



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



POSGRADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

“Adsorción de iones selenato sobre carbón activado estimulado por luz
ultravioleta”

Tesis que presenta

Sarahit Sarely Aguilar Calderón

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Física

Director de Tesis:

Dra. Nabanita Dasgupta-Schubert

Morelia, Michoacán, Enero 2023

Declaración de responsabilidad

- Declaro que esta tesis titulada “Adsorción de iones selenato sobre carbón activado estimulado por luz ultravioleta”, es un trabajo original de mi investigación y ha sido escrito en su totalidad por mí.
- Declaro que esta tesis de investigación no constituye en ninguna de sus partes un plagio del trabajo material o intelectual de ningún otro autor.
- Declaro que esta tesis es prácticamente en su totalidad mi propio trabajo, la contribución colaborativa ha sido indicada claramente y reconocida.
- Declaro que esta tesis no contiene material que haya sido aceptado o presentado para obtener cualquier otro grado académico, otro título o diploma en una universidad u otra institución de educación superior diferente a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.
- Declaro que se han proporcionado las debidas referencias sobre toda la literatura y los recursos de apoyo respetando íntegramente el contenido científico de los trabajos citados, y que la presente tesis es original en su totalidad y no se deriva de ningún trabajo citado.

AUTOR



Sarahit Sarely Aguilar Calderón

ASESORA



Nabanita Dasgupta - Schubert

Carta de Responsabilidad social

A quien corresponda:

Por medio de la presente comunico que yo: Sarahit Sarely Aguilar Calderón con matrícula 0703312G perteneciente a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Posgrado en Ingeniería Física de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, manifiesto mi compromiso y actividad social derivada de la obtención de mi grado de maestría en modalidad de tesis titulada; Adsorción de iones selenato sobre carbón activado estimulado por luz ultravioleta, hago notar que este trabajo de investigación es muy importante para el análisis de la radiación sobre la materia, en este caso el efecto que tiene la irradiación de luz ultravioleta sobre el carbón activado que es un material sumamente utilizado para la adsorción y remoción de compuestos tóxicos.

Sin otro asunto que tratar quedo a su disposición

Atentamente



Nombre y Firma

Agradecimientos

Me van a faltar páginas para agradecer a las personas que se han involucrado en la realización de este proyecto de maestría, sin embargo, hago el reconocimiento especial a mi familia, mis padres Inés y Jorge y mi hermana Itzel que con su esfuerzo y dedicación me ayudaron a culminar esta tesis de maestría y me dieron el apoyo suficiente para no decaer cuando todo parecía complicado e imposible.

Agradecer a los docentes del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Física, a la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por compartir sus conocimientos, a los sinodales asignados la Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo y el Dr. Mauricio Ortiz Gutiérrez revisores de este proyecto, por las correcciones realizadas y el tiempo prestado, de manera especial, al Dra. Nabanita Dasgupta Schubert directora del proyecto de investigación quien acepto guiarme en este proceso.

Quiero expresar mi agradecimiento al M.C. Jorge Luis Rodríguez Alejandre, principal colaborador durante todo este proceso, quien con su orientación, conocimiento, colaboración y experiencia se desarrolló de este trabajo; así como al Laboratorio de Radiación de la UMSNH por abrirme las puertas de sus instalaciones, por la capacitación y el equipo requerido, también a los alumnos que colaboran en él.

Aquellos amigos (Mario y Selene), que se convierten en amigos de vida y aquellos que serán mis colegas, gracias por todo su apoyo y diversión. También a aquellos con los que comencé este proceso, Felipe, Vero, Ulises y René.

Índice

Carta de Responsabilidad social.....	III
Agradecimientos	IV
Abreviaturas.....	VIII
Lista de figuras	IX
Lista de tablas.....	XIII
Resumen.....	XIV
Abstract	XV
1. Capítulo I	1
Introducción	1
1.1. Justificación	3
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general.....	4
1.2.2. Objetivos particulares	4
1.3. Hipótesis.....	5
2. Capítulo II	6
Marco teórico.....	6
2.1. Interacción luz-materia	6
2.2. Dimensiones actuales e históricas del concepto de radiación.....	7
2.3. Algunos hitos históricos del desarrollo de las tecnologías de oxidación avanzada.....	8
2.4. Interacción de la radiación UV/VIS con la materia.....	9
2.4.1. La fotociencia en la investigación y el desarrollo.....	9
2.4.2. La onda electromagnética.....	10
2.4.3. La corriente de fotones y la ecuación de Planck	12
2.4.4. Rangos espectrales electromagnéticos de interés en la fotoquímica.....	13
2.4.5. Energías de los fotones, energías de disociación de los enlaces, longitudes de onda umbral e inicio de la absorción de las moléculas.....	16
2.4.6. Absorción de la radiación UV por las moléculas	16
2.4.7. La naturaleza de los estados de excitación electrónica	17
2.4.8. El diagrama de Jablonski	21
2.4.9. Absorción de la radiación UV/VIS por los sólidos	23
2.5. Tipos de lámparas utilizadas en la investigación	24
2.5.1. Propiedades específicas de las lámparas de arco de mercurio.....	27

2.6. Selenio	28
2.7. Selenio en el medio ambiente.....	30
2.7.1. Selenio en el suelo.....	30
2.7.2. Selenio en plantas.	31
2.7.3. Selenio en el agua.	31
2.7.4. Selenio en el aire	32
2.8. Importancia biológica del selenio	32
2.8.1. Selenoproteínas	32
2.8.2. Metabolismo del selenio	32
2.8.3. Deficiencia de selenio.....	33
2.8.4. Toxicidad del selenio.	34
2.8.5. Principales fuentes de selenio en el ser humano.....	35
2.9. Adsorción	36
2.9.1. Equilibrio de adsorción.....	36
2.10. Clasificación de las isothermas.....	37
2.11. Materiales adsorbentes	43
2.11.1. Materiales adsorbentes inorgánicos.....	45
2.11.2. Materiales adsorbentes carbonosos.....	46
2.12. Cinética de adsorción	50
2.12.1. Modelos empíricos.....	51
2.12.1.1. Modelo de pseudo-primer orden.....	51
2.12.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	52
3. Capitulo III	53
Materiales y métodos	53
3.1. Materiales y aparatos que se utilizarán:	53
3.2. Conjunto de muestras:.....	53
3.3. Preparación de la solución Sel (Na_2SeO_4):	54
3.4. Preparación del sustrato CA:.....	54
3.5. Calibración del medidor de conductividad/pH/TDS:	55
3.5.1. Medición de la concentración de un ion en solución por su conductividad:.....	56
3.6. Experimento de adsorción	57
3.6.1. Lámpara de UV-A	57
3.6.2. Lámpara de UV-C.....	58

4. Capítulo IV	60
Análisis y discusión de resultados	60
4.1. Caracterización de las lámparas de UV	60
4.2. Curvas de calibración	67
4.2.1. Concentración vs conductividad	67
4.2.2. Concentración Vs TDS	68
4.2.3. pH estándar Vs pH medido.....	69
4.3. Datos del experimento.....	69
4.4. Dosis de radiación UV.....	74
4.5. Isotermas de adsorción.....	75
4.5.1. Isoterma Langmuir	75
4.5.2. Parámetro de equilibrio de Langmuir	77
4.5.3. Isoterma de Freundlich	78
4.5.4. Factor de separación de Freundlich	80
4.6. Análisis termodinámico.....	81
4.7. Cinética de adsorción	86
4.8. Análisis y discusión de los resultados en general.....	88
5. Capítulo V	90
Conclusiones	90
6. Capítulo VI	91
Recomendaciones y sugerencias para futuro	91
.....	Referencias
.....	92

Abreviaturas

AC10	Carbón activado con 10 minutos de irradiación
AC60	Carbón activado con 60 minutos de irradiación
AC120	Carbón activado con 120 minutos de irradiación
CA	Carbón activado
cm	Centímetros
g	Gramos
h	Hora
J	Joule
K	Grados Kelvin
L	Litro
m	Metro
M	Molar
máx.	Máximo
mg	Miligramos
min	Minuto
ml	Mililitro
Na ₂ SeO ₄	Selenato de sodio
nm	Nanómetro
pH	Potencial de hidrogeno
s	Segundo
TDI	Agua tridestilada

Lista de figuras

- Figura 1 Algunas áreas interdisciplinarias de investigación y desarrollo relacionadas con los términos radiación / luz ultravioleta, medio ambiente y tecnología. (Oppenländer, 2003) -- 7
- Figura 2 La fotociencia moderna y sus subdominios y las principales tareas de la fotofísica. ----- 10
- Figura 3 Dibujo esquemático de una onda electromagnética con la dependencia de tiempo de propagación t y propagación dirección x a una gran distancia de la fuente generadora. (Oppenländer, 2003)----- 11
- Figura 4 Representación esquemática del acoplamiento de dos estados electrónicos por un campo eléctrico oscilante (q representa un electrón en un estado excitado y q' un electrón en su estado fundamental) (Oppenländer, 2003)----- 12
- Figura 5 Fotoexcitación de una molécula por absorción de un fotón: el proceso primario en fotofísica seguido por el proceso secundario----- 13
- Figura 6 Clasificación de la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda por debajo de 1200 nm como bandas con nombres específicos, y la interacción con moléculas M (VUV: vacío UV) (Oppenländer, 2003) ----- 14
- Figura 7 Subdivisión fenomenológica de la radiación ultravioleta (según DIN 5031-7) en cuatro sub-bandas y sus efectos característicos. (Oppenländer, 2003)----- 15
- Figura 8 Representación esquemática de fenómenos y procesos físicos, fotofísicos y fotoquímicos observados durante la interacción de la radiación UV / VIS con la materia. 17
- Figura 9 Diagrama de energía (E) de las reacciones en estado fundamental (“oscuro”) y reacciones inducidas por radiación UV / VIS de una molécula M. Los valores indicados para las energías de activación (E_A) y las entalpías de reacción (ΔH°) son estimaciones aproximadas y varían considerablemente con la naturaleza del sustrato M (Ts: estado de transición)----- 18
- Figura 10 Diagrama del orbital molecular (MO) de una molécula de oxígeno que ilustra la configuración electrónica del estado fundamental del triplete (3O_2) y del primer estado singlete excitado (oxígeno molecular singlete, 1O_2), despreciando los electrones 1s (modificado de acuerdo con Braun et al., 1991). ----- 19

Figura 11 Diagrama orbital molecular generalizado: posibles transiciones electrónicas en moléculas orgánicas, regiones de absorción asociadas y ejemplos de cromóforos comunes (modificado según Böttcher, 1991); n, MO no adherente; antienlazante -----	20
Figura 12 Estados electrónicos de moléculas caracterizados por los orbitales involucrados y por la configuración de espín de los electrones-----	21
Figura 13 Representación esquemática de algunos procesos fotofísicos y fotoquímicos en y sobre un semiconductor (SC)-----	23
Figura 14 Tipos de isothermas de adsorción según IUPAC (Fuente: Sing (1985))-----	37
Figura 15 Nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT). -----	50
Figura 16 Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros de material adsorbente (Adaptado de García-Reyes, 2009). -----	51
Figura 17 Espectrómetro USB4000-XR1-ES, utilizado para la caracterización de ambas lámparas. -----	60
Figura 18 Espectro obtenido con la lámpara de UV-A donde se aprecia que su pico máximo está en 368.52 nm, dentro del rango de la radiación de luz UV-A. -----	61
Figura 19 Gráfico obtenido con la lámpara de UV-A donde se aprecia que su pico máximo está en 254.87 nm, dentro del rango de la radiación de luz UV-C. -----	62
Figura 20 Bosquejo de medición de diferentes puntos de radiación con la lámpara de UV-A -----	63
Figura 21 Espectros obtenidos de cada uno de los diferentes puntos tomados por la radiación de luz UV-A.-----	63
Figura 22 Espectro de todos los puntos tomados a diferentes distancias de la radiación UV-A-----	64
Figura 23 Bosquejo de medición de diferentes puntos de radiación con la lámpara de UV-C -----	65
Figura 24 Espectros obtenidos de cada uno de los diferentes puntos tomados por la radiación de luz UV-C.-----	65
Figura 25 Espectro de todos los puntos tomados a diferentes distancias de la radiación UV-C -----	66

Figura 26 Gráfico Concentración Vs Conductividad, Experimento lámpara de UV-A, UV-C y CONTROL -----	67
Figura 27 Gráfica Concentración Vs TDS. Experimento lámpara UV-A, lampara UV-C y CONTROL-----	68
Figura 28 Gráfica pH estándar Vs pH medido. Experimento lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL -----	69
Figura 29 Gráfico de la capacidad de adsorción en equilibrio, donde se presenta el comportamiento de cada tiempo de irradiación de ambas lámparas de UV y el CONTROL. -----	73
Figura 30 Grafico de la eficiencia de remoción, de los tres tiempos de irradiación, así como de los dos tipos de lámparas. -----	74
Figura 31 Representación de la dosis suministrada de acuerdo con el tiempo de exposición para el experimento con la lámpara de UV-A y UV-C. -----	75
Figura 32 Gráfico de la isoterma de adsorción de Langmuir para el experimento con la lámpara de radiación UV-A.-----	76
Figura 33 Gráfico de la isoterma de adsorción de Langmuir para el experimento con la lámpara de radiación UV-C.-----	77
Figura 34 Gráfico de la isoterma de adsorción de Freundlich para el experimento con la lámpara de radiación UV-A.-----	79
Figura 35 Gráfico de la isoterma de adsorción de Freundlich para el experimento con la lámpara de radiación UV-C -----	80
Figura 36 Gráfico del cambio de la energía libre de Gibbs obtenida del experimento con la lámpara de radiación UV-A -----	82
Figura 37 Gráfico del cambio de la energía libre de Gibbs obtenida del experimento con la lámpara de radiación UV-C -----	83
Figura 38 Gráfico del cambio entalpia (ΔH°) para ambas lámparas con variación en el tiempo de exposición de irradiación. -----	84
Figura 39 Gráfico del cambio entropía (ΔS°) para ambas lámparas con variación en el tiempo de exposición de irradiación. -----	85
Figura 40 Gráfico de los modelos de pseudo-primer orden para las lámparas de UV-A y UV-C. -----	86

Figura 41 Gráfico de los modelos de pseudo-segundo orden para las lámparas de UV-A y UV-C.----- 87

Lista de tablas

Tabla 1 Símbolo y propiedades químicas del selenio-----	28
Tabla 2 Compuestos de selenio de relevancia biológica -----	29
Tabla 3 Ecuaciones representativas de modelos para el equilibrio de adsorción. -----	40
Tabla 4 Valores típicos de volumen de poros y superficie específica del carbón activado	46
Tabla 5 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico Concentración - Conductividad, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL. -----	67
Tabla 6 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico TDS - Concentración, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL. -----	68
Tabla 7 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico pH estándar - pH medido, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL. -----	69
Tabla 8 Datos promedio obtenidos para el experimento con la lampara de luz ultravioleta tipo A. -----	70
Tabla 9 Datos promedio obtenidos para el experimento con la lampara de luz ultravioleta tipo C. -----	70
Tabla 10 Valores obtenidos de la dosis suministrada al CA de acuerdo con el tiempo irradiado. -----	74
Tabla 11 Constantes de Langmuir para los dos experimentos el primero con luz UV-A y el segundo con luz UV-C. -----	77
Tabla 12 Parámetros de equilibrio de Langmuir para los diferentes experimentos con luz UV- A y UV-C.-----	78
Tabla 13 Constantes de Freundlich para cada experimento, usando luz UV-A Y UV-C respectivamente.-----	80
Tabla 14 Factor de separación de Freundlich para los experimentos con luz UV-A y UV-C. -----	81
Tabla 15 Datos del cambio de entalpia, variando el tiempo y tipo de lámpara de radiación UV. -----	84
Tabla 16 Datos del cambio de entropía para ambos tipos de lámparas con variación en su tiempo de irradiación. -----	85

Resumen

Este estudio se realizó para comprender los efectos de la irradiación ultravioleta (UV) sobre las propiedades fisicoquímicas y la capacidad de eliminación de selenato de sodio (Na_2SeO_4) del carbón activado. Los resultados experimentales de adsorción mostraron que el carbón activado modificado por UV (UV-C) exhibió una buena capacidad de eliminación de iones SeO_4^{2-} (de 2.35 mg/g para Control a 2.43 mg/g para UV-C, aumentando 1.03 veces) y para el carbón activado modificado por UV (UV-A) exhibió una capacidad de eliminación de iones SeO_4^{2-} (de 2.35 mg/g para Control a 2.22 mg/g para UV-A). También se aprecia una eficiencia de eliminación de Se de 98% para una irradiación con UV-C y de 89% para UV-A. La cinética de adsorción y los datos de isoterma de adsorción concuerdan bien con el modelo pseudo-segundo orden y el modelo de Langmuir, respectivamente. Formando una monocapa en la superficie y adsorción química (quimisorción) generando enlaces covalentes. Los resultados experimentales y de modelado sugieren que las áreas superficiales específicas del carbón activado aumentaron por la irradiación UV-C, lo que mejoró la adsorción de iones selenato por complejación de la superficie. Los resultados mostraron que el método de modificación UV del carbón activado es un método muy novedoso y eficaz para la adsorción de SeO_4^{2-} en solución.

Palabras Clave: Luz ultravioleta; Adsorción; Isoterma Langmuir; Isoterma Freundlich

Abstract

This study was conducted to understand the effects of ultraviolet (UV) irradiation on the physicochemical properties and sodium selenate (Na_2SeO_4) removal capacity of activated carbon. The experimental adsorption results showed that UV-modified activated carbon (UV-C) exhibited good removal capacity of SeO_4^{2-} ions (from 2.35 mg/g for Control to 2.43 mg/g for UV-C, increasing 1.03 times) and for UV-modified activated carbon (UV-A) exhibited a SeO_4^{2-} ion removal capacity (from 2.35 mg/g for Control to 2.22 mg/g for UV-A). A Se removal efficiency of 98% for UV-C irradiation and 89% for UV-A is also appreciated. The adsorption kinetics and adsorption isotherm data agree well with the pseudo-second order model and Langmuir model, respectively. Forming a monolayer on the surface and chemical adsorption (chemisorption) generating covalent bonds. Experimental and modeling results suggest that the specific surface areas of the activated carbon were increased by UV-C irradiation, which enhanced the adsorption of selenate ions by surface complexation. The results showed that the UV modification method of activated carbon is a very novel and effective method for the adsorption of SeO_4^{2-} in solution.

Keywords: Ultraviolet light; Adsorption; Langmuir Isotherm; Freundlich Isotherm.

1. Capítulo I

Introducción

El papel del selenio en los organismos vivos es muy importante, el selenio es un elemento esencial para la vida, entra en la formación de muchas proteínas esenciales para los organismos vivos tanto en plantas como en los animales.

El selenato de sodio (Na_2SeO_4) es una forma de Se que se usa con frecuencia como suplemento nutricional y como pesticida y fungicida. Existe una frontera muy delicada en la que el exceso causa efectos graves, se vuelve tóxico, esto ocurre principalmente donde los suelos son ricos en Selenio, suelos cercanos a áreas volcánicas o industrias donde sus desechos contienen Se. Una de las estrategias para eliminar los contaminantes transmitidos por el agua es unirlos a las superficies de los sustratos sólidos mediante adsorción.

La adsorción es un fenómeno puramente superficial en el que los enlaces no apareados o "colgantes" en la superficie de una sustancia, llamada adsorbente, atraen las moléculas en la fase alrededor de la sustancia, llamada adsorbato, para emparejarse con ellas, reduciendo así la energía superficial. El emparejamiento podría ser a través de la interacción débil de Van der Waals que da como resultado una asociación física, denominada fisisorción, o podría ser a través de la formación de enlaces químicos mucho más fuertes (iónicos / covalentes / metálicos) denominada quimisorción. El adsorbente suele estar en fase sólida, mientras que las moléculas adsorbidas se originan en la fase fluida alrededor del adsorbente. La adsorción se describe mediante isothermas, que son expresiones matemáticas que vinculan la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente con la concentración o presión de las moléculas en la fase fluida, a una temperatura determinada. Las isothermas comunes son las isothermas empíricas de Freundlich (F) y las isothermas de Langmuir (L) y BET (Brunauer-Emmett-Teller) basadas en el modelo de equilibrio químico. El último se aplica a la adsorción de la fase gaseosa. A concentraciones bajas, la mayoría de los sistemas de adsorbente-adsorbato en el sistema bifásico líquido-sólido siguen las isothermas F o L.

El Carbón Activado (CA) es un adsorbente poroso, capaz de remover especies metálicas tóxicas; se caracteriza por parámetros físicos y químicos como área superficial, grupos funcionales, volumen de poro, capacidad de adsorción y pH (S. Pércio, 2014).

En este trabajo lo aplicamos a la adsorción del ion selenato disuelto. La adsorción es un fenómeno puramente superficial en el que los enlaces superficiales no apareados del adsorbente (CA) atraen las moléculas / iones del adsorbato (selenato (ac)) para emparejarse con ellos, reduciendo así la energía superficial. El objetivo de este trabajo fue estimular los átomos de la superficie del adsorbente a través de la excitación UV de manera que se crearan más sitios de adsorción, mejorando la capacidad de adsorción.

1.1. Justificación

Cuando una sustancia se libera desde un área extensa, por ejemplo, desde una planta industrial, o desde un recipiente como un barril o una botella, la sustancia entra al ambiente. Esta liberación no siempre conduce a exposición. Se puede estar expuesto al inhalar, comer o beber la sustancia, o por contacto con la piel.

En el ambiente, el selenio generalmente no se encuentra en forma elemental, pero a menudo está combinado con sulfuro o con minerales de plata, cobre, plomo o níquel. Tiene diversos usos, como en artículos fotográficos, en líquidos para limpiar las partes metálicas de armas de fuego, plásticos, pinturas, champús para la caspa, vitaminas y suplementos nutricionales, fungicidas y ciertos tipos de vidrios.

El selenio ocurre naturalmente en el ambiente, el desgaste de las rocas y el suelo puede producir niveles bajos de selenio en el agua, los que pueden ser incorporados por las plantas., las erupciones volcánicas pueden liberar selenio al aire. Generalmente entra al aire al quemar carbón o petróleo, también puede estar presente en combustibles fósiles se combina con oxígeno cuando el combustible se quema, y el producto formado luego puede reaccionar con agua para formar compuestos solubles de selenio. Otras formas insolubles de selenio se movilizan menos y generalmente permanecerán en el suelo, los compuestos de selenio que pueden disolverse en agua son a veces muy móviles, de esta manera, la probabilidad de exposición a estos compuestos es más alta y puede entrar al agua superficial en el drenaje de aguas de regadío, hay cierta evidencia que indica que el selenio puede ser incorporado en los tejidos de organismos acuáticos y aumentar en concentración a medida que pasa a través de la cadena alimentaria.

El papel del selenio en la diabetes es motivo de controversia. Existen evidencias en modelos animales de diabetes inducida por estreptozotocina en donde el selenio normaliza las concentraciones de glucosa y modifica los sistemas enzimáticos que participan en la glicólisis hepática y gluconeogénesis, sin que esté involucrada la regulación por la insulina. Se sugiere que el selenio ejerce efectos semejantes a la insulina en el metabolismo de la glucosa por estimulación de las tirosinas cinasas involucradas en la cascada de señalización de la insulina.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar la eficacia de Carbón Activado sometido previamente a irradiación de luz ultravioleta de diferentes longitudes de onda para la adsorción de iones Selenato y cuantificar el proceso utilizando isotermas de adsorción estándar y las variables termodinámicas relacionadas; así como la cinética de adsorción.

1.2.2. Objetivos particulares

- Estimar el efecto de la irradiación en el CA a través de la remoción de selenato de sodio.
- Determinar las isotermas de adsorción de Selenato de Sodio.
- Determinar la cinética de adsorción de selenato en el carbón activado
- Determinar los valores de las variables termodinámicas
 - Energía libre de Gibbs (ΔG°)
 - Entalpía (ΔH°)
 - Entropía (ΔS°)

1.3. Hipótesis

Sabemos que el SeO_4^{2-} en la fase de solución acuosa existe como el ion hidratado con un radio de hidratación mayor que su radio iónico intrínseco. Por lo tanto, para ser adsorbidas en grandes cantidades y permanecer en los sitios de adsorción, la especie requeriría una serie de sitios de unión que estén separados espacialmente pero que posean una topología de superficie 3d que no favorezca la fácil desorción, el carbón activado con sus múltiples sitios de unión repartidos en un área grande y una geometría de superficie enrevesada podría proporcionar tal escenario: una vez adsorbido, el gran ion hidratado SeO_4^{2-} podría quedar atrapado por la geometría de superficie enrevesada.

La carga superficial en el CA varía considerablemente y de acuerdo con la fuente de carbono, ésta tiene un papel importante que desempeñar en la adsorción de iones y moléculas polares. Al someter al carbón activado a un tratamiento de radiación a través de una lámpara de UV, por las propiedades que presenta respecto a la adsorción, se espera que la superficie sea activada y con ello la capacidad de adsorción de iones SeO_4^{2-} .

2. Capítulo II

Marco teórico

2.1. Interacción luz-materia

En los últimos años, los temas interdisciplinarios de la radiación/luz ultravioleta, el medio ambiente y la tecnología se enfrentan cada vez más a una enorme avalancha de información difundida en la literatura científica y técnica. A menudo no se diferencian correctamente los términos luz y radiación ultravioleta en el uso cotidiano. El término "luz" se refiere estrictamente a la parte visible (VIS) del espectro electromagnético y sólo cubre un corto segmento de longitud de onda entre $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm}$. No obstante, el término "luz ultravioleta" se utiliza en el vocabulario común de los (foto) científicos e ingenieros, pero, para evitar confusiones, debería evitarse. La abreviatura UV/VIS se utiliza para describir la radiación y la luz UV; sin embargo, el término "radiación" tiene una reacción pública negativa (significa "radiación de alta energía", algo extraño y peligroso).

Las secciones transversales de las áreas temáticas radiación UV/luz y tecnología, UV radiación/luz y medio ambiente, medio ambiente y tecnología (Fig. 1) están interrelacionadas y son extraordinariamente versátiles en cuanto a sus potenciales de desarrollo futuro. Por ello, el uso de la luz y la radiación UV en diversas aplicaciones representa una de las tecnologías avanzadas del siglo XXI.

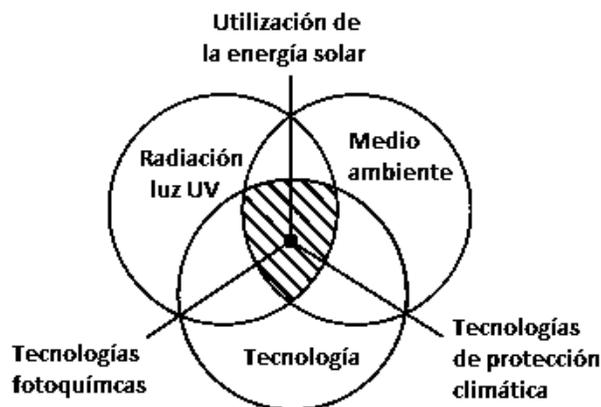


Figura 1 Algunas áreas interdisciplinarias de investigación y desarrollo relacionadas con los términos radiación / luz ultravioleta, medio ambiente y tecnología. (Oppenländer, 2003)

Algunos estudios se centran en utilizar la radiación UV (o la luz) como reactivo selectivo para la escisión de enlaces químicos y, por tanto, para la destrucción de sustancias químicas o microorganismos no deseados. En consecuencia, estos métodos incluyen técnicas de UV para el tratamiento de agua y aire de medios contaminados, principalmente en presencia de auxiliares oxidativos o fotocatalizadores, que conducen a su eficiente desintoxicación, purificación o remediación, y desinfección, incluyendo estrategias de reducción de olores y tratamiento de superficies. (Oppenländer, 2003)

2.2. Dimensiones actuales e históricas del concepto de radiación

Los historiadores del Antiguo Testamento conocían el papel predominante de la luz. Catalogaron la luz como un factor vital para el desarrollo de la vida en nuestro planeta tras la creación de la Tierra, el agua y la atmósfera. Incluso hoy en día, las investigaciones sostienen que la radiación ultravioleta tuvo un papel esencial durante la fase de desarrollo prebiótico en la Tierra, relacionada con la formación de "moléculas de vida", es decir, durante la evolución química (Mason, 1991). Así pues, los escritores bíblicos pronunciaron los efectos positivos de la luz muy pronto. Demostraron con sus afirmaciones que la radiación UV, la luz y la vida están interrelacionadas y que los efectos positivos deberían dominar.

El desarrollo histórico del término luz demuestra su versatilidad y su importancia para los desarrollos actuales. Se ha caracterizado por las polémicas discusiones sobre la naturaleza contradictoria de onda y partícula de la luz y la radiación UV desde sus inicios. A principios del siglo XX, culminó con la teoría de la dualidad onda/partícula. Las partículas de luz o de

radiación UV se denominan fotones (símbolo: γ ; los fotoquímicos suelen utilizar h). Simples experimentos físicos verifican la naturaleza dual de la radiación UV y de la luz: la interferencia y la difracción son atributos típicos de las ondas electromagnéticas, mientras que el efecto Compton y el efecto fotoeléctrico son pruebas experimentales de la naturaleza corpuscular de la luz evidencia de la naturaleza corpuscular de la radiación electromagnética. En la dispersión Compton un fotón de energía $E_p=h(c/\lambda)$ colisiona con un electrón y transfiere parte de su energía a este último. Así, el fotón dispersado tiene una frecuencia más baja (es decir, una mayor longitud de onda λ) que el fotón entrante. La colisión de un fotón con un electrón (es decir, de dos cuerpos) puede describirse mediante las leyes fundamentales de la física, a saber, la conservación de la energía y la conservación del momento. El efecto fotoeléctrico se observa durante la irradiación de metales o aleaciones metálicas por medio de una radiación electromagnética de longitud de onda adecuada. Muestra que el número de electrones liberados es proporcional al número de fotones incidentes y que la energía cinética de los electrones expulsados sólo depende de la energía de los fotones. El número de fotones incidentes (es decir, la intensidad de la radiación o la potencia radiante P) no influye en la energía cinética de los electrones expulsados. Así, el puente de unión entre la física corpuscular y la ondulatoria está representado por la ecuación fundamental de De Broglie (Ec. 1).

$$P = \frac{h}{\lambda} = mc \quad (1)$$

La ecuación 1 se genera por la combinación de la relación de Planck $E_p=h\nu=h(c/\lambda)$ con la ecuación de Einstein $E_p=mc^2$. Esto conduce al momento p de un fotón que está ahora relacionado con la longitud de onda λ (Suppan, 1994). La ecuación 1 asocia la longitud de onda λ con la masa m de un fotón y con su velocidad c , la velocidad de la luz. Por lo tanto el fotón no tiene masa en reposo. Aunque nos parezca desconcertante cada fotón se caracteriza por una longitud de onda λ y una frecuencia ν .

2.3. Algunos hitos históricos del desarrollo de las tecnologías de oxidación avanzada.

Durante las últimas tres décadas, las tecnologías basadas en la radiación UV han surgido como una clase importante de procesos de tratamiento para la purificación del agua y del

aire. Incluyen la oxidación avanzada en fase homogénea y heterogénea [oxidación UV, oxidación VUV, fotocatalisis] y la desinfección. Su progreso está definitivamente unido a los avances en la fotoquímica exploratoria, que apenas se había desarrollado como ciencia diferenciada a principios del siglo XX. Además, el estado de desarrollo de las lámparas UV eficientes se encontraba en un estado rudimentario. (Skaupy, 1924) (Vogl, 1937)

Aunque la "primera ley de la fotoquímica" ya había sido reconocida por Grotthus en 1817 y Draper en 1843, la naturaleza cuántica de la radiación UV/VIS y sus consecuencias para la fotoquímica sólo fueron establecidas décadas más tarde por Planck y Einstein. Hoy en día, la observación de Grotthus y Draper de que sólo la radiación electromagnética que es absorbida por una molécula da lugar a un fotoproducto distinto (Pfoertner, 1986) parece trivial.

Sin embargo, en combinación con la "ley de equivalencia cuántica" de Stark-Einstein (la "segunda ley de la fotoquímica"), según la cual "cada quantum de radiación absorbido provoca un equivalente de reacción química" (Roth, 2001), han surgido las fotociencias actuales, altamente sofisticadas. Dos grandes excepciones a las leyes de Grotthus-Draper y de Stark-Einstein son el proceso de semiexcitación y las excitaciones multifotónicas con radiación láser (VUV, UV, VIS e IR), respectivamente (Kopecky, 1992)

El inicio real de la fotoquímica como disciplina científica independiente está relacionado, sin duda, con los trabajos de Giacomo Ciamician y Paul Silber en Bolonia que, entre 1900 y 1915, iniciaron investigaciones sistemáticas relacionadas con la interacción de la luz con la materia.

2.4. Interacción de la radiación UV/VIS con la materia

2.4.1. La fotociencia en la investigación y el desarrollo

La fotociencia abarca un amplio espectro de temas interdisciplinarios e interrelacionados y puede subdividirse en fotomedicina, fotobiología, fotoquímica y fotofísica (Fig. 2). La fotoquímica, en general, estudia las reacciones que se producen a través de los estados de excitación electrónica de las moléculas. En concreto, la fotoquímica estudia el cambio de calidad y características de las sustancias por la influencia de la radiación UV/VIS. La interpretación mecánica de la formación de fotoproductos y su caracterización e identificación son ámbitos típicos de la fotoquímica. La fotofísica, se basa estrictamente en

investiga el acontecimiento primario de la absorción de fotones por una molécula, las propiedades de los estados excitados electrónicamente y sus mecanismos de desactivación, como por ejemplo la fluorescencia, la fosforescencia y las reacciones de transferencia de energía o de electrones, así como los procesos de desactivación no radiativos. Durante las últimas décadas se han desarrollado multitud de aplicaciones industriales de la fotociencia se han desarrollado utilizando una sofisticada ingeniería fotoquímica basada en una tecnología de procesos especializada (Braun, 1997) (Braun AM, 1993)



Figura 2 La fotociencia moderna y sus subdominios y las principales tareas de la fotofísica.

Los usos fundamentales de la radiación UV y la luz pueden clasificarse según el comportamiento funcional como portador de energía o información o como reactivo específico y ecológicamente limpio en forma de fotones (Böttcher, 1991).

2.4.2. La onda electromagnética

Según McCluney, "la radiación es la propagación de energía en una variedad de formas a través del espacio". Una posibilidad de propagación de la energía se representa mediante un campo eléctrico (E) y un campo magnético (H) oscilantes acoplados perpendicularmente que viajan como una onda transversal con la velocidad constante de la luz c_0 y que se caracteriza por la longitud de onda λ . La longitud de onda λ es inversamente proporcional a la frecuencia ν del campo electromagnético oscilante y se describe mediante la relación clásica $\lambda = c_0/\nu$. La onda E sinusoidal y la onda H perpendicular están en fase a gran distancia de un dipolo

oscilante debido a la naturaleza no estática de este último (Shortley y Williams, 1961) (Fig. 3).

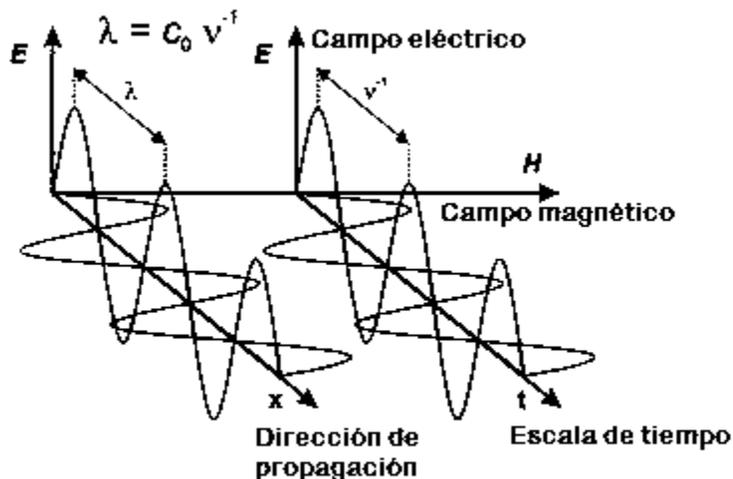


Figura 3 Dibujo esquemático de una onda electromagnética con la dependencia de tiempo de propagación t y propagación dirección x a una gran distancia de la fuente generadora. (Oppenländer, 2003)

La interacción de la radiación UV/VIS con la materia, es decir, con los átomos o las moléculas, tiene lugar dentro de su envoltura electrónica, es decir, entre los orbitales atómicos o moleculares (AOs o MOs) promoviendo un electrón desde su estado de tierra a un estado electrónicamente excitado. Mediante este proceso (la absorción de energía), el electrón se transfiere a un AO o a un MO antienergético de mayor energía, respectivamente. La transición del electrón se desencadena principalmente por la resonancia del campo eléctrico oscilante de una onda electromagnética con el electrón que representa un dipolo eléctrico oscilante (Turro, 1978, 1991). En consecuencia, un electrón en su estado excitado es capaz de emitir energía en forma de onda electromagnética. Este hecho se aprovecha para producir radiación UV/VIS. El proceso correspondiente se denomina emisión de radiación electromagnética. Así, dos electrones q y q' en diferentes estados energéticos están acoplados por un campo eléctrico oscilante (Fig. 4).

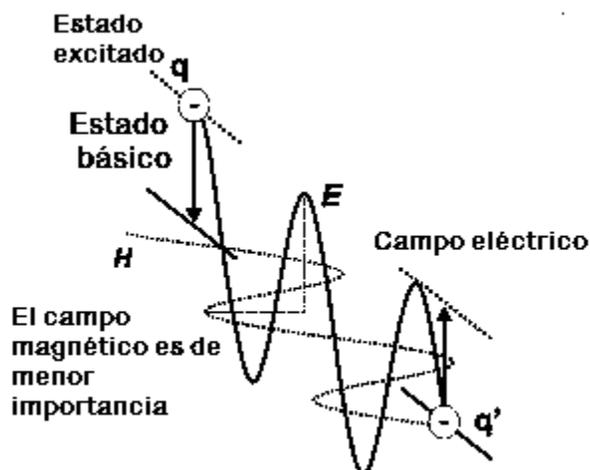


Figura 4 Representación esquemática del acoplamiento de dos estados electrónicos por un campo eléctrico oscilante (q representa un electrón en un estado excitado y q' un electrón en su estado fundamental)
(Oppenländer, 2003)

2.4.3. La corriente de fotones y la ecuación de Planck

De acuerdo con la dualidad onda/partícula la radiación electromagnética puede ser considerada como una corriente de fotones que tiene una velocidad constante c_0 y viaja en una línea recta a través del espacio. Cada fotón lleva un paquete discreto de energía radiante Q_λ que tiene una frecuencia y una longitud de onda definidas λ (ecuación de Planck, Ec. 2). Por lo tanto, un fotón representa un "quantum de energía electromagnética a una frecuencia determinada" (Verhoeven, 1996). Esto significa que un fotón de baja frecuencia y, por tanto, de gran longitud de onda, posee poca energía radiante, en contraste con un de alta frecuencia (longitud de onda corta).

$$Q_\lambda/J = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} = hc_0\bar{\nu} \quad (2)$$

El concepto de radiación electromagnética representado por una partícula (un fotón) permite tratar un fotón como un reactivo que "colisiona" y "reacciona" con una molécula o un átomo promoviendo un electrón de una molécula en estado básico (o de la capa de electrones de un átomo) a un estado excitado (denotado por *), es decir, a un nivel de energía superior

(orbital). Esta "reacción" es el paso principal de un evento fotoquímico (o fotofísico) y se denomina absorción (Fig. 5). Una molécula en estado básico representa una molécula con una configuración electrónica de la más baja energía, y los estados electrónicamente excitados representan configuraciones electrónicas de una molécula con electrones en orbitales moleculares antienlazados (Turro, 1978, 1991). La absorción de fotones es el proceso más rápido observado en la naturaleza. Se produce en una escala de tiempo de 10^{-15} s, es decir, ¡en un femto-segundo! La molécula electrónicamente excitada M^* puede deshacerse de su energía mediante procesos de desactivación fotofísica o por vías fotoquímicas o fotobiológicas.

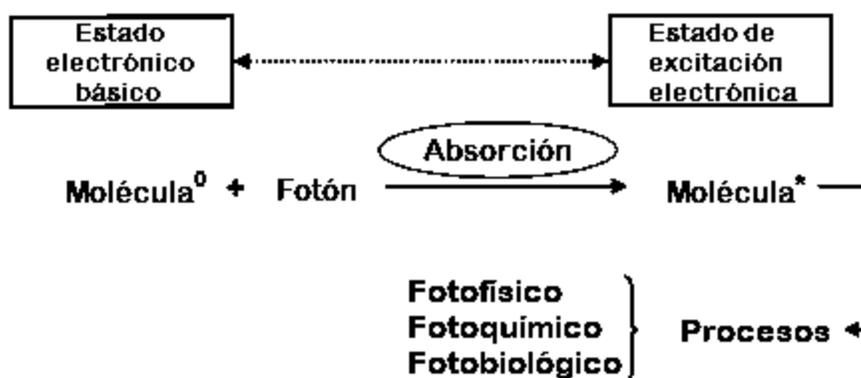


Figura 5 Fotoexcitación de una molécula por absorción de un fotón: el proceso primario en fotofísica seguido por el proceso secundario

2.4.4. Rangos espectrales electromagnéticos de interés en la fotoquímica

El rango de longitudes de onda generalmente utilizado en fotoquímica se encuentra entre λ 170 nm y 1000 nm. Esto se debe principalmente a que los estados de excitación electrónica M^* de las moléculas orgánicas o inorgánicas M suelen generarse por fotoexcitación dentro de este rango de longitudes de onda. Este ancho de banda viene determinado por las características de absorción de las moléculas inorgánicas y orgánicas en fase líquida o gaseosa.

La región fotoquímicamente activa del espectro electromagnético se ha dividido en cinco sub-bandas: el vacío-UV (VUV), UV-C, UV-B, UV-A y VIS (Fig. 6). La subdivisión del dominio espectral UV se debe principalmente a razones fenomenológicas (Fig. 7) que están

relacionadas con efectos físicos, biológicos o medicinales. La región UV-B suele definirse entre λ 280 nm y 315 nm (van Loon y Duffy, 2000, McCluney, 1994), o a veces entre λ 280 nm y 320 nm (Sonnemann, 1992).

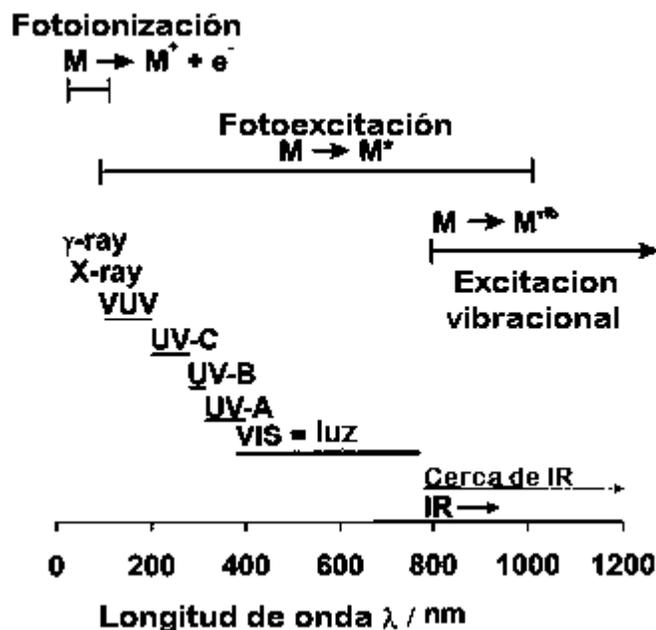


Figura 6 Clasificación de la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda por debajo de 1200 nm como bandas con nombres específicos, y la interacción con moléculas M (VUV: vacío UV) (Oppenländer, 2003)

Las radiaciones electromagnéticas ionizantes, como los VUV o los rayos X y las γ -radiaciones profundas, son de una energía tan elevada que los electrones son expulsados de las moléculas, lo que conduce finalmente a la fotoionización. La radiación VUV es absorbida por casi todas las sustancias, incluyendo el agua, el dióxido de carbono y el oxígeno. Por lo tanto, las mediciones espectroscópicas por debajo λ de los 200 nm deben realizarse en el vacío o al menos en condiciones de gas no absorbente (cf. Hind, 2001). Esta condición física especial condujo a la nomenclatura de esta banda de longitud de onda. La absorción de la radiación VUV por las moléculas orgánicas en solución produce reordenamientos selectivos del esqueleto de carbono, principalmente iniciados por la fotoquímica del estado de Rydberg (cf. Oppenländer et al., 1992, Adam y Oppenländer, 1986).

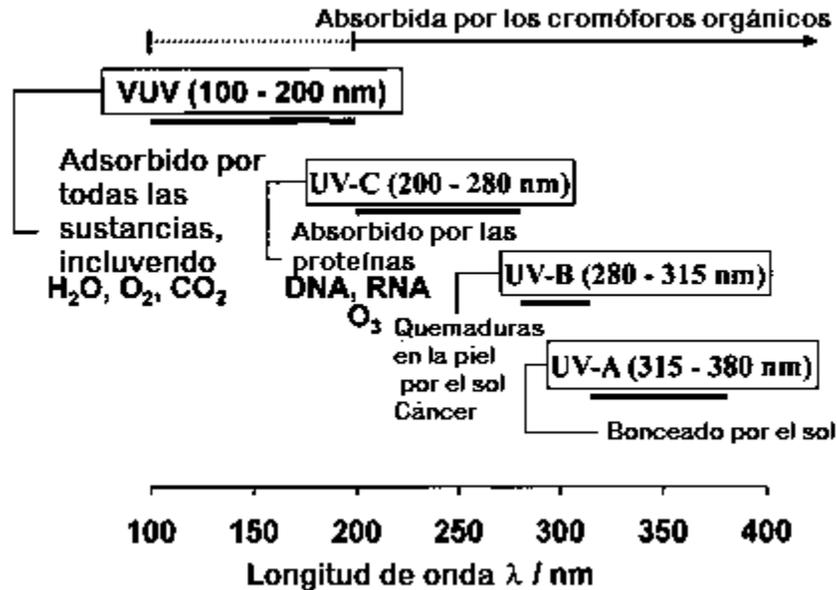


Figura 7 Subdivisión fenomenológica de la radiación ultravioleta (según DIN 5031-7) en cuatro sub-bandas y sus efectos característicos. (Oppenländer, 2003)

La absorción de la radiación UV-C por los componentes celulares de los organismos puede provocar graves mutaciones y la muerte de las células. Por ello, esta banda de longitud de onda suele denominarse gama germicida. Se utiliza en los procesos de desinfección UV para inactivar bacterias, virus y otros microorganismos. En la superficie de la Tierra, la luz solar no contiene radiación VUV y UV-C debido a su eficiente absorción por el oxígeno (absorción por debajo λ de 200 nm) y por el ozono (absorción por debajo λ de 330 nm) en la atmósfera superior, respectivamente (Finlayson-Pitts y Pitts, 1986). Por otro lado, las radiaciones solares UV-B y UV-A llegan a la superficie de la Tierra y pueden inducir quemaduras solares, cáncer de piel y bronceado. La gama VIS es biológicamente activa en la fotosíntesis. Es absorbida por tintes, medicamentos y muchos otros fotosensibilizadores que se utilizan, por ejemplo, en fotomedicina para la terapia fotodinámica del cáncer (PDT).

La energía de los fotones con una longitud de onda λ superior a 1000 nm es demasiado pequeña para alcanzar los estados electrónicos de los átomos o las moléculas. Mediante la absorción de la radiación en la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético las

moléculas M se excitan vibracionalmente (M^{vib}). Los átomos conectados por enlaces químicos en una molécula poliatómica se comportan como centros de masa y adquieren movimiento vibracional por absorción IR, generando así diferentes niveles de energía vibracional. Estos juegan un papel muy importante en los procesos fotofísicos de las moléculas electrónicamente excitadas, ya que cada estado electrónico de una molécula se acopla con los niveles vibracionales (Suppan, 1994). Esta interacción entre los niveles electrónicos y vibracionales se denomina acoplamiento vibrónico (Verhoeven, 1996).

2.4.5. Energías de los fotones, energías de disociación de los enlaces, longitudes de onda umbral e inicio de la absorción de las moléculas

Para muchas aplicaciones y para la comprensión de la reactividad fotoquímica de las moléculas de importancia medioambiental es necesario comparar las entalpías de disociación de enlaces homolíticos D^0_{298} y las correspondientes energías de fotones λ_{THW} (longitudes de onda umbral) en relación con el inicio de la absorción de estas moléculas (Bolton y Cater, 1994). D^0_{298} es idéntica a la fuerza de enlace de un enlace químico definido en una molécula poliatómica. También está relacionado con la longitud de onda umbral λ_{THW} que se define como "la máxima longitud de onda para la que la energía del fotón coincide con la energía del enlace que se rompe en la reacción de fotólisis" (Bolton y Cater, 1994). Por otro lado, el inicio de la absorción λ_{onset} se define como aquella longitud de onda λ específica en la que comienza la absorción de la radiación UV/VIS de una molécula. En concreto, representa la longitud de onda λ en la que el coeficiente de absorción α (fase gaseosa) es de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ o el coeficiente de absorción molar ϵ (fase líquida) alcanza $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Bolton y Cater, 1994).

2.4.6. Absorción de la radiación UV por las moléculas

Los principios de la fotoquímica y la fotofísica relacionados con la interacción de la radiación UV/VIS con la materia se tratan ampliamente en varias monografías. Sin embargo, hay algunos comentarios que son necesarios para la comprensión de los procesos involucrados en la oxidación fotoquímica avanzada.

Fundamentalmente, hay que distinguir los fenómenos físicos (reflexión, refracción y dispersión) de los procesos fotofísicos (absorción, luminiscencia, etc.) y fotoquímicos (formación de fotoproductos), como se demuestra esquemáticamente en la Fig. 8. Los

fenómenos físicos son de considerable interés en el modelado sofisticado de fotorreactores, porque muchos fotorreactores utilizados para el tratamiento del agua poseen una interfaz aire/cuarzo/agua que influye en la distribución de la tasa de fluencia dentro de un fotorreactor. Esto es especialmente importante para las aplicaciones de agua potable, donde la transmitancia óptica del agua suele ser muy alta (Bolton, 2000 a). La radiación absorbida se utiliza para producir estados de excitación electrónica de las moléculas de la muestra iniciando procesos de desactivación fotofísica o la formación de fotoproductos. Las intensidades del rayo incidente y del rayo transmitido están correlacionadas por la ley de Beer-Lambert, que describe cuantitativamente la atenuación de la radiación UV/VIS al transmitir cualquier medio absorbente.

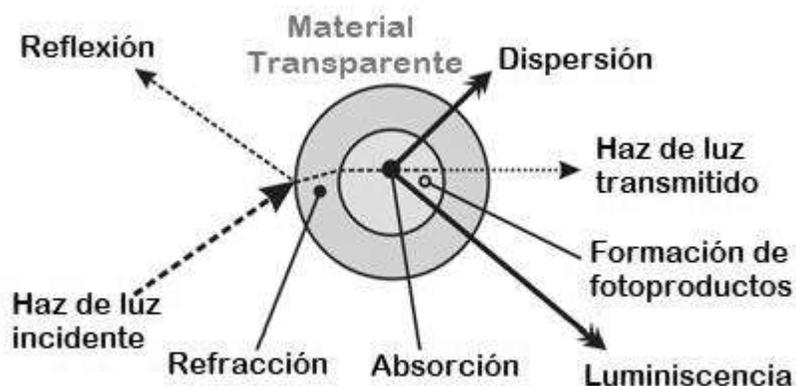


Figura 8 Representación esquemática de fenómenos y procesos físicos, fotofísicos y fotoquímicos observados durante la interacción de la radiación UV / VIS con la materia.

2.4.7. La naturaleza de los estados de excitación electrónica

En la Fig. 9 se muestra la situación energética de la excitación electrónica en comparación con las reacciones térmicas comunes o las llamadas "oscuras" (reacciones en estado básico). En excitación de una molécula en estado básico M^0 se suelen alcanzar estados excitados superiores que se desactivan muy rápidamente hasta el estado de excitación electrónica más bajo M^* de la molécula. Además de otros mecanismos de desactivación (luminiscencia o desactivación no radiativa), M^* puede reaccionar a través de un estado de transición TS^* al fotoproducto P' . Al igual que en la reacción de estado básico $M^0 \rightarrow P$ una barrera de activación debe ser superada en la reacción de estado excitado $M^* \rightarrow P'$ (E_A y E_A^* ,

respectivamente). Sin embargo, la energía de activación E_A^* es mucho menor que la E_A de la reacción en el estado básico. Como consecuencia de este esquema la reacción fotoquímica es de hecho la reacción térmica del estado electrónico excitado M^* (Suppan, 1994). La ventaja más obvia de las reacciones fotoquímicas es que se pueden alcanzar fotoproductos P' que son termodinámicamente desfavorables en las reacciones de estado básico (Kopecky, 1992).

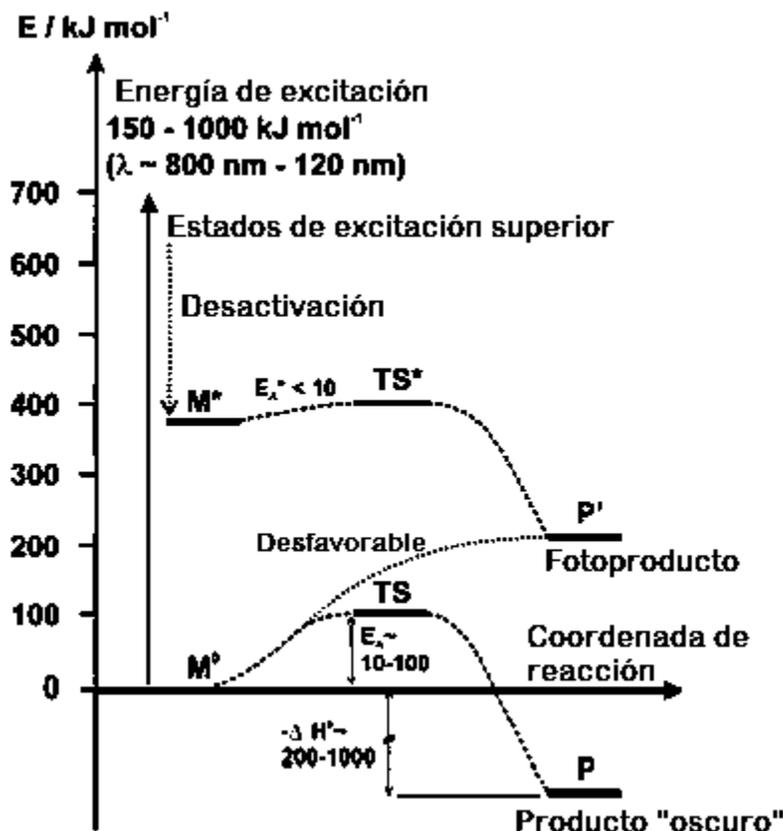


Figura 9 Diagrama de energía (E) de las reacciones en estado fundamental ("oscuro") y reacciones inducidas por radiación UV / VIS de una molécula M . Los valores indicados para las energías de activación (E_A) y las entalpías de reacción (ΔH°) son estimaciones aproximadas y varían considerablemente con la naturaleza del sustrato M (Ts : estado de transición)

Hay que considerar dos enfoques sucesivos para la comprensión de los procesos fotofísicos y fotoquímicos y de la naturaleza y propiedades de los estados electrónicamente excitados en las moléculas (Turro, 1978, 1991):

a) Especificación del origen de los electrones en una molécula electrónicamente excitada y en su estado básico con respecto a la teoría de los enlaces químicos, y las transiciones de electrones entre orbitales moleculares.

La capa de electrones de las moléculas se construye mediante la combinación lineal de los orbitales atómicos (método LCAO) de los átomos participantes para formar orbitales de enlace σ y π moleculares (MOs), n de no enlace (pares de electrones solitarios) y MOs antienlace σ^* y π^* , respectivamente (Turro, 1978, 1991). Los electrones de los orbitales enlazantes estabilizan una molécula, mientras que los electrones antienlazantes desestabilizan un enlace químico. Casi todas las moléculas estables en estado básico tienen orientaciones de espín antiparalelas de sus electrones de enlace designadas como estado S_0 , es decir, todos los electrones están "emparejados por espín".

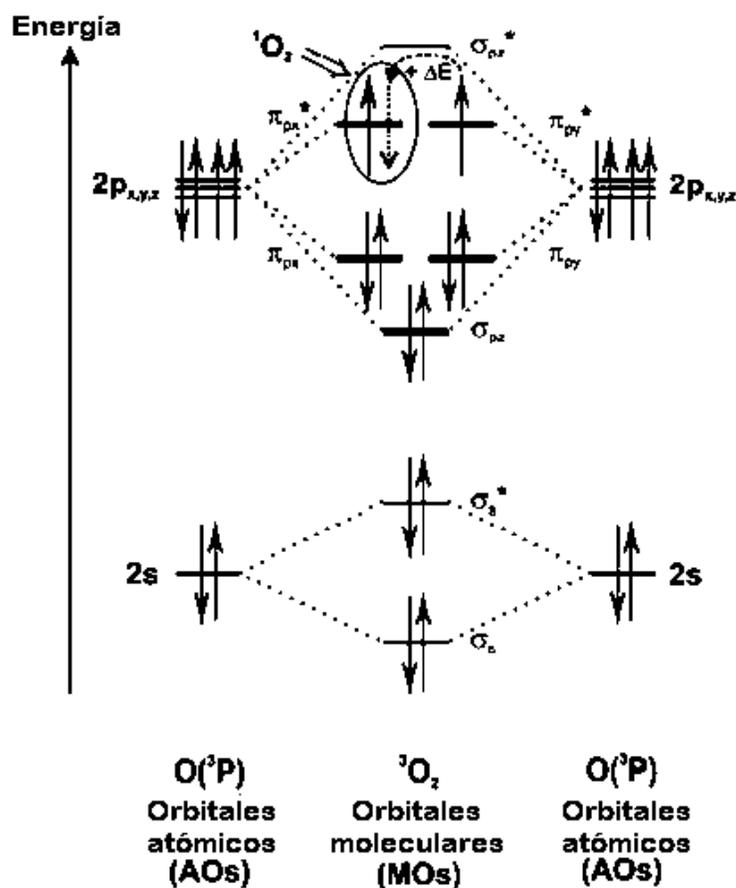


Figura 10 Diagrama del orbital molecular (MO) de una molécula de oxígeno que ilustra la configuración electrónica del estado fundamental del triplete (3O_2) y del primer estado singlete excitado (oxígeno molecular singlete, 1O_2), despreciando los electrones $1s$ (modificado de acuerdo con Braun et al., 1991).

Un estado electrónicamente excitado de una molécula se forma por la absorción de un fotón que promueve un electrón desde el orbital molecular más ocupado (HOMO) al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). La promoción HOMO- LUMO de un electrón es la transición de menor energía posible que se produce entre los orbitales de frontera de una molécula. Fig. 11.

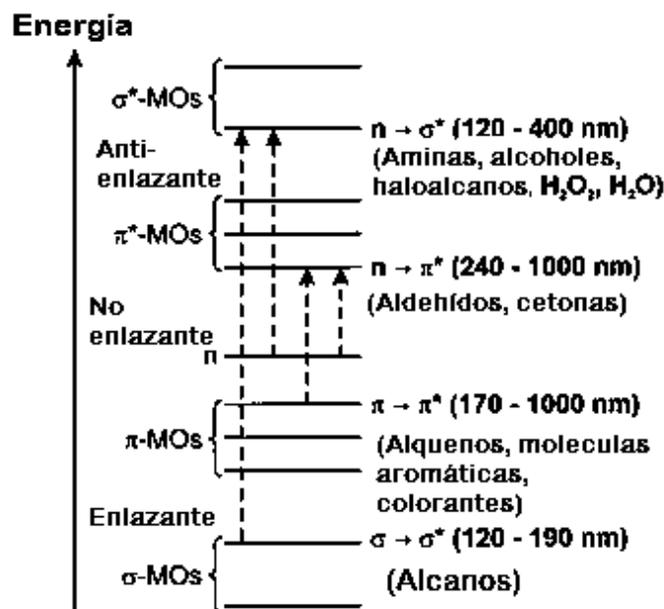


Figura 11 Diagrama orbital molecular generalizado: posibles transiciones electrónicas en moléculas orgánicas, regiones de absorción asociadas y ejemplos de cromóforos comunes (modificado según Böttcher, 1991); n, MO no adherente; antienlazante

El concepto de orbitales de frontera (Fleming, 1976) es muy útil e ilustrativo para la comprensión de muchas reacciones fotoquímicas.

b) Definición de los estados electrónicos de una molécula mediante la descripción de la configuración electrónica con respecto a la orientación característica del espín del electrón y los orbitales moleculares característicos que intervienen.

Se logra mediante la construcción de un diagrama de estados generalizado, como se demuestra en la Fig. 12. La teoría mecánica cuántica incluye el concepto de espín de electrones (Gilbert y Bagott, 1991). Cada electrón en una molécula está representado por un número cuántico de espín de $s = \pm 1/2$. Un átomo o molécula multielectrónica se caracteriza

por el número cuántico de espín total S que es la suma de todos los espines individuales de los electrones s . La multiplicidad de espín M de un estado electrónico de una molécula se determina por el número cuántico de espín total S y puede calcularse según $M = 2S + 1$. Los átomos y las moléculas con un número par de electrones conducen a $S = 0, 1, 2, 3$, dando lugar a multiplicidades de $M = 1$ (singlete), 3 (triplete), 5 (quinteto) y 7 (septeto), mientras que un número impar de electrones da lugar a $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ y conduce a $M = 2$ (doblete), 4 (cuarteto), 6 (sexteto) y 8 (octeto). Por lo tanto, una configuración electrónica con dos electrones con espines antiparalelos ($\uparrow\downarrow$) se llama estado singlete (S). En una configuración triplete (T), los electrones están dispuestos con espines paralelos ($\uparrow\uparrow$). La multiplicidad de espín del radical hidroxilo (\uparrow^*OH equivalente a \downarrow^*OH) se calcula en $M = 2 \times 1/2 + 1 = 2$, es decir, es un doblete.

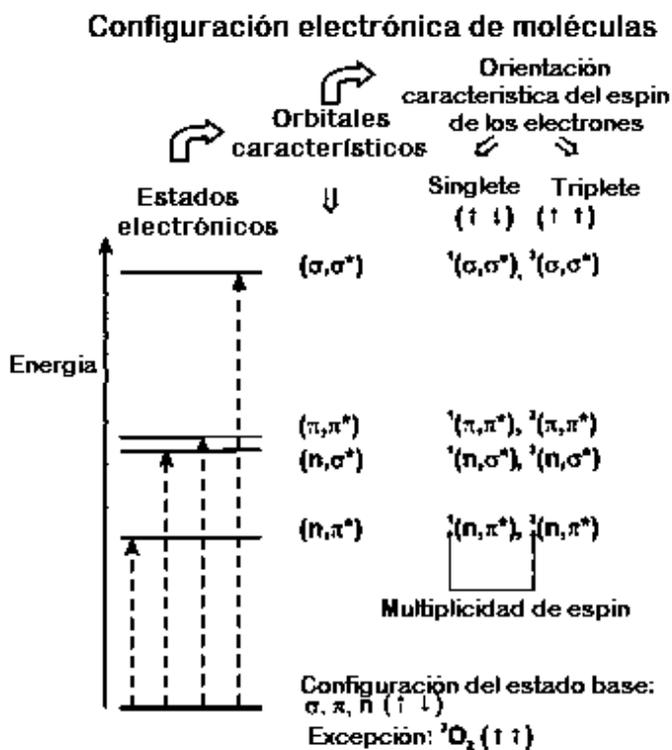


Figura 12 Estados electrónicos de moléculas caracterizados por los orbitales involucrados y por la configuración de espín de los electrones

2.4.8. El diagrama de Jablonski

En él se muestran los distintos estados electrónicos de una molécula que se agrupan en colectores de multiplicidad, incluidos los subniveles vibracionales y rotacionales (Suppan,

1994). Estos últimos suelen despreciarse porque su energía es muy baja en comparación con las energías de los estados excitados electrónicamente. Este diagrama se utiliza para visualizar los procesos fotofísicos que permiten a una molécula electrónicamente excitada disipar su energía mediante fenómenos de desactivación no radiativos y radiativos (Braun et al., 1991).

Así pues, la absorción de un fotón de suficiente energía por una molécula orgánica en estado básico da lugar a la promoción de un electrón enlazado o no enlazado a un nivel vibracional del primer (S_1) o segundo (S_2) estado singlete excitado, dependiendo de la energía del fotón, respectivamente. La conversión interna (CI) de S_2 y/o la relajación muy rápida (10^{-13} - 10^{-12} s) de los niveles vibracionales excitados del estado S_1 conduce inmediatamente a la ocupación del estado S_1 en su nivel vibracional más bajo. Según la regla de Kasha, todos los procesos posteriores se producen a partir del estado de excitación S_1 de una molécula. O bien el estado S_1 se desactiva por conversión interna y por relajación vibracional hacia el estado básico S_0 , transformando finalmente la energía de excitación electrónica en energía vibracional (calor), o bien el estado S_1 se desactiva por emisión de fluorescencia. El corto tiempo de vida del estado S_1 (10^{-12} - 10^{-6} s) suele permitir sólo fotorreacciones intramoleculares que pueden implicar reordenamientos de la estructura molecular o procesos de escisión de enlaces que conducen al producto de reacción P_1 . El cambio de multiplicidad por cruce entre sistemas (ISC) está prohibido por el espín según la regla de Wigner (Wigner y Witmer, 1928), pero puede ocurrir a través de mecanismos que se denominan interacciones espín-órbita.

Además, las reacciones típicas de los estados excitados singlete o triplete de muchas moléculas son reacciones de transferencia de electrones o de energía a las moléculas en estado básico. Este último proceso se utiliza en las llamadas reacciones de fotosensibilización, en las que la radiación UV/VIS no es absorbida por el propio sustrato, sino por un sensibilizador añadido (fotosensibilizador). Posteriormente, la molécula sensibilizadora. La molécula sensibilizadora excitada electrónicamente transfiere su energía electrónica a la molécula del sustrato (que se denomina quencher) con la formación de una molécula de sustrato excitada y un estado de reposo de la molécula sensibilizadora. Normalmente, el sensibilizador se desactiva sin alteración química durante el proceso de fotosensibilización (Pfoertner, 1998, Braun et al., 1991).

2.4.9. Absorción de la radiación UV/VIS por los sólidos

La absorción de la radiación UV/VIS en el estado sólido es diferente de la absorción UV/VIS en la fase líquida o gaseosa con respecto a los procesos fotofísicos que tienen lugar en la red cristalina y a las propiedades metálicas, semiconductoras (SC) o aislantes del sólido absorbente (Böttcher, 1991). En los cristales, se combinan múltiples orbitales atómicos o moleculares para formar bandas de energía amplias, es decir, una banda de valencia (vb) totalmente ocupada por electrones y una banda de conducción (cb) desocupada o sólo parcialmente ocupada por electrones. Las bandas de conducción y las bandas de valencia tienen diferentes posiciones energéticas entre sí dependiendo del sustrato específico. En un cúmulo de SC, las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción (en analogía con las transiciones HOMO-LUMO) requieren al menos una radiación UV/VIS con una energía equivalente a la energía de la brecha de banda (E_{bg}) (Fig. 13). La excitación del band-gap inicia varios procesos físicos y químicos dentro de la partícula semiconductor y en su superficie, respectivamente. Mediante la absorción de un fotón con una energía mayor o igual a la E_{bg} , un electrón es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción vacía de la partícula SC, creando una deficiencia de electrones en la banda de valencia. Esto se denomina electrón defectuoso o agujero positivo (h_{vb}^+). El par electrón/hueco así formado se denomina excitón (Serpone y Salinaro, 1999).

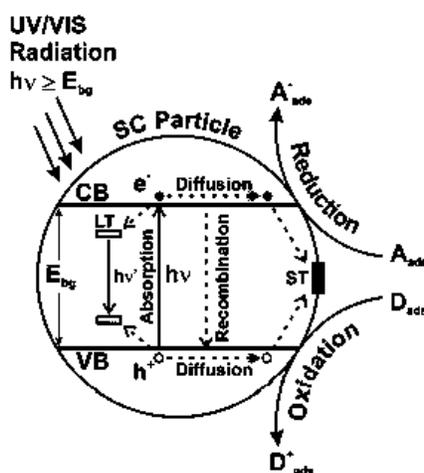


Figura 13 Representación esquemática de algunos procesos fotofísicos y fotoquímicos en y sobre un semiconductor (SC)

Los portadores de carga (fotoelectrón e_{cb}^- y agujero h_{vb}^+) pueden recombinarse por diferentes mecanismos y canales de desintegración (Hoffmann et al., 1995). En competencia con mecanismos de desactivación no radiativos (atrapamiento en la red o en la superficie) y radiativos pueden migrar a la superficie de la partícula SC. En la interfaz con el medio de contacto, un sustrato aceptor adsorbido A_{ads} se reduce por transferencia del fotoelectrón e_{cb}^- a una MO desocupada de la molécula aceptora y un sustrato donante adsorbido sustrato donante D_{ads} se oxida por transferencia de un electrón donante a h_{vb}^+ de la partícula SC de la partícula SC. Así, la iluminación de una partícula SC con radiación UV/VIS inicia en última instancia la química redox en su superficie (Fig. 13).

2.5. Tipos de lámparas utilizadas en la investigación

Hay mucha información sobre la tecnología de lámparas UV/VIS y VUV que actualmente es utilizada en aplicaciones fotoquímicas, AOP y de desinfección UV. Aunque la tecnología de las lámparas UV, la producción y aplicación de la radiación UV/VIS se ha establecido bastante bien durante el siglo pasado, muchos avances en este campo son el resultado de una intensa investigación de los últimos 10 a 15 años. Las principales mejoras tecnológicas están relacionadas con la mejora de la potencia de la radiación UV-C, la compactidad de las lámparas y su vida útil (Rivera, 2001, Altena et al., 2001). Otras novedades de la lámpara y la vida útil de estas, por fuentes de alimentación electrónicas transistorizadas. Estas últimas tienen varias ventajas sobre las convencionales: son ligeras, funcionan en frío, son mucho más pequeñas que los dispositivos electromagnéticos y su eficiencia eléctrica η_{el} es superior al 90%. Su potencia de salida es infinitamente variable, y son capaces de hacer funcionar las lámparas a su óptimo con respecto a la producción de UV-C y su vida útil.

En la fotoquímica, y especialmente en las aplicaciones AOP fotoiniciadas, es evidente que la selección adecuada del tipo de lámpara determina en gran medida la eficacia del proceso deseado. La evaluación debe tener en cuenta consideraciones técnicas y económicas. En primer lugar, la fuente de radiación debe emitir una radiación que sea absorbida por el reactivo, es decir, el espectro de emisión de la lámpara debe coincidir al máximo con el espectro de absorción del reactivo. En segundo lugar, la potencia eléctrica de entrada P_{el}^{in}/W de una fuente radiante determina la potencia radiante P/W de la lámpara dentro de un rango de longitudes de onda específico $\Delta\lambda$, siendo la eficiencia de la potencia radiante $\eta = P/P_{el}^{in}$ es

el criterio importante para la evaluación de la calidad de una lámpara. La potencia radiante P difiere considerablemente de la potencia eléctrica de entrada P_{el}^{in} , porque una parte importante de P_{el}^{in} de una lámpara se disipa en forma de calor o de longitudes de onda no deseadas durante el funcionamiento de la fuente radiante. En tercer lugar, la geometría fija (normalmente formas de línea, tubo o bobina) de la mayoría de las lámparas disponibles limita la libertad en el diseño del reactor, ya que la geometría de este debe adaptarse al aspecto de la lámpara. Sin embargo, este no es el caso de las novedosas fuentes VUV/ UV incoherentes que están disponibles con varias geometrías: cilíndricas, planas o formas especiales. Su diseño es independiente de las configuraciones de los electrodos (Kogelschatz, 1992).

Hay que distinguir dos categorías principales: las lámparas que emiten espectros lineales y las fuentes que emiten un espectro continuo.

- Los láseres son fuentes especiales de radiación muy intensiva, coherente y monocromática con una semiamplitud de las líneas de emisión (es decir, anchura total a la mitad del máximo, FWHM) inferior a 10^{-12} m (FWHM <1 pm) (Sansonetty y Reader, 2001). No se utilizan en aplicaciones de AOT debido a los altos costes de los fotones láser en comparación con los fotones de las lámparas de arco de mercurio (o de las lámparas de excímero). Sin embargo, los láseres son herramientas valiosas en la fotoquímica selectiva en longitud de onda y de alta intensidad (multifotón) y se utilizan ampliamente para las investigaciones de fotorreacciones selectivas en el tiempo. Además, se utilizan en la separación de isótopos, en la limpieza de sustancias y superficies, en el registro de información óptica y en la micro y estereolitografía (Böttcher, 1991).
- Las lámparas de excímeros son fuentes de radiación VUV o UV incoherente con un FWHM de 4 a 14 nm. La longitud de onda de la emisión depende principalmente del gas excimer o de la mezcla de gases que se aplique. Debido a sus emisiones de banda estrecha suelen denominarse fuentes radiantes "casi monocromáticas" o "cuasi monocromáticas". Estas lámparas son sistemas libres de mercurio y, por tanto, están predestinadas a ser utilizadas en la industria de la iluminación (Pease, 2000) y en otras prometedoras aplicaciones avanzadas, como la deposición de películas finas

metálicas y dieléctricas inducida por VUV/UV (deposición de materiales), el curado por UV de pinturas, barnices y adhesivos (Roth, 1995), la modificación de superficies iniciada por VUV y la degradación fotoiniciada de diversos contaminantes en el agua y el aire (Boyd y Zhang, 1997, Kogelschatz 1997). Una de las características más fascinantes de las lámparas de excímero incoherentes es que son posibles tanto las unidades de irradiación de gran superficie como las geometrías de lámparas miniaturizadas.

- La lámpara de arco de mercurio más común es la de baja presión (LP), que se utiliza ampliamente en el campo de la desinfección UV. Este tipo de lámpara es un eficiente convertidor de energía eléctrica en energía radiante ($\eta_{el} \sim 40-60\%$), normalmente con una salida de UV-C en el rango de 30 a 50 W (Altena et al., 2001). Proporcionan una radiación UV casi monocromática a λ 253,7 nm (normalmente denominada radiación de 254 nm en la literatura técnica) con una envoltura de cuarzo ordinaria. Utilizando envolturas que consisten en cuarzo sintético de alta pureza (el llamado cuarzo Suprasil), la línea de 184,9 nm de la fluorescencia de mercurio puede utilizarse con una eficiencia de potencia radiante relativa de aproximadamente el 10% en comparación con la emisión de 253,7 nm. Sin embargo, la máxima potencia eléctrica de entrada P_{el}^{in} de las lámparas de mercurio LP suele estar limitada a menos de 300 W. Las lámparas de mercurio LP de mayor intensidad (Braun et al., 1991) con una potencia eléctrica de entrada potencia P_{el}^{in} superior a 1 kW y una potencia UV-C a 253,7 nm superior a 450 W son difíciles de operar con una potencia constante, debido a la fuerte dependencia de la temperatura de la presión del vapor de mercurio que debe ser controlada por un sistema de calentamiento del depósito de Hg incorporado.
- Las lámparas de Hg de media presión (MP) pueden funcionar con una potencia eléctrica de entrada mucho mayor, de hasta 30 kW, pero con una eficiencia de potencia radiante UV reducida, del 30 al 40%. Sus dimensiones son más compactas que las de las lámparas de Hg de baja presión, pero su emisión policromática abarca desde la región UV (UV-C $\sim 15-23\%$, UV-B $\sim 6-7\%$, UV-A $\sim 8\%$) hasta la región VIS ($\sim 15\%$) e IR ($\sim 47-55\%$) del espectro electromagnético (por ejemplo, McClean, 2001). Lambrecht (1999) informó del balance de potencia de la radiación electromagnética de una lámpara de mercurio de alta presión utilizada

industrialmente con una densidad de potencia de 200 W cm^{-1} como sigue 13,2% UV-C, 7,15% UV-B, 7,15% UV-A, 21% VIS y 14% IR ($<4000 \text{ nm}$). Esto da como resultado una densidad radiante total de 125 W cm^{-1} (62,5%). Los 75 W cm^{-1} restantes se deben principalmente a las pérdidas de calor en la pared de la lámpara. Mediante la actinometría química (Braun et al., 1991) es posible determinar la potencia radiante real P de las lámparas de mercurio dentro de un rango espectral definido $\Delta\lambda$. A modo de ejemplo, se ha determinado que la potencia radiante de una lámpara de mercurio estándar de media presión para uso en laboratorio (Heraeus, TQ 718, $P_{el}= 500 \text{ W}$) en el rango de longitudes de onda de $220 \text{ nm} < \lambda < 600 \text{ nm}$ es de $P= 155 \pm 4,0 \text{ W}$ (Bossmann et al., 1998).

Las fuentes radiantes artificiales que emiten un continuo (lámparas de arco de xenón) son de menor importancia para las aplicaciones AOP. Las lámparas de arco de xenón proporcionan un amplio continuo que va desde el VUV sobre el UV, el VIS y hasta el rango IR del espectro electromagnético (Wekhof et al., 1992). Las lámparas de xenón pulsadas tienen una eficiencia de potencia radiante η de alrededor del 19% por debajo de λ los 300 nm. En claro contraste, el continuo de emisión del sol representa una fuente de energía barata que puede ser explotada por AOPs fotocatalíticos y por su conversión en otras formas de energía (Böttcher, 1991).

2.5.1. Propiedades específicas de las lámparas de arco de mercurio

Las fuentes radiantes artificiales se caracterizan por su densidad de potencia (la potencia de entrada por unidad de longitud en W cm^{-1}), la eficiencia de conversión de la energía eléctrica en energía fotónica (eficiencia de la potencia radiante $\eta=(P/P_{el}^{in})$) en un rango definido de longitudes de onda, su vida útil y la estabilidad de la temperatura de su potencia radiante P . El cuerpo de cuarzo sellado contiene vapor de mercurio de presión definida. Los átomos de mercurio en fase gaseosa se excitan electrónicamente mediante una descarga eléctrica entre dos electrodos. Estos electrodos están en contacto directo con la fase de vapor de Hg. Los átomos de Hg excitados electrónicamente se desactivan a su estado de tierra mediante la emisión de radiación de acuerdo con el diagrama de niveles de energía (Murov, 1973), generando así un intenso arco radiante dentro de la envoltura de cuarzo. Normalmente, la geometría de las lámparas de Hg se limita a formas tubulares de longitud y diámetro

variables, en función de la potencia eléctrica de entrada. Sin embargo, también se utilizan lámparas de Hg LP y MP en espiral (Meyer y Fischer, 1994).

A diferencia de las lámparas de mercurio MP, la potencia radiante P de las lámparas de mercurio LP es muy sensible a los cambios de temperatura ambiente. De hecho, esta dependencia de la temperatura de la potencia radiante óptima debe tenerse en cuenta en la ingeniería de los sistemas de lámparas de mercurio LP para los procesos de desinfección y tratamiento UV del agua y el aire. La potencia eléctrica de las lámparas de mercurio LP debe ajustarse a la temperatura del medio. Las lámparas de mercurio LP tienen una vida útil considerablemente más larga que las lámparas de mercurio MP. La irradiación de las primeras desciende lentamente hasta un valor de aproximadamente el 60% después de 10000 h de funcionamiento, dependiendo del tipo de lámpara. La razón principal de la caída de la irradiancia de las lámparas de Hg LP con el tiempo se debe a la reacción del mercurio con diversas partes de la lámpara durante su uso (Altena et al., 2001). En las lámparas de mercurio MP, el consumo de mercurio aumenta debido a sus condiciones de funcionamiento más drásticas, por lo que la vida útil de la lámpara disminuye considerablemente. (Oppenländer, 2003)

2.6. Selenio

El selenio (Se) es un elemento químico, no metálico, del grupo 16 y periodo 4 de la tabla periódica, que presenta las propiedades químicas descritas en la Tabla 1. (Ruiz Azcona, 2017)

Tabla 1 Símbolo y propiedades químicas del selenio

Configuración electrónica: [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Número atómico: 34
Peso atómico: 78,96 u
Densidad (g/ml): 4,79
Punto de ebullición (°C): 685
Punto de fusión (°C): 217
Estados de oxidación: -2, +2, 0, +4, +6
Isotopos naturales estables: ⁷⁴ Se, ⁷⁶ Se, ⁷⁷ Se, ⁷⁸ Se, ⁸⁰ Se y ⁸² Se

Se presenta en diferentes estructuras polimórficas. Existen tres alótropos del selenio, siendo la forma más estable a temperatura ambiente el selenio gris, un material cristalino compuesto por cadenas helicoidales, mientras que el selenio cristalino monocíclico es rojo intenso. La forma comercial más común del elemento es el selenio negro amorfo, con una estructura muy compleja con anillos de hasta 1000 átomos de selenio.

En la naturaleza, el selenio está ampliamente distribuido en la mayoría de las rocas y suelos. Se encuentra formando una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos (Tabla 2); la mayoría de sus especies orgánicas contienen selenio en estado (-2), y en las especies inorgánicas (selenatos y selenitos) encontramos estados de oxidación más altos.

Tanto los seleniuros de metales pesados, como el selenio elemental, se caracterizan por ser insolubles en agua. Por otra parte, los selenitos inorgánicos y los selenatos son solubles en agua, por lo que presentan una mayor biodisponibilidad. El pH, el potencial redox y la presencia de óxidos metálicos afectan a la biodisponibilidad del selenio. (Palazón Bru, 2016)

Tabla 2 Compuestos de selenio de relevancia biológica

Compuestos inorgánicos		Compuestos orgánicos	
Se ⁰	Selenio elemental	CH ₃ -Se-CH ₃	Dimetilseleniuro
Se ²⁻	Ión seleniuro	CH ₃ -Se-Se-CH ₃	Dimetildiseleniuro
SeO ₂	Dióxido de selenio	(CH ₃) ₃ Se ⁺	Ión Trimetilselenonio
SeO ₄ ²⁻	Ión selenato	CH ₃ -Se-H	Metilselenol

El selenio fue descubierto en 1817 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius, cuando se encontraba analizando una impureza generada en el proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de piritas de cobre. Desde entonces, se le ha considerado un elemento altamente tóxico y contaminante. Fue en 1957, cuando Klaus Schwarz, un científico alemán que trabajaba en los Institutos Nacionales de la Salud en Bethesda, informó por primera vez sobre los beneficios del selenio para la salud. Después, en 1973, en la Universidad de Wisconsin se produjo el descubrimiento de las selenoproteínas, identificando la presencia de selenio en la enzima glutatión peroxidasa (primera selenoproteína animal) en forma de un aminoácido

denominado selenocisteína (Sec). Posteriormente, en 1979, en el condado de Keshan, en el noreste de China, se notificó la primera enfermedad humana asociada a la deficiencia de selenio, se trataba de una miocardiopatía congestiva denominada enfermedad de Keshan. En esta región, la dieta de la población consistía mayormente en alimentos producidos localmente en tierras deficientes de selenio. La enfermedad también se identificó en Nueva Zelanda y Finlandia, donde el nivel de selenio en el suelo es bajo. (Cañari Chumpitaz, 2011) (Rui Yang, 2017)

El selenio presenta un comportamiento dual en la salud del ser humano, ya que el margen entre su toxicidad y su deficiencia es muy estrecho, siendo la cantidad necesaria de selenio para el hombre de menos de 100 $\mu\text{g}/\text{día}$ y la dosis máxima tolerable de 300 $\mu\text{g}/\text{día}$. La cantidad diaria recomendada de selenio depende del país, región, edad y sexo del individuo. En la actualidad, el valor recomendado en EE. UU. para adultos es de 55 μg de selenio por día tanto para hombres como mujeres; sin embargo, la ingesta diaria recomendada en España para adultos es de 70 y 55 μg por día, para hombres y mujeres, respectivamente. (Bellido, 2015)

2.7. Selenio en el medio ambiente

El selenio está muy extendido en la corteza terrestre, donde su concentración promedio es de 0.09 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Existe en dos formas químicas: orgánica e inorgánica.

2.7.1. Selenio en el suelo.

La concentración de selenio en los suelos varía de forma significativa en función del tipo y la textura del suelo, el contenido de materia orgánica y de las precipitaciones. En general, el contenido de selenio en la mayoría de los suelos oscila entre 0.1 a 0.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. La presencia de selenio en los suelos se debe principalmente a la erosión de las rocas, concretamente, a la erosión de las rocas sedimentarias y las lutitas formadas durante el período cretácico. Los suelos que presentan rocas volcánicas, areniscas, granitos y calizas presentan concentraciones más bajas de selenio; estos suelos se encuentran en los países montañosos del norte de Europa, como Finlandia, Suecia y Escocia. También, hay que destacar que los suelos alcalinos presentan una mayor concentración de selenio que los suelos ácidos. En los alcalinos, el selenito se oxida y se convierte en selenato soluble, que las plantas pueden asimilar fácilmente. Por el contrario, en los suelos ácidos, el selenito está formando

complejos insolubles con hidróxido de hierro y por tanto está poco disponible. El selenio se puede encontrar en el suelo en varias formas: como selenio elemental, como sales de selenato y selenito férrico o en su forma orgánica. En la mayoría de los suelos es más común encontrar selenito (SeO_3^{2-}) y diversas formas de selenato (SeO_4^{2-}), ya que estas formas aniónicas son altamente solubles, móviles, biodisponibles y potencialmente tóxicas. Las formas orgánicas proceden principalmente de la descomposición de plantas acumuladoras de selenio. (Mehdi Youcef, 2013) (Lyons M. P., 2007)

2.7.2. Selenio en plantas.

Los niveles de selenio en las plantas dependen de la concentración de selenio en el suelo. El selenato y el selenito se absorben fácilmente del suelo por las raíces y se distribuyen a otras partes de la planta. En la mayoría de los casos, el selenio se localiza en los tejidos aéreos. Estos aniones mediante diversas reacciones metabólicas se convierten en formas orgánicas de selenio. La mayoría de las plantas solo contienen concentraciones bajas de selenio, incluso si se cultivan en suelos con alto contenido de dicho elemento, por lo que se les denomina plantas no acumuladoras. Sin embargo, existe un número limitado de plantas especializadas; son las - 6 - plantas seleníferas que se caracterizan por un alto contenido de selenio, y se encuentran localizadas en regiones áridas de China y Estados Unidos, donde el selenio se acumula hasta una concentración de 20 000 ppm. Algunas especies de plantas acumuladoras de selenio son *Astragalus* (destaca *A. bisulcatus*) que puede acumular varios miles de ppm de selenio, *Machaeranthera* y *Oenopsis* que contienen 800 ppm de selenio, *Stanleya* y *Haplopappus* que pueden contener 700 y 120 ppm de selenio, respectivamente. (Mehdi Youcef, 2013)

2.7.3. Selenio en el agua.

El selenio que se encuentra en el agua se origina a partir de depósitos atmosféricos o del drenaje del suelo y subsuelos que son naturalmente ricos en selenio. En el agua potable, la concentración de selenio es de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (límite inferior recomendado por la Organización Mundial de la Salud). En aguas superficiales predominan el seleniuro y el selenato de sodio. En el agua dulce, el selenio está presente principalmente como selenato y selenito. Las altas concentraciones de selenio en el agua son debidas principalmente a fuentes naturales o antropogénicas (suplementación de tierras agrícolas con fertilizantes que contienen selenio).

2.7.4. Selenio en el aire

El contenido de selenio en el aire ambiente es generalmente bajo, oscila entre 1 a 10 ng·m⁻³. Su presencia en el aire está relacionada con actividades naturales como la erosión del suelo, la actividad volcánica y los incendios forestales, con actividades humanas como la quema de combustibles fósiles y la incineración de basura, neumáticos y papel. La quema de carbón y petróleo son las principales fuentes de emisiones de compuestos de selenio en el aire. Podemos distinguir en la atmósfera los siguientes compuestos de selenio: orgánicos volátiles (dimetilseleniuro), compuestos inorgánicos volátiles (dióxido de selenio) y selenio elemental, unidos a cenizas o partículas. El dimetilseleniuro es un compuesto estable, mientras que dióxido de selenio es inestable en el aire. (Mehdi Youcef, 2013)

2.8. Importancia biológica del selenio

2.8.1. Selenoproteínas

El selenio es un oligoelemento esencial para humanos, animales y ciertas plantas inferiores. El selenio ejerce a través de las selenoproteínas sus funciones biológicas: defensa contra el estrés oxidativo, mantenimiento del estado redox celular, la señalización redox e interviene en el metabolismo de la hormona tiroidea⁹. Además, las selenoproteínas participan en la defensa antioxidante (glutación peroxidasa), formación de hormonas tiroideas, síntesis de ADN, fertilidad y reproducción. Estas selenoproteínas contienen selenio en forma del 21er aminoácido, selenocisteína (Sec). La selenocisteína es un análogo de la cisteína (Cys), cuya cadena lateral presenta selenio en lugar de azufre. (Salinas, 2010)

Se han identificado diversas selenoproteínas, de las cuales las más importantes son: cuatro isoformas de Glutación peroxidasa (GSHPx) que presenta actividad antioxidante, tres isoformas de Tiorredoxina reductasa y tres isoformas de Yodotrifa iodinasa. (Hernández-Mendoza & Rios-Lugo, 2009)

2.8.2. Metabolismo del selenio

La selenometionina y la selenocisteína son las formas de selenio más biodisponibles en la dieta. La selenometionina procede de alimentos de origen vegetal y animal, ésta no puede ser sintetizada en el organismo, por lo que sólo podemos obtenerla a través de la dieta. Por otro lado, la selenocisteína proviene principalmente de alimentos de origen animal y es la forma en la que el 80% del selenio se encuentra formando parte de las selenoproteínas. Asimismo,

los selenatos y selenitos (compuestos inorgánicos), en condiciones normales no contribuyen en gran medida al aporte diario de este elemento, pero adquieren especial importancia cuando son utilizados como suplementos en dietas experimentales o en determinadas situaciones como es el caso de los pacientes sometidos a nutrición parenteral durante un periodo de tiempo largo. El selenio se absorbe en el tracto gastrointestinal, y tras su absorción, este se distribuye a través del plasma unido principalmente a la selenoproteína P (proteína sintetizada en el hígado y liberada a la circulación), a la selenoproteína W (proteína muscular), y a la albúmina de forma no específica. Los tejidos en los cuales el selenio se distribuye principalmente son el hígado, riñones, páncreas y músculos. La selenometionina es almacenada en el organismo incorporándose a las proteínas de forma aleatoria, ocupando el lugar de la metionina; ésta cuando es catabolizada, libera selenio en forma de selenuro. En cambio, la selenocisteína no se almacena, sino que es catabolizada directamente y el selenio obtenido da lugar a otra reserva de selenio. Los compuestos inorgánicos (selenito y selenato) son almacenados directamente en forma de selenuro, el cual se utiliza para la formación de selenofosfato, precursor de la selenocisteína, que formará parte de las selenoproteínas. El selenio se excreta en la orina en forma metilada o acetilada, a través de las heces y por otras vías, que incluyen la exhalación en la respiración y la pérdida a través del cabello y las células de la piel. (G. Casals Mercadal, 2006)

2.8.3. Deficiencia de selenio.

El selenio es esencial para la vida en las cantidades adecuadas para una óptima salud humana. Se encuentra naturalmente presente en muchos alimentos. Es ingerido por el hombre en forma de selenometionina y selenocisteína, siendo ésta última la forma en que el selenio se encuentra en las selenoproteínas y la de mayor biodisponibilidad. La cantidad de selenio en los alimentos de origen vegetal depende de su concentración en el suelo en el que son cultivados; los territorios de suelo volcánico, así como los regadíos intensivos, y en general los suelos ácidos, son deficientes en selenio. Mientras que la cantidad de selenio en productos de origen animal depende de la cantidad de selenio en los alimentos que consumen los animales.

Diversos estudios han demostrado que su deficiencia está asociada con una reducción de la protección antioxidante, con un mal funcionamiento del sistema inmune, con el cáncer, con

trastornos de la función neurológica y endocrina, y con trastornos musculares y cardiovasculares. También se ha asociado que el bajo nivel de selenio en el cuerpo puede contribuir al aumento del riesgo de mortalidad, deterioro cognitivo e infertilidad en los hombres⁵. Existen dos enfermedades asociadas con una grave deficiencia de selenio:

- Enfermedad de Keshan: es prevalente en niños de 0 a 15 años y en mujeres en edad fértil. Se caracteriza por una miocardiopatía congestiva causada por deficiencia de selenio en la dieta combinada con factores estresantes adicionales, como la exposición química o la presencia de una cepa mutada del Virus Coxsackie. El virus Coxsackie ha sido aislado de la sangre y los tejidos de las personas con esta enfermedad y se cree que es un importante factor en el desarrollo de la miocardiopatía. (Lei, 2016)

- Enfermedad de Kashin-Beck: es una osteoartritis endémica en adolescentes y preadolescentes, que afecta al cartílago, los huesos y las articulaciones, dando lugar a un retraso en el crecimiento, deformidades que restringen el movimiento y al agrandamiento de las articulaciones. Se encuentra localizado principalmente en el Tíbet, Siberia y Corea del Norte. (Lei, 2016)

Estas enfermedades se encuentran presentes en áreas con suelos pobres en selenio y se ha visto que es posible su reversión con una adecuada suplementación de selenio. Es necesario resaltar que el selenio puede ser un cofactor en estas enfermedades junto con otros factores que contribuyen a su incidencia o gravedad.

2.8.4. Toxicidad del selenio.

El selenio es un elemento tóxico para los seres humanos cuando la exposición al mismo es muy elevada. Toda la población está expuesta al selenio diariamente a través de los alimentos, el agua y el aire. Los efectos tóxicos del selenio son conocidos desde su descubrimiento y depende de diversos factores como son la forma química en la que se encuentre, su concentración y de las modificaciones que pueda sufrir en su interacción con el medio ambiente. La dosis máxima tolerable de selenio es de 300 µg/día, es decir, es el nivel más alto de ingesta de un nutriente a la que es probable que no se observe ningún efecto adverso para la salud en la mayoría de los individuos de la población general.

2.8.5. Principales fuentes de selenio en el ser humano

2.8.5.1. Dieta

La dieta es la fuente principal de selenio y la ingesta de este elemento esencial depende de su concentración en los alimentos y de la cantidad de alimentos consumidos. Generalmente, el contenido de selenio en frutas y verduras depende de los suelos en los que son cultivados. Las frutas contienen bajas cantidades de selenio, que rara vez exceden los $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Este hecho se explica por la baja proporción de proteína que contienen estos productos. Sin embargo, las verduras como nabos, guisantes, zanahorias, tomates, remolachas, patatas y pepinos contienen un máximo de $6 \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de selenio, incluso cuando se cultivan en suelos seleníferos. Por otro lado, el ajo, la cebolla y las crucíferas como el repollo, brócoli, col rizada, mostaza, etc., presentan concentraciones elevadas de este elemento. (Danielle R. Ellis, 2003) (Institute, 2019)

El contenido de selenio en alimentos de origen animal varía de acuerdo con la dieta de estos animales. Destacan por su elevado contenido en selenio: vísceras, carne, mariscos, huevos y diversos derivados lácteos.

2.8.5.2. Suplementos con selenio

Existen diferentes tipos de suplementos que contienen selenio. Están los complejos vitamínicos que contienen vitaminas y minerales, entre los cuales el selenio está incluido generalmente en forma de selenito y selenato de sodio. El selenato de sodio es absorbido casi completamente, pero se excreta una cantidad significativa en la orina antes de que pueda ser incorporado a las proteínas. El selenito de sodio sólo se absorbe en un 50% pero es retenido de mejor manera que el selenato una vez que es absorbido. Otro tipo de suplementos son los preparados a partir de levaduras (levaduras selenizadas), estos se elaboran usando la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, la cual, dependiendo de las condiciones de cultivo puede acumular elevadas cantidades de selenio (3000mg/kg) y biotransformarlo a selenometionina. La selenometionina es absorbida en aproximadamente un 90%, sin embargo, solo alrededor de un 34% puede ser convertida en selenometionina libre. (MI., 2013) (Molina Maisincho, 2019)

2.9. Adsorción

El término adsorción, propuesto por Bois-Reymond, llegó en 1881 de la mano de Kayser. En esta época aparecen también los términos “isoterma” y “curva isoterma”, para definir los resultados de las medidas de adsorción a temperatura constante. En 1909 McBain introduce el término absorción para describir lo observado al estudiar la adsorción de hidrógeno por carbón. Este mismo investigador propuso el término *sorción* para incluir la adsorción y la absorción, procesos que en muchos casos no se pueden diferenciar de manera precisa. Por esto mismo, en casos dudosos se suelen utilizar los términos sorción, sorbible, sorbente y sorbido. La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina *adsorbente* y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como *adsorbato*.

La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La adsorción activada o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente. La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene, bien sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato. La fisisorción es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente.

2.9.1. Equilibrio de adsorción

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado

sistema adsorbato adsorbente. Las isothermas de adsorción, se pueden clasificar atendiendo a seis tipos (Figura 14).

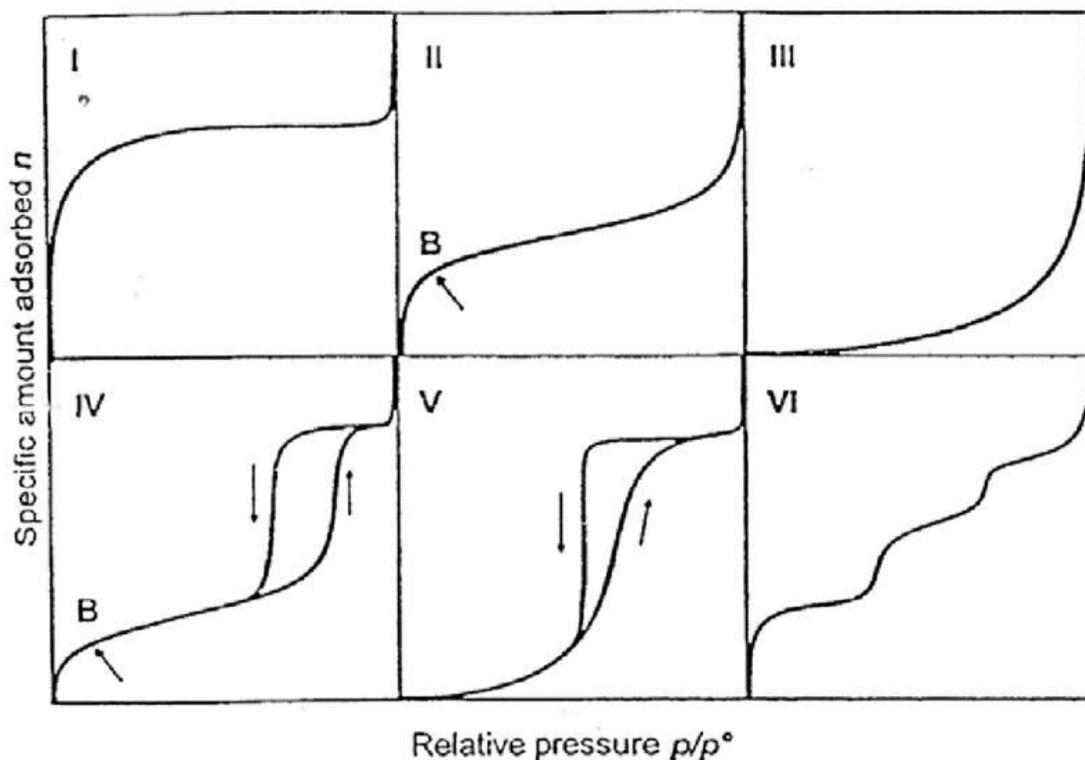


Figura 14 Tipos de isothermas de adsorción según IUPAC (Fuente: Sing (1985))

2.10. Clasificación de las isothermas

Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar la estructura porosa de los materiales, se suele utilizar la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o CO₂ a 273 K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma muy directa la estructura del sólido. Utilizando la clasificación de Brunauer, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según los seis tipos antes mencionados:

- La isoterma de tipo I: es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar

la presión relativa. Las isothermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.

- La isoterma de tipo II: es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, señalado en la Figura 14, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
- La isoterma de tipo III: es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
- La isoterma de tipo IV: presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.
- La isoterma de tipo V: se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
- La isoterma de tipo VI: representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse, por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.

Existen diversas teorías implicadas en el análisis del equilibrio de adsorción. Las expresiones de cada una de estas isothermas se muestran en el Tabla 3. La forma más sencilla de representar el equilibrio de adsorción es suponer que para concentraciones muy bajas de adsorbato en la superficie del adsorbente, las moléculas de adsorbato son independientes unas de otras. De esta forma, se puede asumir que la fase adsorbida, que se presenta diluida, se comporta como

un gas ideal bidimensional, pudiéndole ser aplicada la ley de los gases ideales para el caso particular de un sistema no volumétrico. En este caso, se puede establecer la proporcionalidad entre la extensión de la adsorción y la concentración o la presión parcial del adsorbato en el límite de llenado cero, lo que al final se reduce a la ley de Henry.

La ecuación de Langmuir representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y ha sido de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisisorción. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. La velocidad de adsorción depende de la presión y del número de sitios libres, mientras que la velocidad de desorción es dependiente del número de sitios ocupados. El estado de equilibrio se obtiene cuando ambas velocidades de adsorción y desorción se igualan, para cierto valor de presión y proporción de sitios libres. No se consideran las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por tanto, se puede establecer el valor de la energía del proceso de forma independiente al grado de llenado del adsorbente. En la ecuación de Langmuir, K es la constante del equilibrio de este proceso (Tabla 3). Cuando el adsorbente se ha saturado de adsorbato, la cantidad que recubre su superficie corresponde al llenado de la monocapa, n^m (Tabla 3).

La isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET), considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato. En el trabajo original de estos autores se ampliaba la teoría cinética de Langmuir a la formación de un número infinito de capas adsorbidas en una superficie, generando una isoterma tipo II. De forma análoga a la teoría de Langmuir, se consideró que las moléculas adsorbidas en la primera capa (monocapa), actuaban como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, de forma que se aplica la teoría cinética de los gases para cada una de las capas adsorbidas, alcanzándose en cada caso el equilibrio para ciertos valores de presión y grado de recubrimiento de la capa anterior. Se hicieron dos aproximaciones relevantes: considerar que la energía implicada en la adsorción en la segunda y sucesivas capas era igual a la de condensación de un vapor, y que el espesor de la multicapa para una presión relativa igual a la unidad era infinito. En la expresión final de la isoterma BET se incluye un parámetro, C (Tabla 3), relacionado con la energía molar de adsorción. Al ser consideradas las propiedades de las capas siguientes a la

primera como si se tratara de una fase líquida, y suponerse igual la energía asociada a cada una de ellas, la estimación que se puede hacer de la energía de adsorción a partir de la variación del valor del parámetro C, no resulta realista.

Tabla 3 Ecuaciones representativas de modelos para el equilibrio de adsorción.

Nombre	Ecuación	Observaciones
Ley de Henry	$n = K_H \cdot p$	K_H , constante de Henry
Langmuir	$n = \frac{K_L \cdot n^m \cdot p}{1 + K_L \cdot p}$	n^m , llenado de monocapa
BET	$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n^m \cdot C} + \frac{C-1}{n^m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$	$C \propto \exp\left(\frac{E_A - E_L}{RT}\right)$ E_A , energía adsorción E_L , energía condensación
n-BET	$\frac{n}{n^m} = \frac{C \cdot (p/p_0)}{1 - p/p_0} \frac{1 - (L+1) \cdot (p/p_0)^L + L \cdot (p/p_0)^{L+1}}{1 + (C+1) \cdot (p/p_0)^L + C \cdot (p/p_0)^{L+1}}$	L número de capas
Fowler-Guggenheim	$n/n^m = \frac{K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \epsilon_{aa} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}{1 + K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \epsilon_{aa} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}$	ϵ_{aa} , energía interacciones laterales c , n° de interacciones $K = K^0 \cdot \exp(-U/k_B T)$
Freundlich	$n = D \cdot p^b$	D, b , parámetros empíricos
Sips	$n/n_L = \frac{(k \cdot p)^{1/m}}{1 + (k \cdot p)^{1/m}}$	n_L , capacidad de adsorción límite m , parámetro empírico
Toth	$n/n_L = \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}}$	n_L , capacidad de adsorción límite m , parámetro empírico b , parámetro empírico

Una extensión del modelo BET es la isoterma BDDT, que incluye un parámetro que contabiliza el número de capas adsorbidas y en la que se asigna directamente el calor de adsorción; pero la ecuación resultante es un modelo complicado que apenas se utiliza (Sing, 1967). Si el número de capas en la adsorción se presenta limitado, la ecuación de BET se puede modificar para que tenga en cuenta esto último, obteniéndose la ecuación n-BET.

Una modificación de la ecuación de Langmuir, que tiene en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, fue propuesta por Fowler y Guggenheim en 1939. Estas interacciones se contabilizan a partir de un parámetro para la energía de interacción y del número de moléculas más próximas con las que se permite la interacción. Este modelo se ha utilizado para la obtención de la distribución de la energía de adsorción. Los resultados de modelización de la adsorción no mejoran mucho respecto de los obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir (F. Rouquerol, 1999).

Existen además una serie de ecuaciones empíricas para el ajuste de datos de adsorción.

La primera de ellas fue el modelo de Freundlich, que tiene en cuenta aquellos comportamientos no lineales entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión parcial de la fase fluida; por tanto, propone una relación lineal entre las funciones logarítmicas de n y p . Además, no establece un valor límite de la cantidad adsorbida según aumenta la presión. Este modelo no reproduce correctamente los datos de sistemas confinados a baja temperatura o a presión elevada. Para aumentar el grado de ajuste de los datos experimentales que presentan un valor límite de la cantidad adsorbida, se propuso un modelo híbrido entre la isoterma de Langmuir y la de Freundlich, conocido como la isoterma de Sips (1948), o modelo de Freundlich generalizado. Este modelo, al igual que el modelo de Freundlich, no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero (F. Rouquerol, 1999). Una variante empírica de la isoterma de Sips es la ecuación de Toth, que sí reproduce el límite de presión cero al tiempo que establece un valor asintótico de la cantidad adsorbida para valores de presión próximos a la saturación. De las analogías entre el proceso de adsorción y el de condensación se infirió la relación entre el potencial de adsorción y la presión relativa a través de la energía libre de Gibbs (teoría de Polanyi). Esta relación (ecu. 3) se basa en considerar el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida idéntico al de una fase condensada, por lo que se conoce también como aproximación de condensación:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{f}{f^*} = -RT \ln \frac{p}{p_0} = A \quad (3)$$

donde f es la fugacidad, f^* la fugacidad en el equilibrio, $\frac{p}{p_0}$ la presión relativa, A el potencial de adsorción, que está relacionado con la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, y ΔG es el incremento en el valor de la energía de Gibbs.

A partir de la teoría de Polanyi, Dubinin dedujo la primera teoría para el mecanismo del llenado de los microporos. En el trabajo original de Dubinin, se expuso que, para un determinado adsorbente y diferentes compuestos, un mismo valor de potencial de adsorción A implicaba la adsorción de volúmenes iguales. De esta manera, se puede caracterizar la interacción entre un adsorbente y un determinado adsorbato por su potencial de adsorción. La representación gráfica del volumen adsorbido frente al potencial de adsorción se conoce como curva característica de adsorción de un adsorbente determinado, representada por la ecuación (4):

$$\frac{W}{W_0} = e^{-(A/E)^2} \quad \frac{W}{W_0} = e^{[-RT \ln(p_0/p)]^2 / (\beta E_0)^2} \quad (4)$$

donde $\frac{W}{W_0}$ es la fracción de volumen de microporos (W volumen de microporos y W_0 es el volumen total de poros), E_0 la energía característica de adsorción y β es un factor de escala. Esta ecuación prevé una relación lineal entre $\log \frac{W}{W_0}$ y $\log^2 (p_0/p)$, que se cumple en la región de los microporos en muchos carbones activos (Sing, 1967)

Para ampliar el ámbito de aplicación de la curva característica de adsorción, Dubinin y Astakhov propusieron una forma más general de la ecuación (5)

$$\frac{W}{W_0} = e^{-(A/E)^N} \quad (5)$$

donde, en un principio, se consideraron valores de N enteros ($N = 3$ para ciertos tamices moleculares de carbón y algunas zeolitas), aunque el ajuste de la ecuación suele implicar valores no enteros del parámetro empírico N , de forma especial para los adsorbentes heterogéneos. Para adsorbentes que se caractericen por presentar un sistema no homogéneo de poros, con N no entero, se propuso una forma generalizada de la ecuación (5), que tiene en cuenta la contribución de los diferentes grupos de poros. Cuando se extiende este planteamiento a un sistema en el que se considera cada sitio de adsorción, o poro, de forma diferente, la ecuación de Dubinin-Radushkevich se aplica a un sistema continuo, dando lugar a una forma integral de la misma, ecu. (6):

$$\frac{W}{W_0} = \int_0^\infty f(B) e^{-B(T/\beta)^2 \log^2(p/p_0)} dB \quad (6)$$

donde B es un parámetro estructural relacionado con la dimensión de los diferentes grupos de microporos y $f(B)$ la distribución del volumen de microporos respecto de B. (F. Rouquerol, 1999)

2.11. Materiales adsorbentes

Al ser la acumulación de adsorbato por unidad de superficie muy pequeña, la adsorción se suele llevar a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, disponiendo así de una elevada capacidad de adsorción. La superficie específica a_s de un material poroso se define como la superficie de la estructura porosa del material sumada con la superficie externa de las partículas de adsorbente, por unidad de masa del mismo. El volumen de poros V_p de un adsorbente es el volumen de adsorbato que puede retener por unidad de masa. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro d_p que posea el material. Se pueden fabricar adsorbentes con un área superficial interna (superficie específica) desde los $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, hasta valores de este parámetro $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aunque los materiales que suelen aplicarse en la práctica en adsorción tienen una superficie específica entre 300 y $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La IUPAC distingue materiales micro-, meso- y macroporosos, atendiendo al tamaño de poro: microporos ($d_p < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d_p > 50 \text{ nm}$), en los que se distinguen diferentes mecanismos de adsorción: interacción muy favorecida en el caso de microporos, condensación capilar en los mesoporos y condensación de vapores en los macroporos. Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y su coste.

1. La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su coste, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque).

2. La selectividad es el cociente entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un compuesto i respecto de otro j , S_{ij} , se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida (ecu. (7)):

$$S_{ij} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (7)$$

donde x es la fracción molar en la fase adsorbida e y es la fracción molar en la fase fluida.

Otra forma de evaluar la selectividad consiste en la relación de las pendientes de las isoterms individuales para valores bajos de concentración o presión parcial, es decir se expresa mediante el cociente de las constantes de Henry para el equilibrio gas o líquido-sólido (ecu. (8)):

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (8)$$

3. La regenerabilidad de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato; este proceso se conoce como regeneración química. También puede hacerse por calefacción mediante un gas inerte o haciendo vacío. Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción.

4. La cinética de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interparticulares. Resulta muy relevante, pues controla el tiempo de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna. Para solventar problemas difusionales se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero este tipo de soluciones suele conllevar un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que en última instancia afecta notablemente al coste de operación. A veces, suele ser más efectivo aumentar la cantidad de adsorbente y mantener el tamaño de partícula.

5. Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si éste se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados.

Para ciertos adsorbentes resulta determinante el uso de un agente aglomerante que confiera estas propiedades a las partículas del adsorbente. Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales, y se pueden destacar: los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, los tamices moleculares de carbono y, más recientemente, los adsorbentes mesoporosos silíceos y carbonosos, los nanotubos de carbono y otros adsorbentes de nueva generación, como son los Metal Organic Frameworks (MOF) o las Periodic Mesoporous Silicas (PMO).

2.11.1. Materiales adsorbentes inorgánicos

2.11.1.1. Las zeolitas

Son sólidos microporosos de estructura microcristalina de aluminio y silicio de gran interés industrial, tanto en adsorción como en catálisis. Pueden ser naturales o sintéticas, aunque normalmente las sintéticas tienen mayor interés industrial. Desde el punto de vista químico, las zeolitas son alumino-silicatos cristalinos hidratados, principalmente de los grupos Ia y IIa del Sistema Periódico (Na, K, Ca, Mg, Sr y Ba). Estructuralmente están constituidas por esqueletos formados por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^-$ y $(\text{AlO}_4)^-$ unidos entre sí por puentes de oxígeno. La electroneutralidad del material se consigue mediante la aportación de carga de los cationes móviles en la estructura. De esta manera, el esqueleto forma canales interconectados y en algunos casos cavidades, formando una red tridimensional regular. La naturaleza iónica de las zeolitas hace que sus aplicaciones como adsorbente sean la retención de agua y de otras sustancias con cierto carácter polar como son el dióxido de carbono o el sulfuro de hidrógeno. Aun así, a medida que se aumenta la relación Si/Al de una zeolita, ésta se vuelve más hidrofóbica y es por tanto aplicable para la retención de compuestos apolares, como son los compuestos orgánicos volátiles procedentes de combustibles fósiles.

2.11.1.2. El gel de sílice

Es una forma parcialmente deshidratada del ácido silícico coloidal. Es un material amorfo compuesto por partículas esféricas de tamaños entre 2 y 20 nm que se agregan formando un

material adsorbente con tamaños de poro entre 6 y 25 nm. Su superficie se compone principalmente de grupos SiOH y Si-O-Si, por tanto, su naturaleza es polar y se utiliza en la adsorción de agua a bajas temperaturas; en estas condiciones su capacidad de adsorción de agua es superior a la de otros adsorbentes como las zeolitas o la alúmina activada.

2.11.1.3. La alúmina activada

Es una forma porosa con elevada área superficial del óxido de aluminio. Su superficie es más polar que la del gel de sílice a elevadas temperaturas, por tanto, se utiliza para el secado de corrientes gaseosas en estas condiciones, aunque recientemente se va sustituyendo por las zeolitas. Se prepara a partir del óxido de aluminio hidratado o de la bauxita por deshidratación total o parcial mediante tratamientos térmicos. El producto de esta deshidratación es un sólido poroso con superficie específica entre 250 y 350 m² g⁻¹.

2.11.2. Materiales adsorbentes carbonosos

2.11.2.1. Carbón activo convencional.

El carbón activo es una forma microcristalina y no gráfica de materiales basados en carbón amorfo, fabricado con el objeto de proporcionar un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica. El uso de madera carbonizada con fines medicinales y como agente de purificación data de la época egipcia del año 1500 a.c. (R. C. Bansal, 1988). A principios del siglo XVIII se conocía el fenómeno de la adsorción de gases en carbón, que se utilizaba en la industria azucarera como agente clarificante y decolorante. A principios de siglo XX, se obtuvieron dos patentes para el desarrollo de carbón activo moderno,

Tabla 4 Valores típicos de volumen de poros y superficie específica del carbón activado

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
V _p (cm ³ g ⁻¹)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
S _{as} (m ² g ⁻¹)	100-1000	10-100	0,5-2

que se aplicó tanto en la industria azucarera, desplazando a los materiales anteriores, como en otro tipo de aplicaciones, por ejemplo, filtros de gases para máscaras protectoras. En las últimas décadas del siglo XX y hasta la actualidad, la demanda de carbón activo se ha

incrementado notablemente, debido a las aplicaciones que se le han dado como soporte para catalizadores heterogéneos.

La preparación del carbón activo consta de dos etapas: una primera de carbonización del material de partida seguida de otra de activación (apertura de poros) del material carbonizado. De forma general, cualquier material carbonoso es susceptible de ser el punto de partida para la preparación del carbón activo. Las propiedades del material de partida y las condiciones del proceso de activación determinarán en gran medida las propiedades del material adsorbente final. La etapa de carbonización del material de partida comienza con una granulación de la materia prima y secado de la misma a unos 200°C. La posterior carbonización implica la descomposición por pirólisis, en condiciones de vacío y a una temperatura de 800°C, del producto secado. El resultado de la pirólisis es un material compuesto por anillos hexagonales de átomos de carbono que forman estructuras planas, denominadas microcristales. Este material posee un área específica de tan sólo unos pocos m^2 por gramo. Tanto la temperatura de carbonización como la composición del material de partida influyen en el tamaño de los microcristales. La estructura porosa y la elevada área específica del carbón activo se producen en la etapa de activación, que convierte el coque procedente de la carbonización en un material que se constituye de un gran número de poros de diferentes formas y tamaños distribuidos al azar, sin una orientación preferente. Los carbones activos presentan una gran variedad de valores de tamaño de poro, aunque algunos de ellos resultan inaccesibles a las moléculas de adsorbato, por estar aislados. La estructura porosa del carbón activo es el resultado de la conformación tridimensional de las láminas de grafeno. El control del tamaño de poro y de su distribución hace que los procesos de fabricación de carbón activo se hayan diversificado, ofreciendo productos muy específicos para aplicaciones concretas. Así, los carbones activos que se aplican en adsorción en fase gaseosa requieren de menores tamaños de poro que los que se utilizan en adsorción en fase líquida. Además, en estos últimos se han de adaptar las características superficiales para que presenten una adecuada mojabilidad. Normalmente la densidad de partícula del carbón activo está entre 0.6 y 0.9 g cm^{-3} y su porosidad entre 0.4 y 0.6 (Ruthven, 1984). Los volúmenes de poro y el área específica que corresponde a cada uno de los grupos de poro de los carbones activos se recogen en el Tabla 4.

Existen dos métodos para llevar a cabo la activación del material carbonizado: activación física o activación química:

- La activación química suele utilizarse cuando el material de partida es de origen leñoso. En este tipo de activación se utiliza un agente deshidratante (ácido fosfórico, cloruro de cinc y ácido sulfúrico, entre otros) (Ioannidou O., 2007) y se lleva a cabo a una temperatura entre 400 y 800°C, que queda determinada por el agente químico utilizado.
- Los métodos de activación física se realizan calentando el material carbonizado a temperaturas entre 800 y 1100°C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En este caso los gases reaccionan con los átomos de carbono insaturados, formando grupos funcionales en la superficie de las paredes del poro. Al ser la temperatura de activación menor en el caso de la activación química, este método induce en el material una mejor estructura porosa.

La superficie de los carbones activos es fundamentalmente apolar, aunque presentan una ligera polaridad debido a la presencia de grupos oxigenados superficiales (-COOH, -OH, =O, entre otros), sobre todo en aquellos materiales cuyo proceso de activación haya sido por tratamiento físico. En general los carbones activos son de naturaleza organofílica y por tanto se utilizan para la adsorción de compuestos de baja polaridad en aplicaciones de tratamiento de aguas, decoloración, recuperación de disolventes y purificación de aire.

2.11.2.2. Tamices moleculares de carbono

Son materiales carbonosos con una estrecha distribución de tamaños de poro (0,4-0,9 nm) y por tanto presentan la ventaja de ser adsorbentes microporosos frente al carbón activo, que posee además meso y macroporosidad. Existen varios métodos para la obtención de este tipo de materiales. Uno de ellos consiste en la carbonización de polímeros, como el cloruro de polivinilideno, la celulosa o la cáscara de coco. En la actualidad no se suele utilizar por razones económicas. Normalmente, para su obtención, se utiliza un tratamiento del carbón activo que consiste en el revestimiento de la boca de los poros con un polímero carbonizado a altas temperaturas, o bien por craqueo de hidrocarburos sobre un carbón. Este método consigue una reducción en el tamaño de los poros por deposición de coque.

2.11.2.3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se pueden describir como una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, dando lugar a nanotubos de una pared (Single Wall Carbon NanoTube o SWCNT) o de pared múltiple (MultiWall Carbon NanoTube o MWCNT), como se muestran en la Figura 15. Según sea la dirección de este enrollamiento varían las propiedades eléctricas del material resultante. Fueron observados por primera vez en 1991 por el Dr. Sumio Ijima. Existen principalmente tres técnicas de síntesis de nanotubos de carbono: descarga por arco, ablación láser y deposición química de vapor. La descarga por arco crea nanotubos mediante vaporización por arco de dos varillas de carbono enfrentadas por sus extremos y separadas una distancia de aproximadamente 1 mm, en una atmósfera de gas inerte (helio o argón) a baja presión (50-700 mbar) (M. J. M. Daenen). La síntesis por deposición química de vapor se lleva a cabo incorporando una fuente de carbono en la fase gaseosa y utilizando una fuente de energía, que puede ser un plasma, para transmitir energía a la molécula de carbono. Las fuentes habituales de carbono en este proceso son el metano, el monóxido de carbono y el acetileno. La fuente de energía se utiliza para romper la molécula fuente de carbono en átomos de carbono reactivos. Estos se difunden hacia un sustrato que se mantiene caliente y suele estar recubierto por un catalizador (que suele ser una varilla de un metal de transición como el Ni, Fe o Co). Sobre este sustrato se enlazan los átomos de carbono. La elección del metal de transición dirige las síntesis hacia estructuras de tipo SWCNT o MWCNT. Debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas, existen múltiples aplicaciones de los nanotubos de carbono en el ámbito de la nanotecnología. Desde el punto de vista de la adsorción, resultan relevantes por su potencial uso en el almacenamiento de hidrógeno con aplicaciones en automoción, aunque todavía existen importantes dudas sobre su viabilidad comercial.

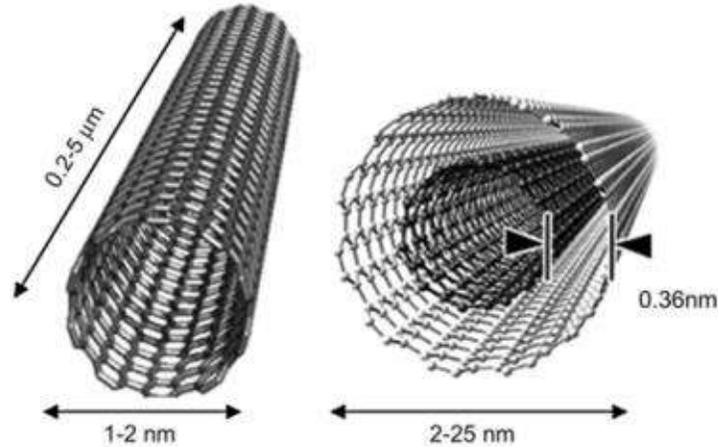


Figura 15 Nanotubos de pared simple (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT).

2.12. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es la base para determinar el desarrollo de un sistema continuo; a través de ella, se puede calcular la velocidad de adsorción del soluto y determinar el tiempo de residencia requerido para completar la reacción de adsorción

La cinética de adsorción puede ser descrita por un mecanismo de tres pasos consecutivos:

- 1.-La transferencia de masa externa de solutos, del seno de la solución a través de la película que rodea a las partículas del adsorbente, conocida como capa límite.
- 2.-La difusión del soluto a través del líquido contenido en los poros y/o a través de las paredes del poro, llamada difusión interna o intraparticular
- 3.-La adsorción-desorción entre el soluto y los sitios activos del adsorbente.

De acuerdo con Helfferich, el tercer paso es muy rápido, por lo tanto, la velocidad de adsorción del soluto está limitada por la difusión intraparticular en materiales porosos. La Fig. 16 esquematiza los pasos 1 y 2. Varios modelos matemáticos se han propuesto para describir los datos de adsorción. Estos modelos pueden clasificarse en modelos de reacción (empíricos) y modelos de difusión. Ambos se aplican para describir los procesos de cinética de adsorción, sin embargo, son muy diferentes entre sí (Qui H., 2009) (García-Reyes, 2009).

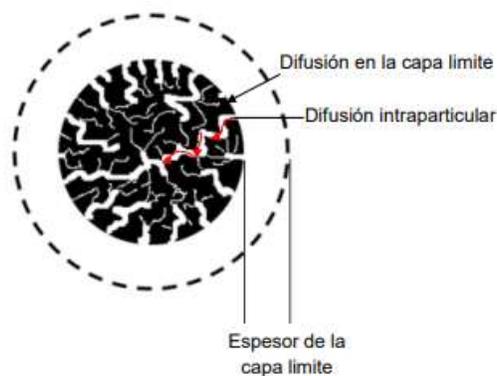


Figura 16 Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros de material adsorbente
(Adaptado de García-Reyes, 2009).

Los modelos de difusión son desarrollados considerando los tres pasos de la cinética (Fig. 16), mientras que los modelos empíricos, originados a partir de las cinéticas de reacción química, se basan en el proceso completo sin considerar las etapas anteriores (Qui H., 2009). En la siguiente sección se describen algunos de los modelos más utilizados.

2.12.1. Modelos empíricos

2.12.1.1. Modelo de pseudo-primer orden

Es el modelo más sencillo y fue propuesto por Lagergren (1898). Sugiere una ecuación para la adsorción de solutos de una solución líquida, la cual se expresa como (ecu. (9)):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (9)$$

Donde q_e y q (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo t (min), respectivamente; k_1 es la constante de reacción de pseudo-primer orden (min^{-1}). Integrando la ecuación anterior para las condiciones de frontera de $t=0$ a $t=t$ y $q=0$ a $q=q$ esto da (ecu. (10)):

$$\ln \frac{q_e}{(q_e - q)} = k_1 t \quad (10)$$

Reacomodando la ecuación a su forma lineal, se obtiene (ecu. (11)):

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) + k_1 t \quad (11)$$

Al graficar $\ln(q_e - q)$ contra t , se obtiene una línea recta. Los valores de q_e y k_1 se calculan del intercepto y la pendiente de la recta.

2.12.2. Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del adsorbente. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados.

En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como (ecu. (12)):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Integrando la ecuación anterior para las condiciones de frontera de $t=0$ a $t=t$ y $q=0$ a $q=q$ esto da (ecu. (13)):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (13)$$

Reacomodando la ecuación a su forma lineal, se obtiene (ecu. (14)):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Donde k_2 es la constante cinética de pseudo segundo orden (g/mmol.min). Los valores de q_e y k_2 pueden determinarse experimentalmente graficando t/q_t contra t .

3. Capítulo III

Materiales y métodos

3.1. Materiales y aparatos que se utilizarán:

- a) Medidor extech de conductividad/pH/TDS, con solución estándar y vial de medición;
- b) Horno con control digital de temperatura;
- c) Balanza analítica;
- d) Materiales para protocolo de limpieza: Solución Hyclin Neutral 1% v/v, ácido HNO₃ @ 0,1% y 1% v/v, cepillos
- e) Agua tridestilada (TDI)
- f) Agua destilada
- g) Na₂SeO₄ solución patrón 1000 mg /l;
- h) Solución común de Na₂SeO₄ 100 mg/ l ;
- i) Lámpara UV con caja de contención;
- j) Viales de vidrio con sus tapas.
- k) Varillas de vidrio;
- l) Micropipeta con puntas (1000ul);
- m) Platillo de pesaje de plástico;

3.2. Conjunto de muestras:

Para el experimento se necesitó de varios viales con diferentes contenidos, a continuación, la explicación del contenido de cada uno:

Se necesitó de un blank que es agua tri-destilada (TDI) pura, un control (Cn) que es Carbón Activado + agua TDI pura, un método blank (MB) que es la solución Na₂SeO₄ pura y las muestras que consiste en la solución Na₂SeO₄ en CA, para cada una de las 2 lámparas.

Para la replicación necesitaría al menos 3 réplicas del conjunto, por lo que en total tendrá 3 tiempos de UV x 3 réplicas = 9 muestras; 1 MB, 1 Cn, 1 Blank.

Por lo tanto, el número total general de contenedores requeridos será

18 muestras + 2 MB + 2 Cn + 1 Blank = 23 viales.

3.3. Preparación de la solución Sel (Na₂SeO₄):

La solución de Na₂SeO₄ fue preparada utilizando solución estándar Na₂SeO₄ (Sigma-Aldrich) de concentración 1000 mg/l, para preparar 100 ml de esta solución con concentración de 50 mg/L, se tomó una alícuota de la solución estándar y se diluyó adecuadamente con agua TDI para hacer el volumen requerido de la solución de 50 mg/l de concentración, utilizando la ecuación 15,

$$V_i C_i = V_f C_f \quad (15)$$

donde V_i, V_f y C_i, C_f son los volúmenes y concentraciones iniciales y finales respectivamente.

Para hacer 100 ml de la solución @ 50 mg/l de Se, se tomaron 5 ml de la solución de concentración 1000 mg/l en un matraz volumétrico de 100 ml seco y limpio. Posteriormente se llenó hasta la marca de 100 ml añadiendo 95 ml de agua TDI. Se tiene una concentración de 50 mg/l y un volumen total de 100 ml.

Las razones por las que se eligió un el volumen de 5ml y una concentración relativamente baja de 50 mg/l, es debido a que la adsorción se produce por contacto directo con la superficie. Por eso, si usamos un volumen demasiado grande de la solución Sel, la mayor parte de ella no se verá afectada por la CA, solo la capa directamente en contacto con la CA experimentará adsorción. Por lo tanto, apenas habrá ningún cambio en el valor de conductividad, para un gran volumen de la solución SeO₄²⁻. También hemos elegido la concentración relativamente baja de 50 mg/l porque queremos dejar que nuestro sistema de adsorción se encuentra en el dominio de las isothermas Freundlich y Langmuir que son válidas sólo para bajas concentraciones.

3.4. Preparación del sustrato CA:

Cada muestra es de 5 ml de la solución Sel (Na₂SeO₄) @ de 50 mg/l de Se, encima de una cierta pequeña masa de CA como el adsorbente. De la Tabla Periódica, obtenemos:

Masa molar (MM) de (SeO₄)²⁻ = MM(SeO₄) = 142,97 g/mol.

MM(Na) = 23 g/mol, MM(Se) = 79 g/mol.

Radio de $(\text{SeO}_4)^{2-} = 249 \text{ pm}$.

Radio de $\text{Na}^+ = 102 \text{ pm}$.

Por cada mol de Se, hay 2 moles de Na^+ y 1 mol de $(\text{SeO}_4)^{2-}$. La superficie de CA es de $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto, la masa mínima de CA requerida para proporcionar el área de superficie que puede acomodar el área transversal total de estos iones, es de (ecu. (16)):

$$\left[\frac{6.022 \times 10^{23} (5 \text{ ml}) \left(50 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \left(10 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mg}} \right) (\pi)}{\left(79 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left((1 \text{ l}) \left(1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}} \right) \right)} \right] \times [(249 \times 10^{-12} \text{ m})^2 + 2(102 \times 10^{-12} \text{ m})^2] = 0.49577 \text{ m}^2 \quad (16)$$

Por lo tanto, la masa mínima de CA requerida para la adsorción de Na_2SeO_4 en cada muestra es de (ecu. (17)):

$$\frac{0.49577 \text{ m}^2}{600 \text{ m}^2/\text{g}} = 8.2628 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.82628 \text{ mg} \approx 1 \text{ mg} \quad (17)$$

Para estar seguros se usó 100 veces esta cantidad, es decir, 0.1 g de CA por muestra. De acuerdo con este cálculo y el número de muestras que se hizo se usó 3 g de CA.

Para preparar el CA para el experimento, primero debemos deshacernos del agua atmosférica que ha adsorbido durante el período de su almacenamiento. Por lo que se pesó en una balanza analítica de precisión VE-303, 3.0 g de la CA en un platillo de pesaje limpio y seco. Transferir a una caja de Petri con cubierta y se secó en el horno ECOSHEL 9023A durante 48h a 60° C .

3.5. Calibración del medidor de conductividad/pH/TDS:

Un procedimiento analítico muy utilizado en análisis cuantitativo es el llamado de calibración que implica la construcción de una “curva de calibración”. Una curva de calibración es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva. y, en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra. (Miller James N., 2002)

Es de suma importancia para la veracidad de los datos a obtener que los equipos para medir se encuentren en óptimas condiciones por lo que se realizó la comprobación del funcionamiento del medidor fuera la correcta. Se siguieron los siguientes pasos:

1. Se tomo la solución estándar de conductividad proporcionada por la empresa en el vial proporcionado, se tomó la temperatura de la solución por medio de un termómetro. Esta es la temperatura ambiente. Luego se midió la conductividad y los TDS y se comprobó dichos valores con los de la tabla de datos proporcionada para el estándar en el manual de Extech sobre la solución estándar, para la conductividad correcta y la lectura TDS de su estándar a esta temperatura.
2. Posteriormente se colocó el vial con la solución estándar cubierta por parafilm en el refrigerador. Después de 30 minutos se sacó y se midió su temperatura; así como la conductividad y la lectura TDS a esta temperatura.
3. Luego se llevó la solución al horno para calentar la solución unos grados por encima de la temperatura ambiente. Se midió la temperatura de la solución, la conductividad y los TDS.
4. Ahora con los datos medidos y tabulados se construyó un gráfico de calibración lineal de conductividad medida / TDS vs conductividad tabulada / TDS para las 3 Temperaturas. Con la ecuación de regresión lineal de la gráfica nos permitirá corregir la conductividad y las mediciones TDS de este estándar a temperaturas dentro de este rango a los valores de referencia.

La diferencia entre los valores medidos y de referencia (o verdaderos) de la conductividad/TDS/pH es el error sistemático de su dispositivo.

3.5.1. Medición de la concentración de un ion en solución por su conductividad:

La conductividad de una solución diluida es proporcional a su concentración. Por lo tanto, es posible determinar la concentración del ion disuelto, si la solución contiene los iones de una sola especie. Si la conductividad medida corregida a su valor verdadero a esa temperatura es k_T , y la concentración del ion es C , entonces, (ecu. (18)):

$$C = A_0 + A_1 k_T + A_2 k_T^2 \quad (18)$$

Generalmente para las soluciones diluidas, la ecuación se reduce a la lineal, (ecu. (19)),

$$C = A_0 + A_1 k_T \quad (19)$$

Se construyó un gráfico de calibración de concentración (C) vs conductividad (k_T), para ello se usó el vial de medición (limpio y seco) proporcionado con el conductómetro portátil, se llenaron 5 ml de solución de 50 mg/l (Na_2SeO_4) y se midió su conductividad. Luego se vertió la solución en una probeta graduada y se vertió la misma cantidad de volumen de agua tridestilada, de modo que ahora la concentración de la solución se reduzca a la mitad, a 25 mg/l, se removió durante 1 minuto y se tomó una alícuota de 5 ml en un vial y se midió la conductividad. Se repitió el proceso para las diluciones a 12.5 mg/l, 6.25 mg/l y 3.125 mg/l. Se hizo un ajuste, una línea recta de regresión lineal a los puntos de datos para obtener los valores de A_0 y A_1

3.6. Experimento de adsorción

3.6.1. Lámpara de UV-A

Usando la micropipeta de 1000 μl , se tomaron 5 ml de agua TDI en un vial el cual se selló con su tapa y se etiquetó como “Blank”. En un vial se tomaron 5 ml de la solución de Sel @ 50 mg / L de igual manera se cerró y se etiquetó como “MB”. Después se tomaron 12 viales los cuales fueron etiquetados como “Cn2a”, “Cn2b”, “Cn2c”, “AC10-I”, “AC10-II”, “AC10-III”, “AC60-I”, “AC60-II”, “AC60-III”, “AC120-I”, “AC120-II”, “AC120-III”, usando un platillo de pesaje limpio y seco se pesó 0.1 ± 0.002 g de CA en cada uno de los viales y se taparon con su tapa. Al vial Cn1 se le añadieron 5 ml de agua TDI y se cerró.

Los números 10, 60 y 120 en las etiquetas representan irradiaciones de 10 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se colocaron todos estos viales en la caja de irradiación UV, en el primer experimento se utilizó una caja con una lámpara de UV-A, marca UVP (365 nm), 6 W. Se estableció el tiempo de exposición en 10 minutos y después de 10 minutos, se detuvo la irradiación y se retiraron los viales etiquetados con el número 10. Se volvió a establecer el tiempo de irradiación a 50 minutos más, de modo que el tiempo total de irradiación para los viales marcados con el número 60, se convierte en 60 minutos. Nuevamente se retiraron los viales marcados con 60 y se volvió a establecer el tiempo de exposición en 60 minutos para así lograr los 120 minutos de los viales marcados, cuando concluyó el tiempo se retiraron y al igual que los otros se cerraron con su tapa. Se recogieron todos los viales y se esperó hasta que alcanzó el tiempo de reposo (overnight).

Continuamos vertiendo 5 ml de la solución sel @50mg/l Se, en cada uno de los viales “AC10-I”, “AC10-II”, “AC10-III”, “AC60-I”, “AC60-II”, “AC60-III”, “AC120-I”, “AC120-II”, “AC120-III”, se volvieron a poner sus tapas y se marcaron los viales por la parte exterior para conocer el nivel de la solución. Se agitaron los viales “AC” y “Cn” suavemente sin hacerlo más de una vez cada 30 minutos. No debe agitarse vigorosamente ya que puede perturbar el proceso de adsorción y podría promover a la desorción. Se dejaron los viales durante la noche para que alcanzara el equilibrio.

Transcurrido este tiempo se observó el nivel de la solución sobrenadante y usando agua TDI se restauró el nivel de la solución hasta la marca del vial. Se revolvió suavemente y se dejó ½ hora hasta que el sedimento se asentó.

Utilizando el vial de medición Extech se tomó una alícuota de 5 ml de agua TDI y se midió la conductividad, pH y TDS; así mismo al terminar se limpió y secó perfectamente y nuevamente se tomó una alícuota de 5 ml de la solución de Sel del vial “MB” y se hicieron las mediciones de conductividad, pH y TDS registrando los valores.

Después cuando el CA se sedimentó en los viales “AC” y “Cn2”, con una micropipeta de 1000 µl se tomaron 4 ml del sobrenadante de cada muestra y se colocaron en un tubo de centrifuga graduado de 15 ml, los cuales fueron etiquetados debidamente. Se completó el volumen a 8 ml en cada tubo con agua TDI, obteniendo así los 9 tubos de AC y uno de Cn2.

Luego se llevaron a temperatura a centrifugar (centrifuga CK-6V, Kitlab) durante 15 minutos a 1000 rpm. Al terminar el centrifugado se retiraron 5 ml del sobrenadante con una pipeta de transferencia y se vertió en el vial Extech (limpio y seco), fue medida y registrada la conductividad, pH y TDS de cada vial. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado, con el objeto de realizar el tratamiento estadístico de la información obtenida y trabajando con el valor medio y su desviación estándar.

3.6.2. Lámpara de UV-C

Usando la micropipeta de 1000 µl, se tomaron 5 ml de agua TDI en un vial el cual se selló con su tapa y se etiquetó como “Blank”. En un vial se tomaron 5 ml de la solución de Sel @ 50 mg / l de igual manera se cerró y se etiquetó como “MB. Después se tomaron 12 viales los cuales fueron etiquetados como “Cn11” “Cn12” “Cn13”, “AC10-1”, “AC10-2”, “AC10-

3”, “AC60-1”, “AC60-2”, “AC60-3”, “AC120-1”, “AC120-2”, “AC120-3”, usando un platillo de pesaje limpio y seco se pesó 0.1 ± 0.002 g de CA en cada uno de los viales y se taparon con su tapa. Al vial Cn1 se le añadieron 5 ml de agua TDI y se cerró.

Los números 10, 60 y 120 en las etiquetas representan irradiaciones de 10 minutos, 60 minutos y 120 minutos. Se colocaron todos estos viales en la caja de irradiación UV, en el primer experimento se utilizó una caja con una lámpara de UV-C, General Electric (G8T5) lámpara germicida UV-C (253,7 nm), 8 watts, baja presión. Se estableció el tiempo de exposición en 10 minutos y después de 10 minutos, se detuvo la irradiación y se retiraron los viales etiquetados con el número 10. Se volvió a establecer el tiempo de irradiación a 50 minutos más, de modo que el tiempo total de irradiación para los viales marcados con el número 60, se convierte en 60 minutos. Nuevamente se retiraron los viales marcados con 60 y se volvió a establecer el tiempo de exposición en 60 minutos para así lograr los 120 minutos de los viales marcados, cuando concluyó el tiempo se retiraron y al igual que los otros se cerraron con su tapa. Se recogieron todos los viales y se esperó hasta que alcanzó el tiempo de reposo.

Se siguió el mismo procedimiento que con la lámpara de UV-A.

Para calcular la dosis UV se usó la relación (ecu. 20),

$$Dosis \left(\frac{J}{m^2} \right) = \frac{Potencia \ de \ la \ lámpara \ (W)}{Área \ transversal \ (m^2)} (tiempo \ de \ exposición \ (s)) \quad (20)$$

4. Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo del proyecto de investigación. Así mismo se realiza un análisis y discusión de los resultados obtenidos por otras investigaciones. Los resultados se presentan iniciando con la caracterización de las lámparas de UV, seguido por las observaciones obtenidas después de la adsorción de los iones selenato, así como los resultados de las isothermas de Langmuir y Freundlich y la parte termodinámica de la adsorción y terminando con la evaluación de la cinética de adsorción del carbón activado en los iones selenato.

4.1. Caracterización de las lámparas de UV

Para esta parte se utilizó un espectrómetro USB4000-XR1-ES (Fig. 17), para llevar a cabo la caracterización de las lámparas utilizadas en los experimentos.



Figura 17 Espectrómetro USB4000-XR1-ES, utilizado para la caracterización de ambas lámparas.

En las siguientes figuras se observarán los espectros de emisión que fueron arrojados con el espectrómetro para la lámpara de UV-A (UVP UVGL-58-Lámpara UV de mano (6W, 254/365 nm)) y después para la lámpara de UV-C (G8T5, General Electric, 254nm).

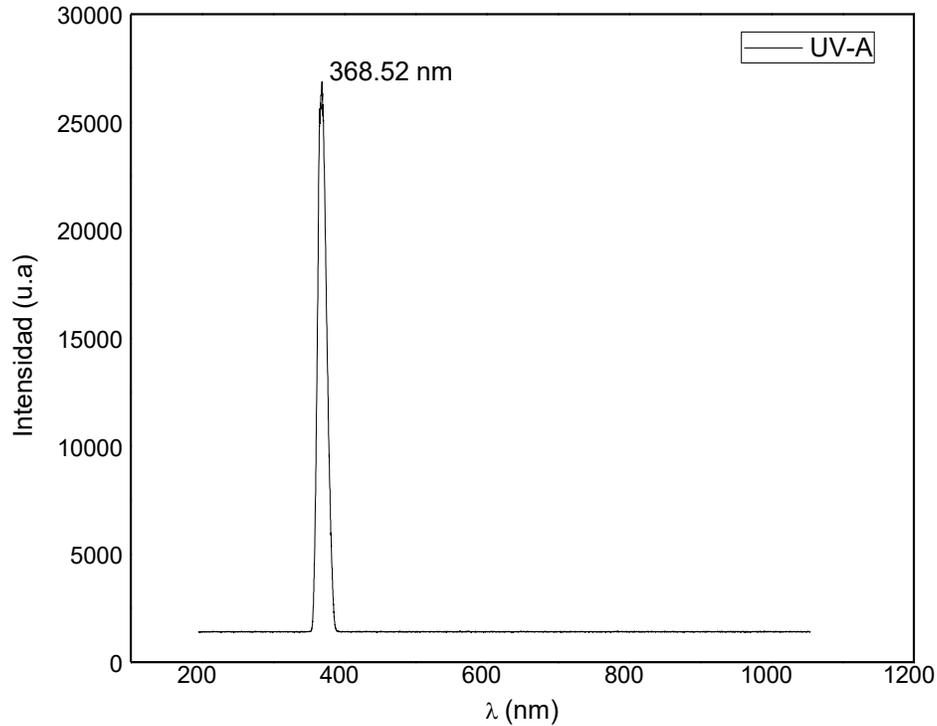


Figura 18 Espectro obtenido con la lámpara de UV-A donde se aprecia que su pico máximo está en 368.52 nm, dentro del rango de la radiación de luz UV-A.

En la Figura 18 se observa que el pico de la lámpara muestra que se encuentra dentro del rango que compete a la luz ultravioleta tipo A (400-315 nm), conocida como, UV de onda larga, luz negra, no absorbida por la capa de ozono. Tiene su pico más alto en la longitud de 368.52 aun dentro del rango de este tipo de radiación; sin embargo, es un poco más alta que el que marcado por el proveedor que es de 365 nm.

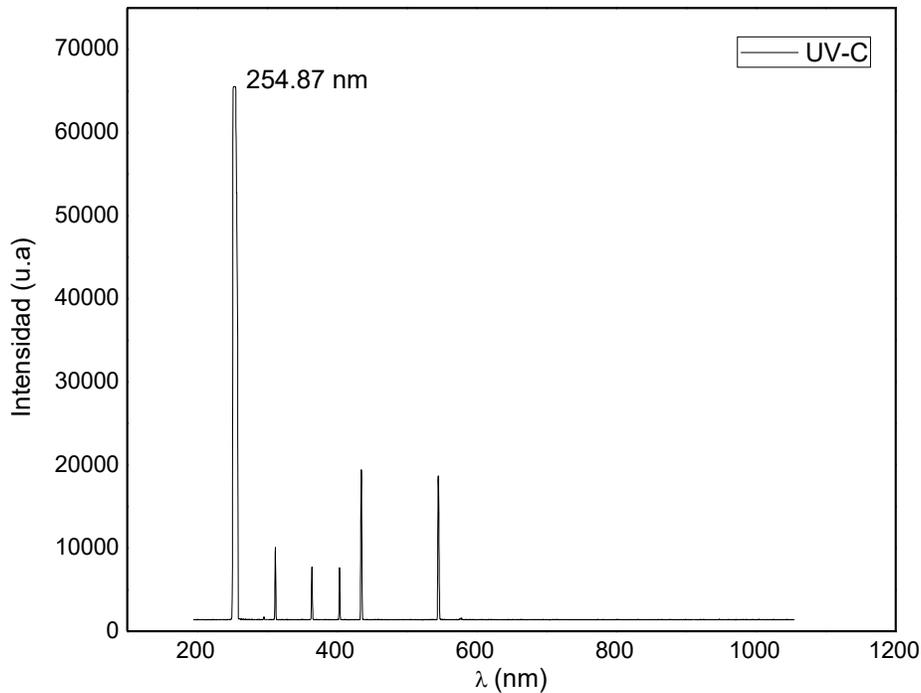


Figura 19 Gráfico obtenido con la lámpara de UV-A donde se aprecia que su pico máximo está en 254.87 nm, dentro del rango de la radiación de luz UV-C.

Como se puede ver en la Figura 19, existen otros picos que pueden ser a causa de la composición de la lámpara, esta es de Hg de baja presión. Como se observa el pico más alto es en una longitud de 254.87, ligeramente más alta que lo que marca el proveedor que es de 254 nm. Pero se encuentra dentro del rango de la radiación de luz ultravioleta de tipo C (280-100nm), que es conocida también como: UV de onda corta, UV germicida, radiación ionizante en longitudes de onda más cortas, completamente absorbida por la capa de ozono y la atmósfera.

Se realizó una caracterización sobre las lámparas utilizadas para conocer si la radiación emitida fue uniforme en toda la caja. Para ello se tomaron mediciones en diferentes puntos de la caja, en la Figura 20 se puede apreciar el bosquejo de la caja con la lámpara de luz UV-A y los puntos donde se realizó la medición.

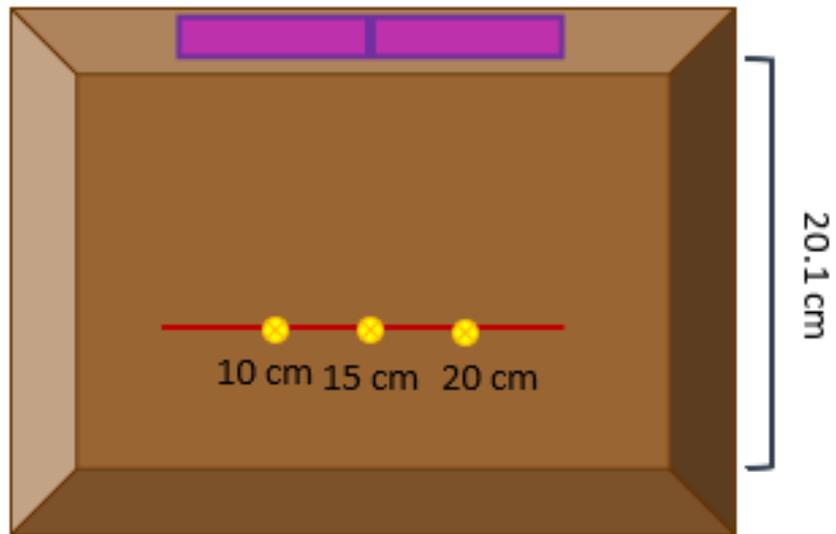


Figura 20 Bosquejo de medición de diferentes puntos de radiación con la lámpara de UV-A

Fueron tomadas medidas a partir del centro de la caja y a 5 cm hacia el lado derecho e izquierdo respecto al centro, en la Figura 21 se encuentran los espectros para cada una de las mediciones.

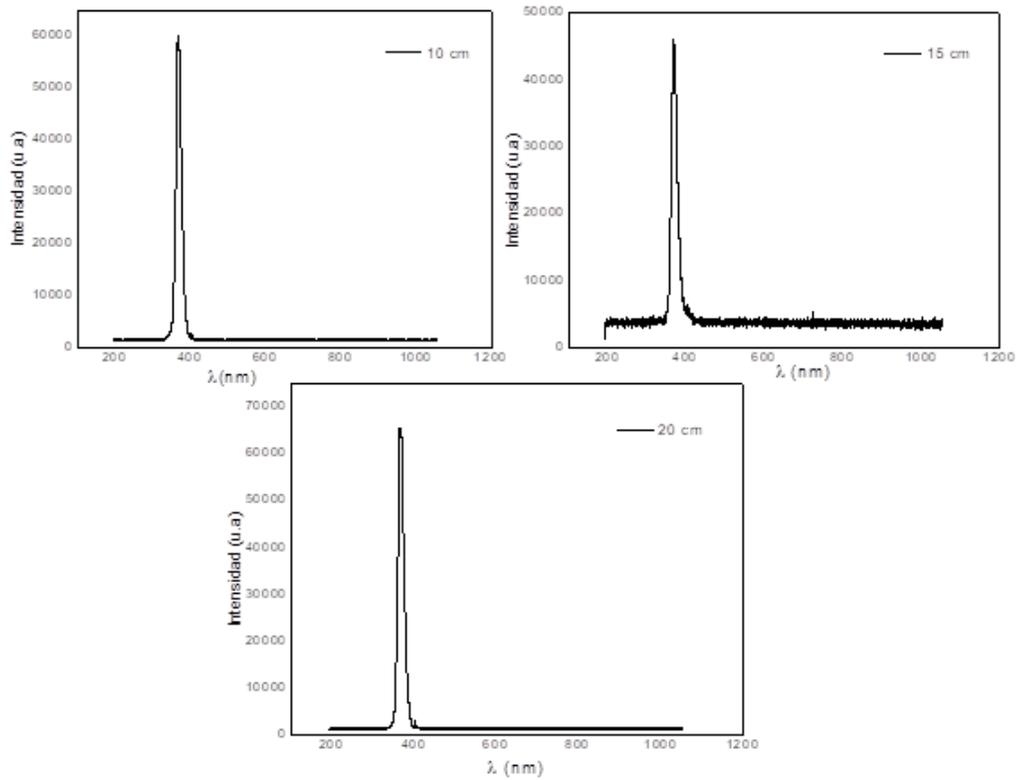


Figura 21 Espectros obtenidos de cada uno de los diferentes puntos tomados por la radiación de luz UV-A.

En la figura anterior en el espectro de 10 y 20 cm ambos tienen una intensidad de 60 000 u.a. se observa una disminución en el pico de la medición a 15 cm que es el centro de la caja y esto se debe a que la lámpara utilizada es policromática y tiene una división en el centro de esta.

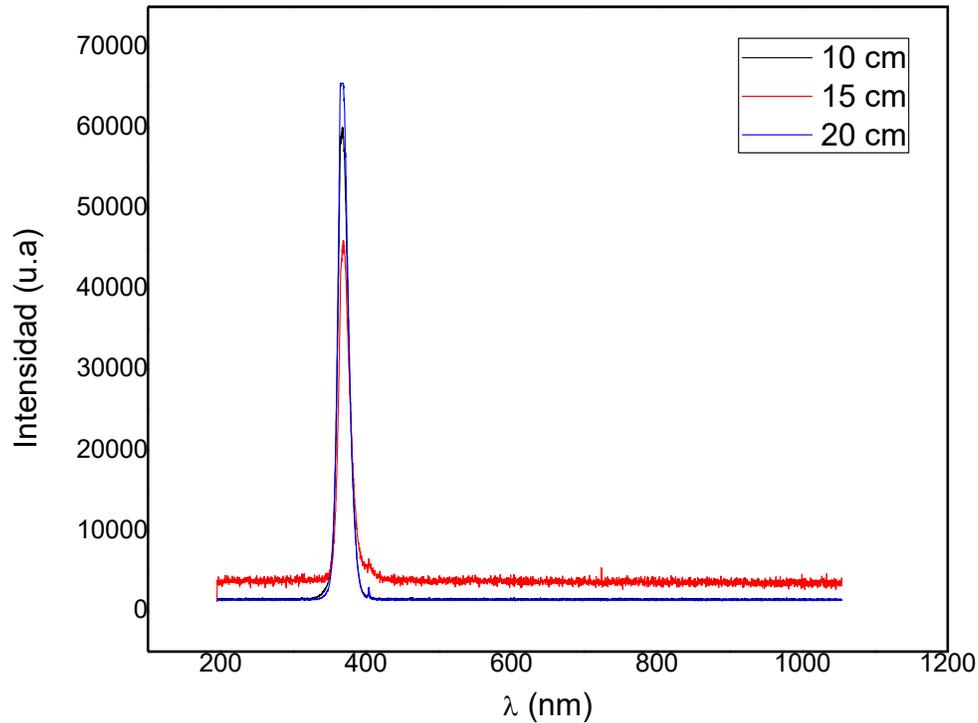


Figura 22 Espectro de todos los puntos tomados a diferentes distancias de la radiación UV-A

En la Figura 22 se tienen todos los puntos tomados en una sola gráfica, se aprecia que los espectros obtenidos para cada punto coinciden entre sí.

De igual forma se realizó una caracterización para la lámpara con radiación UV-C, en la Figura 23 se muestra un bosquejo del equipo utilizado, las mediciones se realizaron respecto al centro de la caja (18 cm) donde se tomó un espectro, después a 5 cm hacia el lado derecho (23 cm) del centro y 5 cm del lado izquierdo (13 cm) también partiendo del centro.

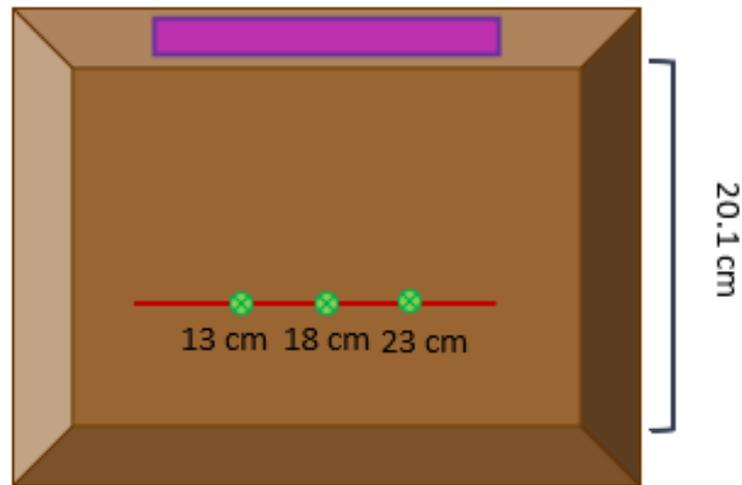


Figura 23 Bosquejo de medición de diferentes puntos de radiación con la lámpara de UV-C

Se tomaron espectros de todos los puntos Figura 24, todos los espectros tienen una intensidad de 60 000 u.a. a una longitud de onda de 254.87 nm.

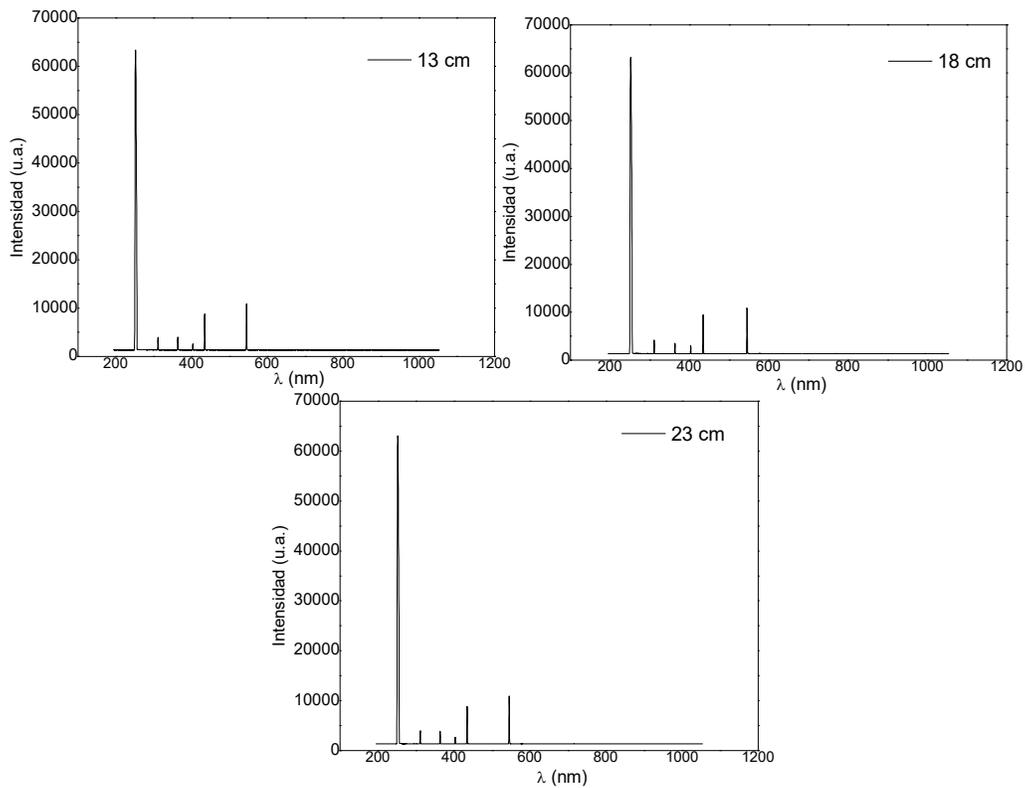


Figura 24 Espectros obtenidos de cada uno de los diferentes puntos tomados por la radiación de luz UV-C.

Se realizo un espectro con las tres diferentes distancias Figura 25, se apreciar un solo espectro ya que no se observa diferencia entre ellas, la lámpara que se utilizo es monocromática de luz ultravioleta de tipo C.

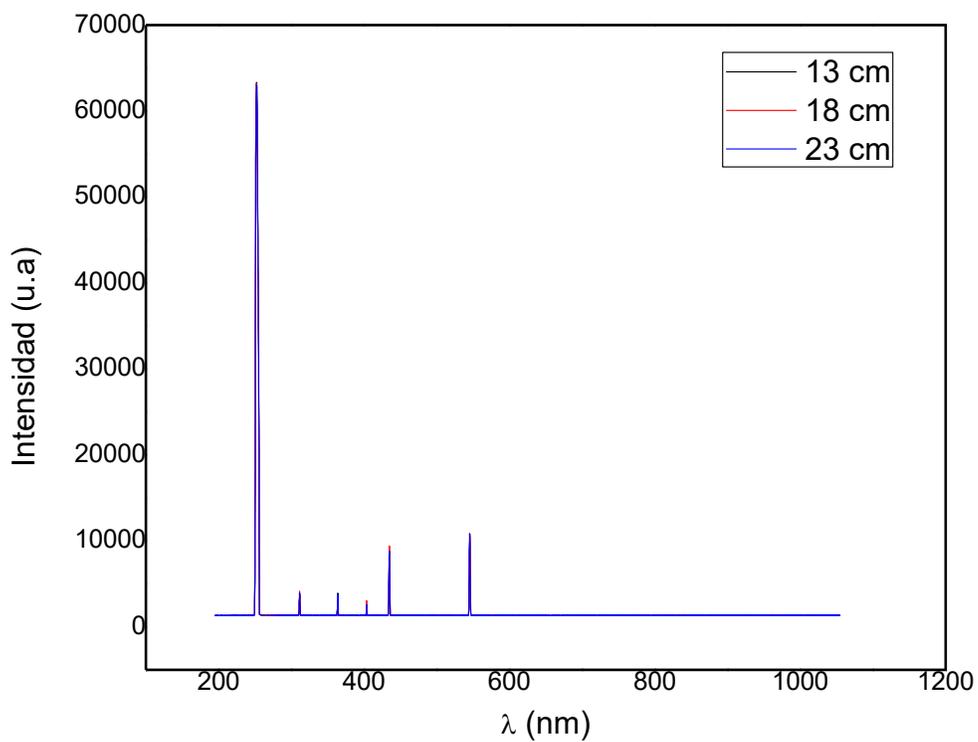


Figura 25 Espectro de todos los puntos tomados a diferentes distancias de la radiación UV-C

4.2. Curvas de calibración

A través de los datos obtenidos se realizaron las curvas de calibración; así como su ecuación de línea recta y su coeficiente de correlación de Pearson (R^2) para la corrección de los datos obtenidos.

4.2.1. Concentración vs conductividad

La curva de calibración para la concentración – conductividad es mostrada en la Figura 26, en ella se presentan los datos recabados para cada una de las lámparas y el control que fueron utilizadas en la parte experimental; así como la Tabla 5 se aprecian las ecuaciones lineales correspondientes y R^2 . Se pueden ver los datos dispersos en casi todos los datos, pero en menor medida para UV-C.

Tabla 5 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico Concentración - Conductividad, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL.

	$y = mx + b$	R^2
UV-A	$y = 0.1874x + 1.3861$	0.832
UV-C	$y = 0.2372x + 0.231$	0.997
CONTROL	$y = 0.2012x + 1.2103$	0.856

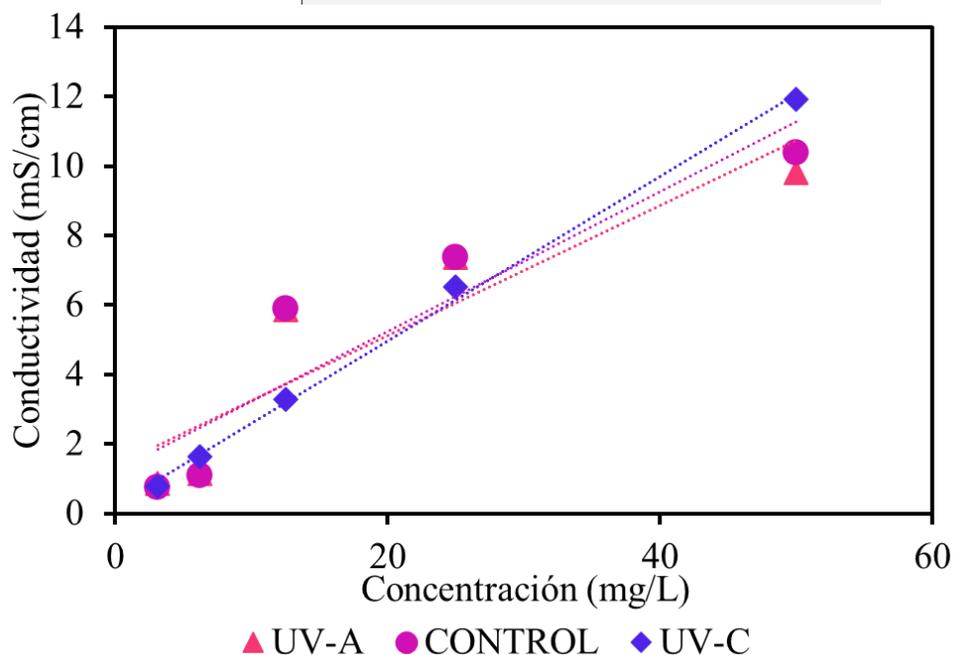


Figura 26 Gráfico Concentración Vs Conductividad, Experimento lámpara de UV-A, UV-C y CONTROL

4.2.2. Concentración Vs TDS

Aquí tenemos la curva que se realizó con la concentración y el total de sólidos disueltos en la solución sobrenadante (TDS), Figura 27, para irradiación UV-A, UV-C y CONTROL. Se puede ver un comportamiento no disperso en todos los casos.

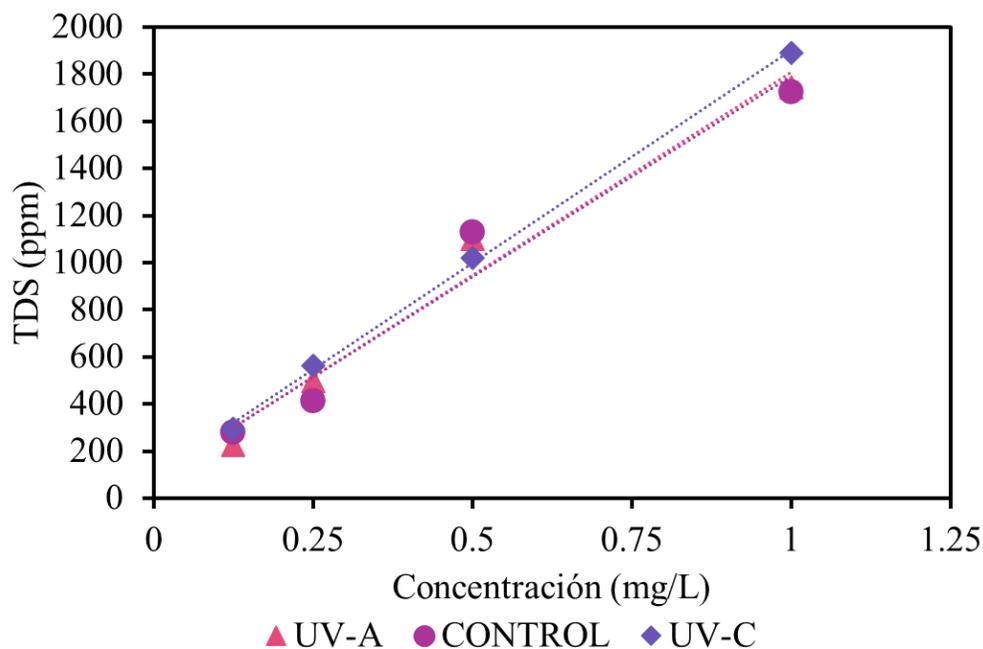


Figura 27 Gráfica Concentración Vs TDS. Experimento lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL

Después en la Tabla 6 se encuentran las ecuaciones lineales para cada conjunto de datos y su valor de coeficiente de Pearson.

Tabla 6 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico TDS - Concentración, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL.

	$y = mx + b$	R^2
UV-A	$y = 1723.5x + 84.087$	0.975
UV-C	$y = 1804.9x + 96.435$	0.999
CONTROL	$y = 1704.8x + 87.391$	0.962

En la Tabla 6 se aprecian los coeficientes de correlación siendo el de UV-C el que tiene un mejor factor.

4.2.3. pH estándar Vs pH medido

En el siguiente gráfico (Figura 28) podemos ver un comportamiento lineal para todos experimentos, ya que en ambas lámparas los valores del coeficiente de Pearson son de 1 y en caso de CONTROL muy cercano a este (0.999) Tabla 7.

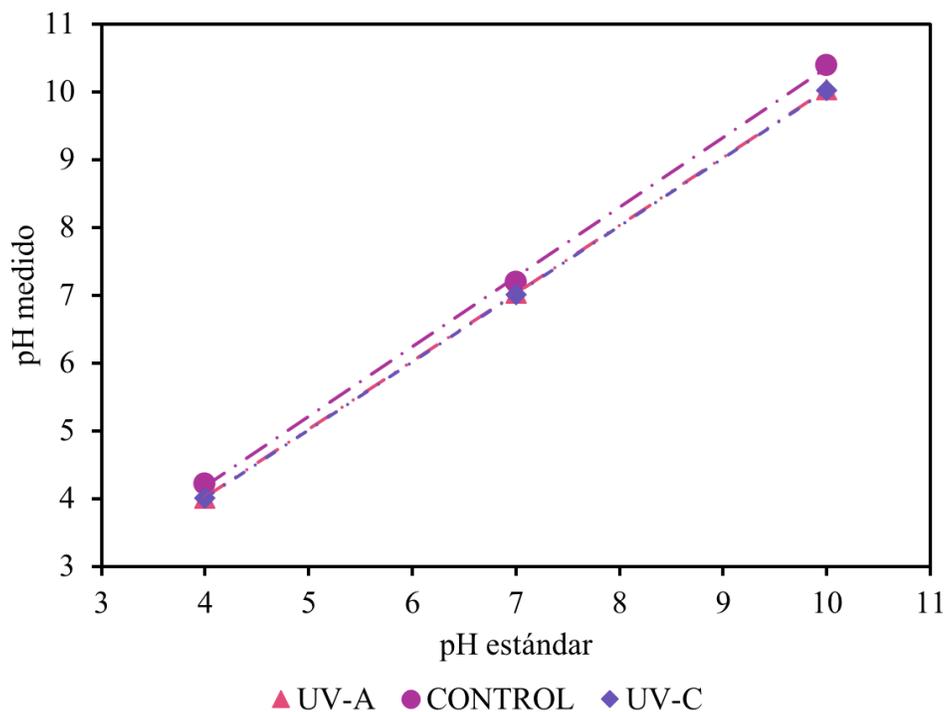


Figura 28 Gráfica pH estándar Vs pH medido. Experimento lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL

Tabla 7 Ecuaciones lineales y factor de correlación del gráfico pH estándar - pH medido, lámpara UV-A, lámpara UV-C y CONTROL.

	$y = mx+b$	R^2
UV-A	$y = 1.0033x + 0.0033$	1
UV-C	$y = 1.0017x + 0.0017$	1
CONTROL	$y = 1.0283x + 0.0683$	0.999

4.3. Datos del experimento

Estos son los datos promedio obtenidos de ambos experimentos, en la Tabla 8 se encuentran los datos de la lámpara de UV-A; mientras que en la Tabla 9 se tienen los datos con la lámpara de UV-C.

- Lámpara UV-A

Tabla 8 Datos promedio obtenidos para el experimento con la lámpara de luz ultravioleta tipo A.

	<i>pH</i>	<i>TDS (ppm)</i>	<i>Cond (mS/cm)</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>W (g)</i>	<i>Diámetro (cm)</i>
Blank	6.42		2.20	23	----	---
Method	2.14	12150759.09	3.27	24.8	----	---
Blank						
Cn	7.13	507549.52	1.31	23.4	0.101	1.135
AC10-A	2.47	7675404.09	2.58	24.0	0.1011	1.182
AC60-A	2.49	7698384.09	2.57	23.7	0.1013	1.132
AC120-A	2.46	7686894.09	2.57	23.3	0.1005	1.157

- Lámpara de UV-C

Tabla 9 Datos promedio obtenidos para el experimento con la lámpara de luz ultravioleta tipo C.

	<i>pH</i>	<i>TDS (ppm)</i>	<i>Cond (mS/cm)</i>	<i>Temp (°C)</i>	<i>W (g)</i>	<i>Diámetro (cm)</i>
Blank	6.75		0.35	23.4		
Method	1.89	14950.76	3.01	23.4		
Blank						
Cn	7.13	507549.52	1.31	23.4	0.101	1.135
AC10-C	3.30	881489.27	0.40	23.9	0.1014	1.067
AC60-C	3.21	915782.37	0.40	23.7	0.1010	1.161
AC120-C	3.11	1039718.84	0.43	23.3	0.1007	1.194

Podemos observar un aumento en ambos casos del pH, lo que nos indica la existencia de un intercambio iónico en el proceso de adsorción. Hubo un desplazamiento básico por el selenato logrando que el pH sea mayor que el inicial.

En el caso de la lámpara de UV-A el aumentó es de décimas respecto al inicial, a diferencia de la lámpara de UV-C que aumenta más de la unidad respecto al inicial.

Los TDS medidos en ppm, disminuyeron respecto a los iniciales con la lámpara de UV-A y aumentaron con la lámpara de UV-C. Este aumento significa que algunas partículas microgranulares de CA se dispersaron en la solución.

La conductividad medida en mS, nos indica la cantidad de los iones adsorbidos; por lo que podemos observar en ambos casos disminuyó, con la lámpara de UV-A disminuyó un 37% y con la lámpara de UV-C 93%.

Los datos de Temperatura no variaron ya que se trabajó a temperatura ambiente y la muestra no presentó cambio térmico.

La masa de CA medido fue de 0.1 ± 0.002 g y el diámetro corresponde a los viales de vidrio donde se llevó a cabo la irradiación del CA, esta medida nos ayuda a calcular el área transversal del vial y con ello poder calcular la dosis recibida con cada tiempo.

Continuando con el análisis de datos, tenemos el análisis de algunos puntos importantes después de haber realizado el experimento donde nos muestra el comportamiento de la adsorción del CA para la solución de Na_2SeO_4 .

➤ **Lámpara de UV-A**

	Conductividad de la solución de Na_2SeO_4 hidratada	
i)		1.072
	Conductividad de cualquier ión que pueda haberse dissociado del CA	
ii)		0.034
	Conductividad de los iones Na^+ y $(\text{SeO}_4)^{2-}$ solo en presencia de CA	
iii)	AC10-A	0.35
	AC60-A	0.34
	AC120-A	0.34
	Disminución de la conductividad debido a la adsorción de los iones Na^+ y $(\text{SeO}_4)^{2-}$	
iv)	AC10-A	0.69
	AC60-A	0.70
	AC120-A	0.70

➤ **Lámpara de UV-C**

	Conductividad de la solución de Na_2SeO_4 hidratada	
i)		2.654

	Conductividad de cualquier ión que pueda haberse dissociado del CA	
ii)		0.024
	Conductividad de los iones Na⁺ y (SeO₄)²⁻ solo en presencia de CA	
iii)	AC10-C	0.02
	AC60-C	0.03
	AC120-C	0.05
	Disminución de la conductividad debido a la adsorción de los iones Na⁺ y (SeO₄)²⁻	
iv)	AC10-C	2.61
	AC60-C	2.60
	AC120-C	2.58

Los resultados obtenidos:

i) Podemos observar los iones presentes de Na₂SeO₄ en la solución con valor menor para el caso de lámpara UV-A

ii) Se observa en ambos casos una conductividad pequeña esto quiere decir que casi no hubo una separación de los iones.

iii) Vemos la cantidad de iones Na⁺ y (SeO₄)²⁻ presentes en el CA, presenta una mayor cantidad de ellos para la lámpara de UV-A, con esto observamos que la lámpara de UV-C retuvo mayor cantidad de iones.

iv) Tenemos valores pequeños para el caso de la lámpara de UV-A; sin embargo, se observa una disminución de la conductividad para ambas lámparas comparado con su valor inicial de solución de Na₂SeO₄.

Mediante la concentración se calculó la capacidad de adsorción en equilibrio (Q_e) con la ec. 21 y la eficiencia de eliminación de selenio (Ad%) ec. 22.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (21)$$

$$Ad\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (22)$$

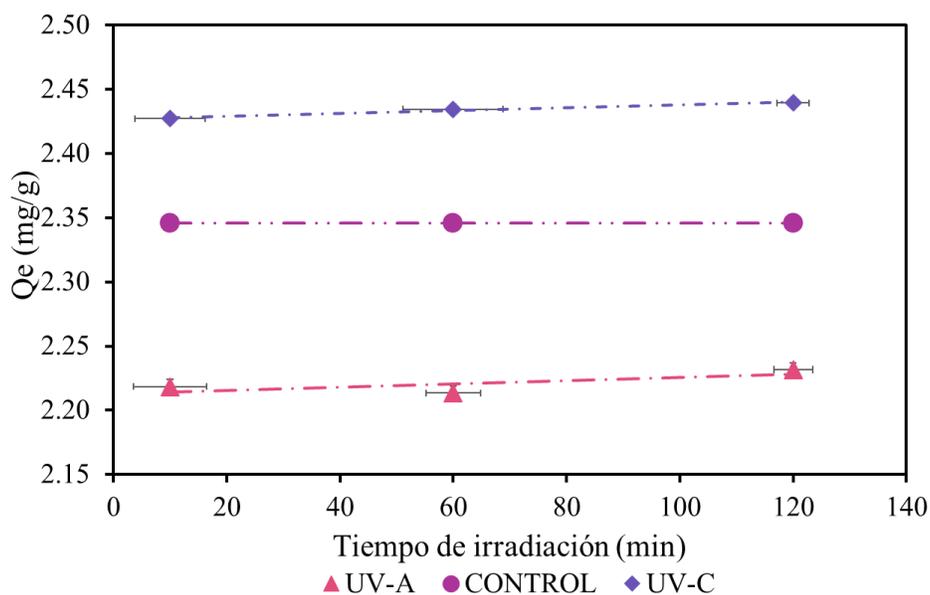


Figura 29 Gráfico de la capacidad de adsorción en equilibrio, donde se presenta el comportamiento de cada tiempo de irradiación de ambas lámparas de UV y el CONTROL.

En la ec.21 C_0 es la concentración teórica de iones selenato y C_e es la concentración experimental, V es el volumen y W es el peso del carbón activado en la muestra.

En la Figura 29 se observa la capacidad de adsorción en equilibrio (Q_e) para UV-A tienen valores entre 2.21 mg/g y 2.23 mg/g; mientras que para el caso de UV-C 2.43 y 2.44 mg/g. En ambos casos la mayor eliminación ocurre con tiempo de irradiación de 120 minutos.

En la Figura 30 que se encuentra en la parte posterior podemos encontrar que la eficiencia de eliminación de Se (Ad%) en ambas lámparas son arrojados porcentajes altos, para la lámpara de UV-A valores de 89% y para la lámpara de UV-C valores mayores de 98%.

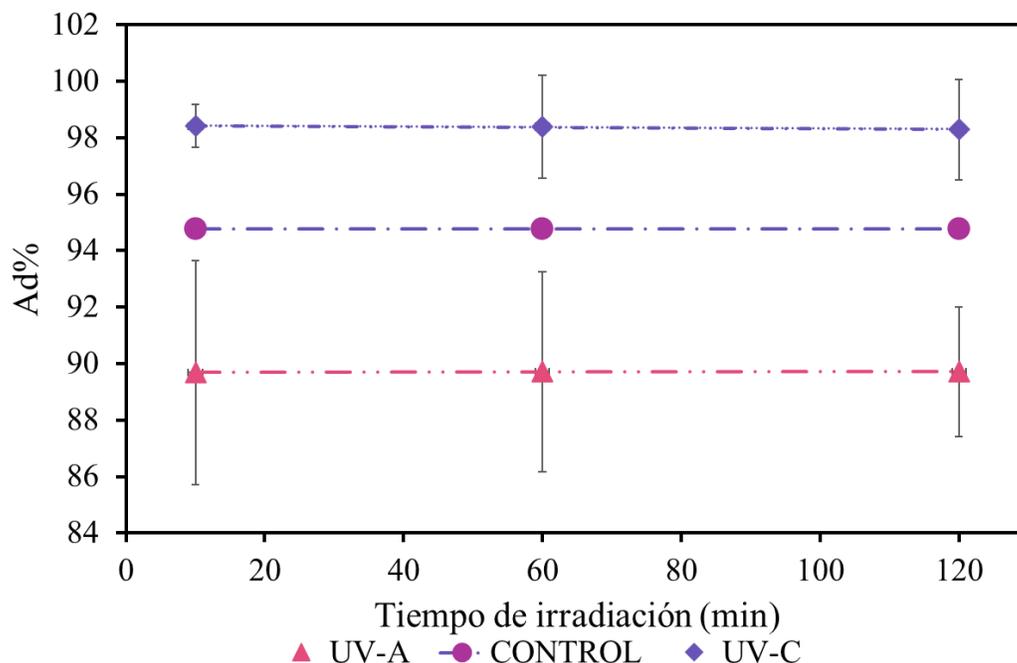


Figura 30 Gráfico de la eficiencia de remoción, de los tres tiempos de irradiación, así como de los dos tipos de lámparas.

4.4. Dosis de radiación UV

También se calculó la dosis de radiación a la que fueron expuestas las muestras a través de la ec. 20.

Como se observa, la dosis aumento conforme incremento el tiempo al que fue expuesto el carbón activado en ambas lámparas (Figura 31). Donde se representan los 10, 60 y 120 minutos a los que fue expuesta la muestra de CA. Para apreciar mejor los valores obtenidos a la dosis expuesta en la Tabla 10 se pueden apreciar van desde los 5000 – 50 000 J/cm².

Tabla 10 Valores obtenidos de la dosis suministrada al CA de acuerdo con el tiempo irradiado.

Tiempo de irradiación (min)	Dosis (J/cm²)	
	UV-A	UV-C
10	3282.64	5371.72
60	21449.41	27586.79
120	41065.48	51474.33

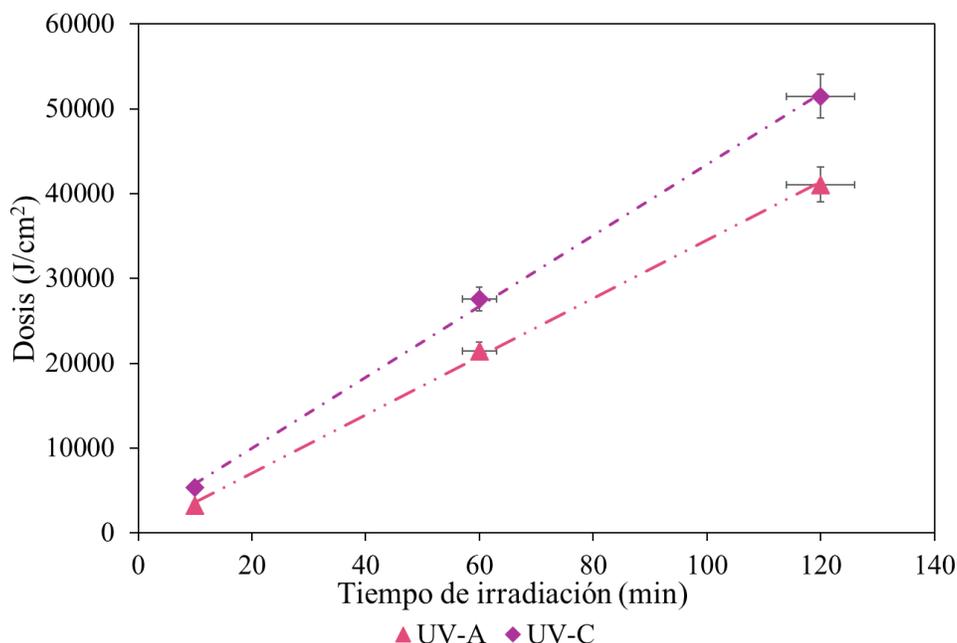


Figura 31 Representación de la dosis suministrada de acuerdo con el tiempo de exposición para el experimento con la lámpara de UV-A y UV-C.

La lámpara de UV-C tiene mayor dosis que la de UV-A, esto posiblemente a la diferencia de potencias entre ambas lámparas la primera (UV-A) con 6W y la segunda (UV-C) con 8W.

4.5. Isotermas de adsorción.

Para describir el comportamiento de adsorción del selenio sobre el carbón activado, los datos obtenidos sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados usando los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir.

4.5.1. Isotherma Langmuir

El modelo de adsorción de Langmuir en su forma linealizada ec. 23

$$(C_e/Q_e) = (1/Q_{max}) C_e + (1/(bQ_{max})) \quad (23)$$

En la ec.23 Q_e es la capacidad de adsorción y Q_{max} es la capacidad de adsorción máxima en monocapa ecu. 24 y b es la constante de adsorción de Langmuir ecu. 25.

$$Q_{max} = \frac{1}{\text{Pendiente}} \quad (24)$$

$$b = \frac{1}{(\text{intercepto})(Q_{max})} \quad (25)$$

➤ **Isoterma de Langmuir para la lámpara de UV-A**

La isoterma de Langmuir es probablemente el modelo más extensamente aplicado para una isoterma de adsorción; este modelo considera que la energía de adsorción de cada molécula es independiente de la superficie del material, la adsorción tiene lugar solamente sobre algunos sitios y no hay ninguna interacción entre las moléculas. Se puede apreciar que para este tipo de radiación no se obtiene una línea recta, por el contrario, se pueden apreciar los datos dispersos, indicándonos que el adsorbato no es homogéneo ni uniforme, no logró la formación de enlaces, su coeficiente de correlación R^2 es 0.4266 (Figura 32).

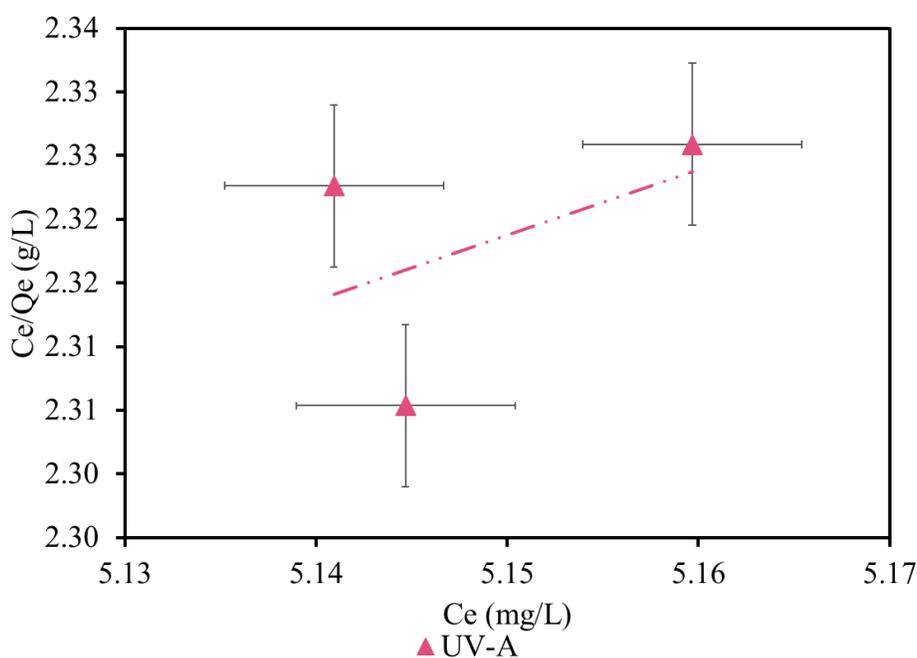


Figura 32 Gráfico de la isoterma de adsorción de Langmuir para el experimento con la lámpara de radiación UV-A.

➤ **Isoterma de Langmuir para la lámpara de UV-C**

En la Figura 33 se tiene el gráfico de C_e/Q_e vs C_e , que se tiene una línea recta que indica que la adsorción obedece al modelo de Langmuir, su coeficiente de correlación $R^2=0.9992$, lo cual nos permite deducir que la adsorción es en forma de monocapa y con esto una quimisorción formando enlaces resistentes.

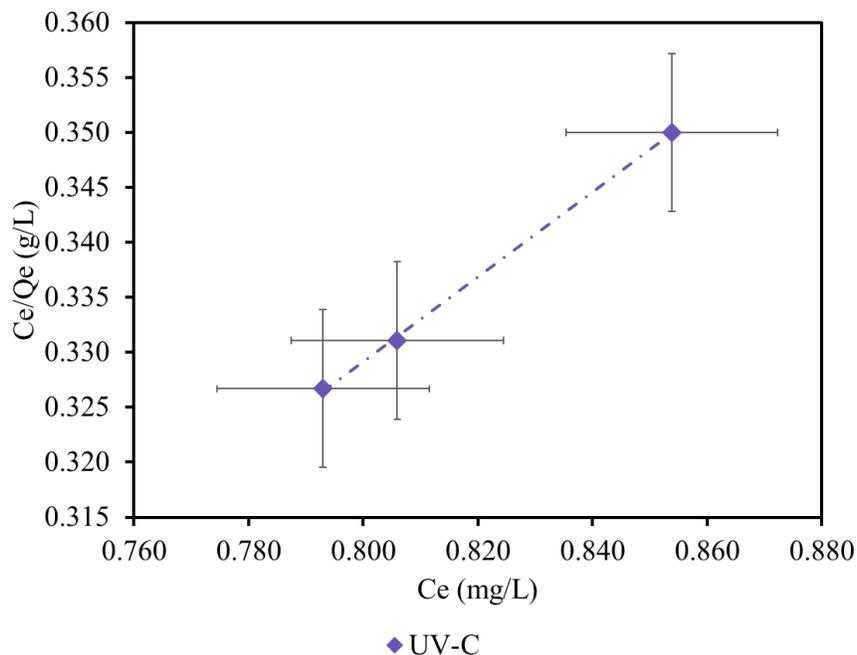


Figura 33 Gráfico de la isoterma de adsorción de Langmuir para el experimento con la lámpara de radiación UV-C.

En la Tabla 11 se muestran constantes de Langmuir para las lámparas de luz UV, tipo A y C respectivamente.

Tabla 11 Constantes de Langmuir para los dos experimentos el primero con luz UV-A y el segundo con luz UV-C.

Constantes de Langmuir

Tipo de lámpara	Coefficiente de correlación (R^2)	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)
UV-A	0.43	1.47	-0.57
UV-C	0.99	2.59	19.53

4.5.2. Parámetro de equilibrio de Langmuir

Otro parámetro importante sería el parámetro de equilibrio de Langmuir R_L , representado por la ec. 26

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (26)$$

Resultando el parámetro de equilibrio de Langmuir se encuentran en la Tabla 12 de acuerdo con los valores obtenidos se puede deducir de acuerdo con la literatura que se trata de una

reacción irreversible; por otro lado, para el caso de UV-A tenemos un valor que no se ajusta, esto podría tratarse a algún error con el aparato de medición.

Tabla 12 Parámetros de equilibrio de Langmuir para los diferentes experimentos con luz UV-A y UV-C.

<i>Tipo de lámpara</i>	<i>R_L</i>
<i>UV-A</i>	-0.036
<i>UV-C</i>	0.001

4.5.3. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la isoterma de adsorción multisitio más importante para superficies rugosas. Es una ecuación empírica cuya forma linealizada es (ec.27),

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (27)$$

donde $\ln Q_e$ es la cantidad de selenio adsorbido en el equilibrio, C_e es la concentración de selenio en solución en el equilibrio, K_f ($\text{mg(L/mg)}^{1/n}$) y n son las constantes de Freundlich (adimensional). K_f representa la constante de capacidad de adsorción del adsorbente (ecu. 28), n es la constante de intensidad de adsorción (ecu. 29). Este modelo empírico puede ser aplicado tanto para una adsorción ideal sobre superficies heterogéneas como para una adsorción en multicapas.

$$K_F = e^{\text{intercepto}} \quad (28)$$

$$n = \frac{1}{\text{pendiente}} \quad (29)$$

➤ Isoterma de Freundlich para la lámpara de UV-A

En la Figura 34 se puede ver la IF, donde se puede observar una notoria dispersión de los datos, indicándonos que no existe una relación de la concentración del soluto en la superficie del adsorbente con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto.

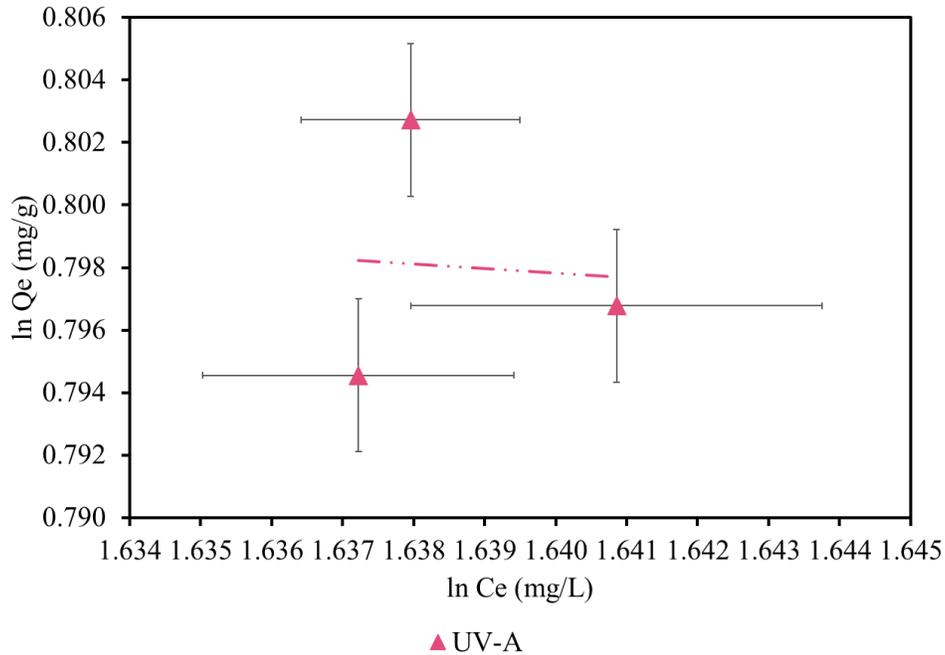


Figura 34 Gráfico de la isoterma de adsorción de Freundlich para el experimento con la lámpara de radiación UV-A.

➤ Isoterma de Freundlich para la lámpara de UV-C

En la Figura 35 se puede ver la IF, para la lámpara de UV-C, donde se puede observar una dispersión de los datos, al igual que con la otra lámpara, pero se ajusta un poco más los datos que la anterior. El ajuste de la lámpara de UV-C, habla sobre la posible formación de multicapas, una adsorción multimolecular.

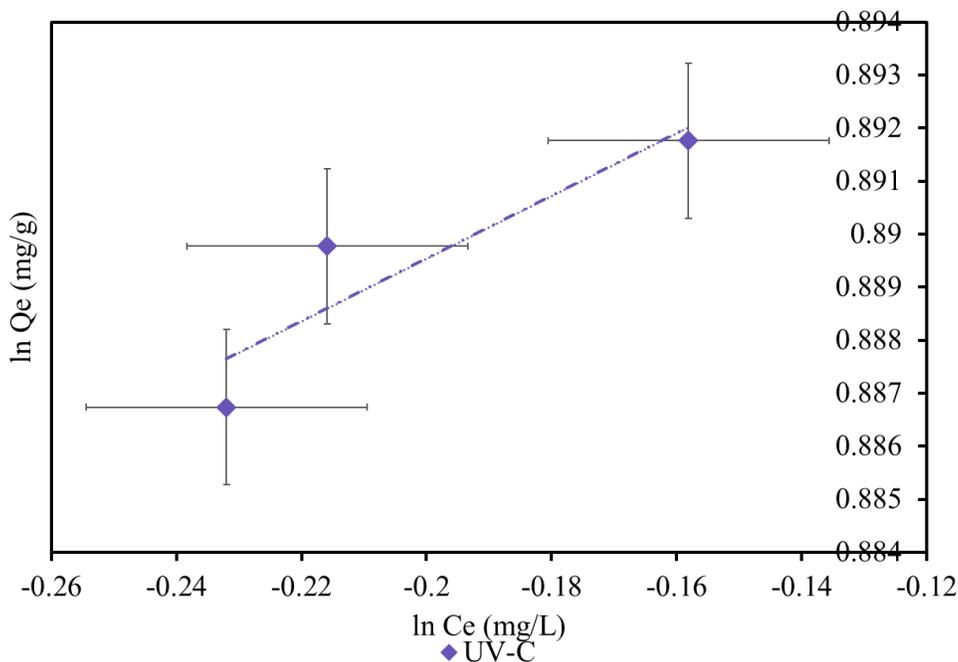


Figura 35 Gráfico de la isoterma de adsorción de Freundlich para el experimento con la lámpara de radiación UV-C

En la Tabla 13 se puede observar las constantes de Freundlich para la reacción de adsorción.

Tabla 13 Constantes de Freundlich para cada experimento, usando luz UV-A Y UV-C respectivamente.

Constantes de Freundlich			
Tipo de lámpara	Coefficiente de correlación (R^2)	n	Kf
UV-A	0.08	1.93	5.19
UV-C	0.82	16.96	2.46

4.5.4. Factor de separación de Freundlich

Se puede definir el factor de separación de Freundlich R_F como (ecu. 30),

$$R_F = \frac{1}{1 + K_F C_0} \quad (30)$$

De acuerdo con la literatura si $0 < R_F < 1$, la adsorción es favorable, irreversible si $R_F = 0$ y desfavorable si $R_F \geq 1$. El valor del factor de separación se puede apreciar en la Tabla 14 por lo que se deduce que ambas lámparas se tiene una adsorción favorable y casi irreversible por su valor tan cercano a 0.

Tabla 14 Factor de separación de Freundlich para los experimentos con luz UV-A y UV-C.

<i>Tipo de lámpara</i>	<i>R_F</i>
<i>UV-A</i>	0.004
<i>UV-C</i>	0.008

4.6. Análisis termodinámico

Con los datos recabados se realizó un análisis termodinámico de la adsorción, el modelo de adsorción de Langmuir asume que una molécula del adsorbato A_g se une con un sitio de unión desocupado S del adsorbente para producir el complejo de adsorción A_{ad} en el adsorbente. Esto se describe por la "reacción química"



Siendo la constante de equilibrio ecu. 31

$$K_{ad} = [A_{ad}]/[A_g] \quad (31)$$

donde $[A_{ad}]$, $[A_g]$ y $[S]$ denotan las concentraciones molares del complejo de adsorción y las moléculas de adsorbato, respectivamente, K_{ad} es una constante adimensional. Puede escribirse como ecu. 32,

$$K_{ad} = (Q_e/C_e)(\text{mg/g})/(\text{mg/l}) \approx Q_e/C_e(\text{g/g}) = Q_e/C_e(\text{adimensional}) \quad (32)$$

De la termodinámica

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ad} = -RT \ln(Q_e/C_e) \quad (33)$$

Donde ΔG° es el cambio de energía libre de Gibbs (J/mol) de la adsorción en el estado estándar ($P = 1$ bar donde $1 \text{ bar} = 0.986 \text{ atm}$), R es la constante del gas ideal ($8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) y T (K) es la temperatura absoluta ecu. 33.

El cambio de la entalpia fue calculado por la pendiente obtenida al graficar $\ln Q_e/C_e$ vs $1/T$ (Figura 36), obtenida en función de la ecuación de Van't Hoff (ec.34)

$$\ln K_{ad} = -(\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) = \ln(Q_e/C_e) \quad (34)$$

donde ΔH° (J/mol) y ΔS° (J/(K·mol)) son la entalpía y la entropía del estado estándar de la adsorción.

➤ Lámpara de UV-A

En la Figura 36 tenemos el gráfico donde nuestra para cada tiempo, la energía libre de Gibbs obtenida de la irradiación de la lámpara de UV-A, donde podemos apreciar una ΔG° positiva, siendo una reacción no espontánea.

También se puede ver, que conforme avanza el tiempo de irradiación, la energía va disminuyendo.

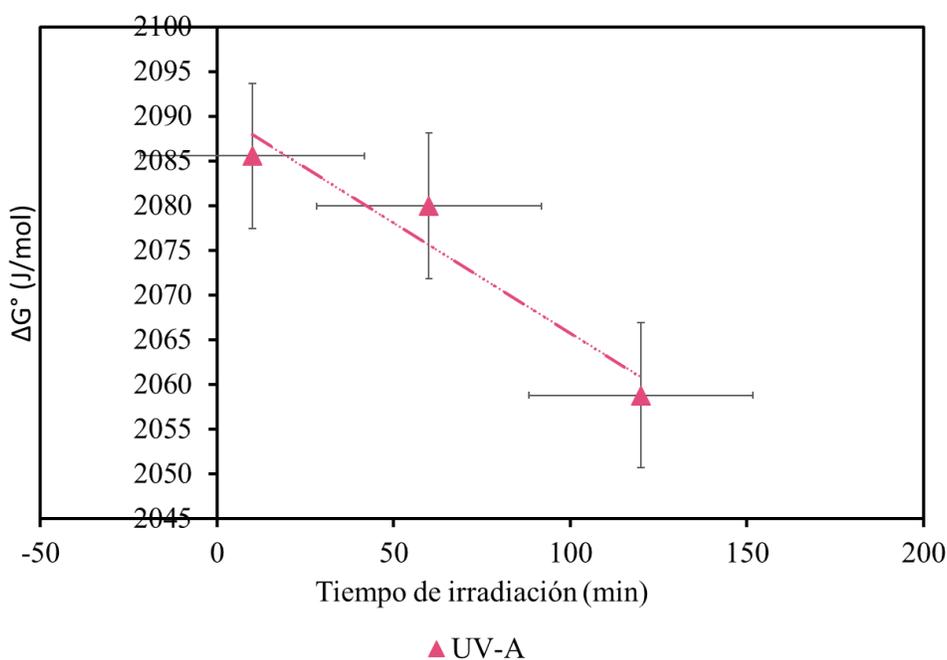


Figura 36 Gráfico del cambio de la energía libre de Gibbs obtenida del experimento con la lámpara de radiación UV-A

➤ Lámpara de UV-C

La Figura 37 muestra el gráfico para cada tiempo de radiación, la energía libre de Gibbs obtenida de la irradiación de la lámpara de UV-C, donde podemos apreciar una ΔG° negativa en este caso, indicando que tratamos con una reacción espontánea.

Al igual que en la lámpara de UV-A, se puede ver, que conforme avanza el tiempo de irradiación, la energía va disminuyendo.

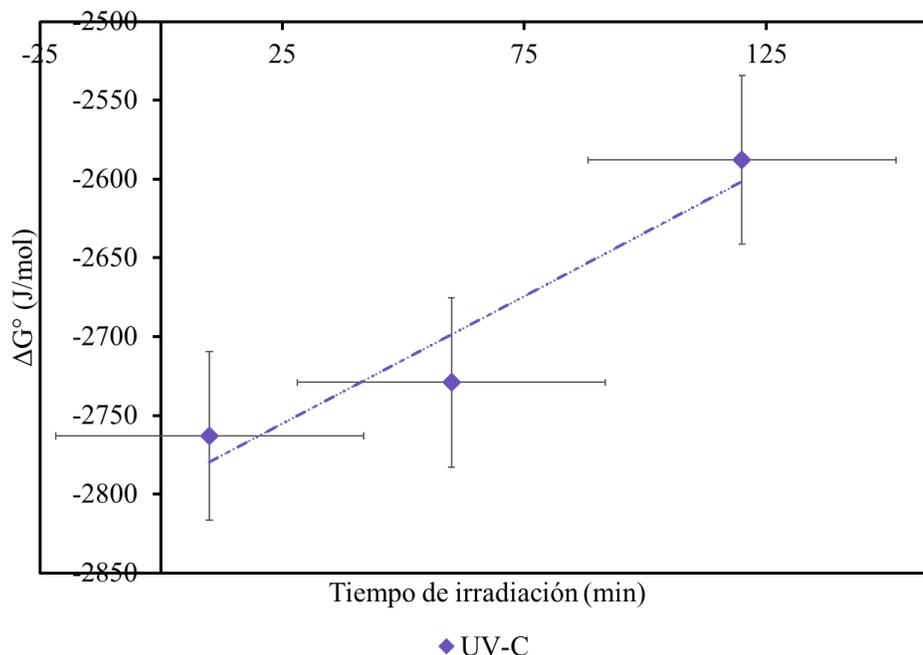


Figura 37 Gráfico del cambio de la energía libre de Gibbs obtenida del experimento con la lámpara de radiación UV-C

Para la parte termodinámica donde obtenemos la entalpía y entropía, con la ecuación de Van't Hoff ecu. 34, se puede calcular estos parámetros.

➤ Cambio de Entalpía ΔH°

El cambio de entalpía (ΔH°) presenta un comportamiento variante para ambas lámparas. Enfocándonos primeramente en la lámpara de irradiación ultravioleta tipo A, de acuerdo con la variación del tiempo de exposición del CA, después de 10 minutos de irradiación tiende a tener una reacción exotérmica, pasados los 60 minutos de irradiación pasa a tener una reacción endotérmica y al transcurrir los 120 minutos de haber estado expuesta a la luz UV-A, la reacción nuevamente vuelve a ser exotérmica. Continuando con la lámpara de irradiación ultravioleta tipo C, también presenta una variación en su comportamiento. Después de haber sido irradiada durante 10 minutos presenta un comportamiento endotérmico, continuando con la irradiación hasta 60 minutos se comporta de manera exotérmica y así continúa hasta los 120 minutos de irradiación. En la Tabla 15 se tabulan los valores obtenidos para el cambio de entalpía.

Tabla 15 Datos del cambio de entalpía, variando el tiempo y tipo de lámpara de radiación UV.

<i>Tiempo de irradiación</i>	ΔH° (J/mol)	ΔH° (J/mol)
	(UV-A)	(UV-C)
10	-10355.26	25727.66
60	43054.50	-297362.59
120	-35653.30	-42328.96

En la Figura 38 se puede ver la gráfica del cambio de entalpía para ambas lámparas en J/mol, apreciando mejor el comportamiento variable de este parámetro termodinámico resultante.

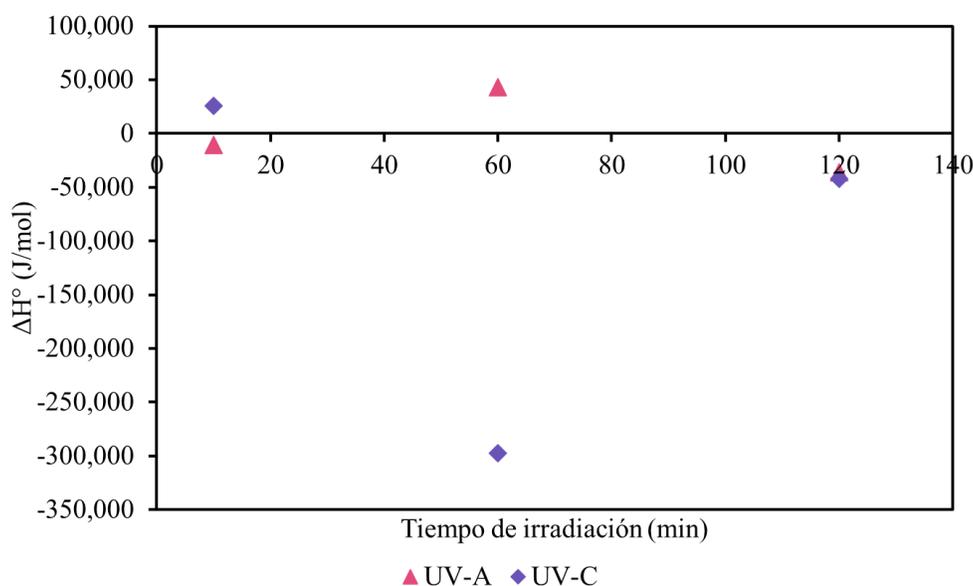


Figura 38 Gráfico del cambio entalpía (ΔH°) para ambas lámparas con variación en el tiempo de exposición de irradiación.

➤ Cambio de Entropía ΔS°

El cambio de entropía (ΔS°) presenta un comportamiento variante al igual que el tiempo de exposición para ambas lámparas. La lámpara de irradiación ultravioleta tipo A, después de 10 minutos de irradiación tiende a tener una reacción exotérmica, pasados los 60 minutos de irradiación pasa a tener una reacción endotérmica y al transcurrir los 120 minutos de haber estado expuesta a la luz UV-A, la reacción nuevamente vuelve a ser exotérmica. Continuando

con la lámpara de irradiación ultravioleta tipo C, también presenta una variación en su comportamiento. Después de haber sido irradiada durante 10 minutos presenta un comportamiento endotérmico, continuando con la irradiación hasta 60 minutos se comporta de manera exotérmica y así continua hasta los 120 minutos de irradiación. Tiene el mismo comportamiento que con el cambio de entalpia. En la Tabla 16 se tabulan los valores obtenidos para el cambio de entropía.

Tabla 16 Datos del cambio de entropía para ambos tipos de lámparas con variación en su tiempo de irradiación.

Tiempo de irradiación	ΔS° (J/K.mol) (UV-A)	ΔS° (J/K.mol) (UV-C)
10	-41.86	95.91
60	138.02	-992.42
120	-127.20	-134.04

En la Figura 39 se puede ver la gráfica del cambio de entropía de ambas lámparas en J/K.mol, apreciando el comportamiento y similitud con el cambio de entalpia, siendo ambos dos resultados congruentes y esperados.

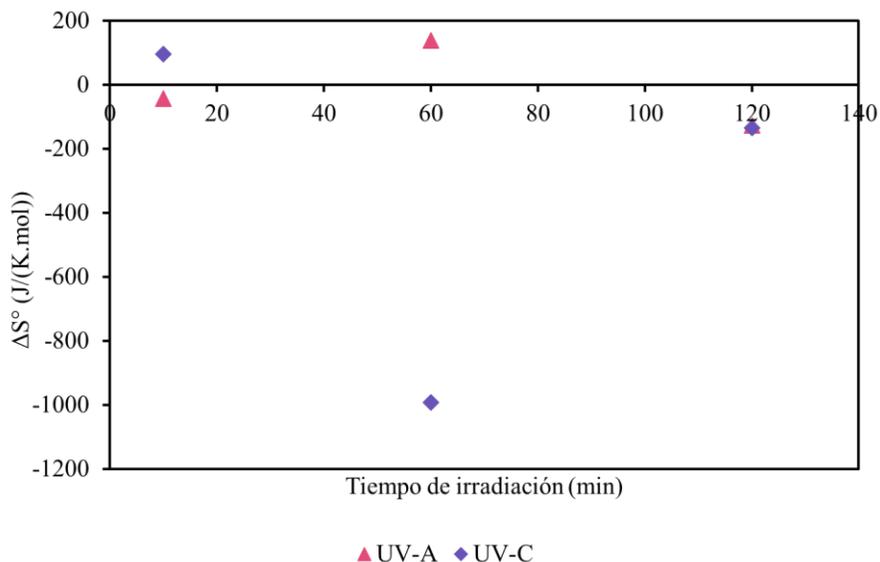


Figura 39 Gráfico del cambio entropía (ΔS°) para ambas lámparas con variación en el tiempo de exposición de irradiación.

4.7. Cinética de adsorción

Se realizó también un análisis cinético con los datos recabados, donde se procedió mediante los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, ecuaciones 11 y 14 respectivamente.

La grafica (Figura 40), muestra los resultados del modelo de pseudo primer orden, donde se aprecia un mejor ajuste para la lámpara de UV-C ($R^2= 0.9699$) que con la otra lámpara.

➤ *Modelo de pseudo primer orden*

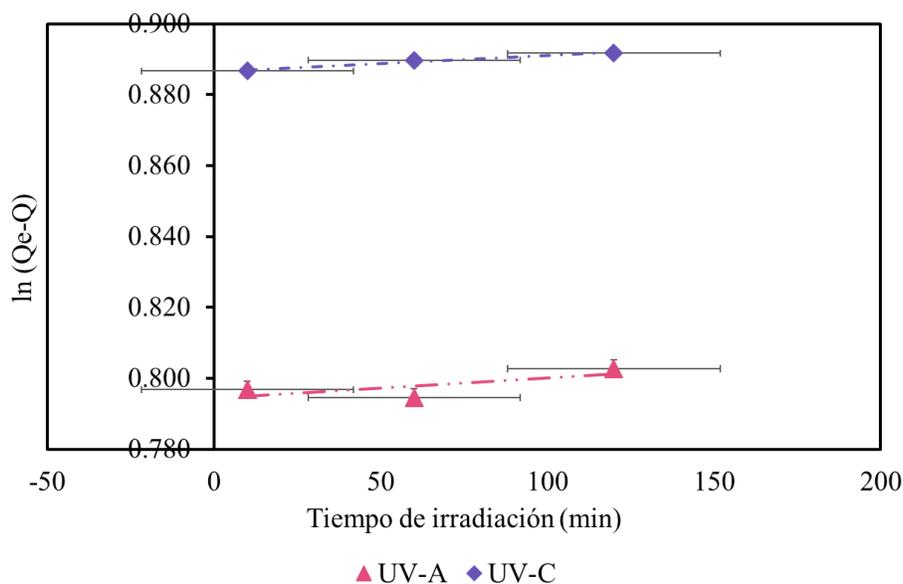


Figura 40 Gráfico de los modelos de pseudo-primer orden para las lámparas de UV-A y UV-C.

De acuerdo con la literatura el CA tiende a tener mejor ajuste a un modelo de pseudo-segundo orden como lo podemos ver en la Figura 41. Se puede ver para ambas lámparas un $R^2=1$

➤ *Modelo de pseudo segundo orden.*

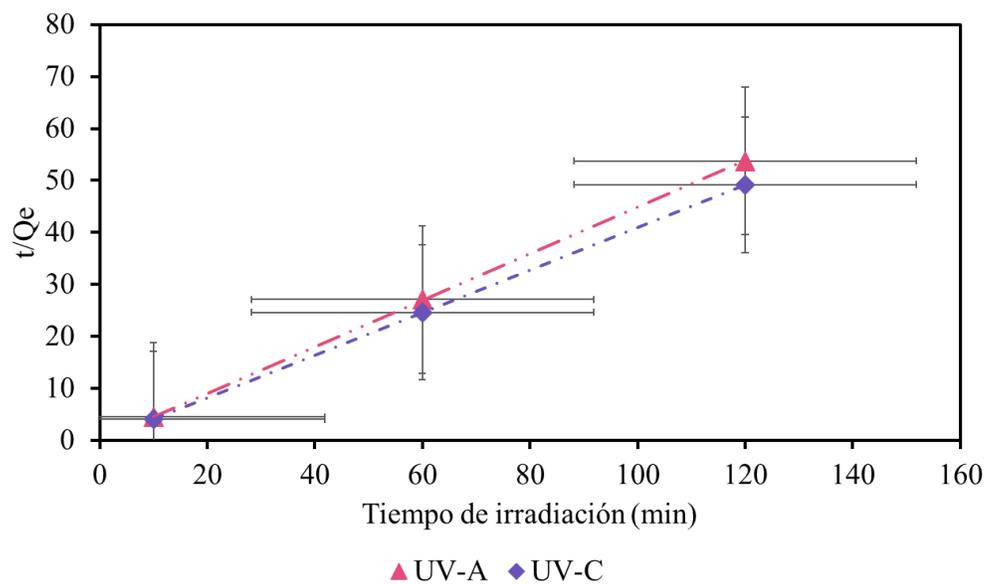


Figura 41 Gráfico de los modelos de pseudo-segundo orden para las lámparas de UV-A y UV-C.

4.8. Análisis y discusión de los resultados en general

Después de conocer los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación, se presenta un análisis sobre lo que resultó después de la experimentación. Como se ha mencionado un factor importante son las lámparas UV ya que, dependiendo de las características de cada una de ellas, hay una mayor probabilidad de obtener resultados interesantes para trabajos futuros.

Se observó que la lámpara de UV-A presenta una emisión de radiación inhomogénea ya que la lámpara por sí es policromática y presenta una división justamente a la mitad de esta, lo que puede ser la causa de que presente este inconveniente de no homogeneidad; sin embargo, se encuentra dentro de la longitud de onda característica de este tipo de luz UV.

Por otra parte, la lámpara de UV-C muestra una homogeneidad en todos los lados medidos indicando una buena emisión de radiación al carbón activado, de la misma forma esta lámpara se encuentra en el rango de longitud de onda característica de este tipo.

Los resultados respecto a la dosis recibida por el carbón activado mostraron que a medida que se incrementa el tiempo de irradiación, la lámpara de UV-C tiene mayor dosis que la de UV-A, esto posiblemente a la diferencia de potencias entre ambas lámparas la primera (UV-A) con 6W y la segunda (UV-C) con 8W.

Los datos medidos (conductividad, pH y TDS) sufrieron modificaciones respecto al MB (método blank) después de la adsorción, para la conductividad con ambas lámparas se aprecia una disminución en ésta, comprobando que existió la adsorción de iones selenato. En cuanto al pH hubo un ligero aumento indicando un desplazamiento en los grupos básicos por parte de los iones selenato. En el TDS con la lámpara de UV-A bajó la cantidad de total de sólidos disueltos y con la lámpara de UV-C se presentó un incremento, indicando que algunas partículas micro granulares de CA se dispersaron en la solución.

La adsorción reveló que las muestras irradiadas con luz UV-C presentan una mayor capacidad de adsorción en equilibrio que las muestras irradiadas con luz UV-A, lo que nos indica que la irradiación tipo C aporta mayor cantidad de energía al CA generando más sitios que son ocupados por los iones selenato. Algo similar se observa con la eficiencia de

eliminación de iones selenato, se obtuvieron porcentajes mayores con la radiación tipo C que con la de tipo A, por lo que, se cree es debido como anteriormente se dijo, por la cantidad de energía recibida según el tipo de longitud de onda de la lámpara.

Con los análisis de datos para las isotermas de adsorción mostraron un mejor ajuste para las lámparas de UV-C, la isoterma de Langmuir se obtuvo un valor de R de Pearson de $0.9992 \approx 1$. Esto nos habla de un muy buen ajuste de los datos para este tipo de isoterma, la formación de enlaces químicos (quimisorción) y una adsorción en monocapa (monomolecular), con un factor de separación de Langmuir, presenta una adsorción favorable casi irreversible por su cercanía a 0.

La isoterma de Freundlich también mostró un mejor ajuste con dicha lámpara, con un R de Pearson de 0.8221, indica la posible formación de multicapas, una adsorción de multimoléculas.

Se obtuvieron diferentes resultados para la energía libre de Gibbs, siendo positiva para una irradiación UV-A indicando una reacción no espontánea y valores negativos para la irradiación UV-C donde tenemos una reacción espontánea.

En el cambio de entalpía y entropía, para el caso de la lámpara UV-A registró comportamientos iguales, pasando de comportamiento exotérmico con irradiación de 10 minutos, ha endotérmico con 60 minutos y de nueva cuenta a exotérmico con 120 minutos de radiación. Con la lámpara de UV-C, tanto en el cambio de entalpía como de entropía se comportó igual, comenzando un comportamiento endotérmico con irradiación de 10 minutos, ha exotérmico con 60 minutos y 120 minutos de radiación. Con base en los resultados, no ocurre alguna reacción de adsorción del carbón activado con irradiación UV-A; mientras que con la radiación UV-C si ocurre dicha reacción.

Los resultados de cinética de adsorción mostraron que es posible obtener una cinética de adsorción de pseudo segundo orden y representa la quimisorción entre el adsorbato-adsorbente en una monocapa en la superficie.

5. Capítulo V

Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio del efecto de la irradiación de carbón activado en la adsorción de iones selenato, haciendo variaciones de tiempo de irradiación (10, 60, 120 minutos), todo esto llevado a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, llegando a las siguientes conclusiones:

- El uso de la lámpara UV tipo C afectó la superficie del Carbón Activado.
- El incremento en el tiempo de irradiación aumento la capacidad y eficiencia de remoción de iones selenato.
- El aumento del tiempo de irradiación produjo dosis en el carbón activado máxima, por arriba de los 50 000 y 40 000 J/m² para UV-C y UV-A respectivamente.
- El modelo de Isoterma de Langmuir tuvo mejor ajuste indicando la formación de una monocapa y una adsorción química o quimisorción con la radiación de tipo C.
- La cinética de adsorción tiene un mejor ajuste para un modelo de pseudo segundo orden para ambas lámparas indicando una adsorción entre los iones y la superficie.

6. Capítulo VI

Recomendaciones y sugerencias para futuro

Dado los resultados obtenidos en esta investigación se realizan las siguientes recomendaciones y sugerencias para trabajos posteriores:

- Utilizar este método para la adsorción de otros iones o compuestos.
- Modificar la distancia y tiempo de irradiación.
- Realizar un análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).
- Evaluar la morfología del CA mediante imágenes de SEM antes y después de la irradiación.
- Utilizar este método para la preparación de muestras.

Referencias

- Bellido, F. J.-B. (2015). Selenio y salud; valores de referencia y situación actual de la población española.
- Braun AM, J. L. (1993). *Up-Scaling Photochemical Reactions*, in: *Volman D, Hammond GS*, . Adv. Photochem.
- Braun, A. (1997). New Potentials for Photochemical Technology. *Spec. Chem.*, 21-25.
- Cañari Chumpitaz, C. (2011). El selenio, un elemento poco conocido con un rol biológico importante. *Rev Química*.
- Danielle R. Ellis, D. E. (2003). Plants, selenium and human health. *Current Opinion in Plant Biology*, 273-279.
- F. Rouquerol, J. R. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Londres: Academic Press.
- G. Casals Mercadal, M. T. (2006). Importancia del selenio en la práctica clínica. *Química Clínica*, 141-148.
- García-Reyes, B. (2009). *Biosorption of chromium (III) by agro-waste materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetic experiments*. Tesis de Doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.
- Hernández-Mendoza, H., & Rios-Lugo, M. J. (2009). Rol biológico del selenio en el humano. *Química Viva*, 64-79.
- Institute, L. P. (2019). Selenio. *Oregon State University* .
- Ioannidou O., Z. A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 1966-2005.
- Kopecky, J. (1992). *Organic Photochemistry: A Visual Approach*. VCH, Weinheim.
- Lei, K. S. (2016). Selenium. *Advances in Nutrition*, 415-417.

- Lyons M. P., P. T. (27 de June de 2007). *Selenium in Food Chain and Animal Nutrition: Lessons from Nature -Review-*. *Asian-Australasian J Anim Sci*. Obtenido de <https://doi.org/10.5713/ajas.2007.1135>
- M. J. M. Daenen, R. d. (s.f.). *Wondrows World of Carbon Nanotubes: a review on current carbon nanotube technologies*.
- Mason, S. (1991). *Chemical Evolution, Origin of the Elements, Molecules and Living Systems*. Oxford: Clarendon Press.
- Mehdi Youcef, H. J.-L. (7 de March de 2013). *Selenium in the Environment, Metabolism and Involvement in Body Functions*. Obtenido de <https://doi.org/10.3390/molecules18033292>
- MI., L. H. (2013). *Biotransformación, acumulación y toxicidad de especies de selenio*.
- Miller James N., M. J. (2002). *Estadística y Quimiometria para Química Analítica*. España: Prentice Hall.
- Molina Maisincho, A. E. (2019). *Selenio: un elemento tóxico y esencial*.
- Oppenländer, T. (2003). *Photochemical Purification of Water and Air*. WILEY-VCH.
- Palazón Bru, I. (2016). *Asociación entre la concentración sérica de selenio y el perfil lipídico en una población infantil y adulta*.
- Pfoertner, K. (1986). *Practical Photochemistry: Scale-up, in: Photochemistry in Organic Synthesis*. London.
- Qui H., L. L. (2009). *Critical review in adsorption kinetic models*. *Journal of Zhejiang University Science A*, 716-724.
- R. C. Bansal, J. B. (1988). *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Roth, H. (2001). *Selected Developments in the 20th Century Photochemistry: Historical Sketches*. *Europ. Photochem. Assoc. Newslett*, 37-57.
- Rui Yang, Y. L. (2017). *Selenium and Selenoproteins, from Structure, Function to Food Resource and Nutrition*.

- Ruiz Azcona, M. P. (2017). Bioacumulación de distintas especies de selenio y sus efectos en organismos marinos.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley Interscience.
- S. Pércio, e.-a. (2014). "Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent". *Separation and Purification Technology.*, 122, 421-430.
- Salinas, G. (2010). BIOQUÍMICA DE LA SELENOCISTEÍNA, EL 21er AMINOÁCIDO, Y ROL DE LAS SELENOPROTEÍNAS EN LA SALUD HUMANA. *Mensaje Bioquímico*, 121-133.
- Sing, S. J. (1967). *Adsorption Surface Area and Porosity*. Londres: Academic Press.
- Skaupy, F. (1924). Die Entwicklung der elektrischen Lichtquellen seit der Zeit der Nernstlampe. *Z. Angew. Chem*, 445-447.
- Suppan, P. (1994). *Chemistry and Light*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Vogl, K. (1937). Lichtquellen für photochemische Arbeitsverfahren. *Die Chem. Fabrik* 10, 296-299.

