

EVALUATION OF TWO PHOTOCATALYZERS: TiO_2 AND SnO , SUPPORTED IN GRAPHENE OXIDE, FOR TREATMENT OF WASTE WATER FROM A CLINIC IN THE CITY OF CALI.

EVALUACIÓN DE DOS FOTOCATALIZADORES: TiO_2 Y SnO , SOPORTADOS EN ÓXIDO DE GRAFENO, PARA TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL PROVENIENTE DE UNA CLÍNICA DE LA CIUDAD DE CALI

Laura Rosero Parra^a, Lizeth Guerrero Pantoja^a, Natali Lorena Mena^a, Julián Urresta A^b, Fiderman Machuca Martínez^a

^a Facultad de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
laura.rosero@correounivalle.edu.co, lizeth.jazmin.guerrero@correounivalle.edu.co

^b Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Universidad del Valle, Cali, Colombia
julian.urresta@correounivalle.edu.co

Abstract

The effectiveness of two photocatalyzers TiO_2 and SnO supported in graphene oxide (TiO_2 -GO and SnO -GO) in the removal of organic matter present in an effluent from a clinic in the city of Cali was evaluated at laboratory scale. The experimental design evaluated allows concluding that variables such as catalyst type and concentration, affect the efficiency of organic matter reduction. Higher levels of reduction were achieved, chemical oxygen demand COD (85%) phenol (80%) and dissolved organic carbon DOC (94%) obtained at the concentration of 1.5 g/L TiO_2 -GO.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; tin oxide; graphene oxide; chemical oxygen demand.

Resumen

Se evaluó a escala laboratorio la efectividad de dos fotocatalizadores TiO_2 y SnO soportados en óxido de grafeno (TiO_2 -OG y SnO -OG) en la remoción de la materia orgánica presente en un efluente de una clínica de la ciudad de Cali. El diseño experimental evaluado permite concluir que variables como tipo de catalizador y concentración afectan la eficiencia de disminución de materia orgánica. Los mayores niveles de disminución alcanzados fueron demanda química de oxígeno DQO (85%), Fenol (80%) y carbono orgánico disuelto COD (94%) obtenidos a una concentración de 1.5 g/L de TiO_2 -OG.

Palabras clave: Fotocatálisis heterogénea; dióxido de titanio; óxido de estaño; óxido de grafeno; demanda química de oxígeno.

1 Introducción.

Entre un gran número de contaminantes emergentes (CE), los que representan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos, en particular, los antibióticos (Damià & López 2008), por ello una de las fuentes de mayor relevancia son las aguas residuales procedentes de centros hospitalarios que no reciben tratamientos convencionales y son direccionadas a las plantas tratadoras de agua potable (PTAP), las cuales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias. Por consiguiente, una alta proporción de estos compuestos y sus metabolitos no sufren ningún cambio y entran con una gran toxicidad al medio acuático (Dougherty et al. 2010). Además, debido a sus propiedades físico-químicas (alta solubilidad en agua y baja biodegradabilidad) son capaces de llegar a cualquier medio natural y representar un grave riesgo debido al consumo de agua potable (García Gómez et al. 2011).

En Colombia antes del año 2015 el tratamiento de aguas residuales hospitalarias no era controlado por las entidades ambientales competentes, representado un problema de salud y riesgos sanitario (Carlos & Fabián 2013). Hoy en día, entidades como DAGMA (Departamento Administrativo de Gestión del Medio ambiente) y las empresas municipales (EMCALI) han coordinado planes sancionatorios basados en la resolución 631 del 2015 estipulada por el Ministerio de Desarrollo y Ambiente Sostenible (MINAMBIENTE 2015), la cual establece los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. Por ejemplo, entre los años 2017 y 2018 en la ciudad de Cali centros de rehabilitación, institutos radiológicos, laboratorios dermatológicos y reconocidas clínicas han sido sancionadas por incumplimiento de parámetros como DQO, DBO, SST, fenoles, sulfuros, grasas y aceites (<http://www.cali.gov.co/documentos/2036/autos-y-resoluciones/>; accesado: 5 Enero 2019)

Una alternativa viable para la oxidación de los compuestos presentes en las aguas residuales hospitalarias son los procesos de oxidación avanzada (PAO's), basados en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes por medio de la generación y el uso de especies transitorias altamente reactivas, como el radical hidroxilo (Gogate & Pandit 2004). Entre estos procesos se destacan los procesos fotocatalíticos con catalizadores capaces de absorber energía en el espectro visible ajustándose a las condiciones atmosféricas reales de la región y con fines de explotación comercial.

Según estudios anteriores la combinación de materiales semiconductores soportados en carbono, mejora la actividad fotocatalítica al trasladar el espectro de absorción hacia el rango visible, el óxido de titanio (TiO_2) ha sido estudiado en soportes de carbono como: carbón activado, fullereno, grafeno, nanotubos entre otros, (Fernández L. 2012) contrario a ello no hay antecedentes de caracterización y evaluación del óxido de estaño en fase romarchita (SnO) soportado en óxido de grafeno (OG), aplicado a procesos fotocatalíticos.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar dos fotocatalizadores (TiO_2 -OG y SnO -OG) y evaluar el efecto de la concentración en la disminución de la carga orgánica de un agua residual hospitalaria de la ciudad de Cali.

2 Metodología experimental

2.1 Materiales y reactivos.

Los reactivos de grado analítico utilizados fueron: grafito, nitrato de sodio, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido clorhídrico, permanganato de potasio, peróxido de hidrogeno, hidróxido de amonio, etanol anhidro (MERC grado reactivo), di cloruro de estaño (PANREAC), tetracloruro de titanio (FISHER) agua destilada MILLIQ y nitrógeno (CRYOGAS).

2.2 Síntesis del soporte: óxido de grafeno.

Se mezcló en un vaso de precipitado 0.5 g de grafito y 0.5 g de nitrato sódico, posteriormente en un baño de agua fría se adiciono 23 mL de ácido sulfúrico a la mezcla seguido por la adición lenta de 3 g de permanganato de potasio, se dejó actuar el ultrasonido por un periodo de 20 minutos, terminado este tiempo se adiciono lentamente 100 mL de agua, 3 mL de peróxido de hidrogeno y finalmente 40 mL de agua destilada. (Esmaeili & Entezari 2014)

La solución resultante se centrifugó a 1900 rpm por 5 minutos, posteriormente se lavó con una solución al 10% de HCl, este efluente se centrifuga por segunda vez (1900 rpm) y se realizó un lavado final con agua destilada al sólido obtenido, la mezcla heterogénea final se llevó a 80°C en un horno de convección, hasta obtener un precipitado seco.

2.3 Síntesis de romarchita SnO e impregnación al soporte (OG).

Se pesaron 4.2 g de OG y se disolvieron en 421 mL de agua destilada. Posteriormente, se mezcló esta solución con la solución precursora de estaño, la cual fue preparada adicionando 6.67 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de una solución 20 M de ácido acético a 80 °C, seguidamente se adicionaron 5 gotas de HCl fumante y se dejó en reposo por 24 h.

Al mezclar las soluciones anteriores, se tituló potenciométricamente con NH_4OH al 28%, la solución se llevó a pH 6, y finalmente se dejó sedimentar por 24 h. La solución resultante se introdujo en un horno de convección a 100 °C, hasta obtener un sólido seco. El sólido obtenido fue calcinado a 150 °C en presencia de nitrógeno. (Mena, N., 2018).

2.4 Síntesis de óxido de titanio (TiO_2) e impregnación al soporte (OG).

Para ello se preparó una solución disolviendo 0.0905 g de TiCl_4 en 20 mL de etanol anhidro, 3 mL de HCl 37% y 20 mL de agua destilada. Por otro lado, se adicionaron 0.1 g de óxido de grafeno en 10 mL de agua destilada, esta solución de óxido de grafeno fue depositada gota a gota sobre la solución de óxido de titanio por medio del método de impregnación húmeda.

La solución resultante se introdujo en un horno de convección a 100 °C, por 3 horas hasta obtener un sólido seco. El sólido obtenido fue calcinado a 400 °C en una mufla en presencia de nitrógeno (Mena et al. 2018).

2.5 Caracterización

2.5.1 Fotocatalizadores.

Con el fin de caracterizar los grupos funcionales del soporte y fotocatalizadores sintetizados, se tomaron espectros infrarrojos (IR) por transformada de Fourier, con el equipo JASCO equipado con una celda ATR.

Para los análisis de reflectancia difusa, se utilizó un espectrómetro USB 4000 ocean optics, cómo fuente de luz se utilizó una lámpara de halógeno fibra ópticas multimodal. Por otro lado, se realizó una microscopia electrónica de barrido (MEB), para observar la estructura y determinar la distribución de los tamaños de la partícula cristalina. Para este análisis la muestra se impregnó con un metalizado superficial con oro en el equipo Denton Vacum Modelo Desk. La inspección de la muestra se realizó en un microscopio JEOL Modelo JSM 6490 LV en el modo de electrones retro dispersados mediante un voltaje de aceleración de 20kV, esto con el fin de obtener información de cambios de composición química a través de la imagen. Las micrografías se realizaron a 500 aumentos.

2.5.2 Muestras.

La medición del carbono orgánico disuelto COD, se realizó en el equipo SHIMADZU COD VCPH Total Organic Carbon Analyzer siguiendo los lineamientos del método estándar 5310-B.

Para cuantificar la demanda química de oxígeno DQO se digitaron las muestras por 2 horas a $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, según lo establecido en el método estándar 5220B; posteriormente se utilizó un espectrofotómetro SHIMADZU UV 1800, a una longitud de onda de 360 nm.

Por otro lado la medición de fenol se realizó con el test HI3864 de HANNA instruments.

2.6 Procedimiento experimental.

Se caracterizó la muestra de agua residual hospitalaria compuesta (tomada de varias cajas de vertimientos como: pabellón de oncología, laboratorio clínico, hospitalización y lavandería), facilitada por una clínica de la ciudad de Cali - Valle del Cauca.

Las muestras fueron almacenadas en recipientes plásticos, refrigeradas a 4°C para análisis como el COD, también fueron preservadas con ácido sulfúrico grado analítico para los análisis como DQO y fenol, todo ello para garantizar la integridad de la muestra (ver tabla 1). Para el desarrollo experimental, las muestras fueron agitadas antes de realizar cada análisis, con el fin de garantizar la homogeneidad de la alícuota tratada.

En matraces de 100 mL se adicionaron 0.0250, 0.075 y 0.15 gramos de cada fotocatalizador, aforando con agua residual. Posteriormente alícuotas de 20 mL fueron expuestas al reactor "Suntest" que simula una radiación de 500 W/m^2 , durante 1 hora y bajo agitación constante (180 rpm). Terminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y finalmente se procedió a realizar los análisis de interés.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de OG, SnO-OG y TiO_2 -OG, por FTIR y MEB.

En el espectro infrarrojo del óxido de grafeno (figura 1) se observa el pico de tensión del grupo hidroxilo a 3225.36 cm^{-1} (1), el cual hace representa el agua adsorbida por el fotocatalizador. Continuando en el espectro los picos 1713.44 cm^{-1} (2) y 1620.88 cm^{-1} (3), son atribuidos al enlace carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ respectivamente, por último el pico a 1041.37 cm^{-1} (4) representa el enlace $\text{C}-\text{O}$ (Zuluaga F et al. 2000), la presencia de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$ evidencian la oxidación del grafito según estudio reportado por Esmaeili A & Entezari M.H 2014.

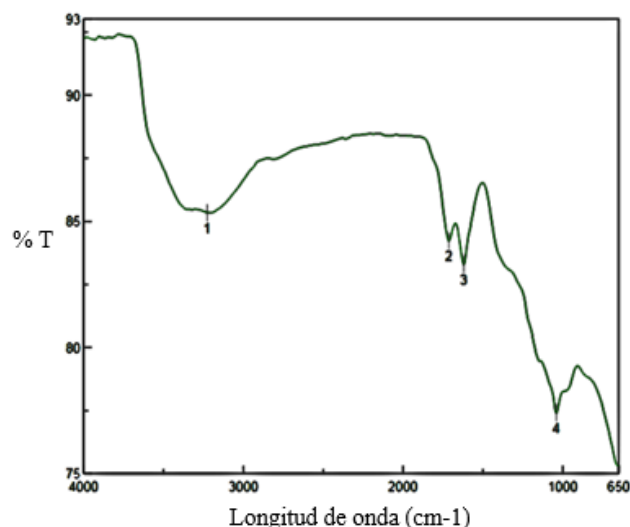


Figura 1. Espectro IR del óxido de grafeno $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En el espectro infrarrojo del fotocatalizador SnO-OG (figura 2) el pico a 3124.12 cm^{-1} (1) representa el agua adsorbida por el fotocatalizador, debido a que a 150°C el agua no pudo ser removida completamente; otro pico relevante del espectro corresponde al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) ubicado a 1567.84 cm^{-1} (2), el pico de deformación del enlace $\text{C}-\text{H}$ se observa a 1398.14 cm^{-1} (3), más adelante el pico del enlace carbono-oxígeno se encuentra a 1206.26 cm^{-1} (4), y por último dirigiéndose a la región inorgánica del espectro infrarrojo, se observa la banda característica del enlace $\text{Sn}-\text{O}-\text{H}$ a 560.22 cm^{-1} (5) (Zuluaga F et al. 2000), aclarando que los picos 2 y 3 pueden ser atribuidos también a sobretonos de una segunda vibración del enlace $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ (López E 2012).

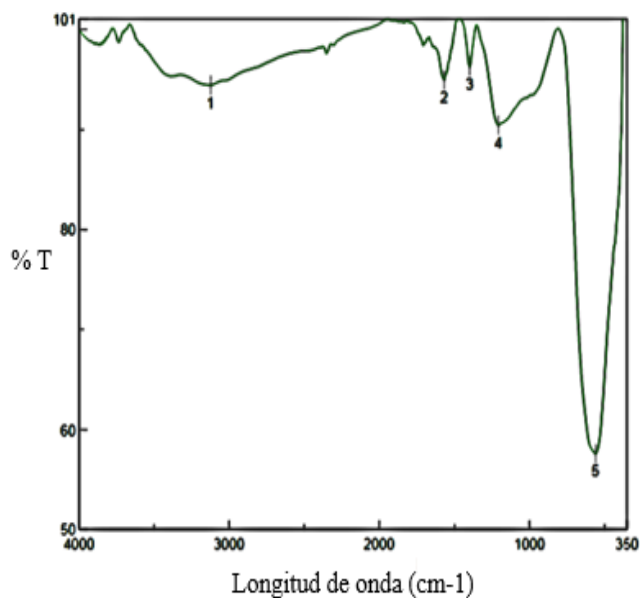


Figura 2. Espectro IR SnO-OG $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El espectro IR del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-OG}$ se observa en la figura 3, a 3740.26 cm^{-1} (1) y 3363.25 cm^{-1} (2) se observan los picos del grupo hidroxilo. Por otro lado, a 1707.66 cm^{-1} (3) y 1565.92 cm^{-1} (4) se presentan los picos del grupo carbonilo y el enlace $\text{C}=\text{C}$ respectivamente, los picos 1217.83 cm^{-1} (5) y 1132.97 cm^{-1} (6) pueden atribuirse a la presencia de grupos metilo en el óxido de grafeno. En la región inorgánica del espectro a una longitud de onda de 541.9 cm^{-1} (7) se encuentra el pico característico del enlace Ti-O-Ti (Zuluaga F et al. 2000).

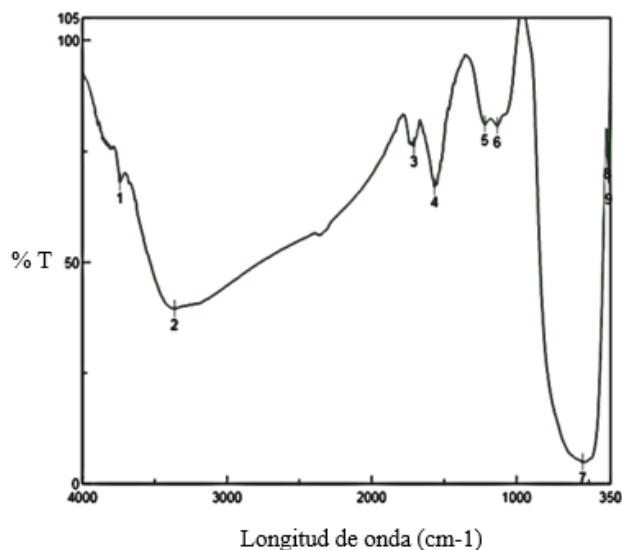


Figura 3. Espectro IR $\text{TiO}_2\text{-OG}$ 400 °C.

La banda 1 (figuras 1,2 y 3) representa el grupo hidroxilo presente en el compuesto, se observa que a medida que aumenta la temperatura de secado o calcinación, se reduce la banda, debido a que el agua adsorbida por el compuesto disminuye al incrementar la temperatura. Por otro lado, el incremento en la intensidad de la banda 2 (figura 3) es debida a la interacción TiO-H que a temperaturas de calcinación mayores a 300°C es más notorio, según el estudio reportado por (Solís C. 2008).

Al comparar la figura 1 con las figuras 2 y 3 se observa un desplazamiento de la longitud de onda hacia el espectro inorgánico, esto es debido a interacciones del estaño y titanio con oxígeno, carbono, entre otros compuestos.

En la figura 4, el óxido de grafeno muestra una superficie irregular con apariencia arrugada, presenta una morfología superficial cercana, ello puede ser atribuido a la exfoliación del compuesto por el ultrasonido al que fue sometido como lo explican Won-Chun & Feng-Jun Zhang 2011. Por otro lado, en la figura 5 se observa que la romarchita impregnada en óxido de grafeno presenta costras delgadas que intentan formar esferas, las partículas presentan irregularidad en la superficie debido al ácido acético (Urresta J. et al. 2014). En la figura 6 se pueden observar partículas cristalinas

aglomeradas con superficie irregular según lo expuesto por Mahdjoub N. et al. 2010.

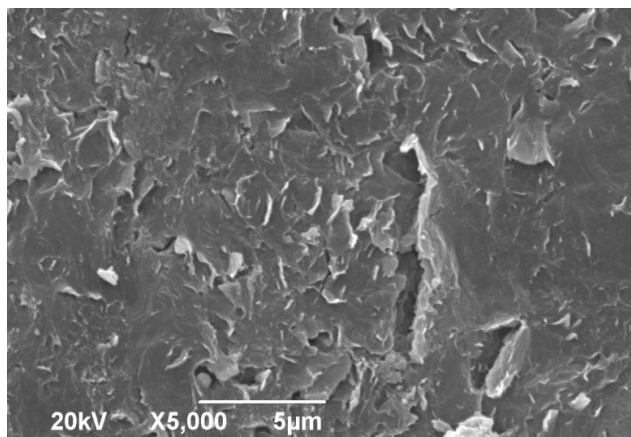


Figura 4. MEB del Óxido de grafeno.

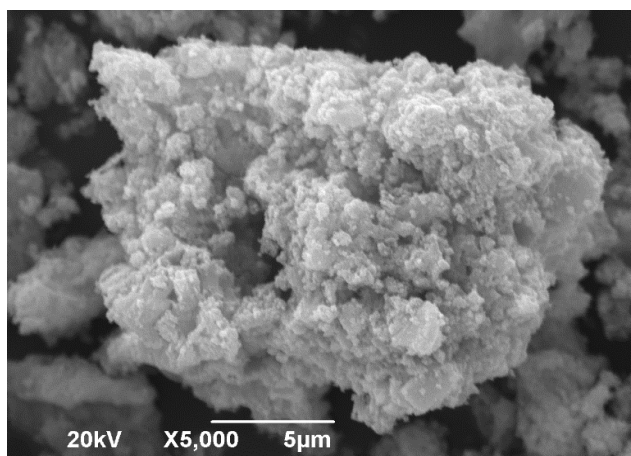


Figura 5. MEB del SnO-OG 150°C

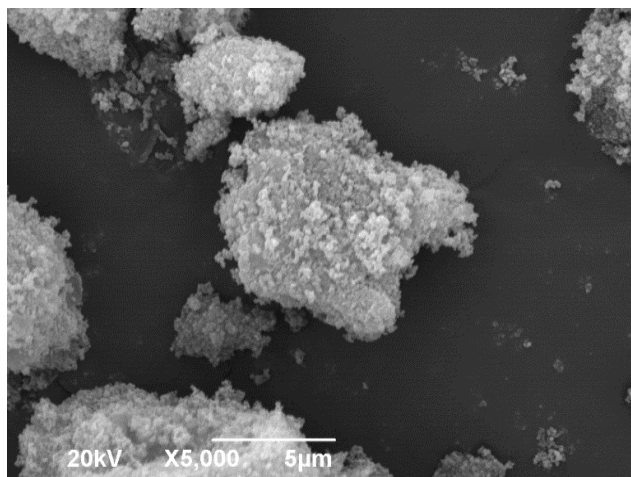


Figura 6. MEB del $\text{TiO}_2\text{-OG}$ 400 °C.

3.2 Resultados de la evaluación de los fotocatalizadores SnO-OG y TiO₂-OG.

3.2.1 Caracterización de muestra

Tabla 1 caracterización inicial del agua residual hospitalaria.

Parámetro	Concentración (ppm)	Norma (ppm)
DQO	650 ± 6	300
Fenol	5 ± 0.1	0.2
COD	638.82 ± 0.4	No registrada

*Norma 631 del 17 de marzo del 2015, pH: 7.9, Temperatura 25°C.

3.2.2 Análisis de resultados

En la evaluación del fotocatalizador los mayores porcentajes de disminución de materia orgánica durante el proceso se obtuvieron a 1.5 g/L de SnO-OG, los menores porcentajes con 0.25 g/L. Resaltando que a las concentraciones de 0.25 g/L y 0.75g/L no fue posible disminuir la concentración de fenol en la muestra. El blanco de SnO también evidenció una disminución de la DQO, COD y fenol, siendo la concentración de 1.5 g/L la de mayor porcentaje de disminución, sin embargo fue el SnO-OG el que obtuvo mejores resultados fotocatalíticos, como se observa en la figura 7.

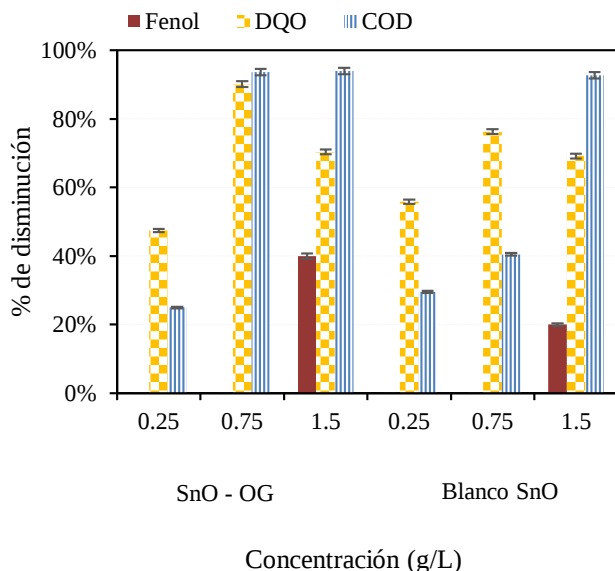


Figura 7. Porcentajes de disminución del fotocatalizador SnO-OG y del blanco SnO a 3 concentraciones.

Por otro lado, en la evaluación del fotocatalizador TiO₂-OG (figura 8) se exhiben resultados similares a los obtenidos con el catalizador SnO-OG, la menor concentración (0.25 g/L) presenta menores porcentajes de disminución. La concentración de 0.25 g/L y 0.75 g/L no presenta una disminución de la concentración de fenol en el efluente. La concentración de 1.5 g/L presenta mayores porcentajes de disminución con un 80% para el fenol, 85% de DQO y 94%

de COD. En cuanto al blanco de TiO₂, se observa una tendencia creciente de mineralización al aumentar la concentración, pero menor a la generada por el fotocatalizador mixto.

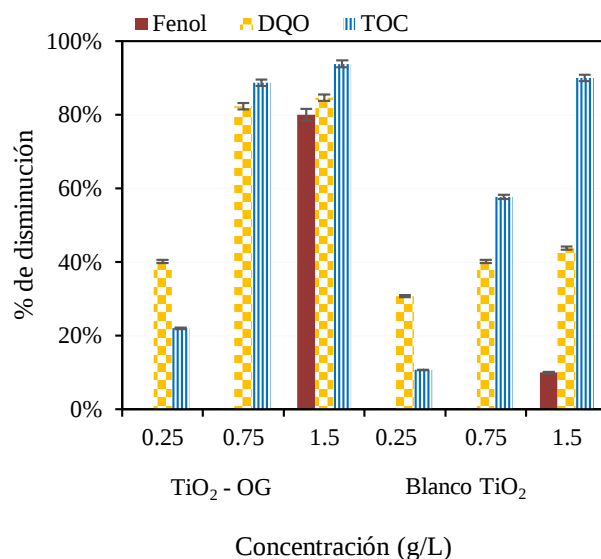


Figura 8. Porcentajes de disminución del fotocatalizador TiO₂-OG y del blanco TiO₂ a 3 concentraciones.

Las tendencias obtenidas indican que una mayor concentración de fotocatalizador implica una mayor generación de radicales hidroxilo, lo cual aumenta la eficiencia de disminución de materia orgánica. Sin embargo, elevadas concentraciones de fotocatalizador, pueden generar el efecto pantalla también llamado efecto de opacamiento, y es debido a la turbidez generada en la suspensión, en este estudio no se observó dicho comportamiento.

Como ya se ha mencionado, los altos porcentajes de mineralización de DQO, pueden ser atribuidos a la degradación de los contaminantes orgánicos; sin embargo, contaminantes como el fenol, no lograron ser mineralizados en su totalidad, por lo cual no fue posible obtener porcentajes de disminución de DQO mayores al 91%.

Según investigaciones de Giraldo et al. 2004 el pH del agua no afecta notablemente este tipo de tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO₂ a diferentes rangos. Sin embargo, se ha comprobado en otras investigaciones que este parámetro afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO₂ debido a su carácter anfotérico (Buiter et. al 2014).

Continuando con la evaluación de otro parámetro del agua residual, se observa que la presencia de fenol es significativa, (tabla 1), en una investigación realizada por Yang et al. 2014, la eliminación lograda fue cercana al 13%, en procesos de adsorción sólo se alcanzó hasta un 5% de disminución, al finalizar nuestra investigación logramos obtener una

disminución de fenol hasta un 80%, como ya se ha mencionado, posiblemente pueda deberse a que tanto la presencia de cloro, la energía absorbida, y las mismas propiedades del TiO_2 y OG hacen que este compuesto presente una mayor actividad fotocatalítica.

Wang et al. 2014 evidenciaron que en procesos de oxidación avanzada en presencia de radicales hidroxilo el fenol se oxida en primera instancia a hidroquinona y luego p-benzoquinona. Posteriormente, el anillo se rompe para formar ácido maleico conocido como un producto principal de la oxidación. El ácido maleico puede ser oxidado en ácido malónico, ácido oxálico y ácido fórmico. El ácido malónico puede ser oxidado en ácido acético. El ácido fórmico y el ácido oxálico pueden cambiar uno en el otro la mayoría de los ácidos carboxílicos también pueden ser oxidados directamente en dióxido de carbono y agua (Santos et al. 2004).

En la figura 9, se comparan los mejores resultados obtenidos para los fotocatalizadores evaluados, observando que el fotocatalizador TiO_2 -OG, exhibe mayores porcentajes de disminución de carga orgánica.

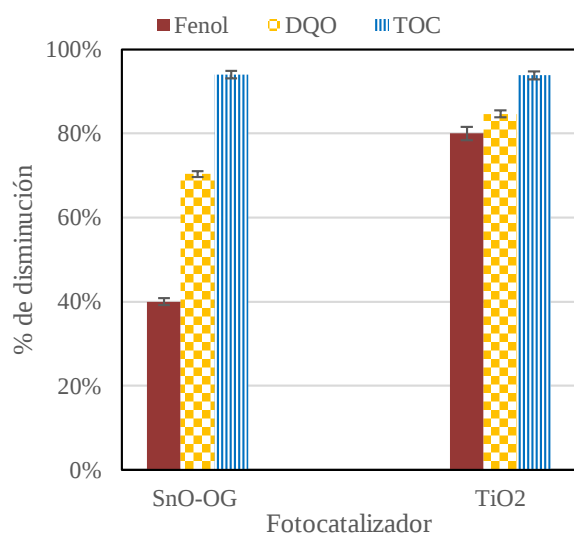


Figura 9. Comparación entre los mejores porcentajes de disminución de los catalizadores: SnO-OG y TiO_2 -OG.

3.2.3 Caracterización por MEB.

La caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido, evidencia la presencia de cloro en los fotocatalizadores (ver anexo 3.3 y 3.4), este cloro proviene principalmente de dos fuentes, la primera en la síntesis de SnO-OG, ya que la metodología implementada no permite una adecuada eliminación de los iones cloro y la segunda proviene de los lavados realizados en la síntesis de óxido de grafeno.

3.2.4 Caracterización por reflectancia difusa.

El análisis de reflectancia difusa permitió evidenciar que los fotocatalizadores soportados en óxido de grafeno, absorben aproximadamente un 80% de la radiación electromagnética en la región visible (ver anexo 3.5).

3.2.5 Caracterización por masas.

Contaminantes como sulfonamidas, fenoles (3,5-Dioctoxyphenol) y aromáticos son usualmente identificados como aquellos compuestos que tienen la mayor probabilidad de encontrarse en el agua residual hospitalaria (Referencia). En este caso, los grupos funcionales encontrados fueron ésteres, cetonas, aromáticos y aminas (ver anexo 3.6)

3.2.6 Análisis estadístico.

3.2.6.1 Análisis descriptivo.

En la figura 10 se observa que la concentración de fenol tiene el mismo comportamiento para los diferentes fotocatalizadores, es decir baja eliminación del contaminante, exceptuando el fotocatalizador TiO_2 -OG al 1.5 g/L, donde se obtiene la mayor eliminación de fenol del agua residual.

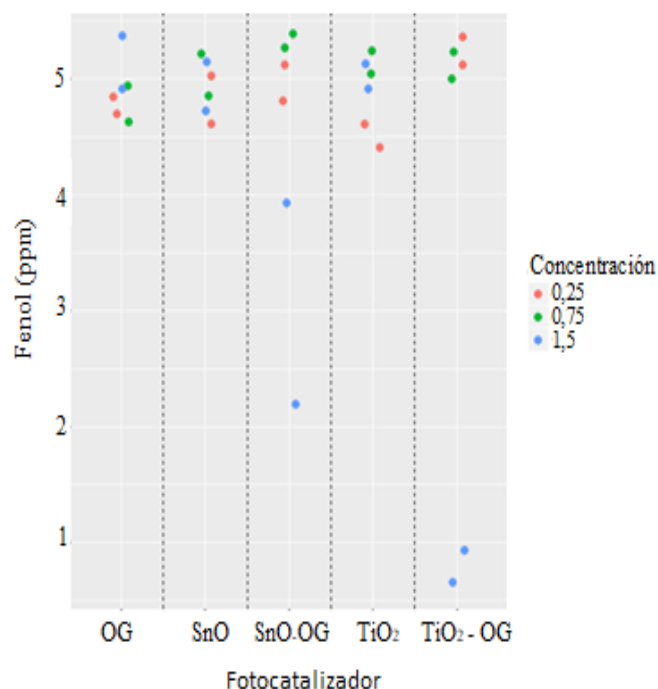


Figura 10 Concentración final de fenol en agua residual, para cada fotocatalizador a 3 niveles de concentración.

En cuanto a la variable DQO, la figura 11 muestra que existe una interacción entre el fotocatalizador y el nivel de

concentración, debido a que a diferentes concentraciones en un mismo fotocatalizador, produce un efecto diferente en la DQO, por ejemplo se aprecia que el fotocatalizador SnO-OG a una concentración de 0.75 g/L obtuvo la DQO más baja registrada (en promedio 64.05 ppm), mientras que a la misma concentración en el fotocatalizador SnO, alcanzó la DQO más alta del experimento (en promedio 579.76 ppm).

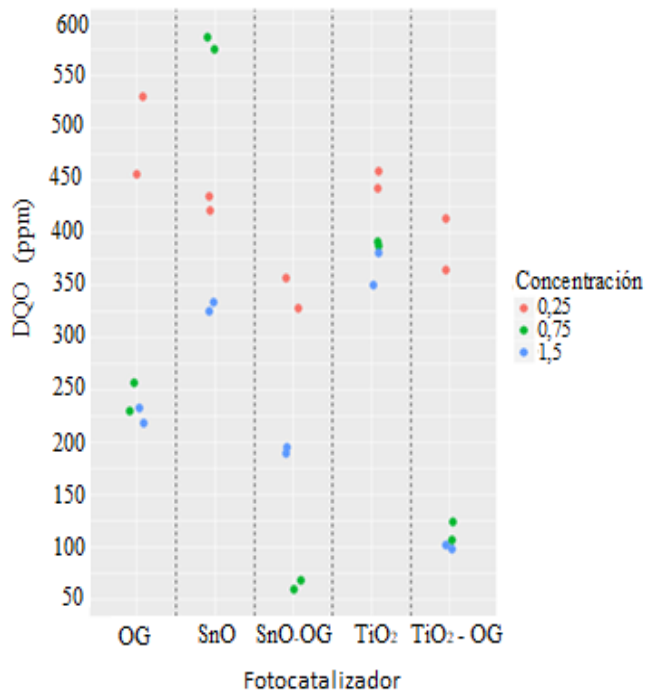


Figura 11 DQO en el agua residual después del tratamiento con los diferentes fotocatalizadores a 3 niveles de concentración.

La variable COD descriptivamente no evidencia una interacción entre el fotocatalizador y la concentración (ver figura 12), puesto que en todos los fotocatalizadores la concentración 0.25 g/L presentó la concentración más alta de COD, siguiendo las concentraciones 0.75g/L y 1.5 g/L, siendo esta ultima la que registro más bajas concentraciones, de este grafico se resalta que el fotocatalizador SnO-OG presenta mayor eliminación de materia orgánica, observándose un comportamiento similar en la figura 11.

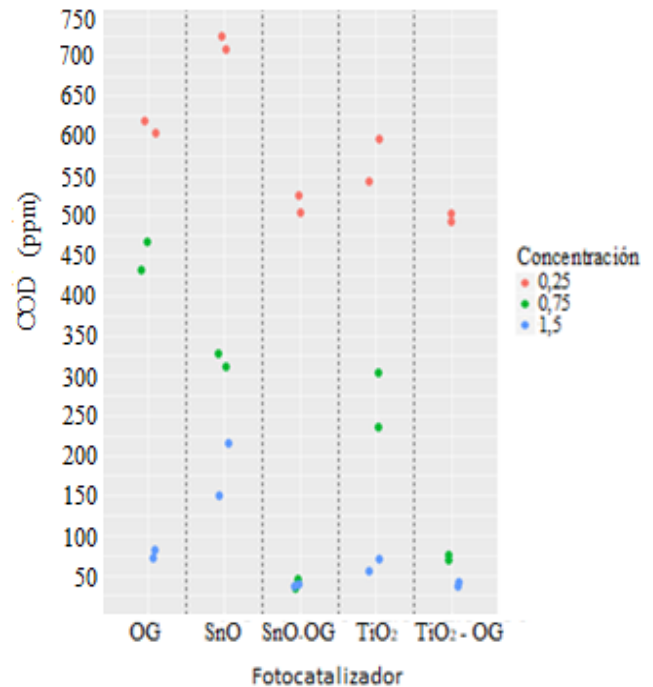


Figura 12 COD en el agua residual después del tratamiento con los diferentes fotocatalizadores a 3 niveles de concentración.

3.2.6.2 Diseño factorial (ANOVA).

El análisis estadístico se llevó a cabo empleando el programa de libre distribución R versión 3.5.1 (R Development Core Team, 2018), determinando diferencias estadísticas a un nivel de significancia del 10%.

Del estadístico F se concluye que la interacción es estadísticamente significativa en ambos casos, por lo que existe evidencia para sugerir que el efecto del fotocatalizador sobre cada una de los parámetros depende de los niveles que tome la concentración. (Ver anexo 5 tabla 1).

De acuerdo con lo anterior, y con los resultados obtenidos en el análisis descriptivo de la variable DQO, se realizan pruebas Pos-Anova Duncan con el fotocatalizador SnO-OG a una concentración de 0.75 g/L, comparándolo con TiO₂-OG 0.75 g/L y TiO₂-OG 1.5 g/L debido a que estos presentaron menor DQO, encontrando que existen diferencias significativas en ambas comparaciones realizadas con SnO-OG 0.75 g/L, por lo cual se sugiere que el fotocatalizador SnO-OG con una concentración de 0.75 g/L presentó la mejor disminución de materia orgánica (Ver anexo 5 tabla 2).

Por último se comparó los fotocatalizadores con menor concentración de COD (SnO-OG 0.75 g/L, SnO-OG 1.5 g/L, TiO₂ 1.5 g/L, OG 1.5 g/L, TiO₂-OG 0.75 g/L, TiO₂-OG 1.5 g/L), concluyendo que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ellos, por lo que no existe evidencia suficiente para sugerir cuál de estos presenta

menor concentración de COD, sin embargo con respecto a los demás tratamientos los pares SnO-OG 1.5 g/L-SnO-OG 0.75 g/L, TiO₂-OG 1.5 g/L-SnO-OG 0.75 g/L, TiO₂-OG 1.5 g/L-SnO-OG 1.5g/L registraron menor concentración de COD. (Ver anexo 5 tabla 3).

4. Conclusiones.

En la implementación de fotocatálisis heterogénea, para el tratamiento de aguas residuales provenientes de clínicas, se obtuvieron concentraciones finales satisfactorias respecto a la carga orgánica, por un lado la DQO cumple con lo estipulado en la norma nacional de vertimientos (menor a 300 ppm), pese a ello la concentración final del fenol en el agua residual no cumple dicha norma (menor a 0.2 ppm), sin embargo se obtuvieron buenos porcentajes de disminución de DQO (85%), COD (94%) y fenol (80%), siendo el TiO₂-OG a 1.5 g/L, el fotocatalizador que presento la mejor mineralización de contaminantes.

El análisis estadístico con un nivel de confianza del 90%, indica que en cuanto a la disminución de DQO el mejor fotocatalizador es SnO-OG a la concentración de 0.75 g/L, para el COD no hay evidencia de una diferencia significativa entre SnO-OG y TiO₂-OG a las concentraciones de 0.75 g/L y 1.5 g/L respectivamente, ya que ambos fotocatalizadores presentaron los mayores porcentajes de disminución. Por último, en la disminución de fenol en agua el fotocatalizador que presenta mayores porcentajes de disminución es el TiO₂-OG a 1.5 g/L.

5. Agradecimientos.

Los investigadores agradecen al grupo de investigación en catálisis aplicada y procesos LICAP, del departamento de Química de la Universidad del Valle y al proyecto de convocatoria interna 71030.

6. Referencias.

A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, F. Garcia-Ochoa, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, "Evolution of toxicity up on wet catalytic oxidation of phenol", *Environmental Science & Technology*, (2004) 38, 133-138

Adán María Cristina Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2008)

Anon, 2012. FOTODEGRADACIÓN OXIDATIVA DE FENOL CON CATALIZADORES TiO₂ -C. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA FOTOQUÍMICA DE LA FASE CARBONOSA.

Anon, 2003. Photocatalysts: Property Changes due to Preparation Condition . , 269(2001), p.2001.

Augugliaro, V. et al., 2012. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), pp.224-245. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>.

Buiter, R., Bondgenoot. , 1(1). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. p.92.

Duarte, C. & Gutiérrez, F., 2013. Tratamiento de agua residual hospitalaria previamente ozonizada utilizando un reactor anaerobio de lecho fijo. Bogotá , p.37.

Damià, L. & López, M.J., 2008. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico técnico de seguimiento de la política del agua. Jornada de presentación de resultados*, pp.1-27. Available at: <http://www.unizar.es/fnca/index3.php?id=1&pag=24>.

Dougherty, J.A. et al., 2010. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environment Quality*, 39(4), p.1173. Available at: <https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/39/4/1173>.

Esmaeili, A. & Entezari, M.H., 2014. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432, pp.19-25. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.055>.

Fernández L. 2012. Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO₂-C. análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa. p.222.

García Gómez, C., Gortáres Moroyoqui, P. & Drogui, P., 2011. Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Revista Química Viva*, (2), pp.96-105.

Giraldo, L., Franco, E. & Arango, J., 2004. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), pp.83-92.

Gogate, P.R. & Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid

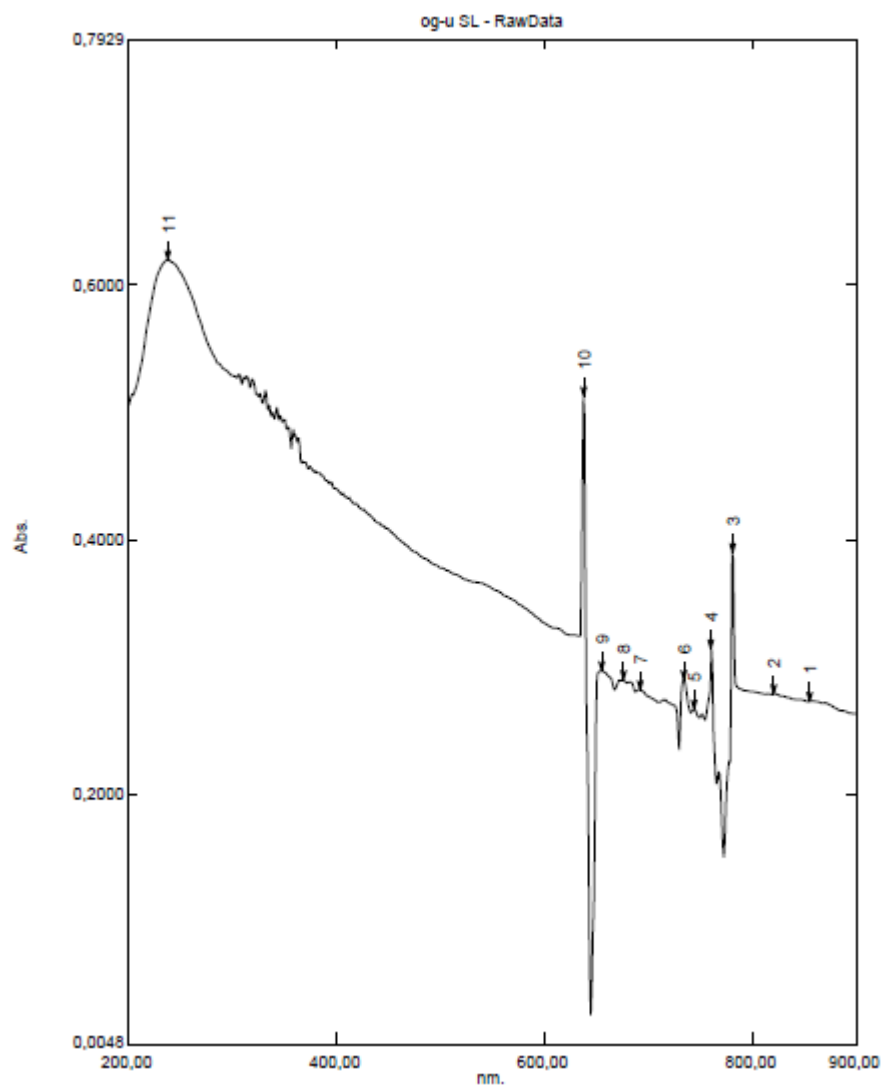
- methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), pp.553–597.
- Lopez E. 2012. Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%, p 21.
- Mahdjoub N. et al. 2010. SEM and Raman study of thermally treated TiO₂ anatase nanopowders: Influence of calcination on photocatalytic activity. 211. Pp 59-64
- Mena, N., 2018. Evaluación de fotocatalizadores semiconductores soportados en óxido de grafeno para procesos fotocatalíticos. Propuesta original doctoral, departamento de Química, Facultad de ciencias Naturales y exactas, Universidad del Valle.
- MINAMBIENTE, 2015. Resolución 631 De 2015. *Diario Oficial No. 49.486 de 18 de abril de 2015*, RESOLUCIÓN (Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. EL), p.73.
- Solis C. 2008. Adsorción del CO en nanoestructura de titanio. P.48.
- Urresta J. et al. 2014. Preparación y caracterización del óxido de estaño y su uso como catalizador en la reacción de epoxidación de esteres grasos insaturados. Universidad del Valle, Cali-Colombia, 16 pp. 49-59
- Wang, J. et al., 2014. Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(8), pp.1741–1749. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.015>.
- Won-Chun & Feng-Jun Zhang , 2011. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Reduced From a Mild Chemical Method. , 23(2), pp.875–879.
- Xu, H. et al., 2008. Journal of Solid State Chemistry Hierarchical chlorine-doped rutile TiO₂ spherical clusters of nanorods : Large-scale synthesis and high photocatalytic activity. , 181, pp.2516–2522.
- Yang, S. et al., 2014. Graphene oxide as an effective catalyst for wet air oxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 280, pp.55–62. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.051>.
- Zuluaga F, et al., 2000, Análisis orgánico clásico y espectral, Universidad del Valle, Cali-Colombia, p.p. 100-149.

Anexos

1. Sintensis del soporte y fotocatalizadores
 - 1.1 Barrido a diferentes longitudes de onda para el grafeno
 - 1.2 Titulaciòn potenciomètrica de ro marchita- oxido de grafeno
2. Caracterizaciòn del òxido de grafeno
 - 2.1 Espectro infrarrojo de oxido de grafeno
 - 2.2 MEB del oxido de grafeno
3. Caracterizacion de fotocatalizadores
 - 3.1 Espectro infrarrojo del TiO_2 -OG 400°C
 - 3.2 Espectro infrarrojo del SnO -OG 150 °C
 - 3.3 MEB del TiO_2 -OG 400°C
 - 3.4 MEB del SnO -OG 150 °C
 - 3.5 Reflectancia difusa TiO_2 -OG 400°C, blanco TiO_2 , SnO -OG 150 °C, blanco SnO .
 - 3.6 Resultados de la espectrometria de masas del agua residual antes y despues del tratamiento
4. Resultados del diseño experimental
5. Analisis estadistico del diseño experimental

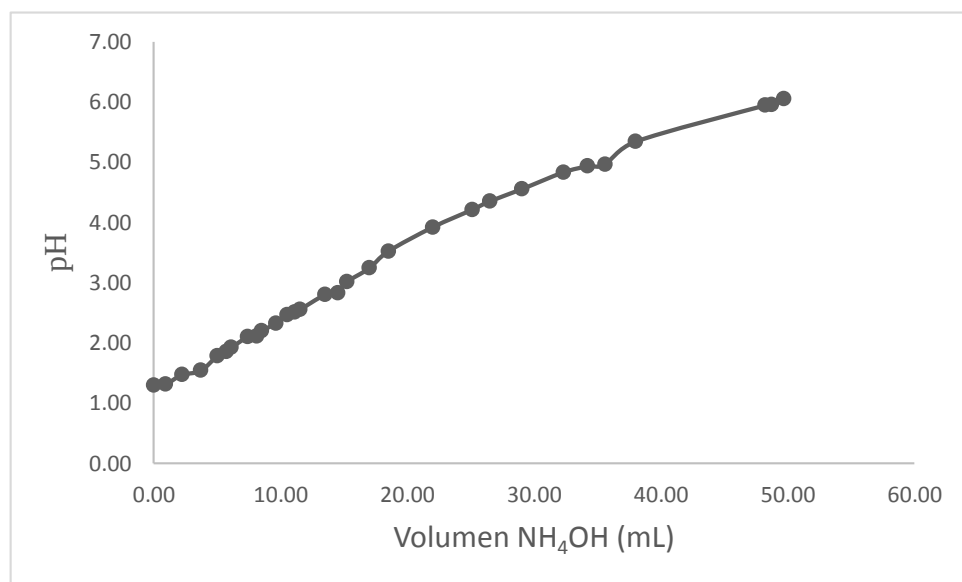
1 Síntesis de soporte y fotocatalizadores

1.1 Barrido a diferentes longitudes de onda oxido de grafeno.



1.2 Titulación potencio métrica de ro marchita (SnO)

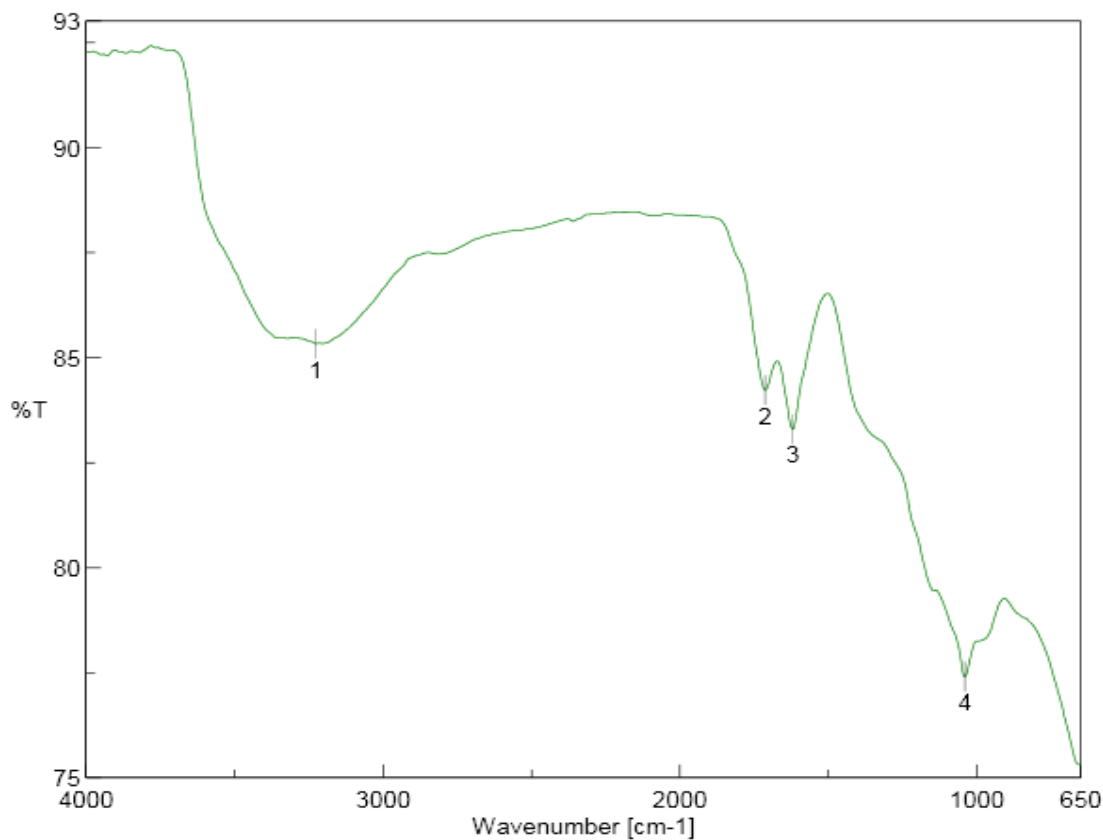
Volumen (mL)	pH
0.00	1.3
0.9	1.31
2.2	1.47
3.7	1.54
5.00	1.78
5.7	1.85
6.1	1.92
7.4	2.1
8.1	2.11
8.5	2.2
9.6	2.32
10.5	2.46
11.1	2.51
11.5	2.55
13.5	2.8
14.5	2.83
15.2	3.01
17.0	3.24
18.5	3.52
22.0	3.92
25.1	4.21
26.5	4.35
29.0	4.55
32.3	4.83
34.2	4.93
35.6	4.96
38.0	5.34
48.2	5.94
48.7	5.95
49.7	6.05



2 Caracterización del óxido de grafeno.

2.1 Espectro infrarrojo oxido de grafeno.

LABORATORIO DE DOCENCIA - ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



Sample name Grafeno
Company LAPIQ
Creation date 18/04/2018 02:40 p.m.
Data array type Linear data array
Horizontal axis Wavenumber [cm-1]
Vertical axis %T
Start 499.473 cm-1
End 7800.65 cm-1
Data interval 0.964233 cm-1
Data points 7573

[Measurement Information]

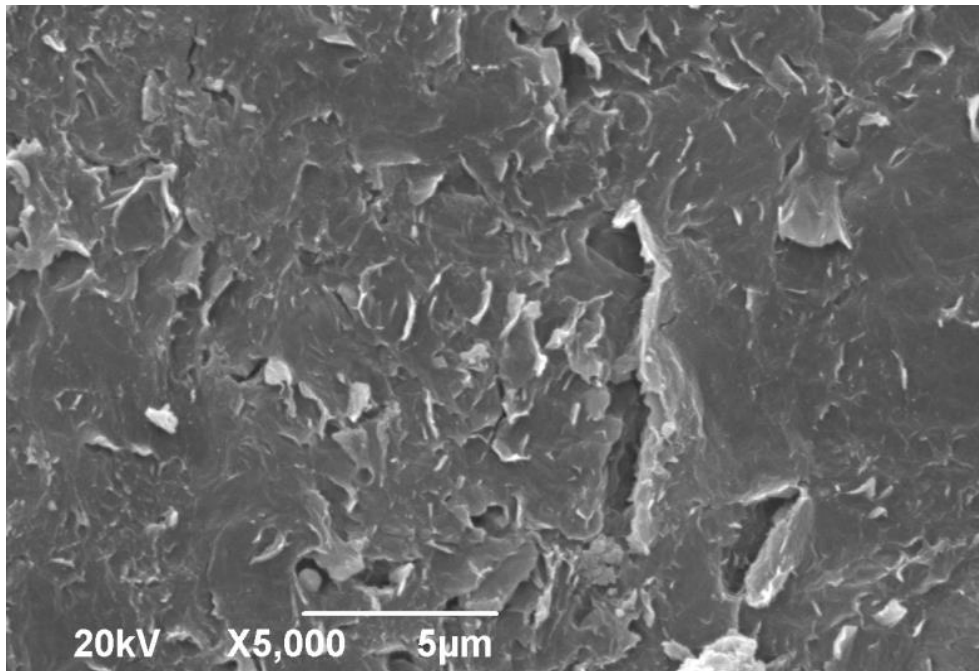
Model Name FT/IR-4100typeA
Serial Number B154961016
Accessory ATR PRO450-S
Accessory S/N A035361272
Light Source Standard
Detector TGS
Accumulation Auto (55)
Resolution 4 cm-1
Zero Filling On
Apodization Cosine
Gain Auto (4)
Aperture Auto (7.1 mm)
Scanning Speed Auto (2 mm/sec)
Filter Auto (30000 Hz)

— Grafeno.jws

Results of Peak Find

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3225.36	85.3266	2	1713.44	84.2202
3	1620.88	83.2888	4	1041.37	77.4031

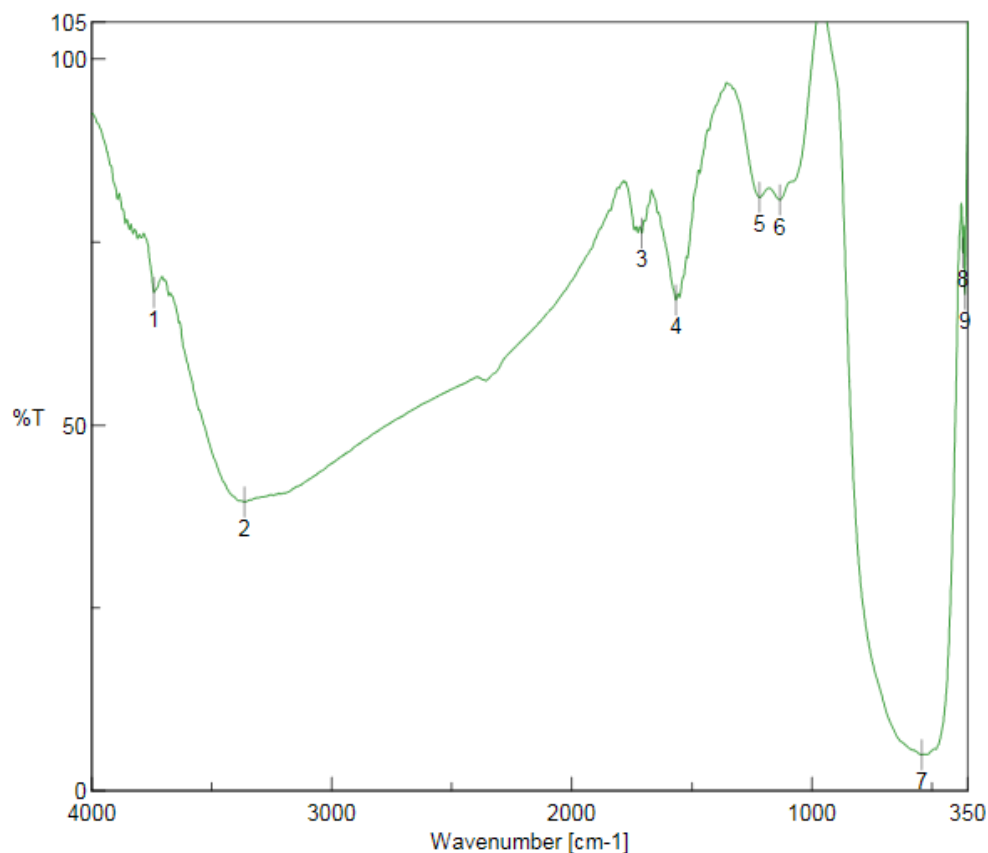
2.2 Resultados del SEM para OG



3 Caracterización de fotocatalizadores

3.1 Espectro infrarrojo del $\text{TiO}_2\text{-OG } 400^\circ\text{C}$

UNIVERSIDAD DEL VALLE - ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA



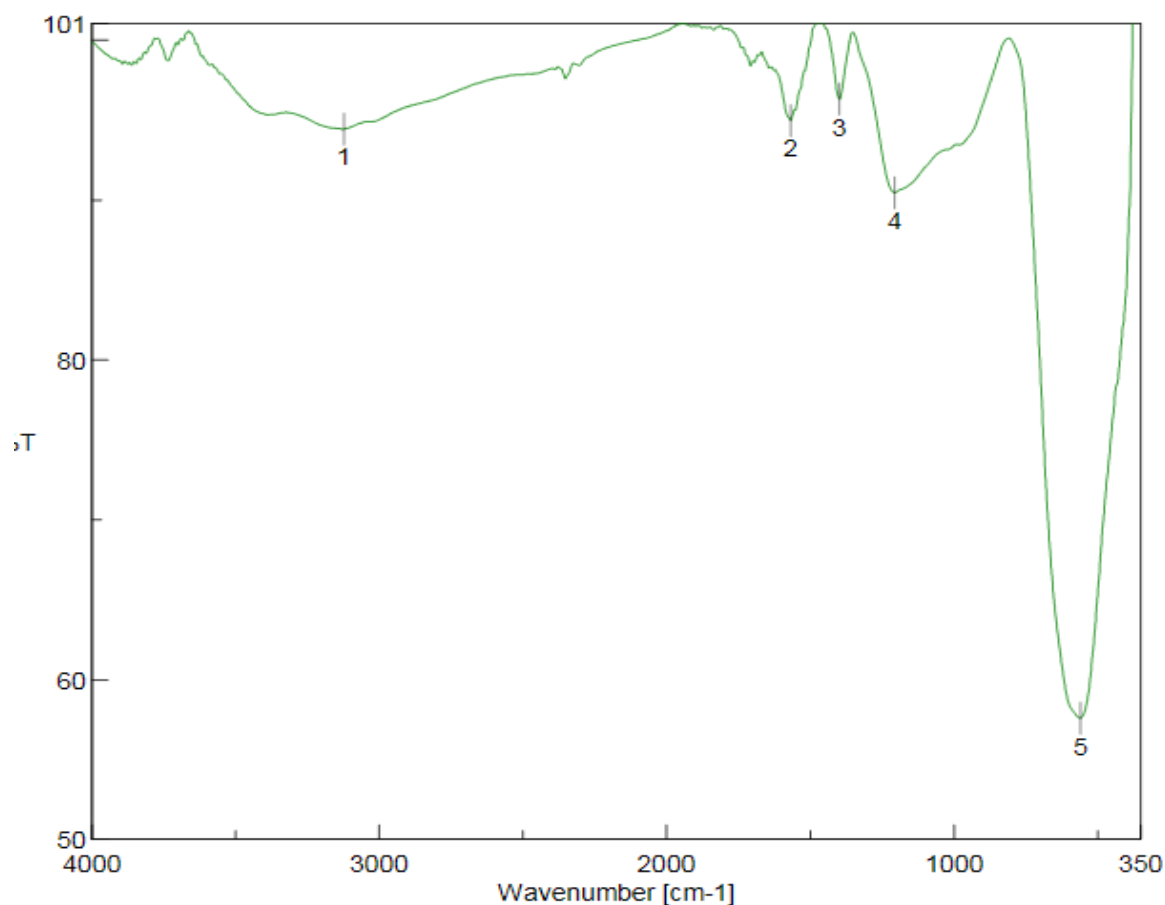
Sample name G200-17
Company LAPIQ
Creation date 10/07/2018 12:04 p.m.
Data array type Linear data array
Horizontal axis Wavenumber [cm-1]
Vertical axis %T
Start 349.053 cm-1
End 7800.65 cm-1
Data interval 0.964233 cm-1
Data points 7729
Model Name FT/IR-4100typeA
Serial Number B154961016
Light Source Standard
Detector TGS
Accumulation Auto (512)
Resolution 4 cm-1
Zero Filling On
Apodization Cosine
Gain Auto (128)
Aperture Auto (7.1 mm)
Scanning Speed Auto (2 mm/sec)
Filter Auto (30000 Hz)

G200-17.jws

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3740.26	68.0578	2	3363.25	39.4444
3	1707.66	76.1978	4	1565.92	67.0567
5	1217.83	81.072	6	1132.97	80.7234
7	541.899	4.90168	8	370.266	73.4463
9	361.588	67.8054			

3.2 Espectro infrarrojo del SnO-OG 150°C

UNIVERSIDAD DEL VALLE - ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE DOCENCIA



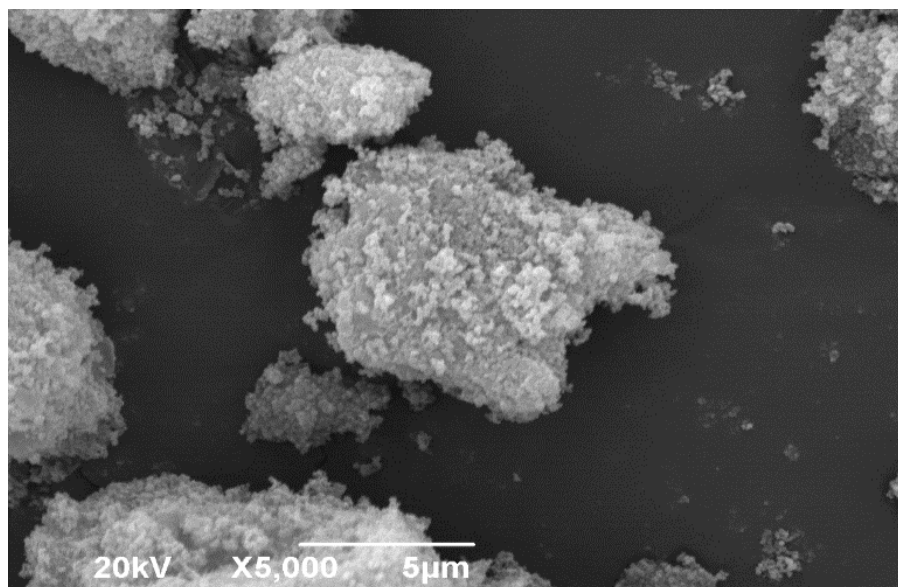
Sample name G200-13
Company LAPIQ
Creation date 09/07/2018 03:55 p.m.
Data array type Linear data array
Horizontal axis Wavenumber [cm-1]
Vertical axis %T
Start 349.053 cm-1
End 7800.65 cm-1
Data interval 0.964233 cm-1
Data points 7729
Model Name FT/IR-4100typeA
Serial Number B154961016
Light Source Standard
Detector TGS
Accumulation Auto (78)
Resolution 4 cm-1
Zero Filling On
Apodization Cosine
Gain Auto (8)
Aperture Auto (7.1 mm)
Scanning Speed Auto (2 mm/sec)
Filter Auto (30000 Hz)

G200-13.jws

Results of Peak Find

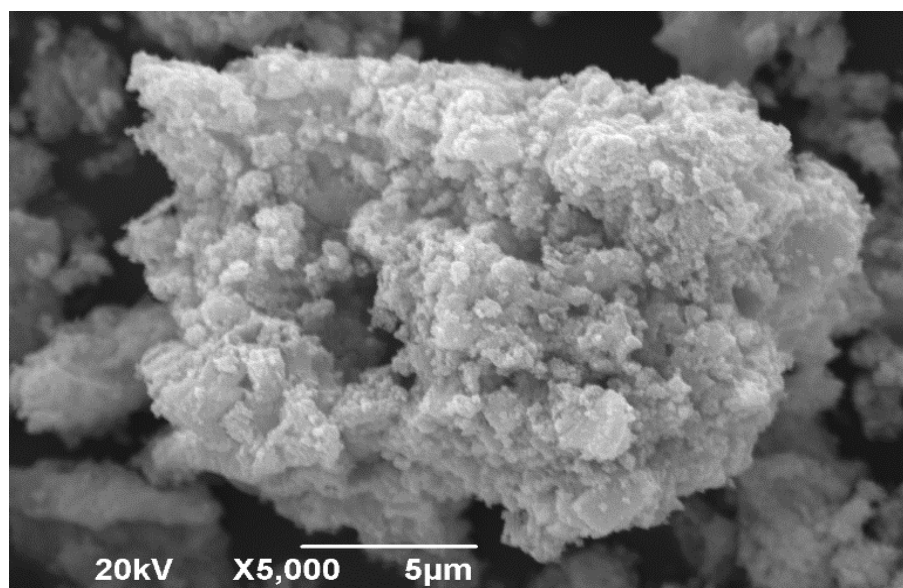
No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3124.12	94.3961	2	1567.84	94.9308
3	1398.14	96.2783	4	1206.26	90.4237
5	560.22	57.5766			

3.3 Resultados del MEB para TiO₂-OG 400°C



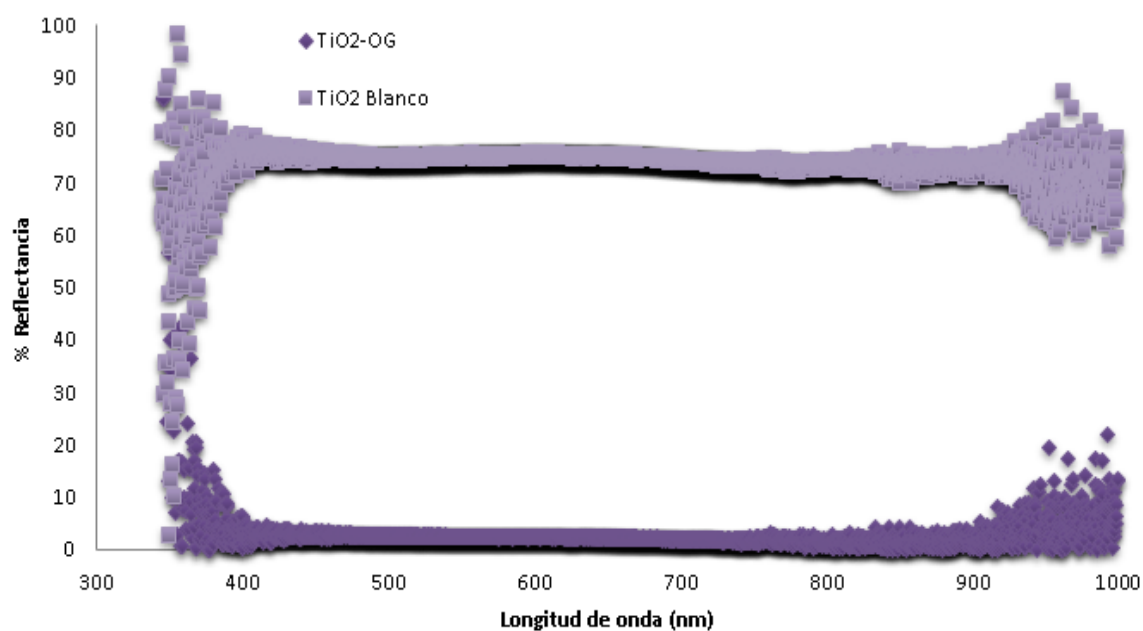
Spectrum	In stats.	C	O	Ti	Total
Spectrum 1	Yes	54.06	32.43	13.51	100.00
Spectrum 2	Yes	51.07	32.42	16.51	100.00
Spectrum 3	Yes	39.86	27.86	32.28	100.00
Spectrum 4	Yes	23.39	45.07	31.54	100.00
Spectrum 5	Yes	18.83	32.64	48.53	100.00
Spectrum 6	Yes	55.91	32.80	11.29	100.00

3.4 Resultados del MEB para SnO-OG 150°C

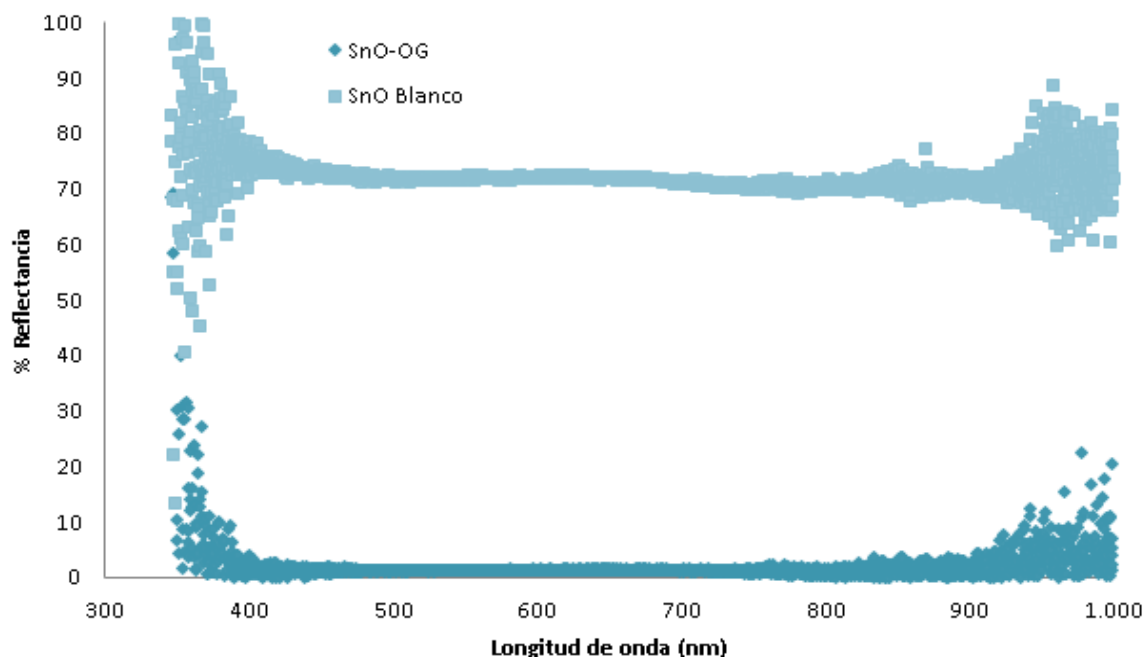


Spectrum	In stats.	C	N	O	Cl	Sn	Total
1	Yes	10.99		28.95	3.82	56.24	100.00
2	Yes	10.94		30.45	2.87	55.74	100.00
3	Yes	12.55		25.59	3.10	58.75	100.00
4	Yes	11.50	0.76	31.68	3.70	52.36	100.00
5	Yes	9.50		28.46	3.39	58.66	100.00
6	Yes	11.16		30.54	3.46	54.84	100.00

3.5 Datos de reflectancia difusa $\text{TiO}_2\text{-OG}$ 400°C, blanco TiO_2 , SnO-OG 150°C, blanco SnO .



Reflectancia difusa para catalizadores $\text{TiO}_2\text{-OG}$ y TiO_2 .



Reflectancia difusa para catalizadores SnO-OG . Y SnO .

3.6 *Resultados de la espectrometría de masas del agua residual antes y después del tratamiento*

4 Resultados del diseño experimental

Tabla de datos experimentales obtenidos en el tratamiento del agua residual con diferentes fotocatalizadores.

Fotocatalizador	Concentración (g/L)	FENOL (ppm)	DQO (ppm)	TOC (ppm)
Adsorción (promedio)	0	5	634.7	669.21
Fotólisis (promedio)	0	5	598.3	601.4
SnO-OG	0.25	5	356	504.56
		5	328	525.44
	Promedio	5	342	515
	0.75	5	68.23	34.56
		5	59.87	46.14
	Promedio	5	64.05	40.35
	1.5	4	189.56	40.1
		2	195.58	36.3
	promedio	3	192.57	38.2
SnO	0.25	5	435	708.5
		5	421	724.6
	Promedio	5	428	716.55
	0.75	5	585.65	312
		5	573.87	328
	Promedio	5	579.76	320
	1.5	5	324.6	150.56
		5	334.2	215.6
	promedio	5	329.4	183.08
OG	0.25	5	456	618.9
		5	530	604.54
	Promedio	5	493	611.72
	0.75	5	256.4	432
		5	229.38	468
	Promedio	5	242.89	450
	1.5	5	233.4	82.13
		5	218.02	71.67
	promedio	5	225.71	76.9
TiO2-OG	0.25	5	364.56	502.6
		5	413.44	493.4
	Promedio	5	389	498
	0.75	5	106.3	75.45
		5	123.5	69.324
	Promedio	5	114.9	72.387
	1.5	1	101.41	42.30
		1	98.15	36.5
	promedio	1	99.78	39.4
TiO2	0.25	3	457.87	596.78
		3	442.75	544.02
	Promedio	3	450.31	570.4
	0.75	5	391.0	303.54
		5	387.16	236.66
	Promedio	5	389.08	270.1
	1.5	5	349.60	56.45
		5	381.32	71.35
	promedio	5	365.46	63.9

5 Análisis estadístico del diseño experimental.

Diseño Factorial (ANOVA)

Resultados

En la Tabla 1 se muestra los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros, se puede apreciar que la interacción es estadísticamente significativa en ambos casos, por lo que existe evidencia para sugerir que el efecto del Fotocatalizador sobre cada una de los parámetros depende de los niveles que tome la concentración.

Tabla 1 de análisis de varianza para evaluar el efecto de los factores en las variables

Factor	Parámetro			
	DQO		COD	
	Estadístico	Valor-p	Estadístico	Valor-p
Fotocatalizador	195.6	≈ 0	115.6	≈ 0
Concentración	227.0	≈ 0	1366.5	≈ 0
Interacción	53.5	≈ 0	26.5	≈ 0

De acuerdo con lo anterior, y con los resultados obtenidos en el análisis de la variable DQO, se realizan las pruebas Pos-Anova Duncan con el tratamiento *SnO-OG* y *concentración 0.75*, comparándolo con los tratamientos $\text{TiO}_2\text{-OG } 0.75$ y $\text{TiO}_2\text{-OG } 1.5$ (dado que estos son los que presentaron menor DQO). En la tabla 2 se presentan los resultados encontrados, se observa que existen diferencias significativas en ambas comparaciones realizadas con *SnO-OG:0.75*, más aún la diferencia es positiva por lo cual se puede sugerir que el fotocatalizador *SnO-OG* con una concentración de 0.75 fue el que presentó menor DQO.

Tabla 2 comparación con los tratamientos de menor DQO

Comparación	Diferencia	Valor-p
$\text{TiO}_2\text{-OG:0.75} - \text{SnO-OG:0.75}$	50.85	0.02647*
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5} - \text{SnO-OG:0.75}$	35.73	0.09055*
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5} - \text{TiO}_2\text{-OG:0.75}$	-15.12	0.45587

*Efecto significativo al 10%

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos de las comparaciones realizadas con los tratamientos que menos COD presentaron (*SnO-OG:0.75*, *SnO-OG:1.5*, *TiO₂:1.5*, *OG:1.5*, *TiO₂-OG:0.75*, *TiO₂-OG:1.5*), se puede apreciar no existen diferencias estadísticamente significativas, por lo que no existe evidencia suficiente para sugerir cuál de estos presenta menor concentración de COD, sin embargo con respecto a los demás tratamientos estos son los que registraron menor nivel de COD.

Tabla 3 comparación con los tratamientos de menor COD

Comparación	Diferencia	Valor-p
$\text{TiO}_2\text{-OG:0.75-SnO-OG:0.75}$	32.04	0.18770
$\text{OG:1.5-SnO-OG:0.75}$	36.55	0.14648
$\text{SnO-OG:1.5-SnO-OG:0.75}$	-2.15	0.92768
$\text{TiO}_2\text{:1.5-SnO-OG:0.75}$	23.55	0.30223
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5-SnO-OG:0.75}$	-0.95	0.96619
$\text{OG:1.5-TiO}_2\text{-OG:0.75}$	4.51	0.84053
$\text{SnO-OG:1.5-TiO}_2\text{-OG:0.75}$	-34.19	0.17998
$\text{TiO}_2\text{:1.5-TiO}_2\text{-OG:0.75}$	-8.49	0.70562
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5-TiO}_2\text{-OG:0.75}$	-32.99	0.18749
SnO-OG:1.5-OG:1.5	-38.70	0.13632
$\text{TiO}_2\text{:1.5-OG:1.5}$	-13.00	0.58481
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5-OG:1.5}$	-37.50	0.14358
$\text{TiO}_2\text{:1.5-SnO-OG:1.5}$	25.70	0.29952
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5-SnO-OG:1.5}$	1.20	0.95730
$\text{TiO}_2\text{-OG:1.5-TiO}_2\text{:1.5}$	-24.50	0.30855