



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA $TiO_2/UV-A$, UTILIZANDO
UN FOTOREACTOR ANULAR NO AISLADO**

TESIS presentada por:

FRANCISCO UNG MEDINA

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito parcial para obtener el grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director de la Tesis:
Doctor José Apolinar Cortés**

Morelia, Michoacán

mayo del 2017.

PÁGINA EN BLANCO

RESUMEN

En el presente trabajo se utiliza un novedoso reactor anular no aislado para estudiar la degradación de colorantes por fotocátalisis heterogénea. Ésta configuración prescinde de materiales transparentes a la luz ultravioleta como el cuarzo o el vidrio de borosilicato. El diseño fue analizado desde el punto de vista de la disponibilidad de luz en el lecho suspendido. Para ello, se desarrolló una metodología para evaluar la intensidad de luz local relativa como una función de la concentración de catalizador y la distancia radial. La configuración “no aislada” del reactor fotocatalítico, permite que la lámpara esté en contacto directo con la suspensión, por lo que, la intensidad de luz de la lámpara, incrementa proporcionalmente con la temperatura de la suspensión en el intervalo de 10° C a 40° C. En éste sentido, la degradación de colorantes fue estudiada como una función de la temperatura e intensidad de luz, donde se encontró un óptimo de operatividad a 40° C. Por otra parte, el reúso de los catalizadores fue evaluado, operando el reactor de forma semicontinua. En éste caso, se observó la acumulación de intermediarios persistentes, poniendo en duda la “no-selectividad” de la fotocátalisis heterogénea, conllevando así, a un estudio integral “teórico-experimental”, donde las herramientas como Dinámica Molecular, Mecánica Molecular y la Teoría de la Densidad Funcional fueron combinadas con las observaciones experimentales. Se estableció que la molécula original del colorante es completamente degradada, sin embargo, algunos intermediarios no tienen afinidad con algunos planos superficiales del TiO₂, exhibiendo selectividad en el proceso. Se propuso además una ecuación para calcular las energías de enlace colorante/catalizador, cuando se tienen materiales homogéneos heterocristalinos, como es el caso del Degussa P25.

Palabras clave: Fotocatálisis, Dióxido de titanio, Reactor fotocatalítico, Temperatura, Degradación de colorantes, Intensidad de luz.

ABSTRACT

In the present work a novel annular non-sleeve photoreactor is used to perform several studies of photocatalytic degradation of dyes. This configuration dispense with transparent materials such quartz or borosilicate glass. The design was analyzed from the point of view of light availability in the slurry suspension. It was developed a methodology to assess the Local Relative Light Intensity as a function of catalyst loading and radial distance. The non-sleeve configuration allows lamp to be in direct contact with suspension, consequently, the light intensity of lamp increases proportionally with suspension temperature in the range of 10° C to 40° C. In this regard, the dye degradation was studied as a function of temperature and light intensity, it was established an optimal operation temperature at 40° C. On the other hand, catalyst reuse was evaluated by operating the photoreactor in semi-continuous regime. In this case, the accumulation of persistent intermediaries was observed, inquiring about the “non-selectivity” of the process. This “non-selectivity” of the heterogeneous photocatalysis process, was explained with an integral “theoretical-experimental” study, where tools such as Molecular Dynamic, Molecular Mechanic and the Density Functional Theory were combined with the experimental observations. It was established that original molecule of dye is completely degraded, but some intermediaries exhibited selectivity due to the low binding energy reached to the TiO₂ surface plane. Additionally an equation to calculate the binding energy between catalyst and pollutant was proposed, specifically when mixture of crystalline phases are present into the catalyst, as in the case of Degussa P25.

Keywords: Photocatalysis, Titanium dioxide, Photocatalytic reactors, Temperature, Dye degradation, Light intensity.

“... al contrario buen amigo, has sido muy perseverante y de ahora en adelante eres miembro de este club, siempre vamos a la búsqueda de nuevas emociones, nunca hacemos algo que no nos parezca original, es la regla primordial que nos mantiene con vida y ahora que eres de los nuestros nunca más te aburrirás...”

La regla primordial
Retrete Navarrete y Los Bulliciosos
(31 minutos)

AGRADECIMIENTOS

Extiendo mi más sincero agradecimiento a toda mi familia, especialmente a mi esposa Dulce, por su paciencia e incansable apoyo; a mis hijas Valeria y Carolina, por su nobleza y amor; a mis padres por su ejemplo de lucha y trabajo; y a mis hermanos por su apoyo incondicional en éste proyecto. A la Sra. Silvia y al Sr. Abel por su confianza, apoyo y amistad.

Agradezco al Dr. José Apolinar Cortés por su confianza para permitirme realizar éste proyecto de investigación; así mismo, a los miembros de la mesa sinodal que, sin su apoyo, el proceso hubiese sido más difícil; a la Dra. Maricela Villicaña Méndez, al Dr. Juan Zárate Medina, al Dr. Rafael Huirache Acuña, al Dr. Rafael Maya Yescas, trabajar con ustedes ha sido una grata experiencia.

Quiero agradecer las colaboraciones de la Dra. María del Carmen Chávez Parga y del Dr. José Ricardo Rangel Segura, con quienes seguiremos trabajando. Agradezco a mi compañero Uriel Caudillo por permitirme participar en sus proyectos de investigación y a Vianey Paz por su apoyo en el análisis teórico de la simulación molecular. También agradezco a mis compañer@s, Cristina, Brenda y Adrián, por confiar en mis consejos y hacer más amena la carga de trabajo. A todos los compañeros de trabajo y personal administrativo, que con el paso del tiempo han sido parte de mi formación como investigador.

No menos importante, agradecer por los apoyos recibidos por parte de las autoridades universitarias, especialmente a la División de Estudios de Posgrado Facultad de Ingeniería Química, sin ellos, éste trabajo no se hubiera realizado.

Finalmente, agradezco el Apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con la Beca de Doctorado que gocé durante la realización de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
AGRADECIMIENTOS	vi
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
NOMENCLATURA	xiii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Justificación.....	3
1.3. Hipótesis	3
1.4 Objetivos de la investigación.....	4
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Introducción.....	6
2.2. Procesos de tratamiento de aguas residuales	6
2.3. Fotocatálisis heterogénea	7
2.4. El dióxido de titanio como fotocatalizador	11
2.5. Reactores fotocatalíticos	13
2.6. Parámetros de operatividad	18
CAPITULO 3. Metodología experimental para calcular la intensidad local relativa de luz en reactores fotocatalíticos TiO ₂ /UV-A	22
3.1. Resumen.....	23
3.2. Introducción.....	24
3.3. Metodología	25

3.4. Resultados y Discusión.....	28
3.5. Conclusiones.....	38
CAPITULO 4. Uso de un reactor anular no aislado para la degradación de colorantes: Estudio del efecto de la temperatura y la intensidad de luz	39
4.1. Resumen.....	40
4.2. Introducción.....	41
4.3. Metodología	41
4.4. Resultados y discusión	44
4.5. Conclusiones.....	54
CAPITULO 5. Análisis teórico-experimental de los fenómenos superficiales involucrados en la fotodegradación de azul ácido 9, utilizando dos catalizadores comerciales 55	
5.1. Resumen.....	56
5.2. Introducción.....	57
5.3. Metodología	58
5.4. Resultados y discusión	61
5.5. Conclusiones.....	80
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
6.1. CONCLUSIONES	82
6.2. RECOMENDACIONES	85
REFERENCIAS.....	86
APÉNDICES.....	94
Apéndice A. Caracterización de la lámpara	94
Apéndice B. Archivos de difracción de polvos	95
Apéndice C. Publicaciones	97
Apéndice D. CURRICULUM VITAE	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1.- Principales procesos utilizados para el tratamiento de aguas residuales industriales (CONAGUA, 2014).....	6
Tabla 2-2. Modelos cinéticos y velocidades de reacción asociadas (Mills et al., 2015). 10	
Tabla 3-1. Propiedades físicas de los catalizadores comerciales utilizados.	26
Tabla 3-2. Parámetros del modelo de decaimiento exponencial, obtenidos de los datos experimentales.	32
Tabla 3-3. Constantes secundarias a_{i,TiO_2} , b_{i,TiO_2} y c_{i,TiO_2} dependientes de la concentración de catalizador.....	34
Tabla 3-4. Valores de los parámetros principales, calculados utilizando la metodología.	36
Tabla 4-1. Resumen de los parámetros evaluados en el ANSP.....	53
Tabla 5-1 Características de los planos simulados, de las fases cristalinas anatasa y rutilo.	61
Tabla 5-2. Constantes de velocidad de degradación del AA9.....	65
Tabla 5-3 Valores de la energía de enlace parcial y semi-total del colorante AA9 con los planos cristalinos de TiO_2	73
Tabla 5-4. Valores de las energías de enlace parcial y semi-total de los compuestos intermediarios A, B y C con los planos cristalinos del TiO_2	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Estructuras cristalinas comunes del dióxido de titanio: a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita.	11
Figura 2-2.- Superficie (001) del dióxido de titanio y esquema simplificado de su hidroxilación a través de quimisorción disociativa de agua (Candal & Bilmes, 2001). ...	12
Figura 2-3.- Montaje experimental utilizado por (Jesus Moreira y col., 2012).	15
Figura 2-4.- Diagrama esquemático del sistema de reacción fotocatalítico por lotes (Kim & Lee, 2010).	16
Figura 2-5 Reactor para fotocatálisis heterogénea (Cortés et al., 2011).	17
Figura 2-6 Espectro de emisión característico de la luz UV-A, UV-B y UV-C (Cortés et al., 2011).	18
Figura 2-7.- Esquema de la formación de la doble capa.	21
Figura 3-1. Configuración del fotoreactor para la medición de la intensidad local relativa de luz.	27
Figura 3-2. Intensidad local relativa de luz en función de la distancia para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).	29
Figura 3-3. Dependencia a la concentración, de los parámetros principales A_1, TiO_2 , T_1, TiO_2 y Y_0, TiO_2 , para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).	33
Figura 3-4. Comparación entre la ILLR experimental (puntos) y la calculada (línea continua), para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).	35
Figura 3-5. Error local relativo acumulado, para los catalizadores ALD (a) y P25 (b). ...	37
Figura 4-1. Estructura molecular del colorante AA9.	42
Figura 4-2. Configuración del fotoreactor anular no aislado:	43
Figura 4-3. Intensidad de luz integrada e irradiancia aparente en función de la temperatura.	45
Figura 4-4. Fotólisis y degradación fotocatalítica del AA9, evaluadas de 10° C a 60° C.	46
Figura 4-5. Perfiles de la fotodegradación del AA9, ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden.	47

Figura 4-6. Constantes de velocidad de degradación, expresadas en función de la intensidad de luz integrada.....	48
Figura 4-7. Dependencia de las constantes de velocidad de degradación con el inverso de la temperatura (Gráfico de Arrhenius).	49
Figura 4-8. DQO/DQO ₀ vs tiempo, datos obtenidos de 10° C a 60° C.	50
Figura 4-9. Constantes de velocidad de oxidación, expresadas como función de la intensidad de luz integrada.....	51
Figura 4-10. Dependencia de las constantes de velocidad de oxidación con el inverso de la temperatura (Ecuación de Arrhenius).	52
Figura 5-1. Difractograma de rayos X de los catalizadores comerciales ALD y P25.	62
Figura 5-2. Potencial Z de los catalizadores comerciales Ald y P25, medidos a pH ≈ 6.5 y 25° C.	63
Figura 5-3. Fotodegradación del colorante AA9 con los catalizadores comerciales a) P25 y b) ALD. Los gráficos insertados representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden.....	64
Figura 5-4. Espectros de degradación obtenidos con el catalizador a) P25 y b) ALD.	67
Figura 5-5. Tiempo de decoloración por ciclo en operación semicontinua.	68
Figura 5-6. Espectros obtenidos con los catalizadores Degussa P25 (a) Aldrich (b), al inicio y final de cada ciclo de reúso.	69
Figura 5-7. Estructura molecular a) del colorante AA9 geoméricamente optimizada, mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.	70
Figura 5-8 Dinámica molecular del colorante AA9 con las superficies hidroxiladas de anatasa en los planos: a)(101), b) (103) y de rutilo en los planos c) (110) y d) (101). ...	71
Figura 5-9. Esquema de la posible ruptura de la molécula AA9.....	73
Figura 5-10. Compuesto intermediario A (CI-A), geoméricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.	75
Figura 5-11. Compuesto intermediario B (CI-B), geoméricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.	75
Figura 5-12. Ácido bencensulfónico (CI-C), geoméricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.	76
Figura 5-13. Dinámica molecular del CI-A con los planos cristalinos.	77

Figura 5-14. Dinámica molecular del Cl-B con los planos cristalinos.	77
Figura 5-15. Dinámica molecular del ácido bencensulfónico con los planos cristalinos.	78
Figura A-1. Espectro de emisión de la lámpara fluorescente BLB.	94
Figura A-2. Irradiancia a lo largo de la lámpara BLB.	94

NOMENCLATURA

Abreviaturas

AA9	Colorante azul ácido 9.
ANSP	Fotoreactor anular no aislado.
DFT	Teoría del funcional de la densidad.
DM	Dinámica molecular.
DQO	Demanda química de oxígeno.
ILI	Intensidad de luz integral.
ILLR	Intensidad de luz local relativa.
LVREA	Tasa local volumétrica de absorción de energía.
•OH	Radical hidroxilo.
ELRA	Error local relativo acumulado.
ETR	Ecuación de transporte radiativo.
MM	Mecánica molecular.
POA	Proceso de oxidación avanzada.
ROP	Contaminante orgánico recalcitrante.
UV	Luz ultravioleta.

Parámetros

A_1	Parámetro de amplitud del modelo de decaimiento exponencial.
a_1, b_1, c_1	Constantes secundarias dependientes de la concentración de catalizador.
C_{col}	Concentración de colorante (mg L^{-1}).
C_{TiO_2}	Concentración de catalizador (mg L^{-1}).
CF	Factor de contribución.
$(E_{bin})_{i,j}$	Energía de enlace parcial del compuesto i sobre el plano j . kCal mol^{-1} .
$(E_{bin,T})_{i,TiO_2}$	Energía de enlace semi-total del compuesto i sobre el catalizador de TiO_2 .
E_{EO}	Energía eléctrica por orden ($\text{kW h m}^{-3} \text{ orden}^{-1}$).
I	Intensidad de luz ($\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$ or $\text{Einstein s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ sr}^{-1}$).
I_t	Intensidad de luz total.
$I_{t,l=0}$	Intensidad de luz total en la pared de la lámpara.
IA	Irradiancia Aparente (mW cm^{-2}).
IR_j	Intensidad relativa del plano cristalino j .
k_{DQO}	Constante de oxidación ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).
k_{Deg}, k_1	Constante de degradación del modelo de pseudo primer orden (min^{-1}).

l	Distancia radial (mm).
P_w	Potencia nominal del proceso de oxidación avanzada (kW).
$p(\Omega' \rightarrow \Omega)$	Función fase para la radiación retro-dispersada.
V_L	Volumen de agua residual tratado (L).
T_1	Parámetro de decaimiento exponencial del modelo (mm).
$x_{i,f}$	Fracción másica de anatasa/rutilo (i) en el TiO_2 .
Y_0	Parámetro de compensación (<i>offset</i>) del modelo de decaimiento exponencial.

Subíndices

ALD	Dióxido de titanio marca Sigma Aldrich.
PRO	Promedio.
P25	Dióxido de titanio marca Degussa P25.
TiO_2	Dióxido de titanio.

Letras griegas

κ	Coefficiente de absorción (m^{-1}).
λ	Longitud de onda (nm).
σ	Coefficiente de dispersión (m^{-1}).
Ω	Ángulo sólido (steradian).

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

En la actualidad, el crecimiento demográfico ha traído consigo gran cantidad de problemas, los cuales se pueden enfrentar desde la óptica del desarrollo sostenible. Sus principales ejes, económicos, sociales y ambientales, requieren de nuevas estrategias para mantenerse en pseudo-equilibrio. En la parte ambiental, específicamente en el uso de los recursos hídricos, se observa alta demanda de agua de calidad para uso y consumo de la población, y de igual manera para abastecer al sector industrial y agropecuario. Es ineludible entonces, la generación de agua residual urbana e industrial, lo que conlleva a la implementación de procesos de tratamiento estratégicos, que mitiguen, en la medida de lo posible, el vertido de contaminantes en los cuerpos de agua superficiales.

El sector industrial de las tintas, pigmentos y colorantes ha incrementado en los últimos años, produciendo anualmente alrededor de 700,000 toneladas de producto, con aproximadamente 10,000 tipos diferentes de colorantes, donde el 53% de éstos, se han catalogado como no biodegradables (Arslan & Balcioglu, 2001). En el sector industrial textil, durante los procesos de tinción, entre el 1% y el 20 % del colorante inicial se descarga a los efluentes (Aber, Mehrizade, & Khataee, 2011). La presencia de colorantes en aguas residuales genera una serie de problemas ambientales, a la salud y estéticos, ya que se absorbe la luz del sol, inhibiendo la fotosíntesis de algas y disminuyendo la cantidad de oxígeno disuelto en agua, limitando así, la supervivencia de biota acuática; más aún, bajo condiciones anaerobias, los colorantes tipo azo, forman aminas aromáticas que son consideradas cancerígenas, siendo éste tipo de compuestos potencialmente peligrosos, ya que su consumo en cantidades trazas, representa un riesgo a la salud de la población. Por consiguiente, las aguas residuales de la industria textil, requieren de tratamiento, antes de ser vertidas a los cuerpos de agua.

Los colorantes sintéticos (u orgánicos) no-biodegradables, contienen moléculas estables, que junto a otros contaminantes como herbicidas, fertilizantes, pesticidas y algunos medicamentos, están catalogados como contaminantes orgánicos recalcitrantes, o ROPs por sus siglas en inglés (*recalcitrant organic pollutants*). Éste tipo de contaminantes son refractarios a la mayoría de los procesos de tratamiento de aguas residuales convencionales; por ello, para degradar éste tipo de contaminantes, se utilizan los procesos de oxidación avanzada (POAs).

La fotocatalisis heterogénea es un POA utilizado para la eliminación de contaminantes en agua y aire. Consiste en utilizar un semiconductor irradiado para generar pares hueco-electrón, lo que a su vez produce radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales exhiben un potencial de oxidación en el orden de $E^0 = 2.8V$, con lo cual, se presume de una inexistente selectividad en el proceso, degradando así, a los ROPs y sus intermediarios, hasta su mineralización (Domènech, Jardim, & Litter, 2001). En este contexto, para efectuar la fotocatalisis heterogénea, se requiere de un fotoreactor que integre variables como dispersión de catalizador, disponibilidad de energía electromagnética (luz), presencia de aceptores de electrones (oxígeno, ozono, H_2O_2 , etc.), medio acuoso (presencia de humedad en el caso de aire), y buena dispersión del contaminante, para asegurar el contacto con el catalizador.

1.2. Justificación

La fotocatalisis heterogénea, como proceso de oxidación avanzada es promisorio, con amplia gama de aplicaciones para la eliminación de contaminantes en aire y agua; sin embargo, existen todavía retos a vencer, para que su implementación sea factible en el tratamiento de aguas residuales. Uno de los principales paradigmas en el diseño de reactores fotocatalíticos está referido al uso de materiales transparentes a la luz ultravioleta (UV), lo cual encarece la construcción de fotoreactores a escala piloto y más aún, a escala industrial. Se requiere entonces de un cambio en el paradigma del diseño de los mismos, prescindiendo de dichos materiales. Actualmente se tiene acceso a fuentes de luz UV de bajo consumo energético (p. ej. lámparas fluorescentes), con lo cual, podría ser más económica la operatividad del fotoreactor.

Es por ello que, una de las principales contribuciones de ésta investigación, recae en el diseño del fotoreactor anular no aislado o ANSP por sus siglas en inglés (*Anular non-sleeve photoreactor*) y su uso para estudiar la degradación de colorantes. La configuración de éste reactor, tiene como particularidad que prescinde del uso de materiales transparentes a la luz UV, como son el vidrio de borosilicato o el cuarzo, los cuales comúnmente utilizados para aislar las lámparas de la suspensión.

1.3. Hipótesis

Prescindir del uso de materiales transparentes a la luz UV-A en el diseño de reactores, es viable al utilizar la configuración del fotoreactor anular no aislado, por lo que se evaluará el desempeño que dicha configuración podría exhibir en la degradación de

colorantes por fotocátalisis heterogénea, en términos de modelación de dispersión de luz, temperatura, tipo de catalizador y operatividad.

1.4 Objetivos de la investigación

1.4.1 Objetivo General

Exponer, bajo diferentes condiciones de operatividad, que el uso de fotoreactores anulares no aislados para fotocátalisis heterogénea $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ es viable, estimando los cambios en la intensidad de luz y en la degradación de colorantes.

1.4.2 Objetivos Particulares

1. Modelar matemáticamente los cambios en la Intensidad de Luz Local Relativa, como función de la distancia radial y la concentración de dos catalizadores comerciales.
2. Estudiar la dependencia intrínseca de la intensidad de luz como función de la temperatura, durante la degradación del colorante azul ácido 9.
3. Integrar un estudio teórico-experimental sobre los fenómenos superficiales ocurridos en durante la degradación del AA9 con dos catalizadores comerciales.

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Introducción

En éste capítulo se exponen los principales fundamentos teóricos en los cuales se basa la fotocatalisis heterogénea, iniciando con una descripción general de los procesos convencionales utilizados para la degradación de contaminantes en agua residual; a su vez, se describe el porqué de la necesidad de implementar los procesos de oxidación avanzada y específicamente, la fotocatalisis heterogénea. Se continúa con una breve descripción de las propiedades que el dióxido de titanio tiene para ser utilizado como fotocatalizador, terminando con una descripción general de los diferentes tipos de reactores fotocatalíticos, haciendo énfasis en los procesos superficiales involucrados durante la operación de los mismos.

2.2. Procesos de tratamiento de aguas residuales

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) reporta que en México se generan alrededor de $210 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ de agua residual no municipal, la cual incluye el agua residual industrial. De ésta cantidad, solo el 29% experimenta algún tratamiento, con lo que se logra una remoción del 13% de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) inicial (Conagua, 2014). Bajo éste panorama, es impreciso el monitoreo hacia los ROPs, ya que solamente los parámetros de demanda química de oxígeno y/o carbono orgánico total (DQO y/o COT) son los que logran establecer el contenido de ROPs en aguas residuales; no obstante, las industrias deben ajustar los parámetros de descarga de sus aguas residuales industriales como lo indican las normas NOM-001-SEMARNAT, NOM-002-SEMARNAT o NOM-003-SEMARNAT, y para ello se utiliza alguno de los procesos de tratamiento descritos en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1.- Principales procesos utilizados para el tratamiento de aguas residuales industriales (CONAGUA, 2014).

Tipo de tratamiento	Número de plantas	Gasto de operación (m^3/s)	Porcentaje
PRIMARIO	839	21.8	32.06
SECUNDARIO	1555	34.8	59.42
TERCIARIO	74	1.2	2.83
NO ESPECIFICADO	149	3.0	5.69
TOTAL	2617	60.7	100

En aguas residuales industriales se deben utilizar procesos de tratamiento en función del tipo de contaminante que se desea remover, ya que éstos son muy específicos. Una breve descripción de la clasificación de los procesos se menciona a continuación:

- (1) Tratamiento primario.- Separa material particulado suspendido, consiste de operaciones unitarias como sedimentación, tamizado, filtración, flotación, etc., transfiriendo el contaminante de la fase líquida a otro medio.
- (2) Tratamiento secundario.- Elimina materia orgánica soluble biodegradable, suele ser asequible y su uso es extensivo; sin embargo, es ineficaz para degradar ROPs, sobre todo aquellos que exhiben toxicidad o alta estabilidad.
- (3) Tratamiento terciario.- Se caracteriza por ser una etapa de refinamiento, remueven contaminantes específicos que fueron resistentes a los tratamientos anteriores. Los sistemas como ósmosis inversa, adsorción, intercambio iónico, oxidación, filtración y centrifugación, son parte de ésta clasificación; no obstante, los ROPs como pesticidas, herbicidas, medicamentos y colorantes, son refractarios a los procesos de tratamiento antes mencionados por lo que se requiere de un POA para degradarles (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

Los POAs se basan en el uso de especies altamente reactivas como el $\bullet\text{OH}$, cuyo potencial de oxidación se encuentra en el orden de $E^0 = 2.8V^1$, por ello, reacciona de 10^6 - 10^{12} veces más rápido que el O_3 ($E^0 = 2.07V$). La principal ventaja del $\bullet\text{OH}$ es la desestabilización no selectiva de las moléculas contaminantes, si se da el tiempo suficiente de reacción, se logra la mineralización de los ROPs, los cuales se pueden degradar en concentraciones cercanas a las partes por billón, y bajo ciertas condiciones de operación, consumen menos energía que otras tecnologías como por ejemplo la incineración (Domènech et al., 2001).

La clasificación de los POAs, se da en función de la forma en que se genera el $\bullet\text{OH}$, los cuales pueden ser químicos, electroquímicos y fotoquímicos, o combinaciones de éstos; Uno de los POAs aplicables a la degradación de ROPs presentes en agua y aire es la fotocatalisis heterogénea, la cual produce los $\bullet\text{OH}$ por medio de un semiconductor irradiado (Alfano, Cabrera, & Cassano, 1997; Garcia-Hernandez, Serrano-Rosales, & De Lasa, 2012; Toepfer, Gora, & Li Puma, 2006; Turchi & Ollis, 1990).

2.3. Fotocatálisis heterogénea

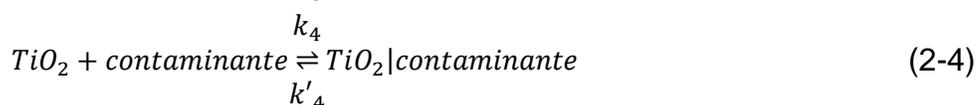
La fotocatalisis heterogénea implica una serie de reacciones que lo diferencia de la catalisis heterogénea tradicional. El proceso inicia con la irradiación del semiconductor

¹ Potencial referido al electrodo normal de hidrógeno a 25° C.

(p. ej. TiO_2), el cual, absorbe fotones con energía igual o mayor al ancho de la banda prohibida o “*band gap*”, generando pares hueco-electrón. A éste proceso se le conoce como excitación del semiconductor (2-1).

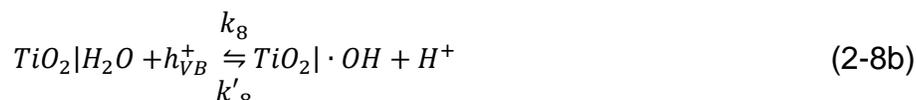
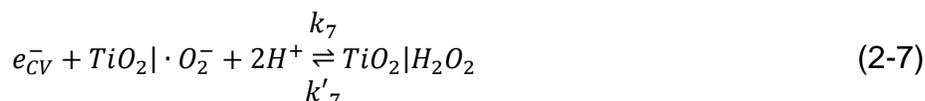


El destino de los portadores de carga depende de la presencia de compuestos que se encuentren cerca o adsorbidos en la superficie del TiO_2 . Por lo general, el agua se disocia sobre el TiO_2 promoviendo la hidroxilación de la superficie (2-2a, b), incluso el radical hidroxilo se puede encontrar adsorbido (2-3); además, de los contaminantes que pueden o no estar adsorbidos sobre la superficie del catalizador (2-4); este último paso es una función de las propiedades del contaminante y del mismo catalizador. Finalmente, los pares hueco-electrón son susceptibles a recombinarse, disminuyendo la eficiencia global del proceso (2-5).

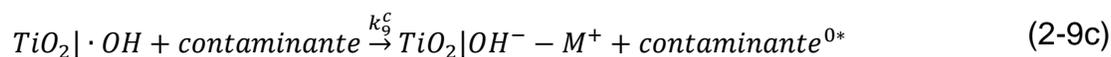
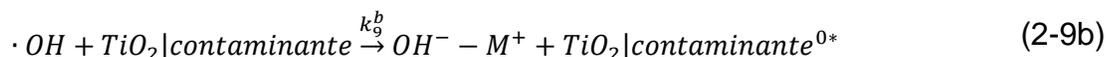
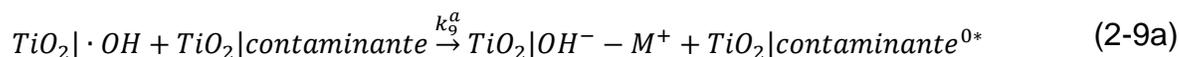


En éste sentido, la recombinación de los pares hueco-electrón podría inhibirse con la captura de los transportadores de carga. Por su parte, los electrones en exceso que se obtuvieron en la banda de conducción reaccionan con “aceptores”, tales como el O_2 , O_3 (Mehrjouei, Müller, & Möller, 2013) y/o algunos peróxidos por ejemplo H_2O_2 , peróxido mono sulfato “PMS”, peróxido disulfato “PDS” (Sathishkumar, Mangalaraja, Anandan, & Ashokkumar, 2013). Consecuentemente se producen radicales superóxido (2-6), perhidroxilo o peróxido de hidrógeno (2-7), que a su vez, promueven la producción de radicales hidroxilo. Cuando se retrasa la recombinación, los huecos en la banda de

valencia tienen tiempo suficiente para reaccionar con los iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del TiO_2 y producir así, al radical hidroxilo (2-8a, b).

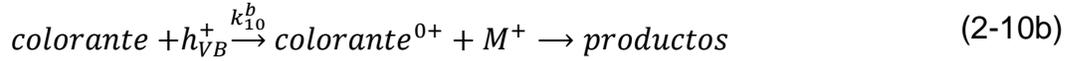
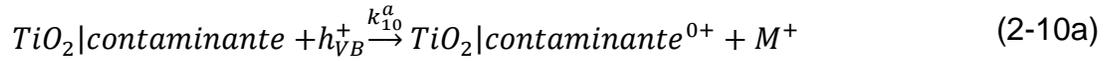


El radical hidroxilo ($\cdot OH$) es considerado el principal responsable de la degradación de contaminantes, debido a su alto potencial de oxidación ($E_o = 2.8 \text{ V @ } 25^\circ \text{ C}$); por lo tanto, el ataque del $\cdot OH$ se basa en cuatro mecanismos los cuales, no son excluyentes uno del otro (2-9): a) ambas especies (contaminante y $\cdot OH$) se encuentran adsorbidas en la superficie del catalizador; b) colorante adsorbido y $\cdot OH$ no adsorbido; c) colorante no adsorbido y $\cdot OH$ adsorbido, y d) tanto el colorante como el $\cdot OH$ no están adsorbidos en la superficie del catalizador. Ya que la reacción del contaminante se realiza con el radical hidroxilo y no con el catalizador, ésta es conocida como “reacción indirecta”; por lo general se considera que consiste de cuatro pasos (2-9a, b, c, d) (Mills, O'Rourke, & Moore, 2015; Valencia, Cataño, Rios, Restrepo, & Marín, 2011).



Este mecanismo se basa en la suposición de que el radical hidroxilo es la principal especie oxidante en un sistema fotocatalítico; sin embargo, el contaminante adsorbido en la superficie del catalizador, puede reaccionar directamente con el hueco (2-10a) o bien, el hueco en la superficie reaccionar con el contaminante localizado en el volumen

de reacción (2-10b), siendo el subproducto *contaminante*⁰⁺ el resultado de dicha interacción.



Estas diferencias hipotéticas del funcionamiento de fotocatalisis la heterogénea, han generado propuestas para especificar los mecanismos de reacción del contaminante.

En la

Tabla 2-2 se resumen los principales modelos cinéticos utilizados para describir la velocidad de reacción del contaminante por fotocatalisis heterogénea.

Tabla 2-2. Modelos cinéticos y velocidades de reacción asociadas (Mills et al., 2015).

Tipo	Expresión de velocidad	
Langmuir - Ollis Langmuir	$r = \frac{x_1 x_2 \rho^\theta [P]}{1 + x_2 [P]}$	$x_2 = (k_p/k_{T1})$ a bajo $\rho, \theta = 1$ $x_1 = k_0$ a ρ alto $\theta = 0.5$ y $x_1 = k_{T1}(k_0/k_r)^{1/2}$
Emeline (Mecanismo de Langmuir)	$r = \frac{x_1 x_2 [P_{sol}]}{1 + (x_2 [P_{sol}]/\rho)}$	$x_1 = k_0 k_{T1}/k_{T3}$ $x_2 = (k_p k_{T4})/(k_{T3} k_0)$ $x_3 = K_L$
Modelo de adsorción disruptiva de Ollis	$r = \alpha \rho^\theta [P] = \frac{x_1 \rho^\theta [P_{sol}]}{1 + x_2 \rho^\theta + x_3 [P_{sol}]}$	$x_1 = \alpha K_L [S]_0; \theta = \text{constante}$ $x_2 = \alpha/k_{des}; x_3 = K'_L$
Cuadrático Gerischer	$r = x_1 [P] \left(\left(1 + \frac{x_2 \rho}{[P]} \right)^{1/2} - 1 \right)$	$x_1 = 2k_p k_{O2} [O_2]/k_r$ $x_2 = k_0/x_1$
Salvador (Transferencia indirecta)	$r = x_1 [P] \left(\left(1 + \frac{x_2 \rho}{[P]} \right)^{1/2} - 1 \right)$	$x_1 = k_p k_{O2} [O_2]/2k_r$ $x_2 = 2k_0/x_1$
Combinado Salvador (Transferencia Indirecta y Directa)	$r = \left(\frac{x_3 [P] + (x_1 x_4 \rho)(1 - \alpha)}{2x_4} \right) \left(\left(1 + \frac{4\alpha x_1 x_3 x_4 \rho}{(x_3 [P] + (x_1 x_4 \rho)(1 - \alpha))^2} \right)^{1/2} - 1 \right) + \left(\frac{x_1 x_2 x_5 \rho [P]_{sol}}{1 + x_6 [P]_{sol} + x_2 x_5 [P]_{sol}} \right)$	$\alpha = \frac{1}{1 + x_2 [P]}$ $= \frac{1}{1 + x_6 [P]_{sol} + x_2 x_5 [P]_{sol}};$ $x_1 = k_0, x_2 = \frac{k'_p}{k_{T1}},$ $x_3 = k_p k_{O2} [O_2], x_4 = k_{r1};$ $x_{15} = [S]_0 K_L; x_6 = K_L$

Aquí $[P]$ es la concentración de contaminante y ρ es el flujo de fotones.

Al final del tratamiento suele haber trazas de materia inorgánica oxidada, la cual se le atribuye generalmente ácidos inorgánicos. Los iones metálicos suelen ser oxidados hasta la precipitación o adsorbidos en el seno del fotocatalizador; por ello, el

semiconductor utilizado debe ser lo suficientemente estable para no oxidarse y/o precipitarse (Candal & Bilmes, 2001).

2.4. El dióxido de titanio como fotocatalizador

En el campo de la industria, el TiO_2 es utilizado como materia prima en diferentes áreas como son pinturas, polvos cosméticos, cerámicos, fibras sintéticas, jabones, papel, etc., (Nakata & Fujishima, 2012). Aunado a ello, es el semiconductor más utilizado en la fotocatalisis heterogénea, aunque no puede activarse en la luz visible, tiene las ventajas de ser química y biológicamente inerte, resistente a la fotocorrosión, relativamente económico, fácil de producir y usar sin riesgo hacia el ambiente o humanos (Akpan & Hameed, 2009; Ochiai & Fujishima, 2012). El TiO_2 tiene varios arreglos cristalinos, siendo las fases más comunes el rutilo, anatasa (arreglo tetragonal) y broquita (arreglo ortorrómbico), dotando al material de diferentes propiedades fotocatalíticas (Candal & Bilmes, 2001).

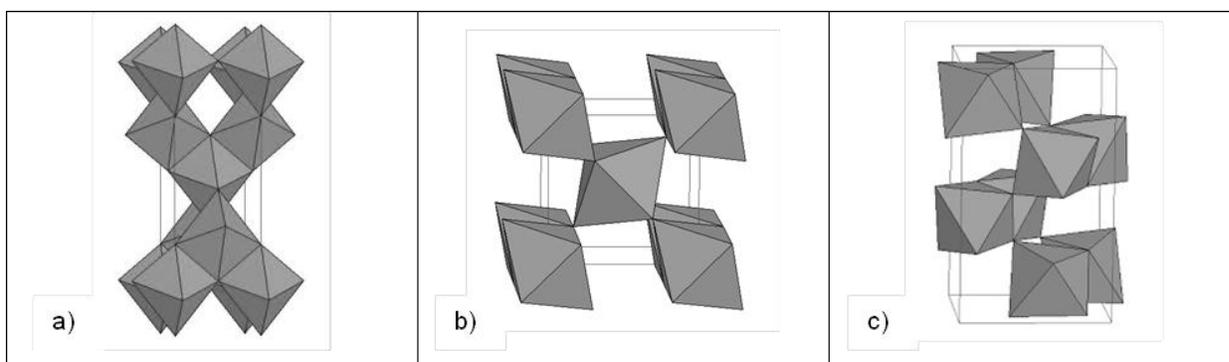


Figura 2-1. Estructuras cristalinas comunes del dióxido de titanio: a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita.

Las estructuras cristalinas anatasa y rutilo tienen su celda unitaria de forma tetragonal y se diferencian por el acomodo entre las aristas y los vértices. La disponibilidad de sitios activos para generación de los pares ($e^-_{BC} | h^+_{BV}$) es más extensa en la fase anatasa, ya que la irregularidad en su superficie origina mayor área por unidad de masa y con ello, aumentan el contacto y absorción de fotones, generando mayor eficiencia del proceso (Candal & Bilmes, 2001; Turchi & Ollis, 1990).

Si se analiza la superficie (001) presente en la superficie de la fase anatasa, se observa una matriz de TiO_2 , en la cual, al estar en contacto con el agua, se realiza quimisorción disociativa, generando grupos OH^- , en las posiciones A y B (Figura 2-2). En aristas se

puede disociar un tercer grupo aunque en menor cantidad, pero muy reactivo, posición C; sin embargo, la fase rutilo requiere una energía cercana a 0.2 eV menor a la anatasa, aportándole al material la capacidad absorber la energía de la región visible.

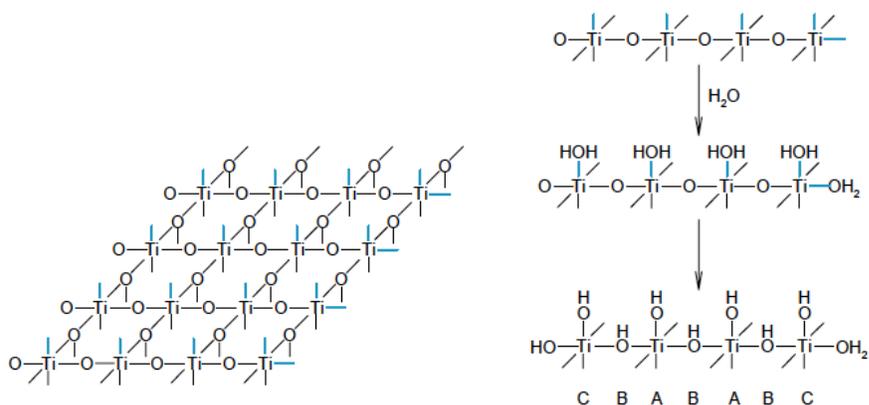


Figura 2-2.- Superficie (001) del dióxido de titanio y esquema simplificado de su hidroxilación a través de quimisorción disociativa de agua (Candal & Bilmes, 2001).

En la literatura existe una marcada tendencia en afirmar que la fase anatasa es la de mayor actividad fotocatalítica; sin embargo, cuando comparan los resultados de las pruebas hechas, por una parte con Degussa P- 25 y por otra con TiO₂ sintetizado en laboratorio, donde la fase anatasa predomina, estos últimos se ven rebasados por grandes diferencias de foto-actividad respecto al Degussa P-25. Ohno y Col., (2001) concluyen que existe sinergia entre las dos fases a tal grado que hay una relación óptima de mezcla (anatasa-rutilo) que provee mayor actividad fotocatalítica al dióxido de titanio (Ohno, Sarukawa, Tokieda, & Matsumura, 2001).

La generación del par hueco electrón en la fase anatasa requiere de 3.2 eV de energía; sin embargo, la fase rutilo requiere de solo 3.0 eV, con ello, existe la probabilidad de migración del par hueco-electrón hacia la fase anatasa, para lo cual requiere solo un diferencial de energía 0.2 eV (Castro-López, Centeno, & Giraldo, 2010). La sinergia mencionada, solo se da cuando los porcentajes de fases anatasa y rutilo han sido estimadas en el orden de 75-80% y 25-20%, respectivamente (Ohno et al., 2001). Ello coincide con el TiO₂ obtenido por precipitación con urea, donde la mezcla 77.4% anatasa y 22.6% rutilo, fue considerada como la de mayor actividad fotocatalítica (Bakardjieva, Šubrt, Štengl, Dianez, & Sayagues, 2005). En el capítulo 5 del presente trabajo de investigación se profundiza en el análisis, estableciendo a importancia que

tienen los planos cristalinos durante la degradación de los contaminantes, ya que, si no se llega a una degradación completa del contaminante (probable selectividad del proceso), la producción de intermediarios puede representar un riesgo mayor si no se lleva la reacción hasta la mineralización ya que éstos suelen ser más tóxicos que la molécula original (Vasilache, Lazar, Stamate, Nedeff, & Lazar, 2013).

2.5. Reactores fotocatalíticos

Los elementos fundamentales de la fotocatalisis heterogénea son el contaminante, el catalizador y la fuente de emisión de fotones, integrados en una atmósfera oxidante, por ello existe pluralidad en el diseño de los reactores fotocatalíticos. Pueden ser configurados para tratar gases o líquidos, operar en continuo, por lotes o de forma semi continua, diferir en geometría, distribución de lámparas o uso de concentradores de luz solar; para utilizar el catalizador en polvo o soportado; diferir en materiales de construcción y accesorios como sistemas de enfriamiento, espejos, deflectores, mecanismos de agitación, sistemas de aireación, atmósferas controladas, etc. (Blanco, Malato, Peral, Sánchez, & Cardona, 2004; Cassano, Alfano, Brandi, & Martín, 2001; De Lasa, Serrano, & Salaices, 2005; Fernández-Ibáñez, Blanco, Malato, & De Las Nieves, 2003; Romero, Alfano, & Cassano, 1997).

El consumo energético es una de las limitantes en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea a escalas industriales, siendo la eficiencia cuántica, el parámetro que define el éxito del proceso. La eficiencia cuántica está definida como el número de moles de contaminante degradado, respecto al número de moles de fotones irradiados por la lámpara. La energía se pierde principalmente por (L. Yang & Liu, 2007):

- (1) fotones de menor energía que el band-gap del catalizador.
- (2) energía de la luz reflejada.
- (3) energía residual del diferencial entre los fotones y el band-gap.
- (4) energía de la luz transmitida.
- (5) energía por recombinación.

El aprovechamiento de la energía depende de la configuración del reactor y la forma en que es operado (Zekri & Colbeau-Justin, 2013). Algunas estrategias utilizadas para la disminución de costos por consumo energético, se han enfocado en el diseño de reactores que utilicen la radiación solar (Garcia-Segura, Dosta, Guilemany, & Brillas,

2013; Keane et al., 2014), desafortunadamente solo el 3%-4% del flux de energía solar puede utilizarse con TiO_2 sin modificar (Cassano et al., 2001).

La luz artificial es una opción viable cuando se utilizan fuentes de iluminación de bajo consumo energético, las lámparas fluorescentes son ampliamente utilizadas en el área de fotocatalisis y aquellas tipo BLB son económicas, emiten radiación UV-A, disminuyendo el riesgo de lesiones por exposición a radiación ionizante UV-B y UV-C (Chong et al., 2010); recientemente se han implementado LED's de luz UV-A en los procesos fotocatalíticos (Hou & Ku, 2013). Otra de las variantes a discutir en el diseño de reactores fotocatalíticos, es el uso de materiales de construcción transparentes a la luz ultravioleta, como el cuarzo o el vidrio de borosilicato, pero su costo limita su aplicación en escalas industriales. El beneficio de uso de éste tipo de materiales es que no absorbe la radiación UV o Visible, permitiendo el libre flujo de fotones hacia la suspensión irradiada.

La variación de la irradiación en la distancia radial del reactor está definida por la tasa volumétrica absorción local de energía (LVREA por sus siglas en inglés *Local Volumetric Rate of Energy Absorption*), parámetro que involucra la formulación y resolución de un balance de fotones a partir de la dispersión y absorción de fotones definida en la ecuación de transporte radiativo (ETR), que a su vez es función de las propiedades ópticas de la suspensión y la geometría del reactor (Alfano et al., 1997; Valadés-Pelayo, Moreira del Rio, Solano-Flores, Serrano, & de Lasa, 2014; D. Wang et al., 2015). Aunado a ello, la presencia en altas concentraciones de contaminante deriva en la producción de intermediarios que podrían absorber fotones y disminuir la actividad del catalizador (Bansal & Sud, 2013; Chong et al., 2010); por otra parte, los fenómenos de transferencia de masa también limitan de manera importante al proceso de descomposición de los contaminantes, por lo que se recomienda operar en régimen turbulento (Ballari, Brandi, Alfano, & Cassano, 2008; Ballari et al., 2008). La configuración que por excelencia incrementa los valores de la LVREA es la configuración anular, en la cual se clasifican tres tipos, los aislados, los iluminados externamente y los no aislados de iluminación interna (Li & Yang, 2013).

2.5.1. Fotoreactores anulares aislados

En la Figura 2-3 se muestra el montaje experimental del reactor fotocatalítico "Photo CREC Unit", un sistema anular que opera en recirculación por lote. Consta de una suspensión de catalizador con contaminante contenida en un tanque agitado (b), con

inyector de aire (c) y puerto de muestreo (d), el cual es recirculado por una bomba centrífuga (a), hacia la unidad Photo CREC (e). Cabe destacar que éste sistema ha sido ampliamente utilizado en investigaciones fotocatalíticas (Escobedo Salas, Serrano Rosales, & De Lasa, 2013; J. Moreira, Serrano, Ortiz, & de Lasa, 2011; Salaices, Serrano, & de Lasa, 2004; Salaices, Serrano, & De Lasa, 2002; Valades-Pelayo, Moreira, Serrano, & De Lasa, 2014; Valadés-Pelayo et al., 2014). Su la lámpara se encuentra aislada del líquido de reacción, con ello la temperatura de la lámpara adquiere máxima irradiación sin ser afectada por la temperatura del medio; otros autores utilizan esta misma configuración de fotoreactor anular aislado (Imoberdorf, Taghipour, Keshmiri, & Mohseni, 2008; Mehrjouei et al., 2013; Zekri & Colbeau-Justin, 2013).

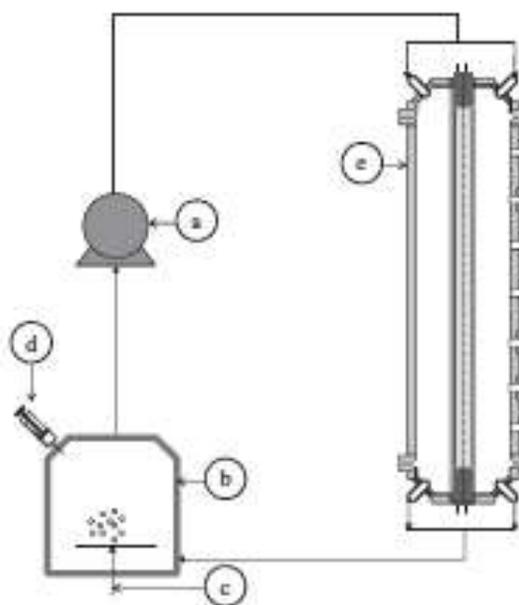


Figura 2-3.- Montaje experimental utilizado por (Jesus Moreira y col., 2012).

2.5.2. Fotoreactores anulares de iluminación externa

Por otra parte, hay autores que proponen utilizar sistemas de irradiación externos al volumen de reacción. Por ejemplo, Kim & Lee (2010), utilizaron el sistema mostrado en la Figura 2-4, en el cual se observa que el sistema de control de temperatura forma el arreglo anular y las lámparas rodean la suspensión; por otra parte, en sus investigaciones Ballari y col., (2008) utilizan concentradores de luz externos que reflejan la irradiación UV a un reactor tubular (Ballari et al., 2008, 2008). En éste tipo de sistemas se tiene el funcionamiento de la lámpara a temperatura ambiente, por lo que

mantienen constante al flux de fotones; sin embargo, son ineficientes ya que la irradiación no es uniforme en el sistema de reacción y las pérdidas de energía por la trayectoria de los fotones incrementa.

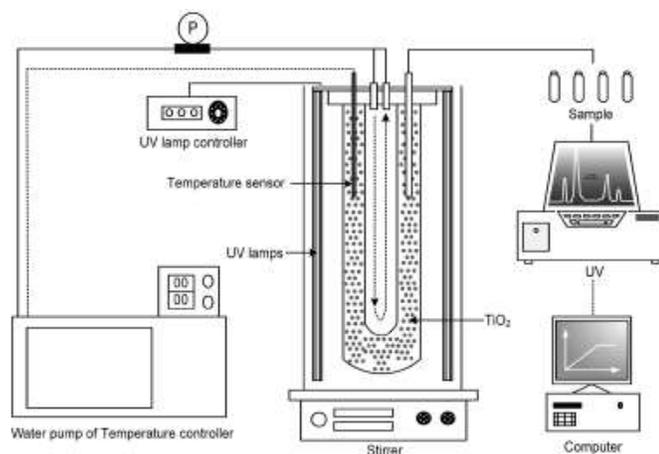


Figura 2-4.- Diagrama esquemático del sistema de reacción fotocatalítico por lotes (Kim & Lee, 2010).

2.5.3. Fotoreactores anulares no aislados

El uso de lámparas en contacto directo con la suspensión podría ser una estrategia viable ya que se elimina el uso del cuarzo o borosilicato, sin embargo poco se sabe del efecto de la temperatura sobre la intensidad de la lámpara y, a su vez, sobre la velocidad de degradación de los contaminantes. En sus investigaciones Cortés y col., (2011) utilizaron el sistema de reacción mostrado en la Figura 2-5, un reactor tubular, vertical, con la fuente de irradiación en el centro y un sistema de aireación alimentado en el fondo, de operación en lotes y lecho suspendido, donde la suspensión de reacción se encuentra en contacto con la superficie de la lámpara (Cortés, Alarcón-Herrera, Villicaña-Méndez, González-Hernández, & Pérez-Robles, 2011). Por su parte Orozco y col., (2009) implementaron un reactor abierto e híbrido, utilizando seis lámparas con arreglo cuadrado en contacto directo con la suspensión y radiación solar en la superficie (Orozco, Arancibia-Bulnes, & Suárez-Parra, 2009). La ventaja de ésta última configuración, es que evita el uso de materiales transparentes en la construcción del reactor, siempre y cuando se use una lámpara que permita dicho contacto, como el caso de las fluorescentes.

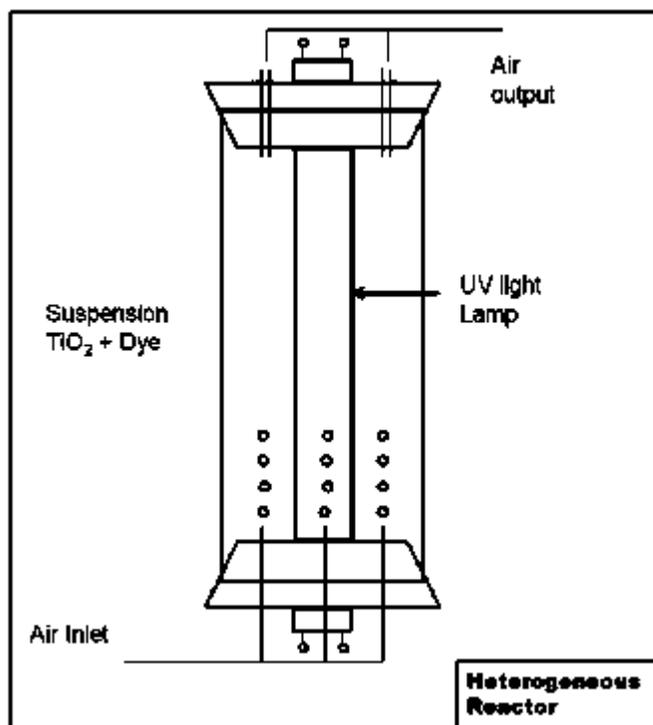


Figura 2-5 Reactor para fotocatalisis heterogénea (Cortés et al., 2011).

2.5.4. Tipo de irradiación

La magnitud de la energía electromagnética en la región ultravioleta es capaz de desestabilizar los enlaces de los compuestos orgánicos, presentando el fenómeno conocido como fotólisis y en los procesos fotocatalíticos *per sé*, degrada los contaminantes (Wong & Chu, 2003). La determinación del efecto fotolítico es fundamental para establecer apropiadamente la actividad de un semiconductor, sobre todo en el uso de aquellos catalizadores sintetizados en laboratorio. En la Figura 2-6 se muestran diferentes espectros de lámparas de mercurio que emiten radiación ultravioleta, la radiación tipo UV-C (250nm) y UV-B (310) generalmente son utilizadas en sistemas de foto-desinfección (Chong et al., 2010); son consideradas ionizantes y por tanto exhiben mayor efecto fotolítico que la radiación tipo UV-A (365 nm) de menor energía (Cortés, Alarcón-Herrera, Villicaña-Méndez, González-Hernández, & Pérez-Robles, 2009).

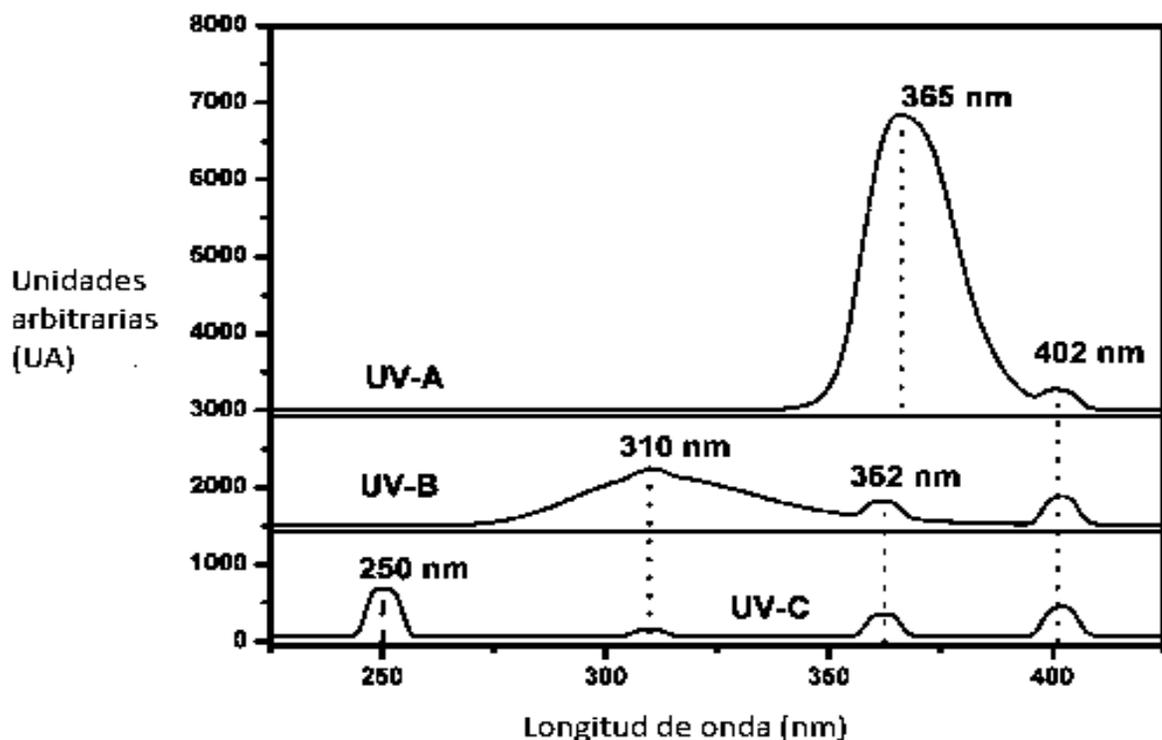


Figura 2-6 Espectro de emisión característico de la luz UV-A, UV-B y UV-C (Cortés et al., 2011).

2.6. Parámetros de operatividad

En fotocatalisis heterogénea, una configuración de reactor específica, genera resultados únicos. Esto provoca que la comparación de resultados entre diferentes investigaciones, en las que se utilicen diferentes tipos de fotoreactor, sea solamente de manera cualitativa y subjetiva (Boyjoo, Ang, & Pareek, 2013). Sin embargo, existen ciertas variables relacionadas a las propiedades del catalizador y contaminante(s) en suspensión que, independientemente de la configuración del reactor, se reflejan durante el proceso de fotocatalisis heterogénea. Dichas variables afectan las propiedades superficiales del sistema contaminante/catalizador, que al ajustarles, exhiben mejoras o detrimentos que pueden ser previstos (Ahmed, Rasul, Brown, & Hashib, 2011; Akpan & Hameed, 2009; Chong et al., 2010).

2.6.1. pH

El pH es determinante sobre las propiedades coloidales de la suspensión. En lo que respecta al catalizador, afecta a la formación y tamaño de aglomerados (Joseph, Puma, Bono, Taufiq-Yap, & Krishnaiah, 2011; Satuf, Brandi, Cassano, & Alfano, 2005); aunado a ello, se incentiva o inhibe la adsorción de contaminantes en la superficie del

catalizador según el valor del punto isoeléctrico del catalizador (PZC por sus siglas en inglés *Point Zero Charge*) (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Kosmulski, 2014). En presencia de adsorción la velocidad de degradación aumenta, ya que los huecos reaccionan con la materia orgánica, "ayudando" a la acción oxidante del radical $\bullet\text{OH}$ (Sun et al., 2013). El pH también condiciona la velocidad de degradación de los contaminantes debido a la naturaleza anfótera del TiO_2 , en pH ácido se incrementa la acción oxidativa del TiO_2 , pero un exceso de iones H^+ disminuye la velocidad de reacción (Gaya & Abdullah, 2008); de igual forma, se ha establecido que en condiciones de pH alcalino, la disponibilidad de iones OH^- incrementa la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ (Akpan & Hameed, 2009), aumentando así la velocidad de degradación de los contaminantes.

Por su parte, el contaminante es afectado por el pH debido a los valores de pK_a que muestre la molécula, de tal manera que la especiación del contaminante en suspensión estará condicionada por el valor de pH de la suspensión. Una discusión más detallada respecto a la compleja relación pH- pK_a -PZC, se expone en el Capítulo 5.

2.6.2. Temperatura

La mayoría de los autores coinciden en que la temperatura no ejerce efectos significativos sobre la velocidad de degradación, ya que un aumento en temperatura disminuye la adsorción e incrementa la recombinación de los pares hueco electrón, lo que se traduciría en disminución de la velocidad de degradación; sin embargo, este efecto se compensa con el aumento del factor exponencial ($-1/T$) de la ecuación de Arrhenius (Chong et al., 2010; Gaya & Abdullah, 2008; Kim & Lee, 2010). Se ha determinado que el incremento de la temperatura debido a la incidencia de fotones en la suspensión no es significativo. Esto es válido para configuraciones de reactores en que la fuente de irradiación no varía con la temperatura, ya que la intensidad de irradiación de las lámparas fluorescentes tiene una marcada dependencia con la temperatura de operación. Las lámparas fluorescentes utilizan mercurio en fase gas inducido a un arco eléctrico (plasma), el mercurio emite radiación UV que después es absorbida por un material fluorescente (conocido como fosfatos) que cubre la pared interna del tubo de la lámpara, y éstos (dependiendo de su naturaleza) emiten radiación UV o visible. El incremento de la temperatura evapora una mayor cantidad de mercurio, de tal forma que a 40°C se obtiene la máxima producción de fotones (Hodgkiss, 1969). Sin embargo, cuando sobrepasa ésta temperatura, el rendimiento cuántico disminuye ya que los procesos no radiativos relacionados con el efecto térmico como las

vibraciones y rotaciones intramoleculares, entre otros, son más eficientes a esas temperaturas (Valeur & Berberan-Santos, 2013), aunado a ello, la movilidad de las partículas gaseosas contenidas en el plasma disminuye cuando aumenta la temperatura, dando como resultado menor cantidad de átomos de mercurio excitados y por tanto menor emisión radiativa (Waymouth & Bitter, 1956). En el Capítulo 4 se indaga más en el efecto que tiene la temperatura sobre la intensidad de luz y su consecuencia en la degradación de contaminantes.

2.6.3. Estabilidad coloidal

Otra de las limitantes del uso extensivo de la fotocatalisis heterogénea para la degradación de contaminantes en agua, está relacionada directamente con la recuperación y reúso del catalizador, específicamente cuando éste se maneja en suspensión. La sedimentación de TiO₂ de marcas comerciales (p. ej., Degussa P25) es incosteable ya que son materiales nanométricos, cuyos aglomerados no sobrepasan los 400 nm-700 nm, presentando alta estabilidad coloidal, manteniéndose en continuo movimiento, chocando unas con otras e inhibiendo la sedimentación. La estabilidad coloidal se genera principalmente por dos fenómenos: el primero se debe a la carga eléctrica de la superficie del material que promueve repulsión entre las partículas evitando la formación de agregados. La segunda consiste en que el material tenga adsorbidas sustancias que impidan el acercamiento entre las mismas. Uno de los métodos aplicados para desestabilizar a los coloides es la coagulación-floculación, siendo la teoría DVLO (Deyaguin, Landau, Verwey y Overbeek) la que expone las bases de la estabilidad coloidal. Se establece que en un sistema estabilizado electrostáticamente, existen dos tipos de fuerzas: la repulsión electrostática y una fuerza atractiva que tiende a unir a las partículas cuando éstas se acercan lo suficiente (Fernández-Ibáñez et al., 2003). La estabilidad del coloide es función del espesor de la doble capa formada alrededor de la partícula (Figura 2-7). La capa de Stern se encuentra formada de contra-iones atraídos hacia la superficie de la partícula, a su vez, estos contra-iones atraen más iones del medio y en combinación forman la capa difusa.

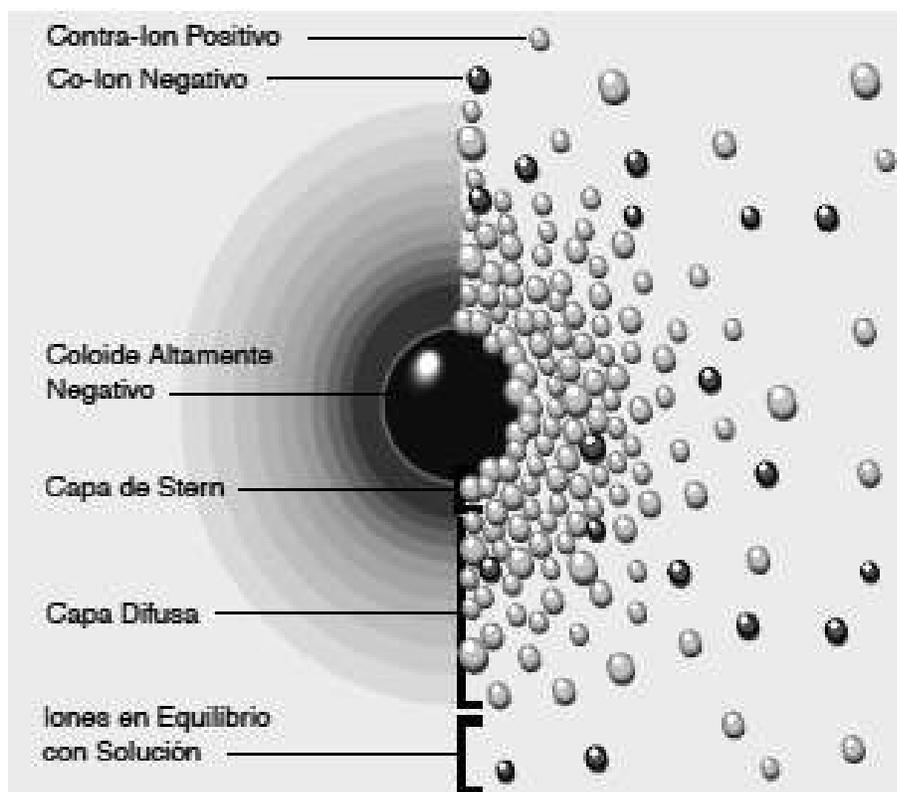


Figura 2-7.- Esquema de la formación de la doble capa.

Para eliminar la estabilidad coloidal, típicamente se aplica un hidróxido metálico o algún polímero que contrarresta las fuerzas electrostáticas del coloide, promoviendo el choque entre partículas y la formación de agregados. Una vez desestabilizado el coloide (del catalizador) sería necesario someter los lodos a un cambio de pH que desprenda el coagulante del catalizador y recuperarlo, lo cual hace incosteable este proceso de separación (Yaremko, Tkachenko, Bellmann, & Pich, 2006). Por ello, se propone hacer reuso del catalizador sin separarlo, operando el reactor de forma semicontinua. Dicha operatividad se discute ampliamente en el Capítulo 5 del presente trabajo.

**CAPITULO 3. Metodología experimental
para calcular la intensidad local relativa
de luz en reactores fotocatalíticos
TiO₂/UV-A**

En el presente Capítulo se muestra el estudio correspondiente al primer objetivo particular descrito en la sección 1.4, el cual, es relativo al comportamiento que tiene la intensidad local relativa de luz (ILLR), dentro de los reactores anulares de lecho suspendido. Para ello se establece una metodología experimental para la medir la ILLR en un reactor anular no aislado; seguido de la determinación de la variación de la ILLR en función de la distancia radial con varias concentraciones de dos catalizadores, para finalmente, establecer un modelo matemático para el cálculo de la ILLR. La información de éste capítulo fue publicada en una revista indizada, como:

F Ung-Medina, M Villicaña-Méndez, R Huirache-Acuña, JA Cortés. Experimental methodology to calculate the local relative light intensity in heterogeneous TiO₂/UV-A photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Research and Design* 97, 28-35, Mayo de 2015.

3.1. Resumen

En el campo de la fotocatalisis heterogénea, la concentración de catalizador es uno de los principales parámetros que restringe la disponibilidad de luz, específicamente en los reactores anulares de lecho suspendido. Por ello, los datos que describen la disponibilidad de energía en función de la distancia y la concentración de catalizador, son necesarios para el diseño de reactores fotocatalíticos. Este trabajo, propone a la Intensidad Local Relativa de Luz (ILLR) como una cantidad medible, que representa la energía residual en la distancia radial. La medición experimental de la ILLR se realizó radialmente milímetro a milímetro, desde la pared de la lámpara hasta 25 mm de la misma. Obteniendo así perfiles de la trayectoria de luz en sistemas de catalizador TiO₂ suspendido y usando concentraciones en el intervalo de 200 mg L⁻¹ a 1,000 mg L⁻¹. Los resultados mostraron que la energía residual es menor al 80% a tan solo 6 mm de la lámpara. Los perfiles no mostraron evidencia de retro-dispersión en las cercanías de la lámpara, por lo que el modelo de decaimiento exponencial fue utilizado para correlacionar los datos experimentales. La información obtenida fue utilizada para desarrollar una metodología que permite calcular la intensidad de luz local relativa con un error local relativo acumulado, menor al 10% para ambos catalizadores. Esta metodología puede aplicarse para calcular la disponibilidad de energía en cualquier sistema anular de lecho suspendido TiO₂/UV-A.

3.2. Introducción

La dependencia que tienen los reactores fotocatalíticos a la buena disponibilidad de luz, conlleva a innovar en diversas configuraciones; por ello, la eficiencia del reactor varía de un sistema a otro (McCullagh, Skillen, Adams, & Robertson, 2011). El fotoreactor anular de lecho suspendido es considerado el más eficiente, ya que exhibe mayor capacidad de absorber la radiación (Ballari, Alfano, & Cassano, 2010; De Lasa et al., 2005; Imoberdorf et al., 2008; Jesus Moreira et al., 2012; Q. Yang, Ling Ang, Ray, & Pehkonen, 2005; Zekri & Colbeau-Justin, 2013). Estrictamente, la eficiencia de los reactores fotocatalíticos, depende de la tasa de energía absorbida por el catalizador en el volumen irradiado (Salaices et al., 2002). Es por ello que las propiedades ópticas tanto del contaminante como del catalizador deben de tomarse en cuenta en el diseño del reactor (Cortés et al., 2009). En el caso de la absorción de luz por los contaminantes en una solución acuosa, ésta depende principalmente de la turbiedad, el color y/o el número de partículas suspendidas; parámetros que cambian de un contaminante a otro (Chong et al., 2010; Khataee & Kasiri, 2010).

Por otra parte, la interacción entre luz y catalizador, está descrita por tres interacciones de los fotones presentes en la luz y el medio con el que interactúan (Boyjoo et al., 2013; Cabrera, Alfano, & Cassano, 1996; Salaices et al., 2002):

- Coeficiente de absorción (κ_λ).
- Coeficiente de dispersión (σ_λ).
- Función fase $\left[p \left(\Omega' \rightarrow \Omega \right) \right]$.

A su vez, estos parámetros dependen del tipo de catalizador, concentración del mismo y la longitud de onda a la que están expuestos (Satuf et al., 2005). Los eventos de absorción, dispersión y retro-dispersión que ocurren con los fotones en su trayecto, a través del lecho suspendido, los define la Ecuación de Transporte Radiativo (ETR). En el modelo de la ETR, la disminución de la intensidad de luz en la distancia es igual a la suma de dos términos de pérdida de energía, la absorción y la dispersión, y a ellos se les suma la expresión de la energía retro-dispersada definida por la integral de la función fase (Ec. 3.1).

$$[dI_\lambda(l, \Omega)/ds] = -[\kappa_\lambda I_\lambda(l, \Omega)] - [\sigma_\lambda I_\lambda(l, \Omega)] + \left(\frac{1}{4\pi} \sigma_\lambda \int_0^{4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega)(l, \Omega') d\Omega' \right) \quad (3.1)$$

Aunque la naturaleza integro-diferencial de la ETR la hace difícil de resolver, algunos modelos que se han propuesto para resolverla son Monte Carlo (Imoberdorf et al., 2008; Moreira et al., 2012; Valades-Pelayo et al., 2014; Valadés-Pelayo et al., 2014; Zekri & Colbeau-Justin, 2013), volumen finito (Duran, Taghipour, & Mohseni, 2010), ordenada discreta (Li & Yang, 2013), usando software comercial (Jin, Linden, Ducoste, & Liu, 2005), o aplicando la ley de Lambert Beer (Pareek, Brungs, & Adesina, 2003). Más aún, la mayoría de los modelos propuestos han sido validados experimentalmente por medio de técnicas actinométricas (Jin et al., 2005; Martín, Baltanás, & Cassano, 1996; Q. Yang et al., 2005), o radiométricas (Li & Yang, 2013; Pareek et al., 2003; Salaices et al., 2002).

Debido a la dificultad que existe para obtener información sobre el trayecto de la luz en la distancia radial, específicamente cuando se utilizan altas concentraciones de catalizador (alrededor de $1,000 \text{ mg L}^{-1}$), en ésta parte del trabajo, se propone una metodología para calcular la Intensidad Local Relativa de Luz (ILLR). La ILLR es una cantidad medible, que representa la energía disponible en la distancia radial de un reactor anular como función de la concentración de catalizador. Algunas aproximaciones similares han sido propuestas por otros investigadores (Cortés et al., 2009; Valadés-Pelayo et al., 2014; Yang et al., 2005); sin embargo, ninguno ha utilizado concentraciones de hasta $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ de catalizador, la cual es comúnmente utilizada en experimentos de fotocatalisis (Ballari et al., 2010; Barrocas, Monteiro, Jorge, & Sério, 2013; Monteiro et al., 2015; Pastrana-Martínez et al., 2012). La finalidad del estudio es la de incorporar una técnica que facilite la evaluación de la disponibilidad de luz, en presencia de catalizador, en los sistemas $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$.

3.3. Metodología

3.3.1. Materiales

- *Dióxido de Titanio (TiO_2)*

Se utilizaron dos catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25, sus propiedades se describen en la

(Cabrera et al., 1996; Satuf et al., 2005).

Tabla 3-1. Propiedades físicas de los catalizadores comerciales utilizados.

	Sigma Aldrich (ALD)	Degussa P25 (P25)
Densidad (g cm ³)	4	3.5
Peso molecular (UMA)	79.9	79.9
Fase cristalina A: anatasa; R: Rutilo	>95 % A	80 % A 20 % R
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	10	50
Tamaño de partícula (nm)	150-200	20-30
Diámetro de aglomerado (nm)	300	700
Pureza	99.8 %	97%

3.3.2. Reactor fotocatalítico

Para la medición de la luz local relativa se utilizó el reactor de 2.5 L mostrado en la Figura 3-1, el cual tiene inmersa una lámpara fluorescente marca Tecno Lite modelo F8T5BLB (8 W de potencia nominal). En la mitad del reactor, se tiene un puerto de muestreo, a través del cual se inserta una fibra óptica (Ocean Optics QP400-1-UV-VIS) ajustada a un brazo móvil. La fibra óptica está conectada a un espectrómetro modelo Jaz, marca Ocean Optics. Para mantener la posición horizontal de la fibra óptica, ésta fue reforzada dentro de un *tubing* de 20 cm de largo y 1.27 cm de diámetro. El *tubing* tiene impresa una escala en milímetros, con lo cual, al deslizarlo cuidadosamente fuera del reactor, permite medir la distancia desde la lámpara ($l = 0$ cm) hasta la pared del reactor ($l = 5$ cm). La potencia emitida por la lámpara a la mitad de la misma es 9.7 mW/cm², y fue determinada con el espectrómetro Jaz, calibrado para mediciones radiométricas utilizando un corrector coseno.

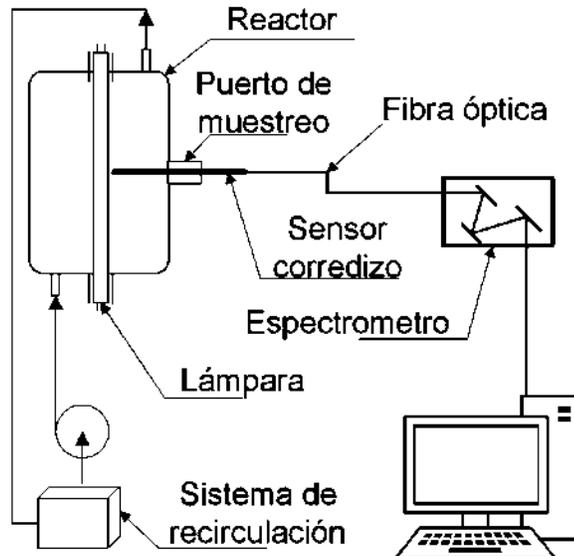


Figura 3-1. Configuración del fotoreactor para la medición de la intensidad local relativa de luz.

3.3.3. Procedimiento experimental

Se prepararon dos litros de suspensión de los catalizadores comerciales ALD y P25, en concentraciones de 200 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 600 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹, y 1,000 mg L⁻¹; cada suspensión fue agitada durante 10 min antes de ingresarla al sistema de recirculación. La lámpara fue prendida durante 20 min previos, para obtener intensidad regular de luz. Después de tomar la medición tocando la pared de la lámpara con el sensor, éste se extrajo avanzando un milímetro por paso hasta 25 mm, o bien hasta que la radiación fuese indetectable. Los espectros medidos corresponden a un tiempo de integración de 4 ms, promediado 10 veces para suavizar las fluctuaciones de la intensidad de luz.

3.3.4. Procedimiento de cálculo

Para obtener la intensidad total ($I_{t,l}$), los datos adquiridos de las mediciones fue integrada entre los límites de 320 nm y 410 nm, los cuales están relacionados con el espectro de emisión de la lámpara (Figura A-1). Para obtener el valor de la ILLR, la intensidad total medida a cada distancia, se dividió entre el valor medido en la pared de la lámpara, esto es $ILLR = I_{t,l}/I_{t,l=0}$. En seguida, se graficaron los perfiles de ILLR vs distancia (l), y se utilizó el software Origin 8.0 para obtener un modelo que describa adecuadamente el comportamiento de los datos experimentales. Como será discutido más adelante, los parámetros del modelo de decaimiento exponencial, fueron

correlacionados en función de la concentración. La información obtenida fue usada para desarrollar un algoritmo que permite calcular los valores de ILLR, a diferentes concentraciones de catalizador y a diferentes distancias radiales. Aunado a ello, se incorporó al estudio el Error Local Relativo Acumulado (ELRA) para evaluar el desempeño de la metodología y estimar el error porcentual entre los valores experimentales y los valores calculados.

3.4. Resultados y Discusión

El análisis y discusión de resultados se describe de la siguiente forma: primero se muestran y analizan los resultados experimentales, seguido del análisis matemático de las tendencias de extinción de luz observadas, se propone un modelo que describa dichas tendencias y finalmente se valida el error obtenido en la metodología.

3.4.1 Resultados experimentales

La información obtenida experimentalmente se muestra en la Figura 3-2 como ILLR *versus* l , para los catalizadores ALD (a) y P25 (b). En ella se observa que la ILLR decrece tanto con la distancia como con la concentración de catalizador. Los perfiles del TiO₂ ALD se traslapan en 800 mg L⁻¹ y 1,000 mg L⁻¹, mientras que el resto aparecen separadas; en cambio, los perfiles para el P25, muestran distribución regular con la concentración.

Cabe resaltar que cerca de la lámpara (hasta 1 mm), las pérdidas de ILLR son mayores al 50% para concentraciones altas de catalizador (600 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹, y 1,000 mg L⁻¹) en ambos catalizadores. La alta concentración de catalizador restringe el paso de la energía (Cabrera et al., 1996), y la distancia en que la ILLR es casi cero se encuentra a 5 mm. Independientemente del poco paso de luz, en algunas investigaciones se reportan concentraciones de catalizador óptimas a 500 mg L⁻¹ y 1000 mg L⁻¹ (Monteiro et al., 2015; Pastrana-Martínez et al., 2012). Esta información es importante para el diseño de reactores multilámpara, ya que aquellos sistemas que requieran de altas concentraciones de catalizador, podrían tener volúmenes de catalizador no irradiados que incrementarían con la distancia entre lámparas. En caso de que se emplease un catalizador diferente, las propiedades ópticas serían diferentes a los utilizados en éste estudio, por lo tanto, la penetración de luz en el volumen tendría que evaluarse.

En las lámparas fluorescentes, la emisión de luz decae en los extremos de la misma (De Lasa et al., 2005; Imoberdorf et al., 2008; Salaices et al., 2002; Q. Yang et al.,

2005). En el presente trabajo, los extremos de las lámparas (~5 cm) están insertados en sockets de plástico y no se encuentran en contacto con la suspensión (Figura 3-1); por lo tanto, las mediciones hechas en la parte central del reactor son representativas para todo el volumen del reactor, ya que la irradiancia emitida por la lámpara varía alrededor del 7% a través de la porción de lámpara que está en contacto con la suspensión (ver APÉNDICE 2, Figura A-2).

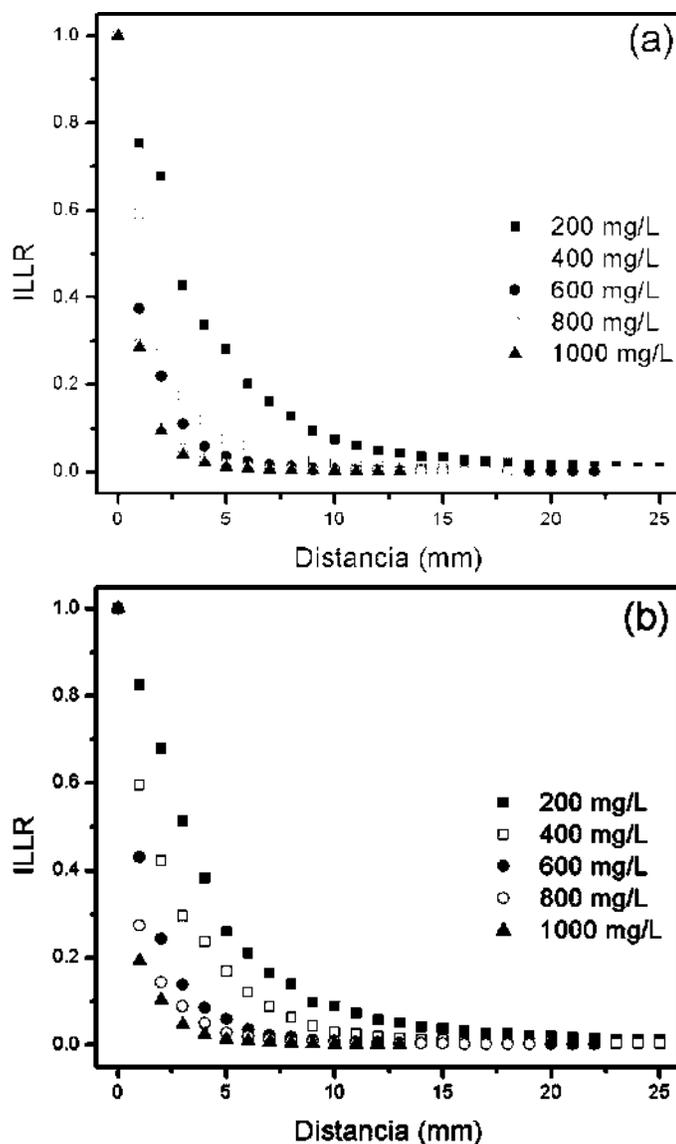


Figura 3-2. Intensidad local relativa de luz en función de la distancia para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).

Por otra parte, los perfiles de la ILLR dependen de la potencia emitida por la lámpara, en éste caso de 9.7 mW cm^{-2} , la cual es baja comparada con otras fuentes de luz

(Jesus Moreira et al., 2012; Pareek et al., 2003; Valadés-Pelayo et al., 2014). Por ejemplo, cuando se utiliza una lámpara de potencia nominal de 15 W, la distancia a la que penetra la luz está en el orden de 30 mm, a 400 mg L⁻¹ de concentración de catalizador P25 (Valadés-Pelayo et al., 2014); Así mismo, se detecta una distancia de penetración de luz de 40 mm cuando se utiliza una fuente de luz de 300 W empleando una concentración de catalizador de 500 mg L⁻¹ ALD (Pareek et al., 2003). En contraste, la distancia de penetración de luz obtenida en éste trabajo es del orden de 10 mm, para los mismos catalizadores y concentraciones, respectivamente. Yang y Col. (2005) utilizaron una fuente de luz similar a la utilizada en el presente trabajo, empleando métodos actinométricos, estimaron una distancia de penetración de luz de 40 mm a 200 mg L⁻¹ de catalizador P25; en contraste, en el presente trabajo la máxima distancia observada para ésta concentración se encuentra en el orden de 25 mm. Ésta diferencia es atribuida a que los compuestos actinométricos no estiman realmente lo absorbido por el catalizador.

Otro efecto importante reportado en literatura es llamado retro-dispersión, por el cual es posible predecir mayor disponibilidad de energía cerca de la lámpara con respecto a la emitida por la misma, obteniéndose un máximo de intensidad de luz cerca a la lámpara. En el presente trabajo, ese aumento no se observó, y el máximo valor se mide en la pared de la lámpara ($I_{t,l=0} = I_{Max}$). Esto significa que el término de la función fase en la ETR exhibe comportamiento de dispersión en avanzada, conocido como *forward-scattering*. Normalmente, se utiliza el modelo de Henyey-Greenstein para estimar la función fase, donde el valor de su parámetro adimensional g define un comportamiento de retro-dispersión, isocrático o de dispersión en avanzada (Valadés-Pelayo et al., 2014). Futuras investigaciones deberán hacerse para estimar el efecto que tiene la potencia de la lámpara en los perfiles de la ILLR, sobre todo para detectar aquellos casos en los que la energía retro-dispersada (cerca de la lámpara) es considerable.

La metodología aquí propuesta, por tanto, provee información confiable sobre los cambios de intensidad de luz en trayectoria radial, ya que las mediciones son puntuales, milímetro a milímetro. Al respecto, otras investigaciones estiman la trayectoria de la luz desde un punto fijo, por lo que no tienen información real acerca de los cambios de intensidad de luz en las cercanías de la lámpara. Como consecuencia se deben considerar ciertas restricciones en los modelos, para describir adecuadamente dicha trayectoria, y resolver así la ETR (Moreira et al., 2012; Zekri & Colbeau-Justin, 2013). La versatilidad de los modelos conlleva a perfiles subjetivos, que

dependen de los valores establecidos en la función fase (Imoberdorf et al., 2008; Pareek et al., 2003). Adicionalmente, en los procedimientos radiométricos la precisión de las mediciones dependen de la sensibilidad y calibración de los sensores por lo que los perfiles serán diferentes unos con otros, en función de ello.

En la Figura 3-2 se observa que el patrón de decrecimiento de la ILLR como función de la distancia (y para todas las concentraciones de catalizador), pueden describirse por un modelo de decaimiento exponencial (Ec. 3-2).

$$ILLR = \frac{I_{t,l}}{I_{t,l=0}} = A_{1,TiO_2} \cdot e\left(-\frac{l}{T_{1,TiO_2}}\right) + Y_{0,TiO_2} \quad (3.2)$$

Aquí, l es la distancia radial desde la pared de la lámpara hasta el sensor, A_{1,TiO_2} , T_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} son los parámetros principales que describen el ajuste al modelo de decaimiento exponencial. El parámetro A_{1,TiO_2} corresponde a la amplitud del modelo y es la intersección con el eje y cuando $l = 0$, y tiene el valor de 1, debido a que la ILLR es adimensional. El parámetro Y_{0,TiO_2} representa la asíntota del modelo y tiene valores cercanos a cero, ya que la detección de luz en la distancia es prácticamente nula. El parámetro de decaimiento exponencial T_{1,TiO_2} tiene unidades de mm y corresponde a la capacidad de disminución que tiene la ILLR en el volumen de reacción debido a la divergencia, concentración de catalizador y a las propiedades ópticas de la suspensión.

3.4.2 Análisis matemático de las tendencias de extinción de luz

Los datos experimentales mostrados en la Figura 3-2 fueron correlacionados al modelo de decaimiento exponencial, los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 3-2. Se observa que el modelo de decaimiento exponencial ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales, ya que los coeficientes de correlación son mayores a 0.99 ($R^2 > 0.99$). Los valores promedios de éstos coeficientes son mayores para ALD ($R_{Prom,ALD}^2 = 0.997$), que los obtenidos para P25 ($R_{Prom,P25}^2 = 0.994$).

Tabla 3-2. Parámetros del modelo de decaimiento exponencial, obtenidos de los datos experimentales.

Concentración de catalizador (C_{ALD} , C_{P25}) mg/L	Parámetros del decaimiento exponencial						Factor de correlación R^2	
	$A_{1,ALD}$ Adimensional	$A_{1,P25}$	$Y_{0,ALD}$ Adimensional	$Y_{0,P25}$	$T_{1,ALD}$ mm	$T_{1,P25}$	ALD	P25
200	1.001	1.028	0.009	0.009	3.763	3.943	0.994	0.996
400	0.994	0.952	0.009	0.010	1.743	2.547	0.997	0.994
600	0.979	0.975	0.008	0.010	1.176	1.352	0.994	0.995
800	0.992	0.980	0.007	0.013	0.824	0.847	0.999	0.992
1000	0.993	0.985	0.006	0.012	0.802	0.636	0.999	0.994
Promedio	0.992	0.984	0.008	0.011	--	--	0.997	0.994

La diferencia observada en la correlación puede atribuirse a la inestabilidad que exhibe el catalizador P25, ya que tiende a aglomerarse cuando se encuentra en suspensión, por lo que las propiedades ópticas de la suspensión puede variar entre las pruebas. Algunos autores sonicar sus suspensiones para evitar la aglomeración de los catalizadores y estudiar adecuadamente sus propiedades ópticas (Romero, Alfano, & Cassano, 2003; Satuf et al., 2005; Zekri & Colbeau-Justin, 2013); sin embargo, la sonicación es raramente utilizada durante pruebas reales de fotodegradación.

Analizando los valores de los principales parámetros del modelo, los valores estimados para A_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} en ambos catalizadores están cercanos a 1 y 0, respectivamente. Los valores promedio de A_{1,TiO_2} son 0.992 y 0.984 para ALD y P25, respectivamente. En el caso del parámetro Y_{0,TiO_2} los valores son 0.008 y 0.0011 para los mismos catalizadores. Por el contrario, el parámetro T_{1,TiO_2} exhibe fuerte dependencia con la concentración de catalizador. El mayor valor se tiene a 200 mg L⁻¹ (3.763 mm para ALD y 3.943 mm para P25, respectivamente.) y el menor valor se observa a 1,000 mg L⁻¹. En general, los valores de T_{1,TiO_2} para el catalizador P25 son mayores que los obtenidos para ALD, a excepción del medido a 1,000 mg L⁻¹. Los valores mayores de T_{1,TiO_2} , significa que la absorción de luz es menor, así que hay disponibilidad de energía lumínica a mayor distancia de la fuente. Ésta variación es atribuible a la diferencia entre los aglomerados formados en el lecho suspendido (Romero et al., 2003) y a sus coeficientes de absorción y dispersión, inherentes para cada catalizador (Nakata & Fujishima, 2012). De igual forma, podría ser atribuido a la formación de una película de catalizador en la pared de la lámpara y del sensor; sin embargo, esto queda descartado, ya que las condiciones de turbulencia disminuyen el espesor de dicha

película (Ballari et al., 2010), por ello, se tiene el sistema de recirculación que mantiene al sistema en régimen turbulento.

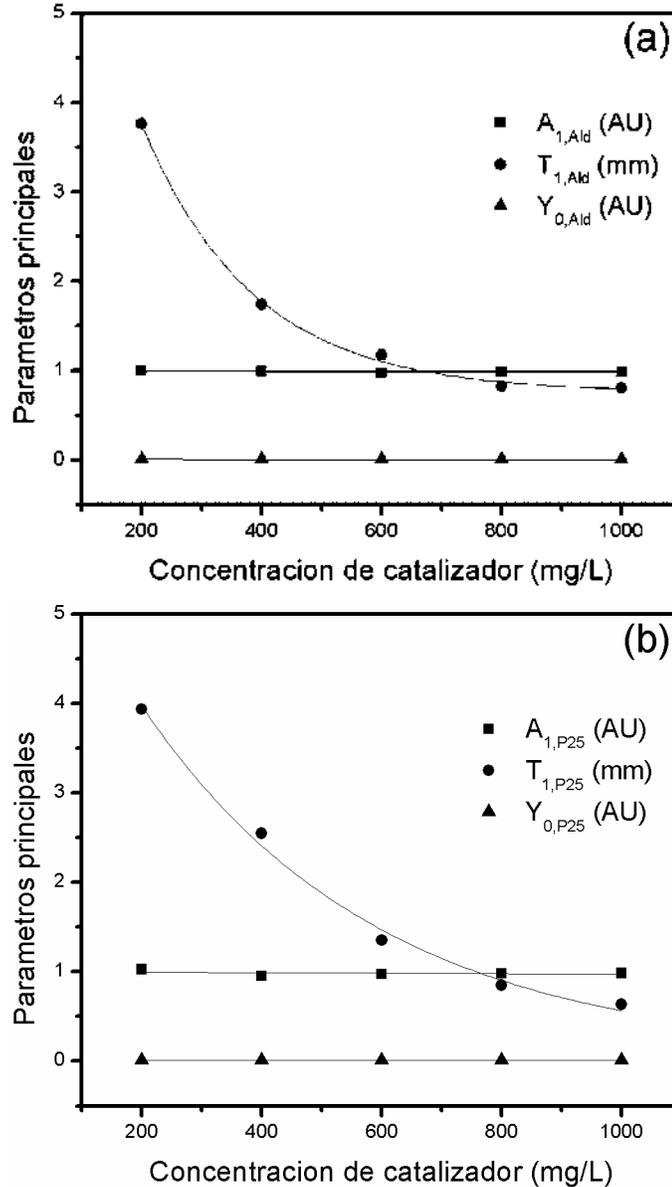


Figura 3-3. Dependencia a la concentración, de los parámetros principales A_{1,TiO_2} , T_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} , para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).

3.4.3 Construcción del modelo

Se analizó la dependencia de los parámetros principales del modelo de decaimiento exponencial con la concentración de catalizador. En la Figura 3-3 se observa que los parámetros A_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} , exhiben comportamiento lineal, por lo tanto sus valores pueden calcularse por medio de una regresión lineal (ecuaciones 3-3 y 3-4,

respectivamente), mientras que el parámetro T_{1,TiO_2} se describe por un decaimiento exponencial, el cual está descrito por la ecuación 3-5.

$$A_{1,TiO_2} = a_{i,TiO_2} \cdot C_{TiO_2} + b_{i,TiO_2} \quad (3.3)$$

$$Y_{0,TiO_2} = a_{i,TiO_2} \cdot C_{TiO_2} + b_{i,TiO_2} \quad (3.4)$$

$$T_{1,TiO_2} = a_{i,TiO_2} \cdot e \left(\frac{C_{TiO_2}}{b_{i,TiO_2}} \right) + c_{i,TiO_2} \quad (3.5)$$

Aquí, a_{i,TiO_2} , b_{i,TiO_2} y c_{i,TiO_2} son las constantes secundarias que dependen de la concentración de catalizador, sus valores se reportan en la Tabla 3-3, y son aquellos utilizados para calcular los parámetros principales.

La constante a_{i,TiO_2} usada para calcular los parámetros A_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} representa la pendiente de una línea prácticamente horizontal ($a_{i,TiO_2} \cong 0$). La ordenada al origen de éstas líneas, las representa la constante b_{i,TiO_2} , cuyos valores son prácticamente 1 y 0 para los parámetros A_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} , respectivamente. En cuanto al parámetro T_{1,TiO_2} , su determinación depende de los valores de las tres constantes secundarias (a_{i,TiO_2} , b_{i,TiO_2} y c_{i,TiO_2}), los cuales son diferentes entre cada tipo de catalizador. Estos valores, traen implícita la variabilidad por factores como la concentración de catalizador, la capacidad de aglomeración y los respectivos coeficientes de absorción y dispersión, de cada catalizador.

Tabla 3-3. Constantes secundarias a_{i,TiO_2} , b_{i,TiO_2} y c_{i,TiO_2} dependientes de la concentración de catalizador.

Parámetro	ALD			P25		
	$a_{i,ALD}$	$b_{i,ALD}$	$c_{i,ALD}$	$a_{i,P25}$	$b_{i,P25}$	$c_{i,P25}$
A_{1,TiO_2}	-9.00E-06	0.997	--	-2.88E-05	1.001	--
Y_{0,TiO_2}	-4.E-06	0.010	--	4.45E-06	0.008	--
T_{1,TiO_2}	8.837	185.228	0.756	6.520	393.385	0.05

Una vez, que las constantes secundarias son conocidas, es posible calcular la ILLR para determinada distancia de la lámpara y concentración de catalizador, utilizando la metodología experimental aquí desarrollada. Para ello, se elige un tipo de catalizador (ALD o P25) y se identifican los valores de sus constantes secundarias en la Tabla 3-3. En seguida, dada una concentración de catalizador (C_{TiO_2}) entre 200 mg L⁻¹ y 1,000 mg

L^{-1} , se aplican las ecuaciones (3-3) a (3-5) para calcular los parámetros principales A_{1,TiO_2} , T_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} . Finalmente, se obtiene el valor de la ILLR a la distancia que sea requerida, utilizando la ecuación (3-2). Utilizando el procedimiento anterior se calculó la ILLR para ambos catalizadores, usando las concentraciones 200 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 600 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹, y 1,000 mg L⁻¹. Los valores obtenidos se graficaron en función de la distancia y se muestran en la Figura 3-4, donde se observa que los valores calculados de ILLR (línea continua) son similares a los datos experimentales (puntos).

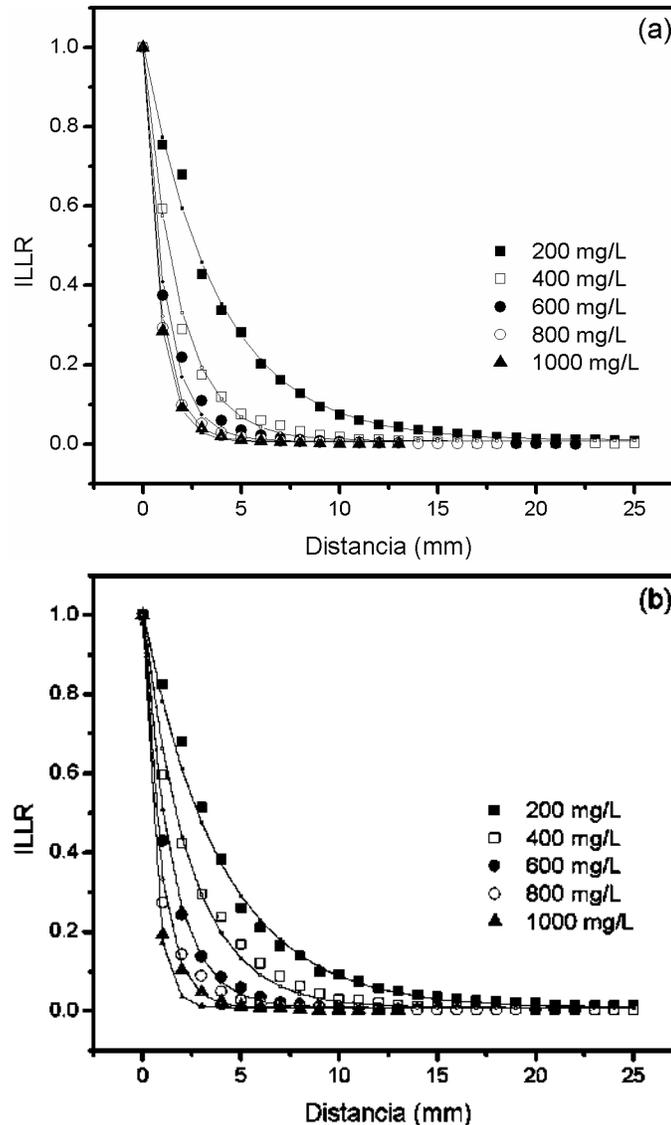


Figura 3-4. Comparación entre la ILLR experimental (puntos) y la calculada (línea continua), para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).

Los valores de ILLR calculados para el catalizador ALD a altas concentraciones de catalizador prácticamente se traslapan, mientras que las de las concentraciones a 200 mg L⁻¹ y 400 mg L⁻¹, aparecen separadas. En caso contrario, para el catalizador P25 la distribución de los perfiles calculados, está distribuida en todas las concentraciones. Los valores de los parámetros principales calculados con la metodología se muestran en la Tabla 3-4. Los valores promedio de los parámetros $A_{1,Prom,ALD}$ y $A_{1,Prom,P25}$ son 0.992 y 0.984, respectivamente, los cuales son similares a los valores experimentales (Tabla 3-2); así mismo, los valores de los parámetros $Y_{0,prom,ALD}$ y $Y_{0,Prom,P25}$ son esencialmente los mismos que los experimentales. No obstante, para el parámetro de decaimiento exponencial (T_{1,TiO_2}) se tienen valores diferentes

Tabla 3-4. Valores de los parámetros principales, calculados utilizando la metodología.

Concentración de catalizador (mg L ⁻¹)	Valores calculados de los parámetros principales					
	$A_{1,ALD}$ (Adimensional)	$A_{1,P25}$ (Adimensional)	$Y_{0,ALD}$ (Adimensional)	$Y_{0,P25}$ (Adimensional)	$T_{1,ALD}$ (mm)	$T_{1,P25}$ (mm)
200	0.995	0.996	0.009	0.008	3.758	3.972
400	0.994	0.990	0.009	0.008	1.776	2.409
600	0.992	0.984	0.008	0.008	1.103	1.469
800	0.990	0.978	0.007	0.008	0.874	0.903
1000	0.988	0.972	0.006	0.008	0.796	0.563
Promedio	0.992	0.984	0.008	0.008	--	--

3.4.4 Validación del modelo

Se propone estimar las diferencias entre los valores experimentales y los calculados, por medio del Error Local Relativo Acumulado (ELRA). Este error fue calculado, sumando los errores locales (Ec 3-6) y a su vez, cada error fue ponderado por un factor de contribución (FC_j) (Ec. 3-7). El factor de contribución es un parámetro normalizado e incluye todos los efectos de los tres parámetros principales calculados, ya que representa una porción del total de la ILLR, la suma de todos los factores de contribución debe ser uno (Ec. 3.8).

$$ELRA = \sum_j^n \frac{\left| \frac{I_{t,l}}{I_{t,l=0Experimental}} - \frac{I_{t,l}}{I_{t,l=0modelo}} \right|}{\frac{I_{t,l}}{I_{t,l=0Experimental}}} \cdot FC_j \quad (3.6)$$

$$FC_j = \frac{I_{t,l=j} - I_{t,l=(j+1)}}{I_{t,l=0}} \quad (3.7)$$

$$\sum_j FC_j = 1 \quad (3.8)$$

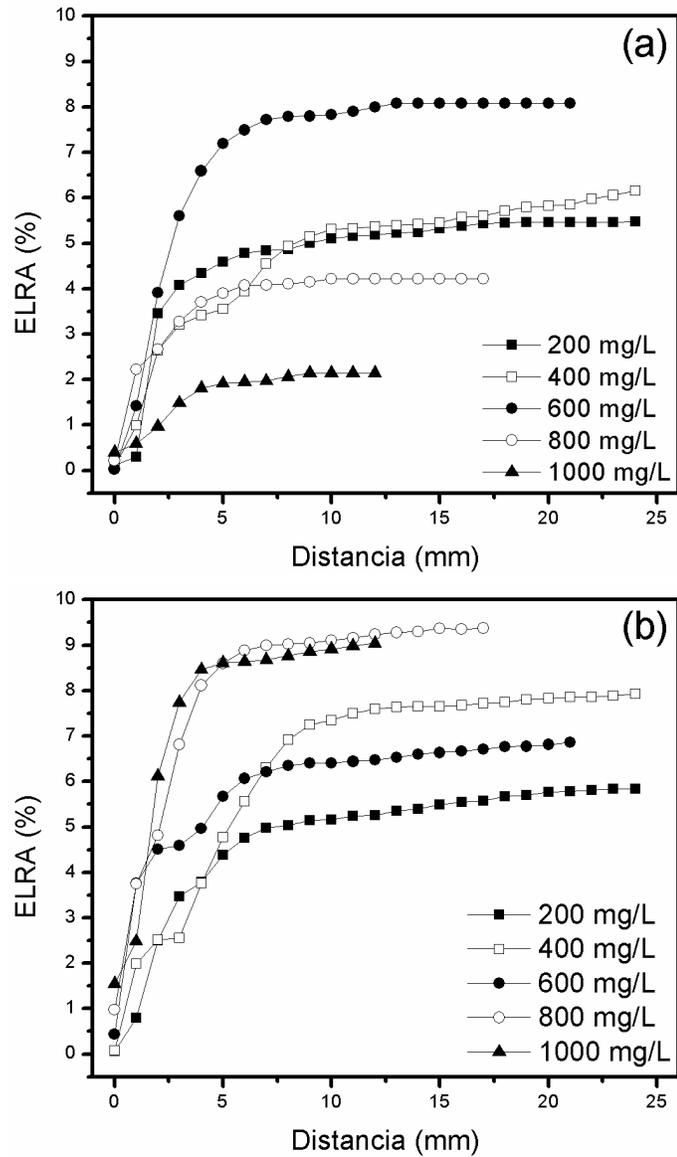


Figura 3-5. Error local relativo acumulado, para los catalizadores ALD (a) y P25 (b).

El resultado de los cálculos del ELRA se muestra en la Figura 3-5, para los catalizadores ALD (a) y P25 (b). En ella se observa que los errores para el catalizador ALD fueron 5.47%, 6.14%, 8.08%, 4.21% y 2.14% para las concentraciones de 200 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹, 600 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹, y 1,000 mg L⁻¹, respectivamente; mientras que

para el catalizador P25 los errores fueron 5.87%, 7.92%, 6.86%, 9.37% y 9.04% para las mismas concentraciones. No se observa correlación entre el error y la concentración de catalizador, y los porcentajes no son mayores al 10 %, por lo que la metodología es confiable para el cálculo de ILLR. Cabe mencionar que los valores iniciales del ELRA ($l = 0$) es diferente de cero, siendo esto atribuible a las pequeñas diferencias del parámetro de amplitud A_{1,TiO_2} entre los valores experimentales y calculados, implicando un error inicial de aproximadamente 0.5 % y 1.6 % para los catalizadores ALD y P25, respectivamente. En general, los perfiles del ELRA inician con un incremento lineal, desde 2 mm a 8 mm, hasta alcanzar un punto de inflexión, a partir de donde el perfil muestra tendencia asintótica con la distancia. Esto significa que el FC_j es mayor en las cercanías de la pared de la lámpara y disminuye como una función de la distancia, con lo cual se estima que el mayor error se tiene en las cercanías de la lámpara. Debido al aumento considerable de los tipos de catalizadores utilizados en fotocátalisis y su variabilidad en propiedades ópticas, esta metodología experimental puede aplicarse en cualquier tipo de sistema suspendido para estimar la intensidad de luz local relativa.

3.5. Conclusiones

Se utilizó adecuadamente la configuración anular no aislada para el desarrollo de una metodología que permite estimar los cambios de la Intensidad de Luz Local Relativa, con un error relativo local acumulado menor al 10%.

La ausencia del fenómeno de retro-dispersión en los resultados experimentales, permitió extender la aplicación de la metodología en concentraciones de catalizador de 200 mg L⁻¹ hasta 1000 mg L⁻¹ y a distancias desde 0 hasta 25 mm.

Esta metodología puede ser aplicada en cualquier sistema TiO₂/UV-A y estimar la ILLR para integrarla en el diseño de reactores, ya sea de lámpara simple o multi-lámpara.

**CAPITULO 4. Uso de un reactor anular no
aislado para la degradación de
colorantes: Estudio del efecto de la
temperatura y la intensidad de luz**

En el presente Capítulo se muestra el estudio correspondiente al segundo objetivo particular descrito en la sección 1.4, relativo al desempeño del reactor anular no aislado y la dependencia de éste a cambiar la intensidad de luz en función de la temperatura de operación. Derivado de éste objetivo se generaron dos productos importantes:

- Tesis de Licenciatura de Ingeniería Bioquímica
Estudio del efecto de la temperatura en las reacciones de fotocátalisis heterogénea TiO_2/UV . Defendida por Cristina Farías Rosales, en agosto del 2013.
- Artículo científico publicado en revista indizada
F Ung-Medina, U Caudillo-Flores, JC Correa-González, R Maya-Yescas, MC Chávez-Parga, JA Cortés. *Use of an annular non-sleeve photoreactor for photocatalytic dye degradation: study of temperature and light intensity effects*. Environmental Progress and Sustainable Energy. Febrero del 2017. DOI: 10.1002/ep.12576

4.1. Resumen

El fotoreactor anular no aislado (ANSP) se utiliza para evaluar la degradación del colorante azul ácido 9 (AA9). Ésta particular configuración prescinde de la cubierta de cuarzo o vidrio de borosilicato que aísla a la lámpara de la suspensión, lo cual, implica una variación de la intensidad de luz que depende de la temperatura de la suspensión que rodea a la lámpara. La variación de la temperatura se evaluó de 10°C a 60°C , y las tasas de velocidad de degradación de colorante y de demanda química de oxígeno también fueron evaluadas en el mismo intervalo de temperatura. Los resultados mostraron que la intensidad de luz exhibe un incremento proporcional con la temperatura hasta obtener un máximo a 40°C , después la intensidad de luz decrece ligeramente. Los perfiles de degradación del AA9 se ajustaron al modelo cinético de pseudo-primer orden; mientras que la demanda química de oxígeno fue definida por un modelo de pseudo cero orden. Todas las constantes cinéticas exhibieron importante correlación con la intensidad de luz, pero poca correlación con la temperatura. La figura de mérito Energía Eléctrica por Orden, se utilizó para evaluar la eficiencia eléctrica del ANSP, y sugiere un óptimo de operatividad a 40°C . La configuración no aislada, podría cambiar los paradigmas en el diseño de reactores fotocatalíticos, ya que el agua residual podría tratarse en amplios intervalos de temperatura.

4.2. Introducción

La viabilidad de aplicación de la fotocatalisis heterogénea en escalas piloto e industrial, está restringida por el diseño de los fotoreactores, ya que en algunos casos el uso de materiales transparentes a la luz ultravioleta es imperativo, como consecuencia su escalado no es práctico (Ray & Beenackers, 1998). Sin embargo, entre la mayoría de los diseños de fotoreactores, aquellos que utilizan el catalizador en lecho suspendido, exhiben menores limitantes por transferencia de masa entre el catalizador y el contaminante (Ballari et al., 2008; McCullagh et al., 2011). Además, si el diseño considera iluminación interna, la tasa volumétrica local de absorción de energía (LVREA) aumenta, obteniéndose así mayores eficiencias cuánticas (Emeline, Ryabchuk, & Serpone, 2000; Grčić & Puma, 2013; Valadés-Pelayo et al., 2014). Los fotoreactores anulares de lecho suspendido, usualmente tienen “cubierta” de cuarzo o de vidrio de borosilicato que aísla la lámpara de la suspensión (Moreira et al., 2011). El uso de ésta “cubierta” permite que la luz emitida por la lámpara sea estable y protege a la misma de estar en contacto con la suspensión, por lo que los cambios en la temperatura de la suspensión no afectan al desempeño de la lámpara. Dicha “cubierta” puede ser removida cuando, en el diseño del reactor, se utilizan lámparas fluorescentes. Ésta condición es ventajosa para el diseño de fotoreactores ya que no se requiere de esta “cubierta” por cada lámpara que se emplee; sin embargo, implica que la lámpara estará en contacto directo con la suspensión, y en consecuencia la intensidad de luz variará en función de la temperatura de operación. Desde el punto de vista de proceso, la temperatura no afecta (substancialmente) la fotoexcitación de catalizador, permitiendo un amplio intervalo de temperaturas para operar, 10° C a 80° C (Akpan & Hameed, 2010; Chong et al., 2010; Pang & Abdullah, 2013). Sin embargo, en el ANSP el cambio de temperatura afecta (fundamentalmente) la fotoexcitación del catalizador, ya que la disponibilidad de luz varía dentro del reactor. En éste contexto, esta parte del estudio se enfoca en conocer los efectos de la temperatura y su inherente cambio en la intensidad de luz, sobre la degradación del colorante AA9 y la demanda química de oxígeno. El análisis se extiende empleando la figura de mérito Energía Eléctrica por Orden, para establecer las condiciones de operatividad óptima del reactor.

4.3. Metodología

4.3.1. Materiales

Se utilizó el catalizador comercial Degussa P25 cuyas propiedades se describen en la

. El colorante utilizado es el azul ácido 9 (AA9), el cual está clasificado químicamente como trifenilmetano, se encuentra identificado con el número 42090 en *The Color Index Catalog*, su peso molecular es 792.84 Da, y su fórmula química es $C_{37}H_{34}N_2S_3Na_2O_9$, su pico máximo de absorción está a 629 nm en el espectro visible. Su estructura molecular se muestra en la Figura 4-1. Se prepararon suspensiones de 1000 ppm de catalizador con 40 ppm de colorante, utilizando agua desionizada. Todos los materiales fueron adquiridos comercialmente y utilizados sin tratamientos adicionales.

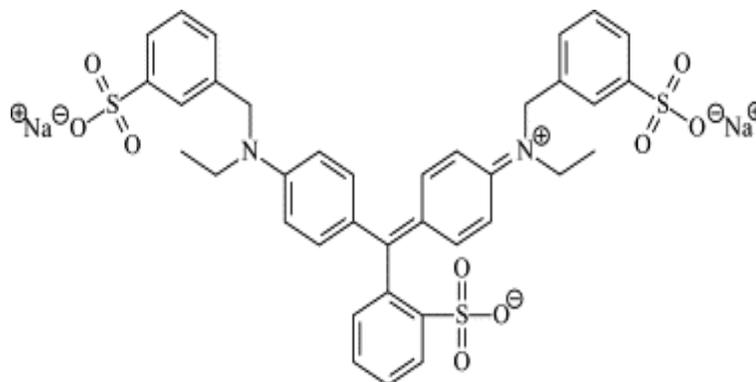


Figura 4-1. Estructura molecular del colorante AA9.

4.3.2. Descripción del fotoreactor

La configuración del fotoreactor anular no aislado (Figura 4-2) consta de un recipiente tubular configurado como un intercambiador de calor (1). El espacio anular de reacción se forma, cuando la lámpara Tecno Lite F8T5BLB (2) es fijada al centro del recipiente. En la parte inferior del ANSP se cuenta con un sistema de agitación dual (3), el cual, consiste en un agitador magnético y cuatro boquillas (1 mm de diámetro) a través de las cuales se inyecta aire comprimido. El sistema de agitación dual, previene la sedimentación del catalizador y permite operatividad en régimen turbulento. Un termopar adaptado a una tarjeta de adquisición de datos Pasco Xplorer GLX, es utilizado para evaluar la temperatura de la suspensión (4). La temperatura dentro del reactor fue controlada con un sistema de recirculación Cole-Parmer, el cual actuó como enfriador/calentador de la suspensión (5).

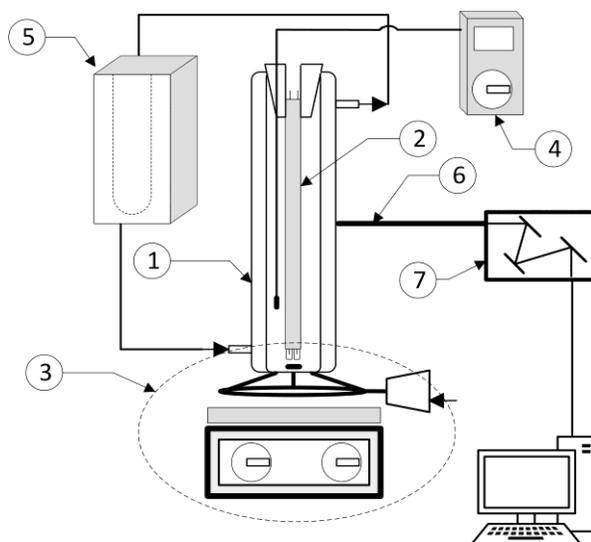


Figura 4-2. Configuración del fotoreactor anular no aislado:

(1) recipiente tubular; (2) lámpara fluorescente; (3) sistema de agitación dual; (4) sensor de temperatura; (5) sistema de recirculación; y (6) fibra óptica para medición de la intensidad de luz, (7) espectrómetro.

4.3.3. Medición de la intensidad de luz

Para evaluar los cambios de intensidad de luz dentro del reactor en función de la temperatura, se utilizó una fibra óptica QP600-1-SR (6) conectada a un espectrómetro marca Ocean Optics modelo Jaz (7). La fibra óptica se fijó a la mitad axial y longitudinal del recipiente de vidrio de borosilicato (Figura 4-2). En el envase se vertieron 250 mL de agua desionizada, en seguida se fijó la temperatura deseada, utilizando el sistema de recirculación Cole-Parmer. La temperatura del agua que rodea la lámpara se midió con un termopar adaptado a la tarjeta de adquisición de datos Pasco Xplorer GLX (4). Cuando el agua llega a la temperatura deseada se prende la lámpara. A partir de ese momento se colectan las mediciones de intensidad de luz a través de la fibra óptica y el espectrómetro. Para ello, se utilizó un tiempo de integración de 2 ms con 10 promedios por medición. Los espectros medidos se integraron entre los límites de 320 nm a 410 nm, valores que están relacionados con el espectro de emisión de la lámpara BLB (Figura A-1), obteniendo así, el parámetro de Intensidad de Luz Integral (ILI). La potencia emitida por la lámpara, medida al centro axial, corresponde a 9.7 mW cm^{-2} , y fue medida con el espectrómetro Jaz calibrado para mediciones radiométricas usando un corrector coseno. Cabe mencionar que el uso de vidrio de borosilicato en el recipiente del ANSP (1), fue solamente para permitir la medición de las variaciones de intensidad de luz y no tiene intervención alguna durante el proceso de degradación de los contaminantes en la suspensión.

4.3.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

El sistema de recirculación Cole-Parmer se fijó a la temperatura deseada (10° C a 60° C). El espacio anular de reacción se llenó con 250 mL de la suspensión preparada, dejando el sistema en condiciones de oscuridad durante 30 minutos, para obtener el equilibrio de adsorción; en seguida, se encendió la lámpara para iniciar con el proceso de fotocátalisis heterogénea. Para separar el catalizador de las muestras, se utilizó una centrifuga Eppendorf minispin durante 3 min a 8,000 rpm. La concentración de colorante se evaluó midiendo el espectro de absorbancia de 300 nm a 750 nm, en el espectrómetro JENWAY 6505, usando como referencia el pico máximo a 629 nm. La eliminación de la demanda química de oxígeno fue evaluada a través de la metodología HACH 8000, midiendo en el espectrómetro HACH DR 4000. La fotólisis del AA9 también fue evaluada para todas las temperaturas en ausencia de catalizador.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Variación de la intensidad de luz dentro del ANSP

Los resultados de las mediciones, expresados como intensidad de luz integral en función de la temperatura del agua que rodea la lámpara dentro del reactor, se muestran en la Figura 4-3. En ella se observa que la ILI incrementa proporcionalmente con la temperatura desde 10° C hasta 40° C; después, de 40° C a 60° C se observa que disminuye la intensidad de luz. El incremento de la ILI en el intervalo de 10° C a 40° C es atribuida a un incremento gradual de mercurio en fase gaseosa dentro de la lámpara. Cuando la disponibilidad de mercurio gaseoso incrementa, la lámpara emite mayor flujo de fotones; sin embargo, el decremento de la ILI observado a 50° C y 60° C, corresponde a una reabsorción de los fotones emitidos, incrementando procesos no-radiativos relacionados a efectos por temperatura (por ejemplo, vibraciones/rotaciones intermoleculares) (Kane & Sell, 2001; Valeur & Berberan-Santos, 2013; Waymouth & Bitter, 1956).

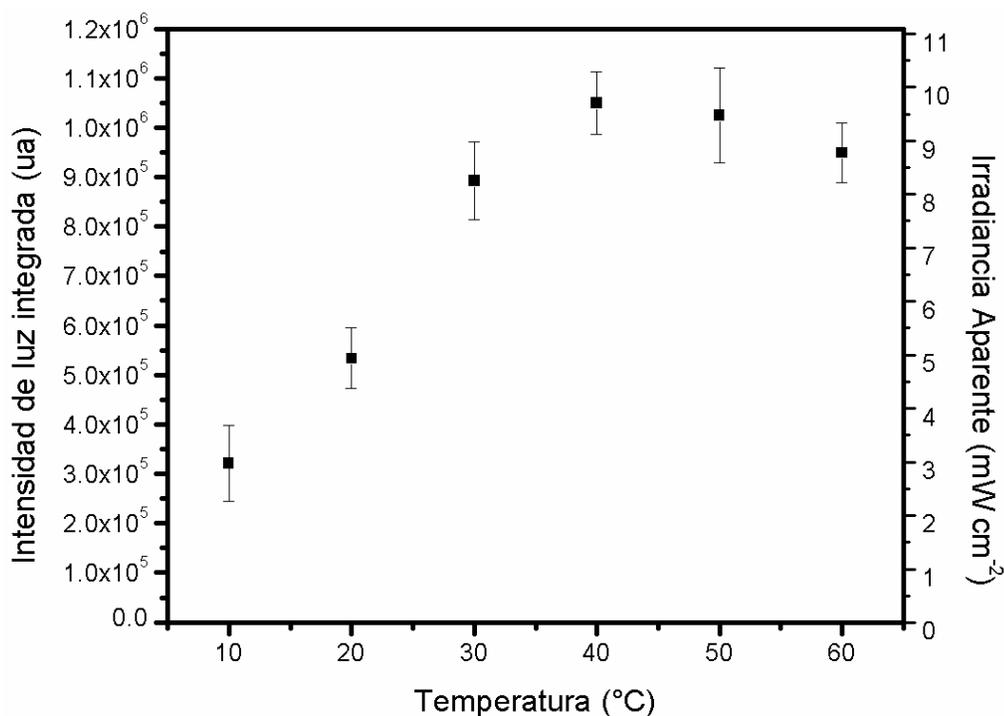


Figura 4-3. Intensidad de luz integrada e irradiancia aparente en función de la temperatura.

Cabe resaltar que la ILI representa cualitativamente la cantidad total de fotones emitida por la lámpara a cada temperatura, por lo que es posible realizar la estimación de una irradiancia aparente (IA), considerando lo siguiente:

- La absorción de fotones por parte del agua desionizada y las paredes del recipiente de vidrio de borosilicato, es despreciable, ya que son transparentes a las longitudes de onda en el intervalo de 320 nm a 410 nm (Blanco et al., 2004).
- El valor de ILI a 40° C corresponde a la irradiancia estable, emitida al centro de la lámpara, con un valor de 9.7 mW cm⁻² (Figura A-2).

Bajo estas consideraciones, se calcula la IA y sus valores correspondientes se muestran en el eje-y derecho de la Figura 4-3 y a su vez, enlistadas en la Tabla 4-1. Se observa que la irradiancia aparente a 10° C, 20 °C, 30° C, 50° C y 60° C, representa 31%, 51%, 85%, 98% y 90% del valor máximo a 40° C, respectivamente.

4.4.2. Resultados de actividad fotocatalítica

Efecto de la temperatura e intensidad de luz en la degradación del AA9

Los resultados de los perfiles de degradación por fotólisis y fotocatalisis se muestran en la Figura 4-4. En el caso de los perfiles de fotólisis, se observa que la degradación del colorante es cercano al 5 % para la prueba a 10° C ($t = 180 \text{ min}$); en las pruebas a 20° C y 30° C, la degradación del colorante es despreciable; sin embargo, se observa un incremento en la concentración para las pruebas a altas temperaturas (40° C, 50° C y 60° C), en los cuales se llega a medir un 9% más de la concentración inicial en la prueba a 60° C ($t = 180 \text{ min}$). Este incremento en la concentración es atribuido a la corriente de aire inyectado a través de las boquillas en el fondo del reactor, la cual, extrae agua del sistema, al salir como aire húmedo saturado, generando así, un efecto de concentración del colorante. En general, los efectos de fotólisis son despreciables, ya que sus efectos se observan después de 120 min de tratamiento, tiempo en el cual, la degradación por fotocatalisis es más notable. Al respecto, en los perfiles de degradación fotocatalítica, se observa un incremento proporcional en la tasa de degradación, con respecto a la temperatura en el intervalo de 10° C a 40° C; no obstante, para las altas temperaturas, el efecto es inverso.

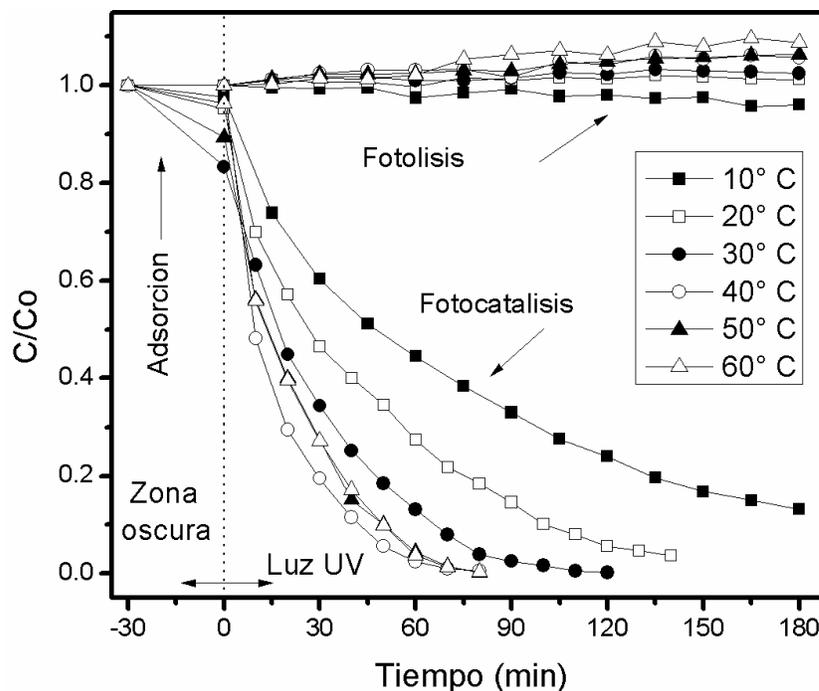


Figura 4-4. Fotólisis y degradación fotocatalítica del AA9, evaluadas de 10° C a 60° C.

Los perfiles de degradación se ajustaron a un modelo de pseudo primer orden y se muestran en la Figura 4-5, y los valores de las constantes de velocidad de degradación (k_{Deg}) se enlistan en la Tabla 4-1. Resalta que el valor máximo de k_{Deg} corresponde a la prueba a 40° C, lo cual coincide con el valor máximo de ILI mostrado en la Figura 4-3. Los valores de las constantes de velocidad de degradación indican mayor dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de luz, que con la temperatura. Para hacer un análisis más profundo de éstas correlaciones, los valores de k_{Deg} se graficaron contra valores de ILI (Figura 4-6); se observa un aumento proporcional de k_{Deg} con respecto a ILI. Este comportamiento está validado por varios autores, los cuales establecen que una mayor cantidad de fotones induce a la generación de más radicales $\bullet\text{OH}$ (Aber et al., 2011; Gummy et al., 2006; Gupta et al., 2012; Gupta, Jain, Nayak, Agarwal, & Shrivastava, 2011), y en consecuencia se observa un aumento en el valor de las constantes aparentes de velocidad de degradación.

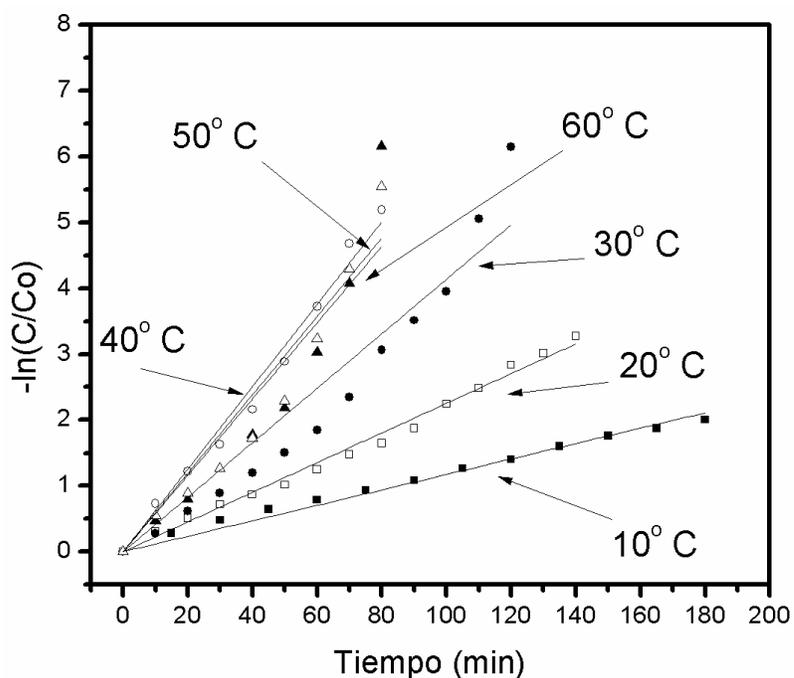


Figura 4-5. Perfiles de la fotodegradación del AA9, ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden.

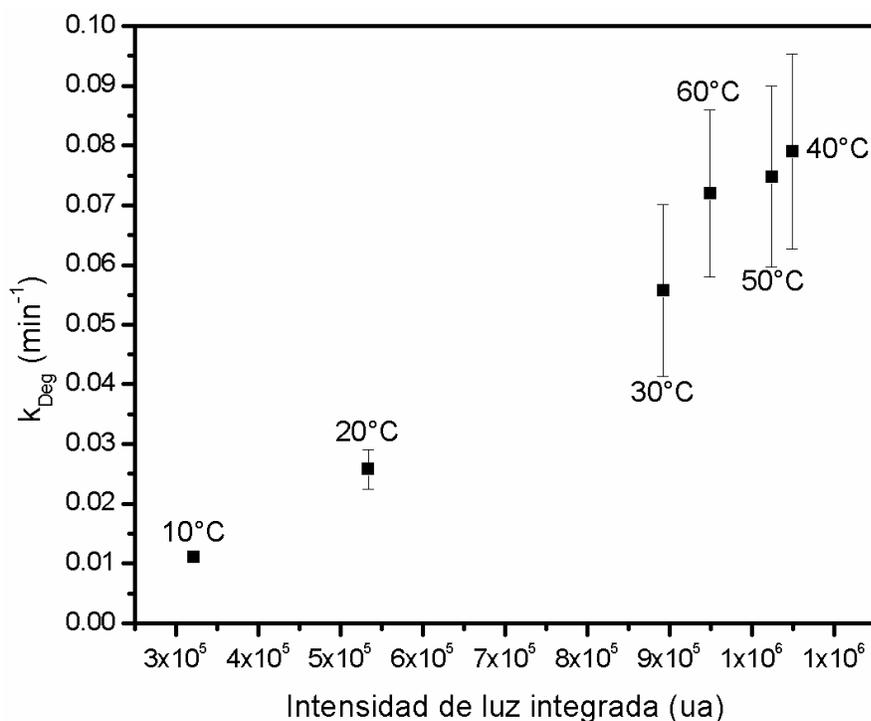


Figura 4-6. Constantes de velocidad de degradación, expresadas en función de la intensidad de luz integrada.

Por otra parte, la temperatura afecta la operatividad de los reactores fotocatalíticos desde varios puntos de vista (Akpan & Hameed, 2009; Chong et al., 2010; Gupta et al., 2012; H. Wang, Wang, Jiang, & Li, 2009). En este sentido, algunos autores han reportado una reducción de la actividad fotocatalítica cuando el sistema es operado a temperaturas mayores a 80° C; bajo estas condiciones, se promueve la recombinación de los portadores de carga y se inhibe la adsorción de los contaminantes orgánicos en la superficie del catalizador; no obstante, algunos autores consideran que la temperatura óptima de operación de los procesos fotocatalíticos, se encuentra entre 20° C y 80° C (Akpan & Hameed, 2009; Chong et al., 2010). En este intervalo, la velocidad de colisión intermolecular se incrementa y la recombinación de los pares hueco/electrón se inhibe. El incremento de la temperatura, disminuye los problemas de transferencia de masa en la suspensión, lo que permite que las moléculas de contaminante interactúen con la superficie del catalizador (H. Wang et al., 2009).

Estos puntos de vista, coinciden con que la velocidad de degradación puede ser definida adecuadamente con la ecuación de Arrhenius (Gupta et al., 2012). Por ello, los valores de k_{Deg} se correlacionaron con la temperatura en un arreglo de la ecuación de Arrhenius y el resultado se muestra en la Figura 4-7. En ella se observan dos secciones

claramente definidas, las cuales producen dos “energías aparentes de activación”. La primera se encuentra entre 10° C y 40° C (línea de rayas) y la segunda está definida en el intervalo de 40° C a 60° C (línea punteada).

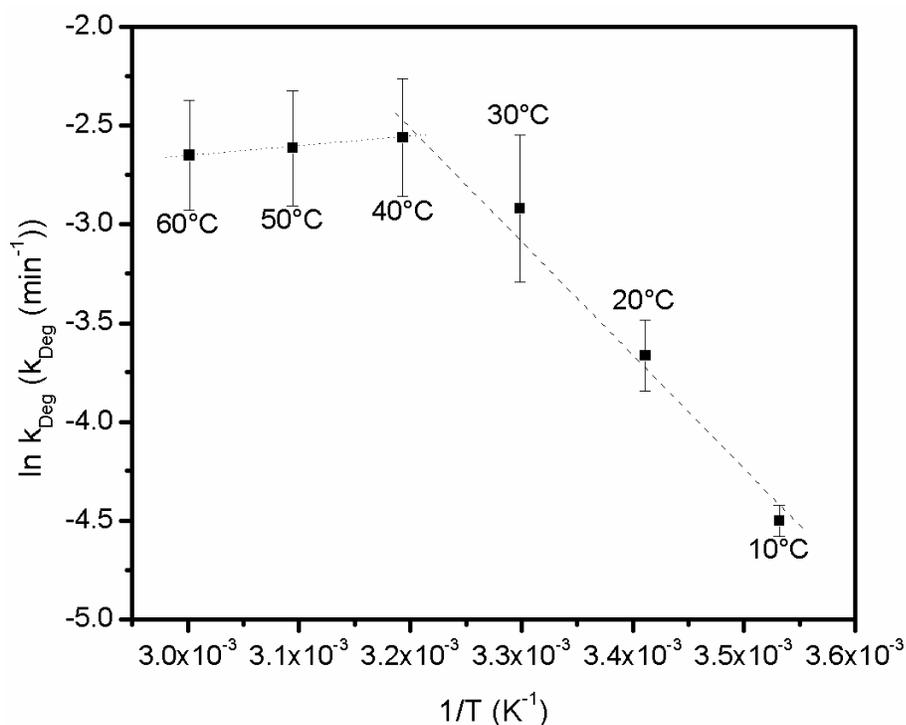


Figura 4-7. Dependencia de las constantes de velocidad de degradación con el inverso de la temperatura (Gráfico de Arrhenius).

Éstas “energías aparentes de activación” son función de la disponibilidad de fotones dentro del reactor, en lugar de ser dependientes de la energía cinética provista por la temperatura. Esto es válido para todo el intervalo de temperaturas estudiado y refuerza la dependencia de las k_{Deg} con la intensidad de luz; como consecuencia, en el presente caso, no se observa la típica línea recta que aparece en los procesos dependientes de la temperatura definida por la ecuación de Arrhenius. Éstos resultados no coinciden con los reportados por otros autores (Gupta et al., 2012; H. Wang et al., 2009), quienes encontraron que sus constantes de degradación siguen la ecuación de Arrhenius. La razón principal se debe a que en la configuración no aislada del presente fotoreactor, la temperatura y la variación de la intensidad de luz están completamente correlacionadas (como se discutió en la sección 4.4.1).

En los estudios citados, ya sea que se utilicen reactores iluminados externa o internamente, la temperatura de operación no tiene efecto sobre la intensidad de luz (Aber et al., 2011; de Lasa et al., 2005; Gupta et al., 2012, 2011), por lo tanto, el comportamiento de las cinéticas debido a los cambios en la temperatura (en esos sistemas) puede ser ajustado a la ecuación de Arrhenius, en todo el intervalo de temperaturas estudiadas.

Efecto de la temperatura e intensidad de luz en la demanda química de oxígeno

La degradación total de los contaminantes presentes en agua residual puede ser evaluada siguiendo los cambios en la demanda química de oxígeno (DQO) la cual es un parámetro ambiental que estima la tasa de oxidación en procesos de degradación (Arslan & Balcioglu, 2001). Considerando que la fotólisis de los productos intermediarios es despreciable, en la Figura 4-8 se muestran los perfiles de DQO en función del tiempo, los cuales fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo orden cero y los valores de las constantes de velocidad de oxidación (k_{DQO}) se muestran en la Tabla 4-1.

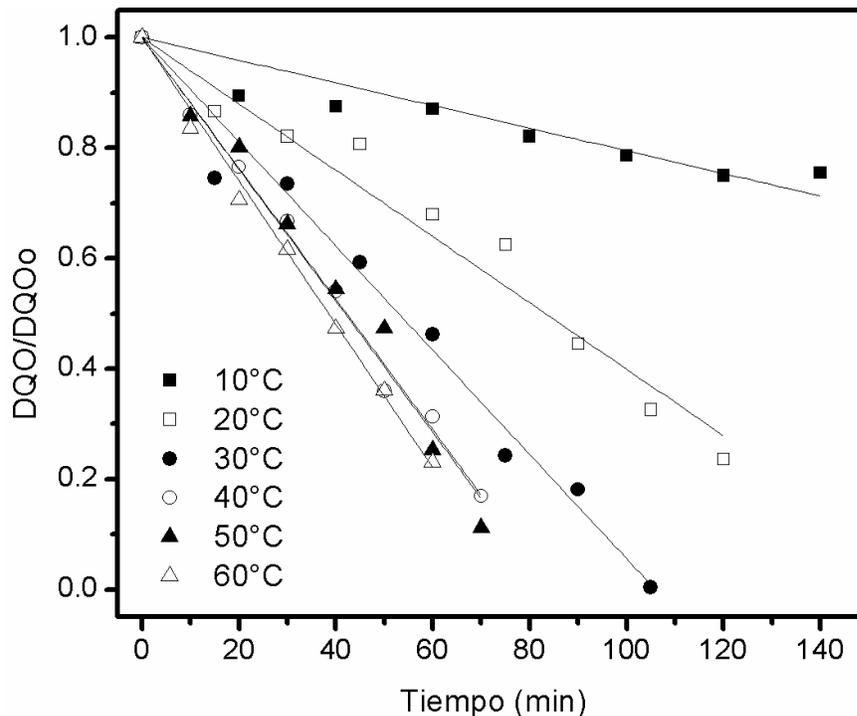


Figura 4-8. DQO/DQO₀ vs tiempo, datos obtenidos de 10° C a 60° C.

Se observa que la tasa de oxidación de los contaminantes incrementa con el aumento de la temperatura. La velocidad de oxidación observada a 10° C es la más baja, después incrementa a 20° C y 30° C; al aumentar la temperatura, las tasas de oxidación

a las temperaturas de 40° C y 50° C, se encuentran prácticamente en el mismo orden de magnitud; finalmente, el valor más alto se observa en la prueba a 60° C.

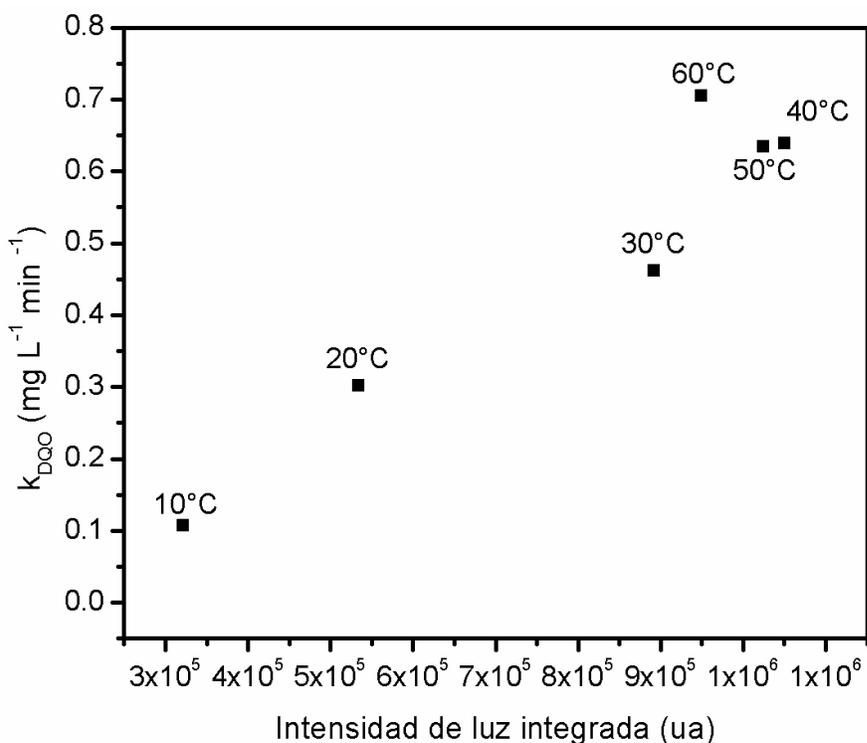


Figura 4-9. Constantes de velocidad de oxidación, expresadas como función de la intensidad de luz integrada.

La dependencia de las constantes de velocidad de oxidación con la intensidad de luz integral es directamente proporcional a su temperatura (Figura 4-9), a excepción de la prueba a 60° C. El comportamiento de éste último caso se atribuye a la formación de subproductos de baja presión de vapor que podrían ser arrastrados fuera de la suspensión, junto con la corriente de aire húmedo. Consecuentemente, no son degradados dentro del reactor, reflejando un valor aparente más alto en la constante de velocidad de oxidación. Este fenómeno ha sido reportado por otros autores (Cortes et al., 2011; Flury & Flühler, 1994; Gosetti et al., 2004; Rizzo, 2011), donde varios compuestos de naturaleza aromática son propuestos como productos intermedarios. Si esto es cierto, la operatividad del ANSP a 60° C podría representar un riesgo ambiental, debido al desconocimiento de la naturaleza y/o toxicidad de los intermedarios liberados en la corriente de aire. Por ello, en futuras pruebas, se podría evaluar la nocividad de la corriente de aire que deja el reactor, ya que en ocasiones los productos intermedarios,

derivados de la oxidación avanzada, podrían ser más tóxicos que la molécula original (Vasilache et al., 2013).

La dependencia de las constantes de oxidación con la temperatura (Figura 4-10), no muestra el típico arreglo lineal de la ecuación de Arrhenius. Nuevamente, se observan dos secciones de “energías aparentes de activación” (línea-guiones y línea punteada), las cuales se dividen a los 40° C, por lo que el proceso de oxidación de la molécula de colorante y sus intermediarios, también exhibe mayor dependencia a la intensidad de luz que a la temperatura.

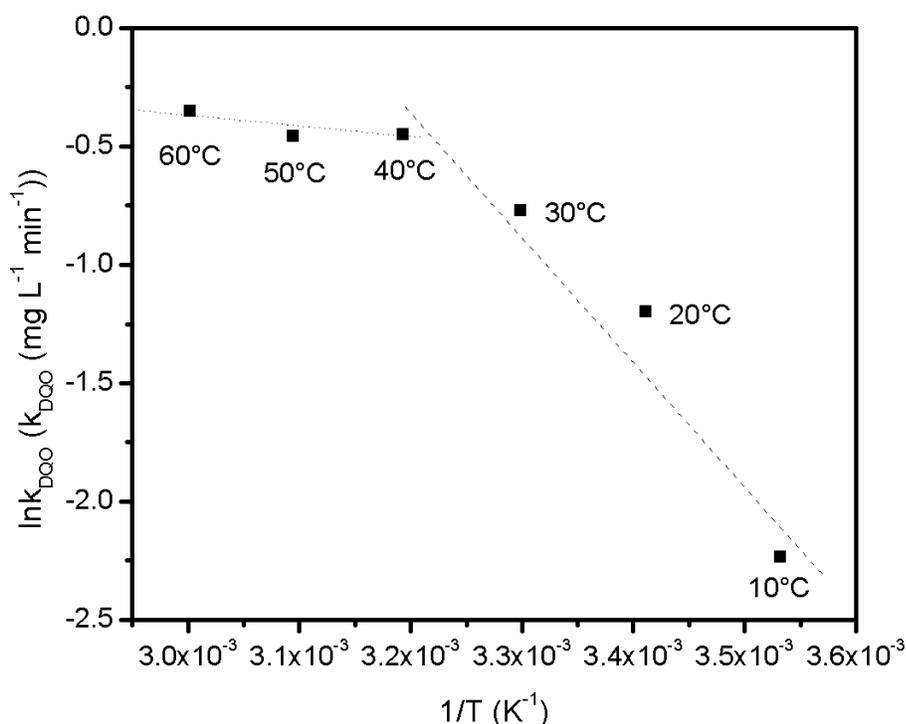


Figura 4-10. Dependencia de las constantes de velocidad de oxidación con el inverso de la temperatura (Ecuación de Arrhenius).

4.4.3. Eficiencia eléctrica del ANSP

El parámetro “Energía Eléctrica por Orden” (E_{EO} [=] kW h m⁻³ orden⁻¹) es una figura de mérito utilizada en los procesos de oxidación avanzada, donde interviene energía eléctrica. La E_{EO} se define como la cantidad de energía eléctrica en kilowatt hora, requerida para degradar la concentración de contaminante en un orden de magnitud en una unidad de volumen de agua contaminada (Bolton, Bircher, Tumas, & Tolman,

2001). Esta figura de mérito (Ec. 4.1) ha sido aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

$$E_{EO} = \frac{38.4P_w}{V_L k_1} \quad (4.1)$$

Aquí, P_w (kW) es la tasa de potencia requerida por el proceso de oxidación avanzada, V_L (L) es el volumen y k_1 es la constante de velocidad de degradación, proveniente de un modelo de primer orden. La ecuación (4-1) es válida para sistemas por lotes ideales, donde se degradan concentraciones de contaminantes (C_{Col}) en el orden de mg L^{-1} ; por ello, la E_{EO} puede ser estimada en el ANSP considerando: i) el ANSP tiene mezclado perfecto debido al sistema de agitación dual; y ii) la energía consumida por el proceso está relacionada a la potencia nominal de la lámpara (0.008 kW). Esta última consideración implica que, la energía eléctrica consumida por la lámpara fluorescente es la misma para todas las temperaturas, debido a que la intensidad de luz emitida depende de la cantidad de mercurio en fase gas (como se discutió previamente). Los valores calculados de la E_{EO} se muestran en la Tabla 4-1. El menor valor de E_{EO} se obtiene para la prueba a 40° C, esto sugiere mayor eficiencia energética durante el proceso de degradación del colorante (Bolton et al., 2001; Daneshvar, Aleboyeh, & Khataee, 2005), por lo tanto, la temperatura óptima de operatividad del ANSP es 40 °C.

Tabla 4-1. Resumen de los parámetros evaluados en el ANSP

Temperatura (° C)	IA* (mW cm ⁻²)	ILI (%)	k_{Deg} (min ⁻¹)	k_{DQO} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	E_{EO} (kW h m ⁻³ orden ⁻¹)
10	2.9	31	0.011	0.107	110.60
20	4.9	51	0.025	0.302	47.57
30	8.2	85	0.055	0.462	22.02
40	9.7	100	0.078	0.639	15.55
50	9.4	98	0.074	0.634	16.43
60	8.7	90	0.072	0.705	17.07

*Irradiancia Aparente

Por otra parte, se debe considerar que el uso de ésta configuración no aislada no es restrictiva para aplicarse en aguas residuales con bajas temperaturas (10° C o 20° C), ya que eventualmente la suspensión tiende a calentarse con el calor emitido por la misma lámpara, y con ello, el flujo de fotones emitido por la misma puede modificarse.

La configuración del ANSP podría ser ventajosa en el tratamiento directo de agua residual con temperaturas cercanas a 40° C, como las producidas en los procesos de descruce y limpieza de telas en el proceso de tinción (Pang & Abdullah, 2013), y la necesidad de pre-enfriar el agua residual puede omitirse. La configuración del ANSP puede cambiar el paradigma en el diseño de fotoreactores; esencialmente, el costo de inversión serían reducidos al prescindir de materiales transparentes a la luz ultravioleta, por lo que futuras investigaciones deberán hacerse para evaluar la viabilidad de escalado de ésta configuración no aislada.

4.5. Conclusiones

El fotoreactor anular no aislado (ANSP) se aplicó exitosamente para la degradación del colorante azul ácido 9 en solución acuosa. En el ANSP la temperatura exhibe un efecto directo sobre la intensidad de luz que emite la lámpara, donde el máximo de emisión se observa a 40° C, condición de operatividad óptima estimada a través de la energía eléctrica por orden.

Los datos cinéticos de la degradación del colorante se ajustaron a un modelo de pseudo primer orden, donde las constantes exhiben mayor correlación con la intensidad de luz en lugar de con la temperatura; mientras que los perfiles cinéticos de oxidación del contaminante y sus intermediarios, se ajustaron a un modelo de pseudo orden cero, y también se encontraron más correlacionados a la intensidad de luz que a la temperatura.

La operación del ANSP a 60° C conlleva a la eliminación de subproductos en la corriente de aire que sale del reactor, en lugar de oxidarse dentro del mismo.

Esta configuración podría cambiar el paradigma en el diseño de reactores fotocatalíticos, ya que se prescinde del uso de materiales transparentes a la luz UV-A. El ANSP puede utilizarse en el tratamiento de aguas residuales en un amplio intervalo de temperaturas sin necesidad de un pretratamiento de enfriado o calentado.

CAPITULO 5. Análisis teórico-experimental de los fenómenos superficiales involucrados en la fotodegradación de azul ácido 9, utilizando dos catalizadores comerciales

En el presente Capítulo se muestra el estudio correspondiente al tercer objetivo particular descrito en la sección 1.4, relativo al estudio teórico-experimental de los fenómenos superficiales involucrados en la degradación del AA9, utilizando dos catalizadores comerciales. Tiene como antecedente la Tesis de Maestría del M. C. Rafael Hurtado Solórzano intitulada “Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO_2 por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica del colorante AA9”, investigación que, con el presente trabajo, se pretende ampliar y reforzar. Derivado de la información de éste trabajo, se generó la tesis de Licenciatura del Ingeniero Químico Jesús Adrián Hernández Zamilpa intitulada “Evidencia de selectividad en el proceso de fotocátalisis heterogénea durante la degradación de un colorante ácido”, defendida en Marzo del 2017.

5.1. Resumen

En el presente capítulo, se realiza un estudio detallado de los fenómenos superficiales involucrados en la degradación del colorante azul ácido 9 (AA9) por medio de dos catalizadores comerciales, a través de la integración de estudios experimentales y teóricos. Las condiciones de operación del fotoreactor fueron por lotes y semi-continuo, se estimaron cinéticas de decoloración y capacidad de reuso de catalizador por ciclos. Se realizó Simulación Molecular utilizando software BIOVIA Materials Studio, que emplea los fundamentos de mecánica molecular, dinámica molecular, y teoría del funcional de la densidad. Los resultados experimentales para la operación por lotes, mostraron que la degradación del AA9 es más rápida usando el catalizador Aldrich (ALD) que usando el Degussa (P25). Al operar el reactor de forma semicontinua, el catalizador ALD mostró acumulación de intermediarios por reuso, por lo que el tiempo de degradación incrementó considerablemente. Con los datos obtenidos por simulación molecular, se propuso una ecuación para determinar la energía de enlace que exhiben el AA9 y algunos compuestos intermediarios; esta ecuación, tomó en cuenta la capacidad de enlace o afinidad que tienen los compuestos sobre los principales planos cristalinos de las fases anatasa y rutilo. Los resultados teóricos indican mayor afinidad del colorante hacia la superficie del ALD, siendo congruente con las observaciones experimentales. Adicionalmente, se proponen diferentes rutas de degradación, basadas en una función de la energía de enlace que los compuestos exhiben hacia las superficies analizadas de los catalizadores. La ecuación propuesta para el cálculo de la energía de enlace, podría ser aplicada para estimar otros sistemas donde se presente combinación de fases cristalinas anatasa/rutilo y valorar la “selectividad” en el sistema.

5.2. Introducción

La fotocatalisis heterogénea, como proceso de oxidación avanzada, es considerada un proceso no selectivo, ya que aprovecha el alto potencial de oxidación que exhibe el radical hidroxilo ($E^0 = 2.8 V$) que le confiere capacidad de degradación de moléculas contaminantes y sus derivados intermediarios, posiblemente hasta la mineralización (Domènech et al., 2001). La aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la degradación de colorantes ha sido extensivamente reportada, incluyendo variabilidad en enfoques, tanto experimentales como teóricos (computacionales).

Haciendo referencia a los estudios derivados de procedimientos experimentales han resaltado la compleja relación entre catalizador, contaminante y fuente de luz, los cuales interactúan uno con otro, bajo condiciones específicas de reacción, en una configuración particular de fotoreactor (Chong et al., 2010; Pang & Abdullah, 2013; Zangeneh, Zinatizadeh, Habibi, Akia, & Hasnain Isa, 2015). Según Ryu y Choi, (2008) la tasa de velocidad de degradación de los colorantes en los procesos fotocatalíticos está condicionada principalmente por la naturaleza tanto del catalizador como del contaminante. Adicionalmente, condiciones de operación del fotoreactor tales como pH y/o régimen del fluido, limitan (o intensifican) las interacciones superficiales entre catalizador y contaminantes, debido a valores intrínsecos de punto isoeléctrico y de equilibrio ácido-base (pKa), respectivamente (Gaya & Abdullah, 2008; Holmberg, Ahlberg, Bergenholtz, Hassellöv, & Abbas, 2013; Mills et al., 2015). Las interacciones superficiales también son función del contenido de fases cristalinas en el TiO_2 (anatasa y rutilo), pudiendo exhibir impedimento estérico durante la aproximación del colorante hacia la superficie del catalizador (Kordouli, Bourikas, Lycourghiotis, & Kordulis, 2015). Este impedimento podría modificar la ruta de degradación del colorante; más aún, se ha reportado cierta “selectividad” durante la degradación de contaminantes de bajo peso molecular, modificando la eficiencia cuántica como una función del contenido de fases cristalinas en el catalizador (Caudillo-Flores et al., 2016; Muñoz-Batista et al., 2017; Palmisano et al., 2011).

Por otra parte, las investigaciones teóricas comúnmente se han enfocado a tres aspectos:

- 1) Desarrollar modelos rigurosos del proceso basados en fenómenos de transporte que ocurren en fotocatalisis heterogénea, por medio de la mecánica de fluidos

- computacional (CFD, *computational fluid dynamics*) (Boyjoo, Ang, & Pareek, 2014; Einaga, Tokura, Teraoka, & Ito, 2015; Kumar & Bansal, 2013).
- 2) Evaluar mecanismos de reacción, modelando la cinética de la reacción del proceso (Cabrera Reina et al., 2015; Moreira et al., 2012; Romero et al., 2003).
 - 3) Utilizar herramientas de dinámica molecular (DM), mecánica molecular (MM) y teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*) para modelar interacciones superficiales entre contaminantes y superficies del catalizador (Henderson, 2011; Panagiotou et al., 2008; Sofianou et al., 2013).

En éste sentido, las dos primeras modalidades de estudios teóricos (CFD y modelos cinéticos), son comúnmente validadas con datos experimentales para cualquier tipo de catalizador (puro, impurificado, heterounión, compuesto, etc.). Sin embargo, en el tercer caso (DM, MM y DFT), la validación experimental no es habitualmente reportada para materiales homogéneos hetero-cristalinos, como es el caso del P25, el cual contiene dos de las fases cristalinas del óxido de titanio, anatasa y rutilo. Los reportes teóricos donde se estudian las relaciones anatasa/rutilo son escasos en literatura y, por lo general, no son dirigidos hacia la evaluación de interacciones entre contaminantes y catalizador (Deskins, Kerisit, Rosso, & Dupuis, 2007).

Por lo tanto, si la velocidad de degradación de contaminantes en fotocátalisis heterogénea es función de los fenómenos superficiales, y a su vez estos dependen de la relación de las fases cristalinas del TiO_2 , en esta parte del trabajo se propone valorar experimental y teóricamente las interacciones superficiales del AA9, al ser fotodegradado con dos catalizadores comerciales ALD y P25, los cuales contienen diferentes proporciones de fases cristalinas. La combinación de los dos análisis, teórico y experimental, son discutidos en términos de los fenómenos superficiales, la cinética de reacción, afinidad, generación de intermediarios y reúso de catalizadores.

5.3. Metodología

5.3.1. Materiales

Se utilizaron los catalizadores comerciales Aldrich (ALD) y Degussa (P25), cuyas propiedades se muestran en la

. Como molécula modelo se utilizó el colorante azul ácido 9 (AA9), descrito en la sección 4.3.1. Todas las suspensiones se realizaron con agua desionizada, y ninguno de los materiales fue tratado o modificado.

5.3.2 Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X

Previo al análisis, las muestras de catalizador se secaron a 100° C durante 24 h. Posteriormente se analizaron en un difractómetro de polvos de rayos X marca SIEMENS modelo D5000, con cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El escaneo se efectuó con irradiación $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 45 mA), en el intervalo de 5°- 85°, en la escala 2 θ , con pasos de 0.02° cada 0.6 s. Los difractogramas fueron analizados con el software Jade 5 y Origin 8, para obtener información cualitativa y cuantitativa sobre los porcentajes de las fases cristalinas anatasa/rutilo, utilizando el procedimiento de Spurr y Myers (1957). Para el análisis de los planos cristalinos se utilizaron como referencia a los archivos de difracción de polvos (PDF, *Powder Diffraction File*), en los cuales se describen las propiedades cristalográficas de las fases anatasa (PDF #21-1272) y rutilo (PDF #21-1276), anexo B.

Potencial z

El potencial Z de los catalizadores se midió con el equipo Nanobrook 90 Plus Zeta de la marca Brookhaven Instruments a pH de operación (pH \approx 6.5) y temperatura de 25° C. Los polvos se suspendieron en una concentración de 400 mg L⁻¹, utilizando agua desionizada previamente filtrada en una membrana de nylon con 0.45 μm de diámetro de poro.

5.3.3 Análisis experimental

Degradación de AA9 por lotes

Se utilizó el fotoreactor anular no aislado (ANSP) descrito en la sección 4.3.2. Se prepararon suspensiones de 200 mL con 400 mg L⁻¹ de catalizador y concentración de colorante de 5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹. Para evaluar la disminución de concentración del colorante, se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.3.4.

Degradación de AA9 en ciclos (operación semicontinua)

El reúso de los catalizadores dentro del ANSP se evaluó en operación semicontinua o por ciclos. Para el primer ciclo de degradación, se prepararon 200 mL de suspensión de catalizador a 400 mg L⁻¹ y 10 mg L⁻¹ de colorante. Una vez detectada la desaparición de color de la suspensión, se añadieron 4 mL de solución de colorante a 500 mg L⁻¹, de tal manera que se obtuviera nuevamente colorante a concentración de 10 mg L⁻¹, comenzando así el siguiente ciclo de degradación. En total se evaluaron 4 ciclos de

degradación con cada uno de los catalizadores, tomando muestras de la suspensión al inicio y al final de cada ciclo.

5.3.4. Detalles computacionales

Construcción de estructuras moleculares

Las estructuras de las moléculas analizadas fueron generadas utilizando el software BIOVIA Materials Studio. La optimización geométrica fue realizada empleando el módulo Forcite, utilizando la metodología propuesta por (Tian et al., 2015): Algoritmo “Smart” (en cascada con “Steepest Descent”, “Conjugate gradient” y “Quasi-Newton”) con 50,000 interacciones y barrera de fuerza COMPASS².

Para el análisis teórico de los orbitales frontera, denominados orbital molecular ocupado de mayor energía, HOMO (por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*), y los orbitales moleculares no ocupados de menor energía, LUMO (por sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), se empleó la teoría del funcional de la densidad (DFT), la cual fue ejecutada por el módulo Dmol3 con la función de aproximación de gradiente generalizado, GGA (Generalized Gradient Approximation), y el funcional específico Perdew-Wang (PW91). Como resultado se obtuvieron las energías correspondientes de los orbitales E_{HOMO} y E_{LUMO} .

Las estructuras cristalinas fueron optimizadas geométricamente mediante el módulo CASTEP con la función GGA y el funcional específico Perdew-Burke-Ernzerh (PBE), los puntos K se fijaron a 2x2x2 con energía de corte de 370 eV. Para la simulación de las superficies catalíticas, se construyeron estructuras con crecimiento preferente de los planos de mayor distancia interplanar, reportada en los archivos de difracción de polvos (ver sección 5.3.2). Se propusieron 20 Å de vacío a cada plano, con el objetivo de transformar la superficie en una celda 3D, a continuación la superficie catalítica expuesta fue hidroxilada y optimizada geométricamente con el “Algoritmo 1”. Los planos utilizados para el crecimiento preferencial de cada fase cristalina se exponen en la Tabla 5-1, mostrando la distancia interplanar y su intensidad relativa.

² A éste procedimiento le etiquetaremos como “Algoritmo 1”.

Tabla 5-1 Características de los planos simulados, de las fases cristalinas anatasa y rutilo.

Fase cristalina	Plano (h k l)	Distancia interplanar	Intensidad Relativa
		PDF (Å)	DRX (Adimensional)
Anatasa	(101)	3.520	1.0
	(103)	2.431	0.1
Rutilo	(110)	3.247	1.0
	(101)	2.870	0.5

Interacciones superficiales (Dinámica Molecular)

Para el cálculo de la energía de enlace, provocado por interacciones superficiales entre contaminantes y superficies, se ingresaron las estructuras optimizadas (contaminante y cristal) en una celda amorfa con coherencia en los espacios (celda 3D). A éste módulo se le manejó como superestructura no periódica, y se sometió al análisis de dinámica molecular empleando el módulo Forcite, a través del campo de fuerza Universal, utilizando ensamble NVT, a 298 K con termostato NHL. El tiempo de paso establecido fue de 0.1 fs, tiempo total de simulación de 100 ps, con 1,000,000 pasos, desplegando una imagen cada 100 pasos.

5.4. Resultados y discusión

5.4.1. Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X

Los difractogramas de los catalizadores Aldrich y Degussa P25 se muestran en la Figura 5-1, donde se indican las posiciones de los planos (101) y (103) de la fase anatasa a 25.28° y 36.94°, respectivamente; de igual forma, destacan los planos (110) y (101) del rutilo a 27.44° y 36.18°, respectivamente. El difractograma del catalizador Degussa P25 se utilizó para calcular la fracción másica de las fases cristalinas, siguiendo la metodología de (Spurr & Myers, 1957), donde la fracción en masa de la fase anatasa, x_A , se calcula por la ecuación (5-1).

$$x_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (5-1)$$

Aquí, I_R e I_A son las intensidades de los planos 110 y 101, de las fases rutilo y anatasa, respectivamente. Los valores calculados de las fracciones másicas (x_f) de la fase anatasa y rutilo son $x_A = 0.787$ y $x_R = 0.213$.

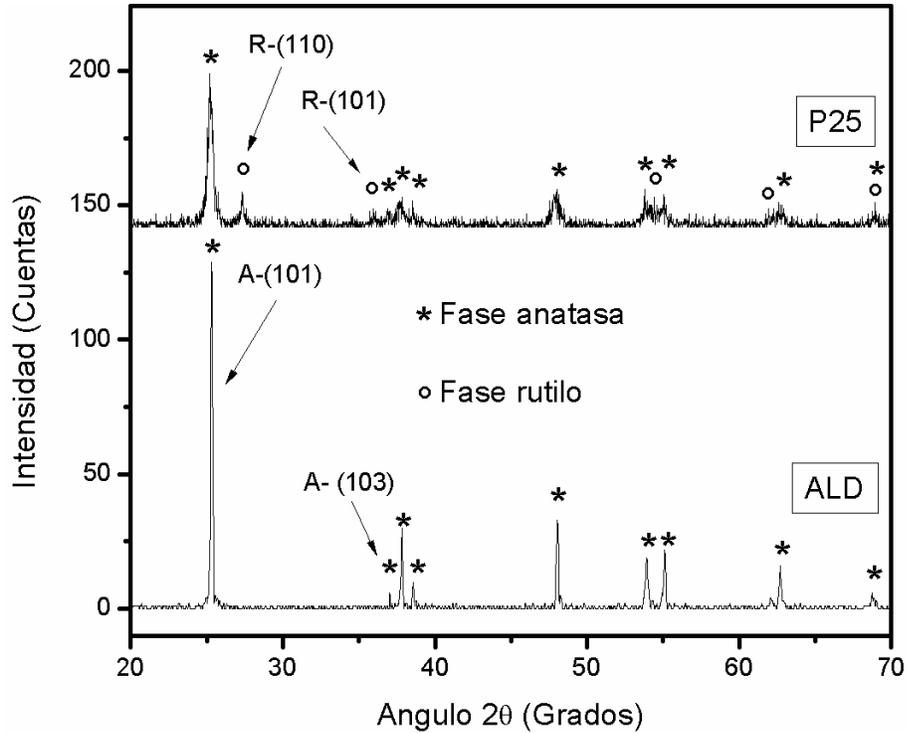
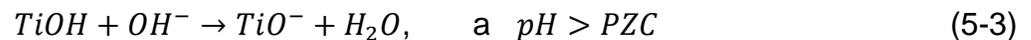
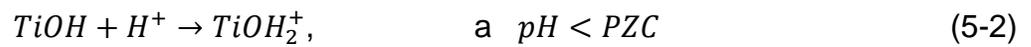


Figura 5-1. Difractograma de rayos X de los catalizadores comerciales ALD y P25.

Potencial z

En presencia de humedad, el TiO_2 se hidroxila formando “titanoles” (Ti-OH) en la superficie. Estos tienen naturaleza anfotérica y exhiben equilibrios ácido-base en función del pH y el punto isoeléctrico del catalizador (PZC) (Chong et al., 2010; Kosmulski, 2002; Zhang et al., 2005), lo cual se describe en (5-2, 5-3).



Por lo tanto, si el potencial de carga superficial es positivo, el pH de operación es menor al punto isoeléctrico del material; a su vez, si el potencial de carga es negativo, el pH de operación es mayor al punto isoeléctrico del mismo. Los resultados del potencial de carga superficial de los catalizadores ALD y P25, se muestran en la Figura 5-2, donde se observa que el valor de potencial Z para el catalizador ALD es -32.9 mV, lo cual

significa que el pH de operación ($\text{pH} \approx 6.5$), está por encima del valor de PZC ≈ 4.6 para el catalizador ALD, lo cual es consistente con lo reportado por (Guillard et al., 2003). Respecto al catalizador P25, su potencial Z tiene un valor ligeramente positivo (18.13 mV), lo que indica que el pH de operación es menor al PZC ≈ 6.7 del catalizador (Kosmulski, 2014).

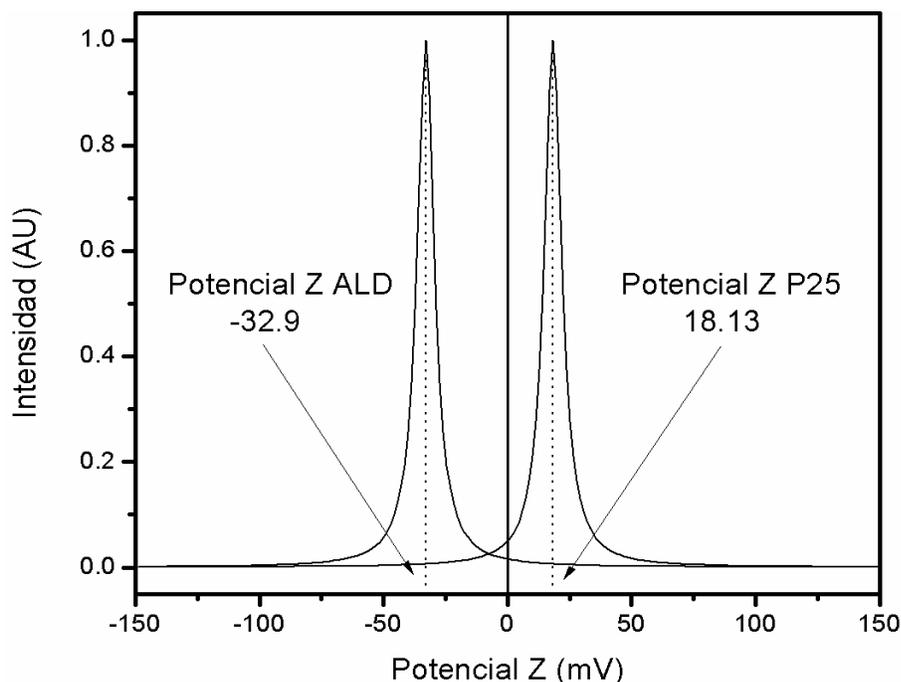


Figura 5-2. Potencial Z de los catalizadores comerciales Ald y P25, medidos a $\text{pH} \approx 6.5$ y 25°C .

5.4.2. Degradación del colorante

Operación por lotes

En la Figura 5-3 se muestran los perfiles de degradación del AA9 utilizando los catalizadores P25 y ALD. Las figuras muestran la zona oscura donde es evaluado el efecto de adsorción del AA9 sobre los catalizadores. La adsorción no es significativa para ninguno de los dos catalizadores, ya que representa una disminución menor al 10% de la concentración inicial. Los efectos por fotólisis tampoco son considerables, fenómeno que se discutió en la sección 4.4.2. En la zona irradiada, se observa que se obtiene completa decoloración de la suspensión utilizando ambos catalizadores, siendo el tiempo de degradación mayor, cuando se aumenta la concentración de colorante. Las líneas punteadas representan los datos experimentales ajustados a un modelo de pseudo primer orden.

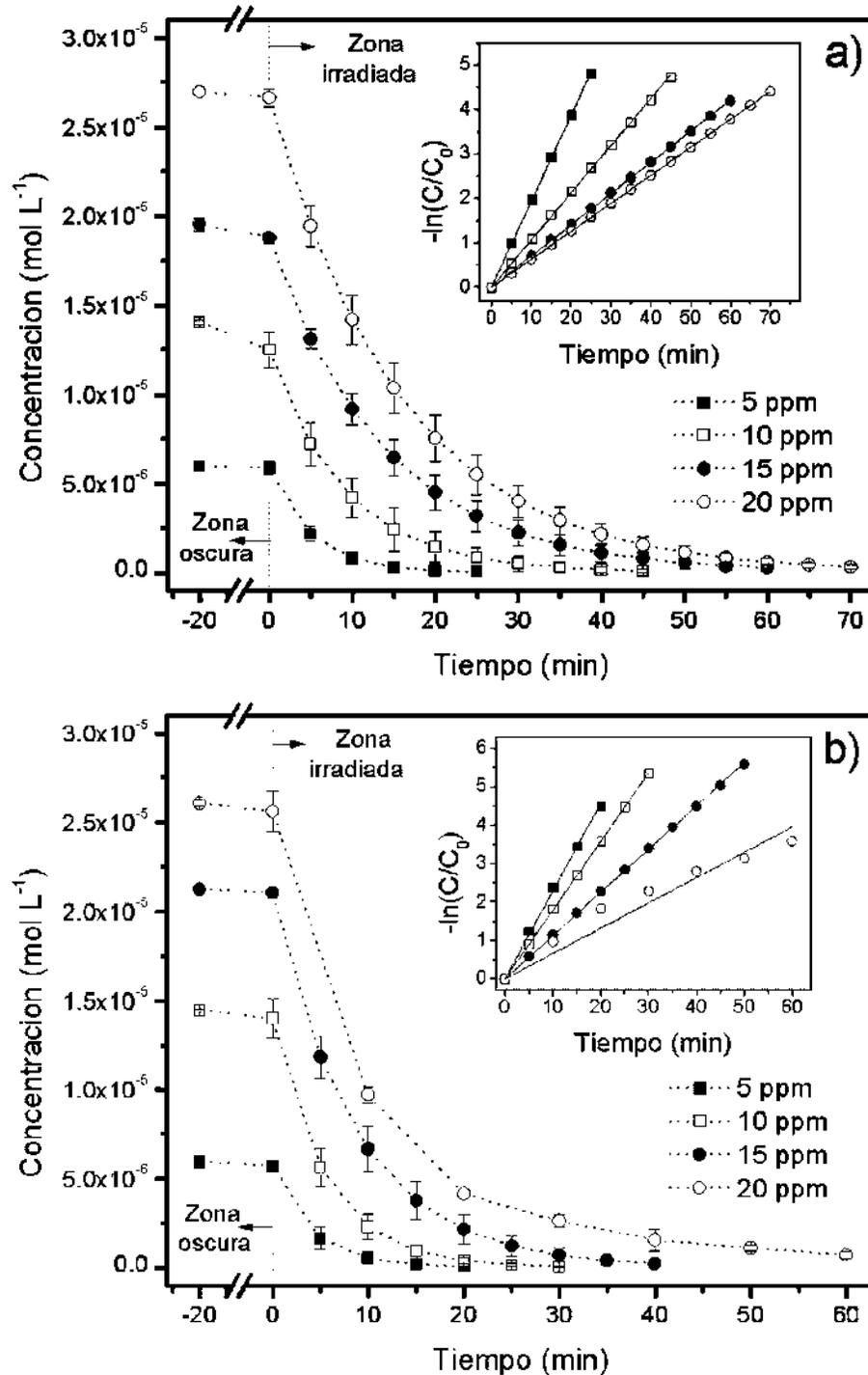


Figura 5-3. Fotodegradación del colorante AA9 con los catalizadores comerciales a) P25 y b) ALD. Los gráficos insertados representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden.

Los valores de las constantes de velocidad de degradación se muestran en la Tabla 5-2. Se observa que los valores de las constantes para el catalizador ALD son mayores

que las obtenidas para el P25, lo cual puede ser explicado desde el punto de vista de fenómenos superficiales. Como primera instancia, la densidad de los iones hidroxilo en la superficie, está condicionada por la hidroxilación de los planos cristalinos expuestos en la superficie del catalizador. En la familia de planos {100} y {101} de la anatasa, se tienden a disociar moléculas de agua, mientras que en las familias de planos {110} y {001} producen grupos hidroxilo a partir de la disponibilidad de oxígenos en la red cristalina (Turchi & Ollis, 1990).

Tabla 5-2. Constantes de velocidad de degradación del AA9.

C_{AA9}	ALD		P25	
	k_{Dis}	R^2	k_{Dis}	R^2
5	0.2288	0.999	0.1937	0.999
10	0.1789	0.999	0.1063	0.999
15	0.1125	0.999	0.0702	0.999
20	0.0658	0.981	0.063	1

Derivado de esto, se propone que la reactividad del radical hidroxilo, formado a partir del ion hidroxilo proveniente de la disociación del agua, es mayor que la del formado a partir de la adsorción del ion hidronio en un oxígeno de la red cristalina (Candal & Bilmes, 2001). En éste contexto, el plano (101) de la anatasa exhibe mayor presencia en el catalizador ALD que en el P25 (Figura 5-1), siendo la generación de radicales hidroxilo, a partir de la disociación del agua, mayor para el catalizador ALD que para el P25. Como consecuencia, el catalizador ALD exhibe mayor velocidad de degradación. A pesar de ello, se ha determinado que la presencia de pequeñas porciones de fase rutilo en el TiO_2 , intensifica la actividad fotocatalítica del mismo, ya que tiene la capacidad de generar pares hueco-electrón con fotones de menor energía que los requeridos por la anatasa, incrementando así la eficiencia cuántica del proceso (Bakardjieva et al., 2005).

Por otra parte, la interacción del contaminante con la superficie del catalizador depende de la densidad de carga de ambos. La densidad de carga de los catalizadores está definida por el potencial Z (Figura 5-2); mientras que, para el colorante lo define el pKa, cuyo valor establece las proporciones en que se encuentran las especies ácidas o básicas, como función del pH; esto está definido por la ecuación de Henderson-Hasselbalch (5-4).

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (5-4)$$

Aquí, $[A^-]$ y $[HA]$ representan la concentración de las especies básica y ácida, respectivamente. Cuando la concentración de las especies básica y ácida son la misma, el término logarítmico se hace cero y el pH es igual al pKa de la molécula. Si, el pH es menor que el pKa, predominan la especie ácida (+) de la molécula y cuando el pH es mayor que el pKa, predomina la especie básica (-) (Teixeira, Vila-Viçosa, Reis, & MacHuqueiro, 2016).

En el presente estudio, el pKa del AA9 exhibe los valores 5.83 y 6.58, que corresponden a los equilibrios de disociación del colorante como una sal di-sódica (Figura 4-1) (Flury & Flühler, 1995). El segundo valor de equilibrio es muy cercano al pH de operación ($pH \approx 6.5$), por lo que se esperaría que las especies iónicas del AA9 (ácidas y básicas) se encuentran en proporciones similares. Por ello, probablemente el grupo cromóforo ($= N^+ = C$) cargado positivamente, exhiba mayor atracción hacia la superficie del catalizador ALD, debido a su potencial de carga negativo (Figura 5-2), mostrando mayor velocidad de degradación. Respecto al P25, se estima que probablemente los grupos sulfónicos (SO_3^-) inicialmente interactúen con la superficie, por lo que éstos grupos son los primeros en oxidarse, seguidos de los grupos cromóforos. El argumento anterior es validado por los resultados experimentales, donde el catalizador ALD exhibe mayor velocidad de degradación respecto al catalizador P25 (Figura 5-3).

Análisis de los espectros de degradación

Los espectros de decoloración obtenidos durante la degradación del AA9 utilizando P25 (Figura 5-4 a) y ALD (Figura 5-4 b), denotan evidencia de que cada catalizador exhibe diferentes rutas de degradación del contaminante. Los espectros muestran el pico máximo de absorción del AA9 (629 nm), el cual va disminuyendo hasta que ya no se detecta color (espectro resaltado en línea gruesa). Éste espectro, para P25, es prácticamente lineal en todo el intervalo de medición (250 – 750 nm); mientras que, para el catalizador ALD la banda espectral es prácticamente lineal en el intervalo visible (400 – 750 nm), pero presenta absorción en la zona del ultravioleta (250 - 400 nm). La absorción en la región ultravioleta es atribuible a compuestos aromáticos, que para el caso del AA9 son subproductos como el ácido bencensulfónico (Cortes et al., 2011; Gosetti et al., 2004), con lo cual probablemente éste producto intermediario se genere

con el catalizador ALD. Al continuar con la degradación los espectros debajo de la línea de referencia, comienzan a asemejarse a una línea recta en todo el intervalo de medición, lo que significa que los intermediarios continúan degradándose.

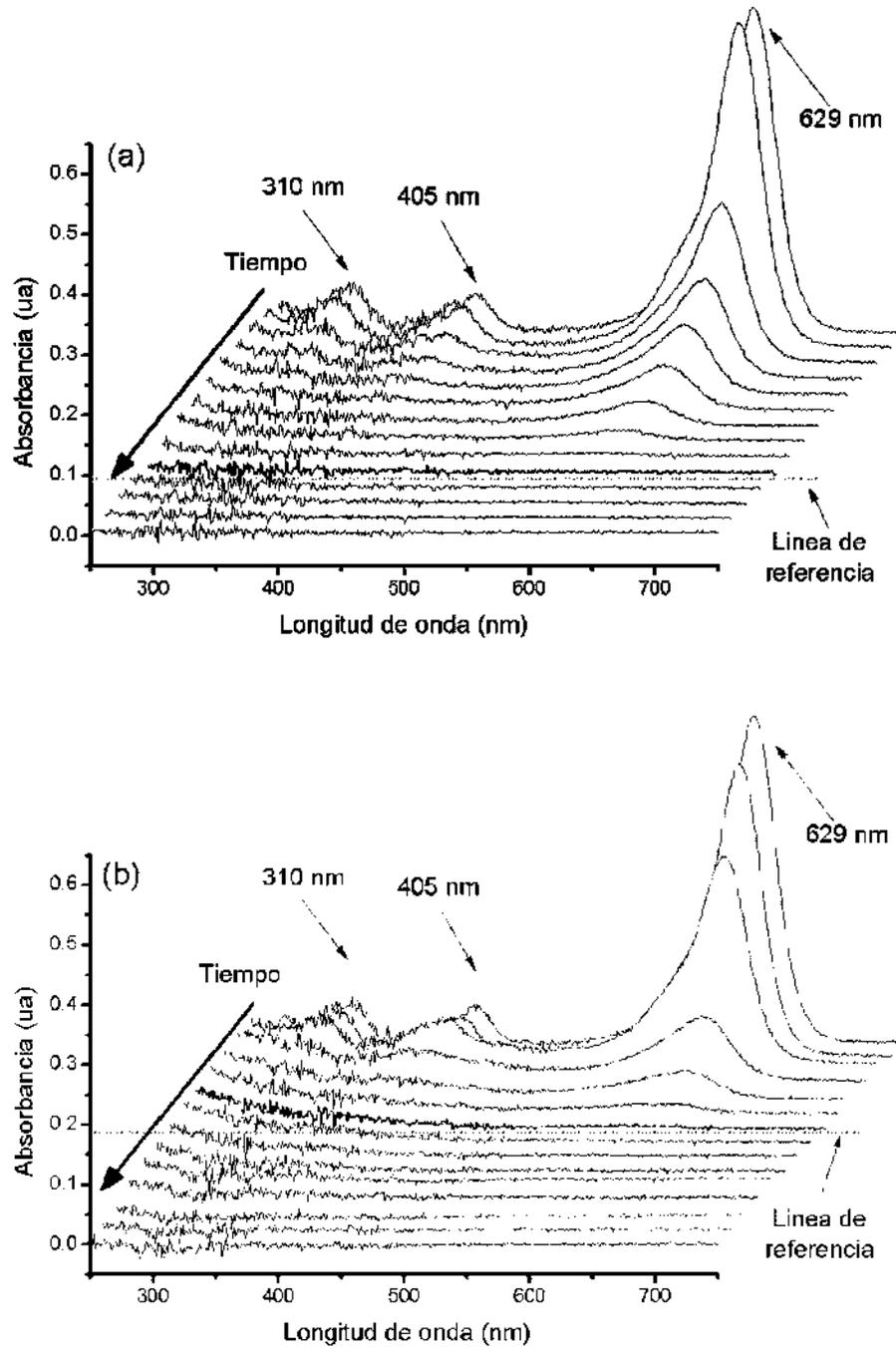


Figura 5-4. Espectros de degradación obtenidos con el catalizador a) P25 y b) ALD.

Degradación de colorante AA9 en operación semicontinua

Debido a que el reuso del catalizador en el proceso de fotocatalisis heterogénea es importante para disminuir gastos operativos, se propuso operar de manera semicontinua. Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.3.3, en la Figura 5-5 se muestra el tiempo que cada ciclo tardó en eliminar el color de la suspensión. Para el P25, los porcentajes de remoción de color en cada ciclo fueron 99.4%, 99.8%, 99.7% y 99.4%; mientras que, para el catalizador ALD, los porcentajes fueron 98.3%, 91.6%, 97.1% y 99.4%. Respecto al tiempo en que el P25 tarda en cada ciclo, se observa que incrementa en el orden de 30 min, del primer ciclo al segundo y ahí permanece el tiempo para los siguientes ciclos; en contraste el catalizador ALD degrada más rápido que el P25 en los primeros ciclos, y después el tiempo aumenta hasta sobrepasar los 87 min.

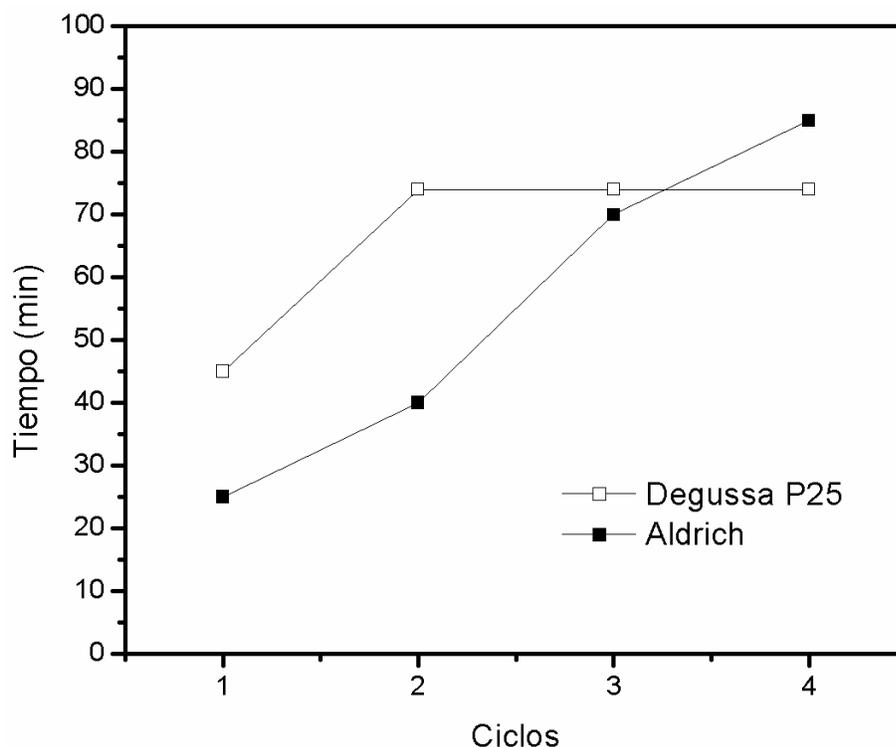


Figura 5-5. Tiempo de decoloración por ciclo en operación semicontinua.

Los espectros de decoloración obtenidos al inicio y final de cada ciclo, se muestran para P25 (Figura 5-6 a) y ALD (Figura 5-6 b). En el caso del P25, los espectros que corresponden al final de cada ciclo, exhiben linealidad en todo el intervalo de medición (250-750 nm). Por otra parte, los espectros finales de cada ciclo obtenidos con ALD exhiben absorbancia en el intervalo de 250-400 nm, lo cual es evidencia de la

acumulación de subproductos. Es por ello que el tiempo de cada ciclo aumenta en cada uno de los mismos (Figura 5-5), lo cual es atribuible a:

- Competencia por fotones, ya que los productos intermedios absorben en la región de emisión de la lámpara (Figura A-1) disminuyendo la cantidad de fotones que llegan a la superficie del catalizador.
- Baja afinidad de los compuestos intermedios a la superficie del catalizador ALD, evidenciando cierta “selectividad” en el proceso.

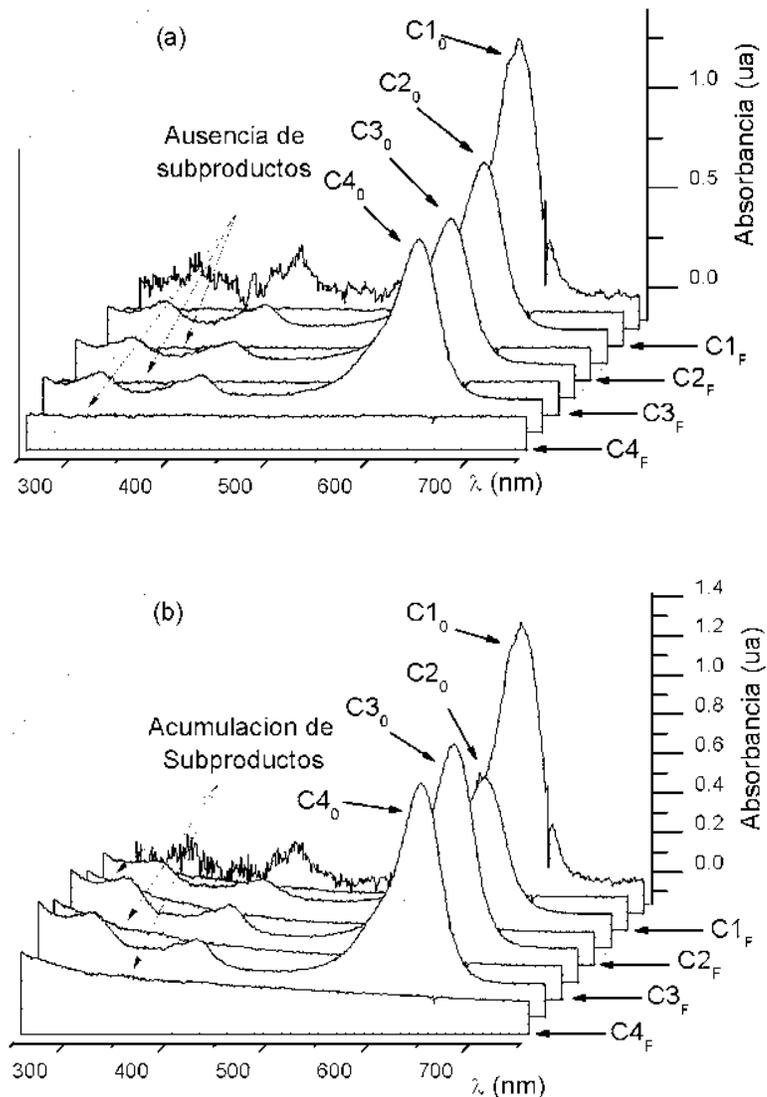


Figura 5-6. Espectros obtenidos con los catalizadores Degussa P25 (a) Aldrich (b), al inicio y final de cada ciclo de reúso.

5.4.3. Análisis Teórico

La estructura geométrica del colorante azul ácido 9 optimizada por mecánica molecular y el resultado del análisis por DFT de la misma se muestra en la Figura 5-7. Se observa la localización de los orbitales moleculares HOMO (Figura 5-7b), LUMO (Figura 5-7c) y HOMO/LUMO (Figura 5-7d). Se aprecia que la zona más propicia a donar electrones, corresponde al grupo sulfónico ausente de sodio (Figura 5-7b), siendo en la zona electrófila, donde se presentan los grupos cromóforos aminos (Figura 5-7c); adicionalmente se aprecia que los orbitales moleculares HOMO y LUMO no se encuentran traslapados (Figura 5-7d).

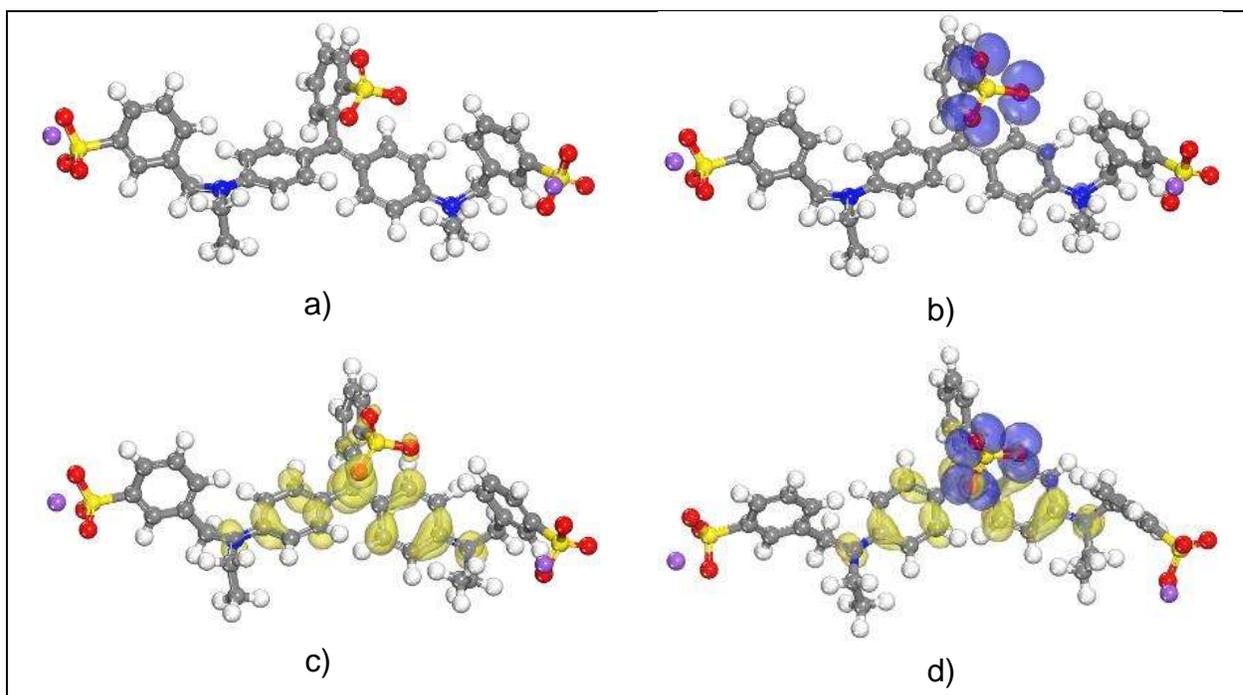


Figura 5-7. Estructura molecular a) del colorante AA9 geoméricamente optimizada, mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.

La interacción, modelada por dinámica molecular, del AA9 con las superficies (también optimizadas), de los planos (101) (Figura 5-8a) y (103) (Figura 5-8b) de anatasa y (110) (Figura 5-8c) y (101) (Figura 5-8d) de rutilo, muestra que la principal interacción superficial, se da entre los grupos sulfónicos del AA9 y la superficie hidroxilada de los planos cristalinos.

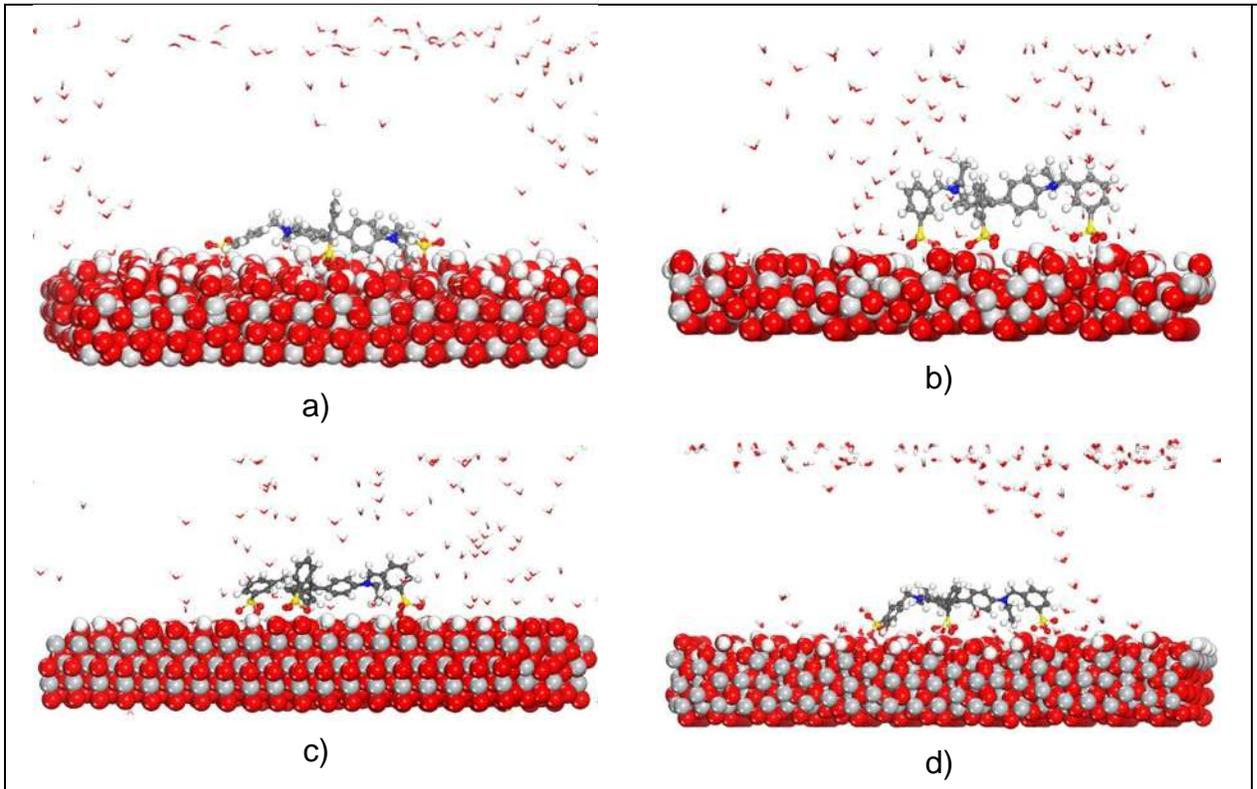


Figura 5-8 Dinámica molecular del colorante AA9 con las superficies hidroxiladas de anatasa en los planos: a)(101), b) (103) y de rutilo en los planos c) (110) y d) (101).

La energía de afinidad entre el colorante y la superficie catalítica se calculó por dinámica molecular (5-5), esta energía representa la atracción parcial que exhibe la molécula del contaminante hacia la superficie del catalizador (Amin, Khaled, & Fadl-Allah, 2010). Por tanto, si existe interacción entre el colorante y la superficie del catalizador, el valor de la energía de afinidad es negativo; su negativo se define como energía de enlace parcial del contaminante i con la superficie j $\{(E_{Bin})_{i,j}\}$ (5-6) (Feng, Yang, & Wang, 2011).

$$(E_{Afinidad})_{i,j} = E_{i+j} - (E_i + E_j) \quad (5-5)$$

$$(E_{Bin})_{i,j} = -(E_{Afinidad})_{i,j} \quad (5-6)$$

Aquí, E_{i+j} es la energía total del catalizador cuando está interactuando con el contaminante i ; E_i es la energía total del contaminante y, E_j es la energía total de la superficie del catalizador en ausencia del contaminante.

Las energías de enlace parcial $(E_{Bin})_{i,j}$ se utilizaron para calcular una energía de enlace semi-total, la cual se propone para representar a la suma de interacciones que, el contaminante i , tiene con los principales planos cristalinos de cada catalizador $(E_{Bin,T})_{i,TiO_2}$. Así, para el catalizador ALD, que contiene solo fase anatasa, la energía de enlace semi-total sería la suma de las energías parciales, multiplicadas por la intensidad relativa (IR_j) que tiene dicho plano en la estructura cristalina del catalizador (5-7). En el caso del catalizador P25, el cual contiene ambas fases anatasa/rutilo, la energía de enlace semi-total, sería la suma de las energías parciales, multiplicadas por su intensidad relativa y, a su vez, por la fracción en composición de fase x_f (5-8). Los valores de la fracción de fase utilizados en las ecuaciones (5-7 y 5-8) son los obtenidos del análisis de DRX expuesto en la sección 5.4.1.

$$(E_{Bin,T})_{i,ALD} = \sum_j^n (E_{Bin})_{i,j}(IR_j) \quad (5-7)$$

$$(E_{Bin,T})_{i,P25} = \sum_i^n (E_{Bin})_{i,j}(IR_j)(x_f) \quad (5-8)$$

En la Tabla 2-1, se muestran los valores de las energías de enlace obtenidos por simulación molecular. Se aprecian valores positivos para las interacciones entre el AA9 y los planos A-(101) y R-(101); mientras que la interacción con los planos A-(103) y R-(110) genera valores negativos. Estas tendencias son atribuibles a la interacción del agua en la simulación, si se observa la Figura 5-8, en los recuadros a) y d) el agua se localiza lejana a la molécula del AA9; de manera contraria, en los recuadros b) y c) la molécula de AA9 se encuentra rodeada de moléculas de agua, disminuyendo la energía de afinidad que la molécula de AA9 exhibe sobre la superficie cristalina del catalizador, provocando que la energía de enlace parcial sea negativa. Los valores de la energía de enlace semi-total obtenida para el catalizador ALD son mayores que los calculados para el catalizador P25, lo cual coincide con los resultados de degradación del colorante, ya que la velocidad observada de degradación utilizando el catalizador ALD es mayor que la observada al utilizar el P25.

Tabla 5-3 Valores de la energía de enlace parcial y semi-total del colorante AA9 con los planos cristalinos de TiO₂.

Plano cristalino	$(E_{Bin})_{AA9,j}$ (Kcal mol ⁻¹)	$(E_{Bin,T})_{i,TiO_2}$ (Kcal mol ⁻¹)
A-(101)	1963.51	$(E_{Bin,T})_{AA9,ALD} = 1880.10$
A-(103)	-834.11	
R-(110)	-5892.13	$(E_{Bin,T})_{AA9,P25} = 413.35$
R-(101)	1798.01	

Por otra parte, se ha considerado que el análisis DFT genera información de la posible reactividad de los orbitales, de forma análoga a la teoría de Lewis de la reactividad ácido-base (Montoya, Peral, & Salvador, 2014). Orbitales tipo HOMO pueden ceder electrones, ya que están completamente llenos, comportándose así como una base de Lewis; mientras que, los orbitales LUMO suelen ser aceptores de electrones, comportándose como ácidos de Lewis. Debido a ésta analogía, el análisis por DFT de la molécula de AA9 puede localizar los enlaces más reactivos; por ello, se propone una ruptura de la molécula en el orbital LUMO como inicio de la degradación. Dicha ruptura de la molécula se basa en los intermediarios propuestos por Gosetti et al (2004), los cuales fueron identificados por cromatografía líquida, adaptada a espectrometría de masas por electro-dispersión. En la Figura 5-9 se indica una primera ruptura de enlace de la molécula AA9 (1→), generando así a los compuestos intermediarios CI-A y CI-B. Como se discutirá a fondo más adelante, una parte del CI-A es altamente reactiva, dejando como probable compuesto intermediario al ácido bencensulfónico (CI-C). Dicha ruptura del CI-A, está indicada en la Figura 5-9 (2→).

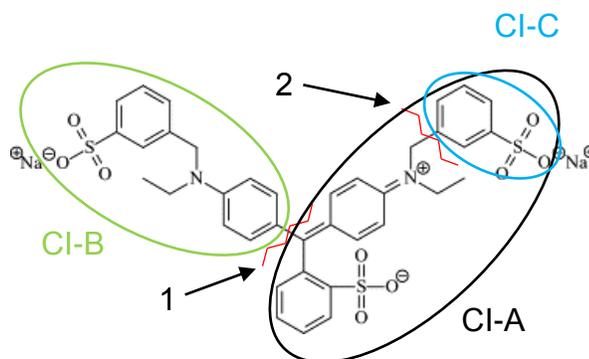


Figura 5-9. Esquema de la posible ruptura de la molécula AA9.

Los compuestos intermediarios (A, B y C) fueron analizados teóricamente de la misma forma que el AA9, sus geometrías fueron optimizadas por Mecánica Molecular, y simuladas en base a DFT y Dinámica Molecular. En las Figura 5-10, Figura 5-11 y Figura 5-12 se muestran las geometrías optimizadas y los modelos DFT de los compuestos intermediarios A, B y C, respectivamente. Analizando la información obtenida para el CI-A, se observa que su degradación puede generar varios intermediarios. En el caso que ceda electrones de los orbitales HOMO, prácticamente generaría dos moléculas de ácido bencensulfónico, pero si reacciona por la aceptación de electrones en los orbitales LUMO, produciría un compuesto intermediario similar al CI-B. Cualquiera que sea su mecanismo se promueve la formación del ácido bencensulfónico, lo cual coincide con lo reportado previamente en literatura (Cortes et al., 2011; Gosetti et al., 2004). Respecto al CI-B, los modelos por DFT muestran que la molécula puede reaccionar completamente. Para el caso de la reacción en los orbitales HOMO, se generaría ácido bencensulfónico, mientras que la reacción en los orbitales LUMO, probablemente conllevaría a la formación de una amina terciaria aromática. Si éste fuese el caso, se debería llevar la reacción hasta la mineralización para descomponer este tipo de intermediarios que suelen ser más tóxicos que el colorante inicial (Vasilache et al., 2013). Respecto a la reactividad del ácido bencensulfónico (CI-C), se observa que éste tiene traslapados los orbitales HOMO y LUMO, por lo que una vez que reaccione, no generará subproductos de alto peso molecular adicionales.

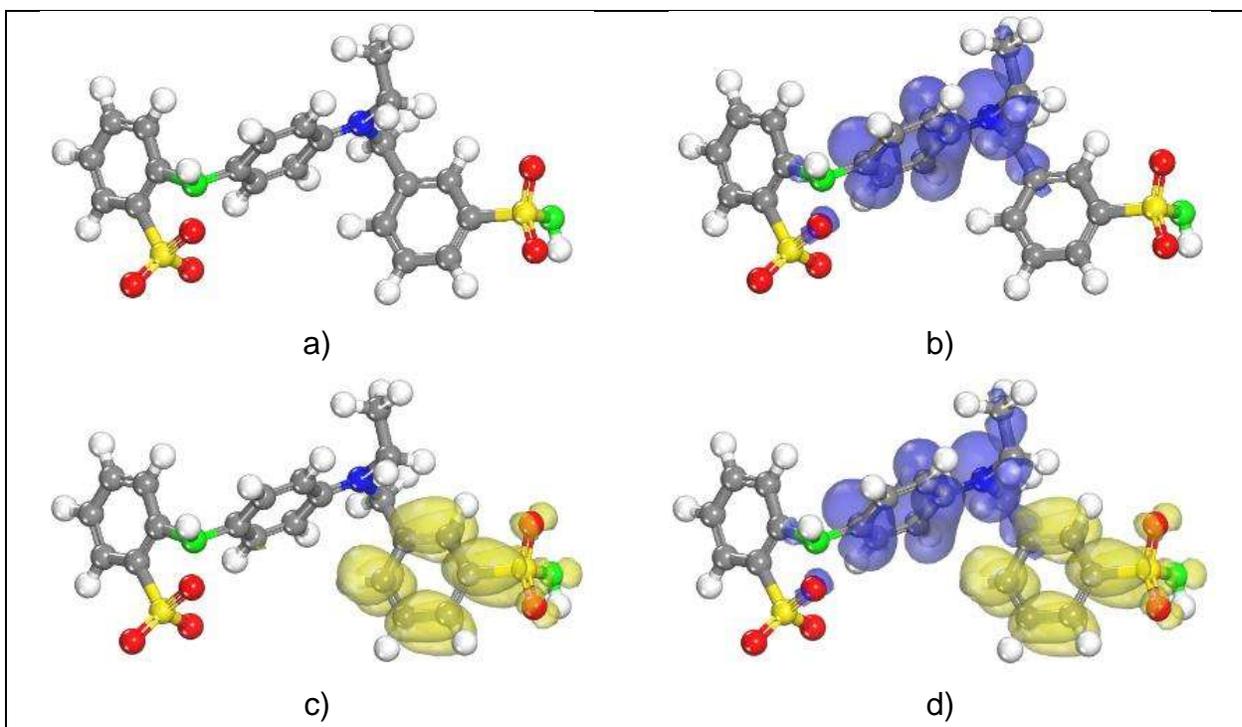


Figura 5-10. Compuesto intermediario A (CI-A), geoméricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.

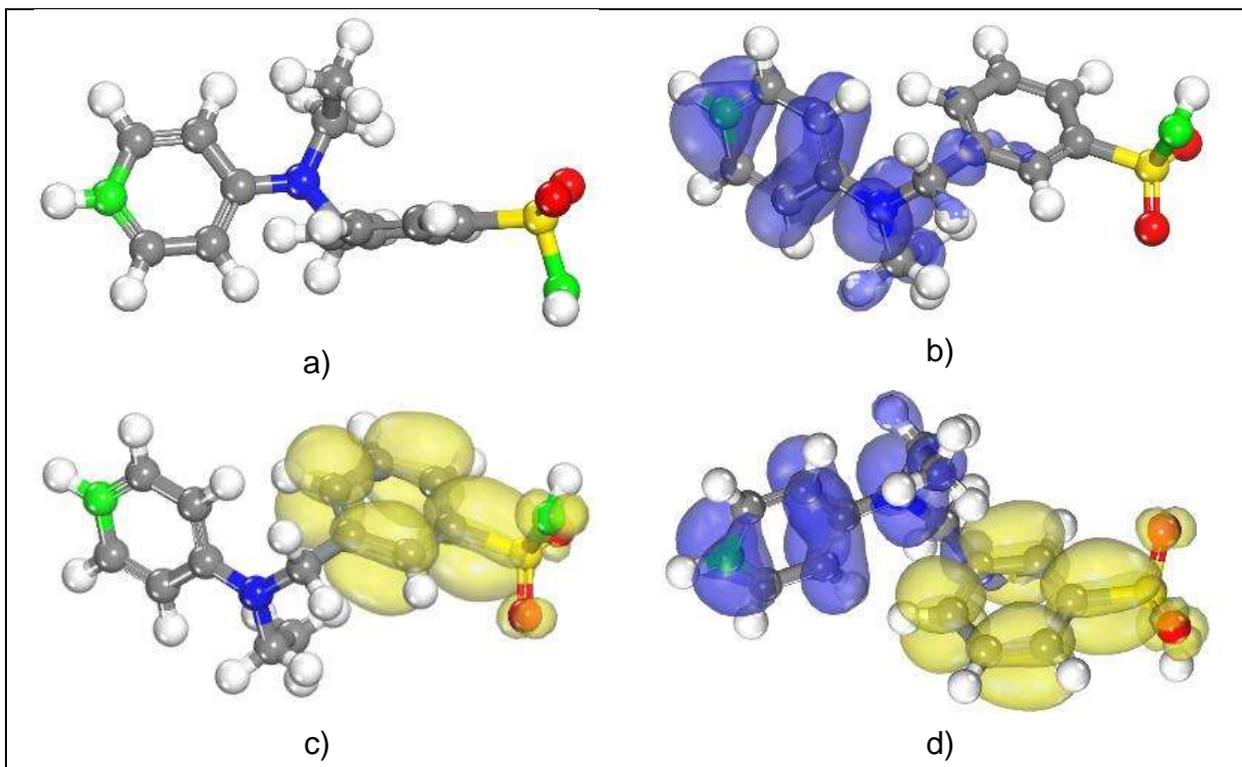


Figura 5-11. Compuesto intermediario B (CI-B), geoméricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.

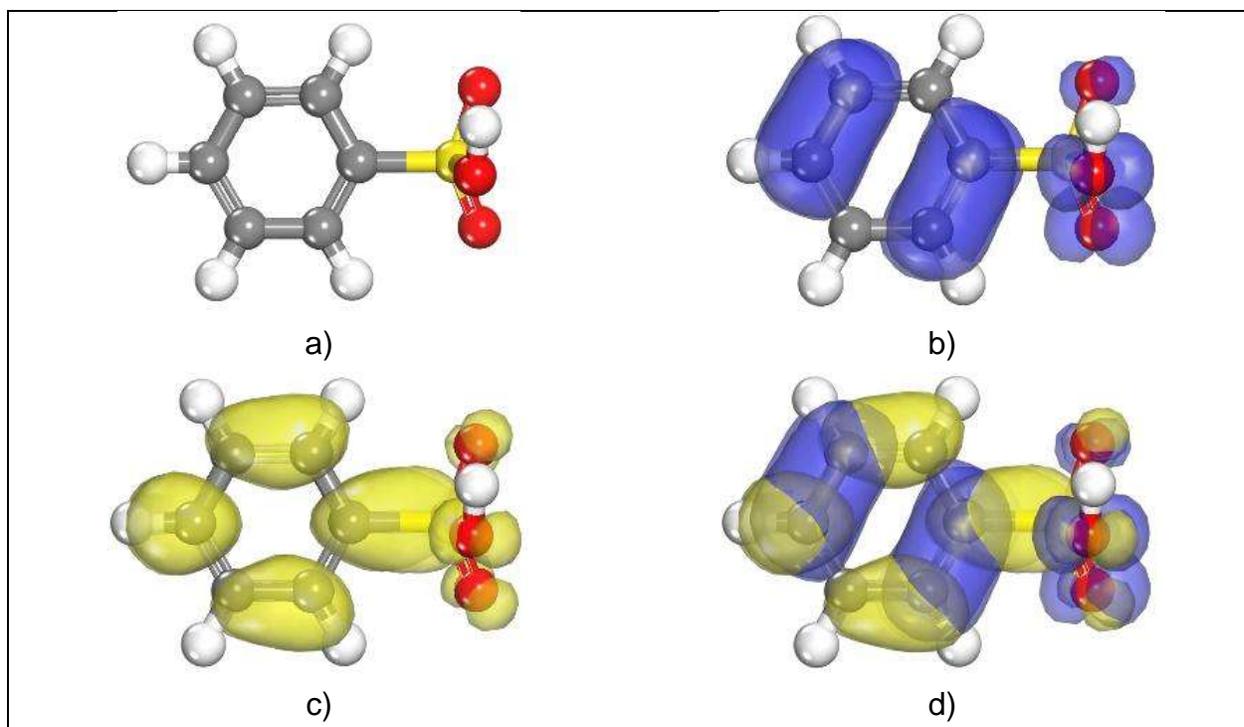


Figura 5-12. Ácido bencensulfónico (Cl-C), geométricamente optimizado (a), mostrando los orbitales moleculares b) HOMO, c) LUMO y d) HOMO/LUMO.

En las Figura 5-13, Figura 5-14 y Figura 5-15 se muestran las interacciones obtenidas, por Dinámica Molecular, de los Cl's con las superficies de los planos cristalinos de anatasa y rutilo. Adicionalmente en la Tabla 5-4 se muestran los valores de las energías de enlace parcial y semi-total que se obtuvieron de esta simulación de la dinámica molecular, aplicada a los tres compuestos intermediarios.

Al analizar los valores de las energías de enlace parcial de los Cl's con los planos, se aprecia que la menor atracción se exhibe hacia el plano R-(110), seguido por el plano A-(101) y después el A-(103), todos con valores negativos; sin embargo, las energías de enlace parcial que exhiben los Cl's con el plano R-(101) son positivas. Cabe mencionar que los valores negativos hacen referencia a mayores energías de enlace hacia las moléculas de agua, por lo que resultan repulsivas hacia las superficies cristalinas del catalizador.

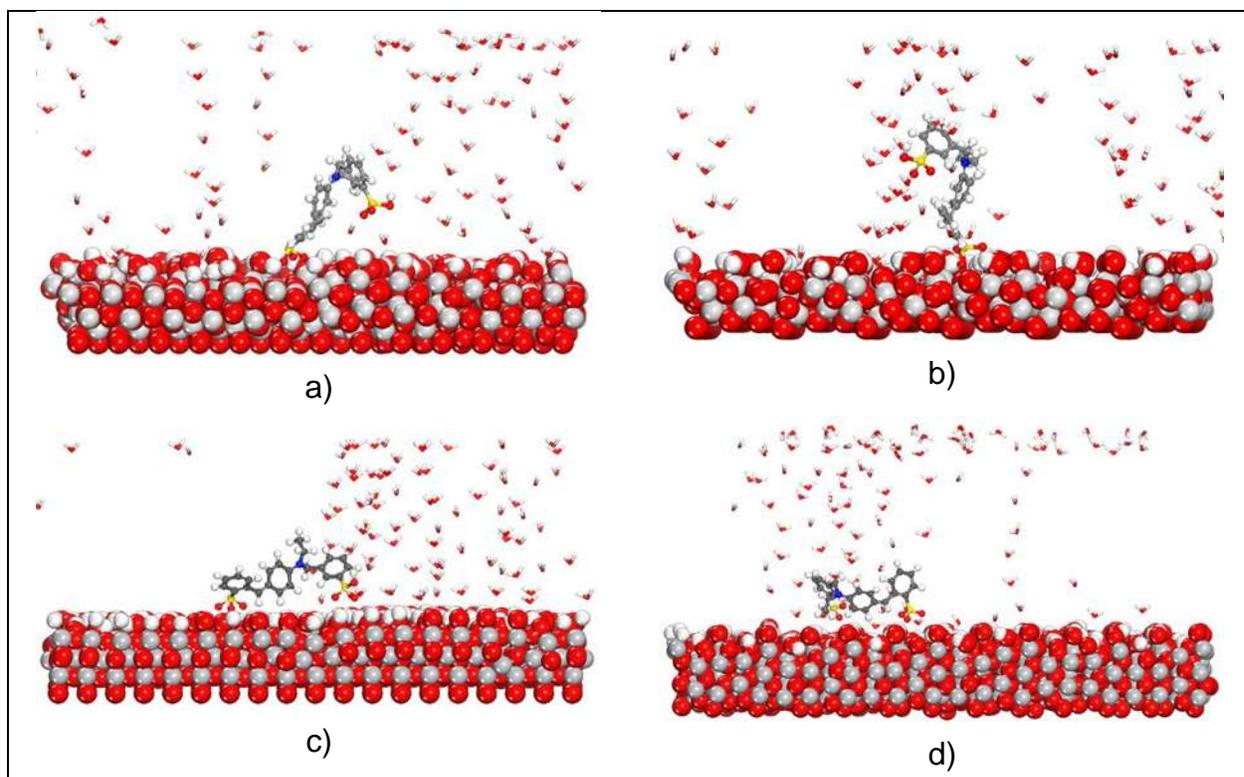


Figura 5-13. Dinámica molecular del CI-A con los planos cristalinos.
a) A-(101), b) A-(103), c) R-(110) y d) R-(101).

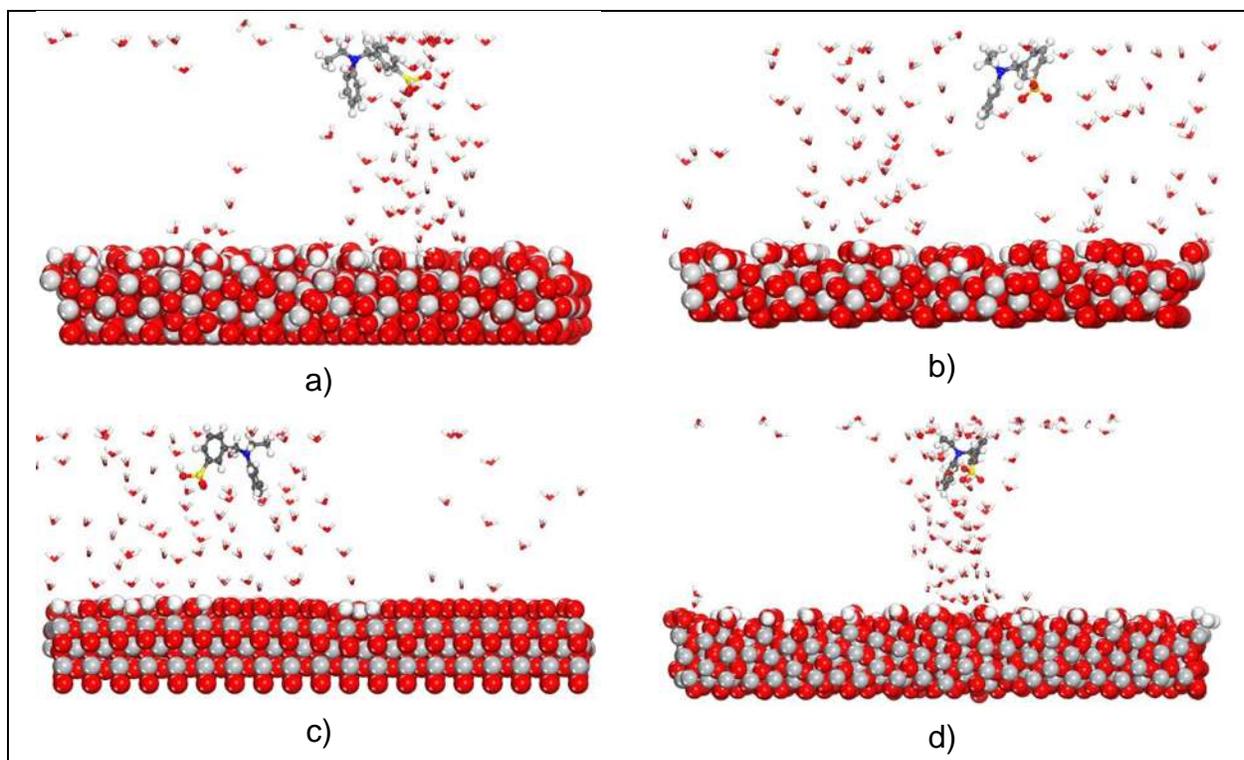


Figura 5-14. Dinámica molecular del CI-B con los planos cristalinos.
a) A-(101), b) A-(103), c) R-(110) y d) R-(101).

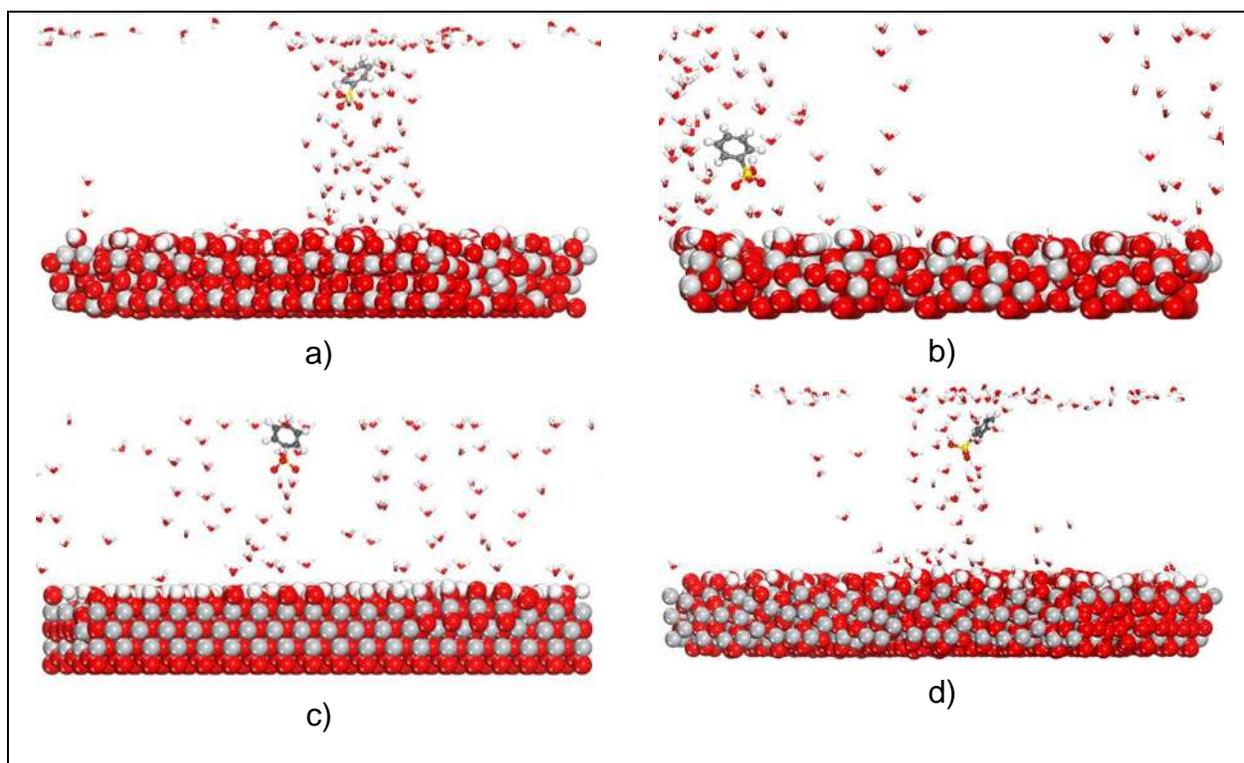


Figura 5-15. Dinámica molecular del ácido bencensulfónico con los planos cristalinos. a) A-(101), b) A-(103), c) R-(110) y d) R-(101).

Tabla 5-4. Valores de las energías de enlace parcial y semi-total de los compuestos intermedios A, B y C con los planos cristalinos del TiO_2 .

Compuesto	Plano cristalino	$(E_{Bin})_{i,j}$ (Kcal mol^{-1})	$(E_{Bin,T})_{i,\text{TiO}_2}$ (Kcal mol^{-1})
CI-A	A-(101)	-3545.36	$(E_{Bin,T})_{CI-A,ALD} = -3580.56$
	A-(103)	-351.99	
	R-(110)	-5157.24	$(E_{Bin,T})_{CI-A,P25} = -3737.27$
	R-(101)	1684.64	
CI-B	A-(101)	-900.87	$(E_{Bin,T})_{CI-B,ALD} = -944.81$
	A-(103)	-439.27	
	R-(110)	-11520.09	$(E_{Bin,T})_{CI-B,P25} = -3019.58$
	R-(101)	1705.55	
CI-C	A-(101)	-2667.16	$(E_{Bin,T})_{CI-C,ALD} = -2708.45$
	A-(103)	-412.88	
	R-(110)	-2740.93	$(E_{Bin,T})_{CI-C,P25} = -2560.12$
	R-(101)	1455.12	

Por otra parte, las energías semi-totales calculadas para todos los CI's en ambas fases cristalinas exhiben valores negativos, indicando que la afinidad de los subproductos de degradación con los planos superficiales del catalizador es menor que la obtenida para el colorante. Esto concuerda con las observaciones experimentales, donde se ha logrado degradar completamente el colorante, con cada catalizador.

Los valores de la energía de enlace semi-total obtenidos en los cálculos teóricos, indican que la ruta de degradación seguida por el AA9 es diferente en cada catalizador. En este sentido, al utilizar el catalizador ALD la ruta preferencial de degradación más probable sería AA9 → CI-B → CI-C → CI-A; en contraste, para el catalizador P25 la ruta preferencial sería AA9 → CI-C → CI-B → CI-A. Como se mencionó anteriormente, uno de los probables subproductos de reacción es el ácido bencensulfónico que puede obtenerse al degradarse tanto CI-A como CI-B, mostrando tendencia a degradarse más rápido en el catalizador P25 que en el ALD, lo cual, provoca un mayor tiempo de degradación en el proceso y la nula acumulación de intermediarios; no obstante, debe tomarse en cuenta que si se extiende el tiempo del proceso de degradación con ALD, los productos intermediarios son eventualmente degradados, por lo que el proceso de fotocatalisis heterogénea seguiría siendo no selectivo (ver Figura 5-4-b).

Se ha establecido que la heterogeneidad cristalina en el P25 incrementa la posibilidad de generación de radicales •OH incluso bajo la luz visible (Bakardjieva et al., 2005), con lo cual presenta mayor capacidad de fotodegradación que otros catalizadores; sin embargo, esa misma heterogeneidad cristalina provee a la superficie del TiO₂ de una gama “multi-plano” con los cuales los contaminantes pueden interactuar, provocando con ello una cierta “multi-selectividad” en las diferentes etapas del proceso de degradación, haciendo más eficiente al catalizador para lograr la mineralización.

Debe tomarse en cuenta que los resultados de las interacciones por dinámica molecular de los contaminantes intermediarios, solo se analizaron en presencia de agua por lo que, éstos cálculos no consideran interacciones intermoleculares entre los mismos intermediarios, por lo que algunos análisis adicionales se podrían hacer al respecto, sobretodo, para establecer si se cumplen las afinidades de los intermediarios en la superficie.

5.5. Conclusiones

El reactor anular no aislado fue empleado exitosamente para el estudio de los fenómenos superficiales inherentes a la degradación del colorante AA9, variando la operatividad por lotes y semicontinua. Al estudio se integró un modelo de simulación molecular, en el cual, se analizaron las interacciones que tienen el colorante y algunos intermediarios con los planos cristalinos principales del TiO_2 en sus fases anatasa y rutilo.

Los resultados experimentales de la degradación del colorante, pueden ser explicados solo al analizar con las propiedades superficiales de los catalizadores como son: potencial Z y contenido de fases cristalinas; de igual manera, los resultados concuerdan con la naturaleza del colorante definida por sus valores de pKa.

Derivado del análisis por simulación molecular, se observó que el contenido de fases cristalinas afecta la interacción entre el colorante y los catalizadores, siendo esto relevante para explicar las velocidades de degradación y la generación de intermediarios observados experimentalmente.

A través del estudio integral teórico/experimental se estableció que la degradación del colorante se realiza con ambos catalizadores, mas no así la degradación de sus intermediarios, con lo cual:

- La degradación no es selectiva con la molécula de colorante pero sí con los intermediarios.
- El contenido de fases condiciona la ruta de degradación del colorante
- Sin importar el tipo de catalizador, los intermediarios son degradados hasta la mineralización, solo que el proceso requiere un tiempo adicional en referencia a la degradación de la molécula inicial

CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

Derivado del presente trabajo, se concluye que es posible prescindir del uso de materiales transparentes a la luz ultravioleta, ya que la configuración del fotoreactor anular no aislada es viable para estudiar fenómenos de dispersión de luz, así como para aplicarla en la degradación por fotocátalisis de contaminantes orgánicos recalcitrantes, variando las condiciones de operación como temperatura, operación por lotes y operación semicontinua; de igual forma, se ejemplifica su viabilidad cuando se varían el tipo y concentración de catalizador y la concentración de colorante.

- Se utilizó adecuadamente la configuración anular no aislada para el desarrollo de una metodología que permite estimar los cambios de la Intensidad de Luz Local Relativa, como una función de la distancia y la concentración de catalizador, validándose con un error relativo local acumulado menor al 10%. En este sentido:
 - El trayecto de la luz a través del lecho suspendido fue medido experimentalmente, y no se detectó acumulación de energía por retro-dispersión. Por ello, los perfiles de disminución de la Intensidad de Luz Local Relativa, pudieron ser descritos por un modelo de decaimiento exponencial.
 - Los parámetros principales del modelo de decaimiento exponencial, A_{1,TiO_2} y Y_{0,TiO_2} , exhibieron comportamiento lineal en función de la concentración de catalizador; sus valores se mantuvieron entre 1 y 0 respectivamente.
 - El parámetro T_{1,TiO_2} exhibe alta dependencia a los cambios de concentración de catalizador, por lo tanto estima las propiedades ópticas de los catalizadores en suspensión (tamaño de aglomerado, coeficientes de absorción y dispersión).
 - La metodología descrita en el capítulo 3 puede ser aplicada en cualquier sistema $TiO_2/UV-A$ y estimar la ILLR para integrarla en el diseño de reactores, ya sea de lámpara simple o multi-lámpara.

- El fotoreactor anular no aislado (ANSP) se aplicó exitosamente para la degradación del colorante azul ácido 9 en solución acuosa. En el ANSP la temperatura exhibe un efecto directo sobre la intensidad de luz que emite la lámpara, donde el máximo de emisión se observa a 40° C, condición de operatividad óptima estimada a través de la energía eléctrica por orden.
 - Los datos cinéticos de la degradación del colorante se ajustaron a un modelo de pseudo primer orden, donde las constantes exhiben mayor correlación con la intensidad de luz en lugar de con la temperatura; mientras que los perfiles cinéticos de oxidación del contaminante y sus intermediarios, se ajustaron a un modelo de pseudo orden cero, y también se encontraron más correlacionados a la intensidad de luz que a la temperatura.
 - La operación del ANSP a 60° C conlleva a la eliminación de subproductos en la corriente de aire que sale del reactor, en lugar de oxidarse dentro del mismo.
 - Esta configuración podría cambiar el paradigma en el diseño de reactores fotocatalíticos, ya que se prescinde del uso de materiales transparentes a la luz ultravioleta. El ANSP puede utilizarse en el tratamiento de aguas residuales en un amplio intervalo de temperaturas sin necesidad de un pretratamiento de enfriado o calentado.
- Al utilizar las herramientas de simulación molecular se logró una mejor comprensión de los fenómenos superficiales involucrados en la degradación del colorante AA9, cuando es degradado por catalizadores con diferentes propiedades cristalinas. Por ello, se puede concluir que ambos catalizadores degradan la molécula del colorante, sin embargo su ruta preferencial de degradación depende de los planos cristalinos presentes un cada catalizador utilizado. En consecuencia, se generan intermediarios que son más o menos afines a cada tipo de superficies cristalina, provocando diferencias en la velocidad de degradación de los mismos.
 - La metodología propuesta para el cálculo de las energías de enlace semi-total, es consistente con los resultados experimentales observados, por lo

que se podría adoptar en futuras estimaciones teóricas para catalizadores que contengan ambas fases del TiO_2 , anatasa-rutilo.

- Ya que originalmente el simulador está limitado a generar estructuras “homo-cristalinas” es decir, de un solo tipo de fases, generar estructuras heterogéneas con diferentes proporciones anatasa:rutilo no fue trivial, ya que no se sabe exactamente como es la “hetero-unión” entre las fases anatasa y rutilo. En este contexto, las posibilidades de proponer interacciones entre las fases anatasa/rutilo son casi ilimitadas, por lo que, la metodología propuesta, podría generar estimaciones de energías de enlace semi-total relativamente fácil y rápido.
- Al evaluar las energías de enlace parcial y semi-total, se puede discernir entre posibles rutas y mecanismos de reacción, así como estimar la formación de probables compuestos intermediarios. Por ello, en futuras investigaciones se podrían integrar estudios por cromatografía de líquidos, espectrometría de masas, u otros, para corroborar la presencia de estos compuestos intermediarios.
- Los fenómenos superficiales de interacción entre catalizador-colorante, son función de la energía de enlace parcial que exhibe el contaminante con los planos cristalinos con los que interactúa. La ecuación para calcular la energía de enlace semi-total es congruente con las observaciones experimentales, por lo que, la “selectividad” del proceso de fotocátalisis es más bien un reflejo de la naturaleza particular que cada contaminante exhibe con la superficie del catalizador.

6.2. RECOMENDACIONES

Respecto al primer objetivo de la investigación, se propone utilizar diferentes fuentes de luz, que varíen en el tipo de emisión y potencia nominal, para establecer si realmente existe un excedente de energía en las cercanías de la lámpara por efecto de la energía retro-dispersada.

Estimar la metodología del cálculo de la ILLR a diferentes temperaturas, de tal manera que la variación de luz genere condiciones óptimas para diseñar arreglos multilámpara, derivado de ello, proponer los diseños de los reactores.

Se recomienda implementar una columna de absorción al ANSP para lavado de la corriente de aire que sale del mismo, con la finalidad de determinar la emisión de compuestos intermediarios de bajo peso molecular o aromáticos.

Proponer la degradación de compuestos de bajo peso molecular, de los cuales se conozca su mecanismo de degradación, esto con la finalidad de implementar un modelo cinético que involucre la absorción de fotones y direccionar las investigaciones hacia el escalamiento del ANSP.

Extender la aplicación de la ecuación para el cálculo de energía de enlace semi-total a otros materiales homogéneos con estructuras hetero-cristalinas y evaluar su coherencia con datos experimentales.

Evaluar por simulación molecular, las interacciones multi-componente que exhiben los compuestos intermediarios con los diferentes planos de anatasa y rutilo del TiO_2 .

Estimar a partir de acoplamiento con cromatografía de líquidos o espectroscopía de masas, la “selectividad” que presentan las diferentes combinaciones de fases en los materiales sintetizados.

REFERENCIAS

- Aber, S., Mehrizade, H., & Khataee, A. R. (2011). Preparation of ZnS nanocrystal and investigation of its photocatalytic activity in removal of Cl acid blue 9 from contaminated water. *Desalination and Water Treatment*, 28(1–3), 92–96. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2207>
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2010). The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.023>
- Alfano, O. M., Cabrera, M. I., & Cassano, A. E. (1997). Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack. *Journal of Catalysis*, 172(2), 370–379. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1858>
- Amin, M. A., Khaled, K. F., & Fadl-Allah, S. A. (2010). Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – Experimental and theoretical studies. *Corrosion Science*, 52(1), 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.055>
- Arslan, I., & Balcioglu, I. A. (2001). Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂ / UV-C and their sequential application, 60(September 2000), 53–60.
- Bakardjieva, S., Šubr, J., Štengl, V., Dianez, M. J., & Sayagues, M. J. (2005). Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3–4), 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.019>
- Ballari, M. de los M., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (2010). Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: Experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 65(17), 4931–4942. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.04.021>
- Ballari, M. de los M., Brandi, R., Alfano, O., & Cassano, A. (2008). Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions. II. External and internal particle constrains for the reaction. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 242–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.031>
- Bansal, P., & Sud, D. (2013). Photocatalytic degradation of commercial dye, Cl Reactive Red 35 in aqueous suspension: Degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374–375, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.018>
- Barrocas, B., Monteiro, O. C., Jorge, M. E. M., & Sérgio, S. (2013). Photocatalytic activity and reusability study of nanocrystalline TiO₂ films prepared by sputtering technique. *Applied Surface Science*, 264, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.136>
- Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. (2004). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. *Colección Documentos CIEMAT*, 305–328.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. (2001). Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems., 73(4), 627–637.

-
- Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 101, 764–784. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.035>
- Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2014). CFD simulation of a pilot scale slurry photocatalytic reactor and design of multiple-lamp reactors. *Chemical Engineering Science*, 111, 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.022>
- Cabrera, M. I., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1996). Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water. *Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 20043–20050. <https://doi.org/10.1021/jp962095q>
- Cabrera Reina, A., Santos-Juanes, L., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., Maldonado Rubio, M. I., Li Puma, G., & Sánchez Pérez, J. A. (2015). Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.023>
- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 79–101.
- Cassano, A., Alfano, O., Brandi, R., & Martín, C. (2001). Diseño de reactores para fotocatalisis: conceptos fundamentales. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*, 202–241. <https://doi.org/10.2307/472141>
- Castro-López, C. A., Centeno, A., & Giraldo, S. A. (2010). Fe-modified TiO₂ photocatalysts for the oxidative degradation of recalcitrant water contaminants. *Catalysis Today*, 157(1), 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.04.050>
- Caudillo-Flores, U., Muñoz-Batista, M. J., Ung-Medina, F., Alonso-Núñez, G., Kubacka, A., Cortés, J. A., & Fernández-García, M. (2016). Effect of the anatase-rutile contact in gas phase toluene photodegradation quantum efficiency. *Chemical Engineering Journal*, 299, 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.090>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Conagua. (2014). Estadísticas del Agua en México. *Conagua, 2014*, 242. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>
- Cortés, J. A., Alarcón-Herrera, M. T., Villicaña-Méndez, M., González-Hernández, J., & Pérez-Robles, J. F. (2009). Spectrophotometric aspects in the working of photocatalytic reactors. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29(1), NA-NA. <https://doi.org/10.1002/ep.10359>
- Cortés, J. A., Alarcón-Herrera, M. T., Villicaña-Méndez, M., González-Hernández, J., & Pérez-Robles, J. F. (2011). Impact of the kind of ultraviolet light on the photocatalytic degradation kinetics of the TiO₂/UV process. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 318–325. <https://doi.org/10.1002/ep.10480>
- Cortés, J. A., Pérez-Robles, J. F., González-Hernández, J., Vorobiev, P., Vorobiev, Y. V., & García, A. G. (2011). Mechanism of photo catalytic degradation of Brilliant Blue colorant in water suspension with TiO₂ catalyst. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 8(6), 1966–1969. <https://doi.org/10.1002/pssc.201000038>
- Daneshvar, N., Aleboye, A., & Khataee, A. R. (2005). The evaluation of electrical energy per order (EEo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, 59(6), 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.012>
- De Lasa, H., Serrano, B., & Salices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering. Photocatalytic Reaction Engineering*. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>
- Deskins, N. A., Kerisit, S., Rosso, K. M., & Dupuis, M. (2007). Molecular dynamics characterization of rutile-anatase interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(26), 9290–9298. <https://doi.org/10.1021/jp0713211>

-
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp. 3–26). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.090>
- Duran, J. E., Taghipour, F., & Mohseni, M. (2010). Irradiance modeling in annular photoreactors using the finite-volume method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *215*(1), 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.027>
- Einaga, H., Tokura, J., Teraoka, Y., & Ito, K. (2015). Kinetic analysis of TiO₂-catalyzed heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Journal*, *263*, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.017>
- Emeline, A. V., Ryabchuk, V., & Serpone, N. (2000). Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *133*(1–2), 89–97. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00225-2)
- Escobedo Salas, S., Serrano Rosales, B., & De Lasa, H. (2013). Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, *140–141*, 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.016>
- Feng, L., Yang, H., & Wang, F. (2011). Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. *Electrochimica Acta*, *58*, 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.063>
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., & De Las Nieves, F. J. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, *37*(13), 3180–3188. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00157-X)
- Flury, M., & Flühler, H. (1994). Brilliant Blue FCF as a Dye Tracer for Solute Transport Studies—A Toxicological Overview. *Journal of Environment Quality*. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300050037x>
- Flury, M., & Flühler, H. (1995). Tracer Characteristics of Brilliant Blue FCF. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010003x>
- García-Hernández, J. M., Serrano-Rosales, B., & De Lasa, H. (2012). Energy efficiencies in a photo-CREC-air reactor: Conversion of model organic pollutants in air. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(16), 5715–5727. <https://doi.org/10.1021/ie300177p>
- García-Segura, S., Dosta, S., Guilemany, J. M., & Brillas, E. (2013). Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. *Applied Catalysis B: Environmental*, *132–133*, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.037>
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *9*(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Gosetti, F., Gianotti, V., Angioi, S., Polati, S., Marengo, E., & Gennaro, M. C. (2004). Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF: Liquid chromatography-electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway. *Journal of Chromatography A*, *1054*(1–2), 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.106>
- Grčić, I., & Li Puma, G. (2013). Photocatalytic degradation of water contaminants in multiple photoreactors and evaluation of reaction kinetic constants independent of photon absorption, irradiance, reactor geometry, and hydrodynamics. *Environmental Science and Technology*, *47*(23), 13702–13711. <https://doi.org/10.1021/es403472e>
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *158*(1), 27–36. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00016-9)

-
- Gumy, D., Morais, C., Bowen, P., Pulgarin, C., Giraldo, S., Hajdu, R., & Kiwi, J. (2006). Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1–2), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.013>
- Gupta, V. K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T. A., Nayak, A., Agarwal, S., & Sikarwar, S. (2012). Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering C*, 32(1), 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.08.018>
- Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., & Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering C*, 31(5), 1062–1067. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.03.006>
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66(6–7), 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
- Hodgkiss, D. (1969). Thorn Lighting Journal 3.pdf. *Lighting Journal*, 2–7.
- Holmberg, J. P., Ahlberg, E., Bergenholtz, J., Hassellöv, M., & Abbas, Z. (2013). Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.015>
- Hou, W. M., & Ku, Y. (2013). Photocatalytic decomposition of gaseous isopropanol in a tubular optical fiber reactor under periodic UV-LED illumination. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374–375, 7–11. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.016>
- Imoberdorf, G. E., Taghipour, F., Keshmiri, M., & Mohseni, M. (2008). Predictive radiation field modeling for fluidized bed photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 63(16), 4228–4238. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.022>
- Jin, S., Linden, K. G., Ducoste, J., & Liu, D. (2005). Impact of lamp shadowing and reflection on the fluence rate distribution in a multiple low-pressure UV lamp array. *Water Research*, 39(12), 2711–2721. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.071>
- Joseph, C. G., Puma, G. L., Bono, A., Taufiq-Yap, Y. H., & Krishnaiah, D. (2011). Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Desalination*, 276(1–3), 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.068>
- Kane, R., & Sell, H. (2001). *Revolution in lamps: a chronicle of 50 years of progress*. Fairmont Press.
- Keane, D. A., McGuigan, K. G., Ibáñez, P. F., Polo-López, M. I., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., ... Pillai, S. C. (2014). Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catalysis Science & Technology*, 4(5), 1211. <https://doi.org/10.1039/c4cy00006d>
- Khataee, A. R., & Kasiri, M. B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1–2), 8–26. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023>
- Kim, T., & Lee, M. (2010). Effect of pH and Temperature for Photocatalytic Degradation of Organic Compound on Carbon-coated TiO₂. *Engineering and Technology*, 3(2), 193–198.
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., & Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>
- Kosmulski, M. (2002). Surface Charging and Point of Zero Charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 77–87. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490>
- Kosmulski, M. (2014). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426, 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.036>

-
- Kumar, J., & Bansal, A. (2013). Photocatalytic degradation in annular reactor: Modelization and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.002>
- Li, X., & Yang, N. (2013). Modeling the light distribution in airlift photobioreactors under simultaneous external and internal illumination using the two-flux model. *Chemical Engineering Science*, 88, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.11.015>
- Martín, C. A., Baltanás, M. A., & Cassano, A. E. (1996). Photocatalytic reactors. 3. Kinetics of the decomposition of chloroform including absorbed radiation effects. *Environmental Science and Technology*, 30(7), 2355–2364. <https://doi.org/10.1021/es950806c>
- McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., & Robertson, P. K. J. (2011). Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), 1002–1017. <https://doi.org/10.1002/jctb.2650>
- Mehrjoui, M., Müller, S., & Möller, D. (2013). Design and characterization of a multi-phase annular falling-film reactor for water treatment using advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 120, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.021>
- Mills, A., O'Rourke, C., & Moore, K. (2015). Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 310, 66–105. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.011>
- Monteiro, R. A. R., Miranda, S. M., Vilar, V. J. P., Pastrana-Martínez, L. M., Tavares, P. B., Boaventura, R. A. R., ... Silva, A. M. T. (2015). N-modified TiO₂ photocatalytic activity towards diphenhydramine degradation and Escherichia coli inactivation in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.017>
- Montoya, J. F., Peral, J., & Salvador, P. (2014). Comprehensive Kinetic and Mechanistic Analysis of TiO₂ Photocatalytic Reactions According to the Direct – Indirect Model: (I) Theoretical Approach, (I).
- Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., & de Lasa, H. (2011). TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit. *Chemical Engineering Science*, 66(23), 5813–5821. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.040>
- Moreira, J., Serrano, B., Ortiz, A., & de Lasa, H. (2012). A unified kinetic model for phenol photocatalytic degradation over TiO₂ photocatalysts. *Chemical Engineering Science*, 78, 186–203. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.04.033>
- Muñoz-Batista, M. J., Caudillo-Flores, U., Ung-Medina, F., del Carmen Chávez-Parga, M., Cortés, J. A., Kubacka, A., & Fernández-García, M. (2017). Gas phase 2-propanol degradation using titania photocatalysts: Study of the quantum efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.014>
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- Ochiai, T., & Fujishima, A. (2012). Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. “*Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews*,” 13(4), 247–262. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203(1), 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- Orozco, S. L., Arancibia-Bulnes, C. A., & Suárez-Parra, R. (2009). Radiation absorption and

-
- degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 64(9), 2173–2185. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.038>
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., García López, E., Loddo, V., ... Yurdakal, S. (2011). Titania photocatalysts for selective oxidations in water. *ChemSusChem*, 4(10), 1431–1438. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100196>
- Panagiotou, G. D., Petsi, T., Bourikas, K., Garoufalis, C. S., Tsevis, A., Spanos, N., ... Lycourghiotis, A. (2008). Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Advances in Colloid and Interface Science*, 142(1–2), 20–42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.04.003>
- Pang, Y. L., & Abdullah, A. Z. (2013). Current status of textile industry wastewater management and research progress in malaysia: A review. *Clean - Soil, Air, Water*, 41(8), 751–764. <https://doi.org/10.1002/clen.201000318>
- Pareek, V., Brungs, M. P., & Adesina, A. A. (2003). A New Simplified Model for Light Scattering in Photocatalytic, 26–36.
- Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Falaras, P., & Silva, A. M. T. (2012). Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 241–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.045>
- Ray, A. K., & Beenackers, A. a. C. . (1998). Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis Today*, 40(1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00123-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00123-5)
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311–4340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.035>
- Romero, R. L., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1997). Cylindrical Photocatalytic Reactors. Radiation Absorption and Scattering Effects Produced by Suspended Fine Particles in an Annular Space. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(8), 3094–3109. <https://doi.org/10.1021/ie960664a>
- Romero, R. L., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (2003). Radiation field in an annular, slurry photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(12), 2479–2488. <https://doi.org/10.1021/ie020588d>
- Salaices, M., Serrano, B., & de Lasa, H. I. (2004). Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, 59(1), 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.07.015>
- Salaices, M., Serrano, B., & De Lasa, H. I. (2002). Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, 90(3), 219–229. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00037-2)
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2013). CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the photocatalytic degradation of Reactive Red 120 in aqueous solutions in the presence and absence of electron acceptors. *Chemical Engineering Journal*, 220, 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.036>
- Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, a E., & Alfano, O. M. (2005). Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6643–6649. <https://doi.org/10.1021/ie050365y>
- Sofianou, M. V., Psycharis, V., Boukos, N., Vaimakis, T., Yu, J., Dillert, R., ... Trapalis, C. (2013). Tuning the photocatalytic selectivity of TiO₂ anatase nanoplates by altering the exposed crystal facets content. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.009>
- Spurr, R. a., & Myers, H. (1957). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762. <https://doi.org/10.1021/ac60125a006>

-
- Sun, J., Yan, X., Lv, K. L., Sun, S., Deng, K. J., & Du, D. Y. (2013). Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 367, 31–37. <https://doi.org/DOI.10.1016/j.molcata.2012.10.020>
- Teixeira, V. H., Vila-Viçosa, D., Reis, P. B. P. S., & MacHuqueiro, M. (2016). PKa Values of Titrable Amino Acids at the Water/Membrane Interface. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(3), 930–934. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01114>
- Tian, Y., Shi, C., Sun, Y., Zhu, C., Sun, C. C., & Mao, S. (2015). Designing Micellar Nanocarriers with Improved Drug Loading and Stability Based on Solubility Parameter. *Molecular Pharmaceutics*, 12(3), 816–825. <https://doi.org/10.1021/mp5006504>
- Toepfer, B., Gora, A., & Li Puma, G. (2006). Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(3–4), 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.020>
- Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122(1), 178–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P)
- Valades-Pelayo, P. J., Moreira, J., Serrano, B., & De Lasa, H. (2014). Boundary conditions and phase functions in a photo-crec water-II reactor radiation field. *Chemical Engineering Science*, 107, 123–136. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.013>
- Valadés-Pelayo, P. J., Moreira del Rio, J., Solano-Flores, P., Serrano, B., & de Lasa, H. (2014). Establishing photon absorption fields in a Photo-CREC Water II Reactor using a CREC-spectroradiometric probe. *Chemical Engineering Science*, 116, 406–417. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.04.041>
- Valencia, S., Cataño, F., Rios, L., Restrepo, G., & Marín, J. (2011). A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: Case of non-specific adsorption considering back reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3–4), 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.015>
- Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2013). *Molecular Fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH.
- Vasilache, T., Lazar, I., Stamate, M., Nedeff, V., & Lazar, G. (2013). Possible Environmental Risks of Photocatalysis used for Water and Air Depollution - Case of Phosgene Generation. *APCBEE Procedia*, 5, 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2013.05.032>
- Wang, D., Li, Y., Li Puma, G., Wang, C., Wang, P., Zhang, W., & Wang, Q. (2015). Mechanism and experimental study on the photocatalytic performance of Ag/AgCl @ chiral TiO₂ nanofibers photocatalyst: The impact of wastewater components. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.060>
- Wang, H., Wang, H. L., Jiang, W. F., & Li, Z. Q. (2009). Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation. *Water Research*, 43(1), 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.003>
- Waymouth, J. F., & Bitter, F. (1956). Analysis of the Plasma of Fluorescent Lamps. *Journal of Applied Physics*, 27(2), 122–131. <https://doi.org/10.1063/1.1722320>
- Wong, C. C., & Chu, W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, 50(8), 981–987. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00640-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00640-9)
- Yang, L., & Liu, Z. (2007). Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *Energy Conversion and Management*, 48(3), 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.08.023>
- Yang, Q., Ling Ang, P., Ray, M. B., & Pehkonen, S. O. (2005). Light distribution field in catalyst suspensions within an annular photoreactor. *Chemical Engineering Science*, 60(19), 5255–

5268. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.067>

- Yaremko, Z. M., Tkachenko, N. H., Bellmann, C., & Pich, A. (2006). Redispergation of TiO₂ particles in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 565–571. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.044>
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M., & Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>
- Zekri, M. el M., & Colbeau-Justin, C. (2013). A mathematical model to describe the photocatalytic reality: What is the probability that a photon does its job? *Chemical Engineering Journal*, 225, 547–557. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.129>
- Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., & Guan, N. (2005). High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. *Journal of Catalysis*, 232(2), 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.014>

APÉNDICES

Apéndice A. Caracterización de la lámpara

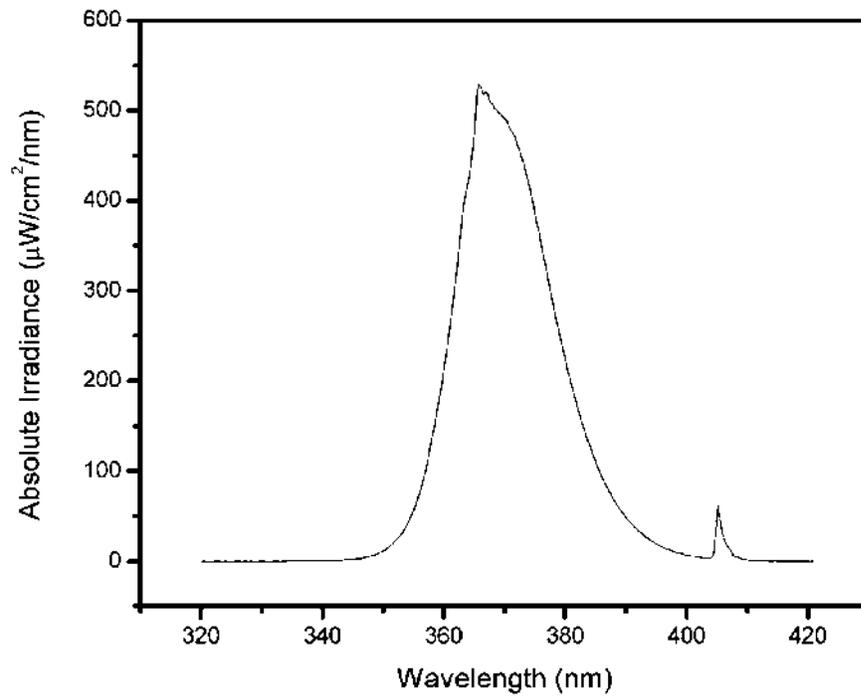


Figura A-1. Espectro de emisión de la lámpara fluorescente BLB.

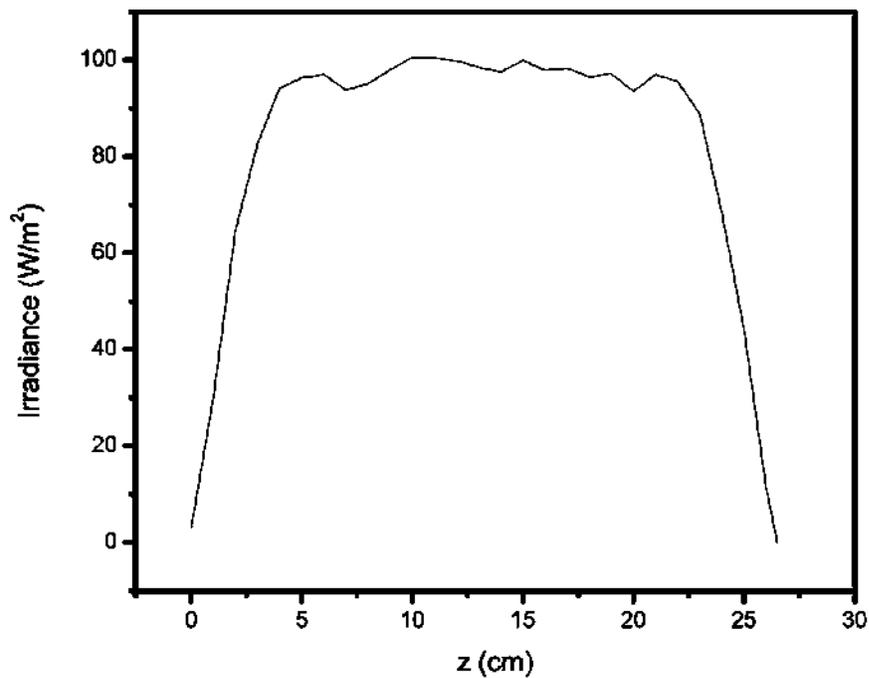


Figura A-2. Irradiancia a lo largo de la lámpara BLB.

Apéndice B. Archivos de difracción de polvos

Anatasa

PDF#21-1272:

TiO₂

Radiation = CuKα1 Lambda = 1.5406 Å

I/Ic(RIR) = 3.3

Crystal system: Tetragonal Space group: I41/amd(141) Z = 4

Cell: a = 3.785 Å b = 3.785 Å c = 9.514 Å
 α = 90° β = 90° γ = 90°

Vol: 137.67 Å³ Density(c) = 3.893

Strong Line: 3.52/X 1.89/4 1.67/2 2.38/2 1.70/2 1.48/1 1.26/1 2.43/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.520	100.0	100.0	1	0	1	25.281	12.640	0.1420	1.7850
2.431	10.0	14.0	1	0	3	36.946	18.473	0.2057	2.5846
2.378	20.0	30.0	0	0	4	37.800	18.900	0.2103	2.6422
2.332	10.0	15.0	1	1	2	38.575	19.288	0.2144	2.6943
1.892	35.0	65.0	2	0	0	48.049	24.024	0.2643	3.3209
1.699	20.0	41.0	1	0	5	53.890	26.945	0.2941	3.6962
1.666	20.0	42.0	2	1	1	55.060	27.530	0.3000	3.7703
1.493	4.0	9.0	2	1	3	62.119	31.059	0.3349	4.2084
1.480	14.0	33.0	2	0	4	62.688	31.344	0.3377	4.2431
1.364	6.0	15.0	1	1	6	68.760	34.380	0.3665	4.6061
1.337	6.0	16.0	2	2	0	70.309	35.154	0.3737	4.6967
1.279	2.0	6.0	1	0	7	74.029	37.014	0.3908	4.9107
1.264	10.0	28.0	2	1	5	75.029	37.515	0.3953	4.9673
1.250	4.0	11.0	3	0	1	76.017	38.009	0.3997	5.0229
1.189	2.0	6.0	0	0	8	80.725	40.362	0.4204	5.2827
1.172	2.0	6.0	3	0	3	82.136	41.068	0.4264	5.3588
1.166	6.0	18.0	2	2	4	82.659	41.330	0.4287	5.3868
1.160	4.0	12.0	3	1	2	83.146	41.573	0.4307	5.4128
1.060	2.0	7.0	2	1	7	93.217	46.609	0.4717	5.9275
1.051	4.0	13.0	3	0	5	94.178	47.089	0.4754	5.9743
1.043	4.0	13.0	3	2	1	95.139	47.570	0.4791	6.0207
1.018	2.0	7.0	1	0	9	98.315	49.158	0.4911	6.1709
1.007	2.0	7.0	2	0	8	99.801	49.900	0.4965	6.2395
0.996	2.0	7.0	3	2	3	101.217	50.609	0.5017	6.3040
0.955	4.0	15.0	3	1	6	107.444	53.722	0.5233	6.5758
0.946	4.0	15.0	4	0	0	108.959	54.479	0.5283	6.6390
0.924	2.0	8.0	3	0	7	112.836	56.418	0.5408	6.7956
0.919	2.0	8.0	3	2	5	113.857	56.928	0.5440	6.8355
0.913	2.0	8.0	4	1	1	114.904	57.452	0.5472	6.8759
0.896	4.0	16.0	2	1	9	118.434	59.217	0.5577	7.0078
0.889	2.0	8.0	2	2	8	120.099	60.049	0.5624	7.0677
0.881	2.0	8.0	4	1	3	121.720	60.860	0.5670	7.1246
0.879	2.0	8.0	4	0	4	122.331	61.165	0.5686	7.1457
0.846	2.0	8.0	4	2	0	131.029	65.514	0.5907	7.4234
0.830	2.0	8.0	3	2	7	135.991	67.996	0.6018	7.5628
0.826	4.0	17.0	4	1	5	137.384	68.692	0.6047	7.5994
0.810	2.0	9.0	3	0	9	143.878	71.939	0.6171	7.7551
0.797	4.0	18.0	4	2	4	150.028	75.014	0.6270	7.8796
0.792	2.0	9.0	0	0	12	152.622	76.311	0.6307	7.9253

Rutilo

PDF#21-1276

TiO₂

Radiation = CuKα1 Lambda = 1.5406 Å

I/Ic(RIR) = 3.4

Crystal system: Tetragonal Space group: P42/mnm(136) Z = 2

Cell: a = 4.593 Å b = 4.593 Å c = 2.959 Å
 α = 90° β = 90° γ = 90°

Vol: 63.31 Å³ Density = 4.23

Strong Line: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 0.82/1 1.35/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.247	100.0	87.0	1	1	0	27.446	13.723	0.1540	1.9351
2.487	50.0	57.0	1	0	1	36.085	18.043	0.2010	2.5264
2.297	8.0	10.0	2	0	0	39.187	19.593	0.2177	2.7354
2.188	25.0	32.0	1	1	1	41.225	20.613	0.2285	2.8717
2.054	10.0	14.0	2	1	0	44.050	22.025	0.2434	3.0590
1.687	60.0	100.0	2	1	1	54.322	27.161	0.2963	3.7236
1.623	20.0	35.0	2	2	0	56.640	28.320	0.3079	3.8697
1.479	10.0	19.0	0	0	2	62.740	31.370	0.3379	4.2463
1.452	10.0	19.0	3	1	0	64.038	32.019	0.3442	4.3249
1.424	2.0	4.0	2	2	1	65.478	32.739	0.3510	4.4114
1.359	20.0	41.0	3	0	1	69.008	34.504	0.3677	4.6207
1.346	12.0	25.0	1	1	2	69.788	34.894	0.3713	4.6663
1.304	2.0	4.0	3	1	1	72.408	36.204	0.3834	4.8180
1.273	1.0	2.0	3	2	0	74.409	37.205	0.3925	4.9322
1.244	4.0	9.0	2	0	2	76.508	38.254	0.4019	5.0504
1.200	2.0	5.0	2	1	2	79.819	39.910	0.4165	5.2334
1.170	6.0	14.0	3	2	1	82.333	41.166	0.4273	5.3693
1.148	4.0	10.0	4	0	0	84.258	42.129	0.4354	5.4717
1.114	2.0	5.0	4	1	0	87.461	43.731	0.4487	5.6387
1.093	8.0	21.0	2	2	2	89.555	44.777	0.4572	5.7454
1.082	4.0	10.0	3	3	0	90.705	45.352	0.4618	5.8033
1.042	6.0	16.0	4	1	1	95.272	47.636	0.4796	6.0270
1.036	6.0	16.0	3	1	2	96.014	48.007	0.4824	6.0625
1.027	4.0	11.0	4	2	0	97.173	48.587	0.4868	6.1174
1.016	1.0	3.0	3	3	1	98.511	49.255	0.4918	6.1800
0.970	2.0	6.0	4	2	1	105.095	52.547	0.5153	6.4755
0.964	2.0	6.0	1	0	3	106.015	53.007	0.5185	6.5151
0.943	2.0	6.0	1	1	3	109.402	54.701	0.5298	6.6573
0.907	4.0	12.0	4	0	2	116.222	58.111	0.5511	6.9259
0.900	4.0	12.0	5	1	0	117.522	58.761	0.5550	6.9743
0.889	8.0	25.0	2	1	3	120.054	60.027	0.5623	7.0661
0.877	8.0	26.0	4	3	1	122.783	61.392	0.5699	7.1611
0.873	8.0	26.0	3	3	2	123.655	61.827	0.5722	7.1906
0.843	6.0	20.0	4	2	2	131.841	65.920	0.5926	7.4472
0.829	8.0	27.0	3	0	3	136.541	68.271	0.6030	7.5774
0.819	12.0	41.0	5	2	1	140.044	70.022	0.6101	7.6662
0.812	2.0	7.0	4	4	0	143.107	71.554	0.6158	7.7379
0.787	2.0	7.0	5	3	0	155.856	77.928	0.6348	7.9766

Apéndice C. Publicaciones

- **F. Ung-Medina**, U. Caudillo-Flores, J.C. Correa-González, R. Maya-Yescas, M.C. Chávez-Parga, J.A. Cortés. “Use of an annular non-sleeve photoreactor for photocatalytic dye degradation: study of temperature and light intensity effects.” *Environmental Progress and Sustainable Energy*. On line February 2017, DOI: 10.1002/ep.12576
- Mario J. Muñoz-Batista, Uriel Caudillo-Flores, **Francisco Ung-Medina**, María del Carmen Chávez-Parga, José A. Cortés, Anna Kubacka, Marcos Fernández-García. “Gas Phase 2-Propanol degradation using Titania Photocatalysts: Study of the Quantum Efficiency.” *Applied Catalysis B: Environmental* 201, February 2017, 400-410, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.014.
- Uriel Caudillo-Flores, Mario J. Muñoz-Batista, **Francisco Ung-Medina**, Gabriel Alonso-Núñez, Anna Kubacka, José A. Cortés, Marcos Fernández-García. “Effect of the anatase-rutile contact in gas phase toluene photodegradation quantum efficiency”. *Chemical Engineering J* 299, September 2016, 393-402, DOI:10.1016/j.cej.2016.04.090
- **F. Ung-Medina**, M. Villicaña-Méndez, R. Huirache-Acuña, J.A. Cortés, “Experimental methodology to calculate the local relative light intensity in heterogeneous TiO₂/UV-A photocatalytic reactors”. *Chemical Engineering Research and Design* 97, May 2015, 28-35, DOI: 10.1016/j.cherd.2015.03.012

Apéndice D. CURRICULUM VITAE

FORMACIÓN ACADÉMICA:

- *Estudios de licenciatura de 2000-2005*
Título: Ingeniero Químico
Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.
- *Estudios de maestría de 2010-2012*
Título: Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental
Mención Honorífica por el mejor desempeño de la generación.
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.
- *Estudios de doctorado de 2013-2017*
Título: Doctor en Ciencias en Ingeniería Química
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.

REVISIÓN DE ARTÍCULOS

- Manuscript ID EP-16-576 by Environmental Progress and Sustainable Energy “UV Light irradiated Photocatalytic Degradation of Coffee processing Wastewater using Titanium Dioxide as Catalyst” 05-Jan-2017.
- Manuscript ID EP-16-355 by Environmental Progress and Sustainable Energy. “Preparation of Fullerene[60]–Iron oxide Complex and Photo-Fenton Degradation of Organic Contaminants under Visible Light Irradiation” 08-Nov-2016
- Manuscript ID EP-16-121 by Environmental Progress and Sustainable Energy “ZnO enriched transparent glass-ceramic for wastewater decontamination” 21-Apr-2016.
- Manuscript ID EP-16-070 by Environmental Progress and Sustainable Energy “Preparation and photocatalytic activity of Ag₃PO₄/MCM-41 for degradation of two organic compounds” 21-Mar-2016.

CONFERENCIAS

- B. Cansino-Loeza, **F. Ung Medina**, U. Caudillo-Flores, J. Zárate-Medina, R. Maya-Yescas, J.A. Cortés. “Estudio de las cinéticas de fotodegradación de colorantes en sistemas mono y multicomponente”. Presentación oral en el XXXVII encuentro nacional de la AMIDIQ, Mayo 3-6 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México.

-
- U. Caudillo-Flores, J. Lara-Romero, **F. Ung-Medina**, M. C. Chávez-Parga, J.A. Cortés. “Efecto del surfactante AOT en la obtención del compuesto TiO₂/NTC via microondas”. Presentación en cartel en el XXXVII encuentro nacional de la AMIDIQ, Mayo 3-6 2016, Puerto Vallarta, Jalisco, México.
 - **F. Ung-Medina**, C.V. Paz-López, U. Caudillo-Flores, J.R. Rangel-Segura, J. Zárate-Medina, J A. Cortés. “Evaluation of kinetics and related Surface phenomena during photodegradation of acid blue 9 with different TiO₂ catalysts.” Oral presentation at the 4th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology. Abril 25-30, 2016, Piedecuesta, Santander, Colombia.
 - **F. Ung-Medina**, B. Cansino-Loeza, U. Caudillo-Flores, M.C. Chávez-Parga, R. Maya-Yescas and J.A. Cortés. “Modeling of kinetic in dye photodegradation of a single-component and binary-component systems”. Poster presentation at the 4th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology. April 25-30, 2016, Piedecuesta, Santander, Colombia.
 - **Ung-Medina F.**, Villicaña-Méndez M., J.A. Cortés. (2014). “Estudio de la actividad fotocatalítica del TiO₂ obtenido por síntesis química asistida por microondas” Presentación oral en el XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Mayo 6-9 2014, Puerto Vallarta, Jalisco México. ISBN 978-607-95593-2-8.
 - Cortés J.A., Caudillo-Flores U., Zárate-Medina J., **Ung-Medina F.**; Zurita-Luna U. (2014). “Synthesis, characterization and photocatalytic activity test, of TiO₂ and TiO₂-Fe compounds obtained by microwave assisted method” Presentación en cartel en el XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. May 6-9 2014, Puerto Vallarta, Jalisco México. ISBN 978-607-95593-2-8.
 - **Ung-Medina F.**; Villicaña-Méndez M.; Zárate-Medina J.; Huirache-Acuña R.; Cortés J.A. (2013). “Effect of temperature over crystalline structure of titanium dioxide, synthesized by microwave assisted method” Presentación en cartel en el 10° foro de Investigación en Ingeniería de los Materiales. November 27-29, Morelia Michoacán, México. ISBN 970-9798-09-8.
 - **Ung-Medina F.**; Zárate-Medina J.; Cortés J.A. (2011). “Study of photocatalytic activity of TiO₂ with several crystalline anatase and rutile phase ratio, obtained by hidrotermal microwave assisted method” Poster presentation at II Foro académico del posgrado en Ciencias Biológicas y Agropecuarias de la Universidad Michoacana. May 18-20. Morelia, Michoacán, México.

RECONOCIMIENTOS

- Ganador del 2do lugar de exposición de carteles nivel Licenciatura, 3er Simposio Internacional de Ingeniería Química, con el trabajo “Análisis de la cinética de foto-oxidación de colorantes en sistemas mono y multicomponentes”. Morelia, Michoacán. Octubre del 2015.
- Ganador del 1er lugar de exposición de carteles nivel doctorado, 2do. Simposio Internacional de Ingeniería Química, con el trabajo “¿Realmente afecta la temperatura en los procesos fotocatalíticos? Caso de un foto-reactor no aislado”. Morelia, Michoacán. Octubre del 2014.
- Premio al mejor cartel en el área de materiales “Synthesis, characterization and photocatalytic activity test, of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ compounds obtained by microwave assisted method”, XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. May 6-9, 2014, Puerto Vallarta, Jalisco, México.
- Reconocimiento al mejor promedio de la generación 2010/2012. División de estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química. Morelia Michoacán.
- Mención Honorífica otorgada por la Facultad de Ingeniería Química, debido al mejor desempeño en la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.
- Segundo lugar en el Concurso de Creatividad, Facultad de Ingeniería Química, con el trabajo “Uso de arcilla montmorillonita como desodorante ambiental”. Morelia, Michoacán, 2002.