



Universidad
Tecnológica
de Pereira



EVALUACIÓN DEL TiO_2 SOPORTADO EN VIDRIO PYREX PARA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

DEISY BIBIANA CALLE PEREZ

CÓDIGO: 1086278646

LADY MARCELA ARIAS YEPES

CÓDIGO: 1087994751

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ESCUELA DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

PEREIRA

2012



Universidad
Tecnológica
de Pereira



**EVALUACIÓN DEL TiO₂ SOPORTADO EN VIDRIO PIREX PARA
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA**

DEISY BIBIANA CALLE PEREZ

CÓDIGO: 1086278646

LADY MARCELA ARIAS YEPES

CÓDIGO: 1087994751

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Química Industrial**

DIRECTOR

HOOVER ALBEIRO VALENCIA SÁNCHEZ

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

ESCUELA DE QUÍMICA

QUÍMICA INDUSTRIAL

PEREIRA

2012



Universidad
Tecnológica
de Pereira



Nota de aceptación:

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Pereira, 21 de mayo de 2012



Universidad
Tecnológica
de Pereira



AGRADECIMIENTOS

A nuestro profesor y director Hoover Albeiro Valencia quien nos motivó y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. Por enseñarnos, orientarnos y darnos la confianza necesaria para finalizar este proyecto satisfactoriamente.

A nuestros profesores de Química Industrial por inculcarnos cada día el amor por la profesión que desempeñamos, por educarnos de la mejor manera posible y por compartir con nosotras toda su sabiduría y conocimientos.

A nuestros compañeros y demás personas involucradas en el proceso de desarrollo de este trabajo, porque siempre nos alentaron e impulsaron para seguir adelante.



Universidad
Tecnológica
de Pereira



DEDICATORIA

A mi madre Maria Lucy Yepez Zapata, por confiar en mí, por hacer de mi sueño el suyo y por recordarme cada día de su vida que no existe mayor herencia en el mundo que el estudio que los padres puedan dar a sus hijos, por alentarme y acompañarme en este largo camino.

A mi padre Luis Fernando Arias Muñoz, por su amor y comprensión, por enseñarme que lo importante no es llegar rápido, sino llegar con la satisfacción de hacer las cosas bien.

A mi hermanito Daniel Camilo Arias Yepes por inspirarme para ser mejor persona cada día y así sentirme segura de ser un modelo a seguir en su vida.

A mi compañero de camino Adrian Rodas Acevedo y a mi hijo Matías Rodas Arias por ser los motores de mi vida y por impulsarme a ser mejor cada día.

A todos infinitas gracias. *Los Amo.*



Universidad
Tecnológica
de Pereira



DEDICATORIA

A mi madre María Nélide Pérez Zapata quien con su constante esmero por hacerme una mejor persona nunca desfalleció y me acompañó hasta culminar esta meta, por la confianza, paciencia y amor, gracias madre, porque aunque pase el tiempo siempre estas ahí en todos y cada uno de mis procesos ayudándome a ser una mejor persona y mostrándome con tu ejemplo que nada es imposible de lograr.

A mi abuela Liria Rosa Zapata por ser un gran ejemplo de perseverancia, temple y a amor

A mi hermano Yesid Fernando Calle Pérez por la compañía y la inspiración para hacer siempre las cosas bien.

A Juan Felipe Murillo por ser mi mayor fuente de paciencia, mi apoyo, mi consejero, y mi guía en los momentos donde creí desfallecer. Por decidir vivir y recorrer este camino junto conmigo sin importar lo que implicaba.

A Simón Calle Restrepo por ser el nuevo motor en la vida de mi familia e inspirarme a hacer las cosas bien para que tenga un buen ejemplo.

A todos muchísimas gracias por decidir hacer parte de mi vida, **los amo**



TABLA DE CONTENIDO.

1	INTRODUCCIÓN	13
2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
3	JUSTIFICACIÓN.....	19
4	OBJETIVOS.....	21
4.1	OBJETIVO GENERAL	21
4.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	21
5	MARCO DE REFERENCIA	22
5.1	MARCO DE ANTECEDENTES	22
5.2	MARCO TEÓRICO	24
5.2.1	TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACION.....	24
5.2.2	FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA (Foto-Fenton)	26
5.2.3	FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA.....	26
5.2.4	MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA:	27
5.2.5	EL SEMICONDUCTOR:.....	30
5.2.6	FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	32
5.2.6.1	Características y Concentración del Catalizador	32
5.2.6.2	pH.....	33
5.2.6.3	Temperatura	33
5.2.6.4	Agente Oxidante (O ₂).....	34
5.2.6.5	Intensidad de la Radiación.....	34



5.2.6.6	Adsorción competitiva.....	35
5.2.6.7	Tipo de Reactor	35
5.2.6.8	Concentración del contaminante	36
5.2.6.9	Cinética De La Reacción	36
5.2.7	TiO ₂ SOPORTADO	38
5.2.7.1	Suspensiones de TiO ₂ prefabricado (STPF).....	39
5.2.7.2	Interacción sustrato - TiO ₂	41
6	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	42
6.1	PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	42
6.1.1	LIMPIEZA DEL VIDRIO.....	42
6.2	POROSIDAD DEL VIDRIO	42
6.3	SOPORTE DEL TIO₂ EN EL VIDRIO	43
6.3.1	PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIO ₂ DISPERSADO.....	43
6.3.2	OBTENCIÓN DEL TIO ₂ SOPORTADO EN VIDRIO POR EL MÉTODO DE SUSPENSIÓN DE TIO ₂ PREFABRICADO (STPF).	44
6.3.2.1	Número de inmersiones.....	45
6.4	DEGRADACION FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES DE AZUL DE METILENO.....	46
6.5	EVALUACIÓN DEL SOPORTE.....	48
7	RESULTADOS	50
7.1	POROSIDAD DEL VIDRIO.....	50
7.2	SOPORTE DE TIO ₂ EN VIDRIO POR EL METODO CONOCIDO COMO SUSPENSION DE TIO ₂ PREFABRICADO (STPF).	50



7.3	DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO	51
7.4	DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO (5 ppm) EN UN REACTOR BATCH.	57
7.5	DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO (5 ppm) EN UN REACTOR TUBULAR EMPAQUETADO CON VIDRIO SOPORTADO CON TiO_2 . .	62
8	ANALISIS DE RESULTADOS	68
8.1	REACTOR TIPO BATCH.....	68
8.2	REACTOR SOLAR TUBULAR EMPAQUETADO CON VIDRIO SOPORTADO CON TiO_2	69
9	CONCLUSIONES	73
10	RECOMENDACIONES.....	76
11	BIBLIOGRAFIA	77



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ensayo realizado para encontrar el número de inmersiones del vidrio que ofrecen un mejor soporte de TiO_2 .	51
Tabla 2. Absorbancias obtenidas para una muestra de concentración de 1 ppm. Reactor tipo batch.	52
Tabla 3. Absorbancias obtenidas para la solución de concentración de 5 ppm. Reactor batch.	53
Tabla 4. Datos obtenidos para la curva de calibración.	55
Tabla 5. Absorbancias obtenidas para los tres diferentes ensayos de degradación de azul de metileno en el reactor tipo batch.	57
Tabla 6. Concentraciones y $\ln A.M$ según la Tabla 5.	58
Tabla 7. Absorbancias obtenidas para el azul de metileno en el reactor solar tubular empacado con vidrio soportado con TiO_2 .	63
Tabla 8. Porcentajes de degradación Reactor Batch.	68
Tabla 9. Porcentajes de degradación Reactor Solar.	71



INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 1. Degradación fotocatalítica de la solución de 1 ppm.	53
Gráfica 2. Degradación fotocatalítica para la solución de 5 ppm.	54
Gráfica 3. Curva de calibración del azul de metileno.	56
Gráfica 4. Absorbancias obtenidas a 666 nm del azul de metileno durante 3 horas de degradación.	58
Gráfica 5. Concentración Vs tiempo para ensayos de 5 ppm en el reactor tipo batch. Los datos fueron tomados de la Tabla 6.	59
Gráfica 6. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo en el reactor batch.	60
Gráfica 7. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo en el reactor batch.	61
Gráfica 8. Absorbancias obtenidas para el azul de metileno. Reactor solar tubular empacotado con vidrio soportado con TiO₂	63
Gráfica 9. Relación entre concentración y tiempo basada en los datos de la Tabla 8.	65
Gráfica 10. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo. Reactor solar tubular empacotado con vidrio soportado con TiO₂.	66
Gráfica 11. Relación entre el Ln [A.M] y el tiempo. Reactor solar tubular empacotado con vidrio soportado con TiO₂.	67
Gráfica 12. Radiación Solar vs. Tiempo (Red Hidroclimatológica del Departamento de Risaralda, Octubre 11 de 2012)	70



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación.....	25
Figura 2. Activación del semiconductor en el proceso fotocatalítico.....	28
Figura 3. Mecanismo Global de la Fotocatálisis Heterogénea.....	30
Figura 4. A. Fase Rutilo TiO_2 B. Fase Anatasa TiO_2	31
Figura 5. Montaje para porosidad del vidrio pyrex	43
Figura 6. Solución de TiO_2	44
Figura 7. Montaje para suspensión coloidal de TiO_2 en ultrasonido.....	44
Figura 8. Estabilización térmica del sustrato	45
Figura 9. Vidrio soportado con TiO_2	45
Figura 10. Empaquetamiento del tubo de reactor solar con el sustrato	46
Figura 11. Montaje de degradación en reactor Batch.....	48
Figura 12. Montaje Reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 antes (A) y después (B) de la degradación.....	49
Figura 13. Espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20	49



1 INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso de gran importancia para el planeta, además es vital para los seres vivos. Todos los seres humanos en mayor o menor proporción hacen uso de ella, pero la actividad humana es la principal fuente de contaminación.

Además de su contaminación, no todas las personas tienen acceso a agua potable para su sostenimiento. En las estadísticas actuales una de cada seis personas carece de un acceso regular al agua potable. Más del doble (2.400 millones de personas) no disponen de servicios de saneamiento adecuados. Por otro lado estadísticas más alarmantes nos muestran que las enfermedades vinculadas con el agua provocan la muerte de un niño cada ocho segundos y son la causa del 80% del total de las enfermedades y muertes en el mundo en desarrollo. Situación que resulta mucho más trágica teniendo en cuenta que desde hace mucho tiempo sabemos que esas enfermedades se pueden prevenir fácilmente. [1]

La contaminación ambiental vista desde cualquier aspecto afecta principal y directamente el agua, ya que aunque los desechos no sean arrojados sobre las fuentes hídricas, pueden llegar a ellas de diversas formas como lo son la escorrentía o lixiviación por nombrar algunas. Muchos de los contaminantes que llegan a las fuentes hídricas pueden ser removidos en plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR) como los materiales biodegradables, en estas plantas se usa la degradación por la acción bacteriana, pero hay compuestos llamados recalcitrantes que son imposibles de remover por este medio. Por este motivo se han buscado soluciones desde muchas disciplinas con el fin de aportar estudios y ser parte de la solución.



Entre dichas soluciones se han planteado nuevos métodos para la eliminación eficiente de estos productos químicos que alteran la estabilidad de este valioso recurso. En este orden se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de degradación fotocatalítica. Este método presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas.

Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica.

Debido a la gran cantidad de compuestos recalcitrantes presentes en el agua es importante estudiar la viabilidad de ejecutar tecnologías nuevas como la ya mencionada degradación fotocatalítica para su aplicación a niveles industriales, razón por la cual, se recreo a escala micro, un posible caso de contaminación hídrica por el colorante azul de metileno, tratado con tecnologías como la oxidación fotocatalítica donde el catalizador escogido para realizar los ensayos fue el TiO_2 (Dióxido de titanio comercial) Degussa P- 25.

La importancia del TiO_2 como catalizador radica en que este es una especie bastante estable termodinámicamente hablando, además es totalmente inerte, no tóxico, no selectivo, insoluble y tiene una energía de activación relativamente baja (3,02 eV).



Todo lo anterior ha hecho de este catalizador uno de los más usados para las aplicaciones de la fotocatalisis, principalmente la degradación de compuestos no biodegradables como los colorantes presentes en las aguas residuales vertidas por las industrias. Dichos colorantes son usados ampliamente en la industria por su capacidad de unirse fuertemente a la fibra, por ser químicamente estables y soportar la acción de la luz.

Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, es decir, que no se encuentran de forma natural en la tierra. Por la complejidad estructural que presentan, las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos. Razón por la cual son vertidos a los cuerpos de agua sin ser tratados. Estos efluentes se caracterizan porque incluso con bajas concentraciones del colorante producen intensas coloraciones que generan un gran impacto ambiental, debido no solo a la contaminación visual sino también a su toxicidad.

Por lo anterior es de gran importancia no solo su tratamiento sino también la eliminación de estos en las aguas previo al vertido de las industrias, buscando su decoloración y si es posible su completa mineralización.

Aunque la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador ha mostrado ser un mecanismo efectivo en la degradación de numerosos compuestos contaminantes, presenta una gran desventaja a nivel industrial como lo es la fase de separación o filtración del TiO_2 de la solución. Este procedimiento además de ser dispendioso, genera sobrecostos por la necesidad de implementar las tecnologías adecuadas para ello. Es por esto que se están implementando métodos capaces de eliminar dicho procedimiento mediante el uso de soportes.



Para el desarrollo de este trabajo se eligió soportar el TiO_2 en vidrio "PYREX" que es una marca comercial de vidrio de borosilicato con contenido bajo de álcalis. Resiste los ataques del agua y de casi todos los ácidos en el campo de temperatura general de trabajo. Su contenido relativamente bajo de álcalis mantiene el valor pH de los medios prácticamente invariable. [2].

Para lograr soportar el TiO_2 en el vidrio fue necesario, generar en este poros mediante la exposición prolongada del vidrio a los vapores de ácido fluorhídrico, ya que es el único ácido capaz de corroerlo. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido, probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas y superficies cargadas, aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte como lo es con el vidrio [3].

Para obtener la solución coloidal se utilizó HCl 2 M como dispersante y se saturó con TiO_2 Degussa P- 25, posteriormente esta mezcla fue sometida a ultrasonido para evitar la sedimentación de los gránulos y eliminar la aglomeración de los mismos al momento del soporte.

Después de tener el TiO_2 soportado se procedió a realizar los ensayos pertinentes para los cuales se obtuvieron los resultados que se pueden ver durante el desarrollo de este documento.



2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante siglos la humanidad ha tenido la necesidad de tratar los residuos que se generan en su diario vivir, pero gracias a la revolución industrial que generó muchos beneficios tecnológicos, también se generaron grandes cantidades de contaminantes ambientales, para los cuales la industria no estaba preparada. Gran parte de estos contaminantes terminaban en las fuentes hídricas por lo cual se producían graves daños ambientales y enfermedades de forma masiva, las cuales eran difíciles de controlar debido a que se propagaban por el agua.

Con el tiempo dichos daños se hicieron cada vez más evidentes tanto en la naturaleza como en la calidad de vida de las personas, por lo cual los científicos del mundo se dieron a la tarea de implementar procesos que revirtieran o al menos mitigaran el impacto generado desde hace tanto tiempo atrás.

En el transcurso de esta tarea se exploraron varias alternativas a partir de las cuales surgieron procesos más efectivos y sofisticados, aunque para llegar hasta este punto incurrieron en procesos que finalmente generaron nuevos problemas. En busca de un procedimiento que no solamente solucionara los problemas ya generados, sino que además en su aplicación fueran ecológicamente viables, surgió la degradación fotocatalítica. Esta técnica posee grandes virtudes entre las cuales se encuentran su bajo costo y mayor eficiencia.

El término fotocatalisis se define como la aceleración de una fotorreacción producida por un catalizador. La fotocatalisis es un proceso de desactivación que puede ser usado mediante absorción con la radiación de luz UV y la utilización de un semiconductor en contacto con una solución acuosa para oxidar contaminantes orgánicos disueltos, como una alternativa para la purificación de aguas.[4]



La fotocatalisis se divide en dos grandes ramas: fotocatalisis homogénea y fotocatalisis heterogénea. El desarrollo de este trabajo investigativo se enfocara principalmente en la fotocatalisis heterogénea.

En general el concepto de la degradación fotocatalítica heterogénea es simple: se usa un semiconductor para generar suspensiones coloidales estables, las cuales se someten a radiación para estimular una reacción en la interface sólido-líquido (o sólido-gas).

La fotocatalisis heterogénea requiere que el catalizador absorba un cuanto de energía. Después de la absorción de energía, la especie adsorbente genera portadores de carga (huecos y electrones) y éstos últimos son transferidos al oxidante. Al mismo tiempo, el semiconductor acepta electrones del agente reductor los cuales llenan los huecos generados en la banda de valencia del catalizador. De esta forma, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.

Para la degradación fotocatalítica heterogénea generalmente se utilizan catalizadores en polvo lo cual genera un gasto adicional de tiempo, ya que implica la adición de un nuevo proceso de separación, por lo que se hace necesario implementar una nueva metodología para la aplicación del catalizador, que sea capaz de proporcionar los mismos resultados y en la que además se pueda obviar los pasos de separación y recuperación del catalizador.



3 JUSTIFICACIÓN

Uno de los semiconductores más utilizados en la degradación fotocatalítica es el TiO_2 , por su bajo costo, casi nula selectividad, estabilidad, y además porque se puede encontrar en grandes cantidades y es químicamente inerte. Este material se encuentra en forma de polvo fino con un tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm. Por esta razón el uso del TiO_2 implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo es prácticamente imposible, además a gran escala en el tratamiento de afluentes resulta muy poco práctico. [5]

En vista de todos los inconvenientes encontrados se crearon nuevas técnicas que consisten en soportar los catalizadores en diferentes sólidos que presentan una estructura ideal para la retención del catalizador mientras este cumple su función. Dichos soportes ofrecen mayor área de contacto, garantizan la recuperación del catalizador, y además disminuyen el tiempo requerido en el desarrollo de los procesos de descontaminación. Entre los materiales más comúnmente encontrados para la formación de soportes se encuentran las cerámicas, algunos polímeros, arcilla y el vidrio.

Enfocaremos nuestro trabajo en este último material, utilizando como referencia el vidrio pyrex. Esta es una marca comercial de vidrio de borosilicato con contenido de bajo álcalis, resiste los ataques del agua y de casi todos los ácidos en el campo de temperaturas generales de trabajo. Por su bajo contenido de álcalis deja el valor de pH de los medios prácticamente invariable, además presenta gran estabilidad al ataque químico y resiste las tensiones de los choques térmicos repetidos. [6]



Universidad
Tecnológica
de Pereira



Una de las cualidades más importantes de este material es su alto grado de porosidad, lo que le permite contener la mayor cantidad posible de sustrato, además su transparencia evita la existencia de interferencia entre el catalizador y los rayos UV. De esta manera se lograra finalmente eliminar la etapa de separación del catalizador en los proceso de descontaminación.



4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Soportar TiO_2 en trozos de vidrio para la fotodegradación de contaminantes en afluentes.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obtener la suspensión coloidal de Dióxido de Titanio.
- Encontrar el procedimiento más adecuado para la creación de poros en el vidrio.
- Obtener el TiO_2 soportado en vidrio por el método: Suspensión de TiO_2 prefabricado (STPF).
- Evaluar el TiO_2 soportado mediante la degradación del colorante azul de metileno.
- Comparar la degradación del TiO_2 soportado en vidrio y sin soportar.



5 MARCO DE REFERENCIA

5.1 MARCO DE ANTECEDENTES

Desde décadas atrás, las sociedades se han caracterizado por las actividades industriales que desarrollan y el acelerado incremento de la explotación de los recursos minerales y energéticos. Como consecuencia de ello se han desarrollado en el planeta graves problemas ambientales y de salud. Por lo tanto las industrias se han visto en la necesidad de implementar diversos métodos para la remoción de sus contaminantes; aunque, generalmente las soluciones tradicionales no han sido suficientes, debido a que la mayoría de contaminantes presentes en aguas, suelos y aire no son biodegradables, no se destruyen totalmente por el cambio de fases generado durante el tratamiento, generan subproductos peligrosos o los métodos empleados presentan selectividad por algún tipo de contaminante.

Esta problemática despertó el interés de los científicos de la época, quienes empezaron a desarrollar diversos métodos de remoción de compuestos químicos que no presentaran los inconvenientes mencionados.

De esta forma, encontramos la fotocatalisis heterogénea, que es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. En primer lugar, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, puede emplearse para tratar mezclas de contaminantes ya que no es selectiva. Además, la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental.



Las primeras publicaciones sobre este proceso se conocieron en el año 1976 gracias a Carey et al (“Fotodecloración de PCB’s en presencia de dióxido de titanio en suspensiones acuosas”) [7].

Debido al éxito obtenido con el desarrollo de estas investigaciones, se produjeron numerosas expectativas que generaron la inserción de muchos grupos de investigación al estudio del tema. Con los resultados obtenidos a finales de la década de los 80’s, y posteriores publicaciones, algunos investigadores llegaron a considerar que los procesos fotocatalíticos eran el método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, estudios posteriores permitieron visualizar ciertas limitaciones en el procedimiento y arrojaron resultados contradictorios, lo que generó posiciones más mesuradas y realistas, que no consideran lo fotocatalisis como una solución universal.

Hoy por hoy, los estudios realizados, nos permiten identificar claramente las diversas ventajas, desventajas y aplicaciones concretas de la degradación fotocatalítica, gracias a ellos este método se ha presentado como viable tanto por su economía como por su eficiencia frente a otras técnicas.

Existen en el mundo diversos grupos de investigación como el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas, focalizado principalmente en los ámbitos de la energía y el medio ambiente y los campos tecnológicos relacionados con ambos. Este grupo, adscrito al Ministerio de Economía y Competitividad a través de la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación españoles, aporta constantemente sus estudios e investigaciones mediante publicaciones acerca de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO’s) [8].



Colombia por su parte, no cuenta en la actualidad con numerosos grupos de investigación sobre esta línea, pero aquellos de más renombre como GAOX (Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos de la universidad del Valle (desde 1998) y el Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada para la Remediación Ambiental de la Universidad de los Andes (desde 1999)) desarrollan significativas investigaciones en líneas como:

- Desarrollo de procesos y equipos para la remoción de contaminantes químicos y biológicos usando procesos avanzados.
- Modelamiento y Simulación de Procesos avanzados de tratamiento.
- Procesos Avanzados para el tratamiento y recuperación de Nutrientes.
- Procesos avanzados para la Eliminación de Contaminantes Orgánicos
- Procesos catalíticos.
- Procesos de oxidación avanzada, fotocatalíticos y fotosensibilizados para la desinfección de agua para consumo humano y reúso [9].

5.2 MARCO TEÓRICO

5.2.1 TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACION

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) fueron definidas por Glaze et al. (1987) como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, mediante las cuales se generan radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio [10]. Las TAO's son un conjunto de procesos catalíticos caracterizados por la generación *in situ* de especies altamente oxidantes como los radicales hidroxilo. Este conjunto de procesos se divide en



dos grupos, que se diferencian entre sí principalmente por el modo en el que generan el radical.

Las TAO's son de gran importancia debido a que el proceso de oxidación de contaminantes, es muy rápido en comparación con otras tecnologías de oxidación tradicionales [11]. En la figura 1 se observa la clasificación principal de las TAO's en procesos homogéneos y procesos heterogéneos, diferenciándose al mismo tiempo los procesos que hacen uso de aportes externos de energía (causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y otras especies reactivas) y los que no lo hacen (El radical hidroxilo es generado por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa).

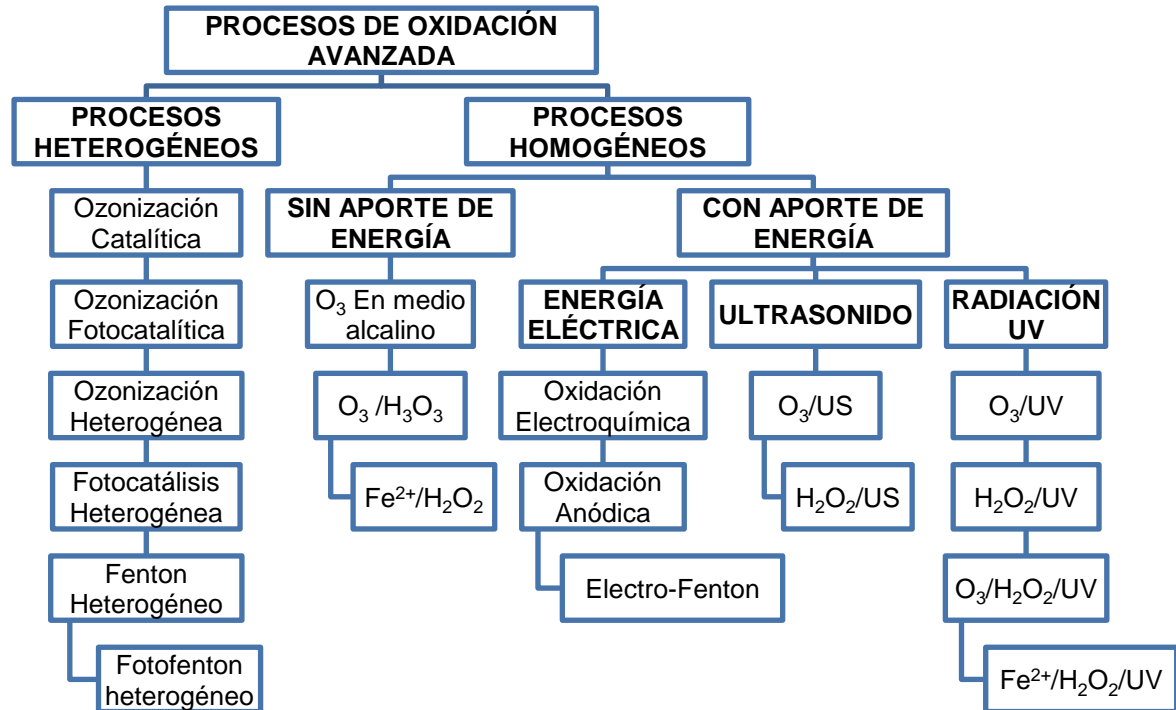
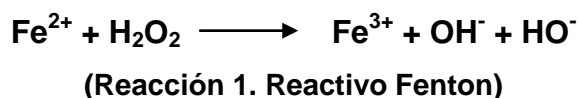


Figura 1. Clasificación de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

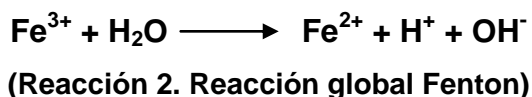


5.2.2 FOTOCATÁLISIS HOMOGENEA (Foto-Fenton)

Este método consiste en la aplicación de energía radiante obtenida ya sea de forma natural o artificial para conseguir la oxidación de los contaminantes, haciendo uso de sales metálicas principalmente de hierro (Fe). La generación de los radicales hidroxilo se inicia mediante la absorción de fotones de luz solar en presencia de H₂O₂ mediante las sales de hierro.

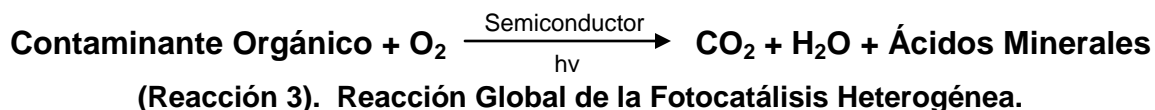


Al irradiar una solución acuosa que contiene iones de Fe (III) con luz UV se generan radicales OH⁻ según la reacción global:



5.2.3 FOTOCATALISIS HETEROGENEA

Se refiere al desarrollo y adaptación de un proceso de fotodegradación que se basa en el uso de un material sólido inorgánico semiconductor (catalizador), que iluminado con radiación ultravioleta, contribuye a que dentro de la matriz del contaminante en medio acuoso se produzcan especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo (•OH) que se encarga de oxidar la materia orgánica hasta la mineralización, llevándola finalmente a dióxido de carbono y agua (CO₂, H₂O) [12]. Mediante este procedimiento se puede conseguir la degradación hasta las concentraciones más bajas e incluso la mineralización de gran variedad de compuestos orgánicos mediante la siguiente ecuación química [13]:



5.2.4 MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA:

La interacción entre el semiconductor y la radiación ultravioleta genera una serie de pares electrón (e^-) – hueco (h^+) en la superficie del mismo. Esta condición se da gracias a que los óxidos metálicos tienen estructuras de bandas caracterizadas por la existencia de una brecha de energía de banda prohibida que separa los niveles más altos de energía que se encuentran ocupados (banda de valencia, BV) de los niveles más bajos de energía que no lo están (banda de conducción, BC). La llamada estructura de bandas de un semiconductor consiste en la BV (llena de electrones) y la BC (desocupada), separadas por una región vacía, sin niveles electrónicos energéticos llamada banda gap (figura 2) cuya energía se conoce como energía de banda prohibida (E_g) [14].

La incidencia de un fotón de energía artificial o natural, genera la excitación de uno de los electrones que se encuentran ubicados en la banda de valencia, el cual salta inmediatamente la banda gap y se ubica en la banda de conducción generando así las diversas especies transitorias (h^+ y e^-) que intervienen en la reacción.

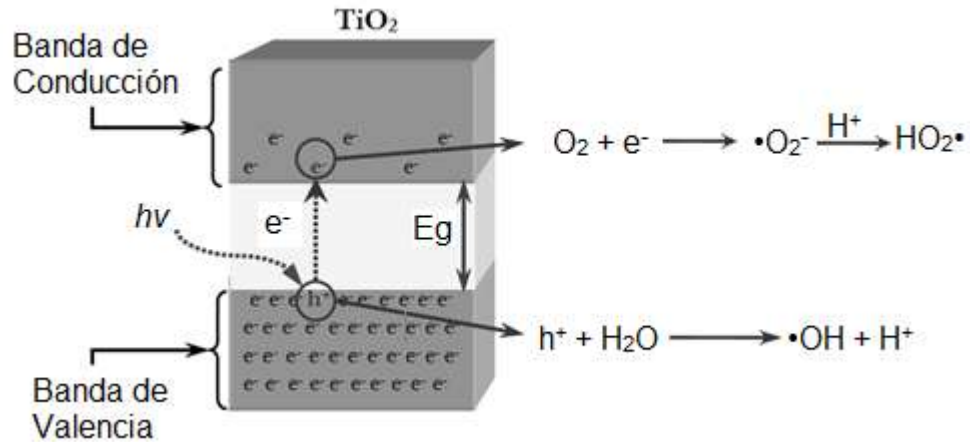
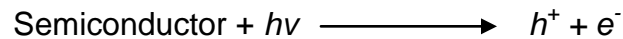


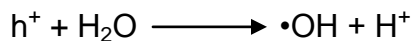
Figura 2. Activación del semiconductor en el proceso fotocatalítico.

La siguiente reacción representa la interacción entre el semiconductor y el fotón de energía:

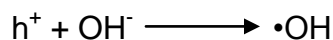


(Reacción 4). Reacción entre el semiconductor y el fotón de energía (hv).

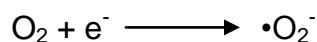
Las especies generadas (electrones-huecos) migran de inmediato a la superficie del sólido (semiconductor) y allí son captados por trampas superficiales (donadores y aceptores de electrones) que pueden ser agua, oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes que deben ser eliminados del sistema. En presencia de estas especies, que son adsorbidas por las partículas del material semiconductor, los huecos generados dan lugar a reacciones de foto-oxidación generando radicales hidroxilo (reacciones 5 y 6), mientras que los electrones ubicados en la banda de conducción, generan reacciones de foto-reducción que producen el radical superóxido (reacción 7). [12]



(Reacción 5). Reacción del hueco (h+) con agua.

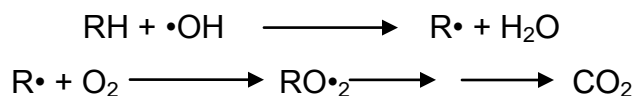


(Reacción 6). Reacción del hueco con el ión hidroxilo.



(Reacción 7). Reacción del O₂ con el e⁻.

Una vez se han generado los radicales hidroxilo, estos atacan los compuestos orgánicos, por abstracción de hidrogeno o adición al sustrato. De esta forma se procede a la formación de especies orgánicas con radicales libres, que en presencia de oxígeno molecular (O₂) producen radicales peróxido. Esto desencadena una compleja secuencia de reacciones que conducen finalmente a la fragmentación de la molécula y a la oxidación progresiva de los fragmentos, hasta concluir en los compuestos dióxido de carbono y agua (CO₂, H₂O) [15]. Este proceso es observado en la siguiente reacción:



(Reacción 8). Reacciones de fragmentación y mineralización del contaminante.

En la figura 3 podemos observar las reacciones que se generan desde la incidencia de la radiación en la superficie del catalizador, hasta las reacciones generadas por los radicales hidroxilo.

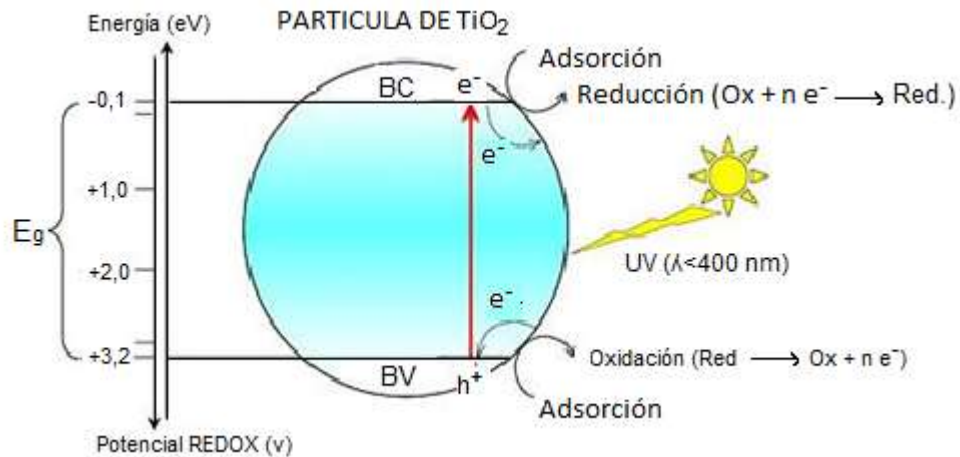


Figura 3. Mecanismo Global de la Fotocatálisis Heterogénea.

De acuerdo con lo anterior, existen cuatro elementos indispensables para el desarrollo de la Fotocatálisis Heterogénea:

- Luz: solar o lámpara ultravioleta ($\lambda < 387 \text{ nm}$)
- Sustrato (contaminante)
- Oxidante. Aire, O_2 , H_2O_2 , S_2O_8
- Fotocatalizador: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS .

5.2.5 EL SEMICONDUCTOR:

Existen diversos materiales semiconductores que pueden actuar como catalizadores. Los más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). [16]

En la actualidad, el semiconductor más usado y estudiado para fotocatalisis es el dióxido de Titanio (TiO_2) en sus fases Anatasa o Rutilo debido a su fotoestabilidad,



además no presenta un valor de banda gap demasiado elevado, porque es estable en soluciones no muy ácidas o muy básicas y además por el hecho de que no presenta toxicidad. Este absorbe radiación en el ultravioleta cercano ($\lambda < 387$ nm) y tiene un potencial oxidante de 3,22 eV.

Mediante el desarrollo de diversos estudios a lo largo del tiempo, se ha logrado establecer que el dióxido de titanio es el semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Además es seguro en su uso y presenta bajos costos. [16]

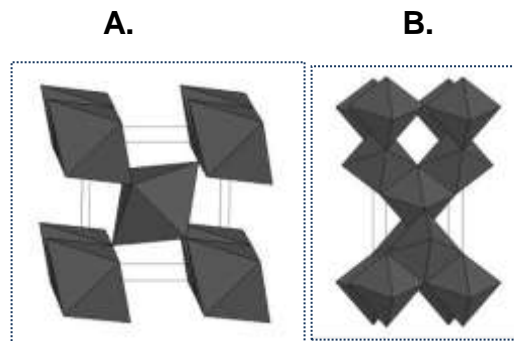


Figura 4. A. Fase Rutilo TiO_2 B. Fase Anatasa TiO_2

Aunque la fase Rutilo es la más estable termodinámicamente hablando, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental [17, 18, 19].

A pesar de que el TiO_2 como semiconductor utiliza solamente del 5 al 8 % de la energía del espectro UV de la luz solar, este ha sido usado para generar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos. Su actividad degradadora se puede realizar ya sea en suspensión o soportado, por lo que se dice que es en fase heterogénea. Aunque hay diferentes fuentes de TiO_2 , el Dióxido de Titanio-



P25 de la compañía Degussa es el que más se ha usado debido a que su naturaleza está bien definida, se trata de una mezcla de anatasa y rutilo (70:30), no poroso, de un área superficial de $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula promedio de 30 nm y además posee una alta actividad fotocatalítica (Mills, Daves y Worsley, 1993) [20].

El dióxido de titanio es un anfótero, lo que significa que presenta un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a $\text{pH} = 6,5$ (variable según el método de preparación). Es un compuesto hidrofílico, lo que quiere decir que su superficie es polar. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos $-\text{OH}$ de diferentes grados de reactividad en función de su localización. Asimismo, el TiO_2 tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. [21]

5.2.6 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

Son varios los parámetros que influyen tanto de forma cualitativa como cuantitativa y que afectan de forma global el proceso de fotodegradación:

5.2.6.1 Características y Concentración del Catalizador

La concentración del semiconductor en la solución a degradar, es un parámetro muy importante, pues lo que se debe lograr es que todas las partículas de este estén iluminadas y que no se genere un exceso que forme un efecto pantalla enmascarando parte de la superficie de las partículas.



Por ejemplo para el caso del TiO_2 Degussa P-25, el intervalo de concentraciones óptimo, para asegurar una adsorción total y eficiente de fotonos es de entre 0.1 a 5.0 g/L. [16]

Además son características ventajosas para un fotocatalizador tener una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

5.2.6.2 pH

Se ha comprobado que el pH afecta las propiedades superficiales de las partículas, su tamaño, carga superficial y las posiciones de los máximos y en el caso del TiO_2 los mínimos de las bandas debido a su carácter anfotérico. Por estas razones el pH de la solución debe ser diferente al de su punto isoeléctrico (pH 7) para que la superficie del semiconductor no esté cargada. Debe verificarse que el pH sea preferiblemente ácido ($3 < \text{pH} < 5$), ya que en este medio es más eficiente el proceso de fotocatalisis. [20]

5.2.6.3 Temperatura

Es importante controlar el aumento de la temperatura del medio ya que esta podría ocasionar una disminución en la solubilidad del oxígeno disuelto (O_2), por lo que se disminuiría también su disponibilidad para la reacción [22]. Podríamos pensar además, que el aumento de la temperatura de la solución puede generar como consecuencia el aumento de choques moleculares entre el contaminante y el conductor, mejorando de esta forma la cinética de la reacción, pero dado que la energía de activación de algunos radicales es baja, en realidad estas no se ven afectadas por el aumento de la temperatura. Por el contrario se generarían gastos



energéticos innecesarios pues la energía de activación de la mayoría de los compuestos fotocatalíticos es estable a temperaturas entre 20 y 80 °C. [23]

5.2.6.4 Agente Oxidante (O₂)

La presencia del agente oxidante es indispensable, ya que este interviene en la eficiencia de la degradación del contaminante. Como ya hemos visto, el agente oxidante participa directamente en la reacción de oxidación, este es el responsable directo de una de las reacciones más importantes que tiene lugar en la fotocatalisis (captura de h⁺). Lo anterior significa que cuanto más efectivo sea el agente oxidante para capturar huecos, más elevada será la velocidad de degradación de la reacción. [23]

5.2.6.5 Intensidad de la Radiación

Debido a que el proceso de degradación fotocatalítico con TiO₂-P25 como catalizador se inicia por la absorción de fotones de energía igual o superior a 3,02 eV correspondiente a la energía de la banda gap, existe una dependencia en la eficiencia del proceso con la longitud de onda incidente, ya que se requieren longitudes iguales o inferiores a 387 nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A). Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor un par electrón-hueco. Por otro lado la potencia emisiva de la radiación proveerá un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada. [24, 25, 26]



5.2.6.6 Adsorción competitiva

La adsorción puede poseer una particular importancia, ya que las reacciones que se dan en la fotocatalisis heterogénea pueden efectuarse en la interface solución–superficie del semiconductor y ser promotoras de que el contaminante se descomponga en diferentes especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la disolución. Además del reactivo que se esté tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Podría ser el caso del disolvente, productos intermedios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio. El efecto de esta adsorción competitiva ha sido probado en el caso de aniones inorgánicos, observándose que especies como cloruros, sulfatos y fosfatos producen una inhibición del proceso. [27, 28]

5.2.6.7 Tipo de Reactor

Los factores derivados del diseño y del tipo de reactor juegan también un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. Influyen de forma directa sobre el rendimiento final de la degradación.

Existen diferentes tipos de reactores, en los cuales la radiación es irradiada ya sea de forma natural o mediante lámparas de luz UV. Entre los más usados para el desarrollo de estudios de Fotocatálisis se encuentran el reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), el cual representa una de las mejores opciones para sistemas de baja concentración. Estos reactores son sistemas estáticos que constan de una superficie reflejante de aluminio enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico. [29]



5.2.6.8 Concentración del contaminante

A diferencia de otros sistemas de descontaminación, en los sistemas de fotocatalisis, la velocidad de degradación existente exhibe un comportamiento de saturación con respecto a la concentración del contaminante. Un incremento por encima de este valor de saturación, disminuye notablemente la velocidad de desorción del contaminante. Cada aplicación de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente ya que no existe una norma general de aplicación. Aunque se espera que para determinado caso la concentración orgánica máxima deberá ser de varios cientos de partes por millón (ppm) debido a que los procesos de eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea son razonablemente eficientes en concentraciones medias y bajas. Teniendo en cuenta que cada contaminante se comporta de manera diferente, la concentración máxima de esta en la solución, variaría según su naturaleza. La fotocatalisis heterogénea no es habitualmente una opción favorable si las concentraciones exceden el valor de 1000 ppm a menos que se establezca un paso de dilución previa. [30]

5.2.6.9 Cinética De La Reacción

Una reacción fotocatalítica heterogénea, se lleva a cabo en 5 pasos independientes, el primero es la Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del material semiconductor, seguido por la adsorción de los reactivos. Posteriormente se realiza la reacción de degradación en la superficie del catalizador, y una vez concluida esta, se genera la desorción de los productos de la reacción para finalizar con su difusión en la fase fluida.

La influencia de la concentración inicial del contaminante en la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos



orgánicos está descrita por una cinética de pseudo-primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir – Hinshelwood. Este ha sido modificado para adecuarse a reacciones que ocurren en interfases sólido-líquido [31, 32].

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KC)}$$

Ecuación 1. Langmuir – Hinshelwood.

Donde r y C son la velocidad de desaparición y la concentración inicial del compuesto a degradar respectivamente. K representa la constante de equilibrio de adsorción de las moléculas del contaminante sobre las partículas de semiconductor y k_r la velocidad limitante de la reacción a la máxima cobertura bajo condiciones experimentales [33]. Integrando la ecuación 1, tenemos:

$$t = \frac{1}{Kk_r} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{(C_0 - C)}{k_r}$$

Ecuación 2.

Donde t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C . Cuando se tienen bajas concentraciones, el término KC de la **Ecuación 1** es mucho menor que 1, y la reacción se convierte en una reacción de orden aparente 1, de tal forma que la **Ecuación 2** puede escribirse de la siguiente forma:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K t = k' t$$

Ecuación 3. Cinética de la Reacción de Primer Orden.



Donde k' representa la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica.

5.2.7 TiO_2 SOPORTADO

Aunque a lo largo del desarrollo de este trabajo hemos visto los grandes beneficios que el dióxido de titanio genera como catalizador en los procesos de Fotocatálisis Heterogénea. Este presenta a su vez uno de los mayores inconvenientes cuando de aplicarse a gran escala se trata.

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Investigaciones previas han demostrado que la etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae consigo algunos nuevos inconvenientes que mencionamos a continuación, sus ventajas son evidentes en el tratamiento a efluentes industriales. Por eso con el desarrollo de este trabajo, buscamos encontrar soluciones que permitan mejorar la técnica mediante el uso de un soporte adecuado para el semiconductor.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.



- Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.

Se puede agrupar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos:

- a. Fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte
- b. Fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.

5.2.7.1 Suspensiones de TiO_2 prefabricado (STPF)

Esta ruta está basada en la preparación de suspensiones de TiO_2 particulado en un dispersante adecuado, utilizando TiO_2 previamente sintetizado. La suspensión se pone en contacto con el sustrato utilizando diferentes métodos como el Dip-coating, spin-coating, slip-casting, entre otros. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie; se evapora entonces el solvente y se seca la película para eliminar los restos de solvente. Finalmente la película se fija con un tratamiento térmico adecuado que conduzca a la



sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato; la temperatura depende fuertemente del sustrato. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no está totalmente esclarecido. Muy probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas entre partículas y superficies cargadas [34], aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte (por ejemplo con el vidrio).

CARACTERÍSTICAS DEL SUSTRATO

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El gran éxito de estos recubrimientos se basa principalmente en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia puede ser atribuida a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [35]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los $500\text{ }^\circ\text{C}$; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Con vistas a aplicaciones prácticas se han estudiado otros tipos de soporte de vidrio, según los diferentes sistemas a tratar. Por ejemplo, para el caso del tratamiento de gases, es muy importante contar con gran área superficial y evitar las caídas de carga dentro del reactor. Esto se puede conseguir utilizando anillos de vidrio [36] o fibra de vidrio [37] recubiertas con TiO_2 . En ambos casos, la luz puede propagarse a través del sustrato, mejorando su aprovechamiento.

El sustrato utilizado durante el desarrollo de este trabajo de investigación fue vidrio de borosilicato conocido comercialmente como vidrio pyrex.



Este material se caracteriza por que tiene una muy buena resistencia química a ácidos (menos al ácido fluorhídrico y fosfórico caliente), soluciones de sal y disolventes orgánicos. Una de sus más valiosas propiedades es que resiste altas temperaturas sin deformarse, no se deforma por debajo de 550°C. Su composición química es:

70% Sílice

10% Oxido Bórico

8% Oxido de Sodio

8% Oxido de Potasio

1% Oxido de Calcio

Este material tiene en su composición química un contenido relativamente bajo de álcalis lo cual le permite dejar el valor pH de los medios virtualmente invariable

5.2.7.2 Interacción sustrato - TiO₂.

La interacción entre el sustrato y la película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO₂. Estos cambios afectan la actividad catalítica del TiO₂. La temperatura de transición anatasa-rutilo aumenta considerablemente cuando el TiO₂ está soportado sobre vidrio [38]. La interacción entre el sustrato y la película proviene de, al menos, dos fenómenos identificados. Por un lado, la formación de uniones químicas entre el sustrato y el TiO₂ modifican las propiedades electrónicas de la región interna de la película de TiO₂. Lassaletta y colaboradores [39] postulan que la formación de uniones Si-O-Ti en TiO₂ soportado sobre cuarzo, hace disminuir la carga positiva sobre el Ti(IV) como consecuencia del mayor grado de covalencia de la unión, y adquiere un entorno tetraédrico; estos efectos producen una disminución en la movilidad de los



electrones y un aumento en la energía de banda prohibida. Por otro lado, la migración de iones desde el sustrato hacia la película, durante el tratamiento térmico, también afecta las propiedades del TiO_2 .

6 SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

El material que se utilizó durante el desarrollo de esta investigación para soportar el catalizador TiO_2 fue vidrio pyrex en forma cilíndrica (anillos) cuyo diámetro es 1.5 cm y su longitud oscila entre 1.5 y 1.8 cm.

6.1.1 LIMPIEZA DEL VIDRIO.

La limpieza del vidrio se llevó a cabo para garantizar la ausencia de grasas y algunas otras posibles partículas adheridas a este. Esta inició con un primer lavado con agua y jabón; posteriormente se realizaron enjuagues sucesivos con etanol y acetona en su orden respectivo finalizando con el secado en la estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante media hora.

6.2 POROSIDAD DEL VIDRIO

El vidrio se sometió durante dos horas y media a un tratamiento con ácido fluorhídrico concentrado comercial, con el fin de generar poros en su superficie, creando una mejor adherencia del dióxido de titanio. Para ello se ejecutó el montaje de la figura 5 donde el vidrio solo está en contacto con el vapor de ácido HF.



Figura 5. Montaje para porosidad del vidrio pyrex

Después del tratamiento mencionado, se procedió a lavar el vidrio nuevamente con abundante agua para eliminar los residuos de ácido y posteriormente se secó en la estufa a 105°C. Para finalizar se dejó reposar el vidrio en el desecador durante media hora con el fin de prevenir la humedad en el sustrato. Aquí se realizó la medición de peso. El procedimiento de secado del vidrio se repitió hasta obtener medidas constantes (variación menor al 5%) como se estipula en el Standard Methods.

6.3 SOPORTE DEL TiO_2 EN EL VIDRIO

6.3.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TiO_2 DISPERSADO

La solución dispersante contenía 25 ml de HCL 12 M (mol/L) con los cuales se ajustó un volumen final de 150 ml de solución, obteniendo así según los cálculos una concentración final de 2 M, a la cual se adicionó 2 g aproximadamente de dióxido de titanio con el fin de garantizar la saturación de la solución, paso seguido esta se sometió a ultrasonido por 30 min para alcanzar la homogeneidad de la misma (figura 6).



Figura 6. Solución de TiO_2

6.3.2 OBTENCIÓN DEL TiO_2 SOPORTADO EN VIDRIO POR EL MÉTODO DE SUSPENSIÓN DE TiO_2 PREFABRICADO (STPF).

Después de los primeros 30 min de permanencia de la solución de TiO_2 en el ultrasonido, se procedió a realizar las inmersiones del vidrio aún con el equipo en funcionamiento para evitar la precipitación de las partículas de TiO_2 (figura 7).



Figura 7. Montaje para suspensión coloidal de TiO_2 en ultrasonido.



6.3.2.1 Número de inmersiones.

Las inmersiones se realizaron de forma manual, y la cantidad se definió luego de varios ensayos experimentales. Se seleccionaron las dos cantidades que presentaron mejores resultados y se replicaron con el fin de escoger la mejor opción para garantizar la confiabilidad del procedimiento a seguir. Dicha cantidad fue de 90 inmersiones.

Luego de las inmersiones se llevó el vidrio a la estufa y se sometió a una temperatura de 105°C para asegurar la evaporación de la solución en la cual se dispersó el TiO_2 y así, obtener una fijación más fuerte del semiconductor en el vidrio.

Posteriormente el vidrio fue llevado al desecador para prevenir la adherencia de la humedad en él durante la etapa de enfriamiento y finalmente se tomaron las mediciones de peso después de media hora.



Figura 8. Estabilización térmica del sustrato



Figura 9. Vidrio soportado con TiO_2



Una porción del vidrio soportado fue empaquetado en un tubo de vidrio Pyrex de 50 cm de largo, 4 cm de diámetro interno y 4 mm de espesor, por el cual era conducida la solución a degradar en el reactor solar tubular empaquetado con vidrio pyrex soportado con TiO_2 y sobre el cual incidía directamente la radiación UV (figura 10). La otra porción fue usada en los análisis realizados en el reactor tipo Batch.



Figura 10. Empaquetamiento del tubo de reactor solar con el sustrato

6.4 DEGRADACION FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES DE AZUL DE METILENO

Para las pruebas de degradación fotocatalítica, se realizaron diversos ensayos con soluciones de azul de metileno a diferentes concentraciones.

Inicialmente se preparó una solución de 100 ppm de azul de metileno, la cual fue sometida a degradación en el reactor tipo Batch durante 3 horas. Esta concentración no permitió observar cambios significativos en el parámetro a medir, como el caso de la absorbancia. En vista de que la solución presentaba una apariencia muy oscura y que este podía ser una de los factores que dificultaran la



degradación, procedimos a la preparación de una nueva solución de menor concentración.

Se preparó una solución de 20 ppm para el siguiente ensayo de degradación, con la cual se procedió de igual forma que para la solución anterior. Una vez terminado el tiempo establecido para la degradación (3 horas), se realizaron las mediciones de absorbancia, mediante las cuales se pudo concluir que aún no se contaba con información suficiente para analizar la cinética de la reacción, por lo cual, se tomó la decisión de bajar la concentración de la solución a 1 ppm.

Este último ensayo permitió realizar un seguimiento al comportamiento del contaminante y su cinética de degradación, presentando al final del tiempo establecido de reacción una remoción significativa de la materia orgánica.

Una vez obtenida la información correspondiente a la degradación del contaminante en el reactor tipo Batch, se procedió a realizar los ensayos para la degradación en el reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 . Inicialmente se utilizó una solución preparada de azul de metileno de concentración 1 ppm, pero en el transcurso del ensayo, se pudo notar que la degradación era demasiado rápida dado que la radiación solar es mucho más fuerte que la emitida por la lámpara de luz artificial. Esto no permitía la elaboración de una curva de datos en la cual se pudiera analizar fácilmente la reacción obtenida. Debido a esta situación se optó por realizar un nuevo ensayo con una concentración de 5 ppm, que garantizara que la materia orgánica no se va a degradar inmediatamente, facilitando de esta forma obtener los datos suficientes para hacer un análisis sobre la eficiencia del soporte. Dicho ensayo ofreció resultados que nos permitían realizar un análisis de la cinética de degradación y en el cual podíamos, al mismo tiempo, incrementar un poco la radiación.



6.5 EVALUACIÓN DEL SOPORTE

Una vez establecida la concentración de trabajo, se procedió a montar los ensayos mediante los cuales podíamos evaluar de manera simultánea la degradación obtenida con el Degussa en suspensión y soportado, además de una tercera prueba que nos permitiera observar los cambios generados en la solución sin la existencia de ningún catalizador y sometido a la misma intensidad y tipo de radiación a la que fueron sometidos los demás estudios (figura 11).

Por último se realizó un montaje simultáneo en el reactor solar tubular con Degussa en suspensión y soportado, para obtener datos del comportamiento de ambos ensayos sometidos a las mismas condiciones de operación (intensidad lumínica, tiempo y concentración) (figura 12).

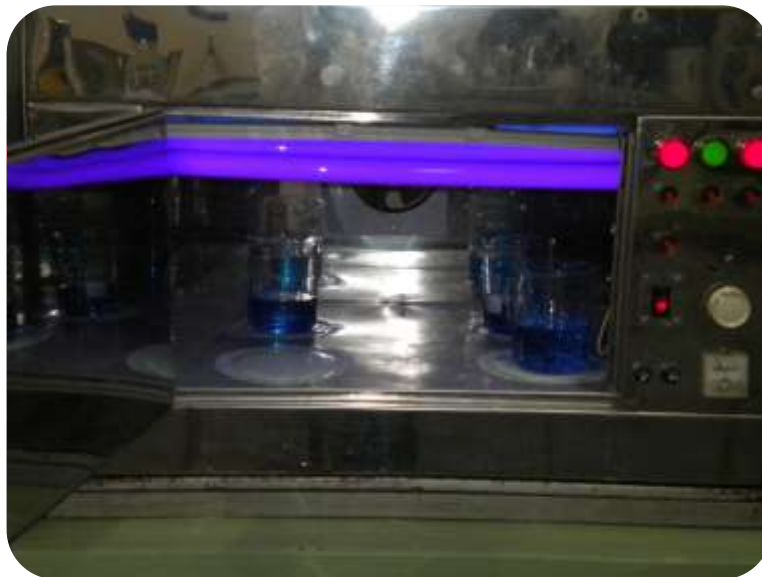


Figura 11. Montaje de degradación en reactor Batch.



Figura 12. Montaje Reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 antes (A) y después (B) de la degradación.

Las mediciones de absorbancia de todos los ensayos se realizaron en el espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20 (figura 13):



Figura 13. Espectrofotómetro Thermo Scientific Genesys 20



7 RESULTADOS

7.1 POROSIDAD DEL VIDRIO

Aunque se conoce que el ácido fluorhídrico es capaz de corroer el vidrio pyrex, no existe claridad sobre la metodología con la cual se logra dicha corrosión. Esto obliga a realizar varios experimentos para determinar la mejor manera de generar poros apropiados para el sostenimiento del semiconductor en el vidrio.

Inicialmente se efectuó inmersión total de vidrio en una solución de ácido fluorhídrico concentrado observándose resultados en diferentes tiempos. Notando de esta manera que no se lograron los efectos esperados. Una opción entonces fue, considerar realizar un ensayo con el vapor del ácido, obteniendo resultados que posteriormente fueron mejorando según las variaciones que se ejecutaron en el tiempo de contacto entre el vidrio y el vapor.

Después de bastantes repeticiones y ensayos se logró establecer el método que presentó mejor porosidad. Este es usando vapor del ácido fluorhídrico concentrado en un montaje hermético con una duración de dos horas y media. Estos fueron los que cumplieron con los requerimientos esperados visualmente.

7.2 SOPORTE DE TiO_2 EN VIDRIO POR EL METODO CONOCIDO COMO SUSPENSION DE TiO_2 PREFABRICADO (STPF).

Para soportar el dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P-25 se utilizó la solución coloidal descrita en la sección 6.3 en la cual se realizaron las inmersiones del vidrio.



Para determinar la cantidad de inmersiones que favorecieran en un futuro el proceso fotocatalítico se efectuaron ensayos con diferente número de inmersiones para cada vidrio, obteniéndose los resultados que se listan en la **Tabla 1**.

Peso inicial	# de inmersiones	Peso final	TiO ₂ / g de vidrio
6,3448	60	6,3452	6,3044x10 ⁻⁵
1,9380	90	1,9387	3,6120x10 ⁻⁴
2,2087	120	2,2087	3,6220x10 ⁻⁴

Tabla 1. Ensayo realizado para encontrar el número de inmersiones del vidrio que ofrecen un mejor soporte de TiO₂.

La cantidad de inmersiones para cada ensayo fue determinada después de hacer algunas verificaciones previas con números de inmersiones comprendidas entre 30 y 150. En estos ensayos, se observó que con inmersiones menores a 60 se presenta poco TiO₂ soportado y en mayores a 120 el sustrato es incapaz de retener más TiO₂. Como conclusión, se decidió repetir los ensayos de 60, 90 y 120 inmersiones para verificar entre los tres el más adecuado y conveniente para continuar el proceso.

En la **Tabla 1** se observa que la diferencia de TiO₂ soportado entre 60 y 90 inmersiones es considerable, pero entre 90 y 120 no lo es tanto. De este modo teniendo en cuenta que el procedimiento para hacer las inmersiones es manual y algo engorroso se tomó la decisión de efectuar 90 inmersiones para la realización de la impregnación.

7.3 DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO

Para la degradación de azul de metileno se ejecutaron ensayos previos a diferentes concentraciones (100, 20, 5 y 1 ppm) en su orden respectivo y con una duración de tres horas según el numeral 6.4.



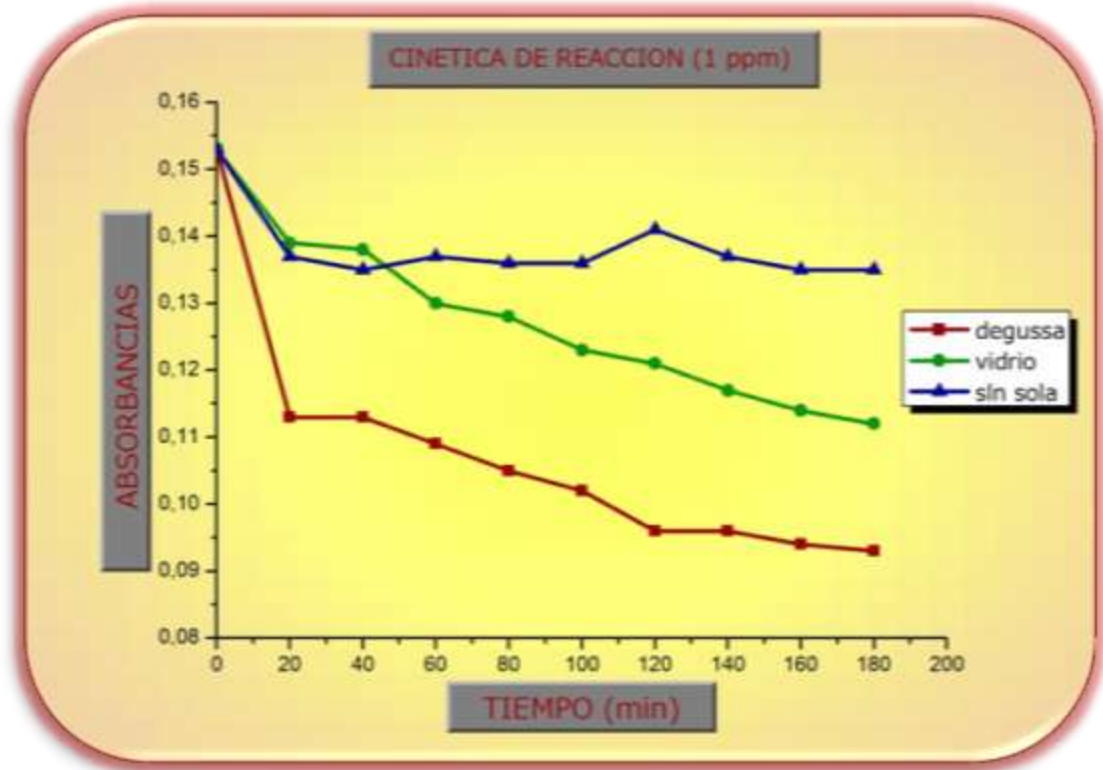
Los ensayos para determinar la concentración de azul de metileno óptima para trabajar en las siguientes etapas de la investigación se llevaron a cabo el reactor tipo batch con luz artificial.

Las absorbancias de las muestras se midieron en una longitud de onda máxima (λ) de 666 nm del azul de metileno.

En tres horas las muestras de 100 y 20 ppm no mostraron una degradación que nos permitiera concluir algo sobre el rendimiento y la efectividad del soporte. Debido a esto, se decidió realizar nuevas pruebas a concentraciones de 5 y 1 ppm con las cuales se obtuvieron los resultados que se listan en la **Tabla 2** y la **Tabla 3**.

TIEMPO (min)	ABSORBANCIAS		
	Degussa	Vidrio	Sln sin TiO ₂
0	0,153	0,153	0,153
20	0,113	0,139	0,137
40	0,113	0,138	0,135
60	0,109	0,13	0,137
80	0,105	0,128	0,136
100	0,102	0,123	0,136
120	0,096	0,121	0,141
140	0,096	0,117	0,137
160	0,094	0,114	0,135
180	0,093	0,112	0,135

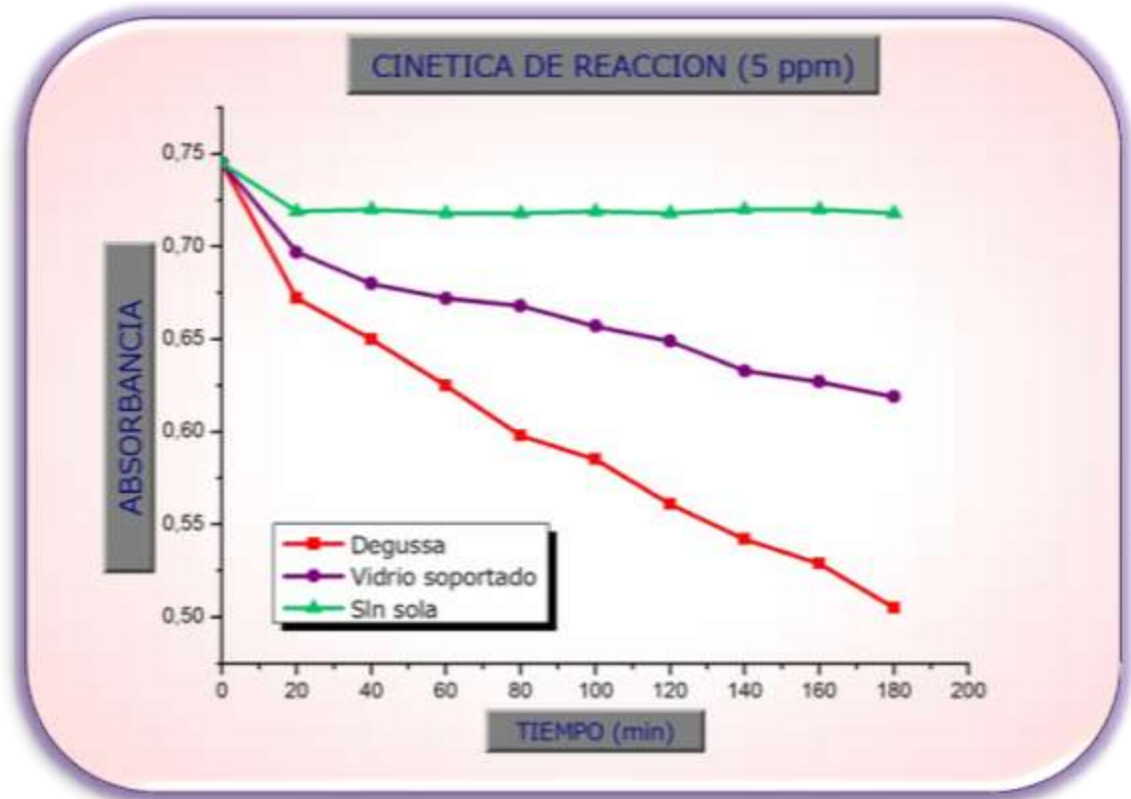
Tabla 2. Absorbancias obtenidas para una muestra de concentración de 1 ppm. Reactor tipo batch.



Gráfica 1. Degradación fotocatalítica de la solución de 1 ppm.

TIEMPO (min)	ABSORBANCIAS		
	Degussa	Vidrio	SIn sin TiO ₂
0	0,745	0,745	0,745
20	0,672	0,697	0,719
40	0,65	0,68	0,72
60	0,625	0,672	0,718
80	0,598	0,668	0,718
100	0,585	0,657	0,719
120	0,561	0,649	0,718
140	0,542	0,633	0,72
160	0,529	0,627	0,72
180	0,505	0,619	0,718

Tabla 3. Absorbancias obtenidas para la solución de concentración de 5 ppm. Reactor batch.



Gráfica 2. Degradación fotocatalítica para la solución de 5 ppm.

A pesar de que ambos ensayos presentaron un comportamiento similar, se decidió continuar los estudios restantes a una concentración de 5 ppm. Esta decisión se debe principalmente a la incertidumbre sobre el comportamiento a esperar de la solución en el reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 .

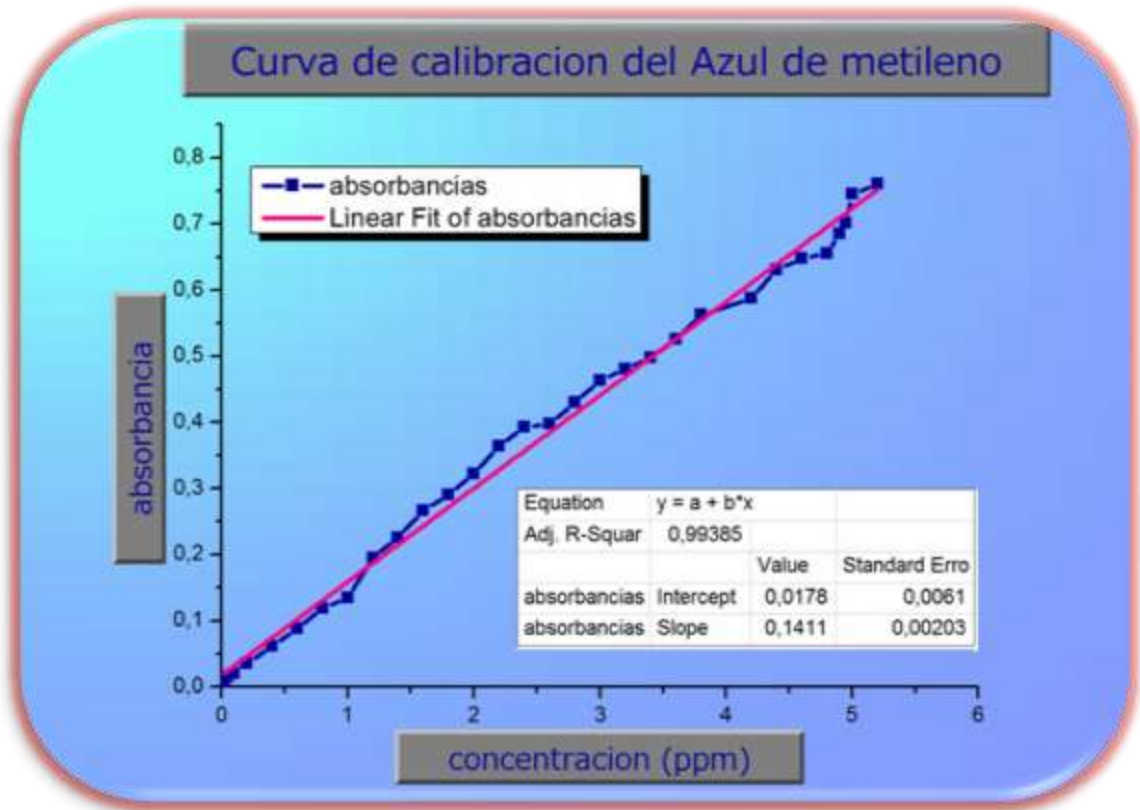
La velocidad de reacción depende directamente de la intensidad lumínica, por lo tanto es muy difícil predecir si la degradación en el reactor solar se dará mejor que en el reactor tipo batch. Por esta razón, tener una concentración de 5 ppm nos permitirá visualizar la degradación en caso de que se dé más rápido que en el reactor solar tubular empaquetado con TiO_2 .



Con el fin de cuantificar la degradación de azul de metileno, se construyó una curva de calibración cuyos datos se listan en la **Tabla 4**.

CONCENTRACIÓN (ppm)	ABSORBANCIA
0,020	0,006
0,025	0,007
0,050	0,016
0,100	0,021
0,200	0,035
0,400	0,062
0,600	0,088
0,800	0,119
1,000	0,135
1,200	0,195
1,400	0,226
1,600	0,267
1,800	0,291
2,000	0,322
2,200	0,364
2,400	0,393
2,600	0,398
2,800	0,430
3,000	0,464
3,200	0,481
3,400	0,498
3,600	0,526
3,800	0,562
4,200	0,587
4,400	0,630
4,600	0,647
4,800	0,655
4,900	0,685
4,950	0,701
5,000	0,745
5,200	0,760

Tabla 4. Datos obtenidos para la curva de calibración.



Gráfica 3. Curva de calibración del azul de metileno.

La **Grafica 3** presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,99385 y obedece a la siguiente ecuación:

$$A = 0,1411 * C + 0,0178$$

Ecuación (4).

Donde **A** corresponde a la absorbancia y **C** a la concentración de azul de metileno en ppm.

Para determinar la concentración del azul de metileno en cualquier momento se utiliza la **ecuación (4)** anteriormente citada.



El porcentaje de degradación del azul de metileno se calculó por medio de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Ecuación (5)

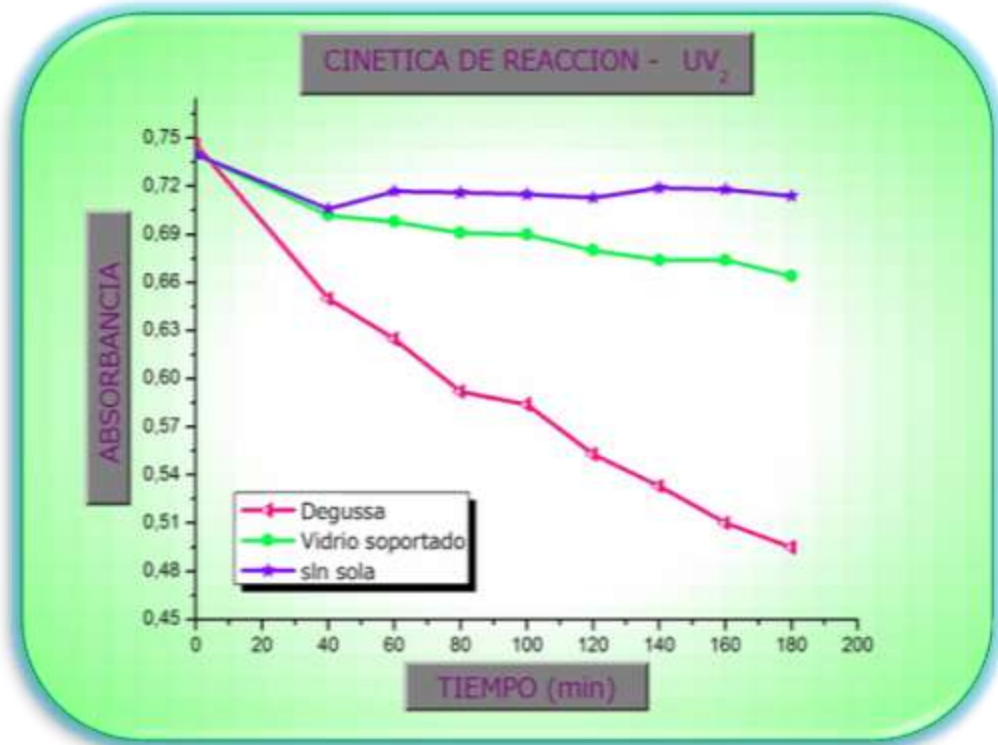
Los valores de C_i y C_f corresponden a la concentración inicial y final respectivamente del azul de metileno durante un periodo tres horas de degradación.

7.4 DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO (5 ppm) EN UN REACTOR BATCH.

Después de tener la curva de calibración y la concentración establecida para el azul de metileno, se procedió a realizar la cinética de degradación del mismo, en el reactor tipo batch, obteniéndose los resultados que se pueden ver en la **Tabla 5**.

TIEMPO (min)	ABSORBANCIAS		
	Degussa P – 25	Vidrio soportado	SIn sin TiO ₂
0	0,746	0,74	0,74
40	0,65	0,702	0,706
60	0,625	0,698	0,717
80	0,592	0,691	0,716
100	0,584	0,69	0,715
120	0,553	0,68	0,713
140	0,533	0,674	0,719
160	0,51	0,674	0,718
180	0,495	0,664	0,714

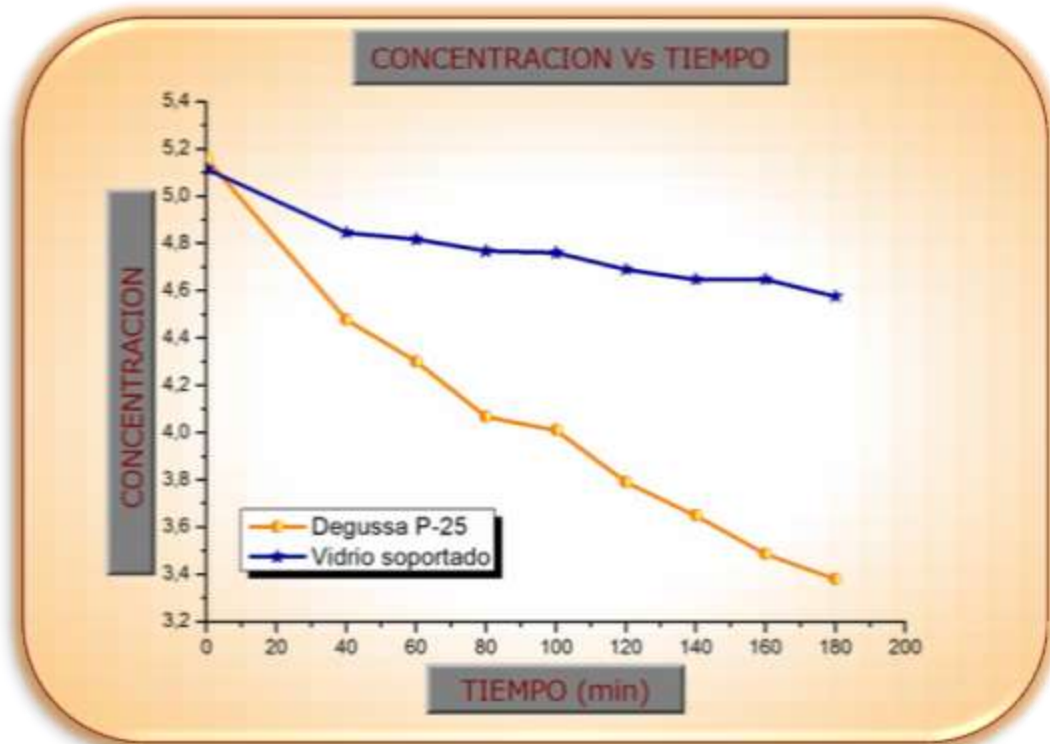
Tabla 5. Absorbancias obtenidas para los tres diferentes ensayos de degradación de azul de metileno en el reactor tipo batch.



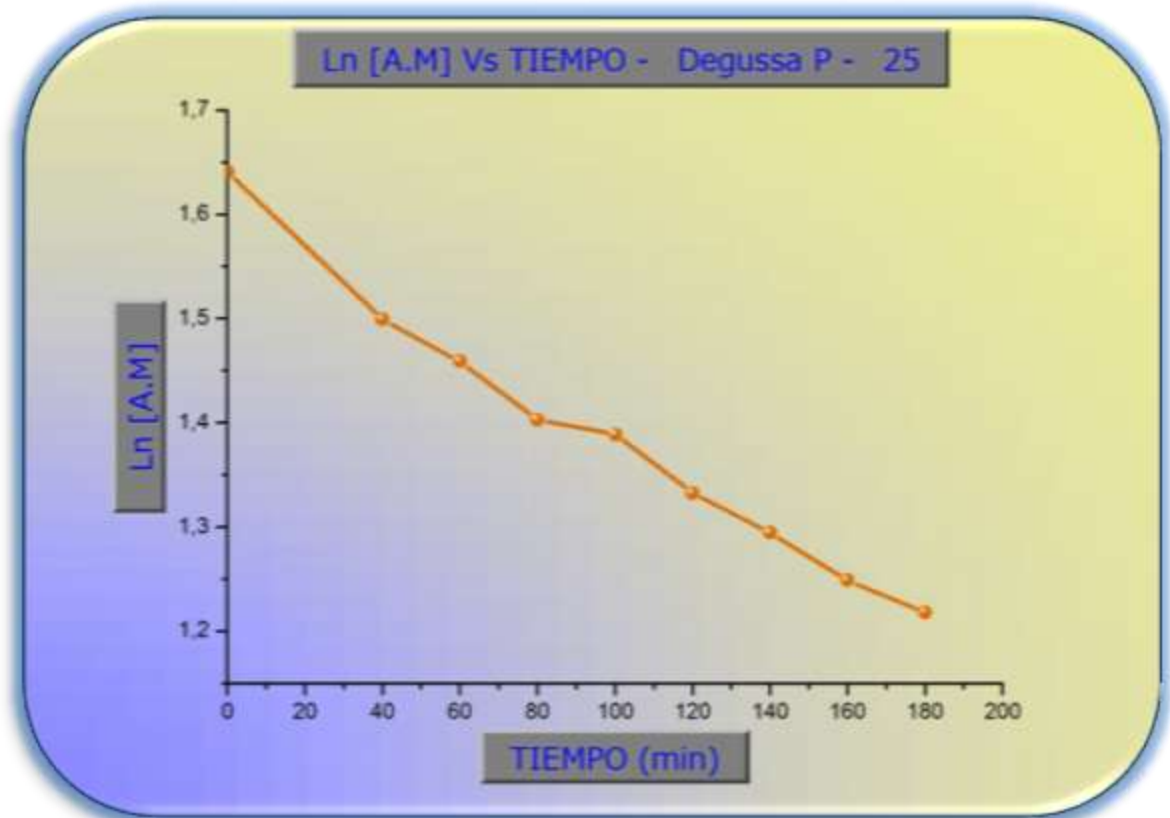
Gráfica 4. Absorbancias obtenidas a 666 nm del azul de metileno durante 3 horas de degradación.

TIEMPO (min)	DEGUSSA P – 25		VIDRIO	
	Concentración [A.M]	Ln [A.M]	Concentración [A.M]	Ln [A.M]
0	5,1581	1,6406	5,1156	2,4419
40	4,4781	1,4992	4,8464	2,3508
60	4,3010	1,4588	4,8181	2,3231
80	4,0672	1,4030	4,7685	2,2836
100	4,0106	1,3889	4,7614	2,2734
120	3,7910	1,3326	4,6906	2,2315
140	3,6493	1,2945	4,6481	2,2021
160	3,4864	1,2489	4,6481	2,1656
180	3,3801	1,2179	4,5772	2,1402

Tabla 6. Concentraciones y Ln [A.M] según la Tabla 5.



Gráfica 5. Concentración Vs tiempo para ensayos de 5 ppm en el reactor tipo batch. Los datos fueron tomados de la Tabla 6.



Gráfica 6. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo en el reactor batch.

Para la **Gráfica 6** se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,97961 con un comportamiento que se describe con la siguiente ecuación:

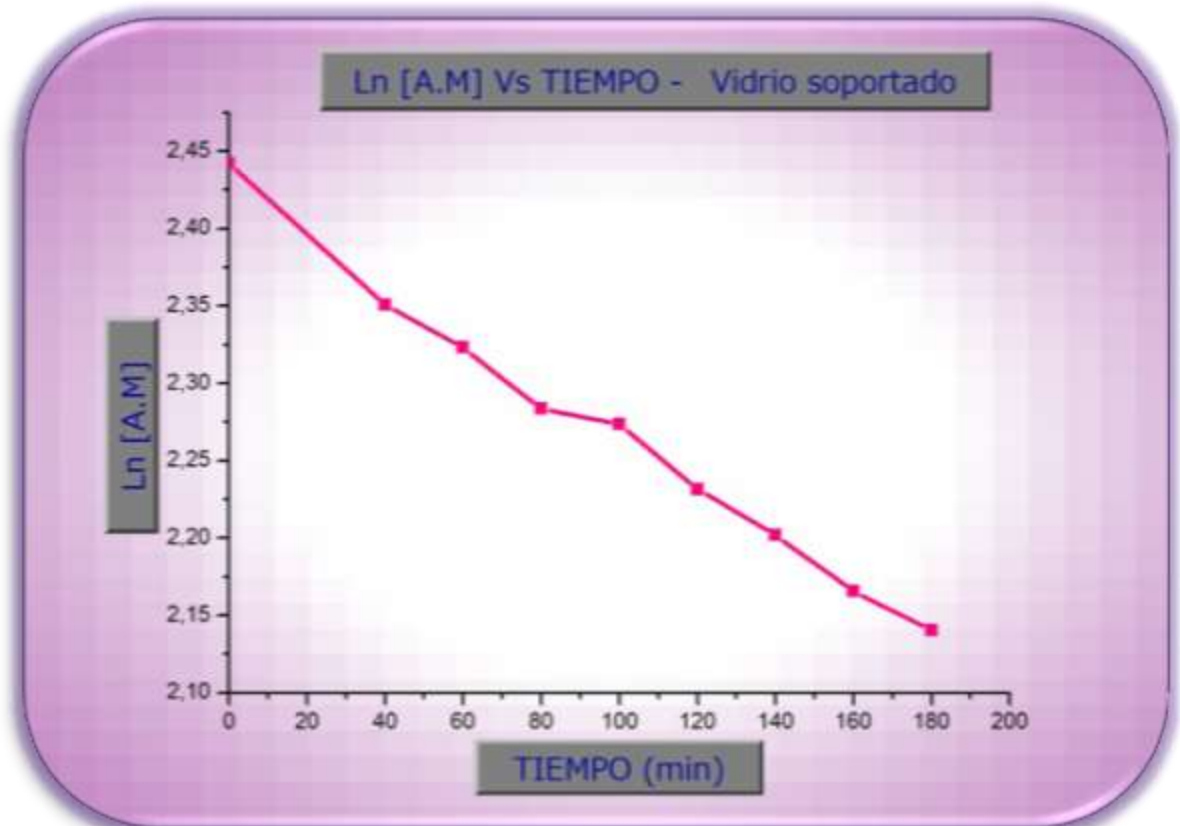
$$\mathbf{Ln [A. M] = -0,00225 t + 1,60673}$$

De donde se despeja **t** para conocer el tiempo que tardaría la reacción en llegar a un 100% de degradación, es decir, concentración de azul de metileno cero ($[]=0$).

$$t = \frac{-1,60673}{-0,00225} = 714,1022 \text{ min}$$



Lo que nos indica que para que exista un 100% de degradación es necesario que la solución permanezca aproximadamente doce horas en el reactor tipo batch.



Gráfica 7. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo en el reactor batch.

La ecuación que obedece a la Gráfica 7 es la siguiente:

$$\mathit{Ln} [A.M] = -0,00162 t + 2,4263$$

Esta gráfica presenta un coeficiente de correlación de 0,98921.



De la ecuación anterior se despeja t para saber cuánto tiempo demorará la reacción en llegar a un 100% de degradación, es decir, una concentración de azul de metileno igual a cero ($[A.M] = 0$).

$$t = \frac{-2,4263}{-0,00162} = 1497.72 \text{ min}$$

De lo cual podemos decir que se requieren alrededor de 25 horas aproximadamente para degradar todo el contaminante en estudio.

7.5 DEGRADACION DEL AZUL DE METILENO (5 ppm) EN UN REACTOR TUBULAR EMPAQUETADO CON VIDRIO SOPORTADO CON TiO₂.

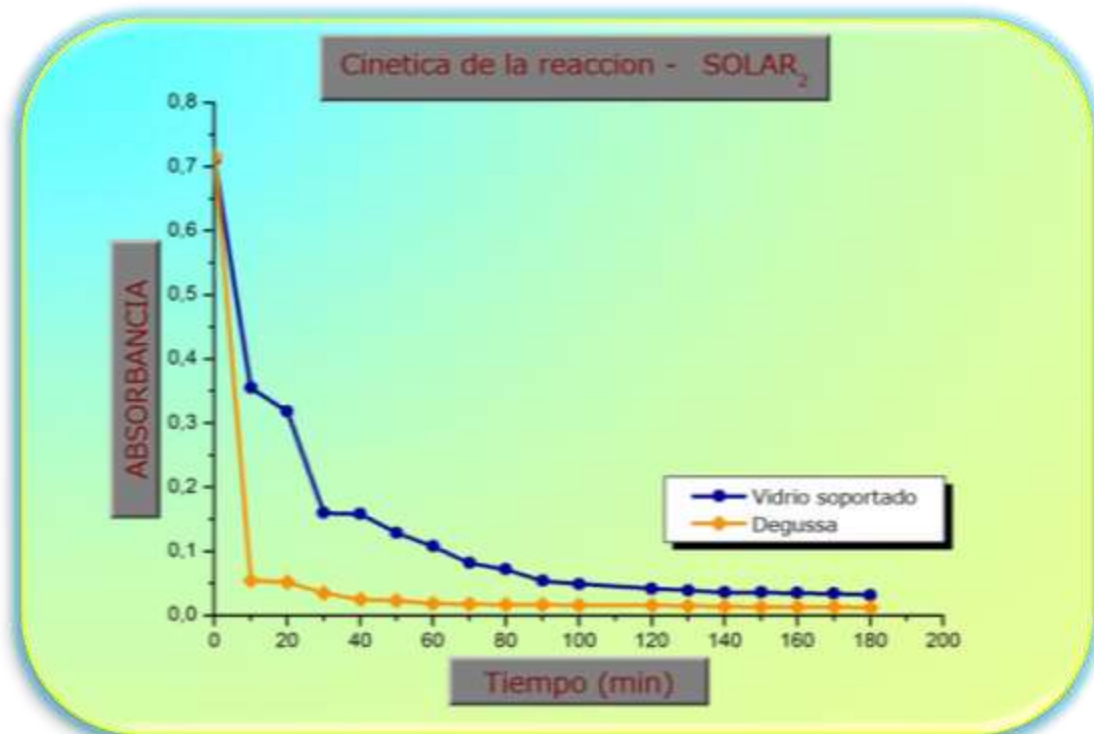
La degradación del azul de metileno en el reactor solar tubular empaquetado vidrio soportado con TiO₂ se realizó ente las 10:40 am y la 1:20 pm, para aprovechar la radiación en ese momento.

Los datos obtenidos en esta degradación se presentan en la **Tabla 7**.



TIEMPO (min)	ABSORBANCIAS		TIEMPO (min)	ABSORBANCIAS	
	Vidrio soportado	Degussa		Vidrio soportado	Degussa
0	0,711	0,716	90	0,054	0,017
10	0,355	0,055	100	0,049	0,016
20	0,318	0,052	120	0,042	0,016
30	0,16	0,035	130	0,039	0,015
40	0,158	0,025	140	0,036	0,014
50	0,129	0,023	150	0,036	0,013
60	0,108	0,019	160	0,035	0,013
70	0,082	0,018	170	0,034	0,013
80	0,072	0,017	180	0,032	0,012

Tabla 7. Absorbancias obtenidas para el azul de metileno en el reactor solar tubular empacutado con vidrio soportado con TiO_2 .

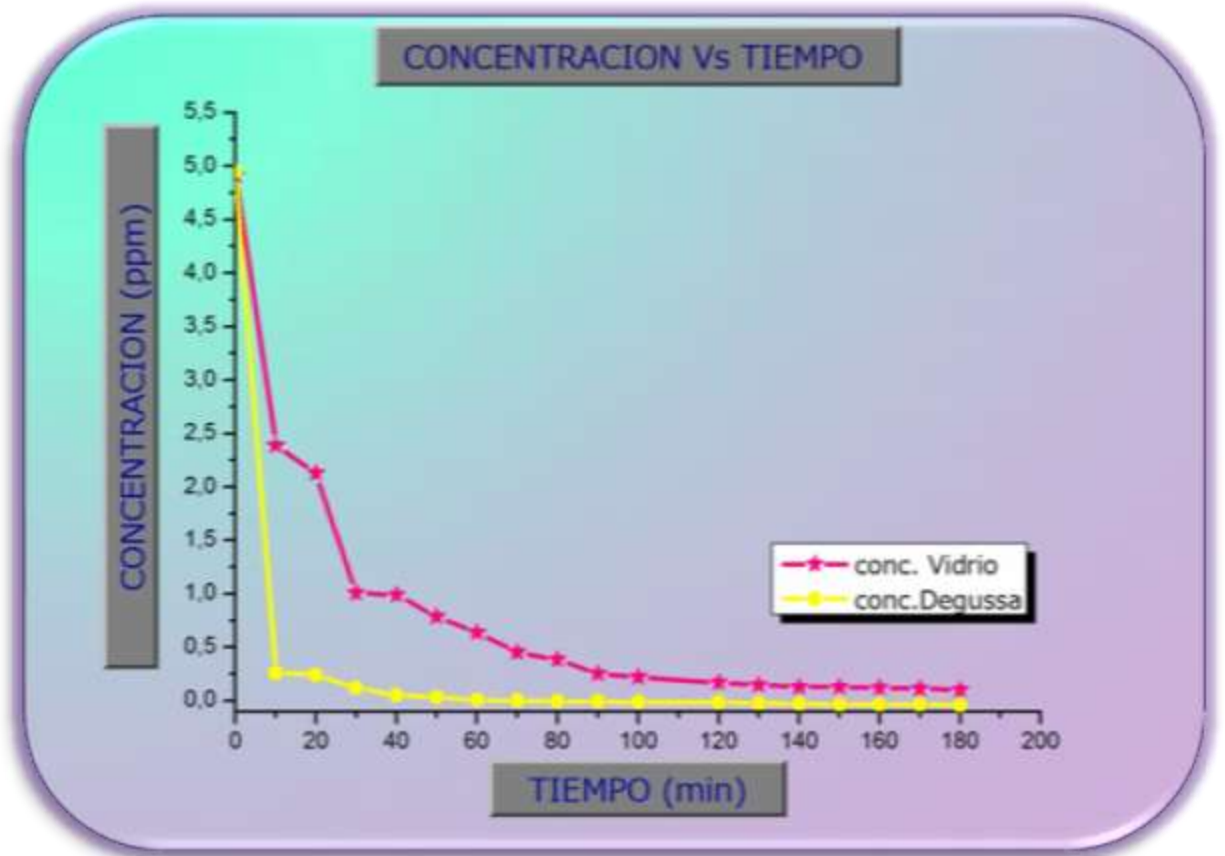


Gráfica 8. Absorbancias obtenidas para el azul de metileno. Reactor solar tubular empacutado con vidrio soportado con TiO_2



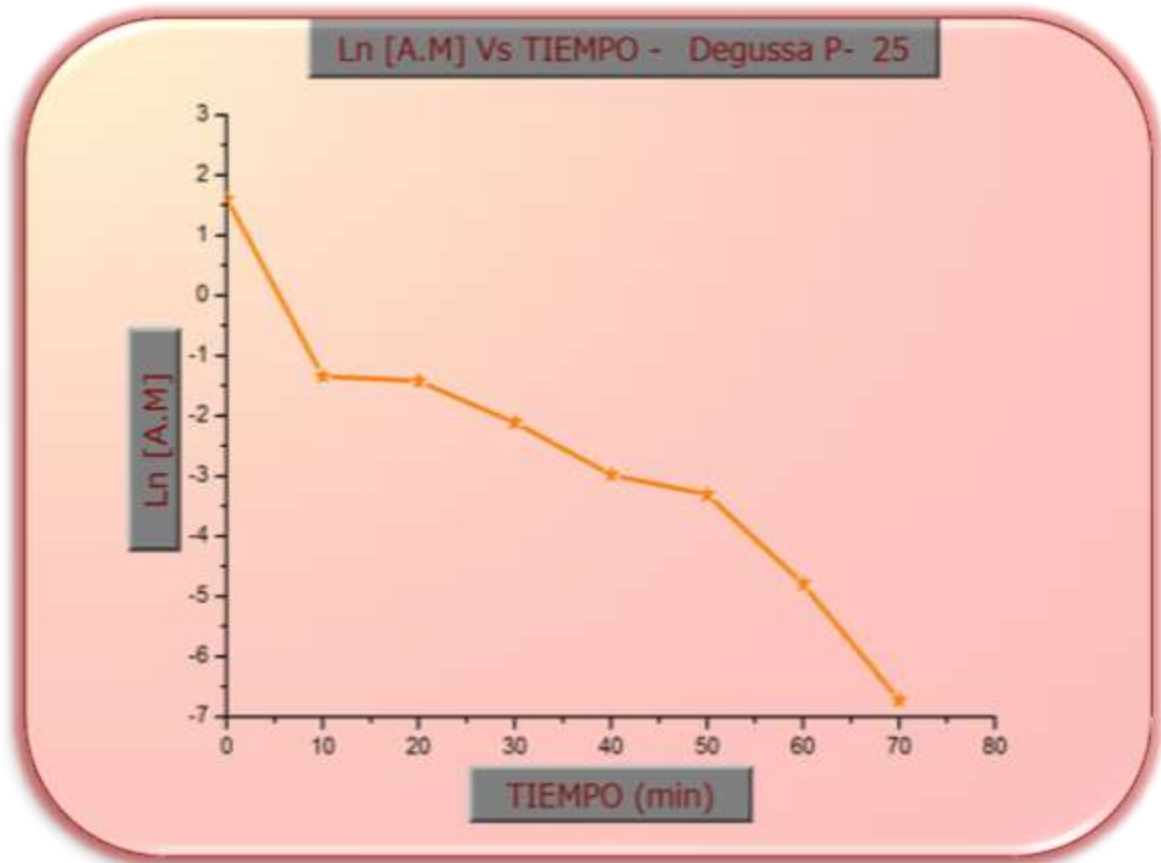
TIEMPO (min)	VIDRIO SOPORTADO		DEGUSSA P-25	
	Concentración [A.M]	Ln [A.M]	Concentración [A.M]	Ln [A.M]
0	4,9102	1,5913	4,9456	1,5985
10	2,3884	0,8706	0,2633	-1,3345
20	2,1263	0,7544	0,2420	-1,4186
30	1,0071	0,0071	0,1216	-2,1068
40	0,9929	-0,0071	0,0508	-2,9801
50	0,7875	-0,2389	0,0366	-3,3071
60	0,6387	-0,4483	0,0083	-4,7930
70	0,4546	-0,7884	0,0012	-6,7219
80	0,3837	-0,9578	-0,0059	--
90	0,2562	-1,3617	-0,0059	--
100	0,2208	-1,5105	-0,0130	--
120	0,1712	-1,7649	-0,0130	--
130	0,1500	-1,8974	-0,0200	--
140	0,1287	-2,0502	-0,0271	--
150	0,1287	-2,0502	-0,0342	--
160	0,1216	-2,1068	-0,0342	--
170	0,1145	-2,1668	-0,0342	--
180	0,1004	-2,2988	-0,0413	--

Tabla 8. Concentraciones y Ln [A.M] para la degradación del reactor solar tubular empacquetado vidrio soportado con TiO_2 . Los cálculos de esta tabla están basados en los datos de la tabla 7.



Gráfica 9. Relación entre concentración y tiempo basada en los datos de la Tabla 8.

Las gráficas anteriores presentan comportamientos exponenciales que demuestran la cinética de primer orden como lo indica la literatura, por esto se graficaron los logaritmos de las concentraciones anteriormente reportadas para cada gráfica. Mediante esta nueva gráfica es posible realizar una regresión lineal que nos puede confirmar el orden de la reacción que evidencia gracias a la cinética de la degradación.



Gráfica 10. Relación entre Ln [A.M] y el tiempo. Reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO₂.

La ecuación que obedece a la **gráfica 10** que tiene un coeficiente de correlación de 0,9136 y es la siguiente:

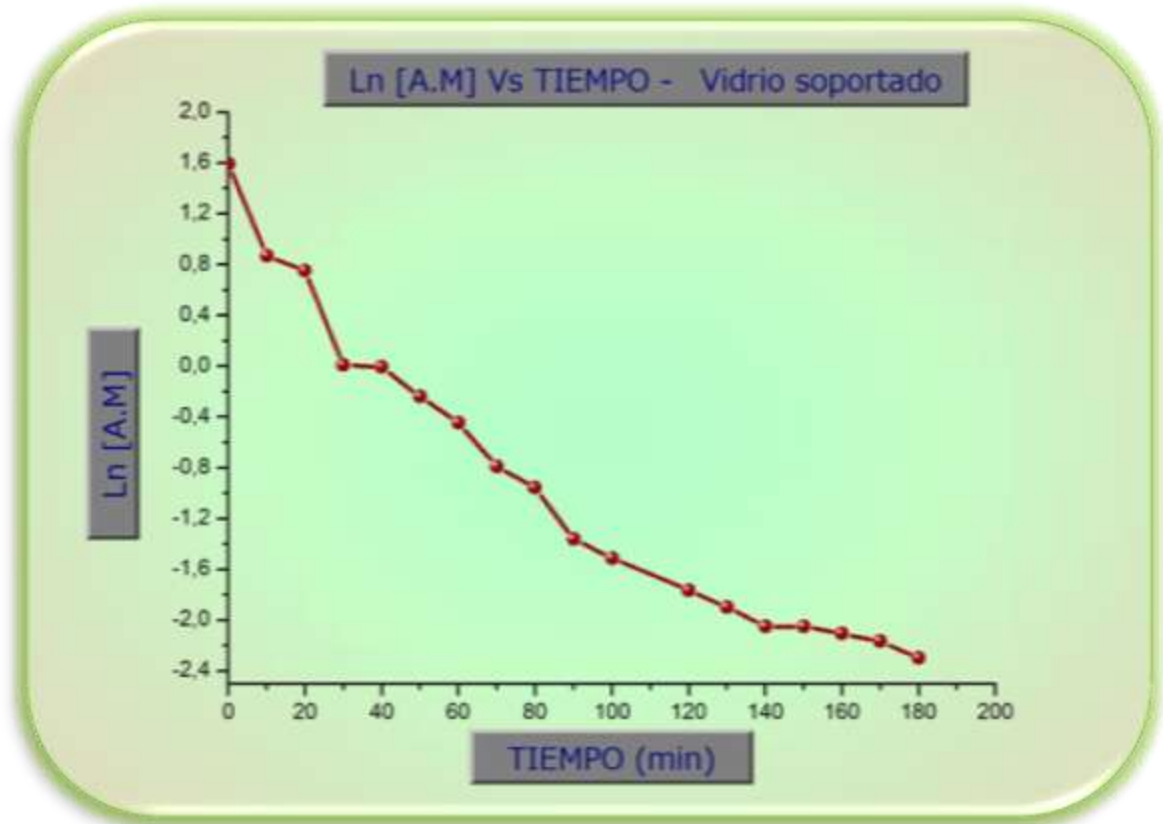
$$Ln [A.M] = -0,09771 t + 0,78683$$

De la ecuación anterior podemos despejar t para encontrar el tiempo que demoraría el contaminante en llegar a un 100% de degradación, es decir, concentración cero de azul de metileno ($[A.M] = 0$), en el reactor solar con TiO₂ suspendido.



$$t = \frac{-0,78683}{-0,09771} = 8,052 \text{ min}$$

Con lo cual podemos predecir que lograr el 100% de la degradación del azul de metileno con Degussa P – 25 en un reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 tardará 8 min aproximadamente.



Gráfica 11. Relación entre el Ln [A.M] y el tiempo. Reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 .

La **gráfica 11** obedece la siguiente ecuación:

$$\text{Ln [A.M]} = -0,02002 t + 0,8673$$



De la ecuación anterior se tiene un coeficiente de correlación de 0,9274.

Despejando t de la ecuación anterior se tiene que:

$$t = \frac{-0,8673}{-0,02002} = 43,32 \text{ min}$$

Para lograr la degradación del 100% del azul de metileno en un reactor solar tubular empacado con vidrio soportado con TiO_2 , es necesario que este soporte aproximadamente 43.32 min.

8 ANALISIS DE RESULTADOS

8.1 REACTOR TIPO BATCH

La evaluación del soporte en el reactor tipo batch durante tres horas (**Tabla 5**) arrojó los siguientes porcentajes de degradación (tabla 8).

	% de degradación
Degussa P – 25	33,65
TiO_2 soportado en vidrio	10,27
Solución sola	0,026

Tabla 8. Porcentajes de degradación Reactor Batch

Los porcentajes de degradación confirman los resultados esperados basándonos en la bibliografía estudiada, que sustenta que al tener el TiO_2 soportado se disminuye la efectividad de la técnica, dado que el soporte disminuye el área superficial del granulo. Esto repercute en menor interacción de los electrones que se alcanzaron a excitar con el contaminante. Esta puede ser una de las razones



que explicaría los porcentajes de degradación obtenidos. Aunque, teniendo en cuenta la diferencia de condiciones que presentan las soluciones en este montaje, se podría pensar que dicho porcentaje pudo estar basado en la ventaja que se le da al TiO_2 en suspensión al mantenerlo agitado, ya que así se le permite al mismo estar en contacto con toda la solución en diferentes partes del recipiente. Entre tanto el soporte únicamente está en contacto con la solución del fondo debido a que no es posible la agitación. Además de lo anterior, para que los electrones del TiO_2 soportado logren excitarse, el fotón debe primero atravesar toda la solución antes de hacer contacto con los mismos.

Los resultados obtenidos para este ensayo nos permiten entender claramente las razones por las cuales tomaría tanto tiempo lograr una degradación del 100% de la carga contaminante.

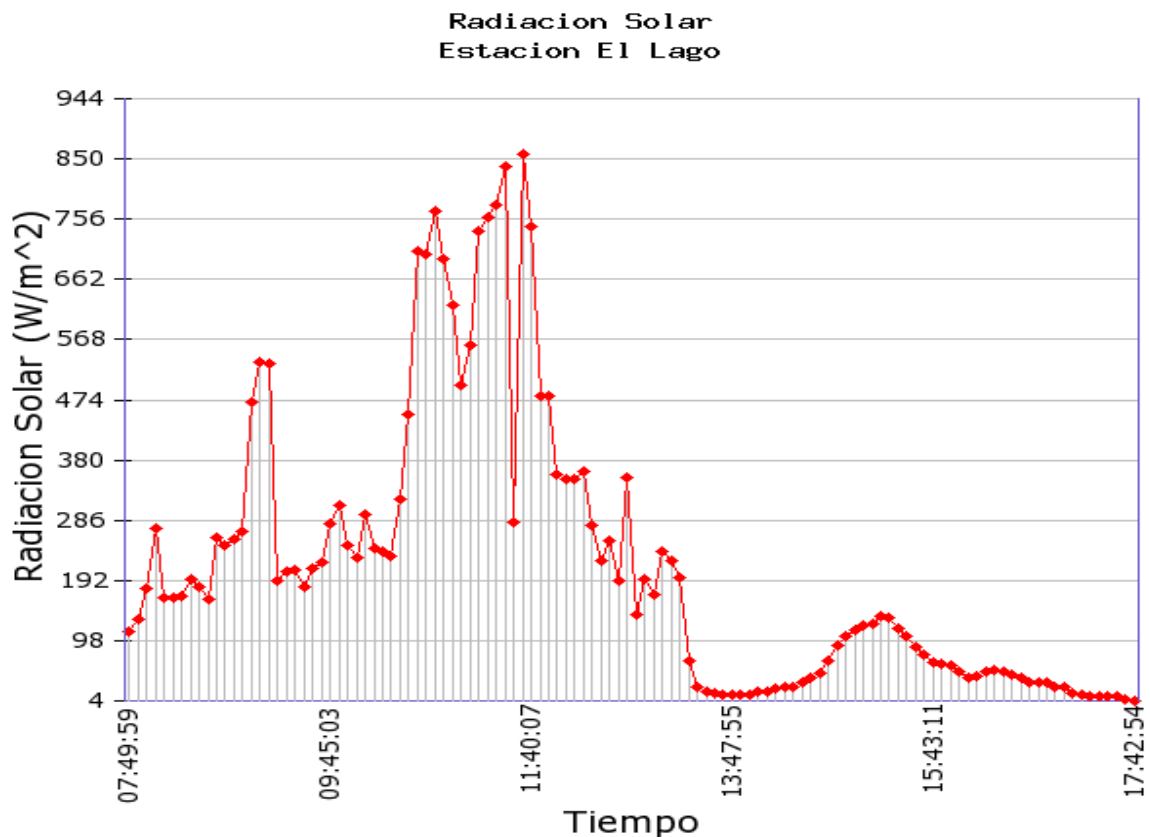
Se realizaron pruebas simultáneas con la solución, en ausencia del catalizador para observar el efecto que la radiación tendría en la misma, confirmando de esta forma la poca o casi nula fotodegradación que tiene este colorante, lo que nos incentiva a seguir investigando sobre las aplicaciones de los procesos avanzados de oxidación y le confiere mucho más valor al presente trabajo investigativo.

8.2 REACTOR SOLAR TUBULAR EMPAQUETADO CON VIDRIO SOPORTADO CON TiO_2

La degradación se lleva a cabo en el reactor tubular empaquetado con vidrio soportado con dióxido de titanio, que consiste en rellenar un tubo de vidrio con el sustrato en que fue soportado con anticipación el TiO_2 , luego, se taponan los extremos del tubo por ambos extremos a los cuales se les adaptó mangueras. Una de las mangueras transporta el líquido bombeado desde un beaker hacia el tubo empaquetado,



permitiendo así que la solución recorra todo el tubo y sea transportada nuevamente al beaker desde donde fue bombeada para de esta forma cerrar el ciclo que se dejó en recirculación por dos horas y cuarenta minutos, tiempo durante el cual fue expuesta la solución a la radiación solar. Se decidió hacer en simultaneo los ensayos con el TiO_2 en suspensión y soportado, para observar el comportamiento de ambos a la misma intensidad de radiación solar.



Gráfica 12. Radiación Solar vs. Tiempo (Red Hidroclimatológica del Departamento de Risaralda, Octubre 11 de 2012)

Este ensayo se inició a las 10:40 a.m del día 11 de octubre de 2012 y finalizó a la 1:20 p.m del mismo día. Observando la gráfica anterior podemos notar que durante el horario de la prueba se generaron los picos más altos de radiación, por



medio de lo cual se muestra la dependencia que tiene la velocidad de reacción con el flujo radiante.

Vale la pena resaltar que del 100% de las radiaciones que alcanzan a permear la capa de ozono, solo del 5 al 7% corresponden a luz U.V, y que el éxito de esta para lograr excitar un electrón también depende de la nubosidad presente el día del ensayo. Puesto que las nubes funcionan como filtros y lo mínimo que logran es difundir los rayos U.V, las probabilidades de lograr una buena degradación se reducen.

Los porcentajes de degradación obtenidos en el reactor solar se muestran en la tabla 11.

	% de degradación
Degussa P- 25 suspendido	98.3
TiO₂ soportado vidrio	95.5

Tabla 9. Porcentajes de degradación Reactor Solar.

Los porcentajes de degradación obedecen a la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y el flujo radiante, lo que confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, en lo que se implica la participación de cargas eléctricas generadas mediante la excitación del electrón desde su banda de valencia hasta su banda de conducción (electrones y huecos) en el mecanismo de reacción. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual la velocidad es proporcional al flujo radiante.



La solución con el TiO_2 suspendido presentó un mejor porcentaje de degradación de la materia orgánica probablemente porque el catalizador estuvo en contacto con la solución en todo momento incluso cuando esta se encontraba en el beaker desde el cual se estaba bombeando y a la que también le llegaban rayos U.V. A diferencia de este la solución que contenía el catalizador soportado solo estaba en contacto con el mismo durante el tiempo que tardaba el recorrido de la solución dentro del tubo empaquetado.

La siguiente ecuación representa una forma de calcular el tiempo de reacción para una concentración final, igual al 1% de la concentración inicial.

Siendo la concentración de azul de metileno en el tiempo t igual a la siguiente expresión:

$$[A.M]_t = 0,01[A.M]_0$$

Tenemos que:

$$t = \frac{\text{Ln}\left(\frac{0,01 [A.M]_0}{[A.M]_0}\right)}{K}$$

Donde matemáticamente se cancela la concentración inicial $[A.M]_0$ y obtenemos una ecuación como la siguiente:

$$t = \frac{\text{Ln}(0,01)}{K}$$

Donde K es igual a la pendiente de la curva a analizar.



9 CONCLUSIONES

1. La forma más adecuada para la creación de la porosidad, es someter el vidrio a los vapores del ácido, de esta forma se obtiene la apariencia deseada sobre toda el área superficial de los trozos de vidrio.
2. Para la obtención del TiO_2 soportado en vidrio, se determinó un número de inmersiones igual a 90, ya que siguiendo este procedimiento, fue posible obtener el mejor soporte. Lo anterior debido a que si se realiza un número de inmersiones menor a 60, no se alcanza un peso significativo del catalizador, además, al realizar un número de inmersiones superior a 90 se observó que el vidrio era incapaz de retener más TiO_2 .
3. Soluciones que tengan coloraciones muy oscuras no deben ser sometidas a degradación, ya que estas generan una especie de efecto pantalla que no permite que el catalizador capte la radiación adecuada para la degradación.
4. El soporte de TiO_2 en vidrio pyrex obtenido es bastante fino y probablemente muy duradero, ya que se pudo verificar que después de cada prueba de degradación y los posteriores procedimientos de lavado y secado, este mantuvo su peso constante.
5. Someter a luz UV las soluciones a degradar sin la presencia de algún catalizador, no genera ningún efecto considerable en estas, debido a que mediante la medición de absorbancias se determinó que no hubo ninguna variación en el transcurso de este ensayo.



6. Utilizar el TiO_2 suspendido en las soluciones a degradar presenta más eficiencia que utilizarlo en el soporte de vidrio, debido a que en el último, se disminuye el área superficial de los gránulos. Pero definitivamente cuando se piensa en montajes a gran escala, el uso de un soporte genera muchas más ventajas, no solo económicas si no de ahorro en tiempo. Esto debido a que es posible eliminar la etapa de filtrado del procedimiento obteniendo porcentajes de degradación muy cercanos a los obtenidos sin el uso de un soporte.

7. Los porcentajes de degradación obtenidos en el reactor tipo batch fueron de 33,65 y 10,27 %, para el Degussa P- 25 suspendido y el TiO_2 soportado en vidrio respectivamente. El TiO_2 suspendido presenta un porcentaje de degradación que equivale a casi tres veces el porcentaje de degradación correspondiente al TiO_2 soportado en el vidrio.

8. Durante el proceso de degradación en el reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 se alcanzaron porcentajes de degradación de 95,5 y 98,3 %, el TiO_2 soportado en vidrio y para el Degussa P- 25 suspendido respectivamente. En ambos procesos se alcanzaron porcentajes de degradación bastante altos, y cabe resaltar que nuevamente el Degussa P- 25 obtuvo un porcentaje de degradación más alto que el TiO_2 soportado en vidrio.

9. El orden de la reacción se verificó por medio de las ecuaciones que arrojaron las gráficas obtenidas, reemplazando valores de concentración y tiempo, para constatar que el valor de la constante K en la ecuación de primer orden no presentara cambios bruscos que nos obligara a cambiar la ecuación por otra que representara mejor los datos experimentales.



10. Es posible afirmar que los porcentajes de degradación obtenidos en el reactor solar tubular empaquetado con vidrio soportado con TiO_2 , son mayores que los porcentajes de degradación obtenidos en el reactor batch, debido a que la radiación incidente sobre la superficie de la solución en el primer caso es mucho más alta (radiación solar), alcanzando valores de hasta 850 W/m^2 como se puede observar en la grafica 12 emitida por la Red Hidroclimatológica del Departamento de Risaralda el día 12 de octubre de 2012. Por otro lado, la radiación proveniente de las lámparas artificiales es baja, alrededor de 140 W/m^2 , lo que disminuye la acción del catalizador en la solución a degradar.



10 RECOMENDACIONES

- Realizar los procedimientos con todos los equipos disponibles inmediatamente en cada prueba, podría reducir los posibles errores existentes en los datos y agilizar las mismas.
- Realizar estudios mecánicos del soporte utilizado, así como la realización de pruebas fisicoquímicas al final de las prácticas realizadas.
- Como lo muestran los resultados documentados en este trabajo, es necesario trabajar a concentraciones bajas de contaminante, para facilitar la obtención de resultados.
- Para futuras prácticas se recomienda utilizar el TiO_2 soportado en el reactor solar, ya que se evita el paso de filtrado y según nuestra experiencia práctica, presenta porcentajes de degradación similares a los obtenidos con el TiO_2 suspendido.
- Conservar las normas de seguridad dentro del laboratorio es vital en todas y cada una de las prácticas que se lleven a cabo.



11 BIBLIOGRAFIA

- [1] Bautista Suarez, L. Degradación de Colorantes (azul de metileno) por Métodos Electroquímicos. Tesis (Ingeniería Química). Universidad Veracruzana Facultad de Ciencias Químicas.
- [2] [En Línea] <http://www.solociencia.com/ecologia/problematICA-global-agua-datos-importantes.htm>
- [3] [En Línea] <http://www.ictsl.net/productos/propiedadestecnicas/021b07975d0e60d01/index.html>. INSTRUMENTACION CIENTIFICO TECNICA I.C.T, S.L
- [4] Rodríguez Santiago, A. “Regeneración de TiO₂ (DEGUSSA P25) proveniente del proceso de degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso” [En línea]
<http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/29540/1/RodriguezSantiago.pdf>
- [5] J. Candal, R., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil S., Jiménez Gonzáles, E., Bles, A., Miguel, A. Materiales para fotocátalisis y Electro-fotocátalisis [En línea].
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf>
- [6] I.C.T, S.L. Instrumentación Científica Técnica, S.L. [En línea].
<http://www.ictsl.net/productos/propiedadestecnicas/021b07975d0e60d01/index.html>
- [7] Oturán, M., Peiroten, J., Chartrin, P., Et al. Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-fenton Method. Environmental Science & Technology. Agosto 2000. Vol 34 No. 16. 3474-3479.
- [8] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. CIEMAT, 2012.Presentación. [En Línea].
<http://www.ciemat.es/portal.do?IDM=6&NM=1>
- [9] Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos. GAOX. Universidad del Valle. Presentación. [En Línea].
<http://gaox.univalle.edu.co/paginas/investigaciones.html>



- [10] Rodríguez, J.J., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Zazo, J.A., Pliego, G., Blasco, S. "Tecnologías de Tratamiento de Aguas para su Reutilización. Programa Consolider Tragua, Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes" [En Línea]. http://www.consolidertragua.com/documentos/Tecnologias_tratamiento_agua.pdf
- [11] Morant, C., Sanz, J.M., Galan, L., Soriano, L., Rueda, F., Surf Sci, 218 (1989) 331.
- [12] Grela, A. Los mecanismos de Destrucción de Contaminantes Orgánicos. En: Blesa, Miguel A. y Sánchez, Benigno. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Madrid: Editorial CIEMAT, 2004. Capítulo 5.
- [13] Peiró, A. M. Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos. En: Tesis Doctoral Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona, 2003.
- [14] Ferrer, A., Física Nuclear y de Partículas, Publ. Universidad de Valencia, 2006, Valencia, España.
- [15] Reinoso, P. Degradación de Resorcinol por Fotocatálisis Heterogénea Mediada por TiO_2 y H_2O_2 . Tesis (Tecnología Química). Universidad Tecnológica de Pereira, 2009.
- [16] Salazar Martín, L., González Beltrán, P., Fotocatálisis solar para descontaminación de aguas. Máster universitario (Ingeniería del Agua) Universidad de Sevilla.
- [17] Pauling, L. 1953. General Chemistry. Freeman and Company Publishers, 53 S.F: 357.
- [18] Sasaki, T., Watanabe, M., Fujiki, Y., Kitami, Y. 1994. Synthesis, structural characterizations and some chemical properties of a fibrous titanate with a novel layer/tunnel intergrown structure. Chem. Mater, 6: 1749-1756.
- [19] Tahiri, H., Serpone, N., Le van Mao, R. 1996. Titanium Dioxide Photocatalysis. Journal Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 93: 199-203.



- [20] Martínez Vera, R. L., “Síntesis y Caracterización de Semiconductores Nanoestructurados de Titanio y su Actividad en la Degradación Fotocatalítica del Colorante Azul de Metileno con luz UV y UV-vis”. Cumaná, 2010 Universidad de Oriente. Núcleo de sucre escuela de ciencias, departamento de Química.
- [21] Pizarro de Oro, P. “Desarrollo de Materiales Basados en TiO_2 Mesoestructurado con Aplicaciones Fotocatalíticas” Tesis doctoral. Universidad rey Juan Carlos, México. 2005.
- [22] Blanco, J. Malato, S. Tecnología de fotocatalisis solar, Utilización de la Radiación Solar para el Tratamiento de contaminantes industriales. CIEMAT. Escobar impresores. España. 1996.
- [23] Utset, B. García, J. Casado, J. Domenech, X. Peral, J. (2000). Replacement of H_2O_2 by O_2 in fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere.*, 41.
- [24] Vidal, A. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. Madrid: Ingeniería Química.
- [25] Garcés Giraldo, L. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Tesis de maestría. Medellín: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, Agosto 2003.
- [26] FRANCO, A., ORTIZ, N. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. Medellín: Universidad de Antioquia, departamento de Ingeniería Química. *Revista Facultad de Ingeniería*, 2000.
- [27] Chen, J. (1997). Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wastewater. En: Thesis University of Wageningen. Holanda. ISBN 90–5485–762–5.
- [28] Fox, M. A. Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93.
- [29] Marín, J. Fotodegradación Sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+} de los Pesticidas Malation y Metomil en aguas. Tesis maestría. Medellín: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería, 2002.
- [30] Blanco et all. Purificación del agua por fotocatalisis heterogénea.



Aplicaciones potenciales. En: Blesa, M. y Sanchez, B. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid. Editorial CIEMAT 2004. Capítulo 3.

- [31] A.HAASTRICK. Environ. Sci.Tech,30,817 1996
- [32] Weis, W., Ranke, W., Progr. Surf. Sci., 70 (2002) 1.
- [33] Vob, M., Borgmann, D., Wedler, G., J. Catal., 212 (2002) 10.
- [34] A. Haastrick, Environ. Sci. Tech, 30, 817 (1996).
- [35] G. Lassaletta, A. Fernandez, J.P. Espinosa y A.R. Gonzalez-Elipe, J. Phys. Chem., 99, 1484 (1995).
- [36] W.A. Zeltner, C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, Chemtech, 21(1993).
- [37] A. Sirisuk., C.G. Hill Jr. y M.A. Anderson, Catal. Today, 54, 159-164 (1999).
- [38] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, Environ. Sci. Technol., 34(24), 5206-5210 (2000).
- [39] D.H. Kim, M.A. Anderson y W.A. Zeltner, J. Environ. Engr., 590-594 (1995).