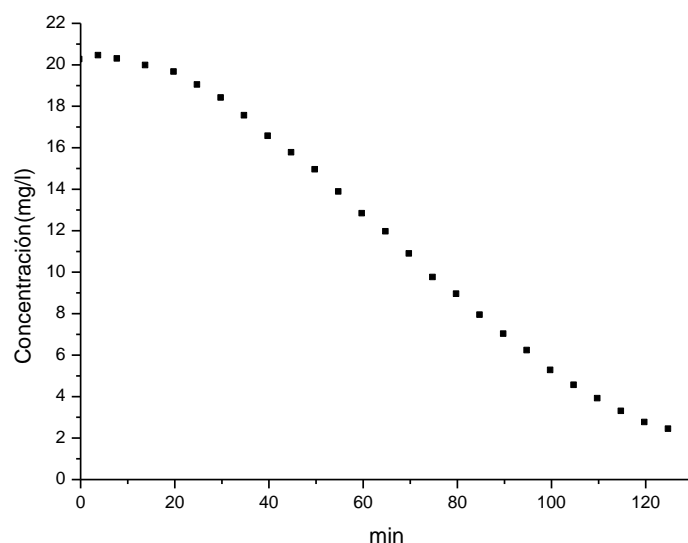


Figura 6.45. Evolución concentración 4-Nitrofenol

En la *figura 6.45* se observa que la degradación del compuesto es rápida y constante desde los primeros instantes del proceso llegando en 130 minutos a una degradación casi total, en torno al 90%.

6.5.2.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada

En la *figura 6.46* se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes fases del proceso.

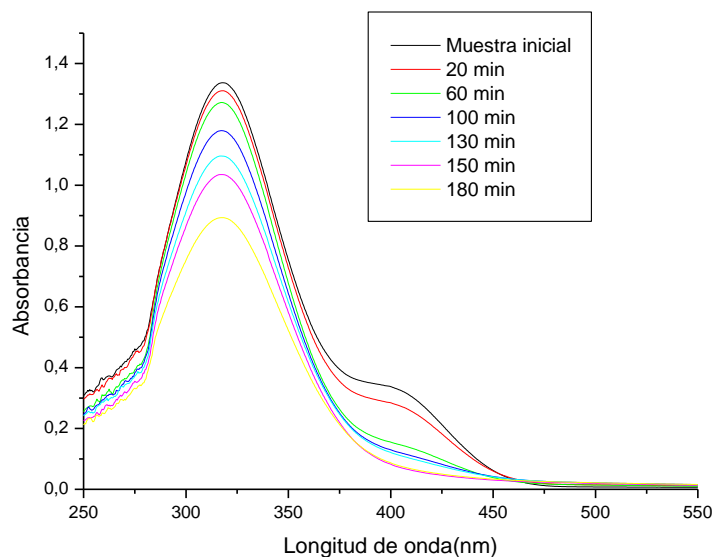


Figura 6.46. Espectros de absorbancia de 4-Nitrofenol (80mg/l)⁷

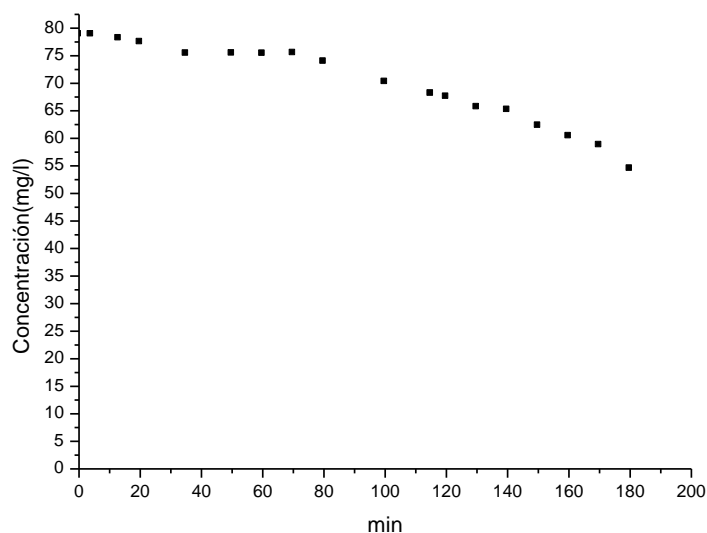


Figura 6.47. Evolución concentración 4-Nitrofenol

Al igual que en caso anterior el compuesto se degrada de forma constante a lo largo del experimento. En un periodo experimental de 180 minutos la concentración inicial se ha reducido un 40 %.

⁷ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

6.5.3. Fotocatálisis heterogénea 4-Nitrofenol

Los procesos realizados en este apartado se realizarán bajo las mismas condiciones que los realizados en el apartado 6.3.3 siendo el isómero a degradar el 4-Nitrofenol.

6.5.3.1. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1g/l)$

En la figura 6.48 se muestra la evolución del espectro de la disolución durante diferentes fases del experimento.

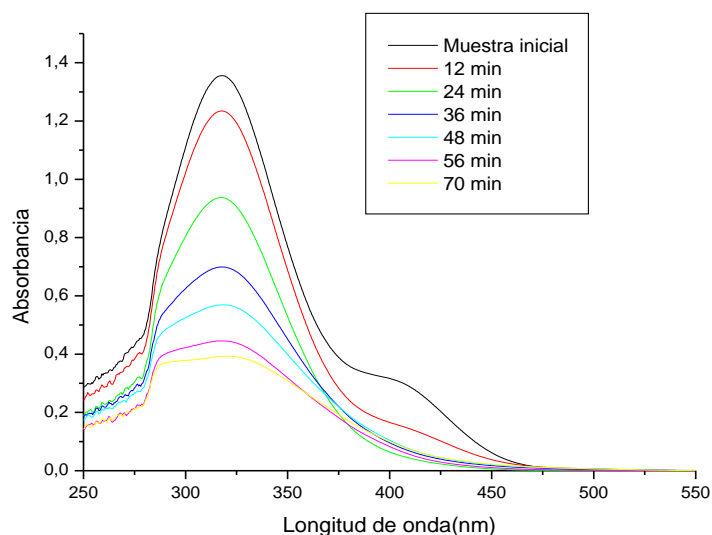


Figura 6.48. Curva de absorbancia de 4-Nitrofenol (20mg/l) + $TiO_2(1g/l)$

En la figura 6.48 la rápida disminución la absorbancia disminuye, lo que nos indica que el proceso es eficiente, en la figura 6.49 se muestran los valores de concentración del proceso.

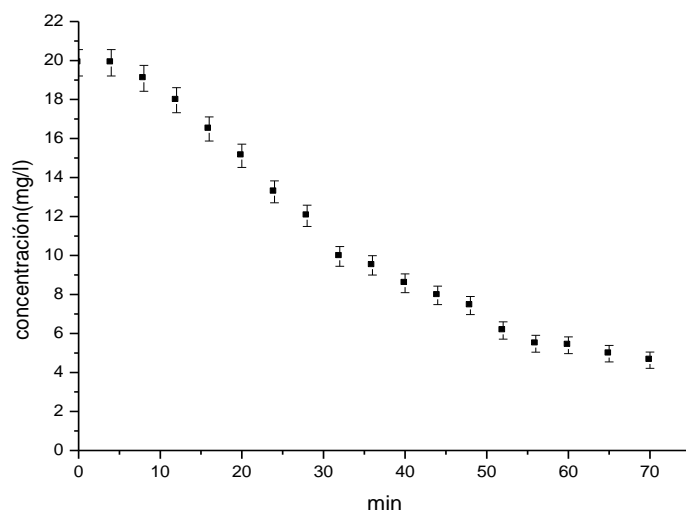


Figura 6.49. Evolución concentración 4-Nitrofenol

Se observa como la presencia del fotocatalizador aumenta la eficiencia del proceso llegándose a completar una degradación importante en 70 minutos.

6.5.3.2. Degradación de 4-Nitrofenol en disolución concentrada + $TiO_2(1g/l)$

En la *figura 6.50* se muestran los espectros de absorbancia de la disolución en diferentes instantes del proceso.

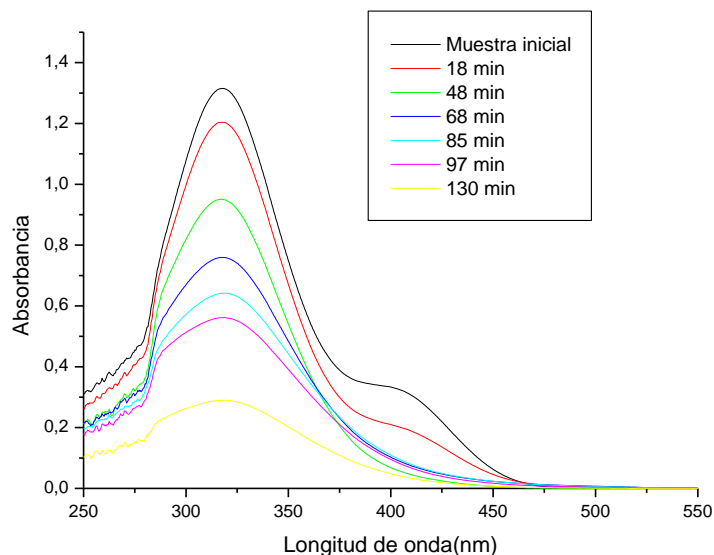


Figura 6.50. Espectros de absorbancia de 4-Nitrofenol (80mg/l) + $TiO_2(1g/l)$ ⁸

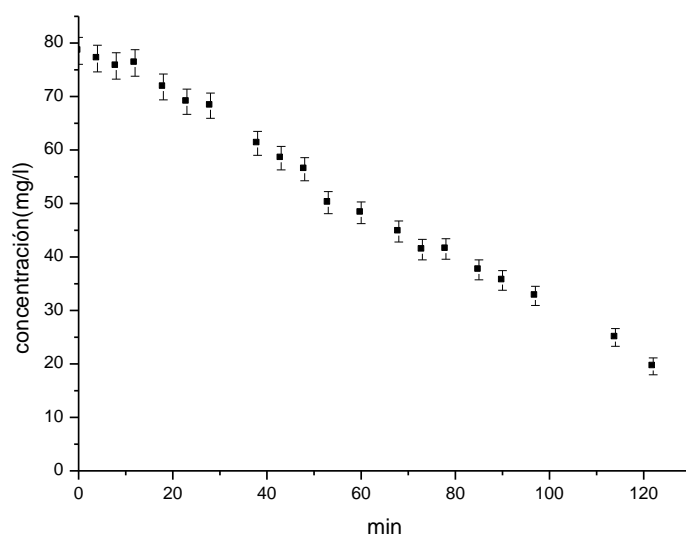


Figura 6.51. Evolución concentración 4-Nitrofenol

Los valores de concentración se reducen de forma constante durante todo el proceso en presencia del fotocatalizador al igual que en el anterior en caso. En un periodo de 2 horas la degradación en el proceso alcanza un valor del 80%.

6.5.3.3. Degradación 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1,5g/l)$

En la *figura 6.52* se muestra la evolución del compuesto en un proceso donde la concentración de fotocatalizador es de 1,5 g/l.

⁸ Las curvas no se corresponden con las concentraciones señaladas, sino a disoluciones de éstas a una cuarta parte.

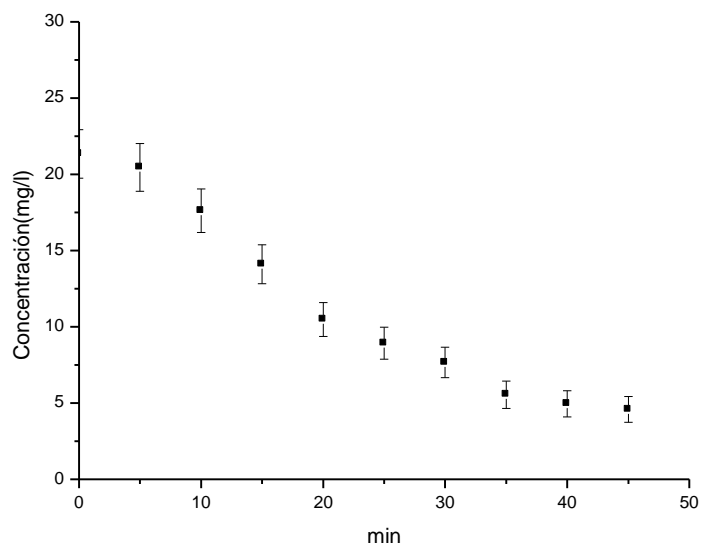


Figura 6.52. Evolución concentración 4-Nitrofenol

Se observa que la presencia del fotocatalizador favorece la degradación del compuesto, alcanzando un valor de degradación y reduciendo el tiempo del proceso en un 40%.

6.5.4. Análisis cinético 4-Nitrofenol

A la vista de los resultados obtenidos en los apartados 6.5.2 y 6.5.3 se han realizado un estudio cinético de la degradación del contaminante.

6.5.4.1. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada

En la figura 6.52 se muestra el ajuste de orden “0” para este proceso:

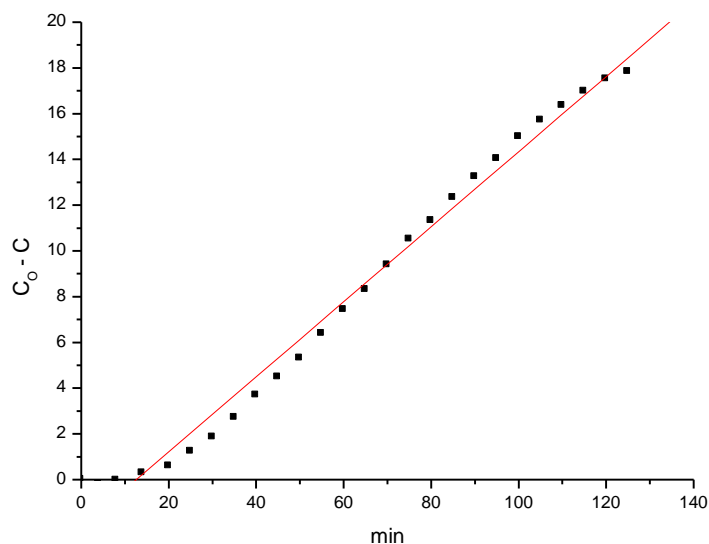


Figura 6.52. Ajuste cinético de orden “0” 4-Nitrofenol [] ↓

Los valores obtenidos se ajustan a una recta de pendiente $K = (0,164 \pm 0,003) \left(\frac{mg}{l \cdot min} \right)$ con un índice de correlación $R=0,993$.

La ecuación de la recta cinética es:

$$C_0 - C = 0,164 \cdot t$$

Ecuación 6.21. Recta cinética 4-Nitrofenol [] ↓

6.5.4.2. 4-Nitrofenol en disolución concentrada

El ajuste de orden “0” en estas condiciones se muestra a continuación:

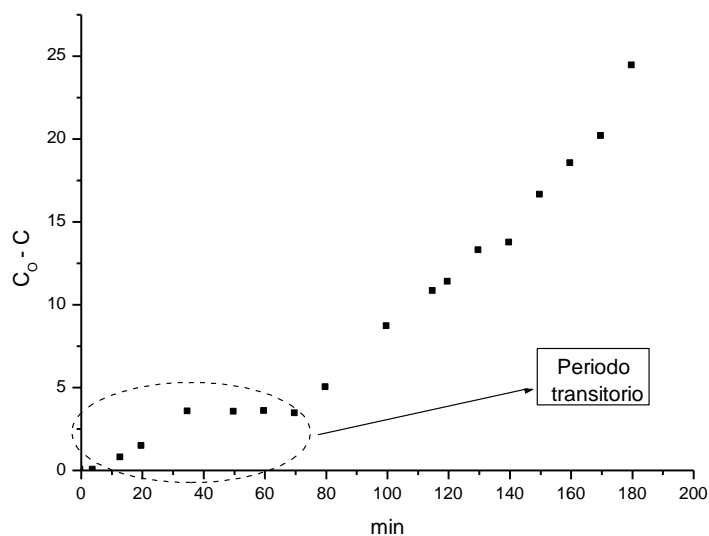


Figura 6.53. Ajuste cinético orden “0” 4-Nitrofenol []↑

Al igual que en casos anteriores existe un periodo transitorio inicial que no quedará incluido en el análisis cinético:

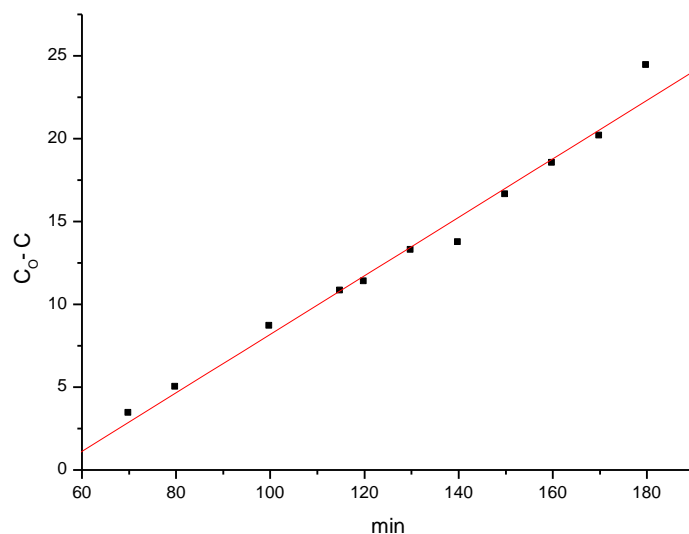


Figura 6.54. Ajuste cinético orden “0” 4-Nitrofenol []↑

Los parámetros obtenidos se han ajustado con una recta de índice de correlación $R=0,99$ y pendiente $K = (0,176 \pm 0,008) \left(\frac{mg}{l \cdot min} \right)$. La ecuación de la recta es:

$$C_0 - C = 0,176 \cdot t$$

Ecuación 6.22. Recta cinética 4-Nitrofenol []↑

6.5.4.3. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $TiO_2(1g/l)$

Para este proceso se ha realizado un ajuste cinético de orden “1”, ya que el de orden “0” no se corresponde con los resultados obtenidos.

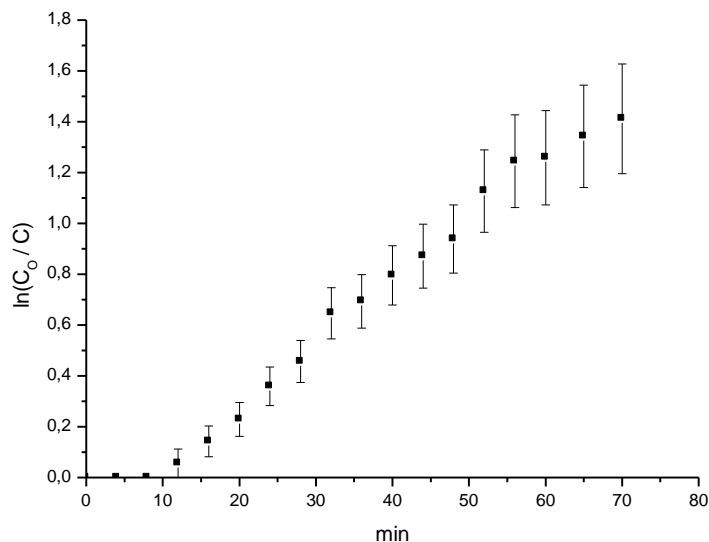


Figura 6.55. Ajuste cinético orden “1” 4-Nitrofenol[\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$

Los diez primeros minutos se han tomado con periodo transitorio. A partir de ellos se ha realizado el ajuste.

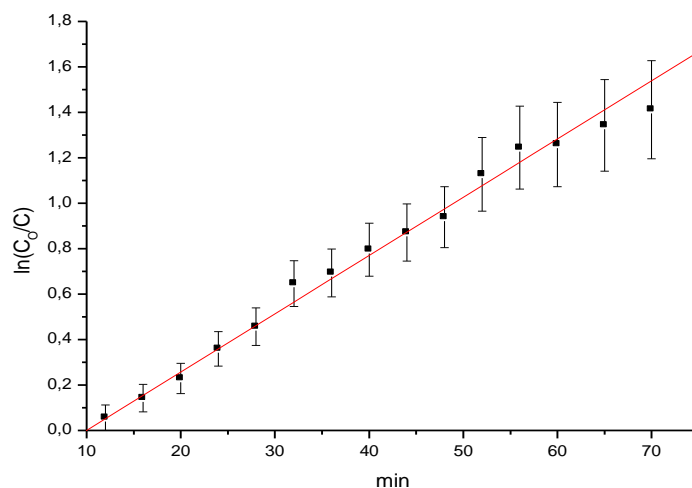


Figura 6.56. Ajuste cinético orden “1” 4-Nitrofenol[\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$

Los resultados obtenidos se aproximan a una recta de ajuste con un índice de correlación $R=0,996$ y pendiente $K=(0,025 \pm 6,3 \cdot 10^{-4}) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$, la recta cinética que se obtiene es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,025 \cdot t$$

Ecuación 6.23. Recta cinética 4-Nitrofenol [\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$

6.5.4.4. 4-Nitrofenol en disolución concentrada + TiO_2 (1g/l)

Para este proceso, el ajuste cinético que se aproxima más a los resultados experimentales es el de orden “1” (ver figura 6.57). Los resultados obtenidos del ajuste de orden “0” se muestran en la tabla de resultados representada en el apartado 6.5.5.

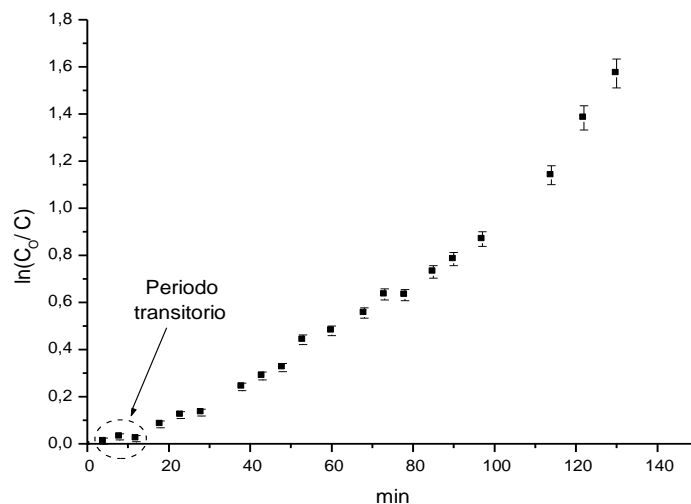


Figura 6.57. Ajuste cinético orden “1” 4-Nitrofenol[]↑ + TiO_2 (1g/l)

Las tres últimas muestras tomadas presentan valores inusualmente elevados que pueden tener su origen en la formación de nuevas subespecies que favorezcan el proceso. Estos valores junto con los del periodo transitorio han quedado fuera del ajuste cinético.

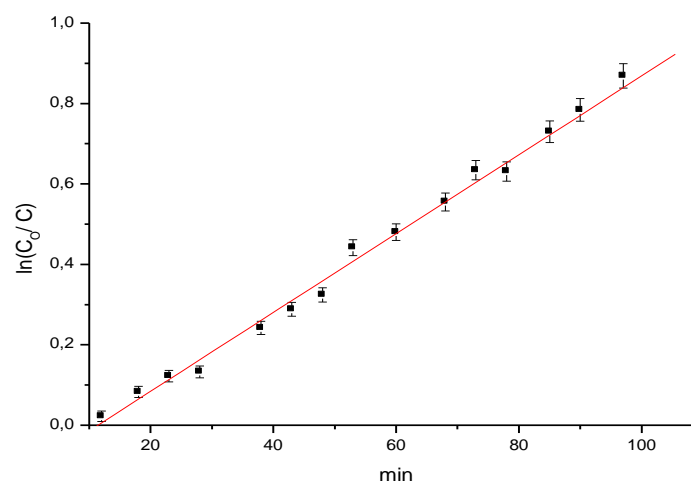


Figura 6.58. Ajuste cinético orden “1” 4-Nitrofenol[]↑ + TiO_2 (1g/l)

Los resultados se han ajustado una recta con un índice de correlación $R=0,995$ y pendiente $K = (0,009 \pm 2,4 \cdot 10^{-4}) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$. La recta de ajuste correspondiente al orden “1” es:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = 0,009 \cdot t$$

Ecuación 6.24. Recta cinética 4-Nitrofenol []↑ + TiO_2

6.5.4.5. 4-Nitrofenol en disolución poco concentrada + $\text{TiO}_2(1,5\text{g/l})$

Para este proceso, la cinética que mejor se aproxima a los resultados experimentales es la de orden "1" (ver figura 6.59).

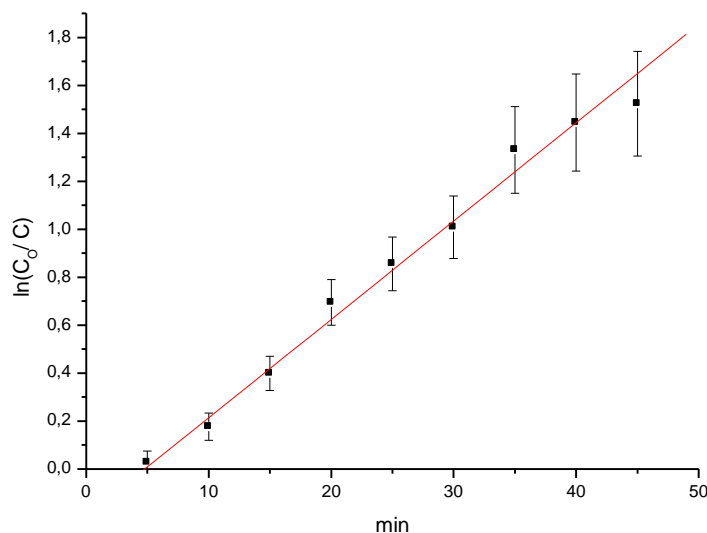


Figura 6.59. Ajuste cinético orden "1" 4-Nitrofenol[\downarrow] + $\text{TiO}_2(1,5\text{g/l})$

Los resultados obtenidos obedecen a una recta de ajuste con un índice de correlación $R=0,995$ y pendiente $K = (0,041 \pm 0,001) \left(\frac{1}{\text{min}} \right)$, la recta cinética obtenida es:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = 0,041 \cdot t$$

Ecuación 6.25. Recta cinética 4-Nitrofenol [\downarrow] + TiO_2

6.5.5. Resumen de resultados

En este apartado se han elaborado dos tablas en las que se muestran los resultados obtenidos en los ajustes cinéticos realizados.

En la *tabla 6.9* se muestra los valores correspondientes a los ajustes cinéticos de orden “0” del compuesto 4-Nitrofenol. En la *tabla 6.10* se muestran los que corresponden a las cinéticas de orden “1”.

Muestra	Orden	Ordenada origen (mg/l)	Pendiente $\left(\frac{mg}{l \cdot min}\right)$	R	Intervalo(min)
4-Nitrofenol []↓	0	$-2,065 \pm 0,289$	$0,164 \pm 0,004$	0,993	10-120
4-Nitrofenol []↑	0	$-9,461 \pm 1,105$	$0,1765 \pm 0,008$	0,990	60-180
4-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1g/l)	0	<i>No se ajusta</i>			
4-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	0	<i>No se ajusta</i>			
4-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	0	$-0,93 \pm 0,616$	$-0,49 \pm 0,007$	0,997	0-130

Tabla 6.9. Resultados de ajustes cinéticos de orden “0” 4-Nitrofenol

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente (min ⁻¹)	R	Intervalo(min)
4-Nitrofenol []↓	1	<i>No se ajusta</i>			
4-Nitrofenol []↑	1	$-0,17 \pm 0,022$	$0,002 \pm 1,68 \cdot 10^{-4}$	0,983	60-180
4-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1g/l)	1	$-0,256 \pm 0,019$	$0,025 \pm 6,36 \cdot 10^{-4}$	0,996	0-80
4-Nitrofenol[]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	1	$-0,196 \pm 0,025$	$0,041 \pm 0,001$	0,995	5-45
4-Nitrofenol[]↑ +TiO ₂ (1g/l)	1	$-0,111 \pm 0,012$	$0,01 \pm 2,49 \cdot 10^{-4}$	0,995	10-100

Tabla 6.10. Resultados de ajustes cinéticos de orden “1” 4-Nitrofenol



Al igual que en el resto de compuestos los procesos en presencia de TiO_2 se han ajustado a una cinética pseudo-primer orden, dependiente de la concentración de la especie contaminante y de la carga de catalizador. Los procesos en ausencia de TiO_2 se rigen por una cinética de orden “0”. Estos resultados se discutirán en el apartado siete.

En la *tabla 6.11* se muestran los valores de pH y temperatura medidos al final y al inicio de cada proceso.

Muestra	PH inicial	T ^a inicial	PH final	T ^a final
4-Nitrofenol [J]↓	5,4	16,8	3,3	20,8
4-Nitrofenol [J]↑	5,1	18,3	3	20,3
4-Nitrofenol [J]↓ +TiO ₂ (1g/l)	5,2	17,8	3,2	19,1
4-Nitrofenol [J]↓ +TiO ₂ (1,5g/l)	5,1	17,3	3	20,1
4-Nitrofenol [J]↑ +TiO ₂ (1g/l)	5	18,6	3,8	19,4

Tabla 6.12. Valores de PH y temperatura obtenidos

Los resultados coinciden con los del resto de compuestos, observando una acidificación de las muestras terminado el proceso.

**INDICE CAPÍTULO VII**

CAPÍTULO VII: ESTUDIO DE LOS RESULTADOS	88
7.1. Introducción.....	88
7.2. Estudio de los ajustes cinéticos.....	88
7.2.1 Estudios de la cinética de los compuestos en ausencia de TiO_2	88
7.2.2 Estudio de los ajustes cinéticos en presencia de TiO_2	92
7.2.2.1. Disoluciones poco concentradas + $\text{TiO}_2(1\text{g/l})$	92
7.2.2.2. Disoluciones poco concentradas + $\text{TiO}_2(1,5\text{ g/l})$	94
7.2.2.3. Disoluciones concentradas + $\text{TiO}_2 (1\text{g/l})$	95
7.3. Estudio de la influencia del TiO_2 para cada compuesto.....	97
7.3.1. Influencia del TiO_2 en disoluciones 2-Nitrofenol.....	97
7.3.2. Influencia del TiO_2 en disoluciones 3-Nitrofenol.....	98
7.3.3. Influencia del TiO_2 en disoluciones 4-Nitrofenol.....	99

CAPÍTULO VII: ESTUDIO DE LOS RESULTADOS

7.1. Introducción

En el capítulo se hará una comparativa global de los procesos realizados donde se valoraran las diferentes condiciones de los procesos, principalmente el efecto del fotocatalizador.

7.2. Estudio de los ajustes cinéticos

En este apartado se hará una comparación de los ajustes realizados para los tres compuestos en ausencia de TiO_2 , y después en presencia del catalizador.

7.2.1 Estudios de la cinética de los compuestos en ausencia de TiO_2

En los ajustes cinéticos realizados en el apartado 6 del proyecto se llegó a la conclusión de que en procesos en ausencia de fotocatalizador el ajuste cinético más apropiado era el de orden “0”. Cuando un proceso responde a un ajuste de orden “0” se concluye que el proceso no depende de la concentración del compuesto. Para cada compuesto se ha obtenido constantes cinéticas (a concentraciones alta y baja) se ha calculado la media entre ambas pues si no depende de la concentración es razonable pensar que las constantes cinéticas deben ser iguales independientemente de la concentración inicial. El que la fotólisis siga una cinética de orden cero no debe resultar extraño. Es muy probable que la intensidad de la lámpara sea suficiente para saturar con fotones las moléculas de nitrofenol en los niveles de concentración en los que nos movemos en este proyecto (que de por sí son bastante elevados), aunque no puede extrapolarse a disoluciones de contaminantes más concentradas.

Para hacer un estudio comparativo entre los tres compuestos ha sido necesario calcular un pendiente aparente (K_a) (figura 7.1).

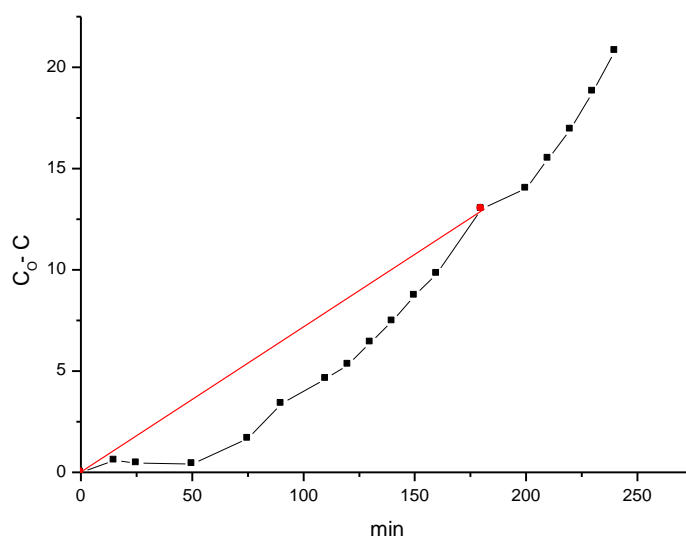


Figura 7.1. Obtención de la pendiente aparente (K_a)

En la figura 7.1 se puede observar una recta en roja de la cual obtendremos su pendiente, está pendiente incluirá los periodos transitorios que no están incluidos en los ajustes cinéticos. Dependiendo de los procesos que se estén comparando la pendiente aparente se calculará para un determinado tiempo del proceso.

En realidad, si el proceso fuese continuo, la pendiente aparente debería coincidir con la pendiente del ajuste cinético. Si no lo hace, es debido a que todos los experimentos se han iniciado a tiempo 0, es decir, el encendido de la lámpara, su puesta a régimen y la generación inicial de radicales en el sistema forman parte del tiempo del experimento.

En la *tabla 7.1* se muestran los resultados de las ecuaciones cinéticas obtenidas en estos procesos:

Muestra	Orden	Ordenada origen $\left(\frac{mg}{l}\right)$	Pendiente $\left(\frac{mg}{l \cdot min}\right)$	R	Intervalo (min)	Pendiente aparente (K_a)
2-Nitrofenol [J]↓	0	$-8,317 \pm 0,727$	$0,116 \pm 4,2 \cdot 10^{-3}$	0,992	90-240	0,044
2-Nitrofenol [J]↑	0	$-0,095 \pm 0,33$	$0,085 \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$	0,994	0-180	0,085
3-Nitrofenol [J]↓	0	$-3,875 \pm 0,22$	$-0,036 \pm 0,001$	0,996	100-180	$4,5 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol [J]↑	<i>No existe degradación en el periodo experimental</i>					
4-Nitrofenol [J]↓	0	$-2,065 \pm 0,289$	$0,164 \pm 0,004$	0,993	10-120	0,145
4-Nitrofenol [J]↑	0	$-9,461 \pm 1,105$	$0,176 \pm 0,008$	0,990	60-180	0,094

Tabla 7.1. Ajuste cinéticos en ausencia de TiO_2

Se ha realizado la media de los procesos del mismo compuesto y convirtiendo los resultados a unidades más comparables con otros estudios de la bibliografía se han obtenido las siguientes pendientes:

$$\text{2-Nitrofenol } K_a = 0,064 \frac{mg}{l \cdot min} = 4,6 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l \cdot min} = 4,6 \cdot 10^{-4} \frac{mM}{min}$$

$$\text{3-Nitrofenol } K_a = 4,5 \cdot 10^{-3} \frac{mg}{l \cdot min} = 3,23 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{l \cdot min} = 3,23 \cdot 10^{-5} \frac{mM}{min}$$

$$\text{4-Nitrofenol } K_a = 0,1195 \frac{mg}{l \cdot min} = 8,59 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{l \cdot min} = 8,59 \cdot 10^{-4} \frac{mM}{min}$$

En la *figura 7.2* y *7.3* se ha mostrado la conversión (α) en función del tiempo del proceso. La conversión α se ha definido como la cantidad de contaminante degradada en relación a la cantidad

inicial del mismo en el experimento. En términos de concentraciones puede escribirse

como: $\left(\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \right)$.

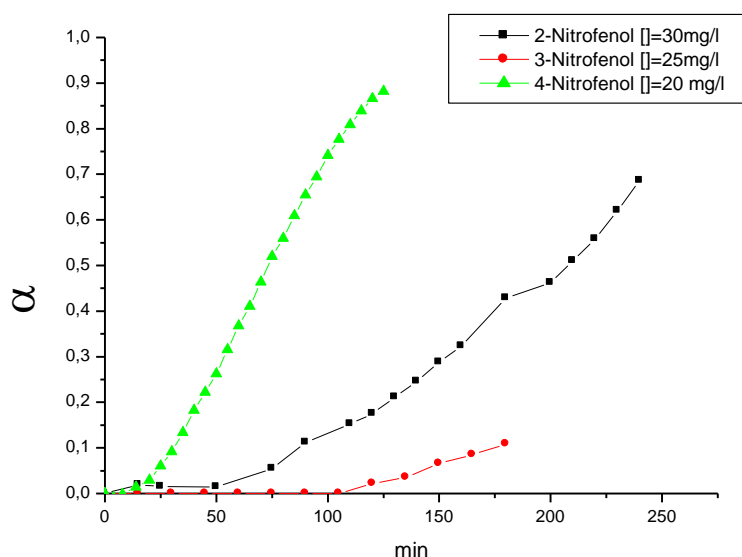


Figura 7.2. Porcentaje degradado de disoluciones poco concentradas $\left(\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \right)$

En la gráfica 7.2 se observa como el compuesto 4-Nitrofenol evoluciona de manera más rápida quedando reducida su concentración a una décima parte en 120 minutos. La mineralización del 2 y 3-Nitrofenol es más lenta, alcanzando el isómero 2-Nitrofenol una degradación del 70% en 240 minutos. El 3-Nitrofenol se mantiene muy estable, su degradación no supera el 10% transcurridos 180 minutos. Aunque debido al periodo transitorio inicial o periodo de inducción es difícil comparar las velocidades de degradación una vez el sistema entra en régimen, se puede observar cualitativamente en la gráfica 7.2 que para una conversión dada, esta obviamente se alcanza antes siempre en el 4-nitrofenol pero, más interesante resulta observar que la pendiente de la conversión frente al tiempo para una conversión dada es mayor también en el 4-nitrofenol y menor en el 3-nitrofenol (con un comportamiento intermedio para el 2-nitrofenol). Es decir, el contaminante más persistente no solo empieza a degradarse más tarde sino que una vez que empieza lo hace más despacio de modo que se puede concluir que es intrínsecamente más refractario a la radiación ultravioleta (a tiempos largos, en los que la lámpara ya está estabilizada y ya hay radicales en el medio).

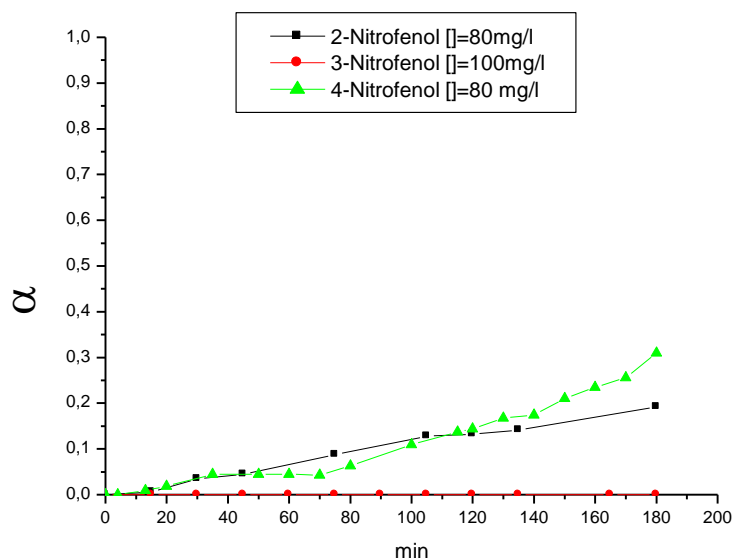


Figura 7.3. Porcentaje degradado de disoluciones concentradas $\left(\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \right)$

En las disoluciones concentradas los compuestos han tenido un comportamiento parecido pero con cambios significativos. Al igual que en las disoluciones poco concentradas el isómero que sufre una mayor transformación es el 4-Nitrofenol, seguido muy de cerca por el 2-Nitrofenol. El 3-Nitrofenol parece totalmente refractario a la radiación, no ha sufrido transformación durante el proceso, aunque es de prever que si el tiempo fuese lo suficientemente largo se iniciaría la degradación.

Aunque los valores de α en ambas gráficas son muy desiguales, si estos se convierten a valores absolutos (mg/l) los resultados son sorprendentemente muy parecidos. Esta similitud nos indica que en procesos en ausencia de TiO_2 la concentración inicial del compuesto no influye en los procesos, más bien parece depender de la intensidad de la lámpara. Es decir, nuestro sistema parece capaz de degradar una cierta cantidad de nitrofenol por unidad de tiempo, independientemente de la cantidad de contaminante que haya en el medio.

A la vista de los resultados globales obtenidos en los ajustes cinéticos la degradabilidad de los compuestos en ausencia de TiO_2 es:

$$\mathbf{4\text{-Nitrofenol}} \left(8,59 \cdot 10^{-4} \frac{mM}{\text{min}} \right) > \mathbf{2\text{-Nitrofenol}} \left(4,6 \cdot 10^{-4} \frac{mM}{\text{min}} \right) > \mathbf{3\text{-Nitrofenol}} \left(3,23 \cdot 10^{-5} \frac{mM}{\text{min}} \right)$$

Observando las constantes obtenidas se deduce que el compuesto más fotodegradable es el 4-Nitrofenol, que presenta una constante alta en comparación con los otros. En el lado opuesto se encuentra el 3-Nitrofenol que apenas se degrada en los procesos en ausencia de TiO_2 y tiene una constante cinética de un orden de magnitud menor que la de los otros compuestos.

7.2.2 Estudio de los ajustes cinéticos en presencia de TiO_2

En este apartado al igual que en el anterior se realizará un estudio de las constantes cinéticas obtenidas en los procesos en presencia de óxido de titanio. En el apartado 6 del proyecto se llegó a la conclusión de que los procesos fotodegradativos en presencia de TiO_2 se ajustan a cinéticas de orden “1”, por lo que la concentración del compuesto tendrá influencia en los resultados y habrá que hacer un análisis particular para concentración.

7.2.2.1. Disoluciones poco concentradas + $TiO_2(1g/l)$

En la tabla 7.2 se muestran los resultados de los procesos efectuados a concentraciones bajas y concentración de TiO_2 de 1 g/l.

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente(min^{-1})	R	Intervalo (min)	Pendiente aparente (K_a)
2-Nitrofenol [\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$	1	$-0,001 \pm 0,03$	$0,006 \pm 4,79 \cdot 10^{-4}$	0,978	0-150	$6,28 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol [\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$	1	$-0,813 \pm 0,084$	$0,012 \pm 7,3 \cdot 10^{-4}$	0,993	80-180	$1,66 \cdot 10^{-3}$
4-Nitrofenol [\downarrow] + $TiO_2(1g/l)$	1	$-0,253 \pm 0,019$	$0,025 \pm 6,36 \cdot 10^{-4}$	0,996	0-80	$2,56 \cdot 10^{-2}$

Tabla 7.2. Ajuste cinéticos disoluciones poco concentradas en presencia de $TiO_2(1g/l)$

En la figura 7.4 se muestra el porcentaje de degradación de cada compuesto en el transcurso del experimento:

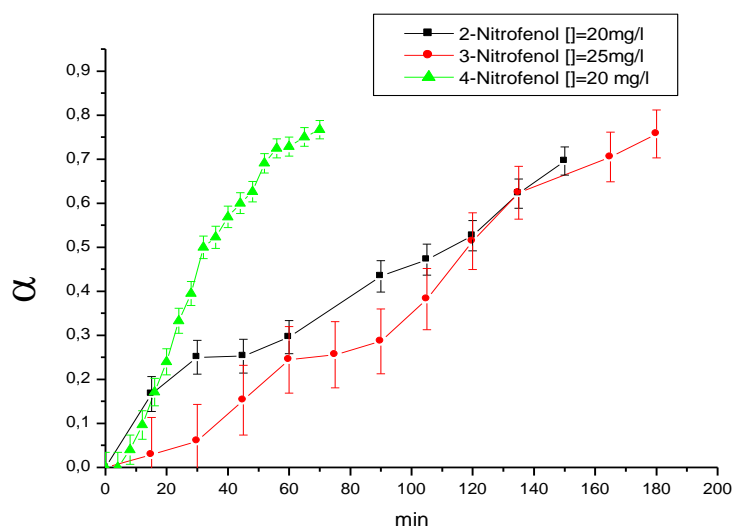


Figura 7.4. Porcentaje degradado de disoluciones poco concentradas + $TiO_2(1g/l)$

Se observa que la presencia del TiO_2 mejora la eficiencia de los procesos obteniendo unos valores de degradación óptimos en los tres compuestos. Además desaparece totalmente el periodo



transitorio observado en ausencia de catalizador. Al igual que en los casos en ausencia de TiO_2 para el isómero 4-Nitrofenol se consigue buenos valores en periodos cortos. Para 2 y 3-Nitrofenol el resultado es muy parecido ya que para ambos se consigue una degradación del 60% en 130 minutos.

Visualizando la *figura 7.4* y las constantes cinéticas, la degradabilidad de los compuestos en estas condiciones sigue este orden:

$$\mathbf{4\text{-Nitrofenol}}(2,56 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{2\text{-Nitrofenol}}(6,28 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{3\text{-Nitrofenol}}(1,66 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}})$$

La eficiencia del proceso 4-Nitrofenol se ve reflejada en las constantes cinética siendo un orden de magnitud mayor que la del resto de compuestos.

7.2.2.2. Disoluciones poco concentradas + $TiO_2(1,5\text{ g/l})$

En la *tabla 7.3* se muestran los resultados de los procesos efectuados a concentraciones bajas y concentración de TiO_2 de 1,5 g/l.

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente (min^{-1})	R	Intervalo (min)	Pendiente aparente (K_a)
2-Nitrofenol [] ↓ + $TiO_2(1,5\text{ g/l})$	1	$-0,017 \pm 0,026$	$0,008 \pm 4,83 \cdot 10^{-4}$	0,991	0-100	$6,9 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol [] ↓ + $TiO_2(1,5\text{ g/l})$	1	$-0,553 \pm 0,063$	$0,014 \pm 7,41 \cdot 10^{-4}$	0,994	50-150	$5,67 \cdot 10^{-3}$
4-Nitrofenol [] ↓ + $TiO_2(1,5\text{ g/l})$	1	$-0,196 \pm 0,025$	$0,041 \pm 0,001$	0,995	5-45	$3,38 \cdot 10^{-2}$

Tabla 7.3. Ajuste cinéticos disoluciones poco concentradas en presencia de $TiO_2(1,5\text{ g/l})$

En la *figura 7.5*. se muestra el porcentaje de degradación para los tres procesos:

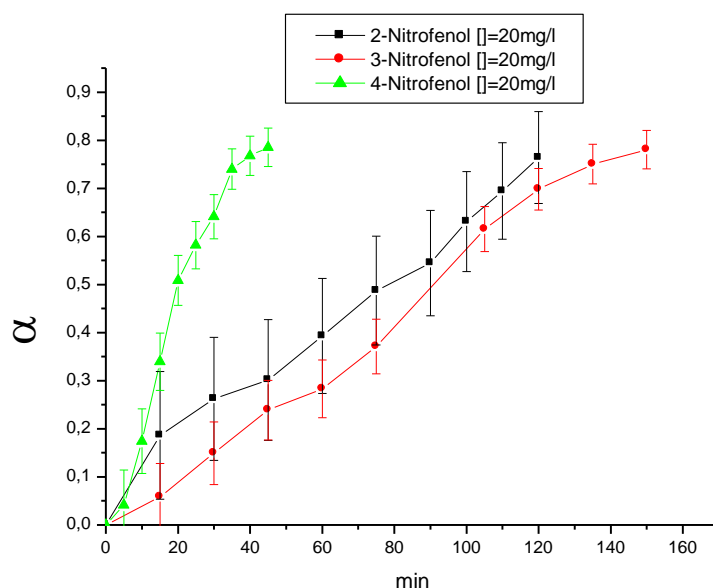


Figura 7.5. Porcentaje degradado en disoluciones poco concentradas + $TiO_2(1,5\text{ g/l})$

La degradabilidad de los compuestos queda ordenada de la siguiente manera:

$$4\text{-Nitrofenol} \left(3,38 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}} \right) > 2\text{-Nitrofenol} \left(6,9 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}} \right) > 3\text{-Nitrofenol} \left(5,67 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}} \right)$$

Se observa que en comparación con el apartado 7.2.2.1 la degradación de los compuestos ha aumentado y se han disminuido los tiempos de degradación, por lo que aumentar la cantidad de TiO_2 es beneficioso para los procesos. Los incrementos en la velocidad de degradación observados al aumentar la concentración de catalizador en un 50% (de 1 a 1,5 g/l) son del 25% para 2-

nitrofenol, 17% para 3-nitrofenol y 64% para 4-nitrofenol. Aunque los aumentos son generalizados, resultan inferiores precisamente para los contaminantes más difíciles de degradar.

7.2.2.3. Disoluciones concentradas + TiO_2 (1g/l)

En la *tabla 7.4* se reflejan los resultados de los procesos realizados a concentraciones altas y concentraciones de TiO_2 de 1 g/l. Estos datos son comparables con los obtenidos para disoluciones diluidas empleando la misma concentración de catalizador (1 g/l).

Muestra	Orden	Ordenada origen	Pendiente (min^{-1})	R	Intervalo (min)	Pendiente aparente (K_a)
2-Nitrofenol [\uparrow] + TiO_2 (1g/l)	1	$-0,003 \pm 0,008$	$2,4 \cdot 10^{-3} \pm 8,86 \cdot 10^{-5}$	0,993	0-180	$2,46 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol [\uparrow] + TiO_2 (1g/l)	<i>No se produce degradación en el periodo transcurrido</i>					
4-Nitrofenol [\uparrow] + TiO_2 (1g/l)	1	$-0,111 \pm 0,012$	$0,01 \pm 2,49 \cdot 10^{-4}$	0,995	10-100	$8,7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 7.4. Ajuste cinéticos disoluciones concentradas en presencia de TiO_2 (1g/l)

En la *figura 7.6* se muestra el porcentaje degradado de cada compuesto en cada muestreo:

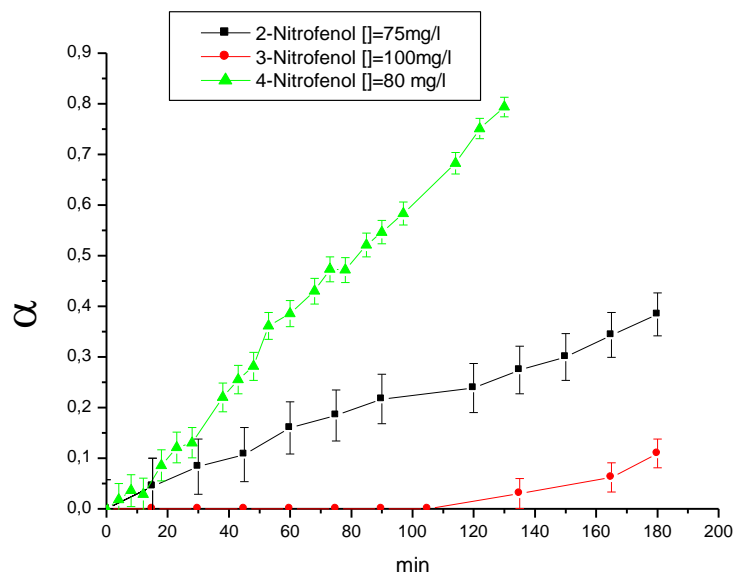


Figura 7.6. Porcentaje degradado de disoluciones concentradas + TiO_2 (1g/l)



Los procesos al igual que en los anteriores casos siguen la misma tendencia, aunque respecto a disoluciones diluidas la degradabilidad es mucho menor (téngase en cuenta que se ha aumentado la concentración del contaminante en un factor (x4) o (x5)). Para 4-Nitrofenol se consigue un resultado óptimo ($\alpha=0,8$, $t=130$ min). Para el resto de compuestos no se consigue la degradación deseada.

Sin embargo, si se compara con los estudios de degradación de disoluciones concentradas sin catalizador (*figura 7.3*), la mejora es evidente. Por ejemplo a las 3 horas de irradiación, 4-Nitrofenol y 2-nitrofenol al menos duplican la degradación conseguida sólo mediante fotólisis. En el caso del 3-nitrofenol, un 10% de conversión parece poco pero en ausencia de catalizador no se degradaba en absoluto.

La degradabilidad de los compuestos en disoluciones no concentradas sigue el siguiente orden:

4-Nitrofenol ($8,7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}$) > **2-Nitrofenol** ($2,46 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}$) > **3-Nitrofenol** (No se degrada)

7.3. Estudio de la influencia del TiO_2 para cada compuesto

En este apartado se compararán los procesos realizados con diferente carga de catalizador para cada compuesto.

7.3.1. Influencia del TiO_2 en disoluciones 2-Nitrofenol

En la figura 7.7 se muestra una comparativa global de los procesos realizados para el isómero 2-Nitrofenol con diferentes concentraciones de catalizador presente:

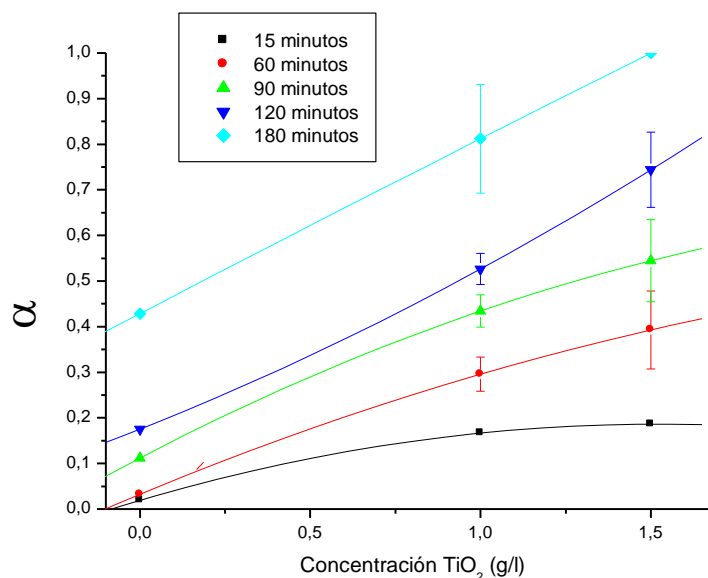


Figura 7.7. Porcentaje degradado de disolución 2-Nitrofenol(20mg/l) en diferentes fases de los experimentos

Durante todo el proceso se observa que la presencia de catalizador acelera la degradación. Si nos fijamos en los datos correspondientes a tiempos largos la influencia del catalizador aumenta, haciendo que la diferencia entre procesos con diferentes cargas crezca. No parece que la concentración óptima de catalizador sea de 1,5 g/l pues de la gráfica se deduce que incrementando más la concentración de TiO_2 probablemente se reducirían los tiempos necesarios para alcanzar una determinada conversión.

7.3.2. Influencia del TiO_2 en disoluciones 3-Nitrofenol

En la figura 7.8 se muestran los valores de los procesos realizados para el compuesto 3-Nitrofenol con diferentes cargas de catalizador:

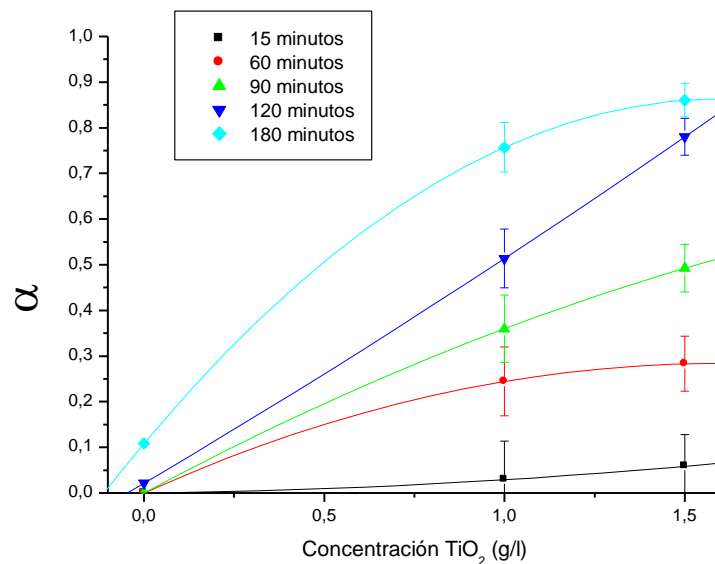


Figura 7.8. Porcentaje degradado de disolución 3-Nitrofenol(25mg/l) en diferentes fases de los experimentos

La conversión de nuevo mejora al aumentar la carga de catalizador. Lo comentado para 2-nitrofenol es aplicable a este contaminante. Da la impresión de que podría haberse incrementado la carga de catalizador.

7.3.3. Influencia del TiO_2 en disoluciones 4-Nitrofenol

En la *figura 7.9* se muestra los resultados obtenidos para el isómero 4-Nitrofenol:

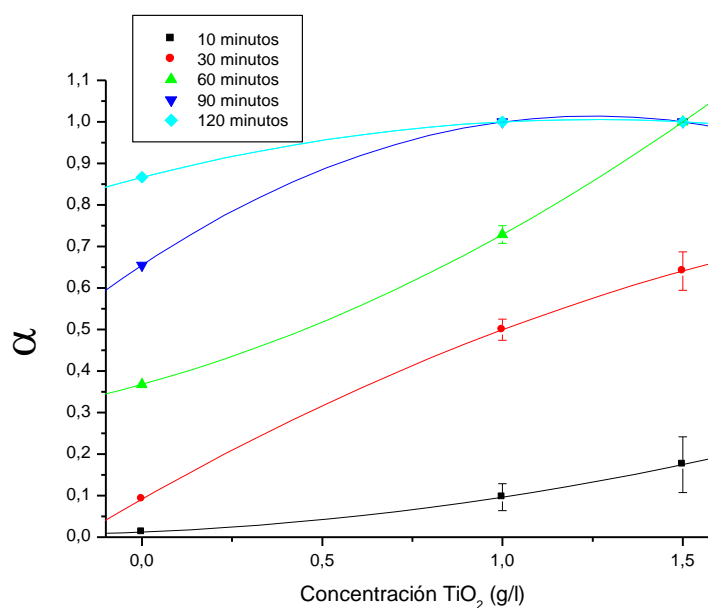


Figura 7.9. Porcentaje degradado de disolución 4-Nitrofenol(20mg/l) en diferentes fases de los experimentos

La *figura 7.9* se observa como en experimentos de diferentes duraciones se ha llegado a una degradación elevada, del 90% o superior lo que nos da una idea de que este es el compuesto más degradable de los estudiados. El periodo más corto para el que se ha llegado a la práctica degradación son 60 minutos, esto se ha conseguido con una concentración de catalizador de 1,5 g/l.

En este contaminante, la probabilidad de incrementar la concentración de TiO_2 solo tiene sentido si lo que se pretende es acelerar el proceso de degradación. Sin catalizador necesitamos más de 2 horas para una degradación próxima al 90%, con 1 g/l de catalizador basta con 90 minutos y con 1,5 g/l el tiempo se reduce a 60 minutos. Parece haber potencial para incrementar también en este caso la concentración de TiO_2 .

**INDICE CAPÍTULO VIII**

CAPÍTULO VIII: EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS	101
8.1. Introducción	101
8.2. Estimación para 2-Nitrofenol	102
8.2.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	102
8.2.2. Estimación en disoluciones concentradas.	104
8.3. Estimación para 3-Nitrofenol	105
8.3.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	105
8.3.2. Estimación en disoluciones concentradas.	106
8.4. Estimación para 4-Nitrofenol	107
8.4.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.....	107
8.4.2. Estimación en disoluciones concentradas.	108
8.5. Comparación de resultados.....	109

CAPÍTULO VIII: EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS

8.1. Introducción

En el *capítulo VIII* se trabajará sobre las ecuaciones y constantes cinéticas obtenidas en el *Capítulo VI*, siendo éstas la base para realizar un conjunto de cálculos a partir de los cuales estimaremos la cantidad de contaminante que se podría degradar en una hora y la cantidad de óxido de titanio que habría que utilizar en el proceso.

A continuación se muestra el desarrollo matemático en el que está basada la extrapolación efectuada. En primer lugar, a la catálisis heterogénea habrá que añadirle el proceso de fotólisis que hemos comprobado que en ciertos casos y contaminantes es importante, y habrá que evaluar si su contribución es importante. Además, dado que la concentración de TiO_2 parece que influye en la velocidad de degradación, como de hecho se muestra en que las constantes obtenidas son diferentes, vamos a suponer que la degradación del contaminante obedece a la siguiente ecuación cinética:

$$-\frac{d[Nitrofenol]}{dt} = K[TiO_2][Nitrofenol] + K_{Fotólisis}$$

Ecuación 8.1. Extrapolación de la concentración degradada

En la *ecuación 8.1* se relaciona la cantidad del compuesto degradado con dos constantes una debida a los procesos de fotólisis (de orden 0) y otra constante que variará en función de la concentración de óxido de titanio (IV) y del compuesto (que hemos estimado de orden 1, ya que la concentración de catalizador no varía durante el proceso y debe estar implícita en la constante cinética obtenida). Nótese que lo que denominamos $K[TiO_2]$ es en realidad la K que obteníamos en el análisis cinético.

En los experimentos realizados se ha comprobado que la diferencia entre procesos de fotólisis y fotocatalisis es grande por lo que se ha decidido despreciar inicialmente la constante $K_{Fotólisis}$, posteriormente se comprobará si esta suposición ha sido correcta. Integrando la ecuación obtenemos:

$$\ln\left(\frac{[Nitrofenol]_0}{[Nitrofenol]_t}\right) = K[TiO_2]t$$

Ecuación 8.2. Extrapolación de la concentración degradada (simplificada)

Sabiendo que la conversión del coeficiente de degradación α es:

$$\alpha = \left(\frac{[Nitrofenol]_0 - [Nitrofenol]}{[Nitrofenol]_0}\right) = 1 - \frac{[Nitrofenol]}{[Nitrofenol]_0} \longrightarrow \frac{[Nitrofenol]_0}{[Nitrofenol]_t} = \frac{1}{1 - \alpha}$$

Ecuación 8.3. Coeficiente de degradación α

Sustituyendo en la *ecuación 8.2* obtenemos la ecuación lineal a través de la cual estimaremos los resultados para cada compuesto. Esta estimación dependerá de tres variables: la concentración de óxido de titanio (IV), el coeficiente de degradación o conversión α y la duración del proceso.

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = K[\text{TiO}_2] t$$

Ecuación 8.4. Estimación de resultados

Para obtener resultados comparables, se ha fijado un tiempo de reacción de 1 hora para todos los procesos, lo que permitirá estimar el valor de la constante global $K[\text{TiO}_2]$ necesaria para alcanzar una conversión determinada a ese tiempo fijado de antemano. Hemos de tener en cuenta que la cantidad máxima de TiO_2 en una muestra es de 4 g/l (Ray, 1999), porque concentraciones mayores favorecerían la dispersión y saturarían las muestras disminuyendo la eficacia de los procesos, de modo que ese es nuestro límite superior de concentración de catalizador.

8.2. Estimación para 2-Nitrofenol

Se han realizado dos estudios, uno en disoluciones concentradas y otro en disoluciones menos concentradas.

8.2.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.

Para la estimación en disoluciones poco concentradas se han utilizado los procesos explicados en los apartados 6.2.2.1 y 6.2.2.3. En el primero se utilizó una concentración de TiO_2 de 1 g/l en el segundo se incrementó a 1,5 g/l.

La estimación de las rectas en función de la conversión del coeficiente de degradación es:

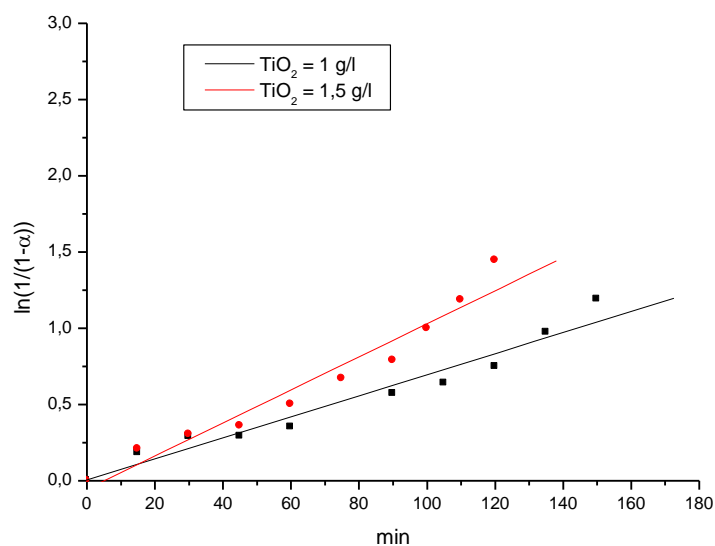


Figura 8.1. Estimación para disoluciones 2-Nitrofenol (20mg/l)

Las pendientes obtenidas son:

$$K [\text{TiO}_2] (1\text{g/l}) = (0,0069 \pm 0,0005) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,0069 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$K [\text{TiO}_2] (1,5\text{g/l}) = (0,0108 \pm 0,0009) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,0072 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$



Realizando una media de los datos obtenidos a diferentes concentraciones se ha calculado una estimación global para el proceso de:

$$K = 0,007 \frac{g}{l \cdot \text{min}}$$

Ecuación 8.5. Pendiente para disoluciones de 2-Nitrofenol(20mg/l)

Introduciendo los valores $t=60\text{min}$ y $\alpha=0,99$ en la *ecuación 8.4* se obtiene la concentración de TiO_2 óptima para alcanzar la degradación completa. En este caso, la concentración óptima de óxido de titanio (IV) para disoluciones 2-Nitrofenol(20 mg/l) es 10,96 g/l. Esta cantidad excede el máximo, con una concentración máxima de 4g/l se conseguiría degradar un 81% del total.

Para comprobar si la suposición inicial de no tomar en cuenta la $K_{\text{Fotólisis}}$ es correcta, compararemos los resultados con ella:

$$K = 7 \frac{mg}{l \cdot \text{min}} \qquad K_{\text{Fotólisis}} = 0,044 \frac{mg}{l \cdot \text{min}}$$

La K obtenida es dos órdenes de magnitud mayor, por lo tanto la suposición inicial en la que despreciábamos la $K_{\text{Fotólisis}}$ es válida, ya que su influencia en el proceso es pequeña.

8.2.2. Estimación en disoluciones concentradas.

Para la estimación de una disolución concentrada (75mg/l) de 2-Nitrofenol, disponemos del proceso explicado en el apartado 6.2.2.2, en él, las concentraciones del compuesto y del catalizador eran de 80mg/l y 1g/l respectivamente.

La estimación del proceso sería:

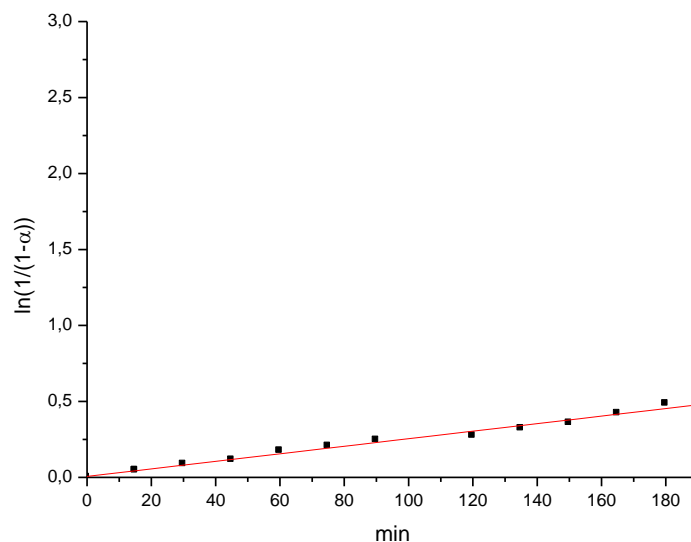


Figura 8.2. Estimación para disoluciones 2-Nitrofenol (75mg/l)

La pendiente de la recta es:

$$K [\text{TiO}_2](1\text{g/l}) = (0,00102 \pm 0,0005) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,00102 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Sustituyendo en la ecuación 8.4 los valores correspondientes, se obtiene que la concentración de TiO_2 necesaria para conseguir la degradación completa en 60 minutos, en este caso equivaldría a 75,2 g/l. Esta cantidad además de sobrepasar el límite sería impracticable el dispersarla y mantenerla en suspensión dando un mínimo de penetración a la radiación. Con una concentración óptima de 4 g/l el compuesto se degradaría un 28%.

8.3. Estimación para 3-Nitrofenol

Se ha realizado la estimación con el mismo procedimiento que en el anterior compuesto.

8.3.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.

En la estimación de disoluciones poco concentradas (25mg/l) se han utilizado los procesos explicadas en los apartados 6.2.2.1 y 6.2.2.3. En el primero se utilizó una concentración de TiO_2 de 1 g/l, en el segundo de 1,5 g/l.

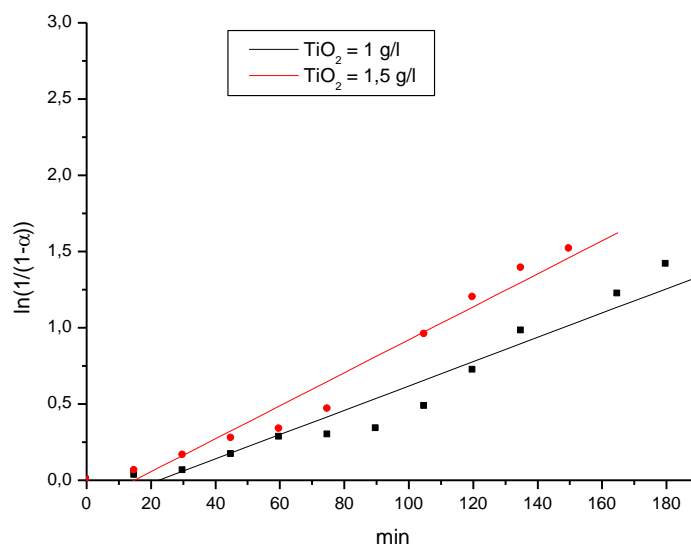


Figura 8.3. Estimación para disoluciones 3-Nitrofenol (25mg/l)

Las pendientes obtenidas son:

$$K [\text{TiO}_2] (1\text{g/l}) = (0,007 \pm 0,0006) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,007 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$K [\text{TiO}_2] (1,5\text{g/l}) = (0,0091 \pm 0,0007) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,006 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Se ha realizado una media de los datos, obteniendo una pendiente global para el proceso:

$$K = 0,0065 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Ecuación 8.6. Pendiente para disoluciones de 3-Nitrofenol(25mg/l)

Haciendo la extrapolación para un proceso de una hora, se obtiene que la concentración óptima de TiO_2 necesaria para mineralizar la muestra es 11,8 g/l. Este valor sobrepasa el máximo, con una concentración de 4 g/l de TiO_2 se conseguiría una degradación de un 79%.



Al igual que en 2-Nitrofenol, comprobaremos si la $K_{\text{Fotólisis}}$ es despreciable como hemos supuesto:

$$K = 6,5 \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{min}} \qquad K_{\text{Fotólisis}} = 0,045 \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Observando la magnitud de las constantes, se comprueba que la afirmación es válida.

8.3.2. Estimación en disoluciones concentradas.

En los procesos de fotólisis y fotocatalisis en los que se experimentó con disoluciones concentradas de 3-Nitrofenol (*apartados 6.3.1.2 y 6.3.2.2*), no se obtuvieron resultados óptimos para el estudio debido a que el compuesto se mantuvo inalterable durante el proceso. Por lo tanto no se ha podido realizar una estimación futura del compuesto 3-Nitrofenol en estas condiciones.

8.4. Estimación para 4-Nitrofenol

8.4.1. Estimación en disoluciones poco concentradas.

Las extrapolaciones para el compuesto 4-Nitrofenol están basadas en los procesos experimentales descritos en los apartados 6.4.3.1 y 6.4.3.3.

Se han obtenido los siguientes datos para cada proceso:

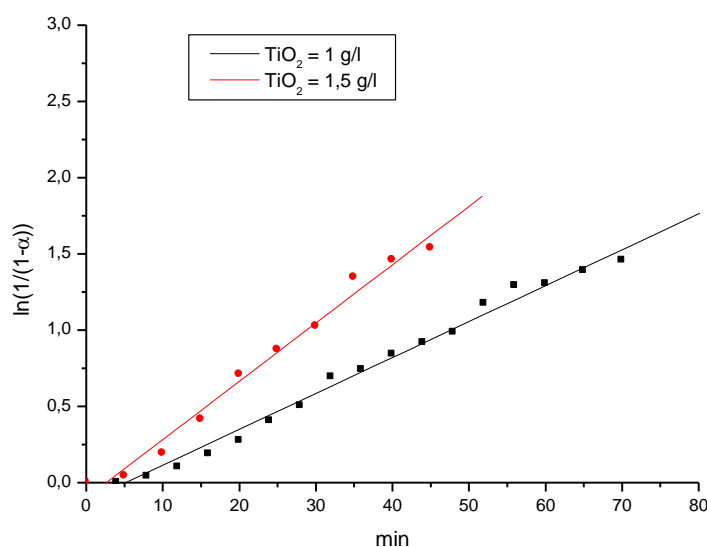


Figura 8.4. Estimación para disoluciones 4-Nitrofenol (20mg/l)

Las pendientes obtenidas son:

$$K [\text{TiO}_2](1\text{g/l}) = (0,0236 \pm 0,0007) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,0236 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

$$K [\text{TiO}_2](1,5\text{g/l}) = (0,038 \pm 0,002) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,0253 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

La pendiente global del proceso que será utilizada en la estimación es:

$$K = 0,0244 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Ecuación 8.7. Pendiente para disoluciones de 4-Nitrofenol(20mg/l)

Aplicando la ecuación 8.4, que la degradación total del compuesto en una hora se conseguirá introduciendo 3,14 g/l de TiO₂ en la disolución.

Para comprobar si la suposición inicial de no tomar en cuenta la $K_{\text{Fotólisis}}$ es correcta, compararemos los resultados obtenidos en este proceso:

$$K = 24,4 \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{min}} \qquad K_{\text{Fotólisis}} = 0,145 \frac{\text{mg}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Al igual que en los otros dos compuestos la suposición inicial es correcta.

8.4.2. Estimación en disoluciones concentradas.

La estimación en estas condiciones se basa en el proceso experimental desarrollado en el apartado 6.4.3.2 de este proyecto.

En la *gráfica 8.5* se muestra los resultados en función del coeficiente de degradación:

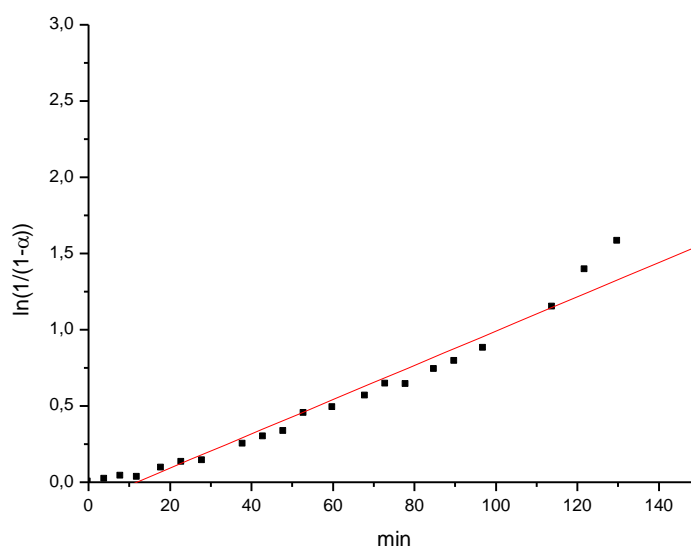


Figura 8.5. Estimación para disoluciones 4-Nitrofenol (80mg/l)

La pendiente de la recta es:

$$K [\text{TiO}_2](1\text{g/l}) = (0,0112 \pm 0,0005) \frac{1}{\text{min}} \longrightarrow K = 0,0112 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Sustituyendo en la *ecuación 8.4* los valores correspondientes, se obtiene que una concentración de TiO_2 de 6,85g/l sería suficiente para degradar completamente la muestra en 60 minutos. Este valor supera el límite de 4g/l, si fijamos un proceso con una concentración de 4 g/l de TiO_2 obtendríamos una degradación en una hora del 93%.



8.5. Comparación de resultados

Las concentraciones óptimas de TiO_2 estimadas para disoluciones poco concentradas son 10,96g/l, 11,8 g/l y 3,14 g/l para 2, 3 y 4-Nitrofenol respectivamente. Las concentraciones óptimas de 2 y 3-Nitrofenol son elevadas y puede que interfieran en los procesos de forma desfavorable, ya sea aumentando la dispersión de luz o saturando las muestras, impidiendo llegar a una degradación completa. Por lo tanto se ha comprobado que el único de los isómeros susceptible a ser degradado en una hora es el 4-Nitrofenol.

Para disoluciones concentradas los resultados son similares. Para el compuesto 3-Nitrofenol no ha sido posible realizar una estimación. Para degradar el isómero 2-Nitrofenol se necesitarían 75,2 g/l de TiO_2 , esta cantidad es impracticable para dispersarla en agua en un proceso de fotocatalisis, ya que aunque se pudiese mantener en suspensión haría la muestra muy opaca a la radiación este cantidad no se pudo diluir en agua, debido a esto, no es posible degradar la totalidad de 2-Nitrofenol en una hora. En el caso del 4-Nitrofenol la concentración óptima de TiO_2 es 6,85 g/l, esta cantidad puede favorecer fenómenos que influyen en el desarrollo del proceso como son la dispersión de luz; a concentraciones menores como (3 o 4 g/l) se conseguiría un porcentaje de degradación alto y cercano al total.

CAPÍTULO IX: COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA

En la actualidad, la fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente estudiada. El objetivo de este capítulo es comparar los resultados obtenidos en este proyecto con los resultados en otros estudios similares.

“Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion” (Palmisiano,1991)

Se trata de un estudio similar al proyecto. En el cual se han investigado la influencia de varios parámetros en la fotodegradación de compuestos nitroaromáticos.

En el estudio se realizaron dos series de experimentos. En la primera se utilizó un fotorreactor de volumen 50 ml y una lámpara de media de presión de potencia 1500W. Las concentraciones utilizadas fueron para el TiO_2 de 1g/l y para los compuestos a degradar 100 mg/l. El valor de PH de las disoluciones fue ajustado a 3 mediante la adición de ácido sulfúrico. Antes de empezar la irradiación se introdujo oxígeno puro en las muestras. Los periodos experimentales fueron de una hora y sólo la mineralización completa cuando las muestras fueron irradiadas y saturadas con oxígeno.

En la segunda serie de experimentos se utilizó un fotorreactor de mayor capacidad (1,5 L). Las concentraciones utilizadas fueron variables. La concentración de TiO_2 en un rango entre 0,2-2 g/l y la de los compuestos entre 30 y 300 mg/l. La lámpara también se reemplazó, se utilizó una de 500 W de potencia. En esta segunda serie se realizó un análisis cinético.

En el estudio se concluye que los procesos de fotodegradación de los compuestos siguen una pseudo-cinética de orden “1” y que las constantes obtenidas decrecen con la concentración inicial de compuestos orgánicos y aumentan cuando la cantidad de TiO_2 y oxígeno se incrementa. Las constantes obtenidas son:

$$\mathbf{4\text{-Nitrofenol}}(7 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{2\text{-Nitrofenol}}(6,8 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{3\text{-Nitrofenol}}(7 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\text{min}})$$

El orden de los procesos y la degradabilidad de los compuestos obtenida coincide con lo que se ha obtenido en el proyecto. Los valores de las constantes cinéticas obtenidas son menores que las obtenidas en el proyecto, esto se puede deber a que las disoluciones utilizadas en la segunda serie de experimentos del estudio es mucho mayor que la utilizada en nuestro proyecto y a que esta serie no se inyectó oxígeno en las muestras.

En la primera serie se concluyó que se consiguió la degradación completa para todos los compuestos en tiempos menores de una hora, esto se puede deber a que el volumen del fotorreactor era muy pequeño y la potencia de la lámpara era elevada.

“Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols” (Di Paola, 2004)

Trabajo que muestra la degradación de los tres isómeros en presencia de TiO_2 , en función del tiempo de irradiación.

En los procesos se utilizó un fotorreactor de 0,5 L y una lámpara de mercurio de media presión de potencia 125W. Las disoluciones de nitrofenoles utilizadas fueron de concentraciones variables (14-140 mg/l), la concentración de TiO_2 se fijó en 4 g/l.

Al igual que en el proyecto la cinética se ajusta a una de pseudo-primer orden. Los resultados obtenidos en este informe se muestran en la *figura 8.1*:

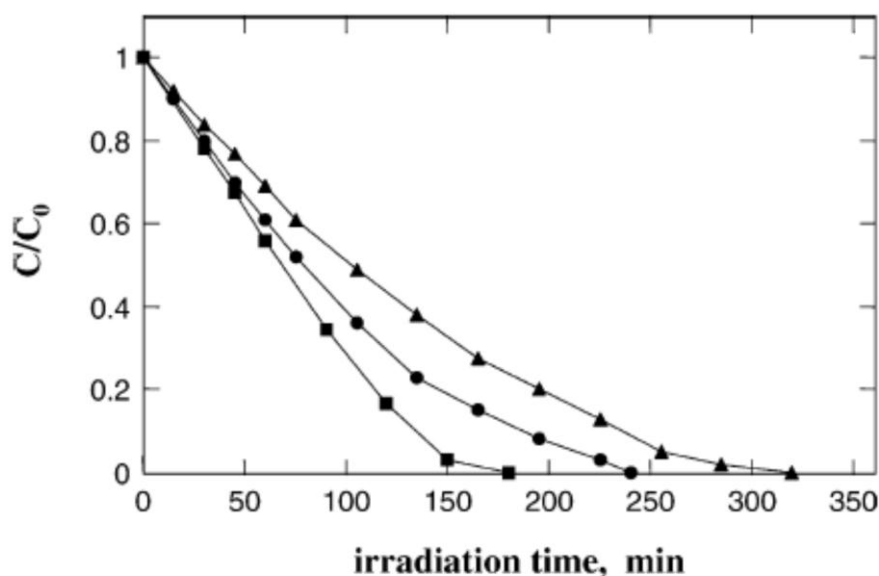


Fig. 1. Photocatalytic degradation of nitrophenols (0.5 mM) on TiO_2 (4 g l^{-1}): (■) 4-nitrophenol, (▲) 3-nitrophenol, (●) 2-nitrophenol.

Figura 9.1. Degradación de los compuestos en presencia de 4 g/l de TiO_2

La concentración inicial de los procesos mostrados en la figura es mayor que la utilizada en nuestros procesos (70mg/l) y la concentración de TiO_2 también es superior (4g/l). Se confirma al igual que en proyecto que el compuesto menos estable es el 4-Nitrofenol seguido por 2 y 3-Nitrofenol.

Las constantes cinéticas obtenidas en procesos en los que la concentración inicial era de 40 mg/l fueron:

$$\mathbf{4\text{-Nitrofenol}}(1,2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{2\text{-Nitrofenol}}(1 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{3\text{-Nitrofenol}}(8,7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}})$$

Las constantes obtenidas en nuestro proceso experimental:

$$\mathbf{4\text{-Nitrofenol}}(2,56 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{2\text{-Nitrofenol}}(6,28 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}}) > \mathbf{3\text{-Nitrofenol}}(1,66 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min}})$$

Las constantes obtenidas en los procesos tienen el mismo orden de magnitud, a las diferencias de concentraciones de los compuestos y catalizador. Al igual que en el anterior estudio y en nuestro proceso se ha comprobado que al aumentar la concentración inicial la velocidad del proceso disminuye.

También se analizó el PH de las muestras, comprobándose la acidificación durante el proceso de degradación.

“Influence of pH on the degradation kinetics of nitrophenol isomers in a heterogeneous photocatalytic system” (Augugliaro, 1993)

Este informe nos demuestra la influencia del PH en los procesos de fotodegradación, para llevar a cabo este estudio se ha realizado el mismo proceso con valores de PH diferentes (3,5,7,9,11).

En este trabajo se utilizó un fotorreactor cilíndrico de 3L y se utilizó una lámpara de 500W. La concentración de TiO_2 se mantuvo fija para todos los experimentos (0,8 g/l). El ajuste del PH se ha realizado mediante la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio para las disoluciones básicas.

Se ha demostrado al igual que en los otros casos que todos los procesos se ajustan a una pseudo-cinética de primer orden. También se ha comprobado que los tres isómeros tienen un comportamiento similar antes los cambios de PH, los tres isómeros varían la longitud de onda de su espectro característico.

Values of pseudo-first order rate constant, k_{obs} , as a function of initial values of pH and nitrophenol concentration, c_{in}

pH=3		pH=5		pH=7		pH=9		pH=11	
c_{in} (ppm)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})	c_{in} (ppm)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})	c_{in} (ppm)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})	c_{in} (ppm)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})	c_{in} (ppm)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4$ (s^{-1})
2-Nitrophenol									
56.5	1.16	50.8	0.98	51.9	0.87	51.7	0.62	53.1	0.51
105.1	0.74	48.9	0.89	90.1	0.57	106.7	0.47	105.5	0.41
105.3	0.71	89.1	0.55	151.4	0.49	144.1	0.36	107.3	0.48
138.4	0.55	93.7	0.67	194.4	0.34	181.3	0.29	146.5	0.37
202.4	0.39	146.6	0.44	300.5	0.22	300.4	0.22	204.4	0.29
297.7	0.26	199.9	0.34					295.6	0.21
3-Nitrophenol									
55.2	0.52	57.9	0.52			44.4	0.43	48.2	0.42
104.9	0.32	104.2	0.33			100.3	0.28	102.1	0.27
151.3	0.22	147.7	0.22			148.4	0.23	102.7	0.29
206.1	0.21	203.4	0.15			199.1	0.15	151.4	0.22
301.3	0.12	298.3	0.12			295.9	0.12	200.3	0.16
301.9	0.13							300.9	0.11
4-Nitrophenol									
51.9	2.77	50.7	2.22			53.0	1.04	50.2	0.70
100.5	1.61	109.3	1.07			103.5	0.87	98.2	0.58
152.9	1.25	168.1	0.91			162.4	0.67	151.4	0.54
217.0	0.94	205.0	0.76			208.5	0.59	212.7	0.45
314.2	0.64	295.9	0.60			308.0	0.46	217.0	0.48
								311.1	0.38

Figura 9.2. Tabla de constantes a diferentes PH

Al variar el ph de las disoluciones, los espectros de los isómeros cambian drásticamente y las constantes cinéticas disminuyen al aumentar la basicidad de las muestras.

“Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspensions: Theoretical prediction of the intermediates” (Nevin, 2002)

Se trata de un estudio centrado en la degradación del 4-Nitrofenol. Los experimentos se han realizado en un fotorreactor de un litro y cinco lámparas de luz negra de 8W de potencia. La concentración de TiO₂ utilizada fue de 3g/l en todos los procesos, las disoluciones de 4-Nitrofenol tendrán una concentración de 14 mg/l y el PH de la muestras será 5,9.

Se han realizado procesos con las mismas cargas en ausencia de luz, irradiando las muestras y con TiO₂ mas luz. Los resultados de los dos procesos en ausencia de TiO₂ son nulos, en presencia de óxido de titanio(IV) se obtienen buenos resultados.

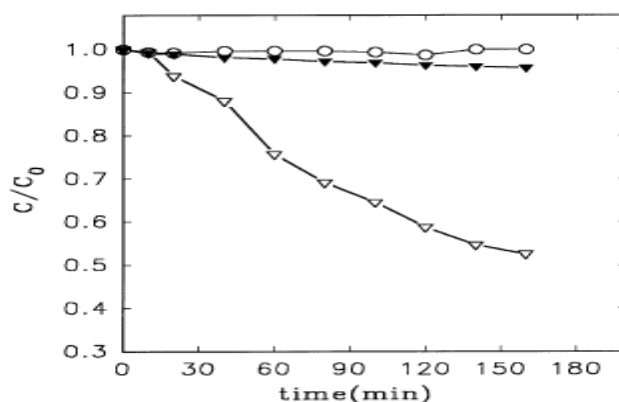


Fig. 1. Photocatalytic disappearance of 4-NP: (○) with light; (▼) with TiO₂; (▽) with TiO₂ + light.

Figura 9.3. Comparativa de la degradación del 4-Nitrofenol bajo diferentes condiciones

También se han realizado procesos con diferentes cargas de catalizador, estos experimentos han sido una de las bibliografías a partir de la cual se ha realizado la interpolación de resultados.

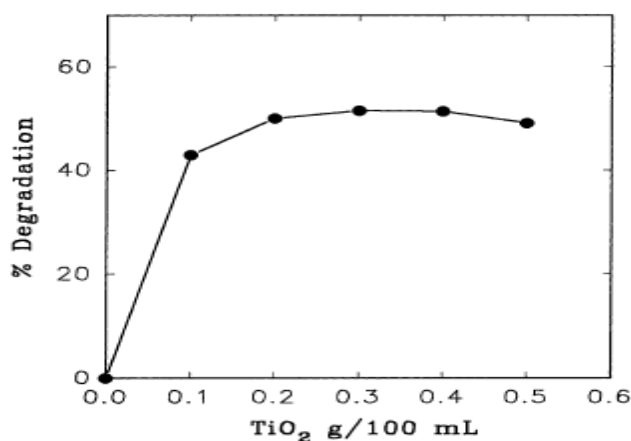


Fig. 2. Effect of TiO₂ loading on the photodegradation rate of 4-NP.

Figura 9.4. Efecto de la carga de TiO₂

Se ha demuestra que el aumento de la carga de catalizador provoca una mejora en los procesos hasta un valor de 3 g/l debido a que la luz sufre una mayor dispersión al entrar en contacto con la disolución.

Este estudio al igual que el resto, ajusta los procesos a una cinética de pseudo-primer orden debido a que las constantes halladas dependen de la concentración inicial de 4-Nitrofenol.

“Photocatalytic degradation of phenol and *m*-nitrophenol using irradiated TiO_2 in aqueous solutions” (Chwei-Huann Chiou, 2008)

Estudio experimental basado en la influencia de distintos parámetros en los procesos de fotocatalisis del compuesto 3-Nitrofenol.

En el estudio se ha utilizado un fotorreactor cilíndrico de 1L, como fuente de energía se ha utilizado una lámpara de 400W. En el estudio se ha establecido un periodo experimental de 3 horas para todos los procesos. La concentración de TiO_2 utilizada en todos los procesos será la misma 1g/l.

En la primera serie de experimentos se estudió la influencia de la concentración inicial variándola entre 18 y 98mg/l.

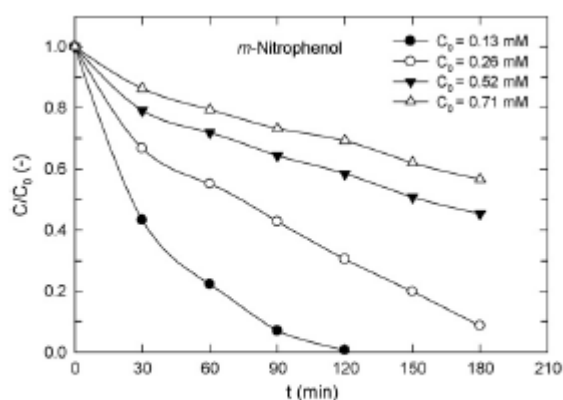


Fig. 3. Effect of the initial *m*-NP concentration on its photodegradation at 25 °C using TiO_2 /UV process (1 g/L TiO_2).

Figura 9.5. Degradación de disoluciones 3-Nitrofenol de concentración variable

En la figura se observa como al aumentar la concentración el proceso se ralentiza. Llegando a la degradación completa en los procesos con concentraciones bajas y quedando lejos de ella cuando aumenta la concentración.

Los resultados son mejores que los obtenidos en el proyecto pero presentan muchas similitudes.

A concentraciones altas, nuestro estudio se consiguió degradar un 10% del total, en el artículo se consigue degradar un 60%, esta diferencia se puede deber a la potencia de la lámpara ya que la utilizada en el artículo tiene una potencia superior.

A concentraciones bajas el artículo consigue una degradación a los 120 minutos para una disolución de concentración 18mg/l. En nuestro estudio a los 120 minutos se consiguió degradar un 55% de una disolución de concentración igual a 25 mg/l.

Se analizó también la influencia del PH en los procesos, realizando el proceso con las diferentes concentraciones. La conclusión que obtienen es la misma que se ofrece en otros estudios, los medios ácidos favorecen la fotodegradación por encima de los básicos.

“Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 ” (Ray, 1999)

Estudio dedicado al análisis del 4-Nitrofenol y 4 -Clorofenol en el que se analizó la influencia de la concentración de catalizador en los procesos.

En el estudio se ha utilizado una lámpara de mercurio de media presión de potencia 125 W. Los procesos en presencia de 4-Nitrofenol se han realizado con una concentración inicial de 28mg/l y con una concentración de TiO_2 variable.

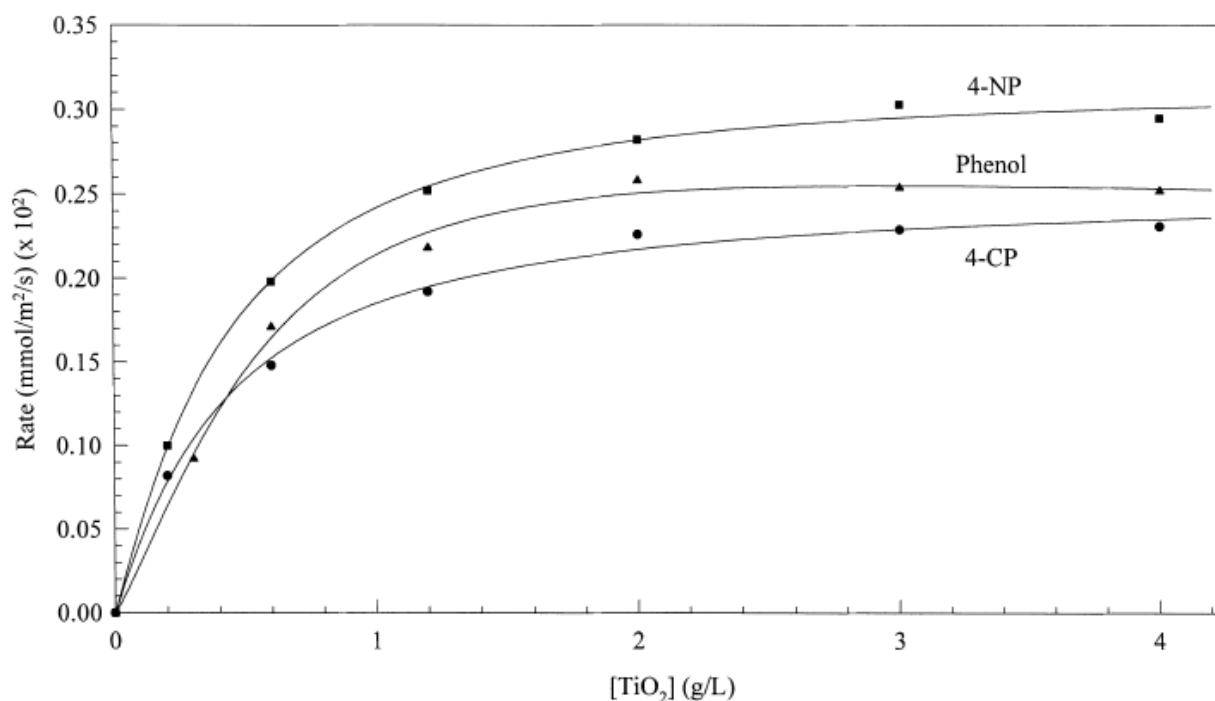


Figura 9.6. Efecto de la carga de TiO_2

Se observa como la presencia de TiO_2 en los rangos iniciales mejora la eficacia del proceso. A partir de 2 g/l la eficiencia del proceso aumenta pero en menor medida que en valores cercanos al origen. Este hecho nos lo describe como un hecho particular del proceso experimental ya que según el estudio la influencia del catalizador variará según una gran cantidad de parámetros como pueden ser la concentración inicial del compuesto, las características del fotocatalizador, la forma del fotorreactor, etc.

En nuestro estudio se realizaron procesos en concentraciones de 1 y 1,5 g/l obteniendo resultados similares. En la extrapolación, las estimaciones con valores mayores de 4 g/l no se han considerados válidas.

En el estudio al igual que en el proyecto se afirma que todos los procesos realizados en presencia de TiO_2 siguen una pseudo-cinética de primer orden.

CAPÍTULO X: CONCLUSIONES

Las principales conclusiones a las que se han llegado en el proyecto son:

Estabilidad de las disoluciones iniciales de nitrofenoles en agua

La disolución acuosa de 3-Nitrofenol no parece sufrir degradación en un período de tiempo inferior a los 15 días de forma apreciable. El 2-Nitrofenol se degrada algo, en torno a un 10% a los 15 días y continúa degradándose con el tiempo a una tasa similar. El 4-Nitrofenol forma las disoluciones más inestables. Pese a mantenerse preservado de la luz y sin agitación, en 10 días la concentración del compuesto disminuye por debajo de la mitad. En cualquier caso, en los tiempos de degradación analizados en este proyecto (3 horas) todas las disoluciones pueden considerarse estables.

Fotólisis de los compuestos

En los procesos de fotólisis el compuesto se ha sometido a aireación, agitación y radiación UV, en ausencia de óxido de titanio. En esta serie de experimentos se realizaron experimentos a concentraciones altas y bajas para todos los compuestos, observándose las siguientes conclusiones:

- A concentraciones altas (alrededor de 0,1g /l), 4 y 2-Nitrofenol se degradan parcialmente y por este orden sin llegar a un 50% de degradación en el plazo de 3h de irradiación. La disolución de 3-Nitrofenol es estable a la radiación UV en este intervalo.
- A concentraciones más bajas (en torno a 0,02 g/l), 4-Nitrofenol consigue degradarse en 3 horas. A ese intervalo la degradación de 2-Nitrofenol no supera el 50% y la de 3-Nitrofenol alcanza solo el 10%. De este resultado y el anterior se puede concluir que el 3-nitrofenol no es degradable mediante el uso único de radiación UV, mientras que en el caso de 4 y 2-nitrofenol la eficacia del proceso dependerá en gran medida de la concentración inicial del contaminante y solo será viable para disoluciones muy diluidas. Aunque las diferencias porcentuales entre experiencias hechas a diferentes concentraciones parecen grandes, en realidad son muy semejantes cuando se comparan en escala absoluta (mg de nitrofenol degradados por unidad de tiempo), es decir, la velocidad de degradación de cada especie parece ser independiente de la concentración inicial. Esta es la razón por la cual los procesos de fotólisis se han ajustado a una cinética de orden "0" que se presenta en una conclusión posterior (la concentración no influye en la degradación).



Fotocatálisis heterogénea de los compuestos

Se ha demostrado que la introducción de óxido de titanio (IV) en los procesos ha mejorado el rendimiento de todos los procesos ya que aumenta en todos los casos los porcentajes de contaminante degradado. Se comprobó también la influencia de variar la concentración del catalizador, y las principales conclusiones que se pueden obtener son:

- Para disoluciones de contaminante diluidas (en torno a 0,02 g/l) y con cargas de TiO_2 de 1g/l (ratio catalizador/contaminante=50g/g) todos los nitrofenoles, incrementan sensiblemente su degradabilidad, incluido el 2-Nitrofenol que de hecho es el que más mejoría presenta frente a la ausencia de catalizador. El aumento de la carga de TiO_2 a 1,5 g/l (ratio catalizador/contaminante =75g/g) acelera el proceso de degradación en todos los casos disminuyendo los tiempos necesarios para alcanzar una determinada conversión. Por tanto la velocidad de degradación debe depender de la concentración de óxido de titanio empleada.
- Cuando la fotocatalisis heterogénea se hace sobre disoluciones de contaminante más concentradas (en torno a 0,1g/l) y con una carga de TiO_2 de 1 g/l (ratio catalizador/contaminante=10g/g), la degradabilidad disminuye considerablemente en términos relativos (en términos absolutos al igual que en ausencia de catalizador no se observan grandes cambios), alcanzándose conversiones del 40% y del 10% para 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol respectivamente. El 4-Nitrofenol se degrada de forma eficiente pero a tiempos más largos que cuando se empleaban disoluciones diluidas. Haciendo un análisis global de todos los procesos para todos los compuestos y condiciones, la degradabilidad de los isómeros tanto en ausencia como en presencia de TiO_2 es:

4-Nitrofenol > 2-Nitrofenol > 3-Nitrofenol

Evolución del PH

Las disoluciones iniciales de los contaminantes tienen un carácter ácido. Al finalizar los procesos se han obtenido PH más ácidos en todos los casos. La adición de TiO_2 a las muestras no implica cambios importantes en la acidez de las disoluciones ya que se trata de un compuesto neutro. Este dato es importante ya que según bibliografía consultada los cambios de PH en especial básicos, conllevan la alteración de los espectros.

Ecuaciones cinéticas de los compuestos

En la *tabla 10.1* se muestra un resumen de las constantes cinéticas y del orden de reacción que daba mejor ajuste para cada experimento:

Compuesto	Concentración	Sin TiO ₂	Con TiO ₂ []=1g/l	Con TiO ₂ []=1,5g/l	Orden	Constante cinética ⁹
2-Nitrofenol		X			0	$4,6 \cdot 10^{-4}$
3-Nitrofenol		X			0	$3,23 \cdot 10^{-5}$
4-Nitrofenol		X			0	$8,59 \cdot 10^{-4}$
2-Nitrofenol	Baja		X		1	$6,28 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol	Baja		X		1	$1,66 \cdot 10^{-3}$
4-Nitrofenol	Baja		X		1	$2,56 \cdot 10^{-2}$
2-Nitrofenol	Baja			X	1	$6,9 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol	Baja			X	1	$1,66 \cdot 10^{-3}$
4-Nitrofenol	Baja			X	1	$3,38 \cdot 10^{-2}$
2-Nitrofenol	Alta		X			$2,46 \cdot 10^{-3}$
3-Nitrofenol	Alta		X			
4-Nitrofenol	Alta		X			$8,7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 10.1. Constantes cinéticas

Lógicamente los valores de las constantes cinéticas están de acuerdo con la mayor o menor degradabilidad de cada compuesto. La cinética de fotólisis se ajusta mejor a orden 0, es decir, independiente de la concentración de contaminante, porque solo depende de la interacción de éste con los fotones de alta energía.

Cuando se introduce óxido de titanio, la cinética se ajusta a orden 1. La concentración inicial del contaminante influye por tanto en el proceso de degradación siendo una variable importante. Esta es la razón por la cual los procesos en presencia de TiO₂ siguen una cinética de primer orden que depende de la concentración inicial de los compuestos.

Al aumentar la concentración de catalizador los valores de las constantes aumentan indicando una mejora en la eficiencia de los procesos. De hecho, en los procesos realizados en presencia de TiO₂ existe diferencia entre las constantes obtenidas en disoluciones con la misma concentración de contaminante y diferente de catalizador. Considerando la constante cinética obtenida como una cinética de pseudo-primer orden y sacando de ella la concentración (constante durante el experimento) de la concentración de catalizador, los valores de las constantes se igualan, por tanto la cinética obedece a una expresión: velocidad de degradación = K [TiO₂] [Contaminante], donde [TiO₂] es constante con el tiempo.

⁹ Las unidades de la constante de orden "0" son $\frac{mM}{min}$ y la de orden "1" $\frac{1}{min}$

Extrapolación de los procesos en 1 hora

La extrapolación de resultados experimentales es una actividad que conlleva un riesgo muy grande de error, pues implica que el sistema se va a comportar de forma similar en condiciones no solo diferentes sino fuera del rango de condiciones en las que se estudió el sistema. No obstante, puede dar conclusiones útiles acerca de la viabilidad y sobre todo del potencial del proceso elegido. Partiendo de la base de que a concentraciones superiores a 4 g/l de TiO_2 la eficacia del proceso degradativo decae debido a saturación, podemos concluir que:

- En disoluciones diluidas de contaminante (0,02 g/l), 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol requieren de concentraciones de catalizador por encima de 10g/l, muy por encima de lo aconsejable, si se quiere asegurar una buena degradación en 1 hora. Concentraciones menores no pueden asegurar la degradación en un tiempo corto. Solo el 4-Nitrofenol puede degradarse con seguridad con concentraciones de TiO_2 de 3 g/l, de hecho lo hace con cargas inferiores al límite establecido.
- En disoluciones de contaminante concentradas (en torno a 0,1 g/l), 2-Nitrofenol y 3-Nitrofenol no pueden degradarse con seguridad ni siquiera ampliando la ventana de tiempos de degradación. 4-Nitrofenol puede degradarse en un 93% en una hora para concentraciones de 4 g/l de catalizador.

Comparación bibliográfica

En la bibliografía similar consultada, pese a que las condiciones nunca son del todo idénticas a las empleadas en este proyecto, se han encontrado resultados del mismo orden a los obtenidos en el proyecto, ajustándose todos ellos a pseudo-cinéticas de primer orden. Además, también coincide el orden de degradabilidad de los isómeros (4-Nitrofenol > 2-nitrofenol > 3-Nitrofenol) con los resultados de este proyecto. Algunos factores estudiados en bibliografía como son la potencia de la fuente, el volumen del fotorreactor, el pH, deben de ser tenidos también en consideración. Sin embargo, respecto a la carga óptima de TiO_2 , los estudios muestran una gran disparidad de valores ya que según los procesos realizados, la concentración óptima de TiO_2 es particular para proceso y depende del equipo experimental y de los parámetros característicos del sistema. No parece que haya un acuerdo unánime y en nuestra opinión el factor fundamental es la ratio relativa catalizador a contaminante, que debe moverse siempre en valores elevados.



CAPÍTULO XI: TRABAJOS FUTUROS

Se proponen una serie de mejoras que mejorarían probablemente la eficacia y en todo caso el conocimiento de los procesos de fotocatalisis heterogénea en presencia de óxido de titanio (IV).

A continuación se enumeran varias posibilidades que podrían aumentar el rendimiento de los procesos:

- Analizar para cada compuesto cual es la influencia de catalizador y hallar las concentraciones óptimas (sin extrapolaciones) para conseguir la máxima degradabilidad en cada situación.
- Se pueden añadir a la muestra otros compuestos que aumenten la degradabilidad de los contaminantes. Estos compuestos pueden ser cationes metálicos con el Fe^{2+} (tratamiento Fenton) o Al^{3+} .
- Introduciendo en las disoluciones ozono o peróxido de hidrógeno aumentaremos el número de radicales hidroxilo y con ello la eficacia de los procesos.
- Mediante ultrasonidos conseguiríamos aumentar la velocidad de recombinación ya que la cavitación en las moléculas aumentaría la temperatura.
- Aumentando la temperatura de la muestra en el proceso de manera controlada, aumentaría la velocidad de recombinación de las moléculas y con ella la degradabilidad de los compuestos.
- Acidificando la disolución mediante la adición de ácido clorhídrico y controlando el nivel de ph evitando en todo caso que se alcancen pH básicos, aumentaríamos la eficacia del proceso.
- Si en los experimentos se pudiera trabajar de manera continua se podría determinar el flujo máximo para conseguir una degradación óptima. Atendiendo a nuestros resultados esto se conseguiría trabajando con muestras diluidas.

En nuestro proceso han existido algunos problemas de operabilidad, algunas mejoras a realizar pueden ser:

- Fabricar una plancha polimérica como soporte del catalizador y comprobar su eficacia, esta plancha evitará realizar el proceso de centrifugado, aunque probablemente disminuya el rendimiento por unidad de masa de catalizador.
- Utilizar sistemas de filtración para evitar tener que centrifugar la muestra después de su extracción. Esto sería particularmente necesario en caso de que el sistema se implementara en continuo, en cuyo caso habría que implementar un sistema de filtración tangencial en línea.
- Diseñar algún tipo de mecanismo que permita llenar el fotorreactor con la muestra mientras la lámpara está funcionando a pleno rendimiento sin riesgo de exposición a la radiación. De esta manera conseguiríamos evitar periodos transitorios provienen del tiempo de calentamiento de la lámpara. Dado que la lámpara tiene su propia camisa de refrigeración



por agua, este procedimiento sería perfectamente posible siempre que se asegure que el agua de refrigeración basta por sí sola para enfriar la lámpara.

REFERENCIAS

(Domènech,2004)

Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter.
Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminates(2004)

(Korich,1990)

D.G.Korich, J.R Mead, M.S. Madore, N.A Sinclair, C.R. Sterling,
Applied and Environmental Microbiology 56, 1423 (1990)

(Restaino,1995)

L. Restaino, E.W.Frampton, J.B. Hemphill, P. Palnikar,
Applied and Environmental Microbioly 61,3471(1995)

(Beltrán, 2005)

D. Beltrán, M.V. Selma, A. Marín, M.I. Gil,
Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 5654 (2005)

(Oguz, 2006)

E. Oguz, B. Keskinler, C. Çelik and Z. Çelik, J. of Hazar.
Materials 131, 66 (2006)

(Dercová,1999)

K. Dercová, B. Vrana, R. Tandlich and L. Šubová
Chemosphere 39, 2621 (1999)

(Brillas, 1998)

E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech y J.
Casado, *Applied Catalysis. B: Environmental (1998)*.

(Chaychian, 1999)

M. Chaychian, J. Silverman y M. A.-Sheikhly,
Environmental Science & Technology (1999).

(Rosocha, 1999)

L.A. Rosocha y R.A. Korzekwa,
Journal of Advanced. Oxidation Technologies(1999).

(Huang, 1993)

C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang,
Waste Management (1993).

(Joseph,2000)

J.M. Joseph, H. Destailats, H.M. Hung y M.R. Hoffmann,
Journal of Physical Chemistry A (2000).

(USEPA,2004)

Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes,
EPA/625/R-98/004.

- (González, 1996)**
M.C. González y A.M. Braun
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 95, 67-72 (1996)
- (Safarzadeh, 1996)**
A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater,
Journal of Advanced Oxidation Technology 1, 18-26 (1996)
- (Serpone, 1997)**
N. Serpone,
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 104(1997)
- (Grätzel, 2001)**
Grätzel,
Nature, 414, 338 (2001)
- (Fujishima, 1999)**
A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe
TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo(1999)
- (Zhang, 2000)**
H. Zhang and JF. Banfield,
Journal of Physical Chemistry B 104, 3481 (2000)
- (Pantelis, 2006)**
Pantelis A. Pekakis, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos
Water research, 40, 1276 – 1286 (2006)
- (So, 2001)**
W.W. So, S.B. Park, K.J. Kim, C.H. Shin and S.J. Moon.
Journal of Material Science. 36, 4299 (2001)
- (Moza, 2010)**
Sylwia Moza
Polish Journal of Chemical Technology 10, 3, 42-49 (2008)
- (Gumy, 2008)**
D. Gumy , S.A. Giraldo , J. Rengifo , C. Pulgarin
Applied Catalysis B: Environmental 78, 19–29 (2008)
- (Zhang, 2000)**
Q. Zhang, L Gao , J. Guo
Applied Catalysis B: Environmental 26, 207-215 (2000)
- (Hoffmann, 1994)**
A.J. Hoffmann, E.R. Carraway and M.R. Hoffmann
Environmental Science Technology 28, 776-785 (1994)
- (Inel, 1996)**
Y. Inel , A.N. Okte(1996)
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 96, 175–180 (1996)

- (Wang, 2003)**
W. Wang, L.W. Chiang and Y. Ku, J. Hazard(2003)
Industrial & engineering chemistry research 47, 13-14 (2003)
- (Ollis, 1991)**
D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone,
Environmental Science Technology 25, 1522-1529 (1991)
- (Mio, 1999)**
X.S. Mio, S.G. Chu and X.B. Xu
Chemosphere 39, 1639 ,(1999)
- (Chen, 2004)**
Y. Chen, K. Wang and L. Lou, (2004)
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163,281(2004)
- (Soares, 2008)**
Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, J.N.(2008)
Environment International 34, 1033-1049 (2008)
- (Palmisano,1991)**
Vincenzo Augugliaro, Leonardo Palmisano*, Mario Schiavello and Antonino Sclafani.
Applied Catalysis 69 ,323-340 (1991)
- (Di Paola, 2004)**
A. Di Paola, V. Augugliaro , L. Palmisano , G. Pantaleo , E. Savinov
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 155207–214 (2003)
- (L. Palmisano,1994)**
L. Palmisano, M. Schlavello, A. Sclafani, G. Martra, E. Borello and S. Coluccia
Applied Catalysis B Environmental, 3, 117-132 (1994)
- (Nevin, 2002)**
Nevim San, Arzu Hatipođlu, Gülin Koçtürk, Zekiye Çınar
Journal of Photochemistry: Chemistry 146, 189–197 (2002)
- (Chwei-Huann Chiou, 2008)**
Chwei-Huann Chiou, Cheng-YingWu, Ruey-Shin Juang
Separation and Purification Technology 62, 559–564 (2008)
- (Ray, 1999)**
Dingwang Chen, Ajay K. Ray
Applied Catalysis B: Environmental 23, 143–157 (1999)



- [1] http://www.uvcpes.com/media/archivos/pdf/fotoquimica/Reactores%20de%20inmersion_%20UVCP_es.pdf
- [2] <http://www.jasco-europe.com/v650v660v670.htm>
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR): Reseña toxicológica de los nitrofenoles. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública (1992)
- [4] <http://www.insht.es/portal/site/Insht/?VAPCOOKIE=hHnvTyWL7lhXcF0fLJBxNNGDBGvG2GDJfR2rYGYzK4GcsVVXCNQz!-419422807!213880104>
- [5] http://www.uco.es/organiza/departamentos/bioquimicabiolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf

ANEXO I

Rectas de calibrado

**INDICE ANEXO I**

1. Fundamentos	2
2. Rectas de calibrado 2-Nitrofenol	3
2.1. Recta de calibrado 2-Nitrofenol.....	3
2.2. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1 g/l).....	5
2.3. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25 g/l).....	8
2.4. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5 g/l).....	9
3. Rectas de calibrado 3-Nitrofenol	10
3.1. Recta de calibrado 3-Nitrofenol.....	10
3.2. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO ₂ (1 g/l).....	12
3.3. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25 g/l).....	13
3.4. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5 g/l).....	14
4. Recta de calibrado 4-Nitrofenol.....	15
4.1. Recta de calibrado 4-Nitrofenol.....	15
4.2. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO ₂ (1 g/l).....	17
4.3. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25 g/l).....	18
4.4. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5 g/l).....	19
5. Cuadro resumen	20



1. Fundamentos

En nuestro proceso de fotodegradación se necesita un indicador que nos muestre la cantidad de contaminante que se ha degradado durante el proceso. A través del análisis espectral obtenemos la absorbancia que tiene una disolución a una determinada longitud de onda. Por lo tanto es necesario extrapolar los valores de absorbancia a unidad más básica como es el mg/l.

Para la realización de las rectas de calibrado se han preparado disoluciones de diferentes concentraciones a partir de muestras madres. Posteriormente se han obtenido los espectros de cada una de estas disoluciones. De estos espectros se ha tomado el valor de absorbancia máximo que es característico de cada contaminante. Con los valores de concentración de las disoluciones y sus correspondientes valores máximos de absorbancia obtendremos la recta de calibrado en función de la concentración y absorbancia de cada contaminante.

En los siguientes apartados se muestra el procedimiento de obtención y el resultado de las diferentes rectas de calibrada utilizadas en el proyecto.

2. Rectas de calibrado 2-Nitrofenol

En el apartado se muestra las tres rectas de calibrado que se han utilizado en el proyecto para el análisis de la fotodegradación de este contaminante. La primera de ellas es la que se ha utilizado en los experimentos sin fotocatalizador, la segunda y tercera se corresponden con las utilizadas en los procesos en presencia de fotocatalizador.

2.1. Recta de calibrado 2-Nitrofenol

Para el 2-Nitrofenol la longitud de onda característica en la que el valor de absorbancia es máximo es 289nm, por lo que los valores de absorbancia a partir de los cuales obtendremos los valores de la recta de calibrado serán los correspondientes a esta longitud de onda. En la *figura 2.1* se muestran los espectros de absorción de disoluciones de 2-Nitrofenol de concentraciones variables.

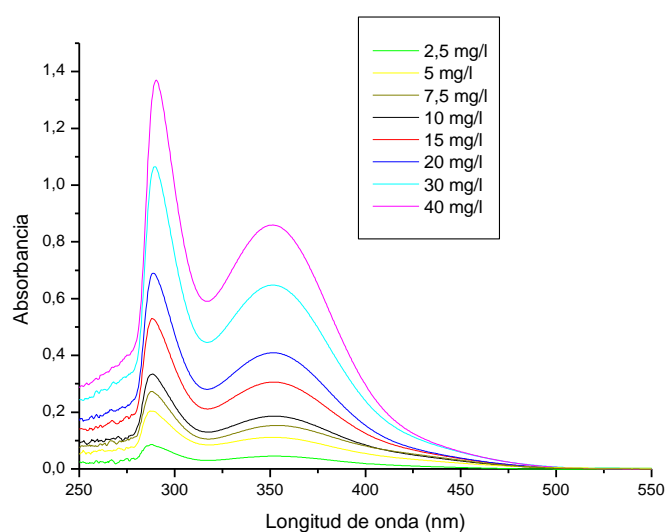


Figura 2.1. Espectros de absorción de disoluciones de 2- Nitrofenol a diferentes concentraciones

Los valores máximos de los espectros obtenidos se muestran en la *tabla 2.1*, a partir de ellos se ha trazado la recta de calibrado.

Concentración (mg/l)	Absorbancia
2,5	0,08351
5	0,20297
7,5	0,27014
10	0,33272
15	0,52741
20	0,68918
30	1,06317
40	1,3483
50	1,60407
80	1,9741
200	2,13537

Tabla 2.1. Concentraciones 2-Nitrofenol y valores máximos de absorbancia máxima correspondientes .

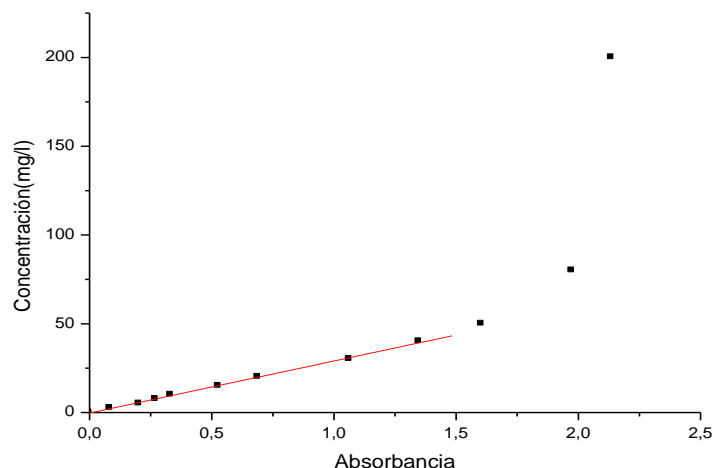


Figura 2.2. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol

En la figura 2.2 se puede observar que los puntos con concentraciones menores 40 mg/l se ajustan de forma lineal. Las disoluciones con concentraciones mayores 40 mg/l quedan fuera de nuestra recta de calibrado. En la figura 2.3 se puede observar la recta de calibrado con detalle:

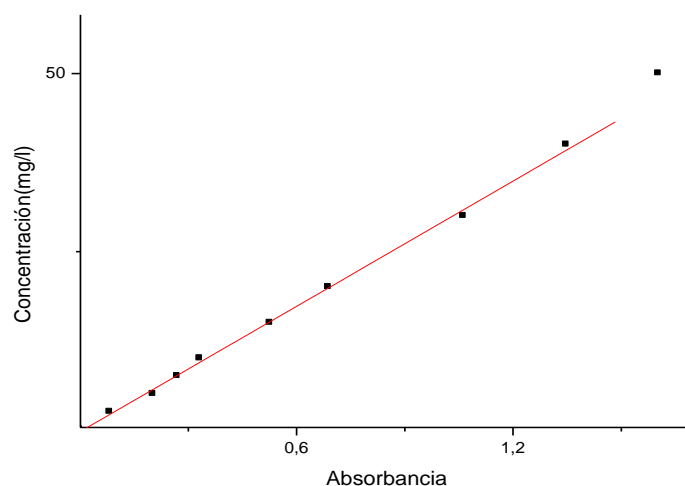


Figura 2.3. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol

Los valores de la recta de calibrado obtenida son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-0,274	0,295
B	29,323	0,446

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 29,323 \cdot \text{Absorbancia}(289\text{nm}) - 0,274$$

Ecuación 2.1. Recta calibrado 2-Nitrofenol

$$\Delta [] = 0,295 + [] \frac{0,446}{29,323}$$

Ecuación 2.2. Error recta calibrado 2-Nitrofenol

2.2. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO_2 (1 g/l)

El procedimiento es similar pero debido a que introducimos un parámetro fijo como es la concentración de TiO_2 hemos tenido que hacer un ajuste matemático para normalizar los errores provenientes de la variabilidad de partículas en suspensión que quedan en la muestra después de ser centrifugada. La longitud de onda característica del contaminante es la misma que en el anterior caso 289nm.

El ajuste matemático realizado que se ha realizado en los espectros se puede observar en la *figura 2.4*:

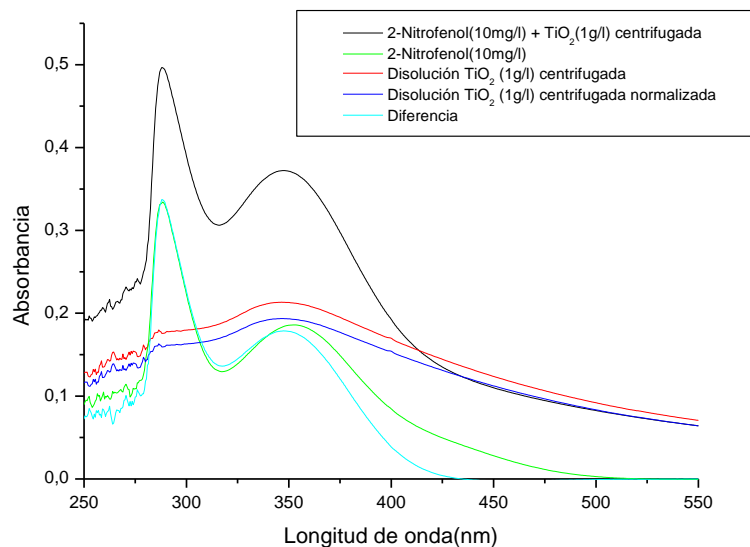


Figura 2.4. Normalización del espectro de una muestra 2-Nitrofenol(10mg/l) + TiO_2 (1g/l)

En la figura se observa que los valores de la muestra en presencia o en ausencia de TiO_2 son muy diferentes. Esto se debe a que en la muestra centrifugada siempre quedan partículas en suspensión. Para disminuir esta diferencia hemos normalizado la muestra de TiO_2 (curva azul). Esta corrección se ha efectuado dividiendo la muestra original de disolución de TiO_2 por un factor A que resulta del cociente entre el valor ($\lambda=550nm$) de la muestra original en presencia de TiO_2 (curva negra) y el valor ($\lambda=550nm$) de la disolución de TiO_2 (curva roja).

En la figura se observa que los valores de absorbancia iniciales de una muestra con la misma concentración de nitrofenol pero en presencia o en ausencia de TiO_2 son muy diferentes. Esto se debe a que en la muestra centrifugada siempre quedan partículas en suspensión que fundamentalmente aumentan la línea base (en la figura, en torno a valores de absorbancia de 0,1). Para disminuir esta diferencia hemos normalizado la muestra de TiO_2 (curva azul). Esta corrección se ha efectuado dividiendo la absorbancia de la muestra original de disolución de TiO_2 por un factor que resulta del cociente entre el valor de absorbancia, medida a una longitud de onda a la que no absorbe ni el nitrofenol ni ninguna especie producto de su degradación ($\lambda=550nm$), de la muestra original en presencia de TiO_2 (curva negra) y el valor de absorbancia (también a $\lambda=550nm$) de la disolución de TiO_2 (curva roja).

$$\beta = \frac{\text{Absorbancia}_{(\lambda=550\text{nm}) \text{ disolución } \text{TiO}_2}}{\text{Absorbancia}_{(\lambda=550\text{nm}) \text{ disolución } (2\text{-Nitrofenol} + \text{TiO}_2)}}$$

Ecuación 2.3. Normalización espectro TiO_2 centrifugado

$$\text{espectro disolución } \text{TiO}_2 \text{ normalizado} = \frac{\text{espectro disolución } \text{TiO}_2}{\beta}$$

Ecuación 2.4. Normalización espectro TiO_2 centrifugado

Haciendo la diferencia entre la muestra original de contaminante en presencia de TiO_2 y la muestra normalizada obtenemos la curva celeste con k_a que se trabajará de manera semejante al apartado 2.1 del anexo.

Realizando el mismo procedimiento para las diferentes disoluciones se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la *figura 2.5*.

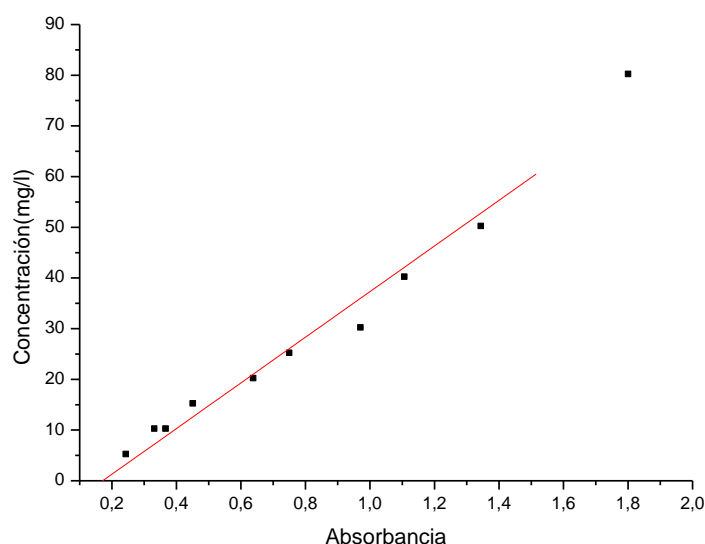


Figura 2.5. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + TiO_2 (1g/l)

Se puede observar que la recta de calibrado pierde su linealidad cuando la concentración alcanza un valor de 50 mg/l. La presencia del TiO_2 en el espectro hace que la recta de ajuste que se obtiene no se ajuste perfectamente a los puntos obtenidos esta es la razón por la cual en todos los experimentos en los que esté presente el TiO_2 calcularemos el error por lo que los datos obtenidos serán más fiables.

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-7,718	2,315
B	45,032	2,474

$$C\left(\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right) = 45,032 \cdot \text{Absorbancia}(289\text{nm}) - 7,718$$

Ecuación 2.5. Recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

$$\Delta[\] = 2,3151 + [\] \frac{2,474}{45,032}$$

Ecuación 2.6. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

2.3. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

Esta recta será utilizada en procesos con cargas de 2-Nitrofenol altas que para ser analizadas tienen que diluirse. La realización de la recta de calibrado se por el método explicado en el *aparatado* 2.2 del anexo I, la diferencia principal radica que en los ajustes en lugar de una disolución de TiO₂ (1g/l) se trabajará con una disolución de 0,25 g/l.

Normalizando las disoluciones obtenemos los siguientes datos de absorbancia:

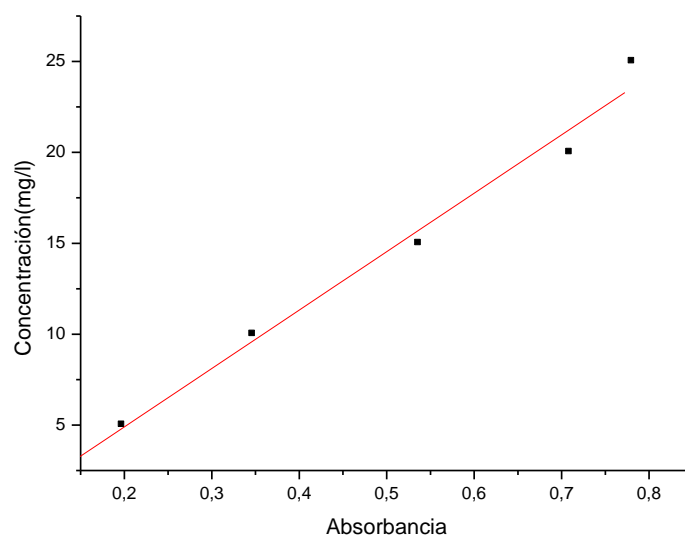


Figura 2.6. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-1,532	1,38
B	32,14	2,47

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 32,14 \cdot \text{Absorbancia}(289\text{nm}) - 1,532$$

Ecuación 2.7. Recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

$$\Delta [] = 1,38 + [] \frac{2,47}{32,14}$$

Ecuación 2.8. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

2.4. Recta de calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(1,5 \text{ g/l})$

Esta recta será utilizada en procesos en los que la carga de catalizador presente equivalga a 1,5 g/l. La realización de la recta de calibrado se por el método explicado en el *aparatado* 2.2 de este anexo. Para realizar los ajustes se trabajará con una disolución de 1,5 g/l.

Normalizando las disoluciones obtenemos los siguientes datos de absorbancia:

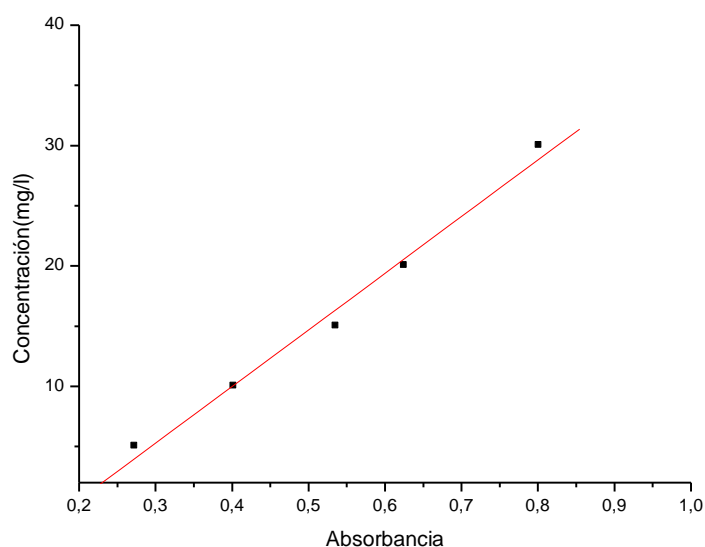


Figura 2.7. Recta de calibrado de 2-Nitrofenol + $TiO_2(1,5g/l)$

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-8,848	1,689
B	47,073	3,026

$$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 47,073 \cdot Absorbancia(289nm) - 8,848$$

Ecuación 2.9. Recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(1,5g/l)$

$$\Delta[\] = 1,689 + \left[\frac{3,026}{47,073} \right]$$

Ecuación 2.10. Error recta calibrado 2-Nitrofenol + $TiO_2(1,5 \text{ g/l})$

3. Rectas de calibrado 3-Nitrofenol

3.1. Recta de calibrado 3-Nitrofenol

Para el contaminante 3-Nitrofenol la longitud de onda característica en la que el valor de absorbancia es máximo es 289nm al igual que en el 2-Nitrofenol. En la *figura 3.1* se muestran los espectros de absorción de disoluciones 3-Nitrofenol de diferentes concentraciones.

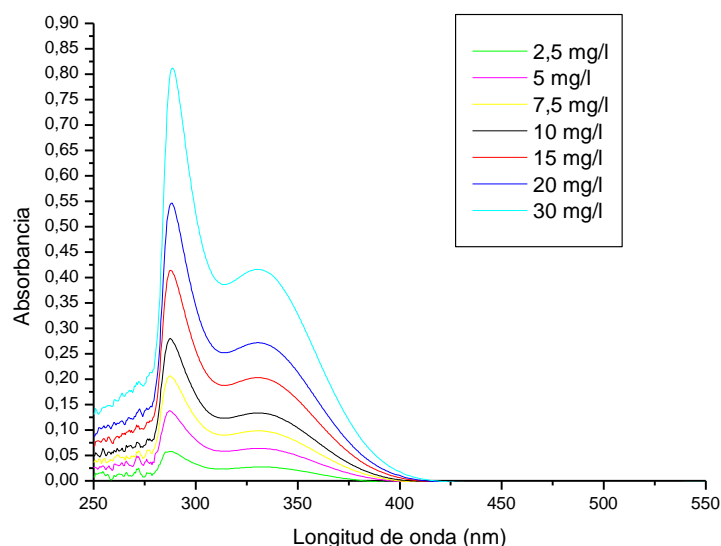


Figura 3.1. Espectros de absorción de disoluciones 3-Nitrofenol de diferentes concentraciones

Con los valores máximos de absorbancia se ha ajustado la recta de calibrado como se puede ver en la *figura 3.2*:

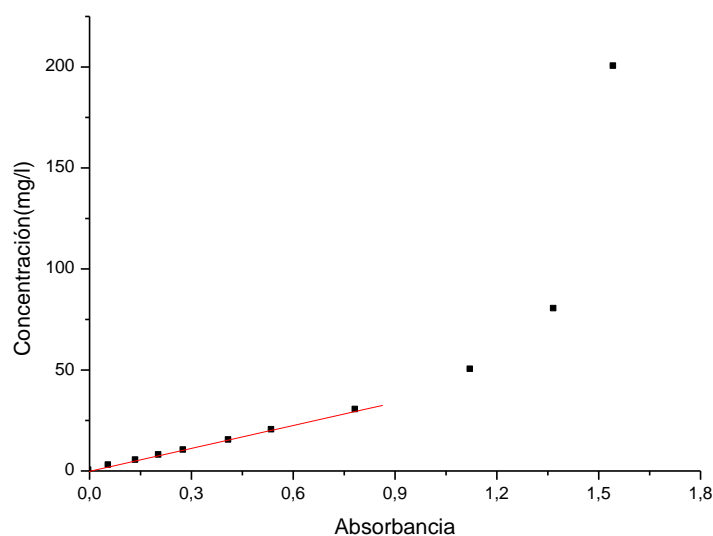


Figura 3.2.- Recta de calibrado de 3-Nitrofenol

En la *figura 3.2* se puede observar que los puntos con concentraciones menores 30 mg/l se ajustan de forma lineal. Las disoluciones con concentraciones superiores quedan fuera de nuestra recta de calibrado. En la *figura 3.3* se puede observar la recta de calibrado con detalle:

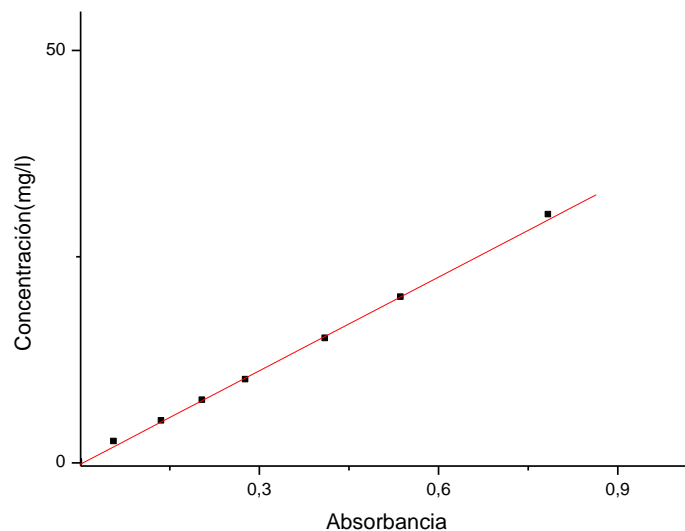


Figura 3.3. Recta de calibrado de 3-Nitrofenol

Los valores de la recta de calibrado obtenida son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-0,166	0,207
B	37,814	0,531

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 37,814 \cdot Absorbancia(289nm) - 0,166$$

Ecuación 3.1. Recta calibrado 3-Nitrofenol

$$\Delta [] = 0,207 + [] \frac{0,531}{37,814}$$

Ecuación 3.2. Error recta de calibrado 3-Nitrofenol

3.2. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l)

El procedimiento por el que se ha realizado la recta de calibrado es el mismo que se ha explicado es el apartado 2.2 de este anexo. Realizando el procedimiento explicado para las disoluciones 3-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l) se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la figura 3.4.

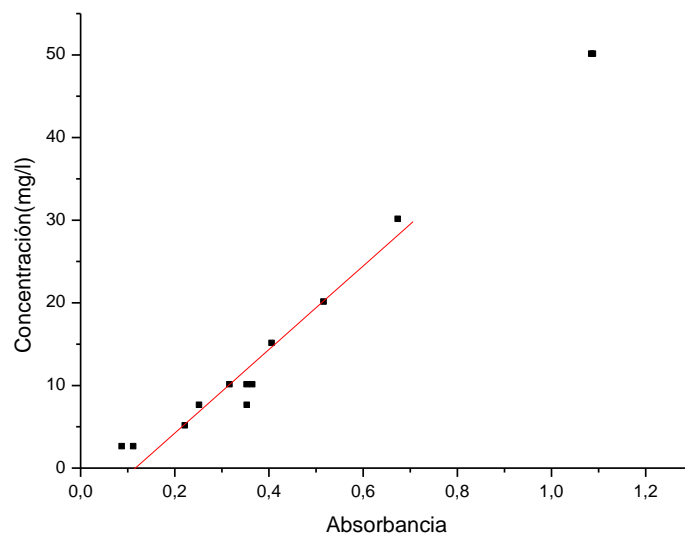


Figura 3.4. Recta de calibrado de 3-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l)

Se observa que la recta de calibrado pierde su linealidad a los 25 mg/l. La presencia del TiO₂ en el espectro hace que la recta de ajuste que se obtiene no se ajuste perfectamente a los puntos obtenidos por esta razón calcularemos el error por lo que los datos obtenidos serán más fiables.

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-5,883	1,136
B	50,574	2,076

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 50,574 \cdot Absorbancia(289nm) - 5,883$$

Ecuación 3.3. Recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l)

$$\Delta [] = 1,136 + [] \frac{2,076}{50,574}$$

Ecuación 3.4. Error recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l)

3.3. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

Esta recta será utilizada en procesos con cargas de 3-Nitrofenol altas que para ser analizadas tienen que diluirse. La recta de calibrado se ha realizado por el método explicado en el *aparatado* 2.2 de este anexo, para normalizar la recta se utilizara un disolución de TiO₂ (0,25g/l).

Normalizando las disoluciones obtenemos los siguientes datos de absorbancia a partir de los cuales ajustamos una recta:

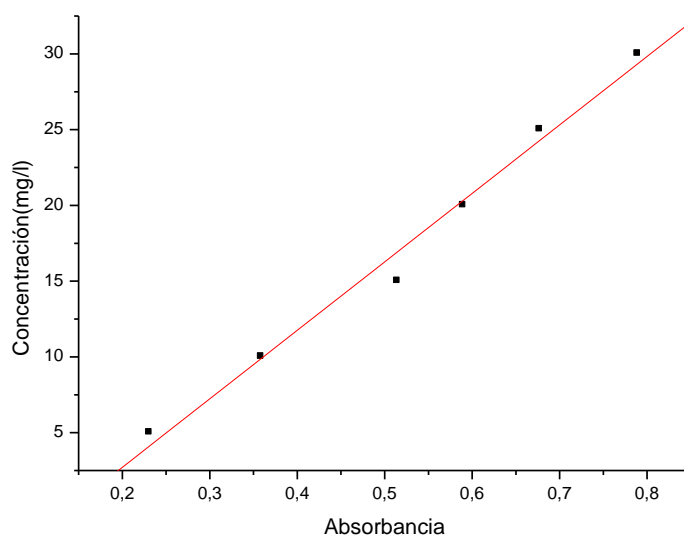


Figura 3.5. Recta de calibrado de 3-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-6,323	1,439
B	45,195	2,572

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 45,195 \cdot \text{Absorbancia}(289\text{nm}) - 6,323$$

Ecuación 3.5. Recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

$$\Delta [] = 1,439 + [] \frac{2,572}{45,195}$$

Ecuación 3.6. Error recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

3.4. Recta de calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

El procedimiento utilizado es similar al explicado en el apartado 2.2. Realizados los espectros de las disoluciones se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la figura 3.6.

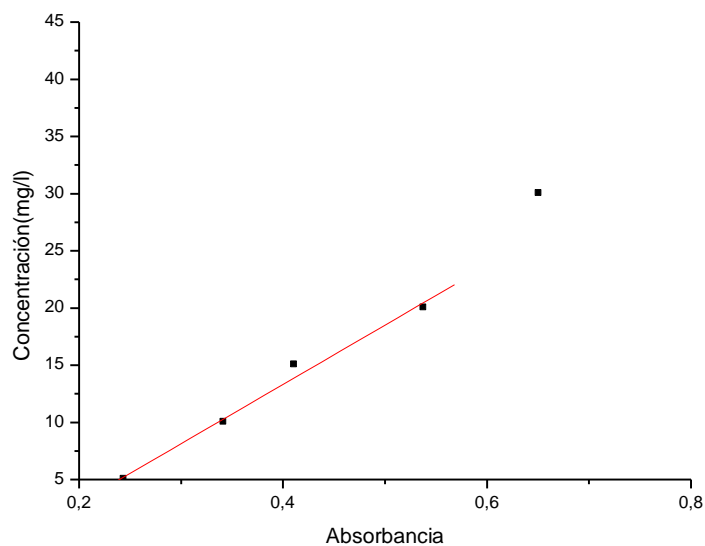


Figura 3.6. Recta de calibrado de 3-Nitrofenol + TiO₂(1,5g/l)

Los valores obtenidos son:

Y = A + BX		
Parámetro	Valor	Error
A	-7,424	1,662
B	51,854	4,167

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 51,854 \cdot Absorbancia(289nm) - 7,424$$

Ecuación 3.7. Recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

$$\Delta [] = 1,66218 + [] \frac{4,147}{51,854}$$

Ecuación 3.8. Error recta calibrado 3-Nitrofenol + TiO₂(1,5g/l)

4. Recta de calibrado 4-Nitrofenol

4.1. Recta de calibrado 4-Nitrofenol

Para el contaminante 4-Nitrofenol la longitud de onda característica en la que el valor de absorbancia es máximo es 317 nm. En la *figura 4.1* se muestran los espectros de absorción de disoluciones 4-Nitrofenol de diferentes concentraciones.

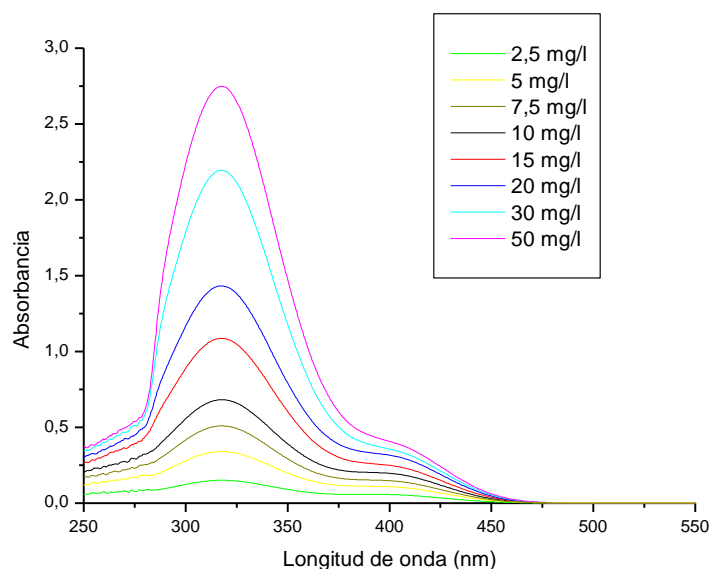


Figura 4.1. Espectros de absorción de disoluciones 4-Nitrofenol de diferentes concentraciones

Con los valores máximos de absorbancia se ha ajustado la recta de calibrado como se puede ver en la *figura 4.2*:

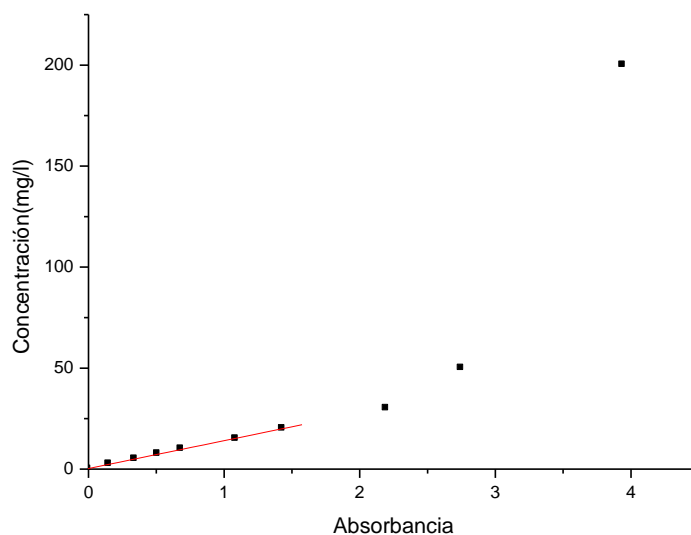


Figura 4.2. Recta de calibrado de 4-Nitrofenol

En la *figura 4.2* se observa que los puntos con concentraciones menores 25 mg/l se ajustan de forma lineal. Las disoluciones con concentraciones superiores quedan fuera de nuestra recta de calibrado. En la *figura 4.3* se puede la recta de calibrado con detalle:

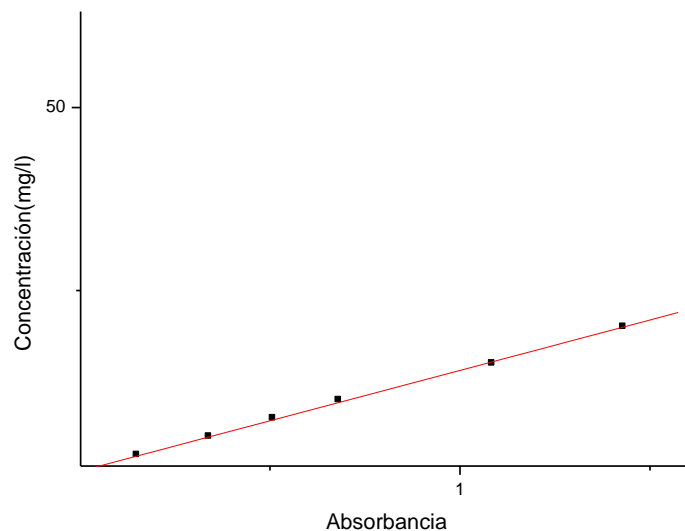


Figura 4.3. Recta de calibrado de 4-Nitrofenol

Los valores de la recta de calibrado obtenida son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	0,308	0,149
B	13,771	0,195

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 13,771 \cdot \text{Absorbancia}(317\text{nm}) + 0,308$$

Ecuación 4.1. Recta calibrado 4-Nitrofenol

$$\Delta [] = 0,149 + [] \frac{0,195}{13,771}$$

Ecuación 4.2. Error recta de calibrado 4-Nitrofenol

4.2. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1 g/l)

El procedimiento por el que se ha realizado la recta de calibrado es el mismo que se ha explicado es el apartado 2.2 de este anexo. Realizando el procedimiento para las disoluciones 4-Nitrofenol + TiO₂(1g/l) se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la figura 4.4.

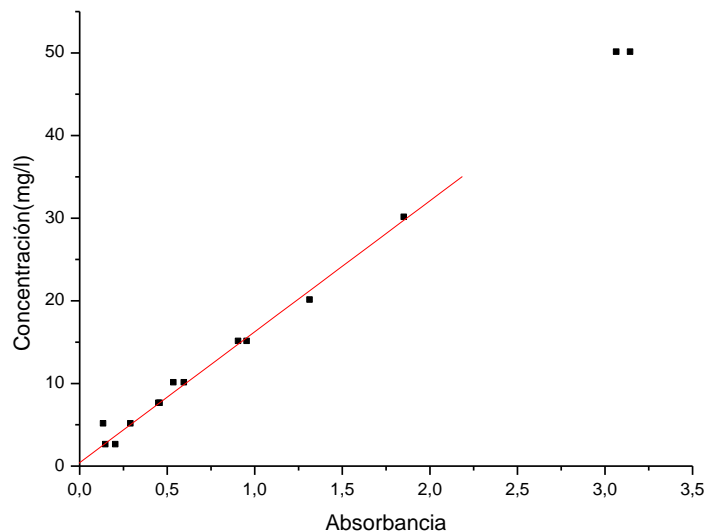


Figura 4.4. Recta de calibrado de 4-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

Se observa que la recta de calibrado pierde su linealidad a los 30 mg/l. Los valores obtenidos son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	0,418	0,377
B	15,841	0,269

$$C \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = 15,841 \cdot \text{Absorbancia}(317\text{nm}) + 0,418$$

Ecuación 4.3. Recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

$$\Delta [] = 0,377 + [] \frac{0,269}{15,841}$$

Ecuación 4.4. Error recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1g/l)

4.3. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

Esta recta será utilizada en procesos con cargas de 4-Nitrofenol altas que para ser analizadas tienen que diluirse. La recta de calibrado se ha realizado por el método explicado en el *aparatado* 2.2 de este anexo, para normalizar la recta se utilizara una disolución de TiO₂ (0,25g/l).

Normalizando las disoluciones obtenemos los siguientes datos de absorbancia a partir de los cuales ajustamos una recta:

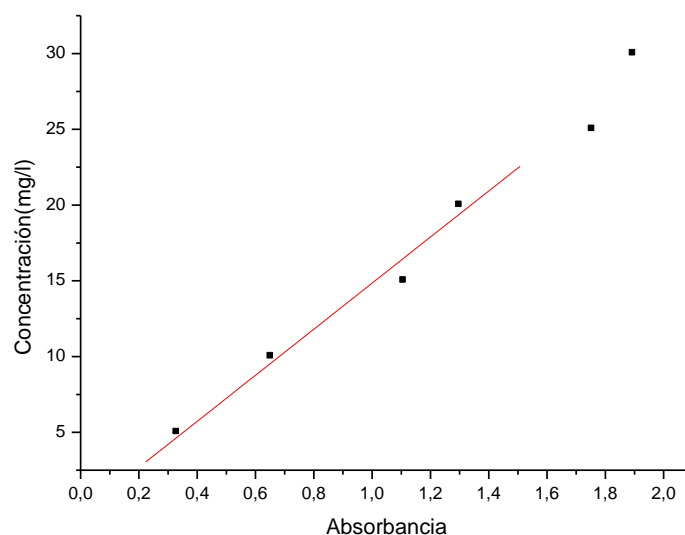


Figura 4.5. Recta de calibrado de 4-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

Los valores que se han obtenido son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	-0,352	1,263
B	15,204	0,972

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 15,204 \cdot Absorbancia(317nm) - 0,352$$

Ecuación 4.5. Recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(0,25g/l)

$$\Delta [] = 1,263 + [] \frac{0,972}{15,204}$$

Ecuación 4.6. Error recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(0,25 g/l)

4.4. Recta de calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

El procedimiento utilizado es similar al explicado en el apartado 2.2. Realizados los espectros de las disoluciones se ha obtenido la recta de calibrado que se muestra en la figura 4.6.

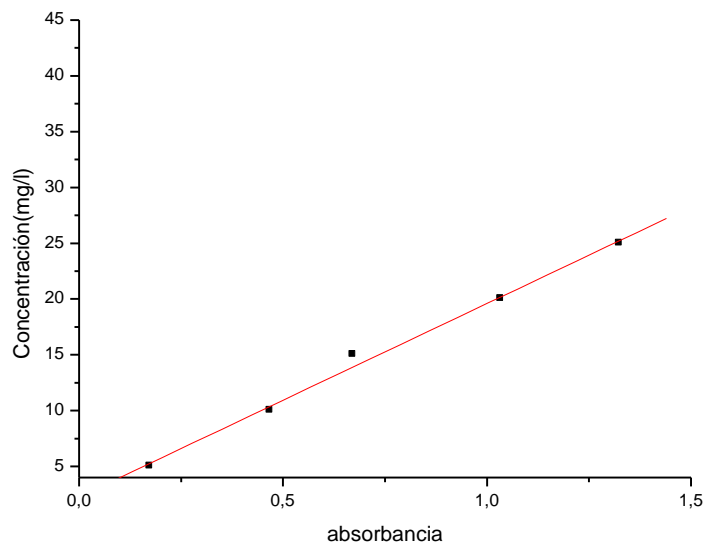


Figura 4.6. Recta de calibrado de 4-Nitrofenol + TiO₂(1,5g/l)

Los valores obtenidos son:

$Y = A + BX$		
Parámetro	Valor	Error
A	2,263	0,648
B	17,336	0,772

$$C \left(\frac{mg}{l} \right) = 17,336 \cdot Absorbancia(317nm) + 2,263$$

Ecuación 4.7.- Recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

$$\Delta [] = 0,648 + [] \frac{0,772}{17,336}$$

Ecuación 4.8.-Error recta calibrado 4-Nitrofenol + TiO₂(1,5 g/l)

5. Cuadro resumen

<i>Recta de calibrado</i>	<i>Ecuación</i>	<i>Error</i>
2-Nitrofenol	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 29,323 \cdot Absorbancia(289nm) - 0,274$	$\Delta[] = 0,295 + [] \frac{0,446}{29,323}$
2-Nitrofenol + TiO ₂ (1g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 45,032 \cdot Absorbancia(289nm) - 7,718$	$\Delta[] = 2,315 + [] \frac{2,474}{45,032}$
2-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 32,14 Absorbancia(289nm) - 1,532$	$\Delta[] = 1,380 + [] \frac{2,470}{32,140}$
2-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5mg/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 47,073 \cdot Absorbancia(289nm) - 8,848$	$\Delta[] = 1,689 + [] \frac{3,026}{47,073}$
3-Nitrofenol	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 37,814 \cdot Absorbancia(289nm) - 0,166$	$\Delta[] = 0,207 + [] \frac{0,531}{37,814}$
3-Nitrofenol + TiO ₂ (1g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 50,574 \cdot Absorbancia(289nm) - 5,883$	$\Delta[] = 1,136 + [] \frac{2,076}{50,574}$
3-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 45,195 \cdot Absorbancia(289nm) - 6,323$	$\Delta[] = 1,439 + [] \frac{2,572}{45,195}$
3-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 51,854 \cdot Absorbancia(289nm) - 7,424$	$\Delta[] = 1,662 + [] \frac{4,147}{51,854}$
4-Nitrofenol	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 13,771 \cdot Absorbancia(317nm) + 0,308$	$\Delta[] = 0,149 + [] \frac{0,195}{13,771}$
4-Nitrofenol + TiO ₂ (1g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 15,841 \cdot Absorbancia(317nm) + 0,418$	$\Delta[] = 0,377 + [] \frac{0,269}{15,841}$
4-Nitrofenol + TiO ₂ (0,25g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 15,204 \cdot Absorbancia(317nm) - 0,352$	$\Delta[] = 1,263 + [] \frac{0,972}{15,204}$
4-Nitrofenol + TiO ₂ (1,5g/l)	$C\left(\frac{mg}{l}\right) = 17,336 \cdot Absorbancia(317nm) + 2,263$	$\Delta[] = 0,648 + [] \frac{0,772}{17,336}$