

**COMPARACIÓN ENTRE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 Y FOTO-FENTON PARA
LA DEGRADACIÓN DEL FENOL EN UN REACTOR SOLAR DE PLACA PLANA**

EDITH AMANDA TIPAZ TIPAZ

YARITH MORALES GÓMEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Cali, 2012

**COMPARACIÓN ENTRE FOTOCATÁLISIS CON TiO₂ Y FOTO-FENTON PARA
LA DEGRADACIÓN DEL FENOL EN UN REACTOR SOLAR DE PLACA PLANA**

EDITH AMANDA TIPAZ TIPAZ

YARITH MORALES GÓMEZ

Trabajo de grado presentado como

Requisito parcial para optar al

Título de Ingeniero Químico

Director

**AUGUSTO ARCE SARRIA
Ingeniero Químico.**

Codirector

**Fiderman Machuca
Ingeniero químico, Ph.D.**

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

Santiago de Cali, 2012

Nota de Aceptación

Augusto Arce Sarria
Ingeniero Químico
Director de trabajo de grado

Fiderman Machuca Martínez
Ingeniero químico, Ph.D
Codirector de trabajo de grado

Edith AmandaTipazTipaz

Yarith Morales Gómez

Jurado

Jurado

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 ANTECEDENTES	4
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAOs)	5
2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea con TiO ₂	6
2.2.2 Catálisis con reactivo Fenton y Foto-Fenton	8
2.3 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO.....	11
2.3.1 La adsorción.....	11
2.3.2 La temperatura	11
2.3.3 La presencia de iones metálicos o aniones inorgánicos en solución.	12
2.3.4 El pH de la solución.....	12
2.3.5 Relación H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	13
2.3.6 Características y concentración del catalizador TiO ₂	13
2.3.7 La separación del catalizador:.....	14
2.3.8 Características de la radiación solar	14
2.3.9 Intensidad de radiación	14
2.3.10 Naturaleza y concentración del contaminante	15
2.3.11 Agentes Oxidantes	15
2.4 CARACTERISTICAS DEL FENOL COMO CONTAMINANTE	16
2.5 MECANISMO DE LA MINERALIZACIÓN DEL FENOL	17
2.6 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN FOTO CATALÍTICA.....	19
3. METODOLOGIA	21
3.1 PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1.1 Materiales y equipos	21
3.1.2 Métodos analíticos	24
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	26

3.2.1	Determinación de la adsorción del fenol sobre el TiO_2	26
3.2.2	Fotolisis del fenol en un reactor solar de placa plana	26
3.2.3	Degradación del fenol con el reactivo Fenton sin radiación solar (Prueba preliminar).	27
3.2.4	Degradación del fenol.....	28
3.2.5	Seguimiento de las mejores condiciones para obtener un mayor porcentaje de degradación en los dos métodos evaluados.	29
3.3	DISEÑO EXPERIMENTAL	29
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1	FOTOLISIS DEL FENOL.....	31
4.2	ADSORCIÓN DEL FENOL SOBRE EL TiO_2	32
4.3	EFFECTOS SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL FENOL	33
4.3.1	Fenton	33
4.3.2	Foto-Fenton.....	36
4.3.3	Fotocatálisis con TiO_2	39
4.4	MEJORES CONDICIONES PARA OBTENER UN MAYOR PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN EN CADA UNO DE LOS TRATAMIENTOS EVALUADOS.	42
4.4.1	Mejores condiciones experimentales en el tratamiento Fenton.....	43
4.4.2	Mejores condiciones experimentales en el tratamiento foto-Fenton	44
4.4.3	Mejores condiciones experimentales de Fotocatálisis con TiO_2	45
4.5	COMPARACIÓN DE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 Y FOTO-FENTON.....	46
4.6	COSTO DE OPERACIÓN E INSUMOS DE CADA UNO DE LOS DOS TRATAMIENTOS EVALUADOS.....	56
5.	CONCLUSIONES	60
	BIBLIOGRAFÍA	62
	ANEXO A. Curvas de calibración para métodos analíticos.....	71
	ANEXO B. Análisis estadístico del diseño experimental.	73

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. ANTECEDENTES.....	4
Tabla 2. Propiedades químicas y físicas del fenol.....	17
Tabla 3. Listas de reactivos utilizados en el procedimiento experimental en la planta piloto.	23
Tabla 4. Listas de reactivos utilizados en el procedimiento analítico.	23
Tabla 5. Valores de las variables codificadas.....	30
Tabla 6. Determinación de las variables de respuesta	30
Tabla 7. Degradación del fenol por exposición directa al sol (Fotolisis).	31
Tabla 8. Adsorción del fenol sobre el TiO_2	32
Tabla 9. Resultados para Fenton.....	33
Tabla 10. Condiciones de los experimentos rotulados en la Figura 9	35
Tabla 11. Resultados de foto-Fenton	36
Tabla 12. Resultados de Fotocatálisis con TiO_2	39
Tabla 13. Condiciones de operación con los mejores resultados de degradación.	46
Tabla 14. Condiciones de comparación para cada una de las tecnologías evaluadas.....	47
Tabla 15. Seguimiento del experimento foto-Fenton.	48
Tabla 16. Seguimiento del experimento de fotocátalisis con TiO_2	48
Tabla 17. Concentración de fenol respecto al tiempo.....	54
Tabla 18. Ecuaciones para calcular la concentración de fenol hasta 20 minutos de reacción.	54
Tabla 19. Constante aparente y ecuación de degradación.	54
Tabla 20. Costos de Instalación en pesos (Los precios de los activos fueron suministrados del inventario del grupo de investigación de la Universidad del Valle GAOX).	57
Tabla 21. Costos de Operación para foto-Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]=0,05\text{mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}]=15$ y $[\text{fenol}]_0=120\text{ ppm}$) y Fotocatálisis con TiO_2 ($[\text{TiO}_2]=1\text{g/L}$; $\text{pHo}=3,5$ y $[\text{fenol}]_0=60\text{ ppm}$).	57
Tabla 22. Costos de Operación para foto-Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]=0,03\text{mol/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}]=17,5$ y $[\text{fenol}]_0=90\text{ppm}$) y Fotocatálisis con TiO_2 ($[\text{TiO}_2]=1\text{g/L}$; $\text{pHo}=3,5$ y $[\text{fenol}]_0=30\text{ ppm}$)...	58

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Irradiación de un material semiconductor; a) Irradiación del TiO_2 con luz UV, b) Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador, c) Captura de los electrones y huecos por especies adsorbidas.	6
Figura 2. Descomposición del fenol.	18
Figura 3. Mecanismo de descomposición del fenol.	18
Figura 4. Montaje del fotoreactor solar de placa plana a) expuesto a la radiación solar, b) tapado a la radiación solar.	21
Figura 5. Montaje experimental para catálisis con el reactivo Fenton en completa oscuridad.	28
Figura 6. Barrido de la solución de fenol, antes y después de la fotólisis en un reactor solar de placa plana.	31
Figura 7. Esquema simplificado de la hidroxilación del TiO_2 a través de quimisorción disociativa de agua (CANDAL, R. J. et al, 2004).	33
Figura 8. Efectos principales para la media del porcentaje de remoción de DQO en Fenton.	34
Figura 9. Seguimiento del potencial redox en Fenton, en el transcurso del tiempo hasta consumirse todo el H_2O_2 . Las condiciones de los experimentos 1, 2, 3... y 10 se reportan en la Tabla 10.	35
Figura 10. Efectos principales para cada una de las variables de respuesta (% COT, % DQO y % degradación o conversión de fenoles) en foto-Fenton.	37
Figura 11. Gráfica de efectos principales para a) la media del porcentaje de remoción de COT, b) la media del porcentaje de remoción de DQO y c) la media del porcentaje de conversión de fenoles en fotocátalisis con TiO_2	41
Figura 12. Gráfica de cubo para el tratamiento Fenton, a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO.	43
Figura 13. Gráfica de cubo para el tratamiento foto-Fenton, a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO.	44
Figura 14. Gráfica de cubo para fotocátalisis con TiO_2 , a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO, c) respuestas medias para conversión de fenoles totales.	45
Figura 15. Seguimiento para la remoción de COT en foto-Fenton (Fe^{+2}) y fotocátalisis con TiO_2 (TiO_2) con respecto a la radiación acumulada hasta obtener un total acumulado de 8,4375 KJ/L o 37,5 Wh/m ²	49
Figura 16. Seguimiento de la remoción de DQO en foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 con respecto a la radiación acumulada.	50

Figura 17. Seguimiento del pH en foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 con respecto a la radiación acumulada.	51
Figura 18. Seguimiento del potencial redox (ORP) en mV para el foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 con respecto a la radiación acumulada.	51
Figura19. Comparación del potencial redox del proceso Fenton y foto-Fenton en el transcurso del tiempo.....	52
Figura 20. Seguimiento para la conversión de fenoles totales en foto-Fenton (Fe^{+2}) y fotocátalisis con $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2)$ con respecto a la radiación acumulada.	53
Figura 21. Determinación de la constante aparente de primer orden K_{app}	55

RESUMEN

En este estudio se evaluó la degradación de una solución artificial de fenol en dos niveles de concentración (60ppm y 120 ppm de fenol), utilizando fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton en un reactor solar de placa plana. En la fotocátalisis con TiO_2 se varió la concentración del catalizador y el pH inicial en dos niveles; en foto-Fenton se varió la concentración del peróxido de hidrógeno $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y la relación de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$. Para el análisis del efecto de cada una de las tres variables sobre el porcentaje de remoción de carbono orgánico total (COT), la demanda química de oxígeno (DQO) y la remoción de fenoles totales en los dos tratamientos, se utilizó el valor P del análisis de varianza con un 95% de confianza. También se evaluó Fenton a las mismas condiciones experimentales de foto-Fenton confirmándose la teoría que indica que se obtiene una mayor mineralización cuando se expone la reacción Fenton a la radiación solar.

Los máximos porcentajes de degradación obtenidos en las condiciones evaluadas para la fotocátalisis con TiO_2 fueron de 46,39% de remoción de COT, 59% de remoción de DQO y 74,61% de degradación de fenol con una concentración inicial 60 ppm de fenol, pH inicial de 3,5 y 1g/L de TiO_2 ; en cambio para foto-Fenton se obtuvo un 95,80% de remoción de COT, 89,28% de remoción de DQO y 99,9% de degradación de fenol con una concentración inicial de 120 ppm de fenol, 0,05 mol/L de peróxido de hidrógeno y una relación de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15. Se realizaron comparaciones entre fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton cuando se alcanzó en cada caso el 90% de remoción de COT.

Palabras claves: Fenton, foto-Fenton, fotocátalisis con TiO_2 , fenol, reactor de placa plana.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es uno de los problemas más importantes actualmente, en especial la contaminación del agua que trae implicaciones directas sobre la vida en el planeta. El fenol que se encuentra frecuentemente en aguas residuales de industrias químicas, petroquímicas y agroalimentarias, es uno de los contaminantes ambientales más peligrosos debido a su toxicidad, poca biodegradación y a su carácter cancerígeno, creando una problemática medio ambiental, es por ello que resulta viable y competitivo el uso adecuado de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) para eliminar el fenol de las aguas residuales industriales.

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes e involucran la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Además la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, les otorga un importante y significativo valor medioambiental porque constituye un claro ejemplo de tecnologías sostenibles.

Entre las TAOs se encuentra la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio que es un proceso foto-químico, no selectivo, que puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes, debido a que este catalizador tiene una elevada estabilidad química y actividad fotocatalítica que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, además es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de la luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

Otro proceso de oxidación es la reacción de Fenton el cual se basa en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a sales metálicas de hierro (Fe^{+2}) en disolución, pero como este proceso no conduce generalmente a la mineralización se debe utilizar la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante.

Existen muchos estudios sobre la degradación del fenol, pero debido a que las condiciones climáticas inciden en el desempeño general del sistema fotocatalítico, se resuelve evaluar la degradación del fenol en un reactor solar de placa plana en la ciudad de Santiago de Cali, departamento del Valle-Colombia, además, entre los sistemas fotocatalíticos, este reactor es el menos referenciado.

Por esta razón se analizó el efecto de la concentración del contaminante, el catalizador, y el agente oxidante; el pH inicial y la relación molar entre oxidante-catalizador de la fotodegradación en un reactor solar de placa plana, utilizando dos tecnologías de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs): fotocátalisis con dióxido de titanio ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) y foto-Fenton (fotocátalisis homogénea). Finalmente se realizó la comparación de estas tecnologías para determinar cuál es la más efectiva a la hora de tratar el fenol y cual es mejor a nivel económico.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Comparar el desempeño de la fotocátalisis con TiO_2 frente al foto-Fenton en la degradación del fenol en términos de remoción de materia orgánica en un reactor solar de placa plana a escala piloto.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la adsorción del fenol sobre TiO_2 y la degradación del fenol con el reactivo fenton sin radiación solar.

Realizar pruebas de fotólisis del fenol utilizando radiación solar.

Evaluar el efecto del pH inicial, la concentración del catalizador TiO_2 y la concentración inicial del fenol, para la fotocátalisis heterogénea.

Evaluar el efecto de la concentración inicial del H_2O_2 , la concentración inicial de fenol y la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ manteniendo fijo el pH inicial en foto-Fenton.

Efectuar el Seguimiento de la degradación del fenol en términos de remoción de Carbono Orgánico Total (COT).

Determinar el mayor porcentaje de degradación del fenol para los rangos de operación establecidos en cada uno de los procesos estudiados.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Las TAOs son de mucho valor porque son útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como postratamiento antes de descargar las aguas a los cuerpos receptores (DOMENECH, X., et al, 2004). Se han realizado muchas investigaciones sobre la degradación de fenol en procesos fotocatalíticos, con el uso de diferentes energías de radiación, diferentes concentraciones de sustrato, catalizador y agente oxidante como se muestra a continuación:

Tabla 1. ANTECEDENTES.

Tema de estudio	Autores y año de publicación	Condiciones de trabajo	Resultados que obtuvieron
Fotocatálisis. con TiO_2	DOMENECH, X. y colaboradores en el 2001,	• 100ppm de fenol • 3 horas de irradiación con radiación UV. • 0,05 g/L de TiO_2 • pH de 3,5 unidades • Agitación media	42% de degradación.
	YUSTE, R., 2003,	• 100 ppm de fenol • pH 3,5± 0,5 • 1g/L de TiO_2 • 3 horas de irradiación con radiación UV.	43% de conversión de fenoles. Cuando menor es la concentración de fenol mayor es la conversión del mismo.
	SALAH, N.H., y colaboradores 2004	• 6 horas bajo irradiación ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} = 366\text{nm}$). • 50 ppm fenol • 2g/L de TiO_2	92% de degradación
	BLANCO y colaboradores en el 2004,	Concentración baja o media de los contaminantes.	Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes
	PARIDA y PARIJA en el 2006	concentración inicial del fenol (2-25g/L) luz solar, luz UV y visible	Con el incremento en la concentración del sustrato la eficiencia de degradación disminuyó de 100% a 60% bajo radiación solar. Bajo luz UV decreció de 94% a 52% con el incremento en la concentración inicial.
Foto-Fenton	WILL, I.B.S. y colaboradores en el 2004	• 100 ppm de COT inicial • 3 horas de irradiación con energía solar.	90% del contenido de carbono orgánico total inicial puede ser convertido a carbono inorgánico.
	SILVA A. S.M y colaboradores en el 2009	• Residuos de laboratorio con 496 ppm de COT. • 150 minutos de irradiación con Luz artificial • 27,5 mg/L de Fe^{+2} • 300 mg/L de H_2O_2(0,009M).	80% de mineralización

Tabla 1. ANTECEDENTES (continuación).

Tema de estudio	Autores y año de publicación	Condiciones de trabajo	Resultados que obtuvieron
Foto-Fenton	YAO-HUI HUANG y colaboradores en el 2010	• 200 ppm de fenol • pH de 3 unidades, • 5 mg/L de Fe^{+3}, • 1080 mg/L H_2O_2 • 3 lámparas de UV a 365nm	98% de remoción de DQO en 10 minutos el 90% de fenoles fueron degradados con foto-Fenton.
Fenton, solar-Fenton y UV-Fenton	KAVITHA, V. y PALANIVELU, K., 2004,	• 2,12 mM de fenol. • pH $3,0 \pm 0,2$ • $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$ • $\text{Fe}^{+2} = 0,8 \text{ mM}$	41%, 96% y 97% de mineralización de fenol para cada una de las tres tecnologías respectivamente. Es posible reutilizar el hierro sin ninguna pérdida en la eficiencia. Para alcanzar una completa degradación En fenton se necesita el doble de concentración de Fe^{+2} que en Fenton (solar y UV).
Cinética de la degradación de	KASHIF, N. y OUYANG, F. en el 2009,	• $[\text{TiO}_2] = \text{de } 50 \text{ a } 500 \text{ mg/L.}$ • $3,56 \times 10^{-4} \text{ mol/L de fenol}$ • pH= 5	La degradación de los fenoles sigue una pseudo cinética de primer orden con respecto a la concentración de fenol y la constante de velocidad k está directamente relacionada con la concentración de las soluciones de fenol.
compararon dos procesos avanzados de oxidación $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$	VIDAL y colaboradores en el 2002, con: a las aguas	200 mg/L de plaguicidas. Radiación solar a escala piloto en un reactor CPC	Debido a la formación de ácidos carboxílicos en la reacción Fenton, los cuales suelen ser bastante estables en condiciones oxidantes, su degradación se da, solamente en presencia de semiconductores del tipo TiO_2 , es decir, la mineralización completa de un efluente raramente es viable mediante el proceso foto-Fenton. Se puede conseguir conversiones del orden del 90% con el sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$ para una energía UV acumulada de 18 kJ/L, siendo necesario alcanzar valores 30 kJ/L para lograr conversiones similares con el sistema $\text{TiO}_2\text{-S}_2\text{O}_8^{2-}$.
oxidación fotoelectrocatálisis	LOPEZ-OJEDA, G.C. y colaboradores en el 2011,	concentraciones inferiores a 100 mg/L de fenol	Remoción de carbono orgánico total (COT) mayores al 80 %. Probó que existe un efecto de oxidación y disminución de la cantidad inicial de fenol por la acción conjunta de la malla recubierta de TiO_2 , la luz UV y el circuito electroquímico auxiliar.

2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PAOs)

Los PAOs, generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) los cuales son capaces de oxidar muchos compuestos orgánicos de forma no selectiva y con altas velocidades de reacción. Esta propiedad es aprovechada para conseguir la completa mineralización de los contaminantes es decir su conversión a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) o su degradación en sustancias más fácilmente biodegradables. Por lo tanto estas

tecnologías aplicadas y desarrolladas adecuadamente pueden resultar viables y competitivas. A continuación se describen tres de estas tecnologías:

2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2

La fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción directa y/o indirecta de energía radiante (visible o UV) por el fotocatalizador o semiconductor TiO_2 en donde se produce el solapamiento de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional, resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay además intervalos de energía no permitidos denominados intervalos de “banda de energía prohibida” o *gap*. El *gap* de interés está limitado por la banda de valencia (BV) de menor energía y la banda de conducción (BC), de mayor energía. (TELLO, E., 2000).

Al irradiar un material semiconductor, como el TiO_2 , con luz de energía superior a la que separa sus bandas de conducción y valencia se promueve una separación de cargas (**Figura 1.a**). Los electrones (e^-) que han sido promovidos a la banda de conducción y los huecos (h^+) formados en la banda de valencia migran hacia la superficie del catalizador (**Figura 1.b**). La captura de los huecos y electrones por especies adsorbidas generan radicales muy reactivos capaces de producir la oxidación de compuestos contaminantes, como es el caso del fenol (**Figura 1.c**).

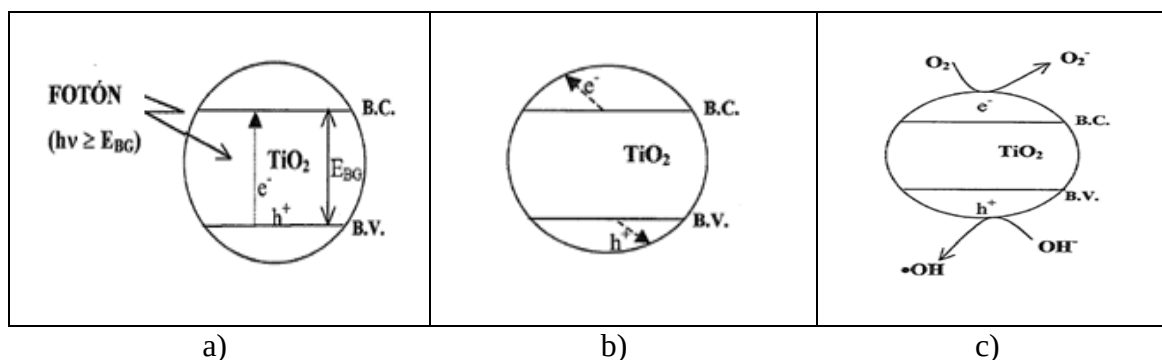


Figura 1. Irradiación de un material semiconductor; a) Irradiación del TiO_2 con luz UV, b) Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador, c) Captura de los electrones y huecos por especies adsorbidas (LARRAHONDO B., J.A. 2008).

Las especies fotogeneradas en la **reacción (1)** pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor (GRELA, M.A., et al. 2004).



Durante la oxidación del agua o de los iones de hidróxido realizada por el “hueco” en la banda de valencia (h^+) se pueden generar radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$),



Los radicales hidroxilos son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas, promoviendo la oxidación de sustratos con formación de radicales libres; éstos reaccionan rápidamente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa (GRELA, M.A., et al., 2004).

Los electrones libres en la banda de conducción o atrapados, reducen al O_2 adsorbido o disuelto para formar radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y el atrapamiento de los huecos en forma de radicales hidroxilo, disminuye la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón permitiendo la degradación de sustancias orgánicas. Además, el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar asimismo radicales hidroxilo. Alternativamente, los electrones pueden reaccionar con otras especies oxidantes presentes en el sistema (KASHIF, N. y OUYANG, F., 2008).

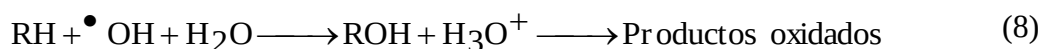
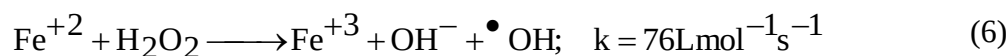


La frecuencia con que cada partícula de fotocatalizador absorbe un fotón determina la velocidad de fotogeneración y la cantidad de especies reactivas (par hueco- electrón).

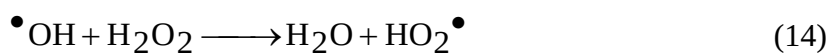
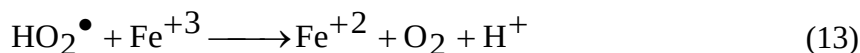
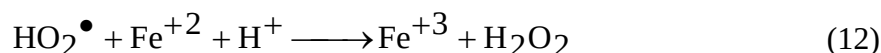
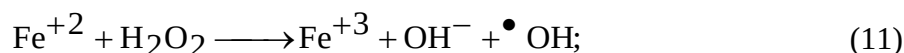
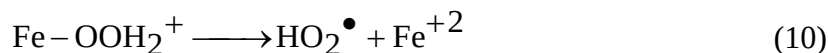
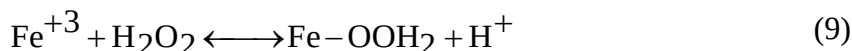
2.2.2 Catálisis con reactivo Fenton y Foto-Fenton

2.2.2.1 Reactivo Fenton

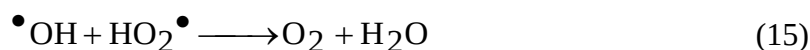
La reacción Fenton es un proceso de oxidación basado en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ por la **ecuación (6)** con la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a sales metálicas de hierro (Fe^{+2}) en disolución, con mejores resultados a un $\text{pH} \leq 3,0$ (ANDREOZZI, R., et al.,1999). Dichos radicales hidroxilo reaccionan luego por dos vías, la oxidación de Fe^{+2} (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica (DOMENECH, X., et al, 2004):



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{+3} , descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena (DOMENECH, X., et al, 2004):



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $\bullet\text{OH}$, pero un exceso de iones Fe^{+2} , puede atraparlos (**Ecuación 7**), al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 (**Ecuación 14**) o el radical perhidroxilo, **Ecuación 15** (DOMENECH, X., et al, 2004).



En exceso de peróxido, la concentración de Fe^{+2} es pequeña con relación a la de Fe^{+3} , ya que la **reacción (10)** es más lenta que la **(6)**. Ambos radicales, el $\bullet\text{OH}$ y el $\text{HO}_2\bullet$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe^{+2} se oxida a Fe^{+3} en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Las reacciones tipo Fenton ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe^{+3} o el Cu^{+2} . El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del hierro. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe^{+2} ; como contrapartida, las sales de Fe^{+3} producen una concentración estacionaria de Fe^{+2} (DOMENECH, X., et al, 2004).

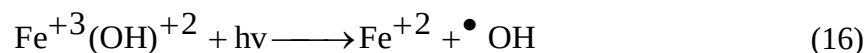
El tratamiento oxidativo con el reactivo Fenton hace disminuir apreciablemente la carga orgánica original, aumentando su biodegradación. Usando diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{compuesto}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, concluyendo que la primera regula la prolongación de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción (DOMENECH, X., et al, 2004).

2.2.2.2 Foto-Fenton

Los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una mayor degradación del contaminante (DOMENECH, X., et al, 2004). En el proceso de fotocátalisis homogénea interacciona la absorción de la luz UV y/o la luz visible, con el catalizador y los sustratos a degradar en una disolución acuosa. El proceso fotoquímico implica la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ que inician la oxidación y la degradación de los contaminantes orgánicos (BLANCO, J. y MALATO, S. 1996).

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{+3} es una fuente adicional de $\bullet\text{OH}$ (ver **Ecuación 16**). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores. El Fe^{+2} fotogenerado de esta manera produce $\bullet\text{OH}$ adicionales a través de la **Ecuación (6)** dando lugar a un ciclo fotocatalítico (DOMENECH, X., et al, 2004).



- La ventaja principal de foto-Fentones la sensibilidad a la luz desde 300nm hasta una longitud de onda de 600 nm (35% de la irradiación solar). La profundidad de penetración de la luz es alta y el contacto entre contaminante y agente oxidante es estrecha, puesto que se utiliza una solución homogénea (FALLMANN, H., et al, 1999).
- Las concentraciones de Fe^{+2} a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción Fenton convencional (DOMENECH, X., et al, 2004).
- Si se usa radiación de $\lambda < 360\text{nm}$, se puede aprovechar la producción de $\bullet\text{OH}$ por fotólisis del H_2O_2 **ecuación (17)**. El método es eficiente pero tiene la desventaja de requerir agregación continua de H_2O_2 y el mantenimiento de condiciones ácidas (DOMENECH, X., et al, 2004).



Tanto el proceso Fenton como foto-Fenton tienen la ventaja que el Fe^{+2} es abundante y no tóxico, el H_2O_2 es fácil de manejar, ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo, generalmente no se controla su presencia en efluentes salvo por los efectos indeseables de turbiedad ocasionada por precipitados de óxidos o hidróxidos. El efecto principal de la presencia de iones Fe^{+2} o Fe^{+3} en un sistema fotocatalítico es la aceleración o inhibición de las reacciones de oxidación (DOMENECH, X., et al, 2004).

2.3 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Los siguientes factores afectan la eficiencia de la degradación fotocatalítica:

2.3.1 La adsorción

La adsorción puede tener una particular importancia, ya que las reacciones pueden realizarse en la interface solución-superficie del semiconductor o bien, ser promotora de que el sustrato se descomponga en distintas especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la disolución (PELIZZETTI, E., y SERPONE, N., 1989). En la fotodegradación heterogénea, la velocidad de desaparición de las sustancias a degradar no sólo es gobernada por la cinética de la reacción, sino también por los procesos de adsorción/desorción (procesos de transferencia de masa) (TREYBAL, 1988).

2.3.2 La temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Esto ocurre porque la activación fotónica de los sistemas fotocatalíticos no requiere calor y operan a temperatura ambiente. La temperatura cuando se incrementa, puede disminuir la solubilidad del O_2 disuelto, por lo tanto disminuye la disponibilidad de éste en la reacción (UTSET, B., et al 2000). Puede suponerse que cuando la temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del sustrato y del semiconductor (BLANCO, J. y MALATO, S., 1996), sin embargo, algunos radicales tienen bajas energías de activación, por lo tanto no se ven influenciadas por la temperatura.

Para el proceso foto-Fenton el aumento de la temperatura supone por lo general un incremento en la velocidad de las reacciones de oxidación. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45°C ya que si sobrepasa los 50°C, ocurre una descomposición acelerada del H_2O_2 en O_2 y H_2O y la precipitación de hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye

(ZHANG,H. et al, 2005). Aunque previos experimentos indican que la degradación de fenol es insensible a la temperatura (MORAES, J.E.F., et al, 2001).

2.3.3 La presencia de iones metálicos o aniones inorgánicos en solución.

El aumento de la velocidad de fotooxidación se ha atribuido a la capacidad de los cationes metálicos de atrapar electrones de la banda de conducción, reduciendo de esta manera la probabilidad de recombinación, uno de los factores que más afectan el rendimiento de la reacción fotocatalítica (GRELA, M.A., et al. 2004). En cambio los aniones como cloruros, sulfatos, carbonatos y bicarbonatos reaccionan con los radicales $\bullet\text{OH}$ y absorben luz UV, disminuyendo el número de radicales $\bullet\text{OH}$ disponibles para la oxidación, afectando la degradación del proceso. Así mismo, estos iones pueden bloquear los sitios activos de la superficie del catalizador, desactivándolo y disminuyendo la conversión de las moléculas orgánicas (LARRAHONDO B., J. A., 2008).

2.3.4 El pH de la solución

El pH de la disolución determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del sustrato para ser transformado. Las propiedades superficiales en un semiconductor están determinadas por el llamado punto de carga cero (PC), que se refiere al pH al cual en la superficie del catalizador se adsorbe la misma cantidad de iones OH^- y de iones H^+ (ZEPP, R., et al, 1992). En el caso del TiO_2 , que tiene carácter anfótero el PC se da en un intervalo de pH entre 3,5 y 6,7 según el sustrato en tratamiento (BLANCO, J. y MALATO, S., 1996). Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

El sistema Fenton depende del pH del medio de reacción. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 3,0. A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La formación de complejos de hierro se inicia a $\text{pH} > 4,0$. Se produce la formación de $\text{Fe}(\text{OOH})_2^+$ a $\text{pH} < 2,0$, que reacciona muy

lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\bullet\text{OH}$. Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro (PRIMO MARTINEZ, O., 2008).

2.3.5 Relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$

La dosis de H_2O_2 influye principalmente sobre la eficacia del proceso mientras la concentración de hierro afecta a la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso tanto de hierro como de peróxido da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas. Aunque existen numerosos estudios, no se ha encontrado una relación universal para alcanzar los mejores resultados en el proceso. Cada caso depende de la naturaleza y la composición de las aguas a tratar, así como del grado de oxidación que se desea alcanzar (PRIMO MARTINEZ, O., 2008).

2.3.6 Características y concentración del catalizador TiO_2

El catalizador TiO_2 marca Degussa P-25, es una mezcla de las fases cristalinas anatasa: rutilo en proporción 75:25 en un 99,5% de pureza, posee una área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y un diámetro promedio de 20 nm (BAHNEMANN, W., et al. 2007). El valor de energía de “banda gap” de la anatasa y del rutilo, unido a la posición de la banda de valencia permite que se generen huecos muy energéticos en el semiconductor, lo que incrementa la facilidad para que se den reacciones de oxidación (DOMENECH, X. et, al. 2004). Además el TiO_2 tiene alta actividad fotocatalítica, es sensible sólo a la radiación ultravioleta cercana (400nm-200nm) y es el fotocatalizador más utilizado porque es inerte, no selectivo, es estable dentro de un amplio rango de pH y además es económico (KASHIF, N., y OUYANG, F., 2008).

Se han encontrado concentraciones de catalizador que oscilan entre 0,2 y 1,0 g/L (HIGARASHI, M. y JARDIM, W. 2002), que favorecen la formación en mayor proporción de especies oxidantes; por encima de éste valor se puede presentar un fenómeno de apantallamiento, que impiden que las partículas de catalizador que se encuentran dentro de la solución sean iluminadas o irradiadas con la radiación UV, reduciendo la eficiencia del

proceso; también concentraciones menores que este rango garantizan una cantidad considerable de especies oxidantes y por tanto habrá una bajadegradación de las moléculas orgánicas, teniendo en cuenta que éstos límites dependende la geometría y las condiciones de trabajo del fotoreactor(MUNEER,M., et al, 2005).

2.3.7 La separación del catalizador

Para la fotocatalisis con TiO_2 la separación del catalizador de la disolución, implica un proceso de separación adicional como la filtración de poro fino (menos de 2 micras) y neutralización (BLANCO, J. y MALATO, S., 1996). En lo que se refiere a Fenton y foto-Fenton la formación de hidróxidos de Fe^{+3} sólidos, obligan a la alcalinización de las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente (DOMENECH, X., et al, 2004).

2.3.8 Características de la radiación solar

La radiación solar global se puede dividir en tres tipos de radiación;**radiación directa** que llega a la superficie sin sufrir ningún tipo de dispersión, **radiación difusa** cuando los rayos se desvían por efectos de reflexión y/o refracción al chocar con las nubes y **radiación solar reflejada** que es la reflejada por el terreno.

Aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radioactivo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotoreactor (BLANCO, J., et al., 2004). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre (CANDAL, R. J., et al, 2004). El TiO_2 del fabricante Degussa, presenta valores de absorción en el intervalo de 275nm a 385nm, lo que lo hace ideal para el proceso de fotocatalisis usando luz solar.

2.3.9 Intensidad de radiación.

La intensidad de iluminación afecta la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO_2 . A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de

catalizador porque entre menor sea la intensidad de iluminación la recombinación de e^- y h^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y cuando hay un cambio a una nula intensidad de iluminación esto hace que el sustrato no pueda generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente apreciables para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar (BLANCO et al., 2004). Además, la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotónica a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador. Por lo tanto es necesario, determinar experimentalmente la concentración óptima (mínima) de catalizador para obtener la velocidad de reacción máxima en cada tipo de reactor para procesos en fase acuosa (BLANCO GALVEZ, J.; MALATO RODRIGUEZ, S., et al., 2004).

2.3.10 Naturaleza y concentración del contaminante

De acuerdo a las estructuras químicas de los sustratos susceptibles a la degradación fotocatalítica, se generan compuestos intermedios que pueden degradarse mediante procesos oscuros o acumularse y competir con el sustrato original por los huecos y radicales hidroxilo, afectando la velocidad de degradación y su mineralización completa (GRELA, M.A., et al. 2004). Esto hace que la reacción y su mecanismo se diferencien dependiendo del sustrato a degradar. Las concentraciones de las especies en reacción afectan directamente la velocidad de reacción química. Sin embargo la fotocatálisis con TiO_2 funciona mejor con concentraciones bajas de contaminantes y esto es porque algunos compuestos en concentraciones mayores alteran las propiedades ópticas de la disolución. La disponibilidad de fotones disminuye cuando la concentración de un determinado compuesto aumenta (ARCE SARRIA, A. y URRUTIA MUÑOZ, L.A., 2008).

2.3.11 Agentes Oxidantes

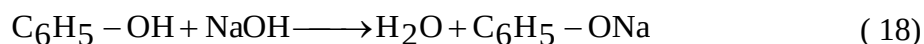
Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan activamente en la reacción de oxidación. Son los responsables de la captura de electrones; cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar electrones, mayor será la

velocidad del proceso fotocatalítico con TiO_2 (ARCE SARRIA, A. y URRUTIA MUÑOZ, L.A., 2008).

2.4 CARACTERISTICAS DEL FENOL COMO CONTAMINANTE

Desde el punto de vista ambiental el fenol es uno de los compuestos aromáticos más importantes porque algunos de sus derivados son contaminantes difíciles de eliminar cuando se encuentran en altas concentraciones (CHEN, J., 1997). El fenol es utilizado en la industria como germicida, para la fabricación de resinas sintéticas y preservantes de la madera. También se emplea para la fabricación de otros productos como colorantes, productos para la limpieza de metales, químicos para fotografías, pinturas, barnices, productos químicos para la agricultura así como en refinerías de aceite, papel, entre otros (IARC, 1999). Según distintas normativas, los valores recomendables de sustancias fenólicas presentes en aguas de vertido deben oscilar entre 0,1 y 1,0 ppm (MARTÍNEZ DE LA CUESTA, P. y RUS MARTÍNEZ, E., 1991).

La mayoría de los fenoles son más ácidos que el agua, lo que permite que hidróxidos alcalinos en disolución acuosa reaccionen con ellos formando sales o iones fenóxidos (alguna vez fenonatos ó fenolatos) **ecuación (18)**, mientras que los ácidos minerales los transforman de nuevo en fenoles. Los iones fenóxidos son más estables que los propios fenoles debido al efecto neto de la resonancia del anillo aromático. Como regla general, los fenoles con sustituyentes electrófilos son más ácidos, puesto que estabilizan el ion fenóxido al deslocalizar la carga negativa (SILVA VARGAS, M. E., 2000).



Los fenoles contaminantes prioritarios tienen características ácido-base. Los sustituyentes que atraen electrones, como halógenos o grupo nitro, aumentan la acidez, mientras que los sustituyentes que los liberan, como los grupos metilo, la disminuyen (SILVA VARGAS, M. E., 2000). En la siguiente tabla se reportan las propiedades químicas y físicas del fenol.

Tabla 2. Propiedades químicas y físicas del fenol(SILVA VARGAS, M. E., 2000).

Compuesto orgánico de estudio	
Peso Molecular	94,11 g/mol
Punto de Fusión,	43,0°C
Punto de Ebullición	181,7°C
Densidad Relativa	1,0722 (20°C)
Solubilidad en agua, %(p/p)	6,6
Constante de acidez (Ka) a 25°C	$1,3 \cdot 10^{-10}$ (pKa =9,99)

Debido a las propiedades bactericidas de los fenoles, estos no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales, dado que a concentraciones de 50 mg/L inhiben la reproducción de los microorganismos y en concentraciones del orden de 1 g/L destruyen la flora y la fauna de las depuradoras. Además el tratamiento final con cloro, en las plantas depuradoras, produce clorofenoles, de olor y sabor desagradable en el agua, incluso a muy bajas concentraciones (ppb). En el caso del 2-clorofenol, concentraciones de estos productos superiores a 200 ppm no pueden ser efectivamente tratados por métodos biológicos directos, debido a su efecto antibacterial (DE MARCO, E., et al., 2007).

2.5 MECANISMO DE LA MINERALIZACIÓN DEL FENOL

La descomposición de fenol da como productos, otros compuestos aromáticos como hidroquinona (HQ), catecol (CC), hidroxihidroquinona (HHQ), pirogalol (PG), benzoquinona (BQ) e hidroxibenzoquinona (HBQ). Estos productos se descomponen con apertura del anillo formando aldehídos y ácidos carboxílicos, para convertirse finalmente en dióxido de carbono. La formación de derivados hidroxilados del fenol se puede explicar mediante la adición de un grupo hidroxilo al anillo bencénico con formación posterior del radical peroxilo correspondiente y liberación de radical superóxido (GRELA, M.A., et al. 2004).

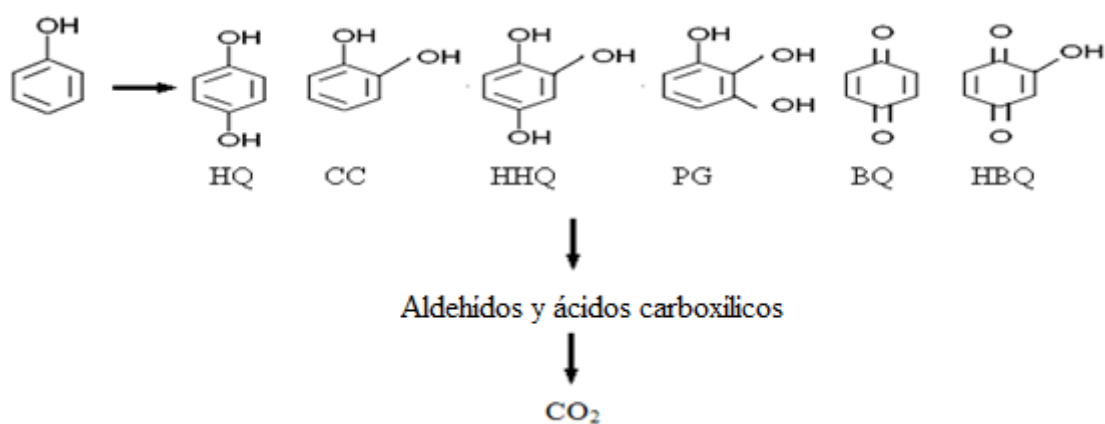


Figura 2. Descomposición del fenol (GRELA, M.A., et al. 2004).

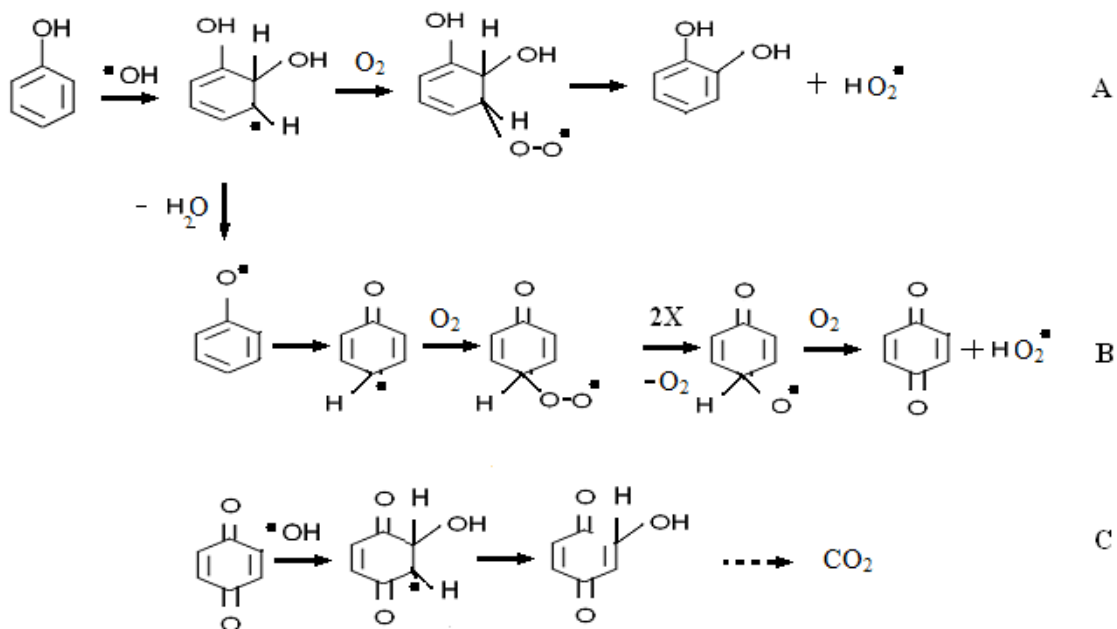


Figura 3. Mecanismo de descomposición del fenol (GRELA, M.A., et al. 2004).

La ruta A en el **Figura 3** describe la formación de catecol, en donde el radical hidroperoxilo se puede formar fácilmente por eliminación del radical peroxilo, restituyendo el carácter aromático al anillo. La hidroquinona, la formación de hidroxihidroquinona a partir de hidroquinona o catecol y la de pirogalol a partir de catecol se forman mediante un mecanismo similar.

La ruta B ejemplifica la formación de benzoquinona a partir de la deshidratación del radical formado por adición de un hidroxilo al fenol, con formación del radical fenoxilo. Este se isomeriza y el isómero adiciona oxígeno, combinándose consigo mismo para formar el radical alcóxido correspondiente, el que, por abstracción de un hidrógeno, se convierte finalmente en benzoquinona. Aquí nuevamente, la eliminación del radical hidropéroxido restituye el carácter aromático. La ruta C muestra que la sucesiva oxigenación de la molécula desestabiliza las uniones C-C, en este caso con ruptura del anillo formándose un sin número de compuestos posibles, clasificados como “aldehídos y ácidos carboxílicos”, pero también peróxidos, peroxiácidos, etc. y en caso de llevarse a cabo la oxidación completa, CO₂ y agua (GRELA, M. A., et al. 2004).

Además de los procesos llevados a cabo con el radical $\bullet\text{OH}$, también se toman en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los huecos fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador o con otro tipo de radicales como $\text{O}_2^{\bullet-}$, procesos que aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interfase entre el semiconductor y el fluido. Así, el radical fenoxilo también puede ser oxidado directamente en la superficie del catalizador de TiO₂ formando un catión fenóxido, **ecuación 19** (LÓPEZ-OJEDA, G. C., et al., 2011):



En el primer caso, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxilo resultan en la formación de hidroquinona o catecol, mientras que en el segundo caso los mismos subproductos pueden generarse si existe hidrólisis del catión fenóxido (ALEMANY et al. 1997, GUILLARD, et al., 1999).

2.6 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN FOTO CATALÍTICA

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico de la materia orgánica en agua es la de Langmuir-Hinshelwood; que vincula la tasa de degradación r y la concentración C del reactivo orgánico que se expresa como sigue (BLANCO, J. et al., 2004):

$$r = \left(\frac{dC}{dt} \right) = \frac{-k_r K_{ad} C}{(1 + K_{ad} C)} \quad (20)$$

Donde k_r es la constante de velocidad y K_{ad} es la constante de adsorción de equilibrio. Cuando la adsorción del reactante orgánico es relativamente baja, la cinética se simplifica a un pseudo-primer orden con una constante de velocidad aparente $K_{app}(\text{min}^{-1})$. Los parámetros descritos en el numeral 2.3 influyen sobre los valores de k_r y K_{ad} de La **ecuación (21)** en donde C_0 es la concentración inicial del reactivo y C_t es la concentración del reactivo en un determinado tiempo t .

$$-\ln(C_t/C_0) = k_r K_{ad} * t = K_{app} * t \quad (21)$$

La reacción puede hacerse más compleja por la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes, que provocan una disminución de la velocidad del proceso de desaparición del reactivo (BLANCO, J., et al, 2004).

3. METODOLOGIA

3.1 PARTE EXPERIMENTAL

La degradación de una solución artificial de fenol se realizó por dos procesos avanzados de oxidación; fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton utilizando como fuente de radiación la luz solar en un reactor de placa plana, las condiciones en las que se realizó cada uno de los tratamientos se describen en los ítems siguientes.

3.1.1 Materiales y equipos

3.1.1.1 Condiciones de operación del reactor solar de placa plana

Un reactor de placa plana consiste de una superficie lisa e inclinada por donde se hace pasar a lo largo y ancho una corriente de muy baja profundidad, la cual recibe radiación solar directamente sin interferencia de las paredes, porque está abierta a la atmósfera (**Figura 4**).

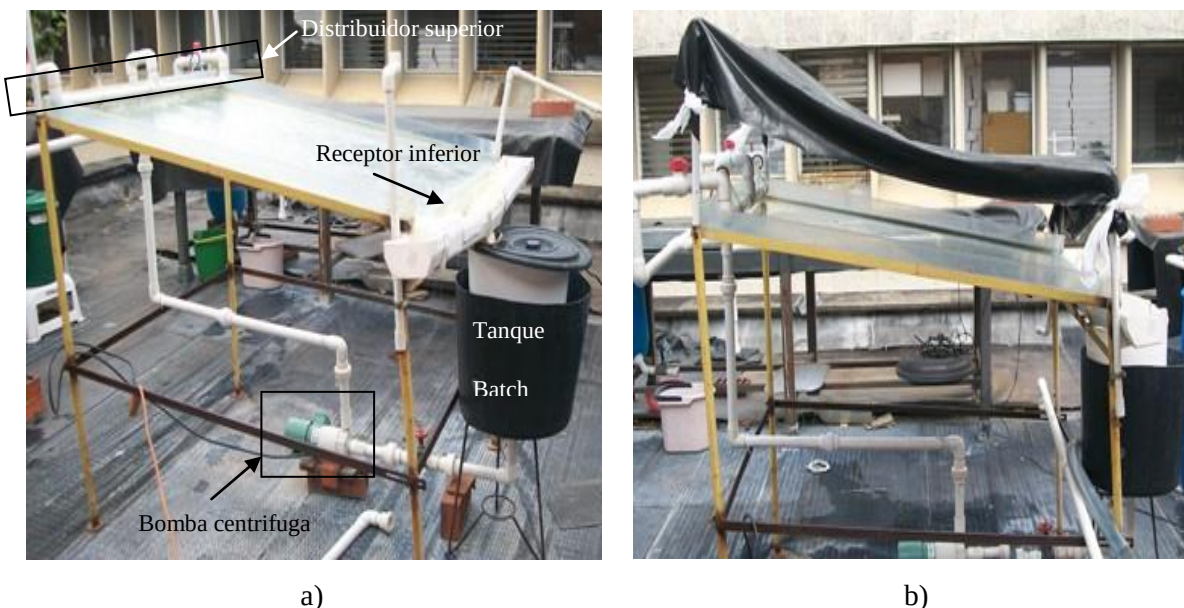


Figura 4. Montaje del fotoreactor solar de placa plana a) expuesto a la radiación solar, b) tapado a la radiación solar.

Este reactor no posee concentradores, recibe solamente la radiación solar en sus dos componentes; directa y difusa. El grado de inclinación depende de la latitud del lugar donde se opere el sistema. Una de las ventajas más significativas de este tipo de reactor es la

simplicidad de su diseño, que lo hace uno de los equipos más económicos en lo que tiene que ver con su montaje y operación.

El reactor de placa plana ubicado en la planta piloto de la Escuela de Ingeniería Química, de la universidad del valle (Cali- Colombia) donde se realizó los experimentos de este trabajo (**Figura 4**) está constituido por:

- Una superficie de vidrio comercial de 128 cm de largo por 98 cm de ancho y 0,5 cm de espesor que por ser un material transparente deja pasar la radiación solar difusa y reflejada promoviendo así la reacción fotocatalítica. El área total expuesta a la radiación fue de 1,25 m². La base del reactor está construida en hierro con una inclinación de 3°05' 35" correspondiente a la latitud de Santiago de Cali al Sur y con una altura de 1,30 m en la parte más baja de la placa.
- El proceso de fotocatálisis se lleva a cabo por lotes de 20 litros con recirculación continua, ayudado por una bomba centrífuga de 0,5 hp de potencia nominal, disminuyendo de esta forma también la sedimentación del catalizador en el reactor. El sistema para el transporte de fluido se encuentra construido con tubería de PVC de 1 pulgada de diámetro nominal (33 mm de diámetro externo), 9 codos de 90°, 4 uniones universales de 1 pulgada, y un tanque plástico.
- La instalación de la planta incluye un radiómetro solar de radiación UV que mide la intensidad acumulada, la energía acumulada UV incidente recogida por el colector (por unidad de volumen, KJ/L), Q_{UV} , desde el comienzo del experimento hasta la toma de muestra, $Q_{UV,n}$, se determinó mediante la **ecuación(23)** (MALDONADO,M.I. et al. 2007).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \left(\frac{A}{V} \right); \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (22)$$

Donde: $Q_{UV,n}$ es la Intensidad de radiación UV en el intervalo de tiempo Δt_n , A el Área de los colectores (m²), V el Volumen total del reactor (L), Δt_n el Intervalo entre dos tomas

sucesivas $n-1$ y n , $\overline{UV}_{G,n}$ es la radiación media útil incidente ($W.h/m^2$) dada por el radiómetro.

3.1.1.2 Reactivos utilizados durante el procedimiento experimental

Tabla 3. Listas de reactivos utilizados en el procedimiento experimental en la planta piloto.

REACTIVOS	ESPECIFICACION	OBSERVACIÓN
Fenol (99%)	Marca PANREAC	Compuesto degradado.
Dióxido de titanio (TiO_2)	DEGUSSA-P25	Catalizador de fotocatalisis
Peróxido de hidrogeno H_2O_2 (50%)	CAS N° 7722-84-1	Oxidante para el proceso Fenton y foto-Fenton
Sulfato de hierro heptahidratado $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	CAS N° 7782-63-0	Catalizador de la reacción Fenton.
Ácido sulfúrico H_2SO_4 (98%)	CAS N° 7664-93-9	Ajuste de pH y neutralización
Hidróxido de sodio NaOH (99%)	CAS N° 1310-73-2	Ajuste de pH y neutralización

Tabla 4. Listas de reactivos utilizados en el procedimiento analítico.

REACTIVOS	ESPECIFICACION	OBSERVACIÓN
Yoduro de potasio KI	CAS N° 7681-11-0	
Ácido clorhídrico (HCl) Concentrado.	CAS N° 9004-54-0	Para estandarizar solución de fenol.
Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ (89.9%)	CAS N° 7778-50-9	
Bicarbonato de sodio (99.16%)	CAS N° 144-55-8	
Almidón soluble	CAS N° 9005-25-8	
4-Aminoantipirina $C_{11}H_{13}N_3O$	Marca PANREAC CAS N° 83-07-8	análisis colorimétrico de fenoles totales
Ferrocianuro de potasio (99%) $K_3Fe(CN)_6$	CAS N° 14459-95-1	
Tartrato de sodio y potasio (99%) $COOK(CHOH)_2COONa \cdot 4H_2O$	CAS N° 304-59-6	Preparación de solución tampón para análisis colorimétrico de fenoles totales
Hidróxido de amonio 25%	CAS N° 1336-21-6	

Instrumentos y material usados:

- Multiparámetros Thermo Scientific Orion Star Plus Metter con sondas de pH y ORP.
- Centrifuga JANETZKI-T23
- Analizador de carbón orgánico total SHIMADZU® modelo TOC-VCPH.
- Membrana para filtrar de $0,45 \mu m$.

- Espectrofotómetro SHIMADZU®-UV-1800.
- Radiómetro ACADUS 85-PLS (300-400 nm) con acumulador de radiación UV.
- Pipeta volumétrica de 10L y graduada de 10 mL.
- Vidriería del laboratorio.
- Micropipetas Transferpette Brand de 1 a 10 mL.
- Test indicador de peróxido de hidrogeno de MERK.

3.1.2 Métodos analíticos

El análisis del Carbono Orgánico Total (COT) provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatálisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuáles son las fracciones de COT que pueden ser oxidadas químicamente se debe medir la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y para saber la cantidad de fenoles que se han transformado se necesita determinar los fenoles totales.

3.1.2.1 Determinación de carbono orgánico total (COT)

El COT se midió por el método del carbono orgánico no purgable (CONP) asumiendo que el carbono orgánico volátil es despreciable, este consiste en acidificar la muestra con HCl hasta un $\text{pH} \leq 3$ de manera que todos los carbonatos y bicarbonatos se transformen en CO_2 , el cual junto con el CO_2 disuelto se volatiliza al burbujear la muestra con aire libre de CO_2 , de esta manera se elimina el componente inorgánico, mientras que el carbono total (CT) restante se mide y corresponde al CONP que es igual al COT. (CHAMORRO BOLAÑOS, X., et al., 2009). Para la determinación del COT se empleó un analizador SHIMADZU® modelo TOC-VCPH, equipado con un automuestreador y un analizador de infrarrojo no dispersivo.

La elaboración de la curva de calibración del analizador se realiza preparando una solución estándar de 1000 ppm de carbono orgánico, pesando 2,125 g de ftalato de potasio (grado reactivo) previamente secados en un horno a 105 °C por dos horas y enfriado en desecador. Se trasladan a un balón volumétrico de 1000 ml y se afora con agua Mili-Q. A partir de esta

solución se prepara el rango de concentraciones de 5 a 50 ppm de carbono para la curva de calibración de COT. Antes de realizar el análisis de COT, las muestras se centrifugaron y se filtraron al vacío por un filtro de 0,45µm y diluida con agua Milli-Q.

3.1.2.2 Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra, se utiliza el método de reflujo cerrado, método colorimétrico 5220D del “Standard methods for the examination of water & waste water 21 st edition 2005”. Usando el espectrofotómetro SHIMADZU®-UV-1800 aprovechando su linealidad para valores de absorbancia entre 0 y 1 según la ley de Beer-Lambert (DIAZ et al, 2007). La curva de calibración utilizada para su determinación se muestra en el **anexo A1**.

3.1.2.3 Determinación de fenoles totales por el método de 4-aminoantipirina.

El método colorimétrico de la 4-aminoantipirina está adaptado para contenidos entre 0,1mg/L y 5mg/L de Fenol. Este método permite la determinación del fenol y de los compuestos sustituidos en orto y meta, pero no determina los fenoles para-sustituidos donde la sustitución es un grupo alquilo, arilo, nitro, benzoilo, nitroso o aldehído. Los compuestos fenólicos reaccionan con la 4 aminoantipirina a pH básico y en presencia de ferrocianuro de potasio, para formar un compuesto coloreado de antipirina, susceptible de una determinación espectrofotométrica a 510nm (CLESCERI, L.S. et al, 17ª Ed.).

A partir de una solución de 1000ppm de fenol estandarizada (**Anexo A2**) se preparó una curva de calibración con soluciones de 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 y 8,0 ppm de fenol de tal modo que la absorbancia no sobrepasara la unidad, para cumplir la ley de Beer-Lambert, de cada una de estas soluciones se tomó 10ml en tubos de ensayos y se agregó en orden; 0,5 ml de solución tampón de 9,5 de pH, 0,1 ml de disolución de 4-aminoantipirina al 2% y 0,2 ml de disolución de ferrocianuro de potasio al 8%, se agitaron y se esperó cinco minutos para la formación del color rojo característico para determinar la absorbancia en un espectrofotómetro a 510 nm, ver **anexo A3**. El pH elevado permite evitar interferencias en la coloración que se dan a pH 8.

Para las muestras correspondientes a la fotocatalisis con TiO_2 se utilizó un volumen tal que al diluir la concentración quedara dentro de la curva, ajustando a un pH de 5, luego a 10ml de cada muestra se le realizó el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior. Las muestra de Fenton y foto-Fenton inicialmente se llevaron a un pH de 12, de tal modo que se precipitaran los hidróxidos de hierro, se filtró y se ajustó a un pH de 5, de esta solución se tomó 10 ml y se le realizó el mismo procedimiento que a las soluciones de la curva de calibración.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se realizaron con agua de acueducto, todas las muestras se centrifugaron a 3000 rpm por 10 minutos, se filtraron al vacío con un filtro de $0,45\mu\text{m}$ para retirar las partículas suspendidas y se almacenaron a 4°C con un $\text{pH} < 2$ para preservarlas antes del análisis de COT, DQO y fenoles totales, esto es lo recomendable para muestras que contienen fenol.

Se preparó una solución madre de 50000 ppm de fenol para facilitar la preparación de las soluciones artificiales en cada una de los experimentos, además se preparó una solución de NaOH y H_2SO_4 1N para ajustar el pH inicial y neutralizar al final de cada tratamiento.

3.2.1 Determinación de la adsorción del fenol sobre el TiO_2

La prueba de adsorción se realizó en el laboratorio. En un beaker de 1000 mL se preparó 300 mL de una solución de 90 ppm de fenol aproximadamente, se ajustó pH a 3,5, se adicionó el catalizador (TiO_2) de tal forma que su concentración fuera de 1g/L, con agitación continua de 300 rpm, se tomó muestra inicial pasados 10 minutos para permitir su mezcla, se dejó en la oscuridad por 2 horas y se tomó muestra final. Las dos muestras fueron inmediatamente filtradas al vacío con un filtro de membrana de $0,45\mu\text{m}$ para posterior análisis de COT.

3.2.2 Fotólisis del fenol en un reactor solar de placa plana

Para determinar si el fenol reacciona ante la exposición directa de la luz solar, se preparó 20 litros de una solución de aproximadamente 60 ppm de fenol en el tanque del reactor, se

ajustó el pH a un valor de $3,5 \pm 0,2$, se dejó recircular por 10 minutos con el reactor tapado para permitir su homogenización y se expuso a una radiación acumulada de $37,5 \text{ W} \cdot \text{h/m}^2$. Se tomó muestra inicial y final para hacer análisis de espectrofotometría y determinar en qué porcentaje se degrada el fenol sin la utilización del catalizador TiO_2 o reactivo Fenton.

Para medir la concentración de fenol se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU®-UV-1800, se preparó una curva de calibración con 1, 5, 20 y 60 ppm de fenol y se midieron las absorbancias a una longitud de onda de 270 nm, **ver AnexoA4**.

3.2.3 Degradación del fenol con el reactivo Fenton sin radiación solar (Prueba preliminar).

Inicialmente se había planteado realizar Fenton y foto-Fenton variando el pH inicial, pero la reacción Fenton es totalmente improductiva a un pH básico porque se precipitaría inmediatamente el hidróxido de hierro evitando la degradación del contaminante, por lo que se fija el pH inicial en $3 \pm 0,2$ variando la concentración de fenol, la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ y la concentración de H_2O_2 . Se realizó un diseño experimental de 2^3 sin réplicas con dos puntos centrales con el reactivo Fenton para evidenciar si hay diferencia al exponer la reacción a la radiación solar en las mismas condiciones.

- **Procedimiento de operación:** Se preparó 400 ml de una solución de 60, 90 ó 120 ppm de fenol según correspondiera, se ajustó pH a $3,0 \pm 0,2$ con H_2SO_4 1N, se dejó agitar a 300 rpm durante 10 minutos y se tomó 100 ml de muestra inicial, posteriormente se adiciono el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ previamente pesado para obtener una relación molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15, 17,5 o 20 y el volumen necesario de H_2O_2 al 50% para obtener una concentración de 0,01, 0,03 ó 0,05 mol/L de H_2O_2 , se esperó hasta que el H_2O_2 fuera consumido para tomar la muestra final (se utilizó un papel indicador para determinar la concentración de H_2O_2). Todo el procedimiento se realizó en completa oscuridad como se muestra en la **Figura 5**.

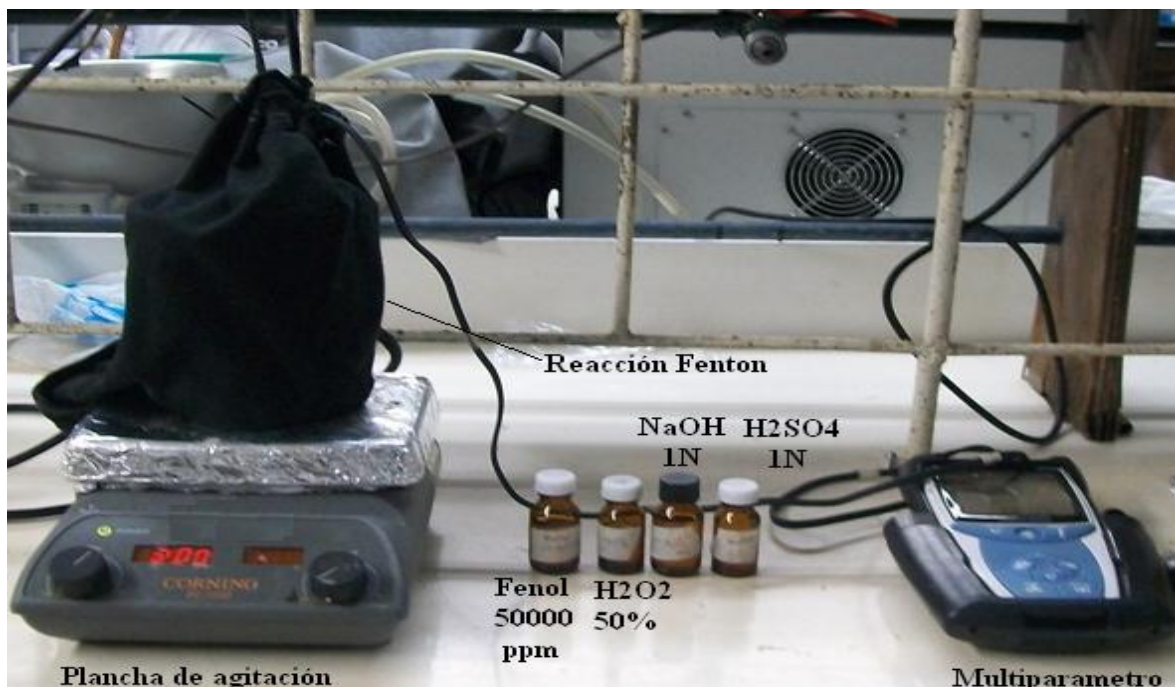


Figura 5.Montaje experimental para catálisis con el reactivo Fenton en completa oscuridad.

3.2.4 Degradación del fenol

Se describe a continuación el procedimiento experimental para realizar la degradación del fenol utilizando fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton en el reactor solar de placa plana (Ver **Figura 4**):

Inicialmente, se garantizó la ausencia de fugas del reactor, se ajustó el distribuidor superior del reactor, para que se diera un flujo uniforme, se instaló una tubería de desagüe para facilitar la operación y se ajustó el volumen de 20L. Antes de cada experimento se lavó el reactor con agua (para evitar contaminación por detergentes) y con ayuda de una esponja se retiró el catalizador adherido al equipo.

- Procedimiento de operación para la fotocátalisis con TiO_2 : Se cargaron en el tanque del reactor 19 litros de agua, se disolvió el volumen necesario de la solución madre de fenol hasta 850 ml con agua para preparar 20L de una solución con una concentración de 60, 90 o 120ppm de fenol en un beaker de 1000ml, aparte se disolvió en 150 ml de agua la cantidad necesaria en gramos de TiO_2 para preparar 20L con una concentración de 0,37

0,685 o 1g/L de TiO_2 (evitando de este modo que se perdieran partículas de catalizador en el aire al momento de agregarlo al tanque), todo lo anterior se adicionó al tanque del reactor, se mezcló con una varilla de agitación y se agregó la cantidad necesaria de H_2SO_4 1N o NaOH 1N para ajustar el pH inicial ya sea en 3,5,6,25 o 9, se recirculó la solución con ayuda de una bomba centrífuga por 10 minutos con el reactor tapado como se muestra en la **Figura 4b**, pasado este tiempo se tomó la muestra inicial, se destapo el reactor para exponerlo a la luz solar y se reinició el radiómetro, se esperó hasta una radiación acumulada de $37,5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ y se tomó la muestra final.

• Procedimiento de operación para foto-Fenton: Se cargaron en el tanque 19 litros de agua, se adiciono el volumen necesario de fenol disuelto previamente hasta 1000ml con agua para preparar 20L de una solución de 60,90 o 120ppm de fenol, se mezcló con una varilla de agitación, se ajustó el pH inicial en $3,0 \pm 0,2$ con H_2SO_4 1N, se dejó recircular por 10 minutos con el reactor tapado y se tomó muestra inicial, seguidamente se adiciono el $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ previamente pesado para obtener una relación molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15, 17,5 o 20 y el volumen necesario de H_2O_2 al 50% para obtener una concentración de 0,01, 0,03 ó 0,05 mol/L de H_2O_2 , se mezcló todo, se destapo el reactor para exponerlo a la luz solar, se esperó hasta completar una radiación acumulada de $37,5 \text{ W}\cdot\text{h} / \text{m}^2$ y se tomó la muestra final.

3.2.5 Seguimiento de las mejores condiciones para obtener un mayor porcentaje de degradación en los dos métodos evaluados.

Se realiza el mismo procedimiento del numeral **3.2.4**, con la diferencia que se registró el tiempo, la radiación acumulada, el pH y el potencial oxido-reducción (ORP) al momento de tomar las muestras intermedias.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se utiliza un diseño factorial completo de 2^3 con replica y dos puntos centrales utilizando las variables codificadas de la **Tabla 5**. El efecto significativo de los factores sobre las variables de respuesta de la **Tabla 6** se determina según el valor P, dado por el análisis de

varianza con un 95% de confianza y se determina las mejores condiciones de operación realizando una gráficate cubos de las medias de las tres variables de respuesta.

Tabla 5. Valores de las variables codificadas

Variables (Factores)	Representación	Nivel Alto 1	Centro 0	Nivel bajo -1
Concentración de fenol	[Fenol]	120 ppm	90 ppm	60 ppm
pH inicial	pHo	3,5	6,25	9,0
Concentración de TiO ₂	[TiO ₂]	1g/L	0.75g/L	0,37g/L
Concentración de H ₂ O ₂	[H ₂ O ₂]	0,05 mol/L	0,03mol/L	0,01 mol/L
Relación entre peróxido de hidrogeno y ion ferroso	[H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	20	17,5	15

Tabla 6. Determinación de las variables de respuesta

Variables de respuesta	Determinación*
Porcentaje de remoción de COT	$([COT]_o - [COT]_t) * 100 / [COT]_o$
Porcentaje de remoción de DQO	$([O_2]_o - [O_2]_t) * 100 / [O_2]_o$
Porcentaje de degradación o conversión del fenoles	$([Fenol]_o - [Fenol]_t) * 100 / [Fenol]_o$

* El subíndice “o” se refiere al resultado inicial y “t” se refiere al final del proceso.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 FOTÓLISIS DEL FENOL

La degradación obtenida sin adicionar el catalizador TiO_2 (fotólisis) de una solución de fenol fue de 2,012%, ver **Tabla 7**. Este valor es prácticamente despreciable comparado con las degradaciones en presencia de catalizador, si se considera que fue obtenido después de exponerlo a una radiación acumulada de $37,5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ en un día despejado, entre 10 a.m. y 1 p.m., que corresponde a las horas de mayor intensidad de radiación solar. Además con la **Figura 6** se verifica que la degradación de fenol por fotólisis no es significativa.

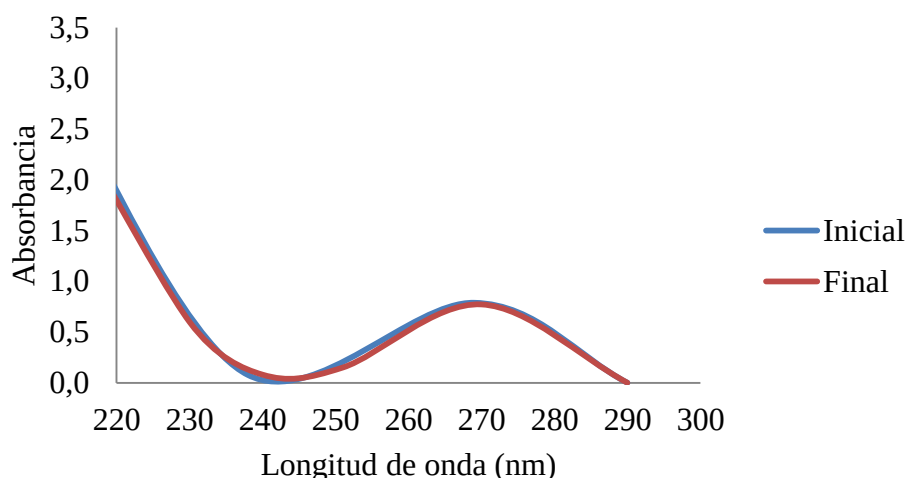


Figura6. Barrido de la solución de fenol, antes y después de la fotólisis en un reactor solar de placa plana.

Tabla 7. Degradación del fenol por exposición directa al sol (Fotólisis).

Muestra	Absorbancia a 270nm	Concentración de Fenol ppm*	% Degradación
Muestra inicial	0,788	50,209	2,012
Muestra final	0,772	49,199	

*La concentración del fenol se determina según la curva de calibración; $\text{Absorbancia} = 0,016[\text{Fenol}] - 0,015$ ver **Anexo A2**.

Con este procedimiento se comprobó que la reacción es impulsada por la formación de pares electrón-hueco en la superficie del catalizador debido a la absorción de radiación solar en su superficie y no a la incidencia directa de la luz sobre el sustrato.

4.2 ADSORCIÓN DEL FENOL SOBRE EL TiO₂

La adsorción de fenol sobre el catalizador debe ser evaluada para verificar que la desaparición del sustrato se debe a la reacción en la interfase solución- superficie del TiO₂ y no a un proceso de transferencia de masa. Por esto es conveniente conocer cuánto sustrato se adsorbe.

Tabla 8. Adsorción del fenol sobre el TiO₂

COT inicial(ppm)	COT final (ppm)	ADSORCIÓN (%)
68,20	68,18	0,03

Como se puede observar en la **Tabla 8** el porcentaje de adsorción del fenol sobre el catalizador TiO₂ sin radiación solar, con un pH de 3,5 y una concentración de COT inicial de 68,20 ppm es insignificante prácticamente nula ya que el cambio del COT final se puede atribuir a errores instrumentales y coincide con estudios anteriores realizados por LIN, S.H en el 2011 en donde utilizaron una concentración de Degussa P25 de 0,5g/L y una concentración inicial de fenol de 0,53mM (49,87 ppm). Por lo tanto la degradación de fenol se lleva a cabo por la irradiación solar, y según la teoría el TiO₂ en contacto con agua tiene lugar la hidroxilación de la superficie del catalizador a través de la quimisorción disociativa tal como se muestra en la **Figura 7** generando grupos superficiales OH⁻.

La quimisorción disociativa del agua sobre la superficie plana de TiO₂ genera dos tipos de grupos ⁻OH: Ti-OH (sitio A) y Ti-OH-Ti (sitio B). En las esquinas se genera un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, los sitios C, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos ⁻OH, la **Figura 7** muestra los tres tipos de sitios (CANDAL, R. J., et al, 2004). Estos grupos OH⁻ capturan los huecos producidos por el catalizador al ser irradiado con la luz solar, generando radicales [•]OH en la superficie que posteriormente oxidan al fenol, creando compuestos intermedios como el catecol, o-cresol, m-cresol, en donde el anillo aromático tiene más posibilidad de ser atacado por el radical [•]OH según estudio realizado por ARAÑA J. et al., en el 2007. Es importante aclarar que la adsorción del sustrato sobre el catalizador puede ser afectada por el pH y por la irradiación solar en el transcurso del tiempo en que demora el tratamiento.

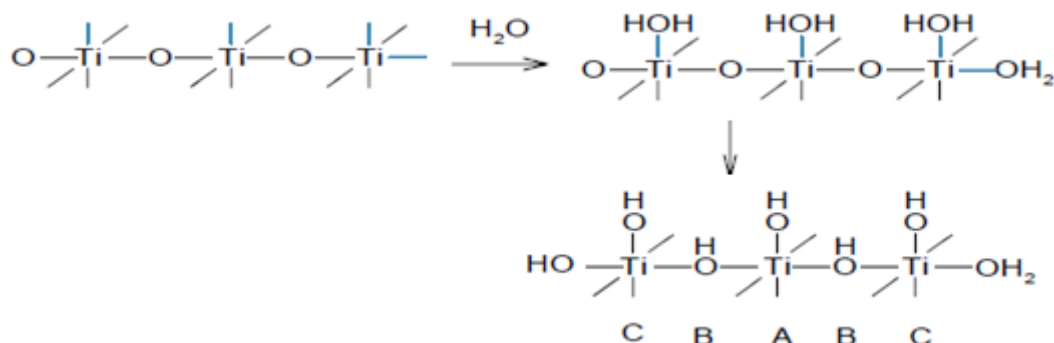


Figura 7.Esquema simplificado de la hidroxilación del TiO_2 a través de quimisorción disociativa de agua (CANDAL, R. J. et al, 2004).

4.3 EFECTOS SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL FENOL

Todos los resultados de las variables de respuesta fueron ingresados al programa de MINITAB 15 ®para analizarlos con un diseño factorial completo de tres factores, 18 experimentos, con replica y dos puntos centrales.

4.3.1 Fenton

Tabla 9. Resultados para Fenton.

[Fenol] ppm	[H_2O_2] mol/L	[H_2O_2]/[Fe^{+2}]	%Remoción COT	%Remoción DQO	%Conversión de fenoles
60	0,01	15	33,782	59,707	100,00
120	0,01	15	18,531	69,906	99,991
60	0,05	15	29,469	82,908	99,945
120	0,05	15	32,732	83,596	100,00
60	0,01	20	37,228	65,199	100,00
120	0,01	20	20,987	72,837	99,964
60	0,05	20	35,375	83,089	99,994
120	0,05	20	34,513	84,579	99,987
90	0,03	17,5	36,043	76,02	99,967
90	0,03	17,5	34,682	73,963	100,00

Según el análisis de varianza, ver **Tabla B1** en el **anexo B**, ni la concentración de peróxido de hidrogeno([H_2O_2]), ni la concentración de fenol ([Fenol]) ni la relación [H_2O_2] / [Fe^{+2}] tienen efecto o influyen significativamente (valor $P > \alpha = 0,05$) sobre el porcentaje de remoción de COT y el porcentaje de conversión de fenoles. Para las pruebas de Fenton no

hay diferencias significativas entre los porcentajes de remoción de COT y porcentaje de conversión de fenoles, es decir estas dos variables de respuesta son prácticamente constantes.

La concentración de H_2O_2 es la única variable que ejerce un efecto significativo ($P < 0,05$) y positivo sobre la remoción de DQO, además en la **Figura 8** se observa que un nivel alto de $[H_2O_2]$ favorece el porcentaje de remoción de DQO en un nivel de $\alpha=0,05$.

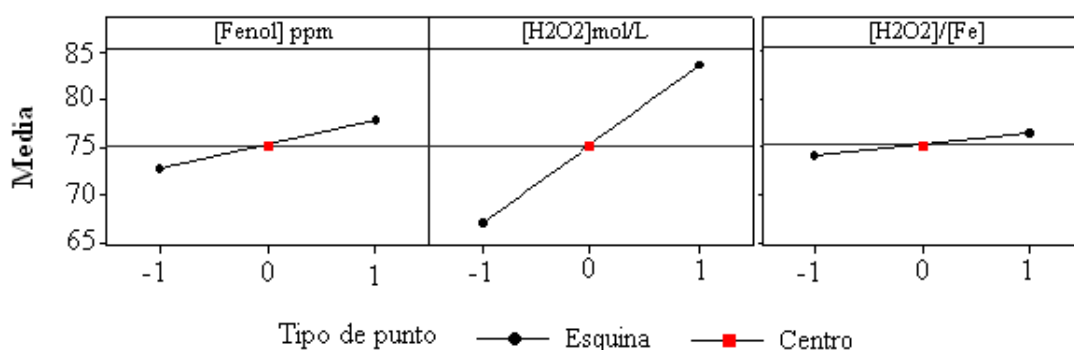


Figura 8. Efectos principales para la media del porcentaje de remoción de DQO en Fenton.

4.3.1.1 Seguimiento del potencial redox (ORP) en Fenton

Para el tratamiento Fenton se obtiene un alto potencial redox (ORP) y constante (ver **Figura 9**) cuando se utiliza concentraciones altas y medias de H_2O_2 , dando como resultado mayor remoción de DQO en los experimentos 3, 4, 7, 8, 9 y 10.

En cambio los experimentos 5 y 6 que utilizan la menor concentración de H_2O_2 (0,01 mol/L) tienen una disminución del potencial redox porque el H_2O_2 es consumido en menor tiempo que los demás experimentos, posiblemente porque contiene mayor concentración de fenol, disminuyendo de esta forma la remoción de DQO. En los experimentos 2 y 4 el H_2O_2 se consume muy lentamente necesitando 225 minutos, porque el H_2O_2 se encuentra en exceso al manejar una relación de $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$ igual a 20.

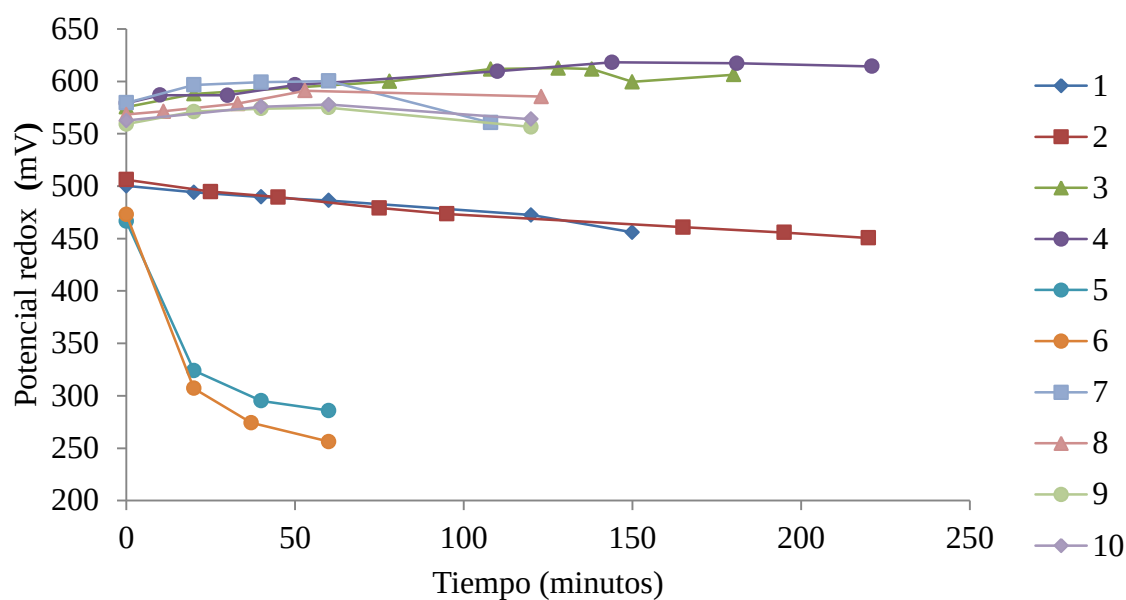


Figura 9. Seguimiento del potencial redox en Fenton, en el transcurso del tiempo hasta consumirse todo el H_2O_2 . Las condiciones de los experimentos 1, 2, 3... y 10 se reportan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Condiciones de los experimentos rotulados en la **Figura 9**

Numero de experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9-10
[Fenol] ppm	60	60	60	60	120	120	120	120	90
[H_2O_2] mol/L	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,01	0,05	0,05	0,03
[$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$]	15	20	15	20	15	20	15	20	17,5
PH inicial	3,06	3,03	3,00	2,91	2,99	3,03	2,85	2,93	3,03-2,87
PH final	2,34	2,48	1,86	1,44	1,87	2,28	2,41	2,11	2,18-2,32

Del experimento realizado para el proceso Fenton, se puede resaltar que entre mayor sea la concentración de H_2O_2 más se prolonga la destrucción del fenol, favoreciendo la remoción de DQO, además cuando la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ se encuentra en exceso con respecto al $[\text{Fe}^{+2}]$ es decir cuando la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ es 20 disminuye la acción catalítica y cuando la concentración de fenol aumenta, la reacción es más rápida y con altos porcentajes de remoción de DQO.

4.3.2 Foto-Fenton

Tabla 11. Resultados de foto-Fenton

[Fenol] ppm	[H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	[H ₂ O ₂] mol/L	%Remoción de COT	% Remoción de DQO	% Conversión de fenoles
60	15	0,01	83,98	78,66	96,687
120	15	0,01	76,27	67,97	99,684
60	20	0,01	84,55	89,55	99,805
120	20	0,01	46,2	56,25	97,582
60	15	0,05	93,08	61,8	98,989
120	15	0,05	96,38	89,45	99,906
60	20	0,05	94,84	78,78	99,908
120	20	0,05	95,44	52,81	99,884
60	15	0,01	89,37	86,25	96,732
120	15	0,01	61,85	60,25	99,748
60	20	0,01	89,31	80,5	99,952
120	20	0,01	48,57	55,96	99,746
60	15	0,05	91,58	57,68	99,907
120	15	0,05	95,22	89,11	99,884
60	20	0,05	95,28	70,73	99,811
120	20	0,05	92,18	59,53	99,908
90	17,5	0,03	95,94	76,243	99,874
90	17,5	0,03	94,52	82,62	99,813

Para foto-Fenton el análisis de varianza indicó (Ver **Tabla B2** en el **anexo B**)diferencias significativas en los porcentajes de remoción de COT, porcentaje de remoción de DQO y porcentaje de conversión de fenoles entre los experimentos porque:

- El efecto de la concentración de H₂O₂, la concentración de fenol [Fenol] y la relación [H₂O₂]/[Fe⁺²]dependen del nivel de otro factor (P<0,05 para el conjunto de interacciones de dos factores), el efecto más significativo en magnitud sobre el porcentaje de remoción de COT, lo ejerce la interacción de [Fenol]:[H₂O₂]; sobre el porcentaje de remoción de DQO las interacciones de [Fenol]:[H₂O₂] y [Fenol]:[H₂O₂]/[Fe⁺²]. Sobre el porcentaje de conversión de fenoles el efecto más significativo lo ocasiona la interacción entre [Fenol]:[H₂O₂]/[Fe⁺²] .

- La concentración de H_2O_2 , la concentración de fenol y la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ tienen un efecto principal significativo sobre el porcentaje de remoción de COT y el porcentaje de conversión de fenoles. En la **Figura 10** y de la **Figura B2** a la **B4** en el **anexo B** se observa que tanto la $[\text{Fenol}]$ como $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ocasionan el mayor efecto sobre el porcentaje de remoción de COT y la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ produce el máximo efecto sobre el porcentaje de conversión de fenoles. Además se observa que la respuesta de remoción de DQO, es afectada significativamente por dos de sus factores individuales; $[\text{Fenol}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$.

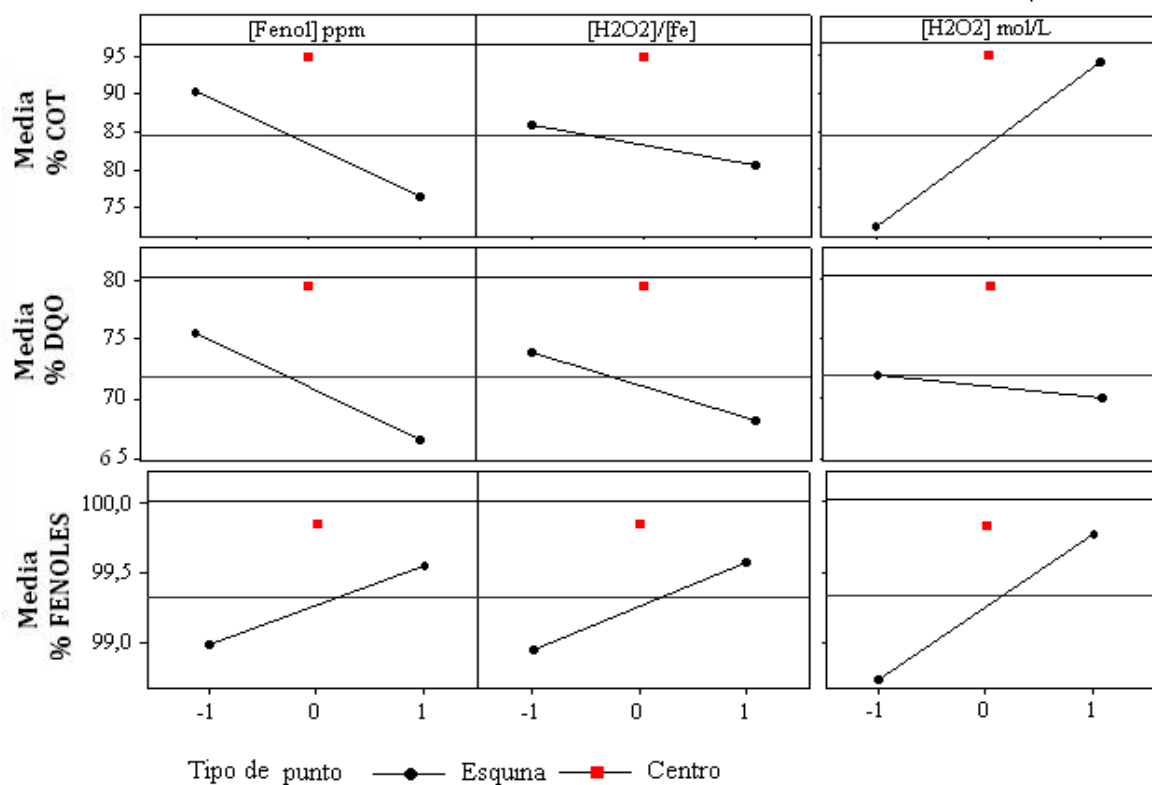


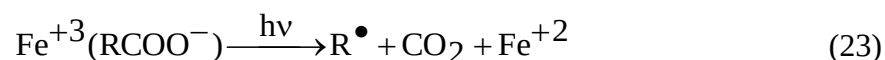
Figura 10. Efectos principales para cada una de las variables de respuesta (% COT, % DQO y % degradación o conversión de fenoles) en foto-Fenton.

- El valor $P < 0,05$ en la curvatura tanto para el porcentaje de remoción de COT como para el de DQO indica que existe evidencia de un efecto significativo en el término cuadrático para el modelo de regresión. De acuerdo con las gráficas de contorno de las **Figura B5a la B8 en el anexo B**, se sugiere la realización de un estudio posterior con un intervalo más cerrado que incluya valores del punto central en donde se obtienen buenos porcentajes de degradación y adicionar puntos centrales axiales para realizar una superficie de respuesta que muestre el comportamiento con mucha más confiabilidad.

De la **Figura 10** se resalta que el porcentaje de remoción de COT se beneficia con un nivel alto y medio de $[H_2O_2]$ y bajo y medio de [Fenol] además el porcentaje de remoción de DQO se favorece con un nivel bajo tanto de [Fenol] como de la relación $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$. El porcentaje de conversión de los fenoles totales es prácticamente constante porque oscila entre $99,0 \pm 1,0$.

Se puede concluir que un nivel alto de $[H_2O_2]$ favorece la mineralización del fenol ya que según la teoría la fotólisis del H_2O_2 produce casi cuantitativamente dos $\bullet OH$ por cada molécula de H_2O_2 (**ver ecuación (17)**) además se forman radicales perhidroxilo (**ver ecuación 14**) que aunque menos efectivos, también atacan la materia orgánica.

Un nivel bajo de la relación de $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ logra un buen porcentaje de remoción de DQO porque al no estar en exceso los iones Fe^{+2} , el radical hidroxilo producido en la reacción Fenton no es atrapado por reacciones competitivas que inhiben la degradación de la materia orgánica, como es el caso de la formación de $Fe(OH)_3$. Además es posible que los compuestos intermedios producidos en la degradación del fenol formen complejos fotosensibles con Fe^{+3} , que al ser irradiados con energía solar regeneren el Fe^{+2} que nuevamente reacciona con H_2O_2 para formar más radicales hidroxilo. Este proceso ha sido probado con éxito en los complejos formados entre Fe^{+3} y ácidos carboxílicos (**ver Ecuación 23**), especies que aparecen en grandes cantidades como intermedios de degradación en las reacciones Fenton (PIGNATELLO, et al. 2006, PARAG et al. 2004).



Se cree que un nivel bajo de la concentración de fenol favorece tanto la mineralización como la remoción de DQO en el proceso foto-Fenton porque el H_2O_2 se consume más rápido al producirse la fotólisis por aplicación de la energía solar y no permite que a concentraciones altas de [Fenol] se obtengan buenos porcentajes de remoción.

4.3.3 Fotocatálisis con TiO_2

Tabla 12. Resultados de Fotocatálisis con TiO_2

Fenol	PH Inicial	[TiO_2] g/L	%Remoción de COT	%Remoción de DQO	%Conversión fenoles
60	3,50	0,370	31,320	65,470	66,466
120	3,50	0,370	5,850	34,610	24,530
60	9,00	0,370	14,730	53,820	52,310
120	9,00	0,370	20,010	14,680	36,505
60	3,50	1,000	45,930	61,970	70,962
120	3,50	1,000	17,460	32,880	34,505
60	9,00	1,000	16,960	29,300	84,018
120	9,00	1,000	17,740	26,590	36,636
60	3,50	0,370	27,490	59,260	64,948
120	3,50	0,370	7,550	30,780	26,156
60	9,00	0,370	11,790	49,600	69,283
120	9,00	0,370	20,100	9,420	38,716
60	3,50	1,000	46,850	56,080	78,253
120	3,50	1,000	11,270	30,550	41,621
60	9,00	1,000	12,930	26,490	62,087
120	9,00	1,000	11,270	22,490	34,429
90	6,25	0,685	18,410	33,850	56,601
90	6,25	0,685	19,970	30,920	57,387

En el análisis de varianza (Ver **Tabla B3** del **anexo B**) indica que existen diferencias significativas en los porcentajes de remoción de COT, remoción de DQO y conversión de fenoles totales entre los experimentos de fotocatálisis con TiO_2 y estas difieren porque:

- Existe un efecto significativo del término de la interacción de los tres factores [Fenol], pH y [TiO₂], sobre el porcentaje de remoción de DQO, por lo tanto el efecto de uno de estos factores depende del nivel de los otros dos factores.
- El efecto de la concentración de fenol, el pH inicial y la concentración de TiO₂ evaluados dependen del nivel de otro factor en el porcentaje de remoción de COT. los efectos más significativos en magnitud sobre el porcentaje de remoción de COT lo ejercen las interacciones de [Fenol]: pH y pH: [TiO₂]. El efecto significativo del pH y [TiO₂] sobre el porcentaje de remoción de DQO depende del nivel del fenol por lo que se debe considerar el efecto de la interacciones [Fenol]: [pH] y [fenol]: [TiO₂].
- El valor de P para la curvatura es menor que 0,05 para el porcentaje de remoción de DQO por lo tanto existe evidencia de un efecto significativo en el término cuadrático para el modelo de regresión de esta variable. De acuerdo con las gráficas de contorno, ver **Figuras B12 a la B14 en el anexo B**, se sugiere la realización de un estudio posterior con un intervalo más cerrado en el nivel bajo de las tres variables evaluadas (pH₀, [TiO₂] y [Fenol]) y adicionar puntos axiales para realizar una superficie de respuesta que muestre el comportamiento con mucha más confiabilidad.
- En la **Figura 11** se revela que la concentración de fenol, el pH inicial y la concentración de TiO₂ ejercen un efecto principal significativo sobre el porcentaje de remoción de COT y remoción de DQO. El mayor efecto significativo sobre la remoción de COT lo produce la [Fenol] y sobre la remoción de DQO lo ejerce la [Fenol] y el pH inicial.
- El porcentaje de conversión de fenoles totales, es afectado significativamente por dos de los tres factores individuales, que corresponden a [Fenol] y [TiO₂], ver **Figura 11**.

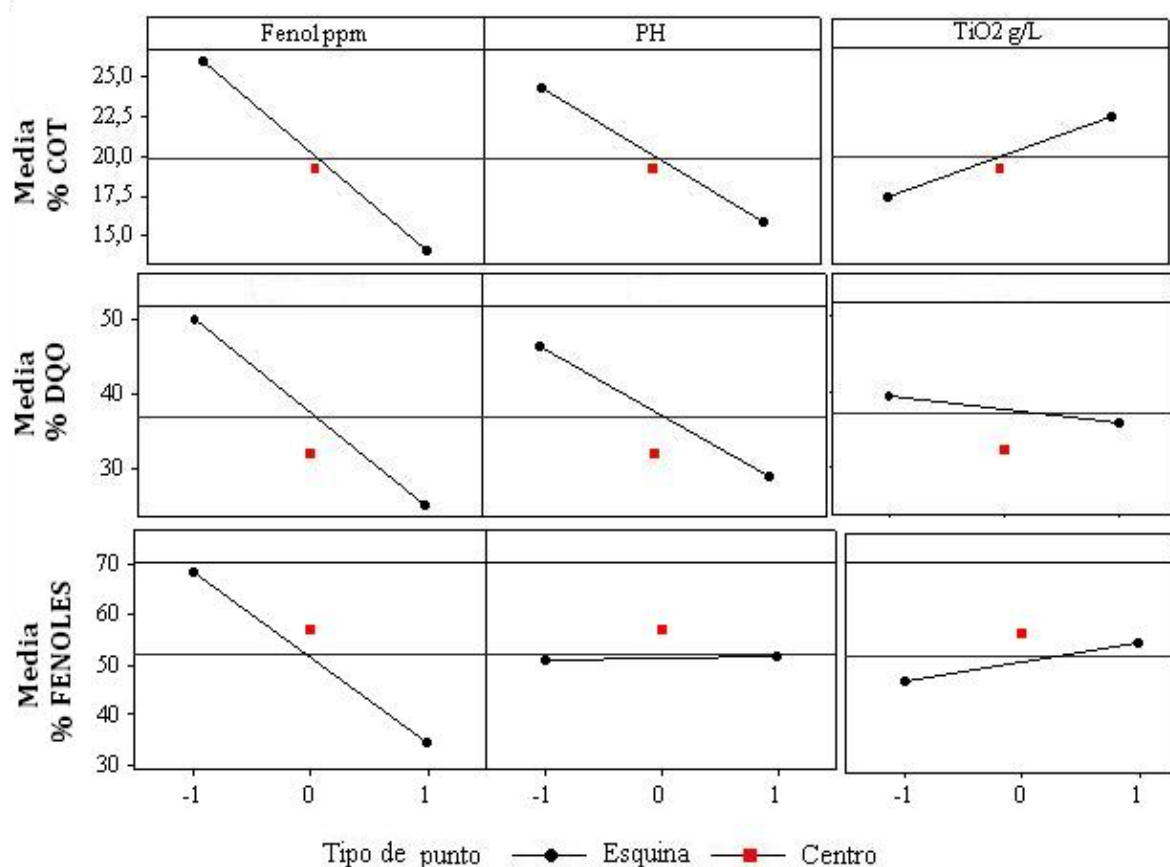


Figura 11. Grafica de efectos principales para a) la media del porcentaje de remoción de COT, b) la media del porcentaje de remoción de DQO y c) la media del porcentaje de conversión de fenoles en fotocátalisis con TiO₂.

En la **Figura 11** se destaca que el porcentaje de remoción de COT se favorece con un nivel bajo de [fenol], bajo de pH y alto de TiO₂; el porcentaje de remoción de DQO se mejora con un nivel bajo de fenol y bajo de pH, además se observa claramente que un nivel bajo de la concentración de fenol aumenta la conversión de fenoles totales por la pendiente la recta que une los dos niveles. De esta forma se verifica lo encontrado por KASHIF N., y OUYANG F. en el 2009 quienes indican que la velocidad de degradación del fenol disminuye en cuanto el pH aumenta, esto se atribuye al hecho de que cuando la concentración de OH⁻ aumenta este previene que la penetración de la luz ultravioleta alcance al catalizador (QAMAR, M. et al., 2006) además un pH alto favorece la formación

de iones carbonato, los cuales son efectivos atrapando iones OH^- y pueden reducir la velocidad de degradación (AKBAL, F. y ONAR, A.N, 2003).

El valor del pH tiene efecto sobre el estado de carga superficial del semiconductor TiO_2 , el estado de los niveles de energía y constante de disociación del fenol. Cuando el pH se incrementa, los grupos hidroxilos en la superficie del TiO_2 aumentan también. Consecuentemente una generación más rápida de grupos $\bullet\text{OH}$ acelera la oxidación del fenol. En condiciones ácidas, con un $\text{pH} < 2$, la reacción no está favorecida, pero a valores más altos la eliminación queda claramente mejorada, con un valor máximo a pH 6,5. A incrementos superiores, el porcentaje de eliminación decrece rápidamente (CABELLO BERDUN, S.A, 2000).

WEI Y WAN (1991) explican la dependencia de los valores del pH en función de la competencia entre la disociación del fenol, la adsorción de iones OH^- y la adsorción de iones fenóxido. Generalmente a valores altos de pH se favorece la disociación del fenol en fenóxido y por lo tanto éste ion aumentará conforme lo hace el valor del pH tendiendo a reemplazar los iones OH^- sobre la superficie del TiO_2 dando como resultado una eliminación de grupos OH^- .

4.4 MEJORES CONDICIONES PARA OBTENER UN MAYOR PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN EN CADA UNO DE LOS TRATAMIENTOS EVALUADOS.

Para poder comparar foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 fue necesario definir las condiciones en las que se obtienen los mayores porcentajes de degradación con respecto a cada una de las variables de respuestas evaluadas, dando mayor importancia a la remoción de DQO, porque es requerida por el organismo de protección ambiental que controla la descarga de contaminantes y carga orgánica a los efluentes.

4.4.1 Mejores condiciones en el tratamiento Fenton

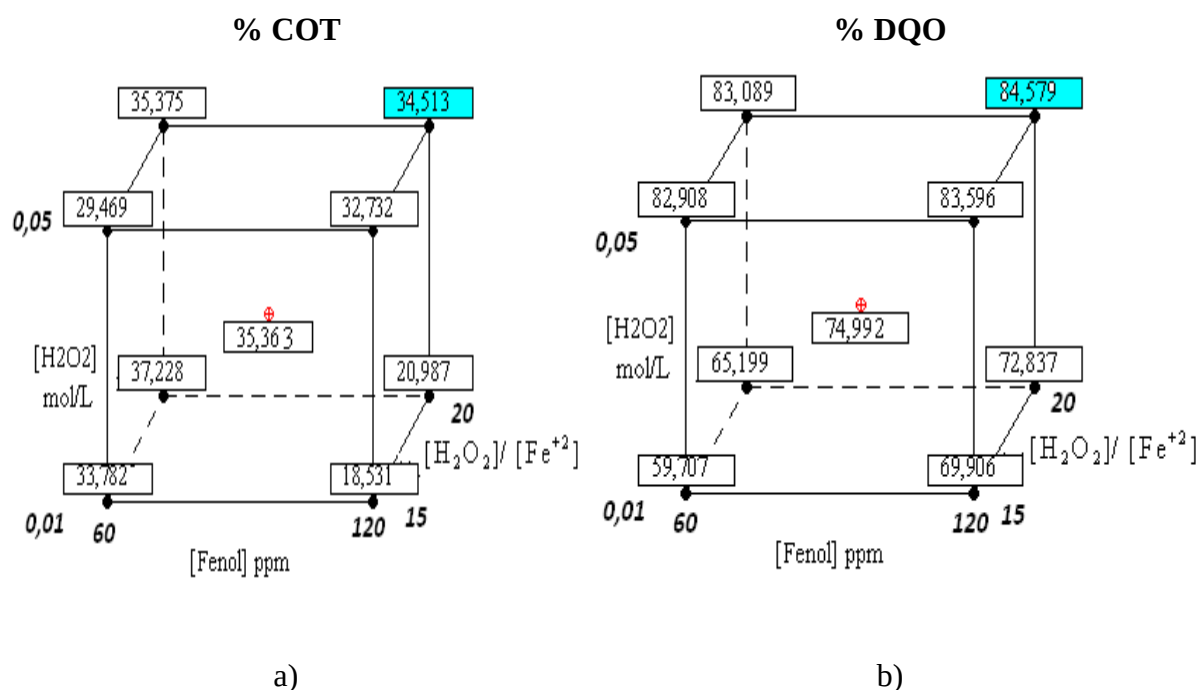


Figura 12. Gráfica de cubo para el tratamiento Fenton, a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO.

En el tratamiento Fenton, como lo indica la **Figura 12 (a)** el resultado más alto para la remoción de COT es de 37,23% con 0,01 mol L⁻¹ de H₂O₂, 60 ppm de fenol y una relación de [H₂O₂]/[Fe⁺²] igual a 20. Por otro lado la **Figura 12 (b)** indica que se logra un valor máximo de 84,58% para la remoción de DQO con 0,05 mol/L de H₂O₂, 120 ppm de fenol y una relación de 20 para [H₂O₂]/[Fe⁺²], estos valores equivalen a un porcentaje de remoción de COT del 34,51 %, por lo tanto estas últimas son las mejores condiciones evaluadas para utilizar Fenton en la degradación de fenol. La **Figura 12 (b)** revela que sin importar cuál es la concentración de fenol si la concentración de H₂O₂ se encuentra en el nivel más alto (0,05 mol/L), los valores de remoción de DQO son mejores y muy similares (Ver tapa superior del cubo en la **Figura 12 (b)**).

4.4.2 Mejores condiciones en el tratamiento foto-Fenton

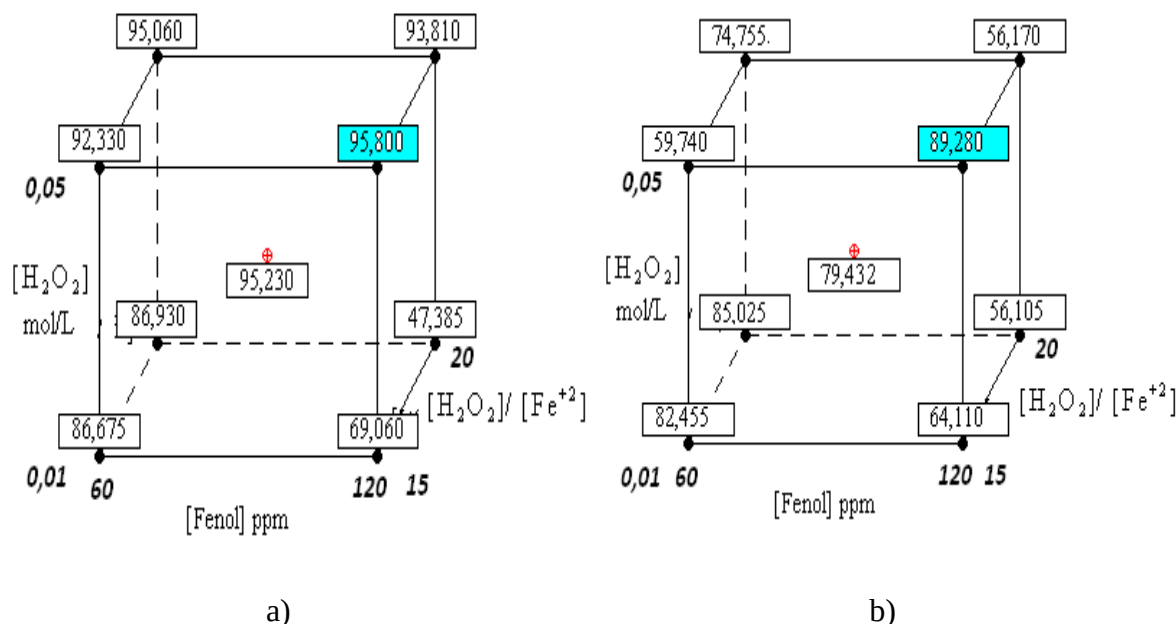


Figura 13. Grafica de cubo para el tratamiento foto-Fenton, a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO.

Utilizando el tratamiento foto-Fenton para la degradación de fenol se logra un máximo de 95,80% de remoción de COT con 0,05mol/L de H_2O_2 , 120 ppm de fenol y una relación molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15; seguido por un 95,23 % que corresponde al punto central con 0,03 mol/L de H_2O_2 , 90 ppm de fenol y una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 17,5 (ver **Figura 13(a)**). Se obtuvo un 89,28% como la máxima remoción de DQO con 0,05 mol/L de H_2O_2 , 120 ppm de fenol y una relación de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15 como se observa en la **Figura 13(b)**, por lo tanto en estas últimas condiciones, es donde se obtienen los más altos porcentajes de remoción de COT y DQO utilizando foto-Fenton. Al comparar estos resultados con los obtenidos en Fenton, se verifica que la exposición a la luz solar interfiere más en la remoción de COT que en la remoción de DQO porque con Fenton y foto-fenton se obtuvo un 34,51% y 95,80% de remoción de COT respectivamente, mientras que se obtuvo 84,58% y 89,28% de remoción de DQO para Fenton y foto-Fenton respectivamente.

4.4.3 Mejores condiciones de Fotocatálisis con TiO_2

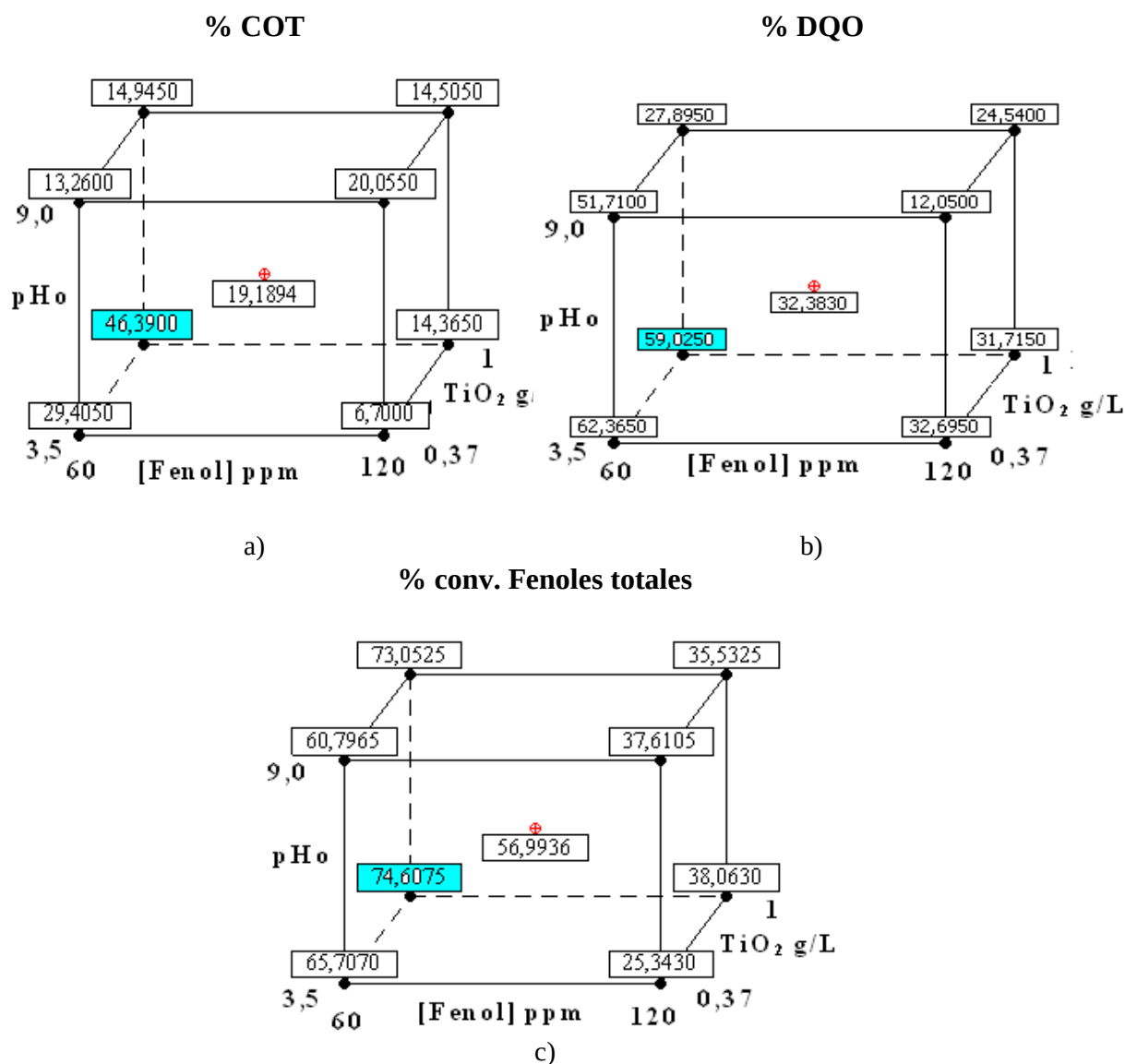


Figura 14. Grafica de cubo para fotocatálisis con TiO_2 , a) respuestas medias para la remoción de COT, b) respuestas medias para la remoción de DQO, c) respuestas medias para conversión de fenoles totales.

Utilizando fotocatálisis con TiO_2 se obtiene un máximo de 46,39% de remoción de COT con un pHo de 3,5, 1g/L de TiO_2 y 60 ppm de fenol. El valor más alto de remoción de DQOes de 62,37% aun pHo de 3,5, 0,37g/L de TiO_2 y 60 ppm de fenol. Teniendo en

cuenta que cuando se obtuvo un porcentaje de remoción de DQO de 59,03% se obtuvo un mayor porcentaje de remoción de COT que cuando se obtuvo el 62,37% de remoción de DQO, se escogieron las condiciones en las cuales se obtiene un mayor porcentaje de remoción de COT es decir; pHo de 3,5, 1g/L de TiO_2 y 60 ppm de fenol, estas condiciones correspondieron también al mayor porcentaje de conversión de fenoles totales de 74,61 %.

En la siguiente tabla se muestran las condiciones en las cuales se obtuvieron los mejores porcentajes de degradación con respecto a las tres variables evaluadas para fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton;

Tabla 13. Condiciones de operación con los mejores resultados de degradación.

	Mejores Condiciones:	Remoción de COT	Remoción DQO	Conversión de Fenoles	Potencial Redox Inicial/ Final
Fotocátalisis con TiO_2	pHo = 3,5 [TiO_2]=1g/L [Fenol]= 60 ppm	46,39%	59,03%	74,61%	(-386.6 mV) / 199.9 mV
Foto-Fenton	pHo =3 [H_2O_2]/[Fe^{+2}]=15 [H_2O_2]= 0,05mol/L [Fenol]= 120 ppm	95,80%	89,28%	99,90%	553.1 mV / 133 mV

El potencial redox inicial para la fotocátalisis con TiO_2 indica que al inicio se dió lugar a una reacción de reducción, según la información teórica esta pudo iniciar con la captura de electrones en la banda de conducción, debido a la presencia de oxígeno disuelto en la solución cuando el catalizador fue irradiado con luz solar. Con respecto a la reacción foto-Fenton el valor alto y positivo del potencial redox inicial, indicó que predominó la reacción de oxidación por ataque del radical $\bullet\text{OH}$.

4.5 COMPARACIÓN DE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 Y FOTO-FENTON

Al comparar los resultados de las tres variables de respuestas obtenidas de la fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton (ver **Tabla 13**) se evidencia que con foto-Fenton se obtuvieron porcentajes de remoción de DQO, COT y conversión de fenoles totales similares entre ellos. Con respecto a la fotocátalisis con TiO_2 se evidencia una diferencia entre las

variables de respuesta del 14% y se obtuvo un 30% aproximadamente menos de remoción de DQO de lo que se obtuvo con el uso de foto-Fenton, además se observa que para foto-Fenton se obtuvo el doble de mineralización (95,80 %) con el doble de concentración de fenol utilizada en la fotocatálisis con TiO_2 para obtener un 46,39% de mineralización.

Se comparó el comportamiento entre los dos tratamientos, utilizando condiciones que permitieran obtener un porcentaje de mineralización similar entre ellos. Se decide hacer el seguimiento a la fotocatálisis con TiO_2 utilizando una concentración de 30 ppm de fenol, 1g/L de TiO_2 y un pH inicial de 3,5 esperando obtener el doble de remoción de COT (92,78%) que se alcanzó cuando se utilizó una concentración de 60 ppm de fenol, 1g/L de TiO_2 y un pH inicial de 3,5 unidades, basándonos en estudios anteriores y en lo que se observó en la **Figura 11** que nos indicaron que el porcentaje de mineralización aumenta con una disminución en el nivel de la concentración de fenol, siendo comparable el 92,78% de remoción de COT pronosticado para fotocatálisis con TiO_2 con el 95,23% de remoción de COT que se obtuvo con foto-Fenton en el punto central.

Tabla 14. Condiciones de comparación para cada una de las tecnologías evaluadas

Tecnología	Condiciones
Fotocatálisis con TiO_2	• 30 ppm de Fenol • 1g/L de TiO_2 • pH inicial de 3,5 unidades
Foto-Fenton	• 90 ppm de fenol • 0,03 mol/L de H_2O_2 • 17,5 de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$

En la tabla 15 y 16 se reportan las variables normalizadas de carbono orgánico total ($\text{COT}_t/\text{COT}_0$), Oxígeno disuelto ($[\text{O}_2]_t/[\text{O}_2]_0$) y Fenoles totales ($[\text{Fenoles}]_t/[\text{Fenoles}]_0$) que se determina dividiendo la concentración final por la inicial.

Tabla 15. Seguimiento del experimento foto-Fenton.

Tiempo (min)	Radiación acumulada (KJ/L)	COTt/COT ₀	[O ₂]/[O ₂] ₀	Conc. Fenoles Totales (ppm)	[Fenoles]t/[Fenoles] ₀	pH	Potencial redox(mV)
0	0	1,000	1,000	80,75	1,00000	2,94	178,5
5	0,8438	0,247	N.D*	N.D	N.D	2,66	462,0
10	1,1813	0,121	N.D	N.D	N.D	2,76	375,4
15	1,5188	0,076	N.D	N.D	N.D	2,84	271,6
25	2,3625	0,063	0,598	0,075	0,00093	2,88	233,9
55	4,8938	0,061	0,192	0,075	0,00093	2,94	224,3
82	7,0875	0,064	0,176	0,050	0,00062	2,98	223,4
94	8,4375	0,075	0,434	0,150	0,01860	2,97	223,8

*N.D = No determinado, por interferencia del metabisulfito de sodio adicionado a las muestras para parar la reacción.

Tabla 16. Seguimiento del experimento de fotocátalisis con TiO₂

Tiempo (min)	Radiación acumulada (KJ/L)	COTt/COT ₀	[O ₂]/[O ₂] ₀	Conc. Fenoles Totales (ppm)	[Fenoles]t/[Fenoles] ₀	pH	Potencial redox(mV)
0	0	1,00	1,000	19,75	1,000	3,67	116,0
10	0,3375	0,93	1,636	16,00	0,810	3,75	225,4
20	0,5063	0,87	1,310	12,25	0,620	3,75	221,7
60	1,8563	0,66	1,214	8,25	0,418	3,80	204,1
99	3,8813	0,40	0,591	1,85	0,094	3,87	201,5
139	7,7625	0,07	0,459	0,25	0,013	4,14	205,5
146	8,4375	0,14	0,674	0	0,000	4,11	204,5

La **Figura 15** muestra que la mineralización de fenol se realizó en menor tiempo con foto-Fenton, obteniendo en 15 minutos un 92,5 % de remoción de COT y la radiación instantánea afecta significativamente el proceso de foto-Fenton porque no necesitó acumular mucha radiación para obtener altos porcentajes de mineralización, al contrario la fotocátalisis con TiO₂ el porcentaje de mineralización aumenta según lo hace la radiación acumulada hasta obtener un 86% de remoción de COT con un total acumulado de 37,5Wh /m² de radiación . Tanto en foto-Fenton como en fotocátalisis con TiO₂ se observa un aumento de la variable normalizada [COT]/ [COT]₀ al final debido a la formación de compuestos intermedios que en esta etapa se podrían tratar de ácidos carboxílicos y también se podría deber a impurezas porque el reactor se encuentra abierto a la atmosfera.

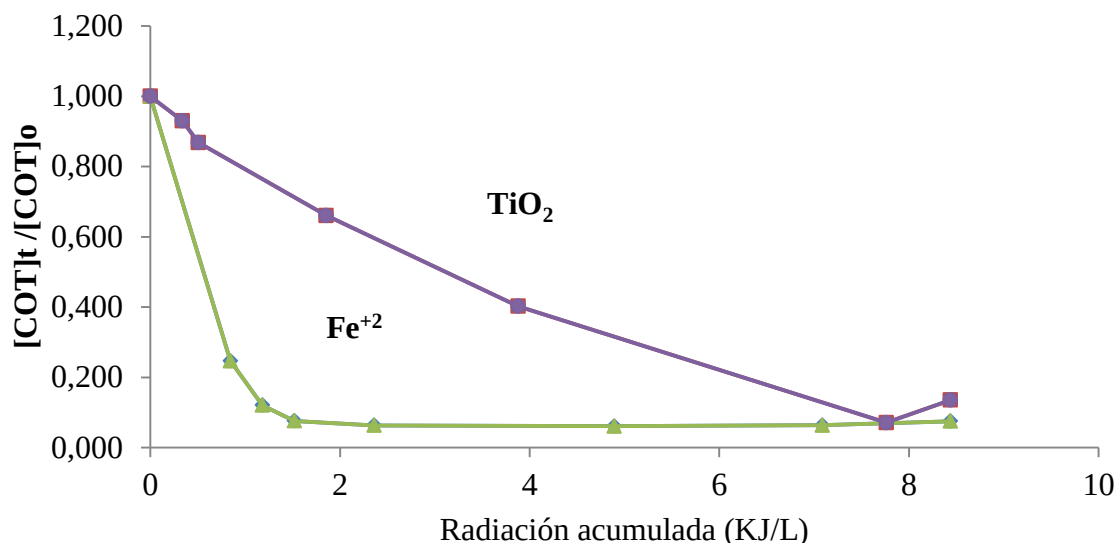


Figura 15. Seguimiento para la remoción de COT en foto-Fenton (Fe^{+2}) y fotocátalisis con TiO_2 (TiO_2) con respecto a la radiación acumulada hasta obtener un total acumulado de 8,4375KJ/L o 37,5Wh/m².

Al inicio del experimento de foto-Fenton, al adicionar el H_2O_2 , la solución paso de incolora a café oscura y a medida que la reacción progreso el color oscuro de la solución fue cambiando a un color amarillo, hasta que finalmente quedó incolora transcurridos 20 minutos aproximadamente, indicando que la reacción se ha completado. El cambio de color es ocasionado por la reducción redox cíclica de ion férrico a ion ferroso por acción de la radiación que involucra foto-Fenton y finalmente se obtiene aproximadamente un 90% de mineralización de fenol por la fotólisis / descarboxilización de complejos de Fe^{+3} , que son preferiblemente los que abren el anillo aromático, coordinándolo vía carboxilización y vía hidroxilación. El proceso foto-Fenton es más eficiente para la mineralización de fenol en aguas residuales industriales que la fotocátalisis con TiO_2 . En la fotocátalisis con TiO_2 a un pH de 3,5 el fenol es oxidado por la adición de un radical hidroxilo, produciendo un cambio de color en la mezcla heterogénea de blanco a amarillo, debido posiblemente a la formación de benzoquinona (compuesto de color amarillo), finalmente la mezcla vuelve a su color original (blanco), indicando de esta forma que el fenol ha sido mineralizado en un 90% de acuerdo a los resultados obtenidos.

Con respecto a la remoción de DQO en la **Figura 16** se observa variabilidad durante todo el proceso, esto se puede deber a la formación de sustancias intermedias, además al método de análisis de DQO que al ser colorimétrico no es tan confiable. Para foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 se obtiene un 56,6% y 32,6% de remoción de DQO respectivamente después de acumular una radiación de 8,43KJ/L.

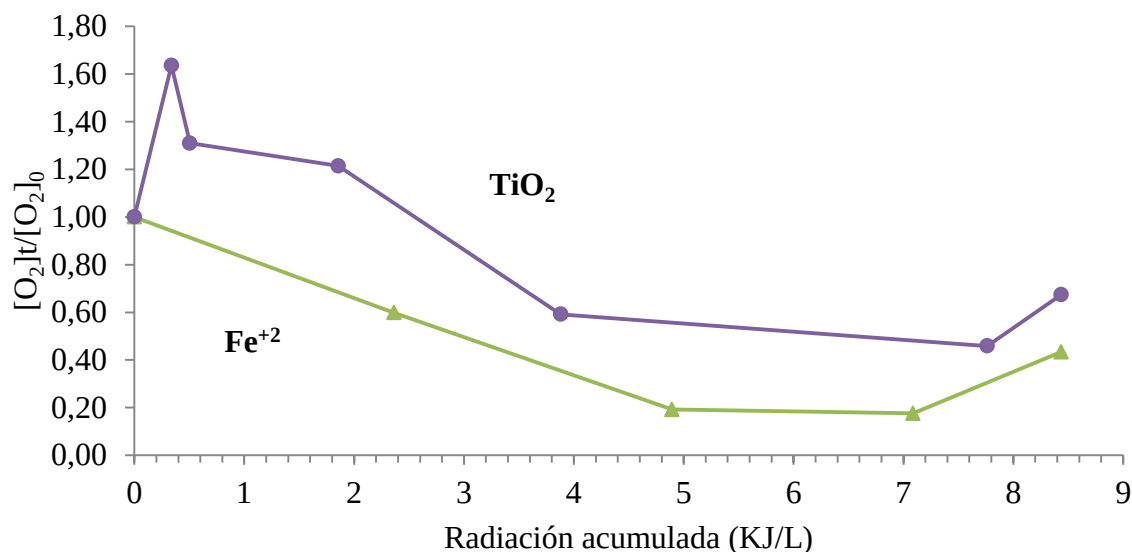


Figura 16. Seguimiento de la remoción de DQO en foto-Fenton y fotocátalisis con TiO_2 con respecto a la radiación acumulada.

Para el seguimiento de pH mostrado en la **Figura 17** se observa que al inicio del proceso foto-Fenton existe una disminución y luego aumenta hasta considerarse prácticamente constante, esto se puede deber a la formación de ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido oxálico, ácido fórmico etc., los cuales tienen valores de la constante de acidez (K_a) altos en el orden de 10^{-5} comparada con la del fenol ($K=10^{-10}$).

Por el contrario en la Fotocátalisis con TiO_2 hay un aumento en el pH a medida que se degrada el sustrato, consecuencia de la formación de grupos hidroxilo $\bullet\text{OH}$ en la superficie del catalizador.

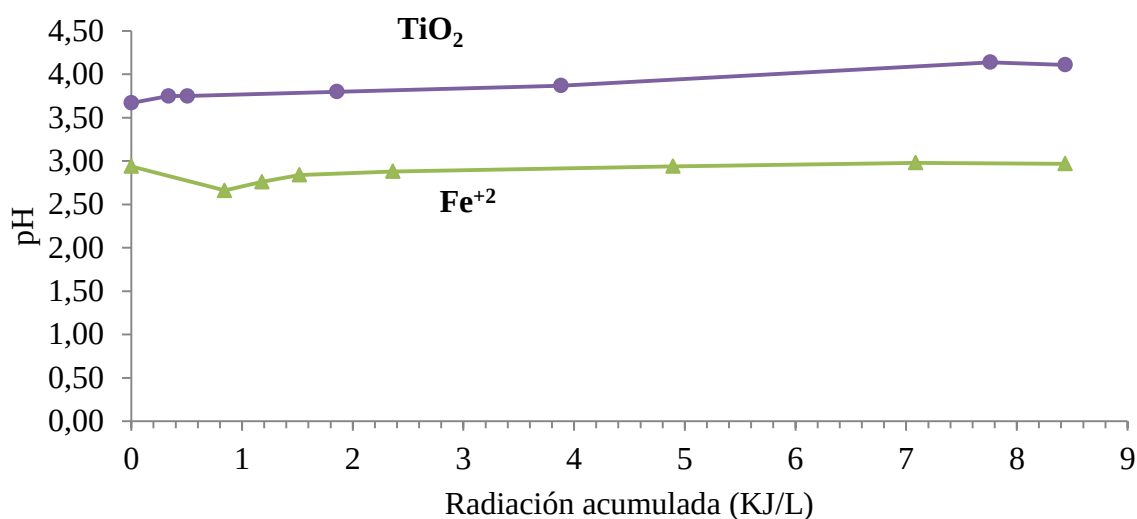


Figura 17. Seguimiento del pH en foto-Fenton y fotocátalisis con TiO₂ con respecto a la radiación acumulada.

Con respecto al potencial redox (ORP) se observa en la **Figura 18** que aunque los potenciales redox iniciales tanto para la fotocátalisis con TiO₂ como para foto-Fenton son diferentes, estos aumentan hasta un máximo con la exposición a la radiación solar, llegando hasta un punto en donde se puede considerar constante.

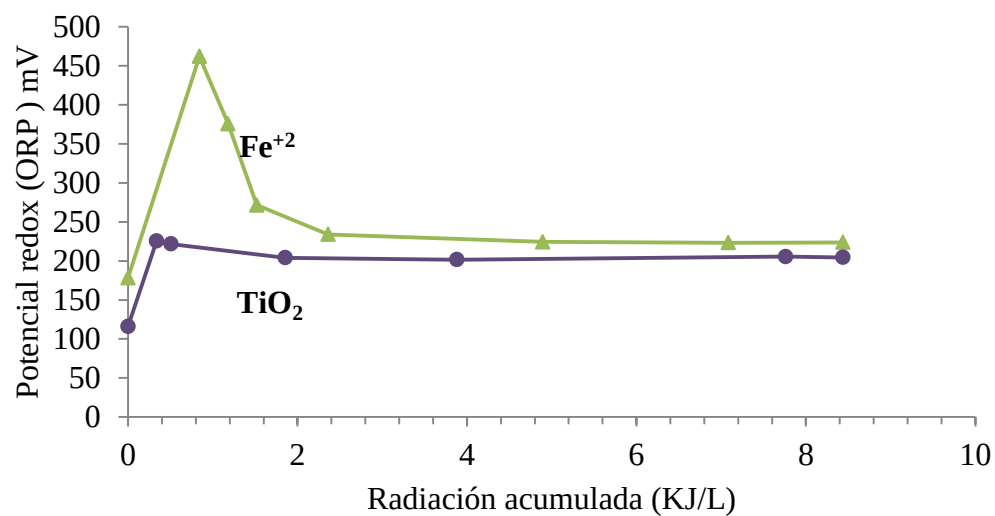


Figura 18. Seguimiento del potencial redox (ORP) en mV para el foto-Fenton y fotocátalisis con TiO₂ con respecto a la radiación acumulada.

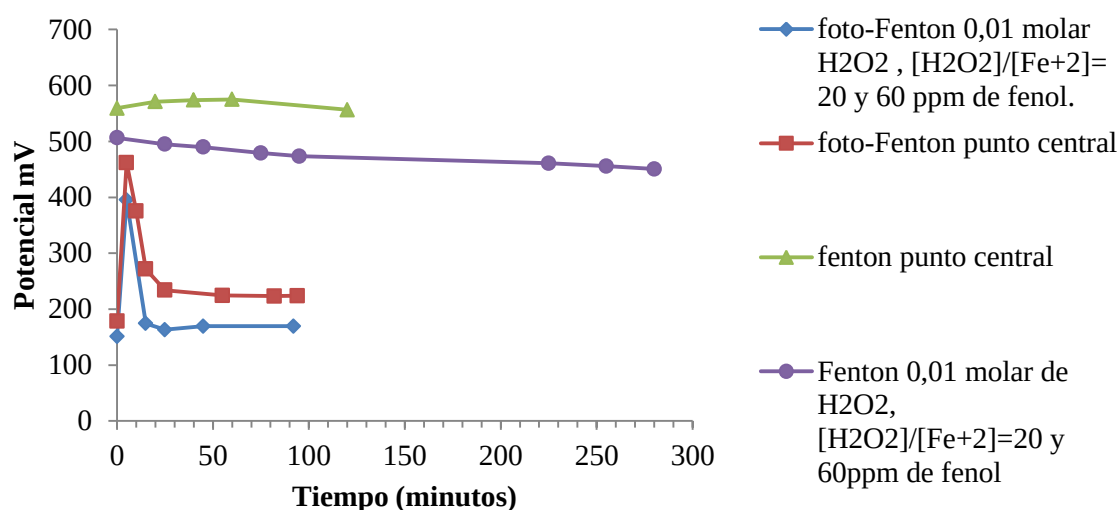


Figura19. Comparación del potencial redox del proceso Fenton y foto-Fenton en el transcurso del tiempo.

En la **Figura 19** se puede definir que la degradación del sustrato en el proceso foto-Fenton está acompañada de un significativo cambio en el potencial redox, pues se observa que el potencial de oxidación utilizando Fenton permanece casi constante, en cambio en el foto-Fenton llega a un máximo y comienza a descender, esto se debe a la influencia de la radiación solar como se mencionó en el ítem 4.4.2.

Como se observa en la **Figura 20**, utilizando fotocátalisis con TiO₂ hay un 100% de degradación de fenol, a causa del mecanismo de oxidación favorecido por los radicales hidroxilos formados por la reacción entre la superficie de TiO₂ y el agua del medio, debido a la activación del fotocatalizador por la radiación solar. En foto-Fenton se obtiene un 98,14% de degradación del fenol rápidamente porque esta necesita menos radiación acumulada.

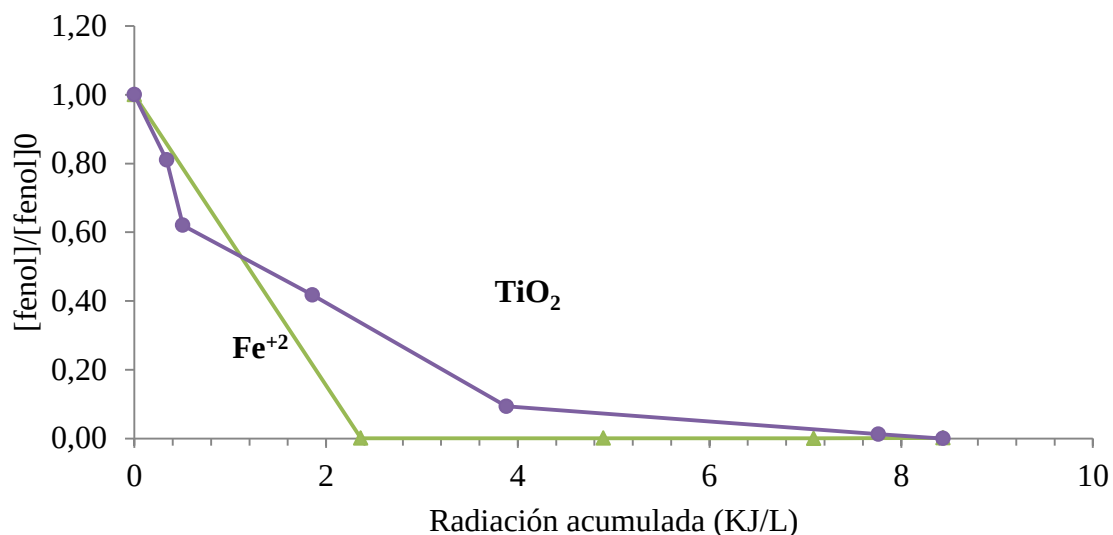


Figura 20. Seguimiento para la conversión de fenoles totales en foto-Fenton (Fe+2) y fotocátalisis con TiO₂(TiO₂) con respecto a la radiación acumulada.

Para comparar la eficiencia del proceso fotocatalítico de las dos tecnologías que se encuentran a diferentes condiciones experimentales, se determinó la velocidad de reacción de cada una, teniendo en cuenta el resultado del estudio de KASHIF N. y colaboradores en el 2008, el cual revela que la degradación de los fenoles sigue una supuesta cinética de primer orden con respecto a la concentración de fenol.

$$-\frac{dC_t}{dt} = K_{app} * C_t \quad (24)$$

La integración de la ecuación (24) con la condición de frontera que al comienzo de la irradiación ($t=0$), la concentración es la inicial, $C_t = C_o$, se obtiene la ecuación (25):

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_o}\right) = K_{app} * t \quad (25)$$

Donde, K_{app} (min^{-1}) es la constante aparente de primer orden, C_t es la concentración de fenol en el tiempo t (minutos) y C_o es la concentración inicial de fenol. El estudio cinético se evaluó mediante el control de la concentración de fenol en un intervalo de 20 minutos.

Tabla 17. Concentración de fenol respecto al tiempo

Tiempo (min)	Fotofenton			Fotocatálisis con TiO₂		
	Conc. Fenol (ppm)	Ct/Co	- Ln (Ct/Co)	conc. Fenol (ppm)	Ct/Co	- Ln (Ct/Co)
0	80,750	1,000	0,000	19,762	1,000	0,000
5	52,223	0,647	0,436	17,482	0,885	0,123
10	31,129	0,385	0,953	15,614	0,790	0,236
15	16,176	0,200	1,608	14,090	0,713	0,338
20	6,185	0,077	2,569	12,852	0,650	0,430

Para poder evaluar la cinética en un intervalo de tiempo determinado (no reportado en el seguimiento), los valores de la concentración de fenol reportados en la **Tabla 17** se obtuvieron de realizar una regresión polinomial de cuarto orden, a cada una de las gráficas de la **Figura 20** hasta un tiempo de 20 minutos, las ecuaciones se muestran en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Ecuaciones para calcular la concentración de fenol hasta 20 minutos de reacción.

Determinación de la concentración de fenol	
Foto-Fenton	$[\text{Fenol}] = 7,7 \times 10^{-6} t^4 - 1,96 \times 10^{-3} t^3 + 0,177 t^2 - 6,54 t + 80,75$ $R^2 = 1$
Fotocatálisis con TiO₂	$[\text{Fenol}] = 3 \times 10^{-7} t^4 - 9,6 \times 10^{-5} t^3 + 9,6 \times 10^{-3} t^2 - 0,502 t + 19,76$ $R^2 = 0,995$

Al graficar $-\text{Ln}(\text{Ct}/\text{Co})$ vs el tiempo, **Figura 21**, la pendiente de esta grafica da los valores de K_{app} , expuestos en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Constante aparente y ecuación de degradación.

	K_{app}	Ecuación de degradación	Velocidad de degradación.
Foto-Fenton	0,126 min ⁻¹	$\text{Ct} = \text{Co} e^{0,126 t}$	130,284 mg de fenol/min
Fotocatálisis con TiO₂	0,021 min ⁻¹	$\text{Ct} = \text{Co} e^{0,021 t}$	8,30 mg de fenol /min

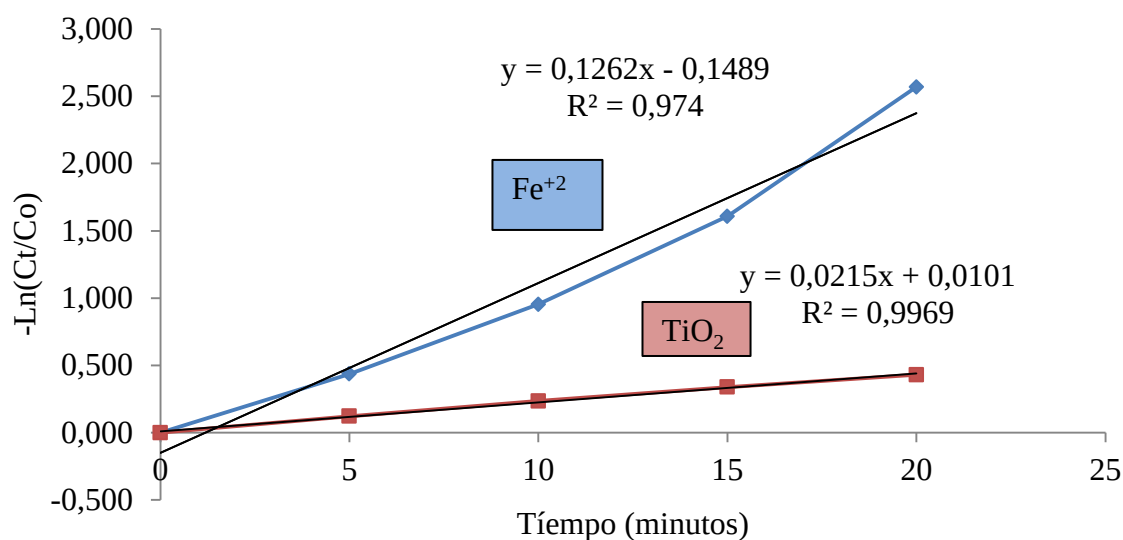


Figura 21. Determinación de la constante aparente de primer orden Kapp.

Los datos de la constante aparente la cual es proporcional a la velocidad de degradación reitera que la eficiencia del proceso foto-Fenton es mayor que la del proceso fotocatalítico utilizando TiO_2 , pues la constante aparente de primer orden K_{app} es menor para esta última como se ve en la **Tabla 19**.

La velocidad de degradación se utilizó para determinar el tiempo necesario para obtener el 100% de conversión de fenol y de esta forma calcular el costo de operación para cada uno de los tratamientos.

Según la ecuación de degradación de fenol para fotocátalisis con TiO_2 a una concentración de 30ppm de fenol y 60 ppm de fenol se obtiene una degradación de fenol del 100% en 72,29 minutos y 144,57 minutos respectivamente, comprobando la teoría que indica que La velocidad de degradación decrece con el aumento de la concentración de fenol y según KASHIF, N., y OUYANG, F., 2009, esto se debe a que al aumentar la concentración de fenol este absorbe más luz que el mismo catalizador TiO_2 desfavoreciendo el proceso fotocatalítico.

4.6 COSTO DE OPERACIÓN E INSUMOS DE CADA UNO DE LOS DOS TRATAMIENTOS EVALUADOS

Se realizó un análisis económico sencillo que compara los costos de operación del proceso de las dos tecnologías fotocatalíticas; heterogénea con TiO_2 y foto-Fenton para degradar el fenol. Las industrias productoras de resinas sintéticas serían las más interesadas en tratar sus residuos fenólicos que tienen una concentración que varía entre 600 a 2000 mg/L de fenol según ARAÑA, J. et al, 2001. Considerando esto se supone que las aguas residuales para tratamiento tienen una concentración de 2000 ppm de fenol, que el tiempo de operación anual será del 85% (310 días) debido a las condiciones climáticas, el tiempo de duración del proceso de cada una de las tecnologías está de acuerdo a la cinética de degradación reportado en la **Tabla 19**, la potencia eléctrica total instalada de la bomba centrífuga es de 0,5hp y el área de exposición a la radiación es de 1,25 m².

Para hacer una comparación entre las dos tecnologías, tanto en las condiciones evaluadas que arrojan el mayor porcentaje de degradación, como a las condiciones con un porcentaje de remoción de COT similar entre las dos tecnologías e igual aproximadamente a un 90%. Se determina el costo total (CT) para un año de operación, por una ecuación análoga a la de costos variables, fijos y totales empleadas en economía:

$$CT = CI + CO * t \quad (26)$$

Donde:

CI es el costo de instalación igual a la sumatoria de inversión inicial, en equipos y materiales para el montaje del sistema de tratamiento (ver **Tabla 20**).

CO son los costos de operación generados durante el tiempo (t) que la planta de tratamiento esté funcionando, incluye el costo energético que depende del nivel de mineralización que se desee alcanzar con el proceso fotocatalítico en nuestro caso el 100% de mineralización (Ver **Tabla 21 y 22**).

Tabla 20. Costos de Instalación en pesos (Los precios de los activos fueron suministrados del inventario del grupo de investigación de la Universidad del Valle GAOX).

Inversión estimada	Precio \$
Montaje del reactor	3.000.000
Radiómetro + Regulador PID Programable Ref. FMC-3000	7.000.000
Tanque, bomba, y equipo auxiliar	2.050.000
Total	12.050.000

En las **Tabla 21 y 22**, se lista el costo de la materia prima necesaria para llevar a cabo el proceso de degradación fotocatalítica de 20 L de agua residual diarios, tanto a las condiciones con mayor degradación evaluadas, como a las condiciones en las que se obtiene un porcentaje de remoción de COT de aproximadamente 90% para las dos tecnologías.

Los precios de las materias primas se cotizaron en la empresa distribuidora de reactivos químicos AGENQUIMICOS; y para el cálculo del costo de los servicios (energía y agua) se tomó los precios del sector industrial en Colombia, reportados para el año 2009 por Proexport Colombia, donde se ajustaron de acuerdo a la inflación del segundo trimestre del año 2012 que fue de 3.2% (BANCO DE LA REPUBLICA).

Tabla 21. Costos de Operación para foto-Fenton ($[H_2O_2]=0,05\text{mol/L}$; $[H_2O_2/Fe^{+2}]=15$ y $[fenol]_0=120\text{ ppm}$) y Fotocatálisis con TiO_2 ($[TiO_2]=1\text{g/L}$; $pH_0=3,5$ y $[fenol]_0=60\text{ ppm}$).

COSTOS ANUALES (REACTIVOS)	Consumo F. con TiO_2	Consumo. Foto-Fenton	Precio \$ unidad	Costo (\$) F. con TiO_2	Costo (\$) Foto-Fenton
AGUA (m^3)	6,01	5,83	1.611,67	9.686	9.396
TiO_2 (Kg)	6,20		200.000,00	1.240.000	0
H_2O_2 (50%) (Kg)		21,08	3.000,00	0	63.240
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Kg)		5,74	2.500,00	0	14.365
H_2SO_4 (98%) (L)	0,24	0,32	38.000,00	8.999	12.275
NaOH (kg)	0,13	0,44	75.000,00	9.772	32.690
Electricidad (kw*h)	278,50	22,71	165,64	46.131	3.762
COSTO DE OPERACIÓN				1.314.588	135.728
COSTO DE INVERSIÓN				12.050.000	12.050.000
COSTO TOTAL				\$13.364.588	\$12.185.728

Tabla 22.Costos de Operación para foto-Fenton ($[H_2O_2]=0,03\text{mol/L}$; $[H_2O_2/Fe^{+2}]= 17,5$ y $[\text{fenol}]_o=90\text{ppm}$) y Fotocatálisis con TiO_2 ($[TiO_2]=1\text{g/L}$; $pH_o=3,5$ y $[\text{fenol}]_o=30\text{ ppm}$).

COSTOS ANUALES (REACTIVOS)	Consumo F. con TiO_2	Consumo. Foto-Fenton	Precio \$ unidad	Costo (\$) F. con TiO_2	Costo (\$) Foto-Fenton
AGUA (m^3)	6,11	5,92	1.611,67	9.847	9.541
TiO_2 (Kg)	6,20		200.000,00	1.240.000	0
H_2O_2 (50%) (Kg)		12,65	3.000,00	0	37.944
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Kg)		2,95	2.500,00	0	7.386
H_2SO_4 (98%) (L)	0,22	0,27	38.000,00	8.180	10.196
NaOH (Kg)	0,07	0,62	75.000,00	5.578	46.696
Electricidad (KW*h)	139,26	17,04	160,50	23.067	2.823
COSTO DE OPERACIÓN				1.286.672	114.586
COSTO DE INVERSIÓN				12.050.000	12.050.000
COSTO TOTAL				\$13.336.672	\$12.164.586

Los costos de operación de fotocatálisis con TiO_2 son más altos por el precio del TiO_2 Degussa P-25, a pesar de ser este uno de los fotocatalizadores más económicos en el mercado. Cuando se obtiene los mejores porcentajes de degradación, la fotocatálisis con TiO_2 es once veces más costosa que foto-Fenton, indicando que costaría lo mismo tratar 220 litros de agua residual con foto-Fenton que tratar 20 litros de agua residual con fotocatálisis usando TiO_2 .

Es importante dar a conocer que estudios realizados por RODRIGUEZ SANTIAGO T., en septiembre del 2011 dieron una degradación del 90% de colorantes comerciales en 60 minutos utilizando TiO_2 regenerado por tratamiento térmico. Por lo tanto si se realiza el proceso de reutilización del TiO_2 , la fotocatálisis heterogénea podría llegar a ser más económica o igual de costosa que foto-Fenton, aunque habría que entrar a evaluar el costo del reproceso, en cambio la reutilización del catalizador en foto-Fenton no representaría una reducción en el costo significativo, por lo que esta se realizaría por criterio ambiental más que por ahorro. Se observa que el gasto energético en la fotocatálisis con TiO_2 es mayor por el tiempo de residencia que requiere esta tecnología. También se puede observar que para foto-Fenton el gasto de peróxido de hidrogeno, ácido y base son los que aumentan con mayor fuerza el costo de operación.

Al obtener un 90% de mineralización (Ver **Tabla 21**) tanto para fotocatálisis con TiO_2 como para foto-Fenton se observa que la fotocatálisis con TiO_2 es nueve veces más costosa que el foto-Fenton y por lo tanto costaría lo mismo tratar 180 litros de agua residual usando foto-Fenton que 20 litros usando fotocatálisis con TiO_2 e igualmente las mismas observaciones de cuando se obtiene los mejores porcentajes de degradación.

Teniendo en cuenta la comparación en costos de las tecnologías, el mejor tratamiento en cuanto eficiencia y eficacia de mineralización del fenol es foto-Fenton, porque se obtienen mayores porcentajes de degradación, puede tratar mayor carga de contaminante y volumen de agua residual en menor tiempo que con fotocatálisis con TiO_2 . Además al poder reutilizar el catalizador lo hace un proceso amigable con el ambiente.

Si la remoción de contaminantes no exige la mineralización total y las concentraciones de contaminantes son bajas la fotocatálisis con TiO_2 resulta muy viable y más aún si se reutiliza el catalizador reduciendo los costos del tratamiento.

5. CONCLUSIONES

Al comparar la fotocátalisis con TiO_2 y el foto-Fenton cuando se obtuvo aproximadamente el 90% de remoción de COT para las dos tecnologías, el foto-Fenton fue más eficiente porque degrado rápidamente al fenol, la remoción de DQO fue mayor en un 20% aproximadamente que la fotocátalisis con TiO_2 y tiene la ventaja de tratar aguas residuales con concentraciones más altas de fenol, además de ser nueve veces más económica que la fotocátalisis con TiO_2 .

Tanto la adsorción del fenol en el catalizador TiO_2 como la fotólisis son despreciables y por lo tanto la degradación del fenol se debe principalmente a la formación del par electrón-hueco en la superficie del catalizador por la absorción de radiación solar.

Para el proceso Fenton en las condiciones evaluadas se obtuvo un porcentaje de conversión de fenoles de casi el 100%, el porcentaje de remoción de DQO aumentó con la concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y el porcentaje de remoción de COT es constante e independiente del [fenol], $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ con un valor aproximado del 30%. La mayor degradación de fenol utilizando Fenton se obtiene con 0,05 mol/L de H_2O_2 , 120 ppm de fenol y una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 20.

La mayor degradación de fenol utilizando foto-Fenton se obtuvo con una concentración de peróxido de hidrogeno de 0,05 mol/L, una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ igual a 15 y una concentración inicial de fenol de 120 ppm, es decir a un nivel alto tanto de concentración de inicial de peróxido de hidrogeno como de concentración inicial de fenol pero a un nivel bajo de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$.

Al comparar Fenton y foto-Fenton se verifico con lo indicado en estudios anteriores que la radiación solar favorece la remoción de COT o el porcentaje de mineralización.

La degradación de fenol utilizando fotocátalisis con TiO_2 se favorece a pHo de 3,5, 1g/L de TiO_2 y una concentración inicial de fenol de 60 ppm, es decir a un nivel bajo tanto de pHo como de concentración inicial de fenol, pero a un nivel alto de concentración de catalizador.

Mediante técnicas de fotocátalisis con TiO_2 y foto-Fenton, se puede degradar el fenol en la ciudad de Cali (Valle-Colombia) en un reactor solar de placa plana y disminuir de esta manera las sustancias no biodegradables. Tanto el tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 como el de foto-Fenton utilizando radiación solar, se pueden implementar con muy buenos resultados en las aguas residuales contaminadas con baja concentración de contaminantes, provenientes de los procesos de limpieza de depósitos portuarios utilizados para transportar productos químicos básicos para la industria química.

RECOMENDACIONES

Se sugiere para estudios posteriores de la degradación de fenol en fotocátalisis con TiO_2 se trabaje en un intervalo más cerrado que incluya el nivel medio y bajo evaluados en este trabajo y adicionar puntos axiales para realizar una superficie de respuesta más confiable y de esta forma determinar si existe condiciones optimas en este intervalo para el porcentaje de remoción de DQO.

En cambio para foto-Fenton se sugiere trabajar un intervalo más centrado que incluya el punto central utilizado en este trabajo y adicionar puntos axiales para realizar una superficie de respuesta más confiable que arroje las condiciones óptimas y de esta forma determinar si existe condiciones optimas en este intervalo para el porcentaje de mineralización y remoción de DQO.

Se recomienda hacer un seguimiento de los compuestos intermedios de la degradación de fenol por cromatografía de gases verificando la eficiencia de cada tratamiento con más confiabilidad.

Con respecto a foto-Fenton y Fenton se recomienda realizar análisis por método colorimétrico de Fe^{+2} y Fe^{+3} para poder determinar la cantidad optima de este catalizador para degradar fenol, para efectos de análisis se determinaría el hierro total ($\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$) primero y luego el Fe^{+2} para finalmente obtener el Fe^{+3} restando la cantidad de Fe^{+2} a el hierro total. De esta forma se podría realizar un seguimiento al ciclo fotocatalítico característico de estas tecnologías.

Resultaría interesante entrar a evaluar la degradación de fenol utilizando una superficie de aluminio debajo del reactor para aprovechar la radiación reflejada en el terreno y de esta forma quizá se pueda obtenerse mayor porcentaje de degradación de fenol con el proceso fotocatalítico usando dióxido de titanio .

BIBLIOGRAFÍA

AKBAL, F. y ONAR, A. N., Photocatalytic degradation of phenol. *Environmental Monitoring and Assessment*, 83 (2003), p. 295–302.

ALEMANY L.J., BAÑARES M.A., PARDO E., MARTIN F., GALÁN FERERES M. y BLASCO J.M. Photo degradation of phenol in water using silica-supported titania catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997), p. 289-297.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. & MAROTTA, R. “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”. *Catalysis Today*, 53 (1999), p. 51-59.

ARAÑA, J., TELLO RENDÓN, E., DOÑA RODRÍGUEZ, J.M., HERRERA MELIÁN, J.A., GONZÁLEZ DÍAZ, O., PEREZ PEÑA, J. “High concentrated phenol and 1,2-propylene glycolwater solutions treatment by photocatalysisCatalyst recovery and re-use”. *Applied Catalysis B: Environmental* 30(2001), p. 1–10.

ARAÑA, J., PULIDO MELIÁN, E., RODRÍGUEZ LÓPEZ, V.M., PEÑA ALONSO, A., DOÑA RODRIGUEZ, J.M., GONZÁLEZ DÍAZ, O. Y PÉREZ PEÑA, J. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study, (2007).

ARCE SARRIA, A. y URRUTIA MUÑOZ, L.A. “Evaluación del desempeño de dos reactores heliofotocatalíticos en la mineralización de una mezcla de pesticidas comerciales” Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería Química, Cali 2008.

BAHNEMANN, W., MUNEER, M. AND HAQUE, M.M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions, *Catalysis Today* 124, 2007, 133–148

BLANCO, J., MALATO, S., ESTRADA GASCA, CL., BANDALA, E., GELOVER, S. y LEAL T., Purificación del agua por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte En: ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA, MADRID, RED CYTED VII-G. EDITORIAL CIEMAT(2004),Cap. 3, p. 67-96.

BLANCO G, J.; MALATO RODRIGUEZ, S.; BENIGNO SÁNCHEZ, J. P. y CARDONA, A.I.“Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones” Capitulo 11. En CYTED “ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA” Ed. Miguel A. Blesa, MADRID (2004).

BLANCO GÁLVEZ, J.; RODRÍGUEZ, S.M.; ESTRADA GASCA, C.A.; BANDALA, E.R; GELOVER, S. and LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. En: CYTED, Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Madrid(España, 2001), Cap. 3, p.51–76.

BLANCO, J. y MALATO, S. "Tecnología de Fotocatálisis Solar, Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales", 31, CIEMAT. Escobar impresores, España(1996).

CABELLO BERDUN, S.A.“Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato”. Tesis Doctoral Ingeniería química. Madrid: Universitas Malacitana de Madrid, Facultad de Ingeniería Química (2000).

CANDAL, R.J.; BILMES, S.A. y BLESÁ, M.A.“Semiconductores con actividad fotocatalítica”, Cap. 4. En CYTED “Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea” Ed. Miguel A. Blesa, MADRID (2004).

CHAMORRO BOLAÑOS, X., et al. Montaje y validación del método de análisis por combustión y detección por infrarrojo no dispersivo para determinación de carbono

orgánico total (COT) en agua. EN: Revista Luna Azul. Manizales. Noviembre (2009).ISSN 1909-2474.

CHEN, J. “Advanced Oxidation Technologies: Photocatalytic treatment of wastewater”. Thesis University of Wageningen, Holland. ISBN 90-5485-762-5.,(1997) p. 34, 35

CLESCERI, L.S. GREENBERG, A.R. y TRUSSELL R.R. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^a Ed.

DE MARCO, E.; SAVARESE, M.; PADUANO, A.; SACCHI, R. “Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters”.FoodChemistry 104, (2007) p.858–867.

DÍAZ, N., Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas, Capítulo 8, Departamento de bioquímica y biología molecular, Universidad de Córdoba, (2007).

DOMENECH, X., JARDIM, W., LITTER, M. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, Cap. 1. En CYTED “Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea” Ed. Miguel A. Blusa, La Plata- Argentina, 2001.

DOMENECH, X.; JARDIM, W., y LITTER, M.“Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, Cap. 1. En CYTED “Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea” Ed. Miguel A. Blesa, MADRID, (2004).

DOMENECH, X; LITTER, M.I. y MANSILLA, H.D. Remoción de contaminantes metálicos.EN:ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA, MADRID, RED CYTED VII-G. EDITORIAL CIEMAT, (2004).

FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S. BLANCO, J. "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". CatalysisToday 54 (1999) p.309–319

GRELA, M.A., et al., Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. Capítulo 5 EN:ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA, MADRID, RED CYTED VII-G. EDITORIAL CIEMAT, (2004), p. 125-159.

GUILLARD C., DISDIER J., HERRMANN J.M., LEHAUT C., CHOPIN T., MALATO S. y BLANCO J. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol. Catal. Today 54, (1999) p.217-228.

HIGARASHI, M. and JARDIM, W. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂mediated by solar light. En: Catalysis today, No. 76(2002), p.201–207.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). "Monografías de compuestos estudiados como posibles carcinogénicos", Vol.71,(1999) p. 749.

KASHIF, N. y OUYANG, F. "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂" Journal of Environmental Sciences 21(2009) p.527–533.

KAVITHA, V. and PALANIVELU K. "the Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-FentonProcesses for the Degradation of Phenol," Chemosphere, 55, (2004) p.1235

LARRAHONDO BALANTA, J.A. "Montaje y Puesta en Marcha de un Reactor Fotocatalítico de Placa Plana para Tratar Aguas Residuales". Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, (2008).

LIN, S.-H., et al. "Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV irradiation". Journal of Environmental Management (2011), doi:10.1016/j.jenvman.2011.07.024

LÓPEZ-OJEDA, G.C., et al. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. En: Rev. Int. Contam. Ambie. (Enero, 2011), Vol 27, N°(1), p.75-84.

MALDONADO M.I., PASSARINHO, P.C., OLLER, I., GERNJAK, W., FERNÁNDEZ, P. BLANCO, J. y MALATO S. "Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185 (2007) p. 354–363

MARTÍNEZ DE LA CUESTA, P. y RUS MARTÍNEZ, E. "Seguridad en los laboratorios. Sustancias irritantes y corrosivas. Sustancias tóxicas". Química e Industria, 1(1991), p. 36-40.

MORAES, J.E.F. WILL, I.B.S. Yu, J.N.W.; TEIXEIRA, A.C.S.C. y Guardani, R. in: Proceeding of Third European Congress on Chemical Engineering, Nuremberg, DECHEMA, Frankfurt a.M., 26–28 June 2001.

MUNEER, M., QAMAR, M., SAQUIB, M. and BAHNEMANN, D.W. Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, prothion, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. En: Chemosphere, No. 61, (2005) p.457–468.

PARAG R. C., ANIRUDDHA B. P. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8, (2004) p. 501-555.

PARIDA, K.M. y PARIJA, S. Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiation zinc oxide, Solar Energy 80(2006) p. 1048–1054.

PELIZZETTI, E., y SERPONE, N. (Eds.) “Photocatalysis: Fundamental and Applications”, Interscience Publications. -1989-

PIGNATELLO J. J., OLIVEROS E., MACKAY A. Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Environmental Science and Technology, 35, (2006) p. 1-84.

PRIMO MARTINEZ, O. “mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertedero de RSU mediante procesos de oxidación avanzada”. Universidad de Cantabria, Escuela técnica superior de ingenieros industriales y de telecomunicaciones, Departamento de ingeniería química y química inorgánica. Septiembre 2008.

QAMAR, M., MUNEER, M. y BAHNEMANN, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. Journal of Environmental Management, 80(2006) p. 99–106.

RODRIGUEZ SANTIAGO T., “Regeneración de TiO₂ (Degussa P25) proveniente del proceso de degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso” Universidad veracruzana. Facultad de ciencias químicas región poza rica-tuxpa, septiembre 2011.

SALAH, N.H., BOUHELASSA, M., BEKKOUCHE, S., BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol, Desalination 166(2004) p. 347–354.

SILVA A. SM., Trujillo S, J., Aguilar M, L.G., Hincapié P, M. “Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto fenton con luz artificial”. Revista ingenierías Universidad de Medellín. (Julio-diciembre de 2009) Volumen 8, N°15, p. 53-62.

SILVA VARGAS, M. E. Preconcentración selectiva de fenoles contaminantes prioritarios y determinación por espectrofotometría ultravioleta-visible, cromatografía líquida de alta eficacia y cromatografía de gases y espectrometría de masas. Tesis Doctoral Química analítica y fisicoquímica. Madrid:Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química analítica, 2000

TELLO, E. “Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio”. Universidad de las palmas de Gran Canaria, Departamento de Química. Febrero de 2000.

TREYBAL, R., E.; **Operaciones de Transferencia de Masa**; 2ª edición; McGraw – Hill; México,(1988)p. 626-627; p. 629-634.

UTSET, B.; GARCÍA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X. y PERAL, J. “Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions”. *Chemosphere*, 41(2000) p. 1187-1192.

VIDAL, A.;MALATO S. y BLANCO J. PROCESOS SOLARES FOTOCATALÍTICOS EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES. “Aplicación al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas”. Ingeniería Química. (Enero 2002) p. 106-111.

WEI, T y WAN, C. “Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders”. *Ind. Eng.Chem.*30,(1991) p. 1293.

WILL, I.B.S., Moraes, J.E.F., Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R. y Nascimento C.A.O.“Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors”. *Separation and Purification Technology* 34 (2004) p.51–57.

YAO-HUI Huang, YU-JEN Huang, HUNG-CHIH Tsai, HUNG-TA Chen. "Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 41,(2010) p. 699-704.

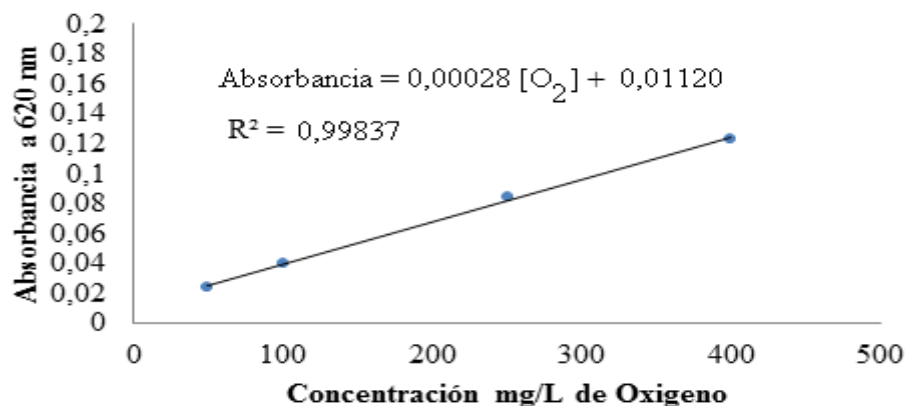
YUSTE, R. "Degradación Fotocatalítica Del Fenol". Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Móstoles, 2003.

ZEPP, R., FAUST, B. And HOLGNÉ, J. "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: The Photo- Fenton Reaction". *Environ. Sci. Technol.*, 26,(1992) p. 313 – 319.

ZHANG H, CHOI H. J, HUANG C., "Optimization of fenton process for the treatment of landfill leachate". *Journal of Hazardous materials*, (2005)p. 125,166-174.

ANEXO A. Curvas de calibración para métodos analíticos.

A1. Curva de calibración para determinar DQO

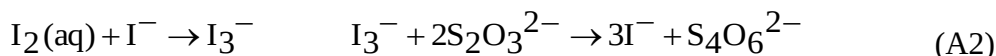
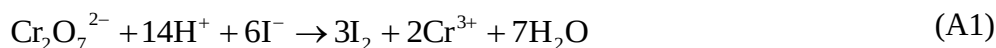


A2. Estandarización de una solución de 1000 ppm de fenol

- Solución madre de 1000 ppm de fenol: Se disuelve 250 mg de fenol en agua destilada recién hervida y enfriada, luego se diluye a un volumen de 250 ml.
- Solución de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃·5H₂O) 0,025N: Se pesó 3,1 g de Na₂S₂O₃·5H₂O, se disolvió en 200 ml de agua destilada, se llevó a un balón aforado de 500 mL y se enrasó con agua destilada. Se aumentó el pH con 200 mg de NaOH.
- Solución indicadora de Almidón TS: Se pesó 1 g de almidón soluble, se adicionó 200 ml de agua hervida y se dejó hervir por un minuto mezclando continuamente.

Estandarización de solución de Na₂S₂O₃·5H₂O 0,025N por valoración yodométrica: Se pesó 262,5 mg de K₂Cr₂O₇ previamente secado a 120°C por 4 horas, se disolvió y se aforó en un balón volumétrico de 250 mL. Se tomó 50 mL de esta solución, se disolvió en 50 ml de agua destilada en un erlenmeyer de 500 mL con tapón. Se agitó para homogenizar completamente, se retiró el tapón, rápidamente se adicionó 3 gramos de KI, 2 g de NaHCO₃ y 5 mL de HCl, se tapó el frasco. Se agitó para mezclar y se dejó reposar en la oscuridad por 10 minutos, se lavó el tapón y las paredes interiores del erlenmeyer con agua, se tituló el yodo liberado con solución de Na₂S₂O₃·5H₂O hasta que la solución diera un color verde

amarillento. Se adicionó 3 ml de almidón TS y se continuó la titulación hasta que desapareciera el color azul. Como los 50 mL de solución de dicromato de potasio contienen 52,5 mg de $K_2Cr_2O_7$, la concentración de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ se determinó por la estequiometria de las reacciones que ocurren en la valoración como se muestra en la ecuación A3:



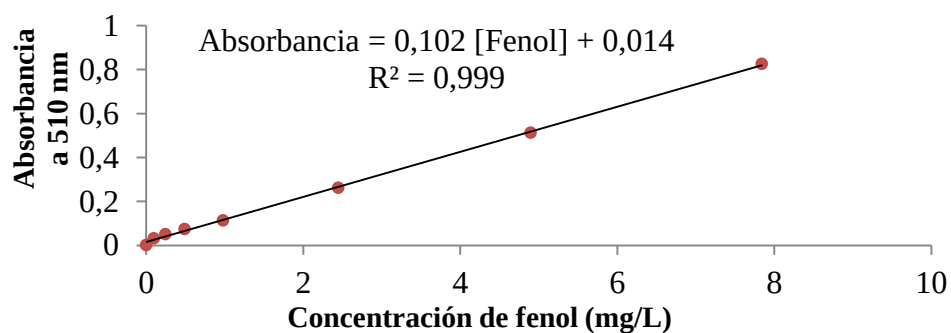
$$[TS] = \frac{52,5 \text{ mg } K_2Cr_2O_7}{V_{TS}} * \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{294,28 \text{ g } K_2Cr_2O_7} * \frac{3 \text{ mol } I_2}{1 \text{ mol } Cr_2O_7^{2-}} * \frac{2 \text{ mol } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ mol } I_2} * \frac{1 \text{ eq}}{1 \text{ mol } S_2O_3^{2-}} \quad (A3)$$

Donde: [TS] = Concentración de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ Normal.

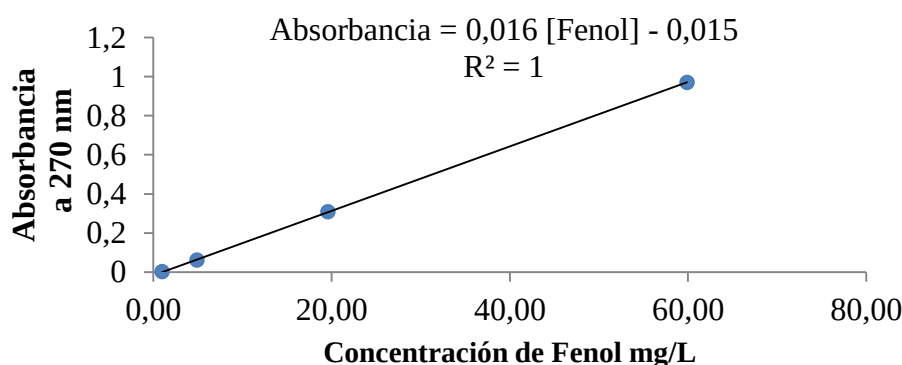
V_{TS} = Volumen de solución de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ en mL gastado en la titulación.

- Estandarización de la solución de 1000ppm de fenol: Se siguió el procedimiento tal cual se describe en el método 5530C del Standard methods for the examination of water & waste water 21st edición 2005 tomo 1. En la valoración del fenol, el bromo que no reacciona con el fenol para dar tribromuro de fenol, reacciona con el exceso de yoduro, el yodo sobrante reacciona con el tiosulfato de sodio y el yodo forma un complejo con el almidón de color azul intenso. Cuando todo el yodo se consume, el color azul desaparece.

A3. Curva de calibración para determinar fenoles totales por 4-aminoantipirina



A4. Curva de calibración para determinar la concentración de fenol utilizando la espectrofotometría a 270 nm.



ANEXO B. Análisis estadístico del diseño experimental.

Tabla B1 Análisis de efectos sobre el porcentaje de remoción de COT, remoción de DQO y conversión de fenoles totales en fenton

Variable de respuesta	% remoción de COT		% remoción de DQO		Conversión de fenoles totales.	
Término	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P
Constante		0,007		0,004		0,000
[Fenol]	-7,273	0,059	5,004	0,129	0,0007	0,971
[H ₂ O ₂]/[fe]	5,390	0,080	2,397	0,258	-0,0072	0,736
[H ₂ O ₂]	3,397	0,126	16,631	0,039	0,0022	0,914
[Fenol]*[H ₂ O ₂]/[fe]	8,473	0,051	-0,440	0,743	0,0232	0,393
[Fenol]*[H ₂ O ₂]	-1,279	0,311	-3,915	0,164	-0,0222	0,406
[H ₂ O ₂]/[fe]*[H ₂ O ₂]	0,446	0,630	-1,815	0,328	0,0157	0,515
[Fenol]*[H ₂ O ₂]/[Fe]*[H ₂ O ₂]	-0,784	0,455	0,841	0,564	-0,0087	0,690
Punto central		0,095		0,871		0,944
Curvatura		0,095		0,871		0,944

Modelos de regresión para las tres variables de respuesta en Fenton

% Remoción de COT = 30,327 - 3,636 [Fenol] + 2,695[H₂O₂]/[fe] + 1,699[H₂O₂] (B1)
+ 4,237[Fenol]*[H₂O₂]/[fe] - 0,639[Fenol]*[H₂O₂] + 0,223[Fenol]*[H₂O₂]
- 0,392[Fenol]*[H₂O₂]/[fe]*[H₂O₂] + 5,035 Punto central.

S = 0,962372 R² = 99,75% R² (ajustado) = 97,79%

% Remoción DQO = 75,228 + 2,502[Fenol] + 8,315[H₂O₂] + 1,198[H₂O₂]/[fe] - 1,957 [Fenol]*[H₂O₂] (B2)
- 0,220[Fenol]*[H₂O₂]/[fe] - 0,907[H₂O₂]/[fe]*[H₂O₂] + 0,420[Fenol]*[H₂O₂]/[fe]*[H₂O₂] - 0,236
Punto central.

S = 1,45452 R² = 99,68% R² (ajustado) = 97,10%

% conversión fenoles = 99,9851 + 0,0004 [Fenol] - 0,0036 [H₂O₂]/[Fe] + 0,0011 [H₂O₂] + 0,0116 (B3)
[Fenol] * [H₂O₂]/[Fe] - 0,0111[Fenol] * [H₂O₂] + 0,0079[H₂O₂]/[fe]*[H₂O₂] - 0,0044
[Fenol]*[H₂O₂]/[fe]*[H₂O₂] - 0,0016 Punto central.
S = 0,0233345 R² = 83,92%

Tabla B2 Análisis de efectos sobre el porcentaje de remoción de COT, remoción de DQO y conversión de fenoles totales en foto-Fenton

Variable de respuesta	% remoción de COT		% remoción de DQO		Conversión de fenoles totales.	
Término	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P
Constante		0,000		0,000		0,000
[Fenol]	-13,735	0,000	-9,077	0,003	0,5689	0,071
[H ₂ O ₂]/[fe]	-5,170	0,028	-5,882	0,028	0,6324	0,049
[H ₂ O ₂]	21,737	0,000	-1,937	0,413	1,0326	0,005
[Fenol]*[H ₂ O ₂]/[fe]	-6,663	0,008	-14,675	0,000	-1,1579	0,002
[Fenol]*[H ₂ O ₂]	14,845	0,000	14,555	0,000	-0,3271	0,270
[H ₂ O ₂]/[fe]*[H ₂ O ₂]	5,540	0,021	-3,165	0,194	-0,4261	0,160
[Fenol]*[H ₂ O ₂]/[Fe]*[H ₂ O ₂]	4,302	0,058	-9,387	0,002	0,9526	0,008
Punto central		0,003		0,034		0,194
Curvatura		0,003		0,034		0,194

Modelos de regresión para las tres variables de respuesta en foto-Fenton:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoción COT} = & 83,381 - 6,867[\text{Fenol}] - 2,585[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] + 10,869[\text{H}_2\text{O}_2] - 3,331[\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{fe}] + 7,423[\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2] + 2,770[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] \\ & + 2,151[\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] + 11,849 \text{ Punto central.} \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

$$S = 3,95598 \quad R^2 = 96,80\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 93,95\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoción de DQO} = & 70,955 - 4,539[\text{Fenol}] - 2,941[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] - 0,969[\text{H}_2\text{O}_2] - 7,338[\text{Fenol}] * [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] + 7,277[\text{Fenol}] * [\text{H}_2\text{O}_2] - 1,583[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] - 4,694 \\ & [\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] + 8,476 \text{ Punto central.} \end{aligned} \quad (\text{B5})$$

$$S = 4,51485 \quad R^2 = 93,66\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 88,03\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Conversión de fenoles} = & 99,2583 + 0,2844[\text{Fenol}] + 0,3162[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] + 0,5163[\text{H}_2\text{O}_2] - 0,5789[\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] - 0,1636[\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2] - 0,2131[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0,4763 \\ & [\text{Fenol}]*[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0,5852 \text{ Punto central.} \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

$$S = 0,556154 \quad R^2 = 86,55\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 74,60\%$$

Tabla B3 Análisis de efectos sobre el porcentaje de remoción de COT, remoción de DQO y conversión de fenoles totales en fotocatalisis con TiO₂.

Variable de respuesta	% remoción de COT		% remoción de DQO		Conversión de fenoles totales.	
Término	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P	Efecto	Valor P
Constante		0,000		0,000		0,000
[Fenol]	-12,094	0,000	-25,00	0,000	-34,40	0,000
pH	-8,524	0,000	-17,40	0,000	0,82	0,821
[TiO ₂]	5,196	0,003	-3,91	0,032	7,95	0,050
[Fenol]* pH	15,271	0,000	3,49	0,050	4,05	0,278
[Fenol]*[TiO ₂]	-4,139	0,012	9,67	0,000	-2,63	0,473
pH*[TiO ₂]	-7,129	0,000	-1,75	0,287	-2,86	0,436
[Fenol]* pH* [TiO ₂]	0,521	0,703	8,49	0,000	-4,54	0,228
Punto central		0,709		0,046		0,311
Curvatura		0,709		0,046		0,311

Modelos de regresión para las tres variables de respuesta en fotocátalisis con TiO_2 :

$$\% \text{ Remoción de COT} = 19,953 - 6,047[\text{Fenol}] - 4,262\text{pH} + 2,598[\text{TiO}_2] + 7,636[\text{Fenol}] * \text{pH} - 2,069[\text{Fenol}] * [\text{TiO}_2] - 3,564\text{pH} * [\text{TiO}_2] + 0,261[\text{Fenol}] * \text{pH} * [\text{TiO}_2] - 0,764 \text{ Punto central} \quad (\text{B7})$$

$$S = 2,64476 \quad R^2 = 97,21\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 94,72\%$$

$$\% \text{ remoción DQO} = 37,75 - 12,50[\text{Fenol}] - 8,70\text{pH} - 1,96[\text{TiO}_2] + 1,75[\text{Fenol}] * \text{pH} + 4,83 [\text{Fenol}] * [\text{TiO}_2] - 0,88 \text{pH} * [\text{TiO}_2] + 4,24[\text{Fenol}] * \text{pH} * [\text{TiO}_2] - 5,37 \text{ Punto central.} \quad (\text{B8})$$

$$S = 3,09238 \quad R^2 = 98,14\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 96,49\%$$

$$\% \text{ conversión de fenoles} = 51,34 - 17,20[\text{Fenol}] + 0,41\text{pH} + 3,97[\text{TiO}_2] + 2,03[\text{Fenol}] * \text{pH} - 1,31[\text{Fenol}] * [\text{TiO}_2] - 1,43\text{pH} * [\text{TiO}_2] - 2,27[\text{Fenol}] * \text{pH} * [\text{TiO}_2] + 5,65 \text{ Punto central.} \quad (\text{B9})$$

$$S = 7,02445 \quad R^2 = 92,21\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 85,28\%$$

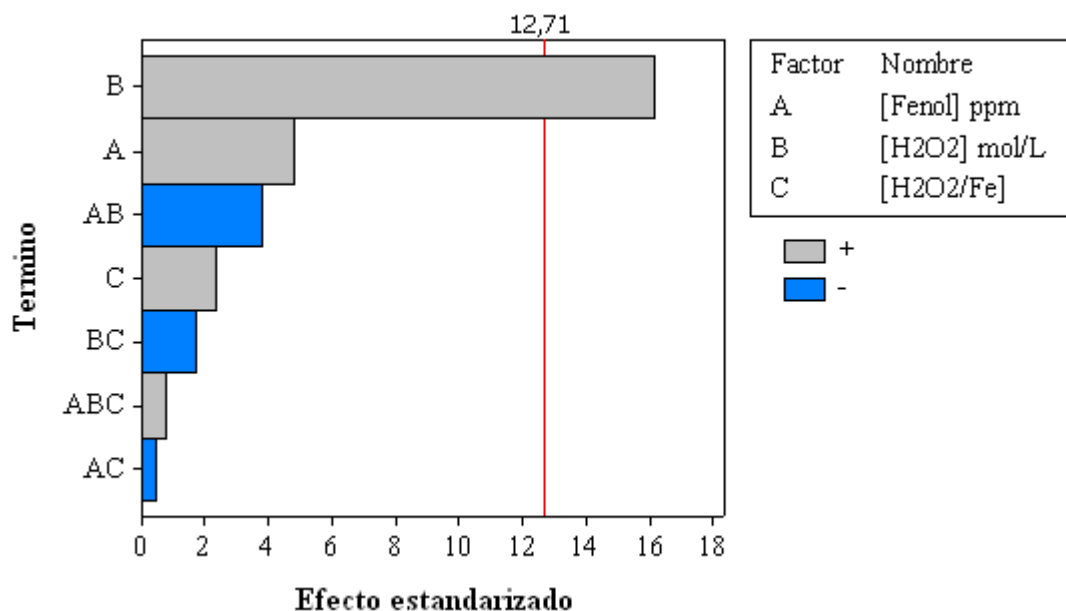


Figura B1. Diagrama de efectos estandarizados, para el porcentaje de remoción de DQO en Fenton con $\alpha = 0,05$

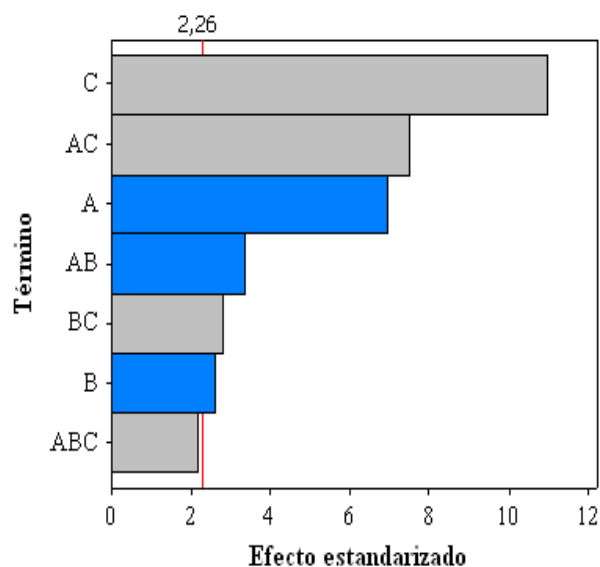


Figura B2.Diagrama de efectos estandarizados, para % COT en foto-Fenton con $\alpha = 0,05$.

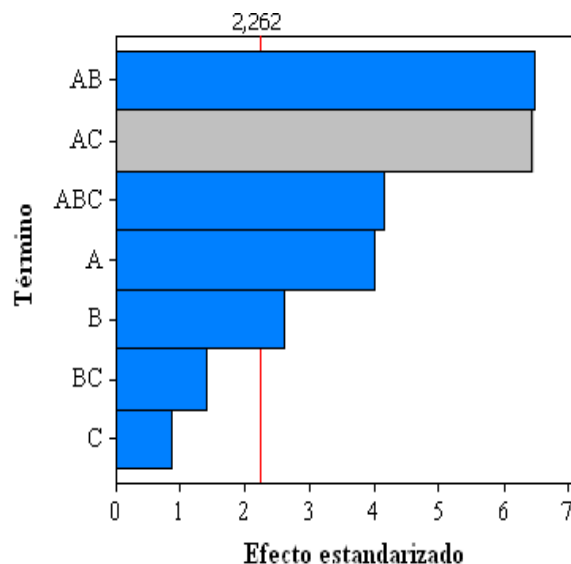


Figura B3.Diagrama de efectos estandarizados, para %DQO en foto-Fenton con un $\alpha=0,05$.

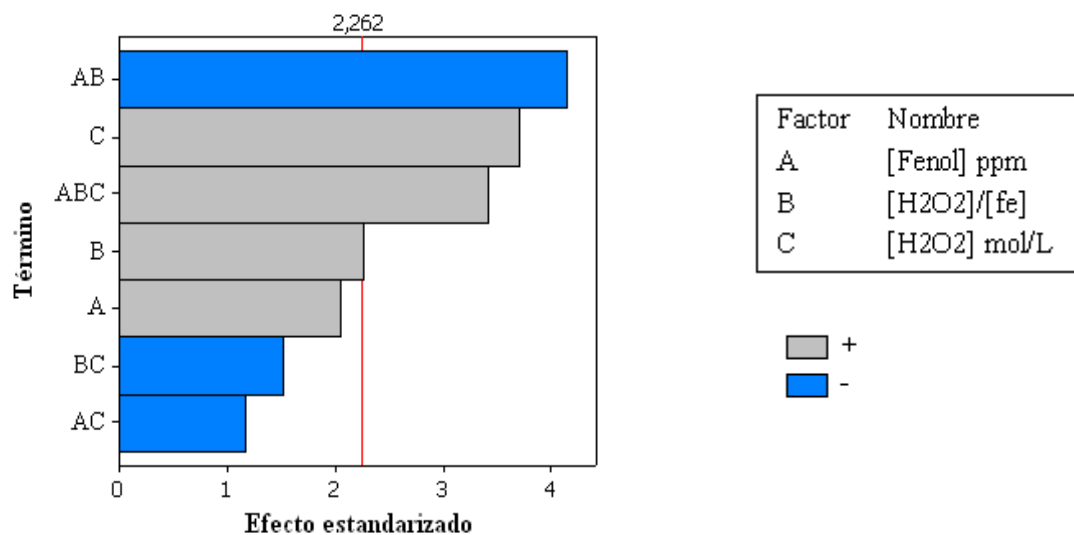


Figura B4.Diagrama de efectos estandarizados, conversión de fenoles en foto-Fenton con un $\alpha=0,05$.

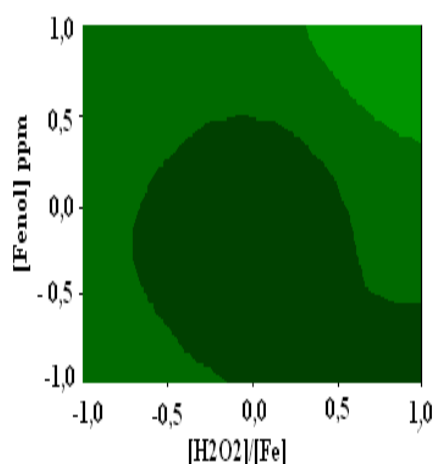


Figura B5. Contorno para el porcentaje de remoción de COT vs [Fenol]; $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en foto-Fenton.

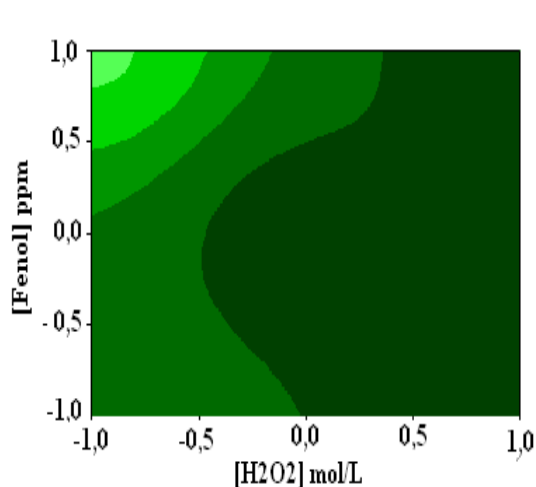


Figura B6. Contorno para el porcentaje de remoción de COT vs [Fenol]; $[H_2O_2]$ en foto-Fenton

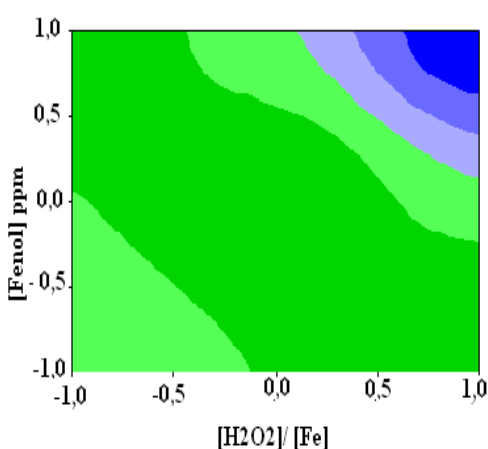
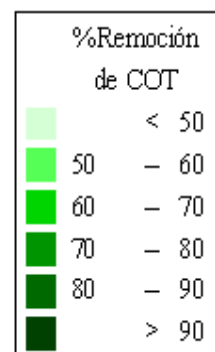


Figura B7. Contorno para el porcentaje de remoción de DQO vs [Fenol]; $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ en foto-Fenton.

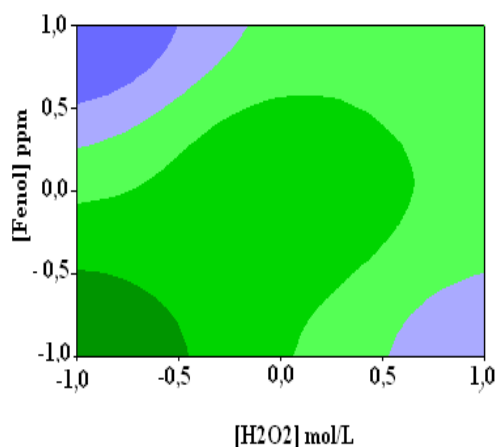
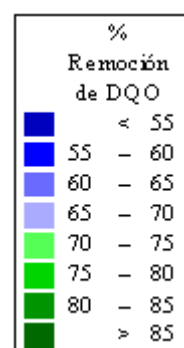


Figura B8. Contorno para el porcentaje de remoción de DQO vs [Fenol]; $[H_2O_2]$ en foto-Fenton.



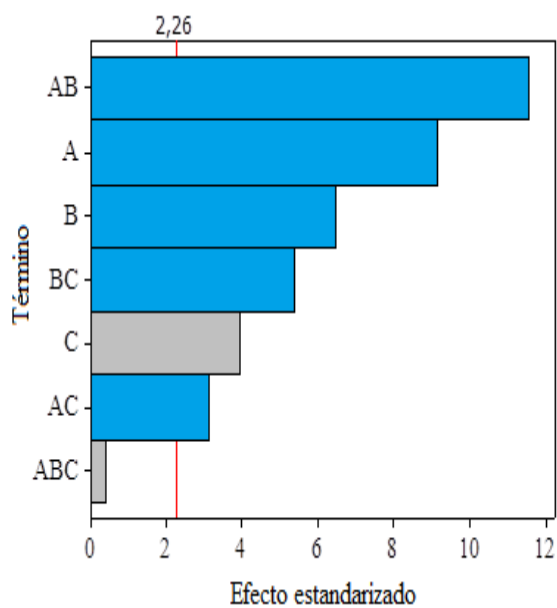


Figura B9. Efectos estandarizados para % COT en fotocátalisis con TiO_2 , con un $\alpha=0,05$.

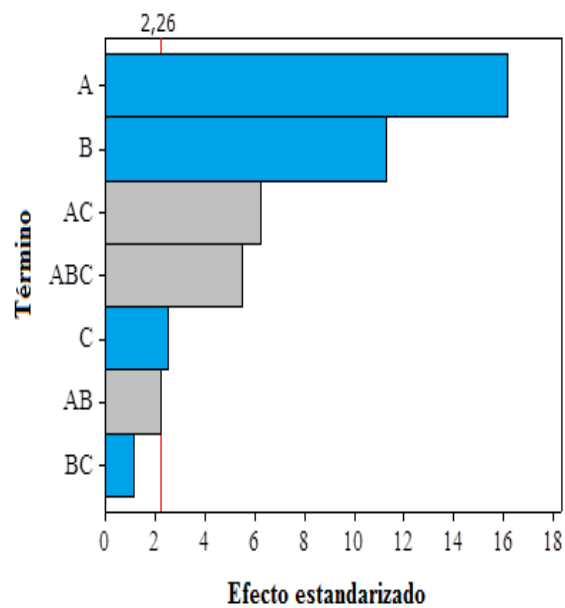


Figura B10. Efectos estandarizados, % DQO en fotocátalisis con TiO_2 .

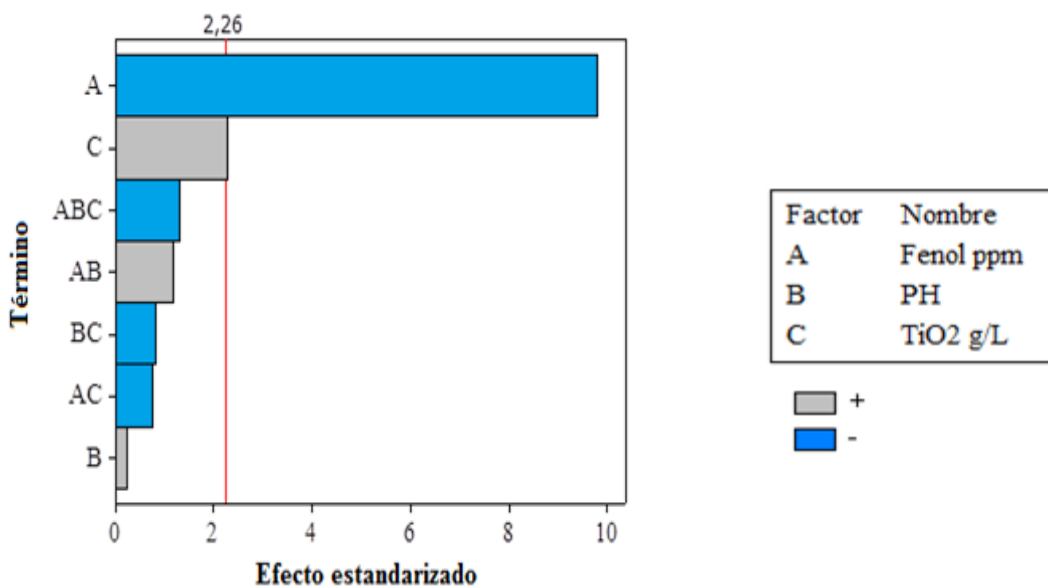


Figura B11. Efectos estandarizados para Conversión de fenoles en fotocátalisis con TiO_2 , con un $\alpha=0,05$.

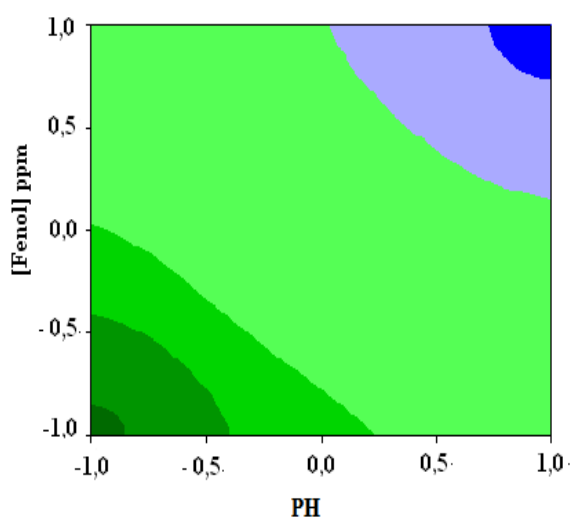


Figura B12 Contorno para el porcentaje de remoción de DQO vs [Fenol]; pH.

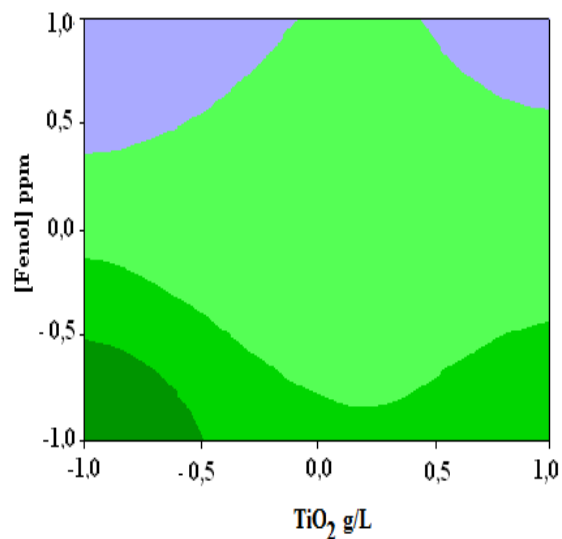


Figura B13.Contorno para el porcentaje de remoción de DQO vs [Fenol]; [TiO₂].

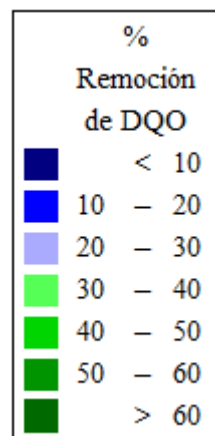
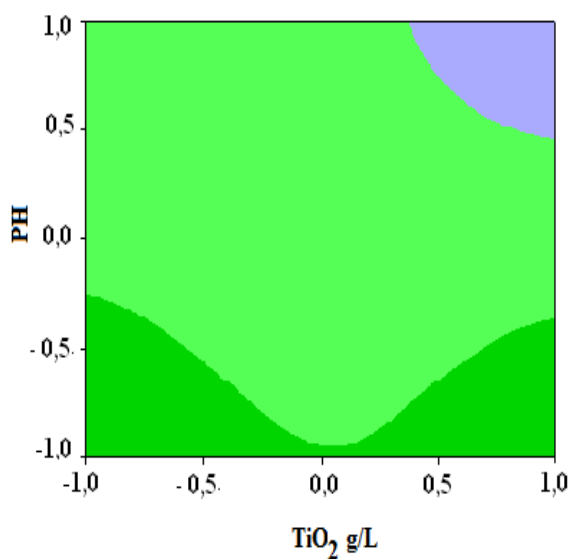


Figura B14. Contorno para el porcentaje de remoción de DQO vs pH; [TiO₂].