



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO Y APLICACIÓN DE FOTO CATALIZADORES
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO DE ÓXIDO DE HIERRO
PARA REMOVER ATRAZINA PRESENTE EN AGUA”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

CHRISTIAN ARIAS MORENO



México, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: RODOLFO TORRES BARRERA

VOCAL: VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO

SECRETARIO: ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

1^{er} SUPLENTE: ALFONSO DURÁN MORENO

2^{do} SUPLENTE: JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

ASESOR DE TESIS:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

SUSTENTANTE:

CHRISTIAN ARIAS MORENO

Dedicatorias

A mis padres **José Arias y Elvia Moreno**

Por todos sus desvelos y sacrificios que tuvieron que pasar para que pudiera lograr una de las metas más importantes en mi vida.

Gracias también por su cariño y su amor incondicional.

Los amo.

A mi hermana **Patsy**

Por entenderme y por haber estado en todo momento de mi vida, por su amor y consejos.

Te quiero.

Agradecimientos

A la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** por su apoyo, confianza, paciencia y enseñanzas en este trabajo.

Al **Instituto de Ingeniería, UNAM** por el apoyo económico y por permitir usar sus instalaciones para realizar este trabajo.

A la **Facultad de Química, UNAM** por darme la oportunidad de ejercer una carrera de licenciatura, a sus profesores por sus enseñanzas y sus consejos.

Al **Dr. Alfonso Huanosta** por la realización de la espectroscopia de barrido.

A mis hermanos: **Tlatelpa, Roko, Aarón, Alice, Nes, "He-Man", John, "Rayito", Ximena, "Loris", Valeria, Vladi, Temo, Sol, Pancho, Tzitzil, Tania**, que durante la carrera me brindaron apoyo y sobretodo amistad, por darme consejos y por esta ahí en todo momento de este camino.

A mis compañeros del Instituto por su apoyo en este trabajo, consejos y por su amistad: **Bertha, Oswaldo, Jorge, Montse, Myriam, Alex O., Joel, Augusto, Alfonso, Thalía, Fabricio, Alejandro V., Ariadna, Lety, Kitzia, Bernardo**, gracias

A mis amigos de antaño, que aún siguen ahí cuando los necesito: **Alfredo y Luis**.

A nuestra casa de estudios la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por dejarme sentir el orgullo UNAM, y formar parte de la mejor universidad de Latinoamérica. **Por mi raza hablara el espíritu.**

Y sobretodo gracias a DIOS por darme la vida, cuidarme y permitirme vivir tantas experiencias y terminar este proyecto de vida.

ÍNDICE GENERAL

1.0 RESUMEN.....	7
2.0 INTRODUCCIÓN.....	9
3.0 OBJETIVOS.....	13
4.0 MARCO TEÓRICO.....	14
4.1 Reactivo de Fenton: Historia y definición.....	15
4.1.2. Mecanismos de la reacción de Fenton con compuestos orgánicos e Inorgánicos.....	16
4.1.3 Tipos de procesos de Fenton.....	17
4.1.4 Parámetros de influencia.....	23
4.1.5 Aplicaciones del Proceso de Fenton.....	27
4.2 Generalidades de foto catalizadores soportados a base de Hierro: Definición y Clasificación.....	28
4.2.1 Parámetros de influencia de la síntesis.....	38
4.2.2 Parámetros de caracterización de fotocatalizadores.....	42
4.3 Generalidades de la Atrazina: Definición y clasificación.....	47
4.3.1 Estructura y propiedades Fisicoquímicas.....	48
4.3.2 Toxicología.....	49
4.3.3 Exposición humana y efectos tóxicos.....	50
4.3.4 Legislación para atrazina en agua potable.....	51
4.3.5 Métodos analíticos para la detección de atrazina en agua.....	51
4.3.6 Procesos aplicados para su remoción en agua.....	54
5.0 ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	57
5.1 Síntesis y caracterización de foto catalizadores soportados de hierro.....	57
5.2 Técnica experimental de las pruebas de síntesis de foto catalizadores.....	61
5.3 Métodos analíticos aplicados para la caracterización de los foto catalizadores sintetizados.....	63
5.4 Pruebas de remoción de atrazina con los foto catalizadores sintetizados.....	66
5.4.1 Materiales y reactivos de las pruebas de remoción de atrazina.....	66
5.4.2 Métodos analíticos empleados en las pruebas de remoción de atrazina.....	68
6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	71
6.1 Características de los sintetizados foto catalizadores soportados de hierro.....	71
6.2 Optimización de las condiciones de síntesis de Foto catalizadores.....	89
6.2.1 Caracterización de Foto catalizadores óptimos.....	92
6.3 Pruebas de oxidación de atrazina.....	97
6.3.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción aparentes.....	99
6.4 Concentraciones remanentes en disolución.....	104
7.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	107
BIBLIOGRAFÍA.....	110
ANEXO I.....	120
ANEXO II.....	133
ANEXO III.....	139

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Comparación del poder oxidante de distintas especies químicas respecto al valor del cloro.....	14
Tabla 4.2. Contaminantes diversos tratados con el reactivo de Fenton.....	28
Tabla 4.3 Fases activas típicas utilizadas para la síntesis de foto catalizadores y sus características.....	30
Tabla 4.4 Fases mineralógicas de hierro comúnmente utilizadas en catalizadores soportados para remover contaminantes.....	30
Tabla 4.5. Diversos soportes utilizados en la síntesis de foto catalizadores.....	33
Tabla 4.6. Técnicas DVQ, sus parámetros de influencia y características.....	36
Tabla 4.7. Parámetros de Influencia de los procesos de síntesis de foto catalizadores.....	38
Tabla 4.8 Parámetros de caracterización reportados.....	47
Tabla 4.9 Datos de propiedades químicas de atrazina relacionados con el potencial de contaminación.....	48
Tabla 4.10. Datos toxicológicos de la Atrazina.....	50
Tabla 4.11. Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua.....	52
Tabla 4.12. Procesos de remoción de atrazina.....	54
Tabla 4.13. Remoción de atrazina con varios Foto catalizadores.....	56
Tabla 5.1. Factores y valores utilizados en estudios de síntesis de foto catalizadores de hierro soportados.....	58
Tabla 5.2. Niveles y valores utilizados para los factores en el diseño experimental aplicado para elaborar los fotocatalizadores.....	59
Tabla 5.3. Valores codificados y reales utilizados en el diseño experimental para sintetizar los fotocatalizadores de hierro.....	60
Tabla 5.4 % Peso del hierro en la sal $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	62
Tabla 5.5 Cantidad de hierro a aplicar por la técnica de impregnación en las pruebas de síntesis de fotocatalizadores de hierro soportados en carbón Activado.....	62
Tabla 5.6 Parámetros, técnicas y equipos empleados en las pruebas de tratamiento de atrazina.....	68
Tabla 6.1 Valores determinados de área superficial para cada foto catalizador de hierro sintetizado (bloque 1) y su réplica (bloque 2).....	72
Tabla 6.2 ANOVA de los resultados de área superficial de los sintetizados fotocatalizadores de hierro con soporte de carbón activado.....	73
Tabla 6.3. Valores óptimos de cuatro variables del proceso de síntesis de los foto catalizadores de hierro sintetizados en este estudio.....	76
Tabla 6.4 Valores promedio de los contenidos de hierro determinados y los aplicados en las pruebas de síntesis de los foto catalizadores de hierro.....	77
Tabla 6.5 Contenidos de hierro recalculados con base en los resultados del TGA realizado a los foto catalizadores de hierro sintetizados en este estudio..	80
Tabla 6.6 ANOVA de los resultados de contenido de hierro de los foto catalizadores de hierro con soporte de carbón activado sintetizados.....	82
Tabla 6.7. Valores óptimos (codificados y naturales) de cuatro factores o variables del proceso de síntesis de los foto catalizadores de hierro sintetizados por impregnación en este estudio.....	85

Tabla 6.8. Valores óptimos (codificados y naturales) de los cuatro factores para sintetizar un catalizador de bajo contenido de hierro y área superficial alta.....	90
Tabla 6.9. Valores de contenido de hierro (% peso) (Var 1) y área superficial (m ² /g) (Var 2) predichos por el análisis estadístico.....	90
Tabla 6.10. Valores óptimos (codificados y naturales) de los cuatro factores para sintetizar un catalizador de alto contenido de hierro y área superficial alta.....	90
Tabla 6.11. Valores de contenido de hierro (% peso) (Var 1) y área superficial (m ² /g) (Var 2) predichos por el análisis estadístico.....	91
Tabla 6.12. Condiciones de síntesis de Foto catalizadores óptimos.....	91
Tabla 6.13. Condiciones seleccionadas para la síntesis de Foto catalizadores óptimos.....	92
Tabla 6.14. Valores de área superficial calculados para foto catalizadores Óptimos.....	92
Tabla 6.15 Contenido de Fe en los fotocatalizadores óptimos.....	93
Tabla 6.16. Valores de la capacidad y constante de adsorción de adsorción de atrazina al equilibrio, reportados por Chingombe et al. (2006) y los obtenidos en este estudio, en carbón activado y utilizando un modelo cinético de pseudo-segundo orden.....	101
Tabla 6.17 Valores de las constantes ρ y α del modelo cinético utilizado en este trabajo.....	103
Tabla I.1. Valores de absorbancia y concentración para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno ($\lambda = 446$ nm).....	121
Tabla I.2 Concentración residual en agua y cantidad adsorbida de azul de metileno por los foto catalizadores sintetizados.....	124
Tabla II.1. Valores de absorbancia y concentración para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno ($\lambda = 446$ nm).....	137
Tabla III.1. Concentraciones remanentes de atrazina a diferentes tiempos con varios procesos utilizando catalizador "A".....	139
Tabla III.2. Concentraciones remanentes de atrazina a diferentes tiempos con varios procesos utilizando catalizador "B".....	140

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Fenton Clásico.....	18
Figura 4.2. Electro -Fenton- Reducción de hierro (EF-ReFe).....	19
Figura 4.3. Electro- Fenton- oxidación de hierro (EF-OxFe).....	20
Figura 4.4 Electro-Fenton-agua-reducción de hierro (EF-H ₂ O ₂ -ReFe).....	20
Figura 4.5 Electro-Fenton-agua-oxidación de hierro (EF- H ₂ O ₂ – OxFe).....	21
Figura 4.6 Valor de la constante de reacción de Fenton en función del pH.....	24
Figura 4.7. Esquema de una cámara de DVQ.....	38
Figura 4.8 Estructura química de la atrazina.....	48
Figura 6.1. Gráfica de Pareto para determinar los factores que influyen en el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados.....	75
Figura 6.2. Gráfica de Pareto con las variables que afectan significativamente el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados.....	75
Figura 6.3 Gráfica de superficie-respuesta del área superficial de foto catalizadores de hierro sintetizados por impregnación en función del tiempo y temperatura de calcinación aplicados.....	77
Figura 6.4. Análisis termogravimétrico conjunto de las 3 muestras (0.5% Fe/C, 2.75% Fe/C y 5% Fe/C).....	80
Figura 6.5. Gráfica de Pareto para determinar los factores que influyen en el valor del contenido de hierro de los fotocatalizadores sintetizados.....	83
Figura 6.6. Gráfica de Pareto con las variables que afectan significativamente el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados.....	84
Figura 6.7 Superficie de respuesta para el contenido de Fe.....	86
Figura 6.8. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 100 °C.....	87
Figura 6.9. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 300 °C.....	87
Figura 6.10. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 500 °C.....	88
Foto 6.1. Micrografía a 2.00 KX de la muestra 16 (T calcinación=100°C).....	89
Figura 6.11. Difractograma de los foto catalizadores óptimos después de la calcinación y del carbón activado (soporte del foto cataizador).....	95
Foto 6. 2 Micrografía 5KX de foto catalizador óptimo A.....	96
Foto 6.3 Micrografía 5KX de foto catalizador óptimo B.....	96
Figura 6.12. Cinéticas de remoción de atrazina mediante varios procesos aplicados con Foto catalizador A.....	97
Figura 6.13. Cinéticas de remoción de atrazina mediante varios procesos aplicados con Foto catalizador B.....	98
Figura 6.14. Ajuste a modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de atrazina.....	100
Figura 6.15. Cinéticas de oxidación de atrazina utilizando el modelo matemático reportado por Chang y Chu (2003) con catalizador A.....	102
Figura 6.16. Cinéticas de oxidación de atrazina utilizando el modelo matemático reportado por Chang y Chu (2003) con catalizador B.....	103
Figura 6.17. Porcentaje de H ₂ O ₂ consumido en ambos proceso de oxidación con catalizador A.....	104
Figura 6.18. Porcentaje de H ₂ O ₂ consumido en ambos procesos de oxidación con catalizador B.....	105
Figura 6.19. Concentración de hierro en disolución del catalizador A.....	106
Figura 6.20. Concentración de hierro en disolución del catalizador B.....	106

NOMENCLATURA

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de Aluminio
Al_2O_3	Óxido de Aluminio
ATS&DR	Agency for Toxic Substances & Disease Registry
ATZ	Atrazina
CG	Cromatografía de gases
CO_2	Dióxido de Carbono
DRX	Difracción de rayos X
DVQ	Depósito por Vapor Químico
EF-ReFe	Electro -Fenton- Reducción de hierro
EF-OxFe	Electro- Fenton- oxidación de hierro
EF-H ₂ O ₂ -ReFe	Electro-Fenton-agua-reducción de hierro
EF-H ₂ O ₂ -OxFe	Electro-Fenton-agua-oxidación de hierro
Fe	Hierro
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato férrico nonahidratado
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	Acetil acetonato ferroso
$\text{Fe}(\text{OH})_x$	Hidróxido de Hierro
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	Sulfato Ferroso
Fe^{2+}	Ión ferroso
Fe^{3+}	Ión férrico
FeCl_3	Cloruro Férrico
h	Hora
H_2O_2	Peróxido de Hidrógeno
HO°	Radical Hidroxilo
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
INE	Instituto Nacional de Ecología
L	Litro
Luz UV	Luz ultravioleta
μg	Microgramos
min	Minutos
mm	Milímetros
mM	Milimolar
NO^-	Ión nitrito

O ₃	Ozono
°C	Grados Celsius
OMS	Organización Mundial de la Salud
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
SiO ₂	Óxido de Silicio
Ti	Titanio
TiO ₂	Dióxido de Titanio
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency

1.0 RESUMEN

El presente trabajo se realizó con el objetivo de sintetizar, caracterizar y evaluar un foto-catalizador de hierro soportado en carbón activado para la degradación de atrazina (molécula modelo) presente en agua mediante el proceso de Foto-Fenton en fase heterogénea. Se han reportado varios procesos de oxidación de atrazina hasta el día de hoy, pero diferentes métodos diferentes al proceso de Fenton en fase heterogénea. En este trabajo se realizaron los primeros experimentos para remover atrazina por medio de ese proceso y se considera que es un excelente antecedente para futuras investigaciones.

Se estableció el estado del conocimiento científico-tecnológico sobre los procesos de oxidación avanzada (POA), en particular del proceso de Fenton (H_2O_2 y sal de hierro), los procesos de síntesis de catalizadores y las generalidades del plaguicida atrazina. Con base en esa información se determinó que el proceso de Fenton tiene algunas ventajas sobre los demás POA con foto catalizadores soportados, entre las que destacan: que el Fe presenta un menor costo y un mayor espectro de absorción de luz con respecto al Ti. Debido a su más amplio espectro de absorción, el proceso de Fenton permite utilizar tanto luz visible como UV, en lugar de usar sólo luz UV como en el caso del Ti, haciendo el proceso más económico ya que la generación de luz UV y el costo de lámparas UV son muy elevados. También se hizo un análisis de los métodos de síntesis de catalizadores heterogéneos, entre los cuales destacan: impregnación, intercambio iónico, sol-gel, depósito por precipitación homogénea y depósito por vapor químico (DVQ). De estos métodos, el de impregnación incipiente, es el que presenta mayor facilidad para realizarse en el laboratorio, es el más económico y su capacidad catalítica es similar a los otros dos. Además, se determinó que los mejores tipos de soporte a utilizar y la sal que daría origen a la disolución impregnante fueron respectivamente el carbón activado y el nitrato de hierro. El carbón activado es uno de los materiales que presenta una gran área superficial y propiedades de

adsorción de compuestos disueltos, lo que permite incrementar la eficiencia global de remoción de contaminantes. La sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, además de permitir sintetizar foto catalizadores con grandes propiedades catalíticas que los impregnados con $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, este último necesita disolverse el cloroformo mientras que el primero se disuelve en agua.

En el estudio experimental se utilizaron cuatro variables del proceso de síntesis, con sus valores respectivos: tiempo de impregnación (0.5, 12.75 y 24 h), % hierro (peso) incrustado (0.5, 2.75 y 5%), tiempo (2, 13 y 24 h) y temperatura (100, 300 y 500 °C) de calcinación. Posteriormente, se procedió a caracterizar los catalizadores.

Para las pruebas de oxidación del plaguicida se desarrollaron dos catalizadores (uno con alta carga "real" de hierro y otro con baja, ambos con el mayor valor posible de área superficial), con los valores optimizados de las variables del proceso, obtenidos del diseño experimental. La optimización de dichas variables se realizó con ayuda de un programa de computadora, Statgraphics versión 5.0. Una vez sintetizados los catalizadores se procedió a caracterizarlos. Acto seguido se comparó el poder catalítico de nuestras especies químicas producidas en este trabajo utilizando condiciones de oxidación de atrazina reportadas en literatura. Se realizaron experiencias con ambos fotocatalizadores en procesos tales como adsorción; oxidación con H_2O_2 , foto oxidación con Luz UV y, finalmente, el proceso de Fenton heterogéneo, para la degradación de la molécula modelo. Mediante estos experimentos nos dimos cuenta que el proceso más eficiente para la oxidación del contaminante es el de Fenton heterogéneo foto asistido con luz UV, seguido de la foto oxidación con luz UV y el foto catalizador. Ambos foto catalizadores fueron muy eficientes; ligeramente mayor el foto catalizador con alto contenido de hierro y menor valor de área superficial.

2.0 INTRODUCCIÓN

Debido a la baja eficiencia de remoción de procesos convencionales de tratamiento de agua (coagulación, floculación, cloración, etc.), en años recientes, se han utilizado los llamados *procesos de oxidación avanzada* para la degradación de muchos contaminantes en agua, incluyendo pesticidas. Los procesos de oxidación avanzada son todos aquellos que generan radicales OH° susceptibles a oxidar la materia orgánica, entre ellos se encuentran UV/H_2O_2 , UV/O_3 , $UV/H_2O_2/O_3$, UV/TiO_2 y el proceso de Foto-Fenton. Este último se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción puede ser también iniciada por la presencia de iones férricos. Las variables más importantes que afectan este proceso son el pH (el óptimo se presenta entre 3 y 5), relación concentración de hierro/concentración de H_2O_2 (óptima 1 a 5) y temperatura (entre 20 y 40 °C).

Las desventajas más significativas del Fenton homogéneo son la pérdida de iones Fe^{3+} o Fe^{2+} , en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_x$, que es la materia prima del proceso, lo que se traduce en la generación de una cantidad considerable de lodos residuales, susceptibles a ser tratados posteriormente. La otra gran desventaja es el intervalo de pH tan reducido necesario para llevar a cabo la reacción de Fenton (intervalo de pH de 3-5). Para evitar estos dos grandes problemas, en este estudio se realizó el depósito de iones Fe en un soporte, para posteriormente, realizar el proceso de Fenton en fase heterogénea.

La síntesis de catalizadores soportados es una ciencia muy compleja, existen demasiadas variables a manipular, entre éstas están: el proceso de síntesis, el tipo de soporte, la especie y la cantidad de la fase activa depositada en el soporte, el tipo de sal impregnante, el tiempo de impregnación, tiempo y temperatura de calcinación.

Los métodos reportados en literatura más utilizados para la producción de catalizadores son 3: impregnación, sol-gel y DVQ. Para tratar de minimizar este número de variables, se han revisado exhaustivamente varias publicaciones sobre el tema, así; (Araña et al., 2003) llegan a la conclusión que el método de impregnación incipiente es más eficiente para la degradación de Ácido Fórmico (100%), que sol-gel (93%); (Guillard y Debayle, 2004) concluyen que sol-gel es mejor para la eliminación de ácido málico (99%) que DVQ (menor de 99%). Por otra parte, Aksoylu *et al.*, 2003 concluyen, con base en las caracterizaciones de sus catalizadores, que no hay diferencias estructurales significativas entre materiales sintetizados mediante DVQ e impregnación incipiente.

Existen varios tipos soporte a utilizar, entre los más importantes se pueden mencionar: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Zeolitas y Carbón Activado. El carbón activado es el que presenta la mayor área superficial y mayores propiedades de adsorción (Jia *et al.*, 2006), es decir, se tendrán dos procesos para la degradación de atrazina: adsorción y oxidación.

Para el tipo de sal impregnante se han utilizado varias de tipo inorgánico (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) y una de tipo orgánico ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). Los catalizadores que presentan precursores que presentan mayor dispersión de fase catalítica en soportes son los sintetizados utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. De estos dos compuestos, Navío y Colón (1998) encontraron que los catalizadores más eficientes para la oxidación de NO^- eran los preparados con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (100% oxidación vs 30%). Por otra parte, Araña *et al.*, (2003) obtuvieron mayores velocidades de remoción de ácido fórmico con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.45 h vs 5 h). Finalmente, Granados (2000), realizando la caracterización de sus catalizadores, encontró que existe una mayor dispersión del metal sobre la superficie del soporte con precursores $(\text{NO}_3)_x$ que $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_x$.

Dentro de los compuestos orgánicos que han despertado mucho interés en el área de tratamiento de agua, se tiene a la atrazina. La atrazina es uno de los plaguicidas organoclorados más utilizados en todo el mundo y en México su uso no está regulado. Se utiliza para controlar el crecimiento de malezas en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. Tan sólo en Estados Unidos, su producción se estima entre 76 y 85 millones de toneladas anuales, siendo Florida, Illinois, Nebraska Indiana y Ohio, los Estados en donde más se utiliza. En los Estados Unidos, hay aproximadamente 50,000 sistemas de distribución de agua potable para las comunidades; de éstos, 40,000 se alimentan de agua subterránea, y 10,000, de agua superficial. De estos últimos, en 3600 sistemas se ha detectado atrazina y en 200 comunidades la concentración de atrazina se aproxima los límites máximos permisibles; y de estas 200, 8, superan los límites máximos (EPA, 2003). Es considerado por el INE como poco persistente en el ambiente (20-100 días en suelo y en agua) y ligeramente tóxico, pero estudios recientes muestran que es una sustancia que favorece la incidencia de cáncer y afecta el equilibrio hormonal. Para agua de consumo humano, la SSA no marca un límite máximo permisible, mientras que la OMS da un valor de 2 µg/L, y la USEPA, 3 µg/L. Además, está clasificada como una posible sustancia cancerígena y es considerada como un disruptor del sistema endócrino (Safe, 2000). Se ha estudiado la degradación de la atrazina mediante varios procesos: coagulación con $Al_2(SO_4)_3$ y cloración (Miltner *et al.*, 1989); estos procesos convencionales mostraron una remoción prácticamente nula de atrazina. Solamente los procesos de oxidación avanzada han dado buenos resultados. Bianchi *et al.*, 2006; aplicaron ozonación y foto catálisis con TiO_2 -UV a un agua contaminada con atrazina. La foto-catálisis alcanzó 90% oxidación de atrazina en 175 min con una dosis de catalizador de 0.1 g/L de catalizador, mientras que la ozonación, 100% en 25 min con una concentración de ozono de 0.165 g/L. Por otra parte, se ha reportado la aplicación del proceso de Fenton en fase homogénea para oxidación de atrazina (Barreiro *et al.*, 2007; Chu *et al.*,

2007). Este proceso fue más eficiente que la cloración o la coagulación y relativamente más económico que la ozonación y la foto-catálisis con TiO_2 -UV.

Es importante mencionar que ninguno de los estudios reportados en literatura han utilizado un diseño experimental para la optimización del proceso de síntesis de foto catalizadores y de su posterior aplicación en la degradación de compuestos, el cual permitiría, con un mínimo de experimentos, obtener la validez de resultados, determinar las variables que presentan una influencia significativa dentro del proceso y calcular las condiciones óptimas de este mismo.

3.0 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un foto catalizador de hierro soportado en carbón activado que permita la degradación eficiente de atrazina mediante el proceso de Fenton en fase heterogénea.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar el método de síntesis, soporte y precursor catalítico más adecuados para la producción de foto catalizadores de hierro soportados mediante una búsqueda y análisis bibliográficos.
- Determinar las condiciones óptimas de síntesis de foto-catalizadores de hierro soportado, con base en pruebas realizadas en laboratorio y en un diseño experimental.
- Evaluar el desempeño del foto catalizador de hierro sintetizado, bajo condiciones óptimas, en la degradación de atrazina en medio acuoso.

4.0 MARCO TEÓRICO

Los procesos avanzados de la oxidación se definen como procesos de oxidación en los cuales los radicales del oxhidrilo son los principales oxidantes implicados. Este radical es un oxidante de muy gran alcance (E^0 2.80 V) lo que conduce a un proceso muy eficaz de oxidación. Entre los POAs existe el proceso de oxidación de Fenton, del que se puede señalar que además de eficiente tiene otra ventaja importante, no genera ningún subproducto peligroso o persistente como consecuencia de la reducción del agente que oxida (Cañizares, 2007).

Los radicales hidroxilo presentan un alto poder oxidante, solamente menor al del flúor, como se puede apreciar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Comparación del poder oxidante de distintas especies químicas respecto al valor del cloro
(Beltrán et al., 1997; Monter et al., 2001).

Especie	Poder de oxidación (V)
F ₂	3.03
^o OH	2.80
O ₂	2.42
H ₂ O ₂	2.07
MnO ₄ ⁻	1.67
HBrO ₂	1.59
ClO ₂	1.50
HClO	1.49

Continuación Tabla 4.1. Comparación del poder oxidante de distintas...

HIO ₂	1.45
Cl ₂	1.36
Br ₂	1.09
I ₂	0.54

4.1 Reactivo de Fenton: Historia y definición

Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton (1894) descubriera la oxidación de muchas moléculas orgánicas en solución acuosa agregando simultáneamente un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. La oxidación pudo comprobarse en intervalos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Por años el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cuál tiene lugar la oxidación.

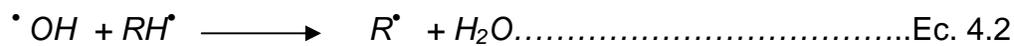
La primera aplicación de este proceso en el área ambiental fue la remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales de origen municipal (Barb *et al.*, 1951; Bishop *et al.*, 1980).

La reacción de Fenton se define como la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso y el peróxido de hidrógeno, aunque esta reacción puede ser también iniciada por la presencia de iones férricos. La velocidad de reacción del reactivo Fenton está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales OH^{\bullet} .

Algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En

muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso Fenton son las siguientes:

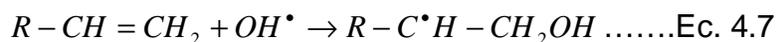


La mezcla de ión ferroso y peróxido de hidrógeno son llamados reactivo fenton tradicional. Si se reemplaza el ión ferroso por ión férrico se denomina reactivo tipo fenton.

4.1.2. Mecanismos de la reacción de Fenton con compuestos orgánicos e inorgánicos

Si sustancias orgánicas están presentes en el sistema Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , este sistema reacciona de muchas maneras generando radicales hidroxilo. Las siguientes reacciones con substratos orgánicos han sido reportadas:

Abstracción de hidrógeno de átomos de carbono alifáticos (Ec. 4.6),
Adición electrofílica a dobles enlaces o anillos aromáticos, (Ec. 4.7) y
Reacciones de transferencia de electrones (Ec. 4.8).



4.1.3 Tipos de procesos de Fenton

El proceso Fenton se puede clasificar principalmente por la forma en que se aplica: en fase homogénea y en fase heterogénea. En la primera clasificación se encuentra el Fenton clásico, el Foto Fenton y el electro Fenton. En lo que respecta a la fase heterogénea, se encuentra el Fenton heterogéneo, utilizando medios de soporte del hierro. A continuación se describe cada tipo de estos procesos.

Proceso de Fenton tradicional

El proceso Fenton es un POA que consiste en la producción de radicales hidroxilo (OH^{\bullet}) mediante la reacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en presencia de una sal de un metal de transición que actúa como catalizador (Lipezynska-Kochany, 1994). Tradicionalmente se utiliza una sal de hierro (cloruro férrico o sulfato ferroso), aunque otros metales presentan las propiedades necesarias para transferir oxígeno. Dentro de estos metales se encuentra el Cu (I), Co (II) y Mn (III), (Sawyer, 1997). Estos radicales hidroxilos reaccionan con los compuestos orgánicos e inorgánicos no siendo selectiva la reacción (Arslan y Balcioglu, 1999).

El método de Fenton involucra a los procesos de coagulación-floculación y oxidación avanzada en una sola etapa (Huh *et al.*, 1996 Lee *et al.*, 1996) y en un solo reactor, lo cual resulta muy atractivo, ya que presenta muchas ventajas en la calidad del agua tratada con respecto a los tradicionales tratamientos biológicos, además de que puede ser aplicado in-situ. Otra ventaja es que el peróxido de hidrógeno, usado como oxidante, es más barato que otros oxidantes y que el hierro, usado como catalizador, es el segundo metal más abundante y el cuarto elemento más abundante en la tierra (Rodríguez, 2003). Una desventaja de este proceso es que se producen una cantidad considerable de lodos con hierro; el Fe^{2+} que no se regenera (Zhimin Qiang, *et al.*, 2003).

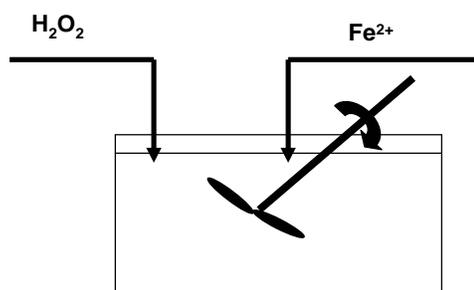


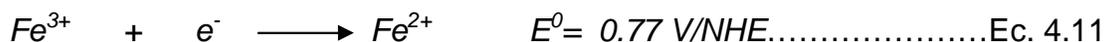
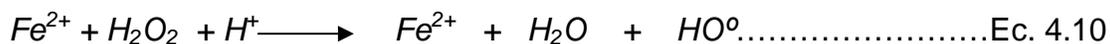
Figura 4.1. Fenton Clásico (Zhimin Qiang, *et al.*, 2003).

Electro Fenton (Oxidación electroquímica)

Esta variante del proceso de Fenton se basa en la electro generación de peróxido de hidrógeno o Fe (II). En presencia del ión hierro y un medio acuoso ácido, el poder de oxidación aumenta debido a la producción de un reactivo puro que es el radical hidroxilo oxidante (HO^\bullet) junto con un electrón ($E^0(\text{HO}^\bullet, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 2.72 \text{ V/NHE}$).

El proceso electro-Fenton puede generar HO^\bullet por la oxidación simultánea de O_2 por medios electroquímicos en presencia cantidades catalíticas de iones de hierro (Aimin Wang, *et al.*, 2004).

A continuación se enlistan las reacciones que se llevan a cabo en este proceso:



Cuando existe una sal de Fe^{3+} , este se reduce a Fe^{2+} en presencia de una corriente eléctrica. A este fenómeno se le llama Electro -Fenton- Reducción de hierro (EF-ReFe). En el EF-ReFe (Figura 4.2), tanto el Fe^{2+} y el H_2O_2 son gastados mientras que el Fe^{2+} es continuamente regenerado en el cátodo (Zhimin Qiang, et al., 2003). Este proceso se esquematiza en la Figura 4.2.

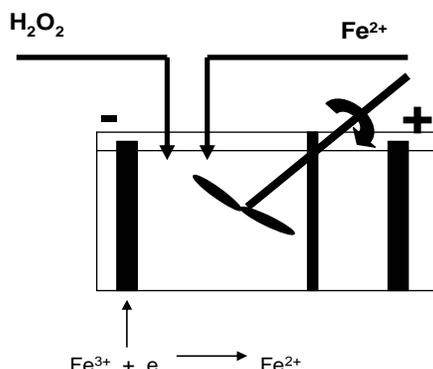


Figura 4.2. Electro -Fenton- Reducción de hierro (EF-ReFe) (Zhimin Qiang, et al., 2003).

Cuando hay una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y se utiliza un ánodo de Fe se lleva a cabo una oxidación de Fe a Fe^{2+} . En este fenómeno EF-OxFe (Fig. 4.3), se tiene que usar una gran cantidad de agua mientras que se utiliza el ánodo de Fe como fuente de Fe^{2+} .

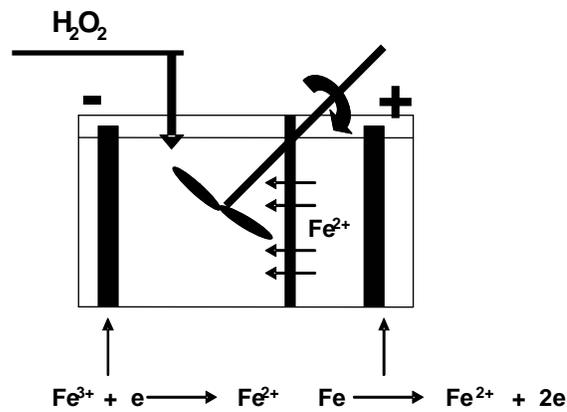


Figura 4.3. Electro- Fenton- oxidación de hierro (EF-OxFe) (Zhimin Qiang, et al., 2003).

Además el Fe^{2+} es regenerado continuamente en el cátodo dependiendo de la capacidad de la celda electrolítica (Zhimin Qiang, *et al.*, 2003).

En la figura 4.4 se ilustra la generación del peróxido de hidrógeno vía Electro-Fenton-agua-reducción de hierro (EF- H_2O_2 -ReFe). En este proceso tanto el H_2O_2 como el Fe^{2+} son regenerados en el cátodo, pero principalmente se enfoca a regenerar al H_2O_2 . En este proceso se presenta la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Zhimin Qiang, *et al.*, 2003).

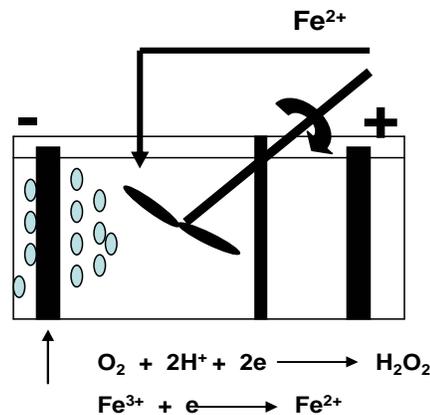


Figura 4.4 Electro-Fenton-agua-reducción de hierro (EF- H_2O_2 -ReFe). (Zhimin Qiang, et al., 2003).

La figura 4.5 representa el Electro-Fenton-agua-oxidación de hierro (EF- H₂O₂ – OxFe), el H₂O₂ es generado mientras que el Fe²⁺ se genera como producto de la oxidación del ánodo de Fe (Zhimin Qiang, et al., 2003).

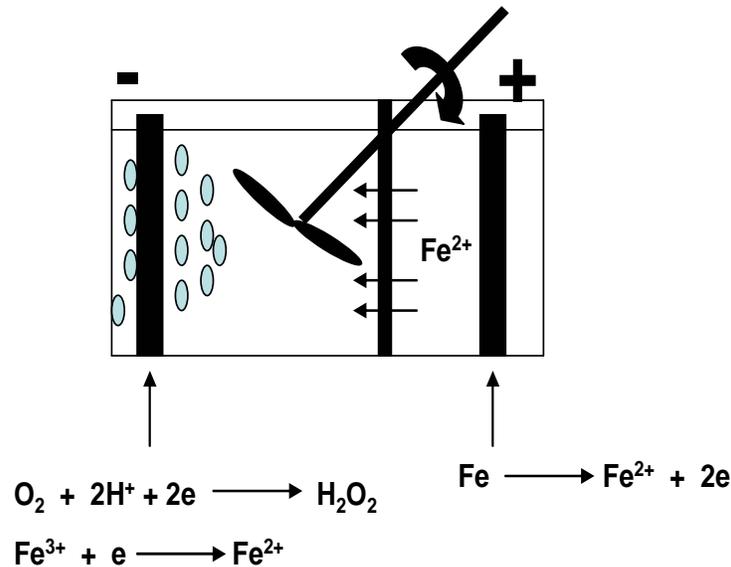


Figura 4.5 Electro-Fenton-agua-oxidación de hierro (EF-H₂O₂ – OxFe) (Zhimin Qiang, et al., 2003).

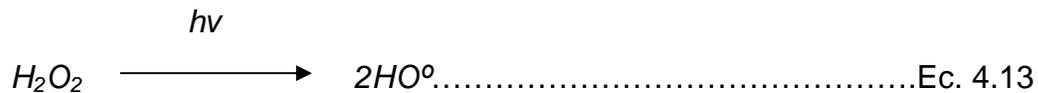
Proceso de Fenton asistido con luz UV y luz solar

De entre los diferentes POA que existen se deben considerar los que presentan las eficiencias más elevadas para remover contaminantes orgánicos en agua. Esto depende de la capacidad del proceso para producir altas concentraciones de los radicales hidroxilos HO[•]. La radiación solar (rayos UV) puede atacar y descomponer moléculas orgánicas rompiendo enlaces y generando radicales libres, pero usualmente se requieren tiempos muy largos y dan como resultado bajas eficiencias de descomposición. Para mejorar los tiempos de

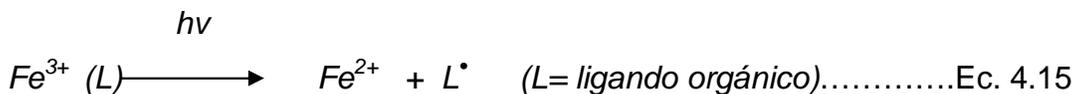
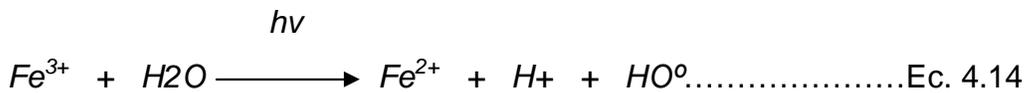
descomposición, se generan los rayos UV en fase homogénea o heterogénea (Chu, *et al.*, 2004).

Durante la radiación de luz UV y aplicando paralelamente un proceso de oxidación avanzada (POA), se aumenta la generación de radicales HO^o, lo anterior se debe a:

- un incremento en la rapidez de reacción en la cual, los radicales libres (•HO) se forman a través de la fotólisis directa de (H₂O₂), con la radiación UV con una longitud de onda por debajo de 360 nm (Chevaldonnet *et al.*, 1986; Chu, 2001),



- y al consumo de Fe(III) en presencia de luz UV generando los radicales libres y el Fe(II) que sirve como catalizador (Horváth and Stevenson, 1993).



En la reacción de Fenton asistido con luz UV, la radiación ultravioleta (300-400 nm) genera simultáneamente Fe²⁺ y HO^o, esto aumenta la velocidad de la reacción (Zhimin Qiang, *et al.*, 2003).

Fenton Heterogéneo

Unas de las desventajas de usar el Fenton tradicional en los tratamientos de aguas residuales son: el intervalo limitado de pH y la producción de lodos con hierro. Es por eso que se ha desarrollado el Proceso Fenton heterogéneo tipo catalítico. Este proceso no causa problemas en la disposición final de lodos con respecto al hierro (Kuznetzova E. et al., 2004), y puede usarse a pH neutro (Moura F. et al., 2004).

Con respecto a las ventajas que tiene el Fenton heterogéneo, se han hecho estudios utilizando como fuentes de hierro la goetita, la hematita, la arcilla mineral e hidróxido de hierro, además de hierro soportado en sílica y/o alúmina (Moura F.C.C. et al., 2004). Además, se usan también resinas de intercambio iónico como soporte de hierro (Riou R.-M. et al, 2004).

4.1.4 Parámetros de influencia

Los principales factores que tienen influencia en las eficiencias de tratamiento de aguas con el método de Fenton son los siguientes:

- 1) pH;
- 2) Concentración de Hierro
- 3) Concentración de H_2O_2
- 4) Temperatura;
- 5) Tiempo de reacción;
- 6) Luz UV/visible.

En los siguientes subincisos se describe cada uno de esos factores listados.

Influencia del pH

El efecto del pH sobre la eficiencia de la reacción es ilustrado en la Figura 4.6 que a continuación se presenta:

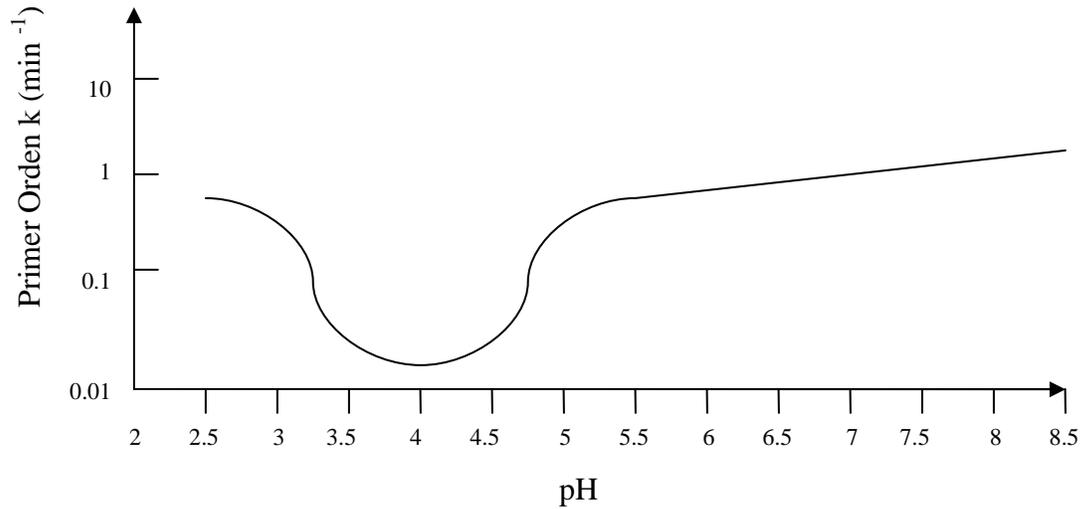


Figura 4.6 Valor de la constante de reacción de Fenton en función del pH.

El pH óptimo se presenta entre los valores 2 y 5. Waite (2002) reportó que el reactivo de Fenton es más efectivo en un pH de 2 a 4. En sus investigaciones Ijeplaar *et al.*, (2002) demostraron que para aguas residuales con un alto contenido de contaminantes, los pesticidas se removieron en un 100% a un pH de 5 y en 20 % a un pH de 7.5.

La poca eficiencia en el intervalo básico es atribuida a la transición de hierro para formar el ión ferroso hidratado hasta una especie férrica coloidal. Esta última especie de hierro descompone catalíticamente al H_2O_2 en O_2 y H_2O , sin formar OH^\bullet .

Influencia de la concentración de Hierro

La mejor dosis de catalizador y oxidante es variable y está generalmente limitada por la formación de radicales HO^\bullet y por el tipo de agua residual que va a ser tratada. La presencia del catalizador es básica para que se lleve a cabo la reacción de Fenton, en ausencia de éste, no existe evidencia de la formación de radicales hidroxilos.

La dosis del catalizador va a depender de la concentración del sustrato y de las eficiencias de remoción que se quieran alcanzar. Se consideran los siguientes aspectos:

- ✓ Una concentración mínima de 3-15 mg Fe /L permite que se lleve a cabo la reacción de Fenton dentro de un período razonable, sin importar la concentración de material orgánico presente.
- ✓ Una relación constante de Fe^{2+} : Sustrato superior al valor mínimo (típicamente una parte de Fe por 10-50 partes de sustrato), es necesaria para obtener eficiencias adecuadas.
- ✓ Una dosis adicional de Fe satura las propiedades quelantes de las aguas residuales, debido a que es necesario tener el hierro no acomplejado para poder catalizar la formación de radicales hidroxilo.
- ✓ La dosis de hierro puede ser expresada como una relación con respecto a la dosis de peróxido de hidrógeno y el intervalo típico es de una parte de hierro por 5-25 partes de peróxido de hidrógeno en peso (González, 2001).

Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

La concentración de oxidante (H_2O_2) depende de la cantidad de hierro que se utilice, para obtener una mayor eficiencia de este proceso catalítico, típicamente

se utiliza una relación Hierro: H_2O_2 (en peso) de 1:5-1:25, respectivamente (González, 2001).

Influencia de la temperatura

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton se incrementa con la temperatura siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20 °C. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta arriba de 40 o 50 °C la eficiencia del peróxido decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición de H_2O_2 en O_2 y H_2O . La aplicación comercial del reactivo de Fenton ocurre a temperaturas entre 20-40 °C. La aplicación de reactivo de Fenton para el pre-tratamiento de aguas residuales altamente concentradas puede requerir una adición secuencial o controlada del H_2O_2 para moderar el aumento de la temperatura como resultado de la reacción (en una o dos etapas). Cuando la dosis de H_2O_2 excede de 10-20 g/L se debe moderar la temperatura no sólo por razones económicas sino también por razones de seguridad (Malpica de la Torre J., 2002).

Influencia del tiempo de reacción

El tiempo de reacción va a depender de la dosis del catalizador y de las características del agua residual, entre otras variables. Por ejemplo, para una oxidación simple de un agua con fenol (menos de 250mg/L) el tiempo de reacción es de 30-60 min. Para aguas más concentradas y complejas la reacción puede tomar varias horas. En tales casos, la reacción es más efectiva que añadiendo al inicio todo el hierro y el peróxido.

Influencia de la radiación con luz UV/visible

En investigaciones recientes se ha demostrado que la iluminación con luz UV/visible de los sistemas $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ incrementa significativamente la velocidad de degradación de algunas sustancias orgánicas. Como es el caso de Oliveros *et al.* (1997) que concluyeron que el empleo de radiación UV/visible acelera fuertemente la reacción de Fenton facilitando la velocidad de degradación. Otro estudio que apoya esta hipótesis fue el realizado por Chen *et al.* (2001). Estos autores concluyen que la reacción de Fenton, aplicada en la degradación de colorantes, la irradiación de luz visible acelera fuertemente la reacción Fenton. El efecto benéfico de la luz UV se atribuye a la formación directa del radical OH^\bullet y a la generación de Fe^{2+} de la fotólisis del complejo $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en disolución.

4.1.5 Aplicaciones del Proceso de Fenton

Actualmente, el reactivo Fenton tiene una gran cantidad de aplicaciones, aunque la principal está enfocada a la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales. Las primeras aplicaciones fueron realizadas a aguas municipales, pero hoy en día se han hecho estudios donde los resultados obtenidos para la degradación de contaminantes orgánicos complejos han sido muy efectivos (Malpica de la Torre J. 2002). En la tabla 4.2, se enumeran una serie de contaminantes tratados por el reactivo Fenton:

Tabla 4.2. Contaminantes diversos tratados con el reactivo de Fenton.

Parámetro	Contaminante ejemplo	Tipo de Proceso Fenton	Referencia
Color y carbono orgánico total	Ácido rojo 14 (AR14)	Electro Fenton	Aiming W. et al., 2004
Cloruros orgánicos (TOX)	4-cloro-3-metil fenol	Fenton clásico	Lopez et al., 2004
Plaguicidas	Tebutiurón, diurón y 2,4-D	Foto- Fenton	Paterlini W. C., et al, 2004
	Fenitrotión	Foto Fenton	Derbala A.S et al.,2004
	Atrazina	Fenton clásico	Chan k.h. et al., 2002
	Diuron, Formatanato y Metomilo	Foto-Fenton	Malato S. et al., 2002)
Fenoles residuos de la agricultura (Herbicidas)	Clorofenóxidos (4-clorofenol; 4-cloro o-cresol; 2,4-diclorofenol; 2,4,5-triclorofenol)	Electro-Fenton	Brillas E. et al., 2004
Fenoles	Fenol	Fenton y Foto Fenton	Maciel R., et al, 2004; Cavita V. y Palanivelu R, 2003.
Ácidos complejos	Ácido 2,4,5-triclorofenoxiácetico	Electro Fenton y Foto electro-Fenton	Boye B. et al., 2003

4.2 Generalidades de foto catalizadores soportados a base de Hierro:

Definición y clasificación

Un catalizador soportado de óxido metálico consiste en un componente de óxido metálico depositado en la superficie de un sustrato que usualmente tiene una gran área superficial. El componente óxido metálico es la fase activa del

catalizador. Estos catalizadores tienen una amplia aplicación en las industrias del petróleo, la Química y del control de contaminantes.

En el caso de foto catalizadores soportados a base de hierro, el hierro, proveniente de alguna sal disuelta, se deposita en la superficie del soporte mediante algún método de síntesis de catalizadores y posteriormente se calcina para formar el óxido metálico.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja, pueden ser clasificados de acuerdo a varios parámetros, los tres más importantes son:

A) LA FASE ACTIVA

B) EL SOPORTE

C) MÉTODO DE SÍNTESIS

Clasificación de foto catalizadores con base en la fase activa

La fase activa es propiamente la sustancia catalítica que se deposita sobre el soporte y, la que produce la aceleración de una reacción química para la cual es utilizado el catalizador. Los ejemplos citados en la siguiente tabla son casos típicos (tabla 4.3). Para foto catalizadores de hierro, las fases activas más reportadas se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.3 Fases activas típicas utilizadas para la síntesis de fotocatalizadores y sus características.

(Morales E., 2000).

TIPO	EJEMPLOS	FUNCIÓN PRINCIPAL
Metales	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag	Hidrogenaciones Deshidrogenaciones
Óxidos y Sulfuros metálicos	NiO, ZrO, V ₂ O ₅ , CuO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₃	Oxidaciones, Reducciones, Desulfuraciones
Ácidos	Al ₂ O ₃ - SiO ₃ , H ₃ PO ₄	Cracking, Isomerización, Alquilación, Polimerización.

Tabla 4.4 Fases mineralógicas de hierro comúnmente utilizadas en catalizadores soportados para remover contaminantes.

Autor	Fases mineralógicas superficiales	Compuesto removido
Yuranova <i>et al.</i> , 2003.	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Naranja II: Co=0.05 mM Dosis catalizador= 0.96 g/L Intensidad luz: 90 mW/cm ² pH=3 T reacción: 70 °C Dosis H ₂ O ₂ óptimas: 80mM Degradación mayor a 90% en 120 min

Continuación tabla 4.4 Fases mineralógicas de hierro comúnmente utilizadas...

Martinez <i>et al.</i> , 2006.	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fenol: Co=0.5 g/L Luz UV=313 nm, T= 25 °C, pH=6 Dosis catalizador= 0.5 g/L Dosis H ₂ O ₂ = 2.450 g/L 97.8% degradación 150 min
Hsueh <i>et al.</i> , 2006	γ-FeOOH (Lepidocracita)	Colorante reactivo negro 5: 0.1 mM Luz UV= 365 nm, T= 25 °C, pH=7. Dosis catalizador= 5 g/L Dosis H ₂ O ₂ = 24..9 mM Degradación del 80 % en 240 min.
Araña <i>et al.</i> , 2003	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Ácidos Carboxílicos (fórmico, maléico, acético, acrílico): Co= 50 mg/L Se monitoreó la disminución de Carbono Orgánico Total (COT): Ácido Fórmico: 100% disminución en 0.45 h Ácido Maleico: 100% disminución en 0.45 h Ácido Acético: 100% disminución en 5 h Ácido Acrílico: 100% disminución en 4.5 h
Lackhoff y Niessner, 2002	Fe ₂ O ₃ (Hematita) FeTiO ₃ (Ilmenita o trióxido de titanio ferroso)	Atrazina: Co= 500 ng/L Dosis catalizador= 5 g/L pH= 7.5-8 Se calcularon los coeficientes de velocidad de degradación de atrazina: Para Hematita: 0.375 x 10 ⁻³ / min Para Ilmenita: 0.125 x 10 ⁻³ / min
Chou <i>et al.</i> , 2003	α-FeOOH (Goetita) λ-FeOOH (Lepidocracita)	Ácido Benzoico: Co= 116 mg/L pH=4.3 Dosis catalizador= 10 g/L 95% de remoción en 480 min con λ-FeOOH 5% de remoción 480 min con α-FeOOH

Se observa en la tabla 4.4 que la especie de hierro más utilizada en catálisis es la hematita ya que es la fase catalítica más activa (Martinez *et al.*, 2006)

Clasificación de foto catalizadores con base en el soporte utilizado

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada y generalmente es muy poco activa en la reacción catalítica.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panel. Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Los soportes más utilizados son: las zeolitas, la alúmina (AlO_3), la sílice (SiO_2), la titania (TiO_2) y el carbón activado. La tabla 4.5 presenta un resumen de las principales características fisicoquímicas de estos materiales. Se observa en dicha tabla que uno de los materiales idóneos para ser utilizado como soporte catalítico es el carbón activado ya que al poseer un área superficial mayor, existen un mayor número de sitios de adsorción en donde puede ser atrapado el agente contaminante, además de poseer una mayor área para que los iones metálicos que se van a depositar se dispersen mas homogéneamente. (Tseng, Wey, 2006)

Tabla 4.5. Diversos soportes utilizados en la síntesis de foto catalizadores.

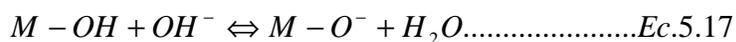
Tipo de soporte	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Zeolita Artificial (Mendez, 2007)	829-1000	0.2-0.7	23-25
AlO ₃ (Hidalgo, 2006)	155	5-200	0.1
SiO ₂ (Haber <i>et al.</i> , 2003)	306	9	0.90
TiO ₂ (Debeila <i>et al.</i> , 2004)	49	14	0.70
Carbón activado (Tseng, Wey, 2006)	1100	2-50	0.5

Clasificación de foto catalizadores con base en el proceso de síntesis

Existen varios métodos para la producción de catalizadores, los más utilizados son los siguientes: intercambio iónico, impregnación, depósito por precipitación homogénea, proceso sol-gel y depósito por vapor químico. Estos procesos de síntesis se describen a continuación.

Intercambio iónico: consiste en la reacción de los grupos superficiales del soporte y los iones de la sal precursora. En este proceso una disolución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o un

cación, se pone en contacto con el material que servirá de soporte y con el cual el ión liberado en la disolución establece un enlace químico que posteriormente será reducido. La carga de los grupos superficiales del soporte se puede controlar por el pH de la disolución, de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Pinna, 1998):



En medio ácido (ec. 5.16), los sitios de adsorción en la superficie (M-OH) están positivamente cargados y pueden cubrirse por aniones, en tanto, en medio básico (ec. 5.17) los sitios superficiales ácidos (M-OH) están negativamente cargados y cubiertos por cationes. Con el método de intercambio iónico se obtienen catalizadores que presentan dispersión metálica homogénea pero la carga metálica que puede soportar está limitada por la capacidad de intercambio iónico del soporte. (Schwarz, 1995)

Impregnación: Existen dos tipos de procesos de impregnación: la impregnación por mojado incipiente, que generalmente se utiliza para soportes peletizados; y la impregnación húmeda, que se utiliza generalmente para soportes pulverizados. En la impregnación por mojado incipiente se requiere conocer el volumen de los poros del soporte con el objeto de ajustar la concentración de la disolución precursora en función de la fase activa que se desee introducir en el soporte. La disolución precursora de catalizador se añade gota a gota hasta que la adición de la última gota da lugar a la formación de una película fina de líquido que indica que el volumen de poros está lleno; y en la impregnación húmeda el soporte es mojado generalmente con un exceso de disolvente que contiene los iones del metal que se quiere depositar en el soporte. El exceso de solvente se evapora. En general, la impregnación por mojado incipiente produce una mejor dispersión y una distribución de tamaño de partícula más homogéneo que la impregnación

húmeda. En los procesos de impregnación se requiere que el soporte esté en contacto con una cierta cantidad de solución del metal precursor, usualmente una sal, después ésta es secada y calcinada. (Pinna, 1998). Con el método de impregnación se obtienen catalizadores con alta carga metálica pero normalmente el tamaño de partícula es grande debido a que las interacciones metal-soporte son débiles. (Schwarz *et al.*, 1995)

Depósito por precipitación homogénea: En este método, la solución que contiene la sal metálica está en contacto bajo agitación con un reactivo que precipitará los iones metálicos (una base, por ejemplo) como hidróxido y/o carbonato. Después de lavarse, éste puede ser transformado a óxido por calentamiento. (Pinna, 1998)

Proceso sol-gel: El principio básico de este proceso envuelve la formación de un sol que es una suspensión líquida de partículas sólidas de entre 1 nm y 1 micron que es obtenido por hidrólisis y condensación parcial de un material primario (ya sea sal inorgánica o metal alcóxido). Esta etapa es seguida por la formación de un gel que puede ser producido ya sea por una futura condensación sol en una red tridimensional o por desestabilización de una solución de soles preformados. Finalmente este gel, de alta viscosidad, es depositado en forma de películas sobre algún soporte. La viscosidad del gel juega un papel importante en este proceso; a mayor viscosidad se puede depositar en la superficie del soporte mayor número de películas de gel. Las ventajas de este método incluye la habilidad de mantener alta pureza, cambiar las características físicas como la distribución del tamaño de poro y su volumen, variar la homogeneidad de composición a nivel molecular, preparar muestras a bajas temperaturas, incorporar multi componentes en un solo paso, y producir muestras con diferentes formas físicas.

Depósito por Vapor Químico (DVQ): Es el nombre genérico de un grupo de procesos en los cuales se tiene la fase activa del catalizador en fase vapor y ésta se deposita en el soporte mediante una reacción química entre dicho vapor y los sitios superficiales del soporte. La velocidad de depósito depende de la velocidad de dicha reacción química superficial.

Existen varios procesos DVQ; se pueden clasificar de acuerdo con la temperatura o presión de trabajo, tipo de reactor; pero una forma más simple de clasificación es tomando en cuenta la fuente de energía con la cual se realiza la reacción química de depósito (Benmessaoud, 2001):

Tabla 4.6. Técnicas DVQ, sus parámetros de influencia y características

(Benmessaoud, 2001).

Técnica DVQ	Parámetros del Proceso	Características
APCVD (por sus siglas en inglés: Atmospheric pressure chemical vapor deposition)	Temperatura: 600-1100 °C Flujo > 3.0 sccm Reactor horizontal, vertical	Velocidad de depósito alta (> 1 μm/min) Baja uniformidad de películas formadas
LPCVD (por sus siglas en inglés: Low-pressure chemical vapor deposition)	Temperatura: 600-1100 °C Flujo < 3.0 sccm Reactor horizontal, vertical P < 1 Torr	Velocidad de depósito baja (< 1 μm/min) Buena uniformidad de 3 películas formadas
LCVD (por sus siglas en inglés: Laser chemical	Temperatura variable 1.0 Torr < P < 1.0 atm	Velocidad de depósito altas, inclusive a bajas T

Continuación Tabla 4.6. Técnicas DVQ, sus parámetros de influencia...

vapor deposition)	Bajo flujo Lámpara de Hg	Difícil control de la capa deposita
PCVD (por sus siglas en ingles:Photoinduced chemical vapor deposition)	Temperatura ambiente Presión variable Vapor de Hg Lámpara UV o Láser	Velocidad de depósito baja No uniformidad con grandes áreas de depósito
PECVD (por sus siglas en ingles: Plasma enhanced chemical vapor deposition)	Temperatura: 25-400 °C Flujo<500 sccm Presión < 1 Torr Potencia= 10 kW Frecuencia= 50kHz-2.45GHz	Velocidad de depósito altas Buena uniformidad

En la tabla 4.6 se observan las características de cada proceso DVQ. Para que un proceso DVQ sea eficiente, en cuanto a producir catalizadores con aceptables propiedades superficiales, las películas depositadas en el soporte deben tener una buena uniformidad; además de tener alta velocidad de depósito. De las técnicas arriba mencionadas, PECDV es la que tiene ambas características antes mencionadas, por tanto, es el método DVQ más eficiente. En la figura 4.7.se representa un típico reactor utilizado en el proceso DVQ (http://edu.chem.tue.nl/6KM10/sheets/SET-slides_lecture9.pdf).

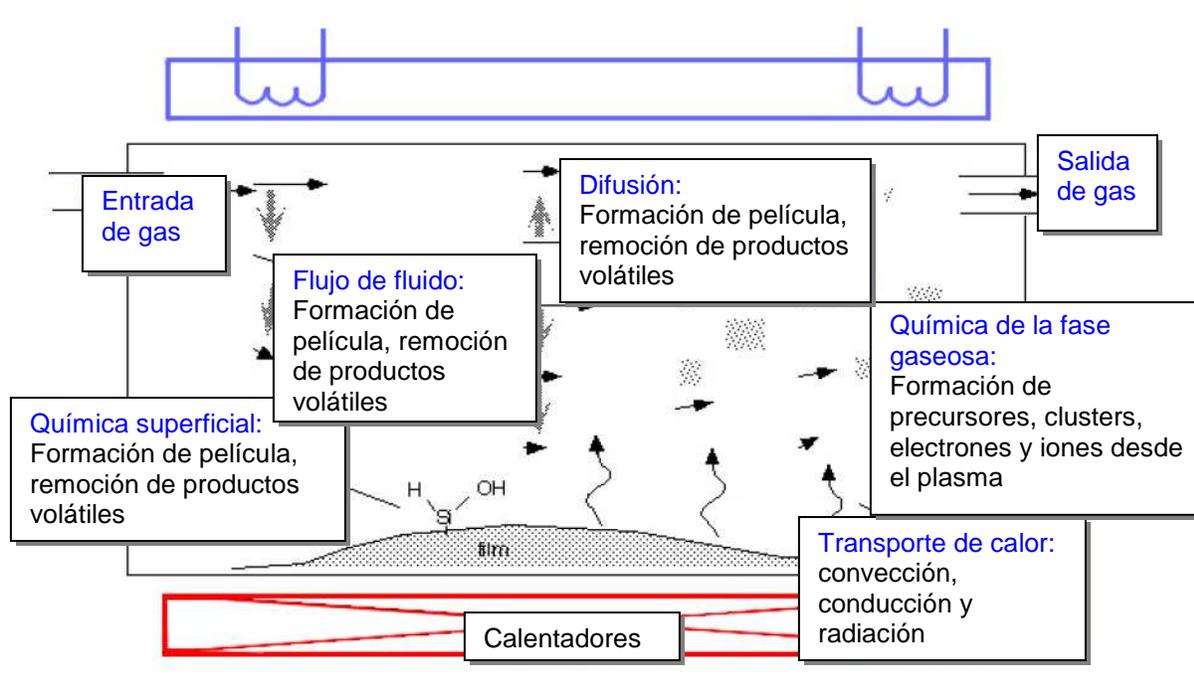


Figura 4.7. Esquema de una cámara de DVQ

4.2.1 Parámetros de influencia de la síntesis

La Tabla 4.7 presenta una lista de los principales parámetros que influyen cuatro de los cinco métodos más utilizados para la síntesis de foto catalizadores.

Tabla 4.7. Parámetros de Influencia de los procesos de síntesis de foto catalizadores

Método de síntesis	Variables de influencia
Intercambio Iónico (Schwartz, 1995)	<ul style="list-style-type: none"> • pH de la disolución impregnante. • Tipo de soporte. • Tipo de sal precursora.

Continuación Tabla 4.7 Parámetros de influencia de los procesos...

	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de intercambio. • Temperatura y tiempo de calcinación.
<p>Impregnación (Vianney, 2007)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de la disolución impregnante. • Volumen de disolución impregnante. • Tipo de sal precursora. • Tiempo de impregnación • Temperatura y tiempo de calcinación.
<p>Deposición-precipitación Homogénea (García, 2006)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • pH de la disolución impregnante. • Tipo de sal precursora. • Tipo de reactivo precipitante. • Flujo y concentración de reactivo precipitante • Tiempo de reacción. • Temperatura y tiempo de calcinación.
<p>Proceso sol-gel (Vazquez, 2000)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • pH de la disolución. • Tipo de sal precursora. • Viscosidad del gel formado

A continuación se profundiza la influencia de cada variable en el proceso utilizado en esta tesis; la impregnación.

Influencia del tipo de soporte

Dependiendo del tipo de soporte utilizado, las propiedades superficiales del catalizador sintetizado (área superficial, dispersión de iones metálicos, etc.) se verán favorecidas, lo que se traduce en una mayor eficiencia catalítica. Long y

Yang, 2002 sintetizaron tres catalizadores de hierro soportados en tres diferentes soportes (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2). Se evidencio que los catalizadores con soporte Al_2O_3 presentan mejores propiedades superficiales ($\text{Á Sup: } 245 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Vporo: } 1.10 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{Dporo: } 11.9 \text{ nm}$) que los otros dos (TiO_2 ; $\text{Á Sup: } 104 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Vporo: } 0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{Dporo: } 3.7 \text{ nm}$, y SiO_2 ; $\text{Á Sup: } 29 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Vporo: } 0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\text{Dporo: } 6 \text{ nm}$).

Influencia de la sal precursora

En trabajos previos revisados, son dos las sales precursoras que más utilizan para sintetizar foto catalizadores de hierro, en uno, el hierro esta enlazado a un compuesto orgánico; acetyl acetato de hierro [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$], y en otro, a uno inorgánico; nitrato de hierro (III) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]. Araña *et al.*, produjeron dos foto catalizadores de hierro utilizando ambos precursores y encontraron que los sintetizados con precursor inorgánico tenían una velocidad de degradación mayor de ácido fórmico (0.45 h vs 5 h); esto puede deberse a que cuando se lleva acabo el proceso de calcinación en los preparados con $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ se presenta la descomposición del precursor, como consecuencia, los foto catalizadores pueden contener carbono como impureza que puede tener un efecto negativo en la actividad foto catalítica (Navío *et al.*, 1996), además, debido también a la descomposición de la sal precursora en presencia de oxígeno, existe pérdida del contenido metálico (Granados, 2000).

Influencia de la concentración y del volumen de la disolución impregnante

Cómo la disolución impregnante es la que contiene los iones metálicos que van a ser depositados en el soporte, la concentración es muy importante ya que de esta última dependerá la concentración del metal soportado. Lv *et al.*, 2005 utilizaron una solución de iones férricos 0.02M y reportaron concentraciones superficiales de hierro de alrededor de 5.87 mol/g; mientras que Yuranova *et al.*, 2003 utilizó

una solución de hierro de concentración de 1 M y reportó una concentración superficial de hierro 17.9 mol/g soporte, es evidente que ha mayor concentración de solución impregnante mayor será el contenido de hierro en el catalizador, sin embargo; una concentración superficial muy alta de metal puede modificar el área superficial del soporte disminuyendo la misma (Araña *et al.*, 2003)

En cuanto al volumen, se puede utilizar uno igual al volumen de los poros del soporte (mojado incipiente) o uno mayor (mojado por volumen en exceso). Granados, 2000 sintetizó 2 catalizadores por ambos métodos y concluyó que aunque los sintetizados con un volumen en exceso presentan una mayor dispersión metálica, también da lugar a fuertes interacciones metal-soporte, lo que se traduce en la formación de nuevas especies químicas del metal soportado. En estudios anteriores (Bartholomew y Pannell, 1980) se reportó que las interacciones entre el soporte y el óxido metálico dan como resultado que una fracción considerable del precursor metálico tenga un estado de oxidación por encima de su valor normal siendo estas menos reactivas.

Influencia de la Temperatura y tiempo de calcinación

Esta es una de las variables más importantes ya que de ella depende la especie final de hierro que se tendrá en el foto catalizador. Así, a 400 °C y 1h de calcinación se tiene presente el compuesto Fe_3O_4 (magnetita) (Alcalá y Real, 2006), Yuranova *et al.*, 2003; calcinando 3h a 100, 200 y 300 °C reportó el compuesto Fe_2O_3 (Hematita) y como esta última es la fase activa más activa, es preferible calcinar a temperaturas menores o iguales a 300 °C. Además, a temperaturas mayores el valor del área superficial disminuye, con respecto al valor que tenía el soporte inicialmente; Wang *et al.*, 2006 reportó una disminución en el área superficial de 3 foto catalizadores calcinados a 300 °C y 600 °C (249, 354 y 427 m^2/g vs. 4, 5 y 5 m^2/g , respectivamente) siendo que el área superficial del soporte utilizado era de 400 m^2/g .

4.2.2 Parámetros de caracterización de fotocatalizadores

Los parámetros más importantes que se cuantifican para caracterizar a un fotocatalizador son:

- Concentración superficial de hierro
- Tamaño de partícula del metal depositado
- Dispersión de partícula (área superficial metálica)
- Área superficial específica

A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de estos cuatro parámetros de caracterización de un fotocatalizador.

Concentración superficial de hierro

Es la cantidad de hierro que se encuentra depositada en la superficie del soporte (g/kg, % peso). Esta cantidad se calcula de la siguiente manera (Chou, *et al.*, 1999)

$$C_{ST} = C_T - C_S \dots\dots\dots Ec.4.18$$

Donde:

C_{ST} = Concentración superficial total de hierro

C_T = Concentración total de hierro

C_S = Concentración de hierro en el soporte

Tamaño de partícula del metal depositado

La razón volumen/superficie (V/S) nos da una magnitud que es proporcional al tamaño de características de las partículas catalíticas. Lo que se busca en un catalizador es que el tamaño de las partículas sea el menor posible ya que el

área específica se incrementa al reducir el tamaño de partícula. Si asumimos que todas las partículas soportadas son esféricas con diámetro D, podemos obtener la siguiente relación:

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{D} \dots\dots\dots Ec.4.19$$

Si D es el diámetro medio de la partícula, θ (m);

$$\theta = 6 \frac{V}{A} \dots\dots\dots Ec.4.20$$

Donde:

V: volumen de la fase activa el cual se determina con la densidad y la masa del metal (m³/g).

A: área superficial de la fase activa (m²/g).

<http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>

Dispersión de partícula (Porcentaje expuesto)

El grado de dispersión se define como la relación del número de átomos metálicos superficiales en un catalizador con respecto al número total presentes. La IUPAC recomienda utilizar el término “porcentaje expuesto” en lugar de “dispersión”. Para una partícula metálica de 1 µm de tamaño, la fracción expuesta es alrededor de 0.001. El promedio de la fracción expuesta se mide directamente determinando el número de átomos superficiales presentes dados por la quimisorción selectiva, combinada con el conocimiento de la cantidad total presente del metal. (Satterfield, 1980)

Área superficial específica

El área superficial específica es la cantidad de área reactiva disponible para la adsorción de moléculas por unidad de peso del material. Es la suma del área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, expresada en m²/g. El área superficial externa corresponde al área geométrica de la partícula, mientras que el área superficial interna corresponde al área (paredes) de los poros.

<http://www.tdx.cesca.es//TDX-0518105-3209//10Cahj10de32.pdf>

Como alrededor del 98% del área superficial se encuentra dado por el área de los poros (<http://www.conditionade.com/spanish/32.htm>); es importante definir la clasificación de los mismos; según la IUPAC:

- Microporos, con diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

(www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/analisis_termico/autosorb.html)

El cálculo del área superficial específica, S, de un adsorbente se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$S = V_m * N_A * A \dots \dots \dots Ec.4.21$$

Donde:

V_m : cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre 1g de adsorbente (g/g).

N_A : número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol).

A : superficie cubierta por una molécula adsorbida (m²).

El valor de V_m se puede determinar de dos formas:

- 1) Observación directa de la cantidad de un colorante para formar la monocapa sobre una masa conocida de una arcilla.

Cuando un colorante en disolución acuosa se adsorbe sobre las partículas de arcilla, la primera capa mono molecular se retiene irreversiblemente y no es posible removerla, mientras que las subsecuentes capas adsorbidas pueden serlo mediante lavados. Por lo tanto, el valor de V_m puede estimarse estableciendo la cantidad de colorante límite entre tener líquido sobrenadante coloreado e incoloro.

- 2) Isoterma de adsorción de BET:

Fue obtenida por Brunauer, Emmet, Teller para explicar la adsorción en multicapas. En el caso de un vapor adsorbido, la ecuación es:

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{(K - 1) P}{V_m K P_0} \dots\dots\dots Ec.4.22$$

Donde:

X : es el volumen del gas adsorbido a presión P por gramo de adsorbente (cm^3/g);

P_0 : es la presión de saturación del gas;

V_m : es el volumen necesario para cubrir en su totalidad la superficie por una capa mono molecular (g/g);

K : es una constante involucrada con la energía de adsorción. (Pinzón, 1997)

Cuando el adsorbato se encuentra en solución la ecuación 4.30 se convierte en:

$$\frac{C}{X(C_0 - C)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{(K-1) C}{V_m K C_0} \dots\dots\dots Ec.4.23$$

Donde:

X: cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente.

C₀: concentración inicial de la disolución.

C: concentración final de la disolución.

El valor de X_m se encuentra combinando la pendiente con la ordenada al origen de la función lineal que resulta cuando se representa en una gráfica: P/X(P₀-P) vs P/P₀ o en el caso de adsorbato en disolución: C/X(C₀-C) vs C/C₀.

3) Isotherma de adsorción de Langmuir:

Es el modelo más simple y antiguo, fue formulado por Langmuir en 1918. Supone adsorción en mono capas únicamente.

La expresión matemática de esta isoterma es:

$$\frac{P}{X} = \frac{1}{V_m * K} + \frac{P}{V_m} \dots\dots\dots Ec.4.24$$

O para el adsorbato en disolución:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{V_m * K} + \frac{C}{V_m} \dots\dots\dots Ec.4.25$$

(Pinzón, 1997)

Tabla 4.8 Parámetros de caracterización reportados

Autor/año	Área superficial (m ² /g)	Contenido de hierro (%)	Tamaño De Partícula deposita (nm)
Yuranova <i>et al.</i> , 2003	0.37	0.1	-----
Liou <i>et al.</i> , 2005	Cat 1: 0.70 Cat 2: 3.01 Cat 3: 9.22	Cat 1: 47.7 Cat 2: 55.8 Cat 3: 61.6	-----
Martinez <i>et al.</i> , 2006	872	1.2%	-----
Wang y Silva, 2006	Cat 1: 163 Cat 2: 249	-----	Cat 1: 16 nm Cat 2: 5.2 nm
Feng <i>et al.</i> , 2004	130	0.05	13
Araña <i>et al.</i> , 2005	Cat 1: 44 Cat 2: 44	Cat 1: 0.5 Cat 2: 3	-----

4.3 Generalidades de la Atrazina: Definición y clasificación

La atrazina es un herbicida orgánico nitrogenado derivado de la triazina. En su estado sólido puro es un polvo blanco, sin olor. Es moderadamente soluble en agua (30 mg/L, 25 °C) (OMS, 2004) y se disuelve bien en compuestos como la acetona, el cloroformo o el acetato de etilo. Es una sustancia poco volátil, reactiva o inflamable. El compuesto grado técnico se comercializa en forma de suspensión, polvo o gránulos y tiene una pureza entre 92% y 99.9%.

La atrazina se utiliza para controlar la aparición de malezas en cultivos de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos y el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. El nombre comercial más conocido en México de la atrazina es Gesaprim®, entre otros, como Aatrex®, Aatram®, Atratol® (ATS&DR, 2003).

4.3.1 Estructura y propiedades Físicoquímicas

La Figura 4.8 y la Tabla 4.9 presentan respectivamente la estructura química de la atrazina o 6-Cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina y sus propiedades físicoquímicas.

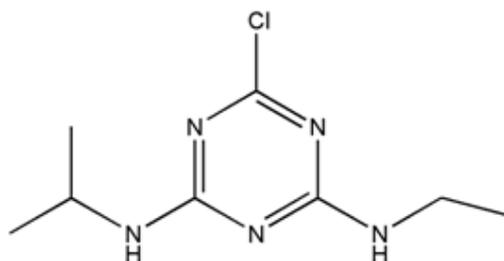


Figura 4.8 Estructura química de la atrazina.

Tabla 4.9 Datos de propiedades químicas de atrazina relacionados con el potencial de contaminación

<u>Nombre químico:</u>	Atrazina
Solubilidad promedio en agua (mg/L)	32
Coeficiente de Adsorción (Koc)	93
Vida media por hidrólisis (días)	30
Vida media en suelo en condiciones aerobias (días)	146
Vida media en suelo en condiciones anaerobias (días)	159

Continuación Tabla 4.9 Datos de propiedades químicas de atrazina

No. CAS :	199312-24-9
U.S. EPA PC Code:	080803
CA DPR Chem Code:	45
Peso molecular:	215.6851

No se adsorbe fuertemente a las partículas del suelo. Debido a su vida media en el agua (hidrólisis) y a su moderada solubilidad en la misma, puede también ser arrastrada por el agua de lluvia hacia áreas cercanas al área de aplicación, incluyendo arroyos, lagos u otras corrientes de agua. Cierta cantidad de atrazina puede migrar desde la superficie del suelo a capas del suelo más profundas y entrar al agua subterránea, todo esto, por su lenta degradación. Después de que la atrazina se aplica en el suelo, permanecerá ahí por días o meses. En raras ocasiones permanecerá en el suelo durante varios años, todo esto como consecuencia por su vida media en suelo. (ATS&DR, 2003).

4.3.2 Toxicología

La atrazina es un compuesto ligeramente tóxico para peces y otras formas de vida acuática y presenta bajos niveles de bio acumulación en organismos vivos tales como algas, bacterias, almejas o peces y, por lo tanto, no se acumula en la cadena alimenticia (ATS&DR, 2003).

Tabla 4.10. Datos toxicológicos de la Atrazina

(Dean, John A, Manual de Química Lange, 1990).

Tipo toxicológico: Ligeramente tóxico	
DL ₅₀ Oral:	DL ₅₀ Cutánea:
Ratas= 3090 mg/kg	Ratas> 3000 mg/kg
Ratones=1750 mg/kg	Conejos= 7500
Conejos=750 mg/kg	mg/kg
Hamster=1000 mg/kg	

4.3.3 Exposición humana y efectos tóxicos

La información acerca de los efectos tóxicos de la atrazina en humanos es limitada, sólo se han realizado algunos estudios epidemiológicos y de exposición ambiental a dicho herbicida. Los efectos conocidos están relacionados principalmente a daños reproductivos y daños en el desarrollo fetal. En parejas de agricultores expuestos a atrazina se ha observado un incremento en el riesgo de crecimiento intrauterino retardado (Savitz *et al.*, 1997) y en poblaciones expuestas a través del agua de bebida, un aumento en el número de nacimientos prematuros (Munger *et al.*, 1997). Asimismo, se ha descrito un caso de dermatitis por contacto (Schlicher y Beat, 1972) y un caso de intoxicación fatal por ingestión intencional de atrazina (Pommery *et al.*, 1993). Además, la exposición a atrazina se ha asociado a un aumento en la incidencia de cáncer de estómago (Van Leeuwen *et al.*, 1999); sin embargo, la atrazina no ha sido clasificada hasta ahora como un compuesto cancerígeno para el humano y se ubica en el Grupo 3 de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC por sus siglas en inglés).

4.3.4 Legislación para atrazina en agua potable

Hoy en día existe la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano." En la cual se manejan los límites máximos permisibles para plaguicidas pero no se encuentra contemplada la atrazina. Este plaguicida está dentro de la lista de los plaguicidas autorizados (CICOPLAFEST, 2006) pero no da información de concentración permitida para calidad de agua de consumo humano.

A nivel internacional, la Organización Mundial de la Salud marca un valor guía de 2 µg/L para agua de consumo humano (OMS, 2004). Por otra parte, la USEPA propone un valor de 3 µg/L para agua con fines de consumo humano (USEPA, 2004).

4.3.5 Métodos analíticos para la detección de atrazina en agua.

En la tabla 4.11 se analizan algunos de los métodos reportados en literatura para identificar atrazina en medio acuoso.

Las principales técnicas instrumentales para la detección de herbicidas en agua son la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) siendo esta última un método alternativo para la detección de atrazina (Hodgeson *et al.*, 1994; Catalina *et al.*, 2000; Ollers *et al.*, 2001). De este modo los métodos de alta resolución son de esencial importancia para el preciso monitoreo de triazinas a nivel trazas en medio acuoso; el mayor número de métodos reportados en literatura para determinación de triazinas en agua involucra separación por HPLC. (Carabias *et al.*, 2003; Asperger *et al.*, 2002). La tabla 4.11 presenta algunos estudios reportados para la determinación de atrazina por HPLC.

Tabla 4.11. Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina presente en agua

Cromatógrafo de líquidos	Tipo de detector	Tipo de columna	Cartuchos p/ detección	Límite de detección (µg/L)	Fase móvil	Velocidad Flujo (mL/min)	Vol. de inyección (µL)	Tiempo Ret. (min)	Reactivos	Ref.
Agilent Technologies, series 1100	UV λ=240 nm	C18 (LUNA 5µm, 150x3 mm. Phenomenex)			ACN/Agua (45:55)	0.5			Agua HPLC, ACN.	Lapertot <i>et al.</i> , 2006
Agilent 1100	LC-MS (ESI) modo SIM	Inertsil ODS3 (100x2.1mm) 5µm.	LC18 Supelco Octadecilica 250 mg.	0.1	A) 10% (v/v) solución acuosa de acetato de amonio (10mM) en MeOH. B) 10% (v/v) MeOH en solución (10mM)	0.25	50	123	Atrazina (97.2%), MeOH HPLC, ACN, acetato de amonio, agua ultrapura.	Nogueira <i>et al.</i> , 2004
HP-1100	Detector de arreglo de diodos λ=210-245 nm.	Spherisorb S5 ODS2 5µm (250x4 mm).	LiChorlut EN con polimero hidrofobico de estireno- divinil- benceno.	0.1	ACN-0.005M amortiguador de fosfato con pH=7.2 (50:50 v/v).	1	100	33	Atrazina (98%), MeOH HPLC, ACN HPLC, agua HPLC, agua purificada.	Carabias <i>et al.</i> , 2002
Water 600	Detector variable	Supelcosil LC 18 5µm			Buffer de fosfatos	1			Atrazina (99%), agua ultrapura,	Héquet <i>et al.</i> , 2001

Continuación Tabla 5.11. Métodos analíticos reportados para la detección de atrazina en agua

Buffer de
fosfatos
(pH=7)/MeOH

Waters 600	Detector de absorbancia Waters 2487 dual	Agilent Zorbax StableBond C18 (150x4.6 mm ID) 5µm.	Oasis HLB 6 cc	5	(50:50) A) ACN/Agua (80:20) B) Agua/Buffer (pH=3.7) 3mM HCOOH y 3mM NH ₄ COOH	1	100	22	Diclorometano, cloroformo, ACN, MeOH, agua HPLC, acetona, ac. sulfúrico, atrazina, etc.	Tran <i>et al.</i> , 2007
TRI ROTAR-V	UV DEC-100-V7 UV espectro-Photometer λ=220 nm.	CHROMSPER 5 POLY C18 REPEAL (150x4.5 mm ID)		240	ACN/Agua (15:85)	1	20	4	MeOH HPLC, agua HPLC, atrazina.	Katsumata <i>et al.</i> , 2006
HPLC	Spectra Physics LIS UV/VIS λ=214 nm.	Supelco Discovery C18 (150x4.6 mm ID) 5µm.			MeCN/Agua (33:66)	1	20		Agua HPLC, MeCN, MeOH, Na ₂ HPO ₄	McMurray <i>et al.</i> , 2006
Spectra SYS-TEM P 4000	UV 6000 LP λ=200-300 nm.	Waters (250x4.0 mm) 5µm. ODS	SPE: polymeric, oasis HLB, oasis MCX, LiChrolut EN, merck C18,	0.01	ACN/Buffer fosfatos (0.005 mol/l) (pH=7.2). gradiente elución 0 min: 2% ACN 15 min: 45% ACN	1	20	15	Agua HPLC, ACN, fosfatos	Carabias <i>et al.</i> , 2006.

4.3.6 Procesos aplicados para su remoción en agua

Se han aplicados diferentes tratamientos para remover la atrazina de cuerpos de agua; aquí se presentan los más importantes:

Tabla 4.12. Procesos de remoción de atrazina

Autor/Año	Proceso	Características	Remoción
Miltner, 1989	Coagulación	Coagulante: $Al_2(SO_4)_3$	Nula
Miltner, 1989	Ablandamiento	Ablandamiento/Clarificación	Nula
Miltner, 1989	Cloración		Nula
Rodríguez <i>et al.</i> , 2004	Oxidación H_2O_2	P=6 MPa, pH=5-6, $C_{H_2O_2}=10^{-2}$ M $C_{atrazina}=2E^{-4}$ M, T=200 °C	Degradación 99% de atrazina en 10 min
Jia y Wang, 2006	Adsorción Carbón Activado	Diámetro partícula= 6.3 μ m $C_{atrazina}=200$ μ g/L-1 $C_{carbón}=5$ mg/L ⁻¹ pH neutro Agitación magnética (62 rpm) e inyección de aire ($F_{aire}=5$ Lmin ⁻¹)	Degradación 83% de atrazina en 60 min con agitación magnética y 93% en 60 min con inyección de aire.
Continuación de tabla 5.12			
Bianchi <i>et al.</i> , 2006	Ozonación	Flujo entrada O_2 : 30 Lh ⁻¹ Salida ozono: 73 gm ⁻³ $C_{ozono}=0.165$ g/L ⁻¹	100% de degradación en 25 min
Bianchi <i>et al.</i> , 2006	Fotocatálisis	315< λ >400 $C_{cat}=1$ g/L ⁻¹ $C_{atrazina}=1E^{-4}$	90% oxidación de atrazina en 175 min
Barreiro <i>et al.</i> , 2007	Fenton	pH=3, catalizador: ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) $C_{ferrihidrita}=0.2$ g/L ⁻¹ $C_{H_2O_2}=10$ mM	95% en 5 días

Continuación Tabla 4.12. Procesos de remoción de atrazina

		$C_{\text{atrazina}} = 4.6 \mu\text{M}$	
Van der Bruggen <i>et al.</i> , 2001	Nanofiltración	P= 10 bar T= 25 °C Se utilizaron membranas NF70, NF45, UTC-20 y UTC-60 $C_{\text{atrazina}} = 1.075 \text{ mgL}^{-1}$	Remoción de atrazina: NF70, $C_{\text{final atrazina}} = 0.07 \text{ mgL}^{-1}$ NF45, $C_{\text{final atrazina}} = 0.14 \text{ mgL}^{-1}$ UTC-20, $C_{\text{final atrazina}} = 0.17 \text{ mgL}^{-1}$ UTC-60, $C_{\text{final atrazina}} = 0.18 \text{ mgL}^{-1}$

Se puede observar en la tabla 4.12 que los tratamientos de agua convencionales, tales como la cloración o la coagulación, son ineficientes para remover la atrazina. Se observa también que los POA son los que presentan mayor eficiencia en la degradación de atrazina. Procesos como la ozonación o la oxidación con H_2O_2 presentan una remoción casi total del plaguicida en un tiempo no mayor a 30 min. La foto catálisis presenta también una aceptable remoción pero con tiempos considerablemente grandes. Podemos percatarnos de que la adsorción del contaminante en carbón activado es un proceso con eficiencias y tiempos de remoción muy parecidos a los POA. De ahí que en el presente trabajo se trata de acoplar estos tres procesos, esperando obtener resultados muy interesantes, en cuanto a la oxidación del plaguicida.

Ahora se presentan varios estudios sobre la degradación de atrazina utilizando varios foto catalizadores:

Tabla 4.13. Remoción de atrazina con varios Foto catalizadores

Autores /año	C _{atrazina} mgL ⁻¹	Fase Cat.	Soporte	Dosis Cat.	pH	θ _{reacción}	Luz utilizada	Tipo de reactor	Remoción
Parra, Stanca, 2004	15	TiO ₂	Anillos de vidrio	466 mgL ⁻¹	3-5	90 min	Luz UV (290 nm)	Reactor de flujo	80%
Krýsová, Jirkovský, 2003	15	Fe ³⁺	TiO ₂	3 mM	2	44 h	Radiación Solar (365 nm)	Foto-reactor batch	93%
Héquet, Gonzalez, 2001	10	TiO ₂	TiO ₂	500 mgL ⁻¹	6	150 min	Luz UV-Visible (290-366 nm)	Reactor c/ lámpara Hg presión media	97%
Lackhoff, Niessner, 2002	500 ngL ⁻¹	TiO ₂ Fe ₂ O ₃		5 gL ⁻¹	Para TiO ₂ : 6.1 Para Fe ₂ O ₃ : 7.5-8	Para TiO ₂ : 10min	Radiación Solar (290-3000 nm)	Simulador solar	TiO ₂ = 73% V _{degrad} = 0.78 min ⁻¹ Fe ₂ O ₃ V _{degrad} = 0.195 min ⁻¹

Se observa en la tabla 4.13 que el foto catalizador más utilizado es el TiO₂ debido a que presenta mayor poder catalítico que los de hierro; esto se debe a que no se aplicó ninguna dosis de H₂O₂ en los experimento en donde se utilizaron foto catalizadores de hierro soportado, es decir, en ninguno de ellos se utilizó el proceso de Fenton, también por este motivo, se presentan tiempos de reacción muy grandes.

5.0 ESTUDIO EXPERIMENTAL

El estudio experimental de este trabajo de tesis se dividió en dos etapas principales: a) síntesis y caracterización de foto-catalizadores y b) pruebas de remoción del plaguicida (atrazina). Los resultados de la primera etapa permitieron determinar las condiciones de síntesis de los dos mejores foto catalizadores (mayor área y mayor contenido de hierro; mayor área y menor contenido de hierro) que se utilizaron, solos o combinados de otros tres reactivos (carbón activado, peróxido de hidrógeno y luz UV), en las pruebas de remoción de atrazina. A continuación se describen los materiales, reactivos, técnicas y sistemas analíticos y los métodos analíticos de cada una de las dos etapas experimentales de este estudio.

5.1 Síntesis y caracterización de foto catalizadores soportados de hierro

Materiales y reactivos de las pruebas de síntesis

El soporte utilizado en las pruebas de síntesis de foto catalizadores soportados de hierro fue carbón activado LQ 1000 de origen mineral (hulla), de la marca Carbochem. La sal precursora de hierro fue el nitrato de hierro (99% pureza, Merck)

Pruebas experimentales de síntesis de foto catalizadores

Las pruebas de síntesis de foto catalizadores de hierro soportados sobre carbón activado se realizaron con base en un diseño experimental. A continuación se describe el diseño experimental y la técnica aplicada en las pruebas de síntesis.

Diseño experimental de las pruebas de síntesis de fotocatalizadores

Mediante el diseño experimental se puede obtener información sobre los factores que influyen en un proceso y así mejorarlo y optimizarlo. Para desarrollar el diseño,

en primer lugar, se realizó una búsqueda y análisis de información bibliográfica sobre los estudios realizados para la producción de este tipo de materiales. Lo anterior con el fin de determinar los principales factores y los valores de éstos que influyen el proceso de síntesis y los parámetros respuesta (área superficial y contenido de óxido de hierro) a cuantificar para determinar la calidad del foto catalizador. Los factores o variables seleccionados son los siguientes:

Factor_A = Contenido de hierro, % peso

Factor_B = tiempo de impregnación, horas

Factor_C = temperatura de calcinación, °C

Factor_D = tiempo de calcinación, horas

La tabla 5.1 presenta los valores mínimo y máximo utilizados en la síntesis de foto catalizadores de hierro, así como las referencias que los reportan.

Tabla 5.1. Factores y valores utilizados en estudios de síntesis de foto catalizadores de hierro soportados.

Factores	Nivel Bajo	Nivel Alto
Contenido de hierro (% peso)	<u>0.5%</u> Referencias: Araña <i>et al.</i> , 2003 Navío <i>et al.</i> , 1998 Litter <i>et al.</i> , 1994	<u>5%</u> Referencias: Navío <i>et al.</i> , 1998 Navío <i>et al.</i> , 1996 Litter <i>et al.</i> , 1994
Tiempo de Impregnación (h)	<u>0.5 h</u> Referencias: Yuranova <i>et al.</i> , 2003 Sabhi y Kiwi, 2000	<u>24 h</u> Referencias: Lv <i>et al.</i> , 2005 Pieterse <i>et al.</i> , 2003 Zhang-wang <i>et al.</i> , 2004 Liou <i>et al.</i> , 2005
Tiempo de Calcinación (h)	<u>2 h</u> Referencias: Lv <i>et al.</i> , 2005 Wang <i>et al.</i> , 2006 Wang <i>et al.</i> , 2005	<u>24 h</u> Referencias: Liou <i>et al.</i> , 2005 Araña <i>et al.</i> , 2003 Navío <i>et al.</i> , 1999

Continuación Tabla 5.1. Factores y valores utilizados en estudios...

Temperatura de Calcinación (°C)	100 °C	500 °C
	Referencias: Yuranova <i>et al.</i> , 2003 Liou <i>et al.</i> , 2005	Referencias: Sonawane <i>et al.</i> , 2004 Wang <i>et al.</i> , 2006 Pieterse <i>et al.</i> , 2003 Zhang-wang, <i>et al.</i> , 2004 Guillard y Debayle, 2004 Araña <i>et al.</i> , 2003 Navío <i>et al.</i> , 1999 Martinez, Calleja, 2006 Navío <i>et al.</i> , 1998

Con base en estos datos, y utilizando un diseño de experimentos de Box-Behnken se determinaron los tres niveles o valores para los cuatro factores o variables seleccionados para evaluar en las pruebas de síntesis de foto catalizadores (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Niveles y valores utilizados para los factores en el diseño experimental aplicado para elaborar los fotocatalizadores.

Factores	Niveles		
	-1	0	1
% hierro (p/p)	0.5	2.75	5
t impreg (h)	0.5	12	24
T calc (°C)	100	300	500
t calc (h)	2	13	24

Además, se elaboró la matriz experimental, utilizando el programa estadístico Statgraphics, la cual contiene 25 pruebas o experimentos (Tabla 5.3); debiendo realizar un total de 50 pruebas considerando un duplicado de cada prueba.

Tabla 5.3. Valores codificados y reales utilizados en el diseño experimental para sintetizar los fotocatalizadores de hierro.

EXP.	VALORES CODIFICADOS				VALORES REALES			
	%hierro (peso)	t impreg (h)	T calc (°C)	t calc (h)	%hierro (peso)	t impreg (h)	T calc (°C)	t calc (h)
1	0	-1	0	-1	2.75	0.5	300	2
2	0	-1	0	1	2.75	0.5	300	24
3	0	1	0	1	2.75	24	300	24
4	0	1	0	-1	2.75	24	300	2
5	-1	0	0	-1	0.5	12	300	2
6	-1	0	0	1	0.5	12	300	24
7	0	0	0	0	2.75	12	300	13
8	1	0	0	-1	5	12	300	2
9	1	0	0	1	5	12	300	24
10	-1	1	0	0	0.5	24	300	13
11	1	-1	0	0	5	0.5	300	13
12	1	1	0	0	5	24	300	13
13	-1	-1	0	0	0.5	0.5	300	13
14	0	0	-1	-1	2.75	12	100	2
15	0	0	-1	1	2.75	12	100	24
16	-1	0	-1	0	0.5	12	100	13
17	1	0	-1	0	5	12	100	13
18	0	-1	-1	0	2.75	0.5	100	13
19	0	1	-1	0	2.75	24	100	13
20	-1	0	1	0	0.5	12	500	13
21	0	0	1	-1	2.75	12	500	2
22	0	0	1	1	2.75	12	500	24
23	1	0	1	0	5	12	500	13
24	0	1	1	0	2.75	24	500	13
25	0	-1	1	0	2.75	0.5	500	13

5.2 Técnica experimental de las pruebas de síntesis de foto catalizadores

Acondicionamiento del soporte

Primeramente se pulverizaron 500 g del carbón activado LQ 1000 hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo. Posteriormente, el carbón pulverizado se pasó a través de tamices de mallas 100 (0.49 mm) y 325 (0.044 mm); se seleccionaron las partículas de ésta última malla. Después, el carbón seleccionado se lavó tres veces con 500 mL de agua destilada y se secó a 100°C en una estufa.

Determinación del volumen de Impregnación

Para determinar el volumen de solución necesario para impregnar 10 g de soporte o carbón activado (molido a un tamaño de partícula de 0.0044 mm y lavado con agua destilada), después de pesar dicha cantidad en un vaso de precipitado de 100 mL, se adicionó gota a gota agua destilada con una bureta. Se continuó agregando agua hasta que se formó una película muy fina de líquido en la superficie del catalizador, de manera a obtener una pasta homogénea. El volumen de solución, determinado de esta manera heurística, fue de 13 mL para 10 g de soporte.

Determinación de la concentración de la solución Impregnante

Para obtener catalizadores con cierta carga metálica es necesario tener una solución impregnante con una concentración de sal precursora adecuada. Para esto, se siguió el procedimiento propuesto por Granados (2000); el cual es un algoritmo para calcular estequiométricamente la cantidad de sal precursora requerida, que a continuación se describe:

$$g_{metal} \text{ a depositar} = \frac{g_{soporte} * (100 - X)}{X} \dots\dots\dots Ec.5.1$$

donde :

X = % de metal requerido en la preparación

$$g_{\text{sal metálica}} = \frac{g_{\text{metal a depositar}} * 100}{Y} \dots\dots\dots Ec.5.2$$

donde:

Y = % peso del metal en la sal metálica; que se obtiene a partir de la distribución del peso de componentes puros en el peso molecular.

Como la sal utilizada fue $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (peso molecular= 403.66 g/mol) se calculó el porcentaje en peso del hierro presente en ese compuesto. La Tabla 5.4 presenta los resultados de ese cálculo.

Tabla 5.4 % Peso del hierro en la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Componente	Peso Unitario	Peso Total	% Peso
Fe	55.84	55.84	13.83
N₂	14.00	42.00	10.40
O₂	31.98	143.91	35.65
H₂O	17.99	161.91	40.11

Posteriormente, las cantidades de sal metálica requeridas para preparar 10 g de foto catalizador de hierro soportado en carbón activado, con base en los contenidos de hierro a evaluar en el diseño experimental (Tabla 5.3), se calcularon utilizando las ecuaciones 6.1 y 6.2 y fueron las siguientes (Tabla 5.5):

Tabla 5.5 Cantidad de hierro a aplicar por la técnica de impregnación en las pruebas de síntesis de fotocatalizadores de hierro soportados en carbón activado

% de hierro a aplicar	0.5%	2.75%	5%
gramos Fe	0.0502	0.2827	0.5263
gramos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.3632	2.044	3.804

Síntesis del foto catalizador de hierro soportado en carbón activado

Considerando la masa calculada de sal para cada porcentaje de hierro a aplicar, se prepararon las soluciones impregnantes para cada caso, disolviendo la cantidad de sal precursora de hierro, calculada para aplicar en 13 mL de agua destilada. Posteriormente, cada solución se adicionó, por separado y gota por gota mediante una bureta, a 10 g de carbón pulverizado formando una pasta homogénea mediante agitación manual con una espátula.

Esta pasta se mantuvo a temperatura ambiente, a tres diferentes lapsos de tiempo (0.5, 13.5 y 24 h), de acuerdo al diseño experimental elaborado (Tabla 5.3). Esta pasta se agitó de manera intermitente para asegurar que no se presentara el fenómeno de sedimentación y se formaran, posteriormente, conglomerados del metal.

Posteriormente, se secó a temperatura ambiente por 48 h en un secador y, finalmente, se calcinó en un horno marca Nabertherm, modelo N-50 con un programa-controlador de temperatura S-8 a la temperatura y tiempos señalados para cada prueba de síntesis en el diseño experimental de la Tabla 5.3 (respectivamente de 100, 300 y 500 °C y 2, 12.25 y 24 h). Al término de cada prueba se colocaron los foto catalizadores en desecadores para su enfriamiento. Finalmente, cada muestra fue colocada en frascos de vidrio para su conservación y posterior caracterización.

5.3 Métodos analíticos aplicados para la caracterización de los foto catalizadores sintetizados

La caracterización de los foto catalizadores de hierro comprendió la determinación de las fases de hierro, del % de hierro depositado, el área específica y la realización de un estudio en microscopía electrónica de barrido y otro para un análisis termogravimétrico. La determinación de las fases de hierro se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X. El % de hierro se cuantificó aplicando el método de

absorción atómica. El área específica se determinó con base en el método modificado de la ecuación de BET (Brunauer, Emmet y Teller), usando azul de metileno, como adsorbato, en medio acuoso. A continuación se describe la técnica aplicada para determinar cada uno de las características mencionadas.

Tipos de óxidos de hierro: Difracción de rayos X (DR-X)

La determinación del (los) tipo(s) de óxido(s) de hierro que se encuentra(n) depositado(s) (fase(s) catalítica(s)) en la superficie del soporte se utilizó un difractómetro de polvos marca Siemens D-5000 equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$). Las lecturas fueron tomadas con un tamaño de paso de 0.02. Los datos fueron recolectados en un intervalo superior a 2θ , de 2° a 90° . Las fases fueron identificadas con base en las tarjetas JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards): 24-072, 19-629 y 31-1161.

Contenido de hierro: Espectroscopía de absorción atómica

Debido a que no se puede depositar el 100% hierro, presente en la solución precursora que se aplicó, se realizó un análisis con absorción atómica para determinar la cantidad de hierro depositada en el soporte o carbón activado. Previo al análisis, 100 mg de cada catalizador fue pesado calentado a 93°C y agitado a 250 rpm con 200 mL de agua regia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$, en relación 3:1, respectivamente) hasta llegar a un volumen final de 60 mL. Esta mezcla se dejaron enfriar y posteriormente, se diluyeron con agua tri-destilada hasta 100 mL. Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro Spectra AA (Varian) modelo 220 FS equipado con flama aire/acetileno. La calibración del equipo se realizó con estándares de concentración de Fe de 3, 30 y 50 ppm hechos a partir de un patrón de 1000 ppm. Las lecturas fueron tomadas con una longitud de onda de 372 nm que opera en el intervalo de [1-100] ppm, cada 5 segundos.

Área superficial específica; adsorción de azul de metileno

Para cuantificar el valor del área superficial de cada foto catalizador se utilizó la técnica reportada por Pinzón (1997), la cual permite determinar el valor de este parámetro mediante la adsorción de azul de metileno a una temperatura dada. La técnica empleada fue la siguiente:

Se pesaron cantidades crecientes (50, 100, 150, 200 y 250 mg) de foto catalizador, y se pusieron en contacto con 100 mL de una solución de azul de metileno (6×10^{-4} M), la cual se decolora al contacto con el sólido a una temperatura de 298 K. Se agito esta emulsión a 250 rpm durante 12 h y se dejó sedimentar durante 24 h. Posteriormente se filtró cada disolución al vacío con filtros de microfibras de vidrio Whatman No. Cat. 1820 055 (55 mm de diámetro del filtro y $1.6 \mu\text{m}$ de diámetro de poro); se tomó una alícuota de 1 mL y se aforó a 100 mL. Después a cada disolución se le determinó la absorbancia a 446 nm. La concentración residual de cada disolución se calculó con la ayuda de una curva de calibración de la concentración de azul de metileno, la cual se determinó en un intervalo de concentraciones de 0.6 a 6 mg/L. La preparación de las soluciones utilizadas para determinar la curva de calibración y los resultados de la curva (absorbancias) se presentan en el anexo I.

Pérdida del soporte por calcinación: Análisis termogravimétrico-termodiferencial

Mediante este estudio combinado se determinó la cantidad de soporte que se perdió en los catalizadores debido a la calcinación en atmósfera de aire. Se realizó con la ayuda de un aparato de análisis térmico simultáneo TGA/DTA Metteler-Toledo (Modelo 851). Las muestras fueron calentadas en un crisol de alúmina de 70 μL ; el peso de las muestras osciló entre 4.5 y 6.5 mg. La temperatura base fue la ambiental y se aumentó hasta 500 °C, utilizando una rampa de calentamiento de 3 °C/min en aire.

5.4 Pruebas de remoción de atrazina con los foto catalizadores sintetizados

Con el fin de determinar la contribución, en la remoción de atrazina, del soporte (carbón activado), del hierro depositado y del reactivo de Fenton con y sin luz UV, las pruebas de tratamiento que se realizaron fueron las siguientes:

- a) Tratamiento con el soporte sin hierro (carbón LQ 1000),
- b) Tratamiento con los dos foto catalizadores seleccionados (mayor área y mayor contenido de hierro; mayor área y menor contenido de hierro).
- c) Tratamiento con los dos fotocatalizadores del inciso (b) más peróxido de hidrógeno.
- d) Tratamiento con los dos fotocatalizadores del inciso (b) más luz UV.
- e) Tratamiento con los dos fotocatalizadores del inciso (b) más peróxido de hidrógeno y más luz UV.

A continuación se describen los materiales y técnicas empleados para cada tipo de prueba de remoción que se realizó en este estudio.

5.4.1 Materiales y reactivos de las pruebas de remoción de atrazina

Solución de atrazina a tratar

Las pruebas de remoción de atrazina se realizaron utilizando soluciones de este herbicida preparadas en agua destilada, a una concentración de 50 mg/L. Las soluciones se prepararon el mismo día de la realización de la prueba de remoción, utilizando una muestra (grado cromatográfico) de este compuesto en estado sólido, con 98 % de pureza (marca Aldrich, No. CAS 199312-24-9).

Materiales adsorbentes y foto catalizadores

El carbón activado utilizado fue el LQ 1000 de origen mineral (hulla), de la marca Carbochem, el cual estaba triturado a un tamaño de partícula de 0.044 mm, y también lavado con agua destilada. Los dos foto catalizadores utilizados fueron de hierro soportados sobre el carbón activado LQ 1000, los cuales se sintetizaron bajo

las condiciones de operación estimadas por el modelo matemático obtenido en la primera parte experimental de este estudio, fijando las condiciones de frontera siguientes para cada uno de los dos foto catalizadores: mayor área y mayor contenido de hierro; mayor área y menor contenido de hierro.

Reactivos diversos

El peróxido de hidrógeno utilizado en las pruebas fue marca J. T. Baker, de 30% de concentración en peso. En la determinación de atrazina por el método HPLC se utilizaron membranas marca Millipore de nylon (0.45 micras de poro), metanol y agua, grado cromatográfico, ambos de la marca J. T. Baker. Los reactivos utilizados para cuantificar hierro fue el kit Spectroquant® y un espectrofotómetro modelo Nova-60 de la marca Merck. En los análisis de peróxido de hidrógeno se emplearon como reactivos: ácido sulfúrico J. T. Baker grado analítico (97.3% pureza), TiO₂ en polvo con 97% de pureza, marca TI pure 110.

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro HACH™ DR/2010 con cubetas de 1 cm de trayectoria óptica. La acción oxidante del peróxido y del reactivo de Fenton sobre la atrazina se detuvo empleando una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, marca HICEL de México.

Sistemas y técnicas experimentales de las pruebas de remoción de atrazina

Las pruebas de tratamiento (adsorción y oxidación) de las soluciones de atrazina con el carbón activado y los dos foto catalizadores solos y combinados con peróxido de hidrógeno se realizaron utilizando matraces erlenmeyer de 250 mL y agitación magnética. La técnica empleada consistió en agregar 100 mL de solución de atrazina (concentración inicial de 50 mg/L). Posteriormente, se adicionaron 20 mg de carbón activado, o de foto catalizador 1 y 2, o adicionando también H₂O₂ al 30% con cada foto catalizador: 18.1 mg/L para el primer foto catalizador y 19.7 mg/L para el segundo. Los matraces se cerraron y pusieron en agitación durante 120 min.

Al término de cada prueba, se detuvo la agitación, para las pruebas realizadas con peróxido de hidrógeno se tomaron 1.5 mL para determinar el contenido residual de este oxidante. Después se adicionaron 0.001mL de una solución de tiosulfato de sodio 0.3 N para detener la reacción de oxidación. Finalmente, se tomaron 1.5 mL, se filtraron sobre membranas de micras, para analizar la atrazina residual.

Las pruebas de tratamiento (foto oxidación) de las soluciones de atrazina con los dos foto catalizadores combinados con peróxido de hidrógeno y luz UV se realizaron en un foto reactor de 250 mL de volumen, construido en vidrio pyrex, de 7 cm de diámetro. La técnica utilizada fue similar a las pruebas anteriores, salvo que se adicionó irradiación con luz UV de 35 watts de potencia.

5.4.2 Métodos analíticos empleados en las pruebas de remoción de atrazina

Los parámetros determinados y las técnicas y equipos empleados para su determinación se presentan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Parámetros, técnicas y equipos empleados en las pruebas de tratamiento de atrazina.

Parámetro	Técnica	Equipo
Atrazina	HPLC- detector de arreglo de diodos	Agilent modelo 1100
H ₂ O ₂ , mg/L	Eisenberg, 1943	Espectrofotómetro HACH™ DR/2010
Hierro, mg/L	Colorimétrico Spectroquant® 14761	Spectroquant® NOVA-60 de Merck™

La descripción de cada técnica se presenta a continuación:

Detección de Atrazina

El análisis y cuantificación de la atrazina en las muestras de agua se realizó mediante el método de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), con detector de arreglo de foto diodos. En el montaje de la técnica de identificación y cuantificación de la atrazina y en la obtención de la curva de calibración de este compuesto presente en muestras de agua se utilizó un estándar cromatográfico de atrazina (marca A.G. Scientific, Inc., pureza de 98%, No. CAS 199312-24-9).

El cromatógrafo empleado para el análisis de la atrazina, es un equipo marca Agilent, modelo 1100, que consta de una bomba cuaternaria, inyector automático y detector de fotodiodos, y. El volumen inyectado de la muestra fue de 20 µL en una columna marca Capcell Pak 5u C18 SG 300 S5 (4.6 mm i.d. x 150 mm). El análisis se realizó a una temperatura de 40°C, en modo isocrático empleando una fase móvil compuesta por metanol (57%)-agua grado HPLC (43%), con un flujo de 1.0 mL/minuto. La longitud de onda de la detección fue de 220 nm. El tiempo total de análisis de 8 min, presentando la atrazina un tiempo de retención de 5.2 min.

Detección de Hierro

Este método se desarrollo con ayuda de un sistema de análisis Spectroquant®. Que son kits para la determinación en este caso de hierro mediante un método colorimétrico Ferrospectral® de Merck (num. Cat. 14761) en donde el hierro sólo reacciona en forma iónica divalente. Esto se consigue por la adición que contiene tioglicolato amónico (Fe-An), el cual mineraliza complejos de hierro débiles y reduce hierro (III), mostrando una coloración violeta-azul. El intervalo de medición es de 0.05-5 mg/L. Para la medición se utilizó un espectrofotómetro modelo NOVA 60 de Merck™, celda de cuarzo de la misma marca y el kit antes mencionado. La determinación se hace colocando 5 mL de la muestra analizar en un tubo de ensaye, a ese volumen de muestra se le agregan 3 gotas de Fe-An y se mezcla, inmediatamente se observa una tinción violeta. El tiempo de reacción es de tres minutos.

Detección de Peróxido de hidrógeno

Esta técnica se basa en un método descrito por Eisenberg (1943). El principio se basa en la decisión espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti^{5+} con H_2O_2 . Los reactivos utilizados fueron ácido sulfúrico J. T. Baker grado analítico (97.3% pureza). TiO_2 en polvo con 97% de pureza, marca TI pure 110. Se preparó una solución de sulfato de titanio ($TiSO_4$) disolviendo en 100 mL de ácido sulfúrico y 1 g de dióxido de titanio, al momento de agregarse se forma una suspensión de color blanca. La solución se prepara dejando en digestión a 180 °C durante 72 horas la suspensión hasta que se forme una solución incolora transparente. Se afora a 500 mL con agua destilada que se adiciona lentamente ya que la reacción es exotérmica.

El método para la determinación de H_2O_2 es el siguiente:

En el apéndice II se detalla este método de detección; aquí se da un resumen. En un matraz aforado de 10 mL se agregan 0.5 mL de la solución de $Ti(SO_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro HACH™ DR/2010 con cubetas de 1 cm de trayectoria óptica.

Las concentraciones de H_2O_2 se calculan como sigue:

$$H_2O_2 \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{\Delta Abs_{410nm} * VT * 34}{\epsilon * VE} \dots\dots\dots Ec. 5.3$$

Donde:

ΔAbs_{410nm} = (densidad óptica de la muestra – densidad del blanco)

VT = Volumen total de la mezcla (10 mL),

ϵ = coeficiente de extinción molar (1/mol*cm),

VE = Volumen de la muestra dosificado.

“ ϵ ” se calcula mediante una curva de calibración que se encuentra en el apéndice II.

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez que los foto-catalizadores fueron sintetizados y caracterizados, en cuanto a su valor de área superficial y contenido de hierro impregnado en el carbón activado (% peso) se realizó un análisis estadístico a estos resultados, utilizando el programa Statgraphics versión 5.1. Este paquete de cómputo permitió obtener el análisis de varianza (ANOVA) y una gráfica de Pareto, en la cual se indican las variables que afectan significativamente, desde el punto de vista estadístico, al proceso de síntesis de foto-catalizadores.

Después de determinar la validez de los resultados se desarrolló, con ayuda del Statgraphics 5.1, un modelo matemático simplificado (función de las variables que presentaron una influencia significativa en el proceso de síntesis de foto catalizadores). Este modelo permitió estimar las condiciones de síntesis con las cuales se obtiene el mayor valor de área superficial y el contenido de hierro óptimo para la degradación de atrazina, consultado previamente en literatura.

Finalmente, este modelo también permitió obtener una gráfica de superficie-respuesta estimada con dos las variables que afectan más significativamente al proceso de producción de foto catalizadores.

6.1 Características de los sintetizados foto catalizadores soportados de hierro

Área superficial

Los resultados de absorbancia para las soluciones de concentraciones 0.6 a 6 mg/L, la curva de calibración del azul de metileno y los cálculos para estimar el área superficial de los fotocatalizadores se presentan en el anexo I.

Se presentan los valores calculados de área superficial para cada catalizador (bloque 1) y el de sus réplicas (bloque 2) en la Tabla 6.1. Es importante mencionar que el área específica del soporte o carbón activado LQ 1000 fue 435 m²/g.

En la mayoría de los experimentos, salvo los números 9, 20 y 22 a 25, de los foto catalizadores sintetizados se obtuvieron resultados muy similares a este valor, indicando que la depósito de hierro no disminuyó significativamente el área disponible para la adsorción. Este resultado es muy importante debido a que el proceso de adsorción podría contribuir significativamente en la remoción global de la atrazina.

Tabla 6.1 Valores determinados de área superficial para cada foto catalizador de hierro sintetizado (bloque 1) y su réplica (bloque 2).

EXP.	FACTORES				RESPUESTA	
	A	B	C	D	Bloque 1	Bloque 2
	%hierro (peso)	t impreg (h)	T calc (°C)	t calc (h)	A. Sup (m ² /g)	A. Sup (m ² /g)
1	2.75	0.5	300	2	384	408
2	2.75	0.5	300	24	435	435
3	2.75	24	300	24	483	466
4	2.75	24	300	2	362	353
5	0.5	12	300	2	395	335
6	0.5	12	300	24	362	395
7	2.75	12	300	13	384	362
8	5	12	300	2	343	335
9	5	12	300	24	28	72
10	0.5	24	300	13	353	335
11	5	0.5	300	13	326	343
12	5	24	300	13	343	266
13	0.5	0.5	300	13	326	343
14	2.75	12	100	2	284	278
15	2.75	12	100	24	318	284
16	0.5	12	100	13	251	272
17	2.75	0.5	100	13	284	271
18	2.75	0.5	100	13	251	284
19	2.75	24	100	13	335	311
20	0.5	12	500	13	< LD	< LD
21	2.75	12	500	2	335	384

Continuación Tabla 7.1- Valores determinados de área superficial...

22	2.75	12	500	24	< LD	< LD
23	5	12	500	13	< LD	< LD
24	2.75	24	500	13	< LD	< LD
25	2.75	0.5	500	13	< LD	< LD

LD: Límite de detección.

Con los resultados de área superficial se realizó un análisis estadístico utilizando el programa Statgraphics versión 5.1. La tabla 6.2 presenta el análisis de varianza (ANOVA).

Tabla 6.2 ANOVA de los resultados de área superficial de los sintetizados fotocatalizadores de hierro con soporte de carbón activado.

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-Cociente	P-Valor
A:Factor_A	21360.7	1	21360.7	3.39	0.0743
B:Factor_B	216.0	1	216.0	0.03	0.8542
C:Factor_C	313731.0	1	313731.0	49.80	0.0000
D:Factor_D	35113.5	1	35113.5	5.57	0.0241
AA	26788.3	1	26788.3	4.25	0.0469
AB	780.125	1	780.125	0.12	0.7271
AC	648.0	1	648.0	0.10	0.7504
AD	45753.1	1	45753.1	7.26	0.0109
BB	10.6765	1	10.6765	0.00	0.9674
BC	1540.13	1	1540.13	0.24	0.6242
BD	3042.0	1	3042.0	0.48	0.4918
CC	190408.0	1	190408.0	30.23	0.0000
CD	72010.1	1	72010.1	11.43	0.0018
DD	2764.32	1	2764.32	0.44	0.5121

Continuación Tabla 6.2. ANOVA de los resultados de área superficial..

Blocks	2.0	1	2.0	0.00	0.9859
	214173.0	34	6299.2		
Total (corr.)	1.14703E6	49			

R-cuadrada = 81.32 %

R-cuadrada (ajustada por grados de libertad) = 73.85 %

Error estandard de Est. = 79.3675

Media del error absoluto = 52.534

Estadístico Durbin-Watson = 1.99872 (P=0.4603)

Lag 1 autocorrelación residual = -0.016679

Del análisis estadístico se concluye que los resultados pueden ser aceptables. Considerando esto, se utilizaron estos resultados para determinar, por medio del parámetro de “p-valor”, los factores que influyen significativamente el proceso de síntesis de foto catalizadores, en términos de área específica. Los resultados se representan en la Figura 6.1 o gráfica de Pareto. El valor de C y las interacciones CC y CD presentaron un efecto significativo. Los valores de P más bajos (menor a 0.4603) tendrán un efecto significativo a un nivel de confianza del 95%. La figura 6.2 muestra la gráfica de Pareto sólo con las variables que afectan significativamente al proceso.

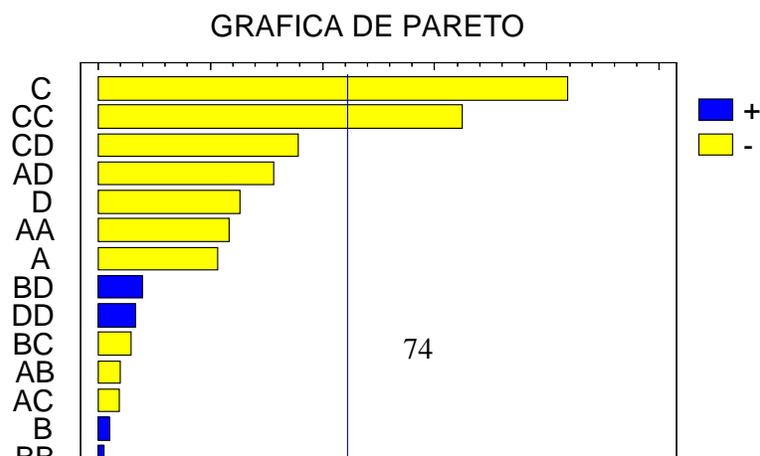


Figura 6.1. Gráfica de Pareto para determinar los factores que influyen en el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados.

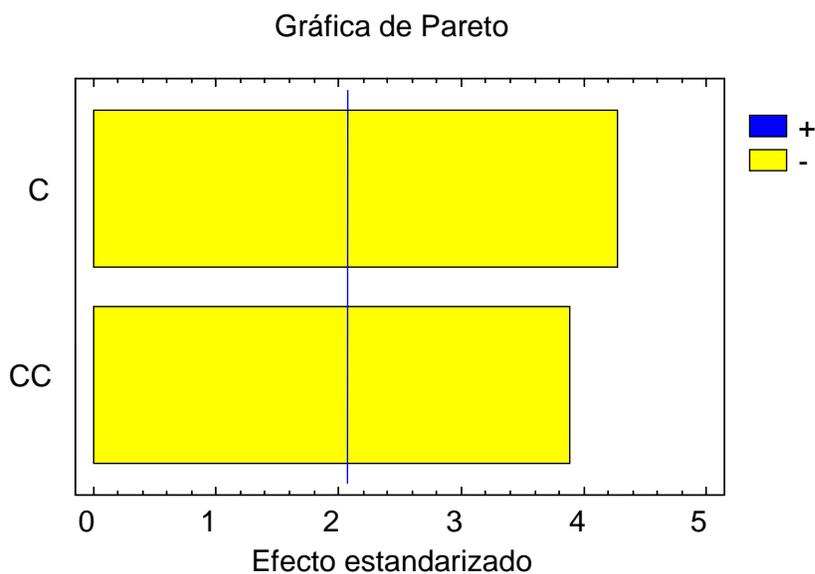


Figura 6.2. Gráfica de Pareto con las variables que afectan significativamente el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados

Posteriormente, estos resultados se utilizaron para obtener un modelo matemático simplificado (función de las variables significativas) para calcular el área superficial, bajo cualquier valor de cada factor o condición de síntesis. Este modelo describe bien la experimentación en un 81.32%. El modelo matemático reducido que

permitirá estimar las condiciones con las cuales se obtiene la mayor área superficial se presenta en la Ecuación 6.1.

Área superficial =

$$393.143 - 114.333 \cdot \text{Factor C} - 38.25 \cdot \text{Factor D} - 78.1071 \cdot \text{Factor A}^2 - 75.625 \cdot \text{Factor A} \cdot \text{Factor D} - 192.857 \cdot \text{Factor C}^2 - 94.875 \cdot \text{Factor C} \cdot \text{Factor D} \dots \text{Ec. 6.1}$$

Utilizando este modelo matemático y el paquete Statgraphics 5.1 se calcularon los valores óptimos de cada factor o variable que influye el valor del área superficial de los foto cataizadores. La Tabla 6.3 presenta los valores calculados para obtener el máximo del área superficial.

Tabla 6.3. Valores óptimos de cuatro variables del proceso de síntesis de los foto catalizadores de hierro sintetizados en este estudio.

Variables	Valores Codificados Calculados			Valor natural
	Mínimo	Máximo	Óptimo	
Factor A= % Fe aplicado	-1	1	0.48	3.84
Factor B = t impreg (h)	-1	1	-0.49	6.39
Factor C = T calc (°C)	-1	1	-0.05	289.91
Factor D = t calc (h)	-1	1	-1	2

El modelo matemático obtenido también permitió calcular la gráfica de superficie-respuesta (Figura 6.3) del área superficial, estimada en función de las dos variables que afectan más significativamente el valor de dicho parámetro-respuesta en el proceso de síntesis de fotocatalizadores (temperatura de calcinación y tiempo de calcinación). Como se puede observar los valores más altos de área superficial se obtienen en las cercanías de los valores centrales de las dos variables modificadas.

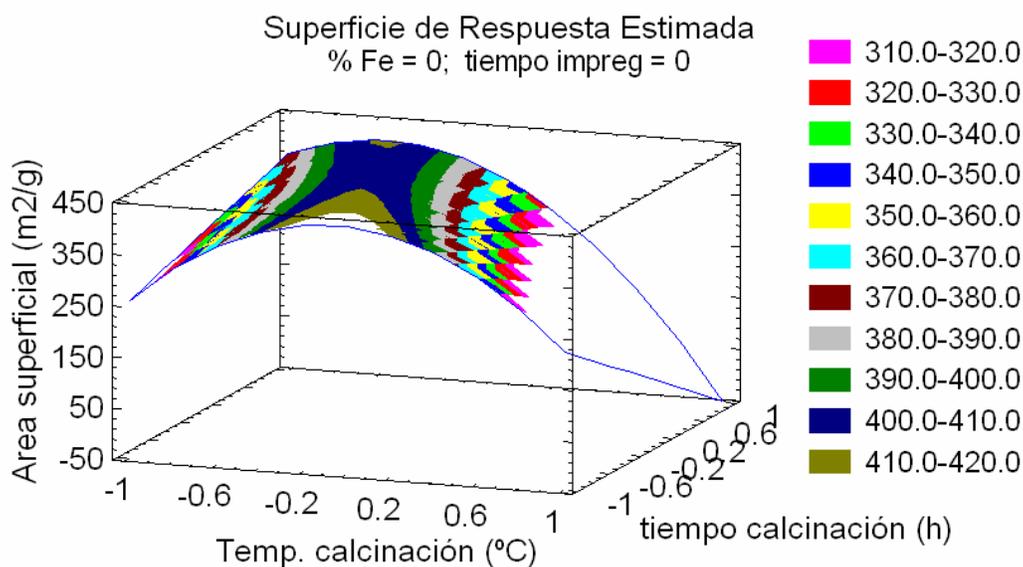


Figura 6.3 Gráfica de superficie-respuesta del área superficial de foto catalizadores de hierro sintetizados por impregnación en función del tiempo y temperatura de calcinación aplicados.

Contenido de hierro

Se presentan a continuación (Tabla 6.4) los resultados del contenido de hierro determinado experimentalmente, mediante la absorción atómica, para cada foto catalizador sintetizados y se comparan con los contenidos teóricos o aplicados en las pruebas de síntesis:

Tabla 6.4 Valores promedio de los contenidos de hierro determinados y los aplicados en las pruebas de síntesis de los foto catalizadores de hierro.

Muestra	Concentración ppm (mg/L)	%Fe Teórico	% Fe Absorción Atómica

1	10.559	2.75	1.0559
2	13.318	2.75	1.3318
3	10.626	2.75	1.0626
4	11.029	2.75	1.1029
5	4.321	0.5	0.4321
6	7.727	0.5	0.7727
7	7.727	2.75	0.7727
8	11.401	5	1.1401
9	87.465	5	8.7465
10	5.066	0.5	0.5066
11	10.022	5	1.0022
12	14.722	5	1.4722
13	5.347	0.5	0.5347
14	7.69	2.75	0.769
15	8.49	2.75	0.849
16	4.968	0.5	0.4968
17	11.285	5	1.1285
18	8.289	2.75	0.8289
19	7.007	2.75	0.7007
20	47.412	0.5	4.7412
21	9.009	2.75	0.9009
22	82.46	2.75	8.246
23	120.665	5	12.0665
24	87.615	2.75	8.7615

Continuación Tabla 6.4. Valores promedio de los contenidos de hierro...

25	76.235	2.75	7.6235
----	--------	------	--------

Por una parte, se puede observar que, en general, la eficiencia del proceso de impregnación del hierro fue baja (osciló de 20 a 50%). Por otra parte, se evidencia que los catalizadores 6, 9, 20, 22, 23, 24, y 25 poseen mayor cantidad de carga metálica que la teóricamente calculada, esto se debe a que durante la calcinación; hecha en una atmósfera de aire, hubo pérdidas de masa del soporte, por lo que el metal se concentró aún más en la superficie del catalizador. Para determinar la masa de soporte perdida, debido a la combustión del mismo, se realizó un análisis termogravimétrico y un estudio de microscopía electrónica de barrido, que se presentan a continuación.

Ajuste del contenido de Fe por calcinación del soporte: Análisis termogravimétrico (TGA).

Las curvas obtenidas en el análisis termogravimétrico del carbón activado y de los foto catalizadores número 20, 23 y 24 se presentan en la figura 6.4. De estos análisis se pudo determinar la masa de soporte (carbón activado) de los fotocatalizadores sintetizados con diferentes cargas de Fe. La Tabla 6.5 presenta los contenidos de hierro recalculados con ayuda de dicho estudio.

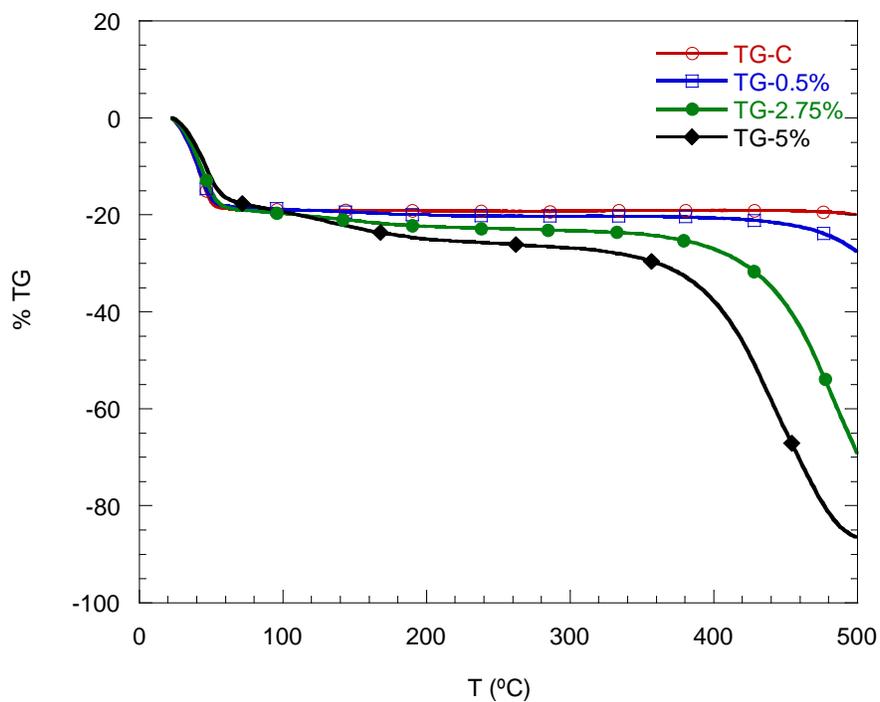


Figura 6.4. Análisis termogravimétrico conjunto de las 3 muestras (0.5% Fe/C, 2.75% Fe/C y 5% Fe/C)

Tabla 6.5 Contenidos de hierro recalculados con base en los resultados del TGA realizado a los foto catalizadores de hierro sintetizados en este estudio.

Muestra	% pérdida soporte (TGA)	%Fe Teórico	% Fe en base con pérdida
1	23.2	2.75	0.81
2	23.23	2.75	1.03
3	23.23	2.75	0.82
4	23.21	2.75	0.85
5	20.20	0.5	0.34

Continuación Tabla 6.5. Contenidos de hierro recalculados...

6	20.20	0.5	0.52
7	23.22	2.75	0.59
8	26.83	5	0.84
9	26.87	5	7.00
10	20.20	0.5	0.40
11	26.85	5	0.74
12	26.85	5	1.09
13	20.20	0.5	0.42
14	19.74	2.75	0.62
15	19.81	2.75	0.68
16	18.86	0.5	0.40
17	19.46	5	0.91
18	19.78	2.75	0.67
19	19.78	2.75	0.56
20	27.82	0.5	3.59
21	69.82	2.75	0.27
22	71.31	2.75	2.57
23	86.49	5	1.85
24	70.56	2.75	2.72
25	70.56	2.75	2.42

Como se puede observar en esta tabla, en general, la mayoría de los contenidos de hierro recalculados para los foto catalizadores, salvo el de las muestras 9 y 20, fueron diferentes que el contenido teórico aplicado. Este resultado se puede atribuir, entre otras cosas, a los errores analíticos realizados en la síntesis de los foto catalizadores.

Después de corregir los % de Fe depositados en los foto catalizadores de manera similar al área específica, se realizó un análisis estadístico que incluyó: una ANOVA, p-value, gráfica de Pareto, desarrollo del modelo matemático y cálculo de las condiciones óptimas de síntesis de los foto catalizadores (para dos condiciones de

frontera: el mayor y el menor % de Fe depositado). A continuación se presentan los resultados de ese análisis estadístico.

Con los resultados mostrados en la Tabla 6.5 se realizó un análisis estadístico utilizando el programa Statgraphics versión 5.1. La tabla 6.6 presenta el análisis de varianza (ANOVA).

Tabla 6.6 ANOVA de los resultados de contenido de hierro de los fotocatalizadores de hierro con soporte de carbón activado sintetizados.

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-Cociente	P-Valor
A:Factor_A	3,63055	1	3,63055	1,95	0,1924
B:Factor_B	0,199392	1	0,199392	0,11	0,7500
C:Factor_C	7,81702	1	7,81702	4,21	0,0674
D:Factor_D	7,90612	1	7,90612	4,26	0,0661
AA	1,15205	1	1,15205	0,62	0,4493
AB	0,035175	1	0,035175	0,02	0,8933
AC	8,67332	1	8,67332	4,67	0,0561
AD	1,33506	1	1,33506	0,72	0,4164
BB	0,182623	1	0,182623	0,10	0,7603
BC	0,529618	1	0,529618	0,29	0,6051
BD	0,0629508	1	0,0629508	0,03	0,8576
CC	0,0858917	1	0,0858917	0,05	0,8341
CD	1,25306	1	1,25306	0,67	0,4307
DD	0,78037	1	0,78037	0,42	0,5315
Error total	18,5798	10	1,85798		
Total (corr.)	52,1183	24			

R-cuadrada = 64,3508 %

R-cuadrada (ajustada por grados de libertad) = 14,4419 %

Error estandard de Est. = 1,36308

Media del error absoluto = 0,698006

Estadístico Durbin-Watson = 1,746 (P=0,3382)

Estadístico Durbin-Watson = 0,103255

Se utilizaron estos resultados para determinar, por medio del parámetro de “p-valor”, los factores que influyen significativamente el proceso de síntesis de fotocatalizadores, en términos de contenido de hierro. Los resultados de se representan en la Figura 6.5 o gráfica de Pareto.

Los valores de C y D; y las interacciones AC presentaron un efecto significativo. Los valores de P más bajos (menor a 0,3382) tendrán un efecto significativo a un nivel de confianza del 95%. La figura 6.6 muestra la gráfica de Pareto sólo con las variables que afectan significativamente al proceso.

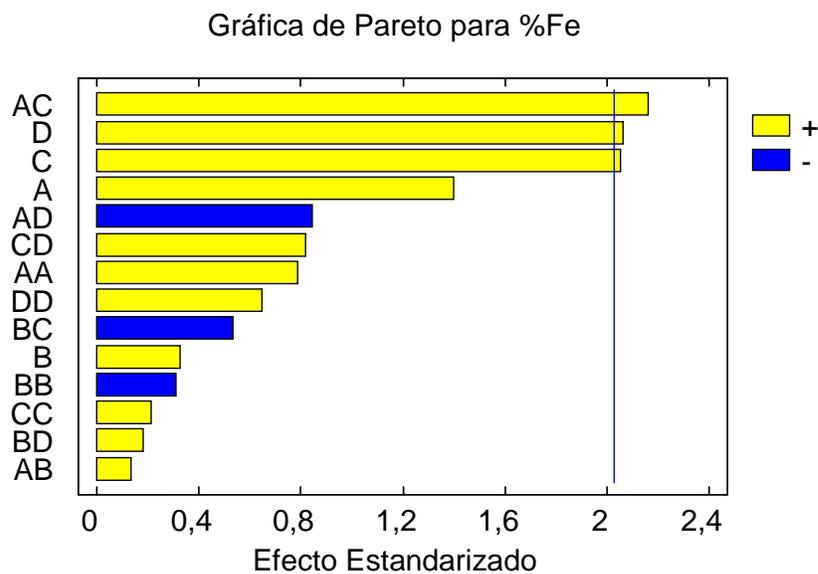


Figura 6.5. Gráfica de Pareto para determinar los factores que influyen en el valor del contenido de hierro de los fotocatalizadores sintetizados.

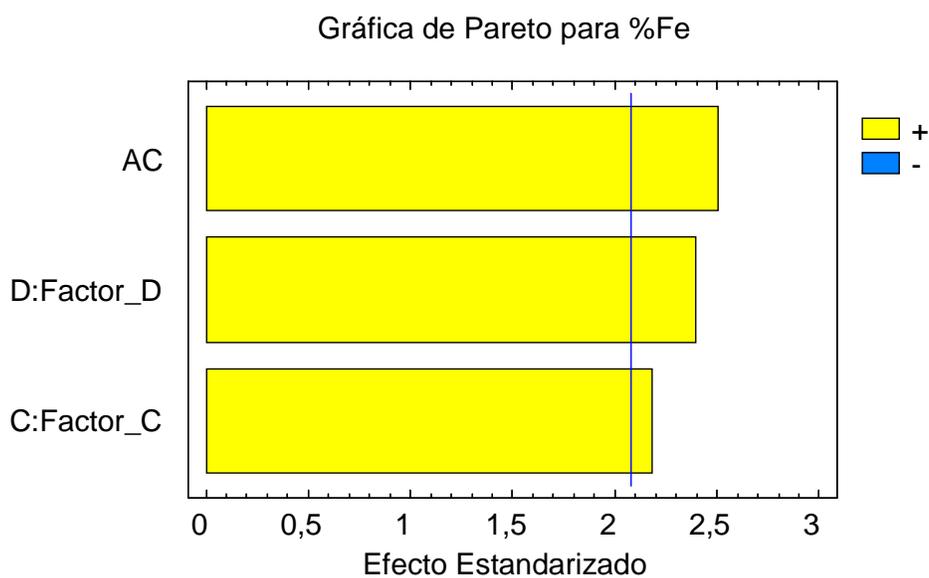


Figura 6.6. Gráfica de Pareto con las variables que afectan significativamente el valor del área superficial de los fotocatalizadores sintetizados.

Se observa que la combinación del contenido de hierro y el tiempo de calcinación es lo que más influye en la cantidad de hierro depositada sobre el carbón y de manera independiente la temperatura y tiempo de calcinación y el % Fe. El tiempo de impregnación no afectó considerablemente la cantidad de hierro soportado.

El modelo matemático que describe el comportamiento del %Fe soportado en función de las cuatro variables de la síntesis es el siguiente:

$$\text{Contenido de hierro (\% peso)} = 1,29311 + 0,774508 * \text{Factor C} + 0,811692 * \text{Factor D} + 1,47253 * \text{Factor A} * \text{Factor C}$$

.....Ec. 6.2

Utilizando este modelo matemático y el paquete Statgraphics 5.1 se calcularon los valores óptimos de cada factor o variable que influye el valor del contenido de hierro de los fotocatalizadores. La Tabla 6.7 presenta los valores calculados para obtener el máximo del área superficial.

Tabla 6.7. Valores óptimos (codificados y naturales) de cuatro factores o variables del proceso de síntesis de los foto catalizadores de hierro sintetizados por impregnación en este estudio.

Variables	Valores Codificados Calculados			Valor natural
	Mínimo	Máximo	Óptimo	
Factor A= % Fe aplicado	-1,0	1,0	1,0	5.00
Factor B = t impreg (h)	-1,0	1,0	-0,511618	6.16
Factor C = T calc (°C)	-1,0	1,0	0,999459	499.89
Factor D = t calc (h)	-1,0	1,0	0,999977	23.99

El modelo matemático obtenido también permitió calcular la gráfica de superficie-respuesta (Figura 6.7) del contenido de hierro, estimada en función de las dos variables que afectan más significativamente el valor de dicho parámetro-respuesta en el proceso de síntesis de fotocatalizadores (temperatura de calcinación y tiempo de calcinación). Como se puede observar los valores más altos de contenido de hierro se obtienen en las cercanías de los valores centrales de las dos variables modificadas.

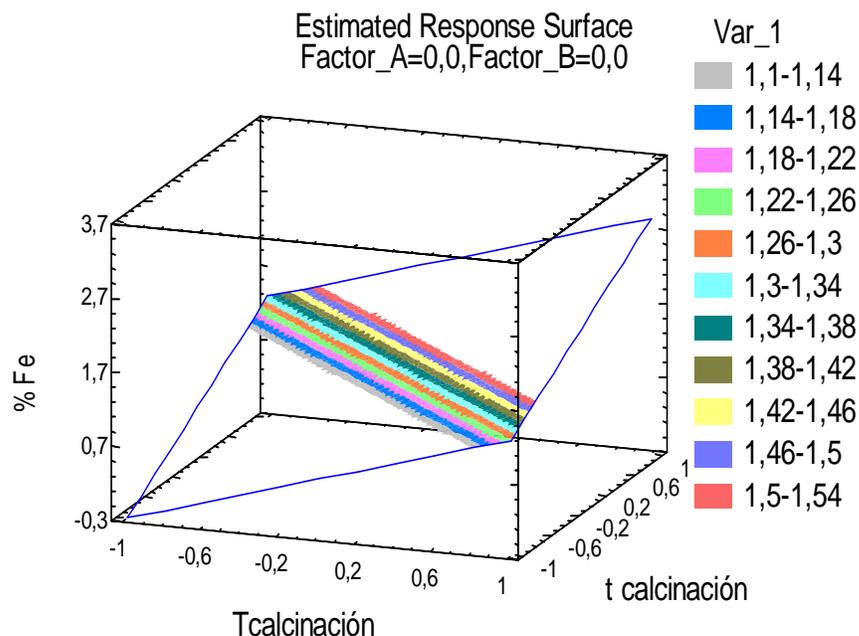


Figura 6.7 Superficie de respuesta para el contenido de Fe

Tipos de óxidos de hierro: Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis DRX permitieron poner en evidencia la presencia de las siguientes formas de hierro: hematita (Fe_2O_3) en foto catalizadores calcinados a 100 (figura 6.8) y 300 °C (figura 6.9); y la magnetita (Fe_3O_4) en los calcinados a 500 °C (figura 6.10); también se identificó al cuarzo (SiO_2) como uno de los componentes del soporte. En particular, el depósito sobre la superficie del soporte (carbón activado) de la forma Fe_2O (hematita) fue puesta en evidencia mediante observaciones en microscopía electrónica de barrido, cuyos resultados se presentan más adelante.

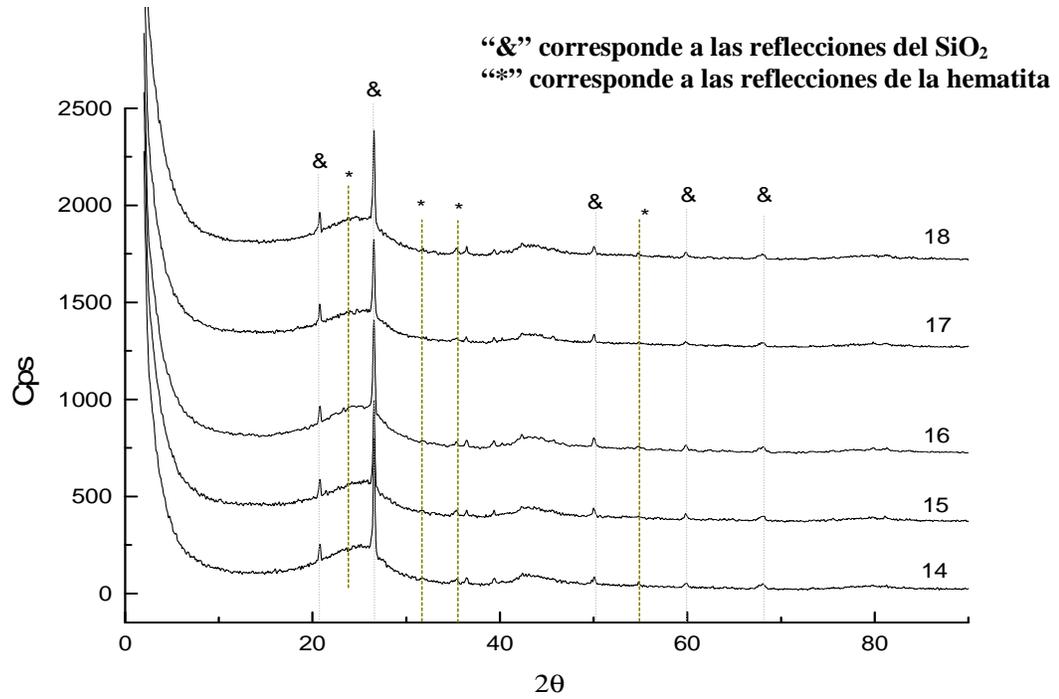


Figura 6.8. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 100 °C

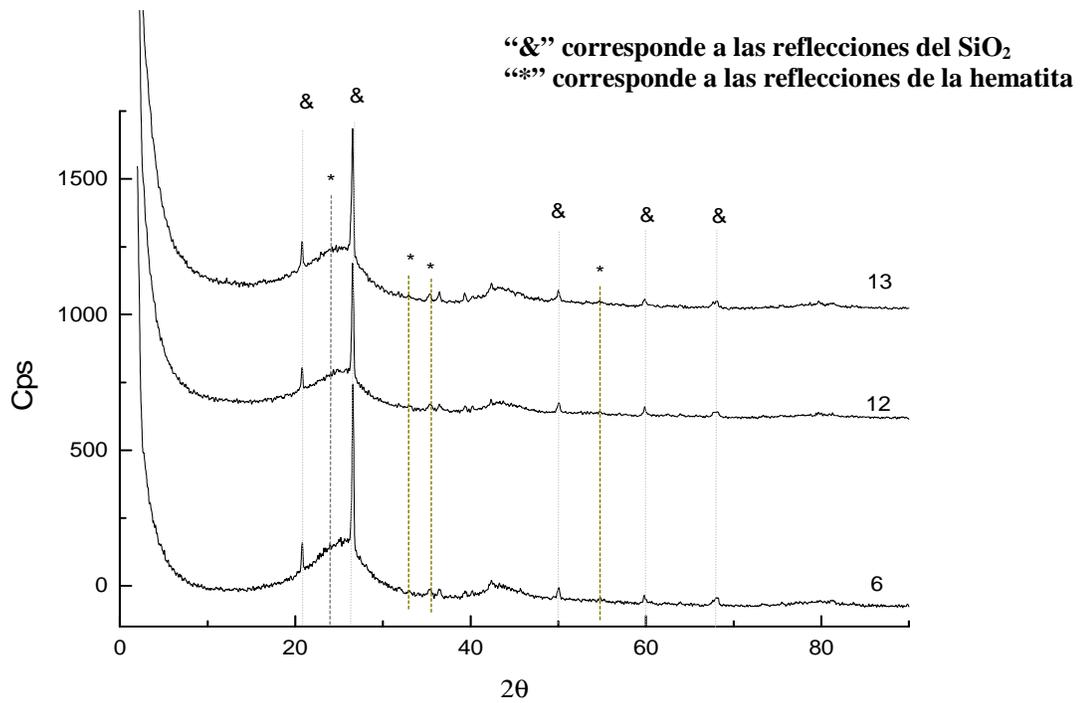
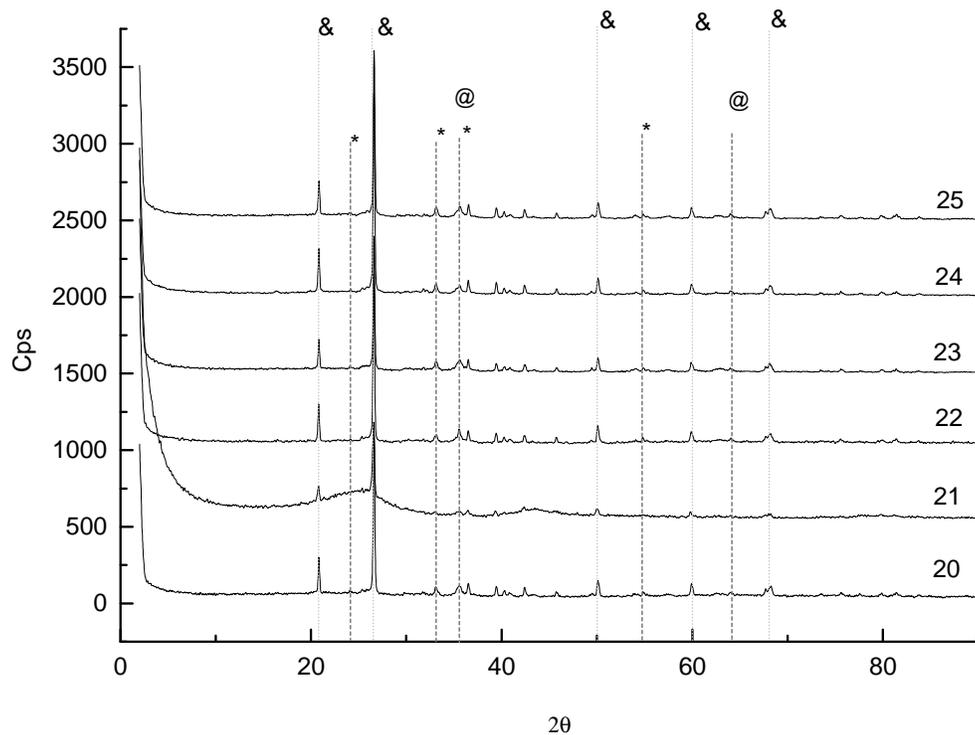


Figura 6.9. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 300 °C



“&” corresponde a las reflexiones del SiO₂
 “*” corresponde a las reflexiones de la hematita
 “@” corresponde a las reflexiones de la magnetita

Figura 6.10. Difractograma de foto catalizadores calcinados a 500 °C.

Morfología de las partículas de fotocatalizadores: microscopía electrónica de barrido (MEB).

La morfología típica de una partícula de un foto catalizador de hierro sintetizado se muestra en la foto 6.1. Esta micrografía, obtenida por microscopía de barrido (MEB), muestra la formación de cristales de hematita (Fe₂O₃) depositadas sobre el carbón (cristales blancos). Esta fase se detectó por difracción de rayos X. Estos cristales también se observaron de manera similar en los otros foto catalizadores sintetizados.

El depósito se realizó de manera irregular y la cantidad dependió de las condiciones de síntesis.

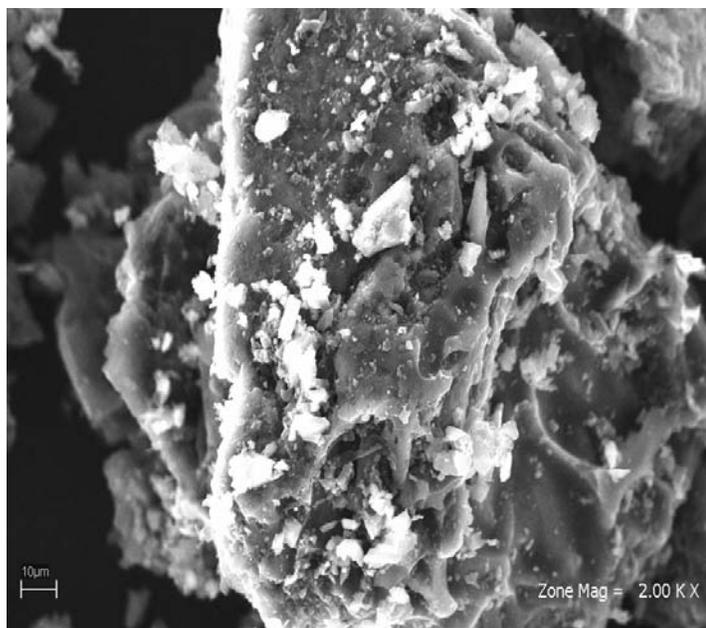


Foto 6.1. Micrografía a 2.00 KX de la muestra 16 (T calcinación=100°C).

6.2 Optimización de las condiciones de síntesis de Foto catalizadores

Con los resultados obtenidos del análisis estadístico simultáneo de área superficial y contenido de hierro se calcularon los valores óptimos de las cuatro variables manipuladas en este estudio y se sintetizaron dos foto catalizadores óptimos; ambos con el máximo valor de área superficial pero uno con bajo contenido de hierro (0.2% peso) (Foto catalizador A) y otro con alto (5%) (Foto catalizador B). Se presenta el análisis estadístico simultáneo.

Var 1 (% peso hierro)

Var 2 (área superficial)

Tabla 6.8. Valores óptimos (codificados y naturales) de los cuatro factores para sintetizar un catalizador de bajo contenido de hierro y área superficial alta

Variables	Valores Codificados Calculados			Valor natural
	Mínimo	Máximo	Óptimo	
Factor A= % Fe aplicado	-1,0	1,0	0.0486605	2.86
Factor B = t impreg (h)	-1,0	1,0	0.833988	21.97
Factor C = T calc (°C)	-1,0	1,0	-0.880357	123.93
Factor D = t calc (h)	-1,0	1,0	-0.336345	9.3

La Tabla 6.8 presenta los valores óptimos de cada factor o variable que influye el valor del contenido de hierro y del área superficial de los foto catalizadores. También se encuentran los valores calculados para obtener el máximo de área superficial y el mínimo de contenido de hierro.

Tabla 6.9. Valores de contenido de hierro (% peso) (Var 1) y área superficial (m²/g) (Var 2) predichos por el análisis estadístico

Respuesta	Óptimo
Var 1	0.2743
Var 2	364.979

Ahora se presentan los valores para maximizar tanto el área superficial como el contenido de hierro:

Tabla 6.10. Valores óptimos (codificados y naturales) de los cuatro factores para sintetizar un catalizador de alto contenido de hierro y área superficial alta

Variables	Valores Codificados Calculados	Valor natural
-----------	--------------------------------	---------------

	Mínimo	Máximo	Óptimo	
Factor A= % Fe aplicado	-1,0	1,0	1.0	5
Factor B = t impreg (h)	-1,0	1,0	-0.0304362	11.81
Factor C = T calc (°C)	-1,0	1,0	1.0	500
Factor D = t calc (h)	-1,0	1,0	-0.08003	12.12

Tabla 6.11. Valores de contenido de hierro (% peso) (Var 1) y área superficial (m²/g) (Var 2) predichos por el análisis estadístico

Respuesta	Óptimo
% peso hierro	3.47348
Área superficial	353.557

Así, se presenta una tabla que resume las condiciones de síntesis los foto catalizadores óptimos.

Tabla 6.12. Condiciones de síntesis de Foto catalizadores óptimos

Foto catalizador	Tiempo impregnación (h)	Temperatura calcinación (°C)	Tiempo Calcinación (h)	%Fe peso teórico	%Fe peso real
A	21.97	123.93	9.3	2.86	0.27
B	24	500	24	5	3.47

Se observa en la tabla 6.12 que el foto catalizador “B” debe calcinarse a 500 °C y a esta temperatura el valor de área superficial obtenido en la matriz de experimentos fue muy pequeño (Tabla 6.1 Valores determinados de área superficial para cada foto

catalizador de hierro sintetizado (bloque 1) y su réplica (bloque 2)); aunque el modelo nos da un valor de área de 353 m²/g. Debido a lo anterior, en lugar de utilizar estas condiciones calculadas se seleccionaron aquellas de la Tabla 6.1 que permitieron obtener el mayor valor de área superficial y de contenido de hierro de la serie experimental; este es, el foto catalizador número 3. A continuación se presentan dichas condiciones:

Tabla 6.13. Condiciones seleccionadas para la síntesis de Foto catalizadores óptimos

Foto catalizador	% Fe en peso teórico	Tiempo de impregnación (h)	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)
A	2.86	21.97	123.93	9.3
B	2.75	24	300	24

6.2.1 Caracterización de Foto catalizadores óptimos

Área Superficial

A continuación se muestran los valores de área superficial obtenidos por la técnica de adsorción de azul de metileno para los dos foto catalizadores óptimos:

Tabla 6.14. Valores de área superficial calculados para foto catalizadores óptimos

Fotocatalizador	Área superficial

	(m ² /g)
A	373
B	395

El modelo estadístico predijo aceptablemente el valor de área ya que este arrojó un valor de 365 m²/g y se observa en la tabla 6.14 que es de 373 m²/g, la cual es una buena predicción.

Contenido de Fe

El contenido de hierro de los dos catalizadores óptimos sintetizados (A y B) fue determinado por absorción atómica. Los resultados se muestran en la Tabla 6.15

Tabla 6.15 Contenido de Fe en los fotocatalizadores óptimos

Foto catalizador Óptimo	% Fe medido por AA	Promedio (% Fe)	% Fe con pérdida de masa	Promedio (% Fe)
A	1.158	1.558	0.947	1.280
	1.744		1.435	
	1.771		1.458	
B	1.262	1.614	0.981	1.261
	1.264		0.983	
	2.315		1.819	

Contrario a lo esperado, el contenido de hierro en el óptimo A fue de 1.28 % y no 0.2% como lo había predicho el modelo. En la tabla 6.15 nos podemos dar cuenta que los contenidos de hierro son similares, esto era de esperarse ya que el modelo

calculó una carga teórica de 2.86 % de hierro, para el foto catalizador A; muy similar a la de la especie B (2.75 %).

Cabe mencionar que los errores que se obtuvieron en el diseño experimental pudieron deberse a errores experimentales ya que la cantidad de foto catalizadores óptimos fue mayor, por lo que la impregnación fue más complicada y no se asegura una impregnación uniforme ya que no se cuenta con un sistema para homogeneizar la pasta que se forma cuando se impregna el soporte con la disolución precursora.

Difracción de Rayos X

De acuerdo con la figura 6.12, en donde se presenta el espectro de los foto catalizadores A, B y el carbón, se identificó que el Fe se encuentra en fase hematita (Fe_2O_3) en ambos fotocatalizadores. También se identificó al cuarzo (SiO_2) como uno de los componentes del soporte.

“&” corresponde a las reflexiones del SiO₂
“*” corresponde a las reflexiones de la hematita

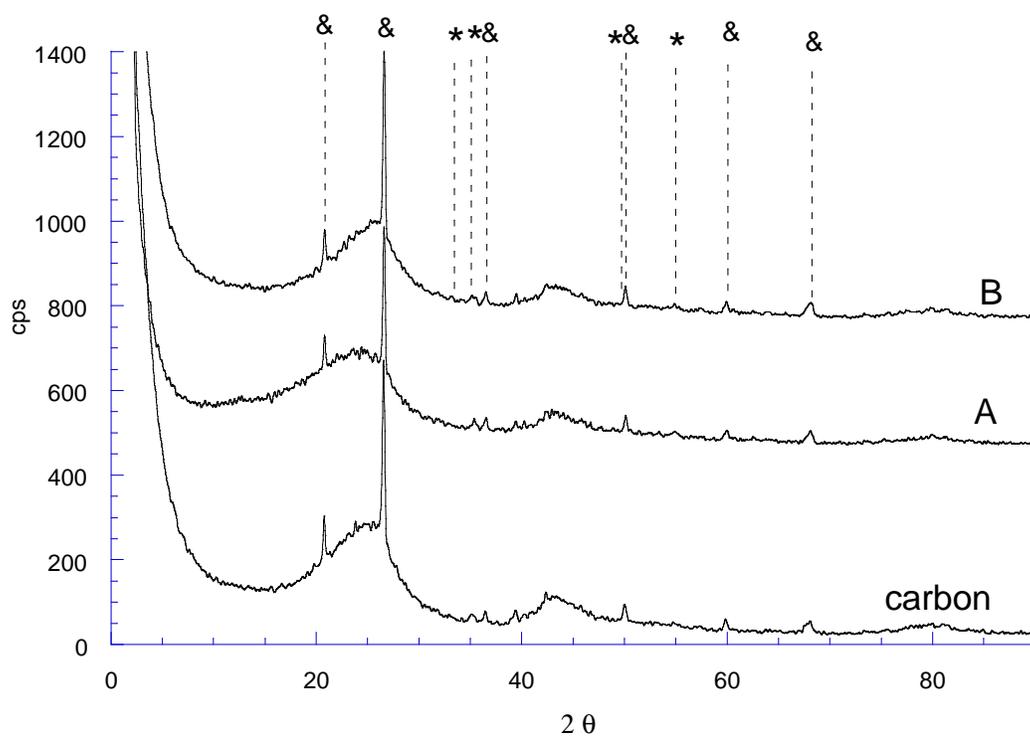


Figura 6.11. Difractograma de los foto catalizadores óptimos después de la calcinación y del carbón activado (soporte del foto catalizador).

MEB de Foto catalizadores óptimos

Se presentan a continuación las micrografías de ambos foto catalizadores óptimos mediante microscopia electrónica de barrido.

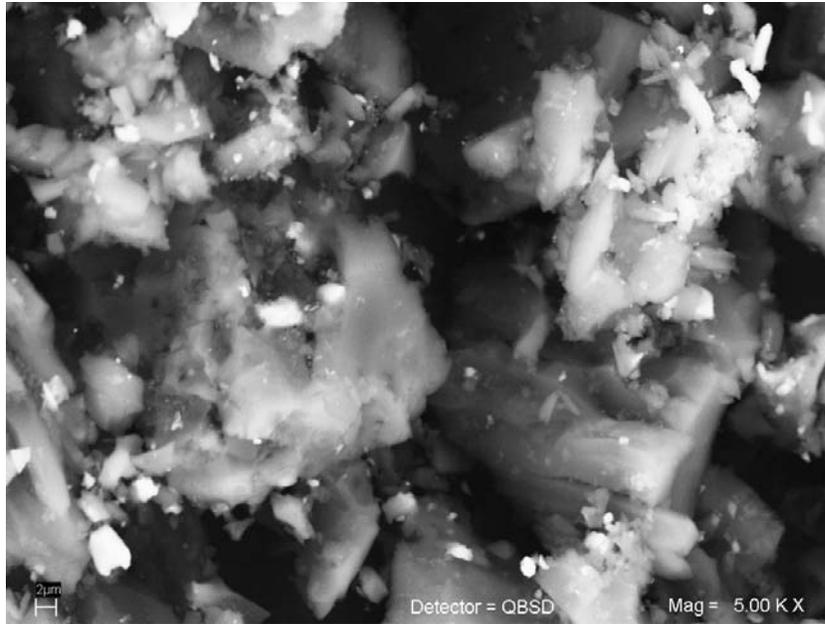


Foto 6. 2 Micrografía 5KX de foto catalizador óptimo A.

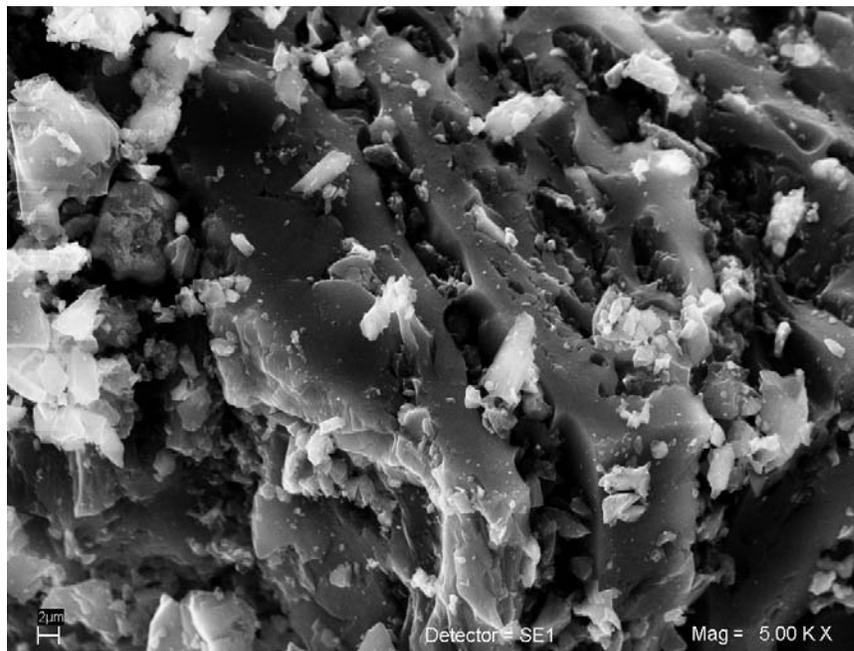


Foto 6.3 Micrografía 5KX de foto catalizador óptimo B

En general, las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) (Fotos 6.2 y 6.3) muestran la formación de cristales de hematita, Fe_2O_3 (identificada por DRX) depositada sobre el carbón. Se analizaron las microfotografías tomadas por electrones secundarios para cada fotocatalizador.

6.3 Pruebas de oxidación de atrazina

A continuación se presentan los resultados (por catalizador) de cada uno de los procesos de degradación de atrazina que se utilizaron en este trabajo:

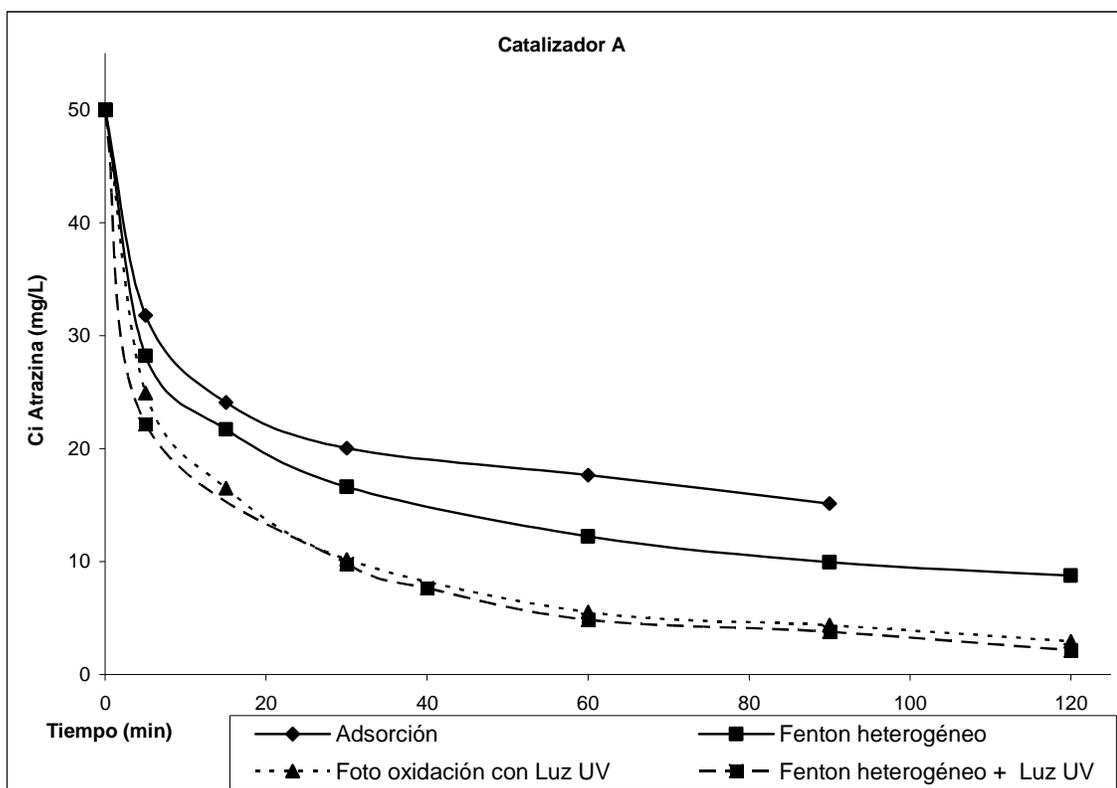


Figura 6.12. Cinéticas de remoción de atrazina mediante varios procesos aplicados con Foto catalizador A ($\text{pH} = 6.3$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{atrazina}} = 50\text{ mg/L}$, $C_{\text{catalizador}} = 200\text{ mg/L}$)

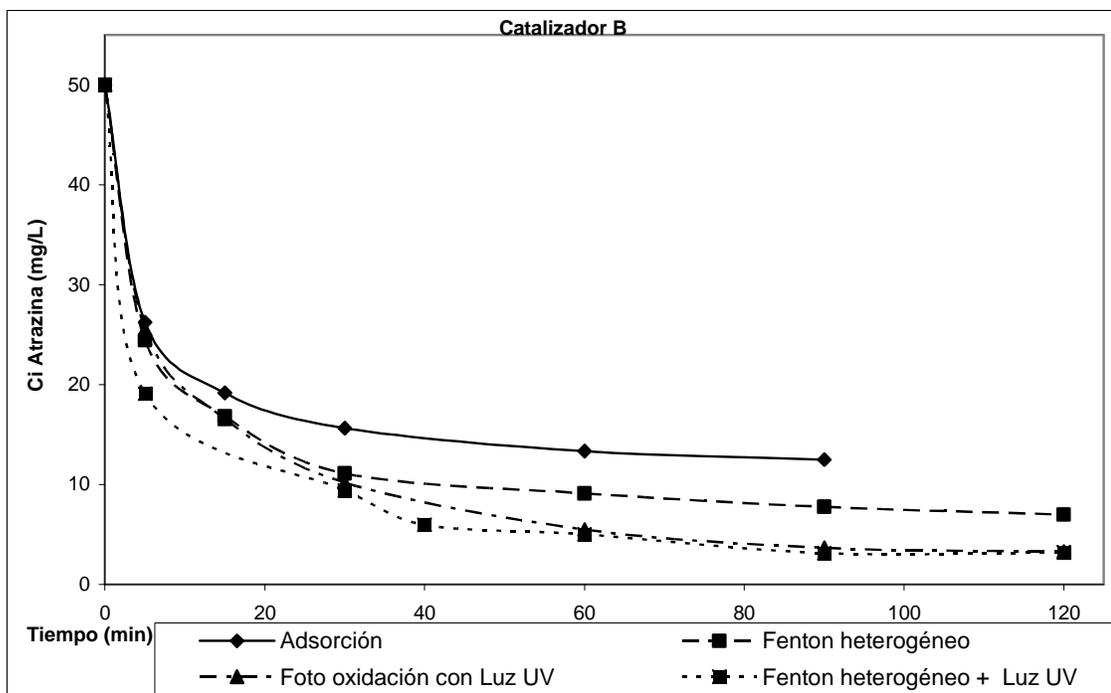


Figura 6.13. Cinéticas de remoción de atrazina mediante varios procesos aplicados con Foto catalizador B ($\text{pH}= 6.3$, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{atrazina}}= 50\text{ mg/L}$, $C_{\text{catalizador}}= 200\text{ mg/L}$)

Analizando las figuras 6.13 y 6.14 nos damos cuenta que el proceso más eficiente para la degradación de atrazina en el proceso de Fenton heterogéneo foto asistido con luz UV ya que alcanza más del 95% de degradación del contaminante, seguido por la foto oxidación con luz UV que tiene eficiencias de degradación similares (90%), el proceso de Fenton heterogéneo alcanza un 80% de oxidación mientras que para la adsorción, oscila entre el 60 y 70 %.

Observando el comportamiento de los foto catalizadores sintetizados en este trabajo, ambos presentan eficiencias muy parecidas en la foto degradación de atrazina siendo ligeramente mejor el foto catalizador "A"; el de mayor contenido de hierro (1.28%) ya alcanza cerca del 96% remoción del contaminante en 120 min contra 93.5% del foto catalizador "B" (1.26 % hierro), en el mismo tiempo de reacción. Esto se debe al ligero aumento en el contenido del metal ya que a mayor concentración del mismo, más eficiente es la reacción de oxidación.

Comparando los foto catalizadores de este estudio con los utilizados en estudios previos, con similares condiciones, tenemos lo siguiente: Parra y Stanca, 2004 obtuvieron menor porcentaje de remoción de atrazina (80% vs. 92%) en 90 min con una dosis mayor de foto catalizador (466 mg/L vs. 200 mg/L); Krýsová *et al.*, 2003 y Barreiro *et al.*, 2007, alcanzaron una degradación similar (93% vs 95%) pero en un tiempo considerablemente mayor (44 vs. 120 h).

6.3.1 Cálculo de las constantes de velocidad de reacción aparentes

Constantes de velocidad en el proceso de adsorción

Para calcular las constantes de velocidad en el proceso de adsorción se utilizó un modelo cinético de pseudo-segundo orden como se reportó en un estudio anterior (Chingombe *et al.*, 2006). Debido a que el soporte de los foto catalizadores posee una gran capacidad adsorbente se debe utilizar un modelo de segundo orden ya que este se basa en la capacidad de adsorción de la fase sólida, el cuál puede ser expresado de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}(q_{eq} - q)^2 \dots\dots\dots Ec.6.3$$

Donde q_{eq} es la cantidad del soluto adsorbida al equilibrio y q es la cantidad de soluto adsorbido al tiempo t , mientras que k_{ads} es la constante de reacción con unidades de $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$. Con condiciones de frontera, @ $t = 0$, $q = 0$ y @ $t = t$, $q = q_{eq}$, integrando la ecuación:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads}q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t \dots\dots\dots Ec.6.4$$

En la Figura 6.14 se presenta el ajuste de los datos experimentales para el proceso de adsorción y con los parámetros de correlación lineal se calcularon los valores para q_{eq} y k_{ads} para $q_{(t=0)} = 250 \text{ mg}_{\text{atrazina}} / \text{g}_{\text{cat}}$

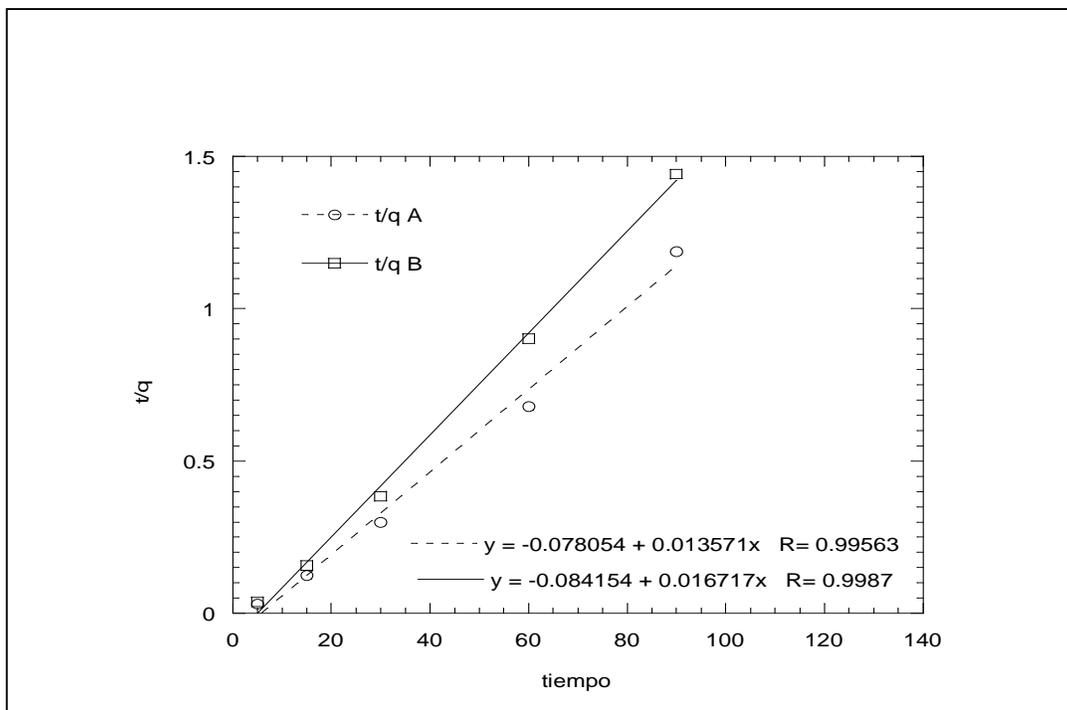


Figura 6.14. Ajuste a modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de atrazina

En la tabla 6.16 se comparan los valores de constantes de adsorción reportados por Chingombe et al. (2006) y los obtenidos en este estudio.

Tabla 6.16. Valores de la capacidad y constante de adsorción de adsorción de atrazina al equilibrio, reportados por Chingombe et al. (2006) y los obtenidos en este estudio, en carbón activado y utilizando un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Material	Ci (mg/L)	q _{eq} (mg _{atra} / g _{cat})	k _{ads} (g _{cat} / mg _{atra} min)	coeficiente de correlación	Referencia
Carbón mineral F400	4	18.59	1.93 x 10 ⁻³	0.9985	Chingombe et al. (2006)
	2	8.51	3.42 x 10 ⁻³	0.9985	
F400AN	4	18.87	1.35 x 10 ⁻³	0.9965	
	2	8.23	3.44 x 10 ⁻³	0.9965	
Catalizador A	50	73.6865	2.4 x 10 ⁻³	0.99563	Este estudio
Catalizador B	50	59.8193	3.3 x 10 ⁻³	0.9987	

Se evidencia; que el utilizar una cinética de pseudo-segundo orden es aceptable ya que si comparamos los valores de coeficiente de correlación obtenidos en este estudio con los reportados anteriormente (tabla 6.16) observamos que son muy similares.

Constantes de velocidad en los procesos de oxidación

En este estudio para calcular estas constantes se utilizó un modelo matemático reportado anteriormente (Chan y Chu, 2003); el cual es el siguiente:

$$\frac{d\left(\frac{C}{C_0}\right)}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma)^2} \dots \dots \dots Ec.6.5$$

Donde:

C: concentración remanente de atrazina (mg/L);

t: tiempo de reacción (min)

Co: concentración inicial de atrazina (50 mg/L);

ρ : velocidad inicial de remoción de atrazina (mg/L min)

α : capacidad máxima de oxidación (adimensional)

Integrando y linealizando, tenemos:

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = \rho + \alpha t \dots \dots \dots Ec.6.6$$

Utilizando el anterior modelo con los datos experimentales obtenidos en esta tesis, tenemos:

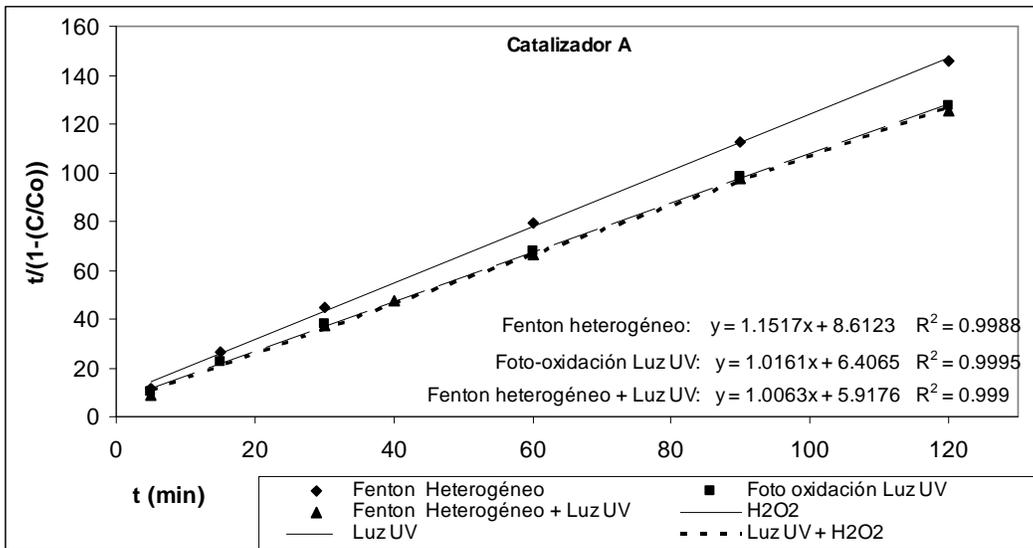


Figura 6.15. Cinéticas de oxidación de atrazina utilizando el modelo matemático reportado por Chang y Chu (2003) con catalizador A.

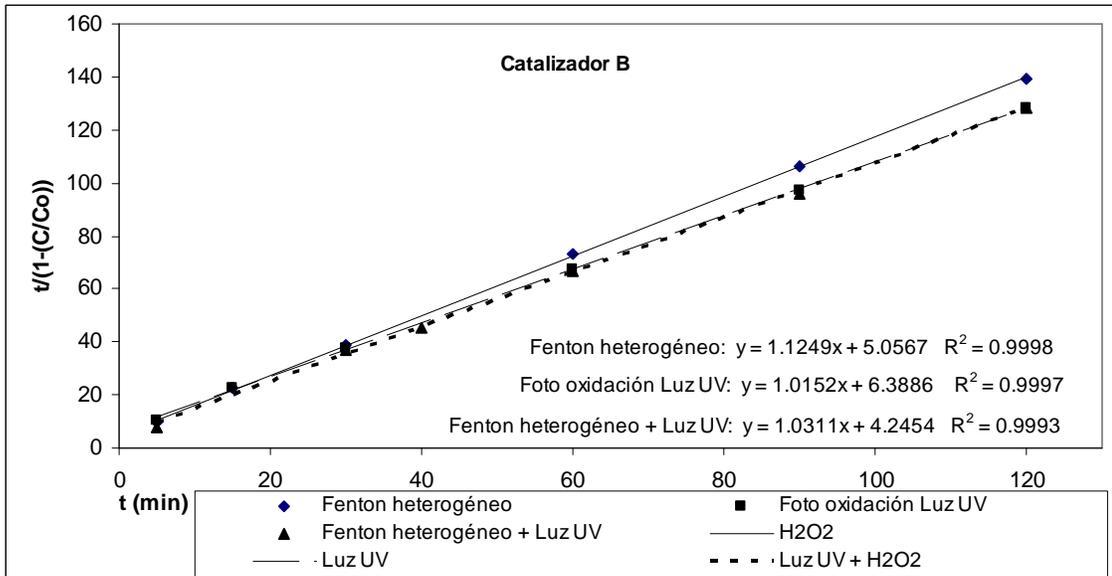


Figura 6.16. Cinéticas de oxidación de atrazina utilizando el modelo matemático reportado por Chang y Chu (2003) con catalizador B.

Tabla 6.17 Valores de las constantes ρ y α del modelo cinético utilizado en este trabajo

PROCESO	ρ (mg/L min)	α	R^2
Fenton heterogéneo (A)	8.612	1.151	0.998
Fenton heterogéneo (B)	5.056	1.124	0.999
Foto oxidación con luz UV (A)	6.406	1.016	0.999
Foto oxidación con luz UV (B)	6.388	1.015	0.999
Foto Fenton heterogéneo + luz UV (A)	5.917	1.006	0.999
Foto Fenton heterogéneo + luz UV (B)	4.245	1.031	0.999

Se observa en los gráficos 6.16 y 6.17 y en la tabla 6.18 los valores de las constantes ρ y α ; el proceso el cual tiene la mayor velocidad inicial de remoción y la capacidad máxima de oxidación de atrazina es el Fenton heterogéneo utilizando el foto catalizador A. Estos resultados están perfectamente correlacionados con el

consumo de peróxido de hidrógeno (precursor de radicales hidroxilo). Además, se evidencia una correlación de aproximadamente 1.00; esto indica que dicho modelo matemático describe muy bien la cinética de remoción de atrazina.

6.4 Concentraciones remanentes en disolución

Concentraciones remanentes de H_2O_2

Con el fin de estimar la eficiencia del consumo de oxidante precursor de radicales hidroxilo, se determinaron las concentraciones residuales de peróxido de hidrógeno para los foto-catalizadores A (Figura 6.17) y para el foto catalizador B (Figura 6.18).

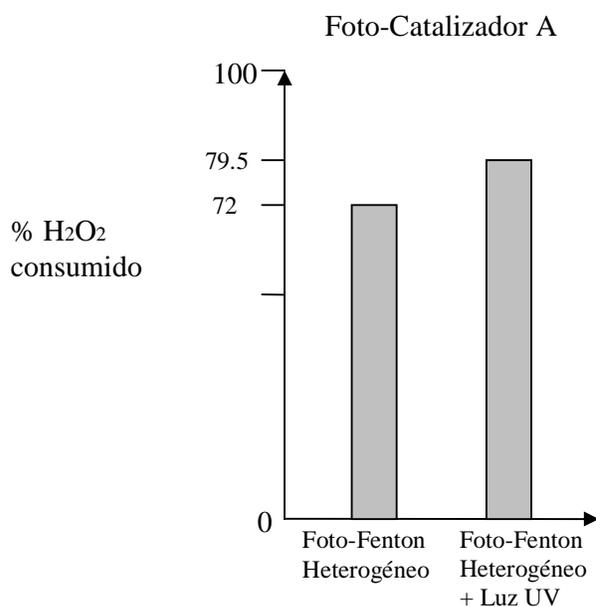


Figura 6.17. Porcentaje de H_2O_2 consumido en ambos procesos de oxidación con catalizador A.

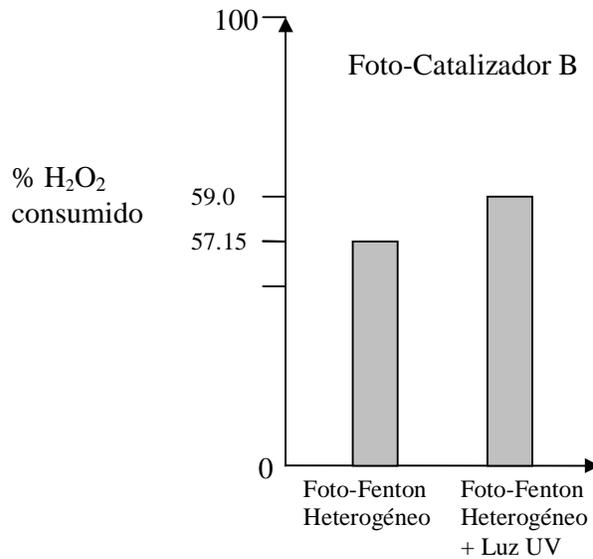


Figura 6.18. Porcentaje de H₂O₂ consumido en ambos procesos de oxidación con catalizador B.

Comparando la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada por ambos fotocatalizadores se evidencia en las figuras anteriores que el mayor porcentaje de consumo se logra con el foto-catalizador “A” que con el “B” (79.5 % vs 59 %) debido a que el primero contiene mayor cantidad de hierro depositado.

Si comparamos el consumo de H₂O₂ con respecto a cada proceso de oxidación, obtenemos uno mayor si agregamos la acción de la luz UV, debido a que ocasiona una mayor descomposición de peróxido. Podemos decir que las dosis iniciales empleadas de peróxido en este trabajo (269.7 mg/L y 284.2 mg/L, para fotocatalizador A y B, respectivamente) pueden disminuir ya que no se aprovechó en su totalidad la concentración inicial.

Concentraciones de hierro disuelto

En cuanto a la concentración de hierro final disuelto en las en el agua tratada, se evidencia, con ayuda de los gráficos 6.19 y 6.20, que éstas no rebasan los 0.1 mg/L. Si hacemos referencia a la norma mexicana 127 (NOM-SSA1-1994) estamos por

debajo del límite permitido de concentración de Fe en agua para uso y consumo humano, el cual marca la norma como 0.3 mg/L. Para descargas de aguas residuales tratadas, en México no existe una normatividad, pero considerando el valor límite propuesto por la Unión Europea de 2 mg/L, la concentración residual detectada en este estudio es significativamente inferior a ese estándar.

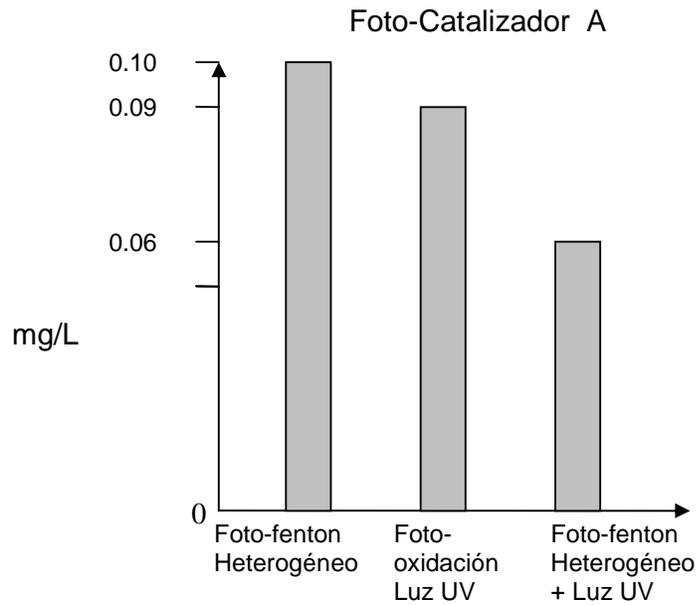


Figura 6.19. Concentración de hierro en disolución del catalizador A.

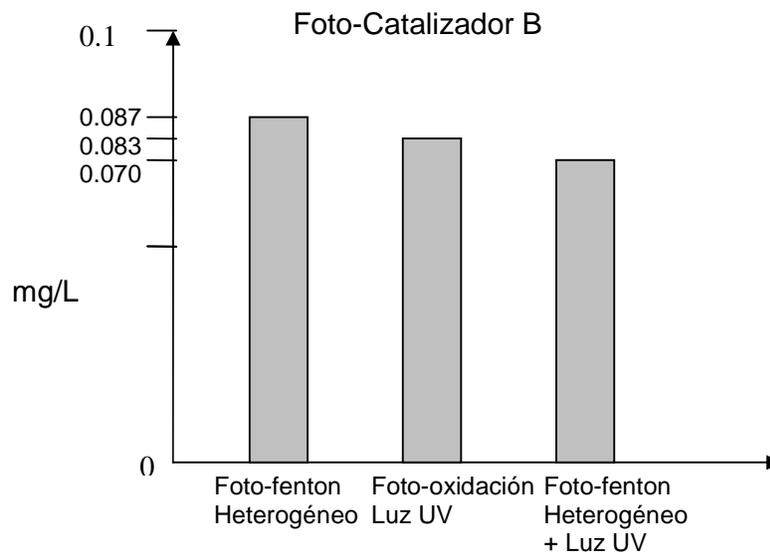


Figura 6.20. Concentración de hierro en disolución del catalizador B.

7.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De manera general en este estudio se desarrollaron dos foto catalizadores de hierro soportados en carbón activado que permitieron una degradación eficiente de atrazina mediante el proceso de Fenton en fase heterogénea.

Con base en un análisis de la información bibliográfica se identificaron algunas de las variables más importantes que influyen el proceso de producción de foto catalizadores de hierro soportados. Las variables analizadas son: de las variables cualitativas (el método de síntesis (impregnación, sol-gel y DVQ), tipo de soporte (TiO_2 , carbón activado), precursor catalítico (orgánico o inorgánico)), de las variables cuantitativas (contenido de hierro (0.5, 5 % peso), tiempo de impregnación (0.5, 24 h), tiempo de calcinación (2, 24 h) y temperatura de calcinación (100, 500 °C)).

Para las variables cualitativas, se llegó a las siguientes conclusiones:

- El método de síntesis más adecuado es la impregnación por mojado incipiente debido a que es el más económico, es el más práctico para realizar en laboratorio y los foto catalizadores realizados por esta técnica presentan similares propiedades catalíticas que los producidos por los otros dos métodos. Debido a lo anterior, se seleccionó este método para la síntesis de foto catalizadores en este estudio.
- Como soporte catalítico, se seleccionó también el carbón activado ya que, al tener mayor área superficial, presenta una mayor dispersión de átomos de hierro. Además, al tenerlo como soporte, este actúa también como material adsorbente, lo que contribuye a una mayor degradación del contaminante en cuestión.
- Como precursor catalítico, se seleccionó una sal inorgánica (nitrato de hierro III) ya que se reporta en otros estudios que los foto catalizadores que provienen de ella poseen alto poder catalítico.

Aplicando las variables cualitativas seleccionadas, los valores de las

cuantitativas mencionadas en párrafos anteriores y, aplicando un diseño experimental, se determinó que el área superficial de los catalizadores es mayormente afectada por la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación; mientras que la temperatura, el tiempo de calcinación y el % Fe determinan la cantidad de hierro soportado sobre el carbón.

De igual manera se determinaron los valores óptimos de las variables cuantitativas para sintetizar dos catalizadores; uno con alto contenido de hierro; catalizador B (2.75 % peso, 24 h de impregnación, 24 h de calcinación y calcinación a 300 °C) y otro con bajo contenido de hierro; catalizador A (2.86 % peso, 22 h de impregnación, 9 h de calcinación y calcinación a 124 °C), ambos con la mayor área superficial posible. La fase reactiva identificada en ambos foto catalizadores fue la hematita, la cual ha sido reportada en diversos estudios realizados sobre la síntesis de foto catalizadores de hierro soportados.

En cuanto a la acción de degradación de ambos foto catalizadores podemos analizarlos por su desempeño en el proceso de adsorción y en el de oxidación. Siendo así, existe una ligera diferencia en cuanto a la adsorción del contaminante (69 % vs. 75%; foto catalizador A y B, respectivamente) debido a que el foto catalizador B contiene una menor cantidad de hierro depositado sobre la superficie (1.26% vs. 1.28%), lo que favorece una mayor adsorción del plaguicida. Esto también se corrobora observando el valor de las constantes de adsorción (2.4×10^{-3} para el foto catalizador A y 3.3×10^{-3} para el B).

Para los procesos de oxidación utilizados en esta tesis, el foto catalizador más reactivo es el "A" ya que se obtuvieron mayores porcentajes de oxidación que con el "B" (95.72% vs. 93.61%), esto se debe a la mayor concentración de hierro depositada en el foto catalizador B. Debido a eso, el consumo de peróxido fue significativamente mayor para el foto catalizador A respecto al B. De los tres procesos de oxidación evaluados en este estudio para remover atrazina, el más eficiente fue el reactivo de Fenton heterogéneo foto asistido con luz UV.

RECOMENDACIONES

Los errores en el análisis estadístico que se presentaron en este trabajo fueron producto de errores sistemáticos en la preparación de los primeros 25 foto catalizadores. Para reducir estos errores se recomienda utilizar un sistema de homogeneización adecuado para impregnar el soporte ya que el mezclado debe hacerse constantemente, durante todo el tiempo de impregnación. Otra recomendación es que la etapa de calcinación debe hacerse bajo una atmósfera inerte, esto para evitar, en lo posible, la pérdida por calcinación del soporte, ya que esto minimiza las propiedades superficiales del mismo, importantes para un buen desempeño catalítico.

BIBLIOGRAFÍA

Wang A., Qu J., Ru J., Liu H., Ge J., 2005, *Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode*. *Dyes and Pigments* 65: 227-233.

Aksoylu A., Faria J., Pereira M., Figueiredo J., Serp P., Hierso J., Feurer R., Kihn Y., Kalck P., 2003. *Highly dispersed activated carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: a comparison with wet impregnated catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 243: 357-365.

Araña J., Gonzalez D., Doña R., Herrera M., Garriga C., Pérez P., Carmen H., Navío-Santos J., 2003. *Role of Fe³⁺/Fe²⁺ as TiO₂ dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids*. *Journal of Molecular Catalysis: A. Chemical* 197: 1576-171.

Arslan I. y Balcioglu A., 1999. *Degradation of Commercial Reactive Dyestuff by Heterogenous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes: a Comparative Study*. *Dyes and Pigments* 43: 95-108.

Asperger A.; Efer J.; Koal T.; Engewald W., 2002. *J. Chromatography A* 960: 109.

Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., 1998. *Carbon and supports for industrial precious metal catalyst*. *Applied Catalysis* 259-271.

Barb W., Baxendale J., George P., Hardgrace K., 1951. *Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Part 1- The ferrous ion reaction*. *Trans Faraday Soc.* 47.

Barreiro J., Capelato M., Martin-Neto L., Bruun H., 2007. *Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system*. *Water Research* 41: 55 – 62.

Bartholomew C. y Pannell R., 1980. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. *Journal of catalysis* 64: 390-401.

Bianchi C., Pirola C., Ragaini V., Selli E., 2006. *Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes*. *Applied Catalysis B*. 64: 131-138

Bishop W., Stern G., Marshall L., 1968. *Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters*, I & EC Process Design and Development. 7.

Carabias-Martínez R.; Rodríguez-Gonzalo E.; Herrero-Hernández E.; Sánchez-San Román F., Prado-Flores M., (2002). Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters. *J. of Chromatography A*. 950: 157-166.

Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Fernández-Laespada M., Calvo-Seronero L., Sánchez-San Román, F., (2003). *Water Research*. 37: 928.

Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Miranda-Cruz E., Domínguez-Álvarez J., Hernández-Méndez J., (2006). *Comparison of a non-aqueous capillary electrophoresis method with high performance liquid chromatography for the determination of herbicides and metabolites in water samples*. *J. of Chromatography A*. 1122: 194-201.

Catalina M., Dalluge J., Vreuls R., Brinkman U., 2000. *J Chromatography A*. 877: 153-166.

Chan K. y Chu W., (2002) *Modeling the Reaction Kinetics of Fenton's Process on the Removal of Atrazine*. *Chemosphere* 51: 305-311.

- Chevaldonnet C., Cardy H., Dargelos A., Abinitio C., 1986. *Calculations on the PE and VUV spectra of hydrogen peroxide*. Chemistry Physics 102: 55-61.
- Chingombe P, Saha B., Wakeman R. J., 2006. *Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons*. Journal of Colloid and Interface Science 302: 408–416
- Chou S. y Huang C., 1998. *Effect of Fe²⁺ on catalytic oxidation in a fluidized bed reactor*. Chemosphere 39: 1997-2006.
- Chou S., Liao C., Perng S., Chang S., 2003. *Factors influencing the preparation of supported iron oxide in fluidized-bed crystallization*. Chemosphere 859-866.
- Chu W., 2001. *Modeling the Quantum Yields of Herbicide 2,4-D decay in UV/H Process*. Chemosphere 44: 935-941.
- Chu W., Chan K., Kwan C., Choi K., 2007. *Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes*. Chemosphere. 67: 755–761.
- Debeila M., Coville N., Scurrill M., Hearne G., 2004. *Direct observation of thermally activated NO adsorbate species on Au–TiO₂: DRIFTS studies*. J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 219: 131–141.
- Guillard C. y Dbayle D., 2004. *Physical properties and photocatalytic efficiencess of TiO₂ films prepared by PECVD and sol-gel methods*. Material Research Bolletin 39: 1445-1458.
- Haber J., Pamin K., Matachowski L., Mucha D., 2003. *Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports*. Applied Catalysis A: General 256: 141–152.
- Héquet V.; González C.; Le Cloirec P., 2001. *Photochemical processes for atrazine degradation: Metodological approach*. Water Research 35: 4253-4260.

Hodgeson J., Collins J., Bashe W., 1994. *J. Chromatography A*. 659: 395-401.

Horvárh O. y Stevenson K., 1993. *Charge-transfer Photochemistry of Coordination Compounds*. VCH Publishers, New York.

Hsueh C., Huang Y., Wang C., Chen C., 2006. *Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (reactive black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH*. *J. of molecular catalysis* 78-86.

Huh I., Kim Y., Lee C., 1996. *Removals of refractory organic and color in improperly managed landfill leachate by Fenton oxidation*. *J. Korean Society of Environmental Engineering* 18: 43-54.

Jia Y., Wang R., Fane A., 2006. *Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon-Improved mass transfer by air bubbling agitation*. *Chemical Engineering J.* 116: 53-59.

Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., 2006. *Determination of atrazine and simazine in water samples by high-performance liquid chromatography after preconcentration with heat-treated diatomaceous earth*. *Analytica chimica Acta* 577 214-219.

Lackhoff M. y Niessner R., 2002. *Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles*. *Environmental Science Technology* 36: 5342-5347.

Lapertot M., Pulgarin C., Fernandez-Ibañez P., Maldonado M., Perez-Estrada L., Oller I., Geinjak W., Malato S., (2006). *Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton*. *Water Research* 40: 1086-1094.

Lee D., Park S., Yoon J., 1996. *Molecular weight distribution of humic substances changed by Fenton's reagent and determination the constant of OH*

radical-humic substances in metropolitan landfill leachate. J. Korean Society of Environmental Engineering 18: 999-1008.

Liou R., Chen S., Hung M., Hsu C., Lai J., 2005. *Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution*. Chemosphere 59 117-125.

Lipezinska-Kochany E., Browsers W., Roth, J. (eds.),1994. *Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties*. Technomic Publ. Co. Basel, Switzerland 4: 12-27.

Litter M. y Navío J., 1994. *Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂, iron oxides and mixed Ti (IV)-Fe (III) oxides. Photodegradation of oligocarboxylic acids*. Journal of Photobiology and Photochemistry A: Chemistry Vol. 84 183-193.

Long R. y Yang R., 2002. *Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen over Fe₂O₃-TiO₂*. J. of Catalysis 207: 158-165

Lv X., Xu Y., Lv K., Zhang G., 2005. *Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron (III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide*. Journal of Photochemistry and Photobiology: 121-127.

Lyubchik S., Tikhonova L., Tarasenko Y., Galushko O., Galushko L., Fonseca I., 2006. *Catalytic supports on the base of activated anthracites and synthetic carbons*. Applied Surface Science 252: 6084-6088.

McMurray T., Dunlop P., Birne J., 2006. *The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films*. J. Photoch. And Photobio. A. Chemistry 182: 43-51.

Malpica de la Torre J., 2002. *Evaluación del Método Fenton para Producir Aguas y Lodos con fines de Rehúso*. Fac. Química, UNAM.

Martinez F., Calleja G., Melero J., Molina R., 2006. *Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-fenton oxidation of phenol*. Applied Catalysis.

Miltner R., Baker D., Speth T., Fronk C., 1989. *Treatment of seasonal pesticides in surface waters*. Research and Technology: 43-52.

Mirzaei A., Habibpour R., Faizi M., Kashi E., 2005. *Characterization of iron-cobalt oxide catalysts: Effect of different supports and promoters upon the structure and morphology of precursors and catalysts*. Applied Catalysis 272-283.

Navío J., Colón G., Litter M., Bianco G., 1996. *Síntesis, caracterización and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron (III) acetylacetonate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 106: 267-276.

Navío J., Colón G., Trillas M., Peral J., Doménech X., Testa J., Padrón J., Rodríguez D., Litter M., 1998. *Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr (IV) reduction on iron-doped Titania prepared by the wet impregnation method*. Applied Catalysis B: Environmental 16: 187-196.

Navío J., Colón G., Macías M., Real C., Litter M., 1999. *Iron-doped titania semiconductor powders prepared by sol-gel method. Part I: synthesis and characterization*. Applied Catalysis A: General 177: 111-120.

Nogueira, J., Sandra, T., Sandra, P., (2004). *Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry*. Analytica chimica Acta 505: 209-215.

Okamoto Y., Arima Y., Nakai K., Umeno S., Katada N., Yoshida H., Tanaka T., Yamada M., Akai Y., Segawa K., Akio M., Niwa M., 2004. *A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I*.

Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina. Applied Catalysis A: General 170: 315-328.

Ollers S., Singer H., Fassler P., Muller, S., 2001. J. of Chromatography A 911: 225-234.

Parra S. y Stanca S., 2004. *Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂.* Applied Catalysis B: Environmental 51: 107-116.

Pieterse J., Booneveld S. y Van den Brink R., 2004. Evaluation of Fe-zeolite catalyst prepared by different methods for the decomposition of N₂O. Applied Catalysis 215-228.

Pinna F., 1998. Supported metal catalysts preparation. Catalysis Today 41: 129-137.

Pinzón B., 1997. *Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno.* Revista colombiana de Química 26: No. 1

Quintanilla A., Casas J., Zazo J., Mohedano A., Rodríguez J., 2006. *Wet air oxidation of phenol and mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst.* Applied Catalysis 56: 115-120.

Reshetenko T., Avdeeva L., Khassin A., Kustova G., Ushakov V., Moroz E., Shmakov A., Kriventsov V., Kochubey D., Pavlyukhin Y., Chuvilin A., Ismagilov Z., 2004.. *Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures. I.- genesis of calcined and reduced catalysts.* Applied Catalysis A : General 268: 127-138.

Rodríguez M., Álvarez M., Rivas F., Beltrán F., 2004. *Wet peroxide degradation of atrazine.* Chemosphere 54: 71-78

Sabhi S. y Kiwi J., 2000. *Degradation of 2, 4-diclorophenol by immobilized iron catalyst*. Water Research 35: 1994-2002

Safe S., 2000. *Endocrine Disruptors and Human Health-Is a Problem? An Update*. Environmental Health Perspectives 108: 487-493.

Sawyer D., 1997. *Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/hydroperoxide-induced Activation of Dioxigen ($^*O_2^*$) for the Ketonization of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry*. Coordination Chemistry Reviews 165: 297-313.

Schwarz J., 1995. *Methods for Preparation of Catalytic Materials*. Chem. Rev. 95: 477-510.

Sonawane R., Kale, B., Dongare M., 2003. *Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*. Materials Chemistry and Physics. 52-57.

Tran A., Hyne R., Doble P., 2007. *Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC*. Chemosphere 67: 944-953.

Tseng H., Wey M., 2006. *Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts*. Chemosphere 62: 756 –766.

Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C., 2001. *Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrite and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation*. Journal of Membrane Science 193: 239-248.

Wang W., Gómez S., Faria L., 2006. *Photocatalytic degradation of chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated carbon composite catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental.

Yuranova T., Enea O., Mielczarski J., Albers P., Kiwi J., 2003. *Fenton immobilized phot-assisted catálisis through a Fe/C structured fabric*. Applied Catalysis. 39-50.

Zhan-wang Z., Le-cheng L., Sheng-juan X., Pei-lin C., 2003. Heterogeneous UV/Fenton catalytic degradation of wastewater containing phenol with Fe-Cu-Mn-Y catalyst. Journal of Zhejiang University Science.

Zhimin Q., Jih-Hsing C., Chin-Pao H., 2003. *Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes*. Water Research 37: 1308-1319.

Tesis

Vianney A. (2007). *Desarrollo de catalizadores de hidro tratamiento NiMoP soportados en alúmina recubierta con sílice*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 91 p.

Mendez I., (2007). *Preparación de catalizadores soportados en materiales mesoporosos utilizados en la reducción de cetonas*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 76 p.

García P., (2006). *Preparación y evaluación de catalizadores heterogéneos para la desulfuración oxidativa de Diesel*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 62 p.

Hidalgo F., (2006). *Desulfuración oxidativa de compuestos tiofénicos contenidos en diesel mediante catalizadores de Vanadio soportados en alúmina*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 78 p.

Granados A., (2000). *Preparación y caracterización de catalizadores de níquel soportados*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 95 p.

Morales E., (2000). *Preparación y caracterización de alúminas modificadas con titania (AMATAS) como soportes para catalizadores de hidro conversión de residuales del petróleo*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 95 p.

Vazquez E., (2000). *Síntesis de catalizadores zeolíticos modificados para la isomerización y alquilación de hidrocarburos*. Tesis de Mestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 101 p.

Libros

Dean John A, *Manual de Química Lange*. Mc Graw Hill. 13ed. 1990,
Satterfield C.N., *Heterogeneous Catalysis in practice*. Mc Graw Hill. 1980.

ANEXO I

Determinación del área específica de los fotocatalizadores por adsorción del azul de metileno

Azul de metileno para área superficial (ASTM D-3037)

Material y reactivos:

- Azul de metileno grado analítico
- Agua destilada
- Balanza analítica
- Espectrofotómetro
- Espátula
- Vidrio de reloj
- Matraz aforado de 1000 mL
- 15 matraces aforados de 100 mL
- 15 matraces erlenmeyer de 250 mL

Para preparar la disolución de azul de metileno se efectuaron los siguientes pasos:

- 1) Disolución de azul de metileno $6E-4$ g/mL-1.

Se pesan 0.06 g de azul de metileno y se disuelven en 50 mL de agua destilada. Posteriormente esta disolución se afora a 100 mL en un matraz volumétrico.

- 2) Realización de la curva de calibración.

De la disolución $6E-4$ g/mL-1 se toma una alícuota de 1 mL y se afora a 100 mL, aquí se obtiene una disolución $6E-6$ g/mL-1. De esta disolución se toman alícuotas de 1, 2, 3,..., 10 mL y se aforan a 10 mL en un matraz volumétrico con agua destilada.

Con la disolución intermedia ($C=3 \text{ mgL}^{-1}$) se realiza la lectura de absorbancia en un espectrofotómetro a diferentes longitudes onda (190-700 nm) y se determina en que en cual de estas se obtuvo el mayor valor de absorbancia.

Con estos datos se construye una grafica de absorbancia vs concentración y se realiza una regresión lineal para obtener los valores de pendiente y ordenada al origen

Curva de calibración de soluciones de azul de metileno

Los datos registrados de absorbancia a 664 nm para cada solución preparada en el intervalo de concentración de 0.6 a 6 mg/L de azul de metileno, se presentan en la Tabla I.1. Estos datos se representaron en forma gráfica para obtener la curva de calibración del azul de metileno (Figura I.1).

Tabla I.1. Valores de absorbancia y concentración para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno ($\lambda =446 \text{ nm}$).

$C_1(\text{mgL}^{-1})$	Absorbancia	$C_3(\text{mgL}^{-1})$
600	0,102	0,6
	0,234	1,2
	0,363	1,8
	0,485	2,4
	0,6	3
	0,729	3,6
	0,839	4,2
	0,949	4,8
	1,103	5,4
	1,178	6

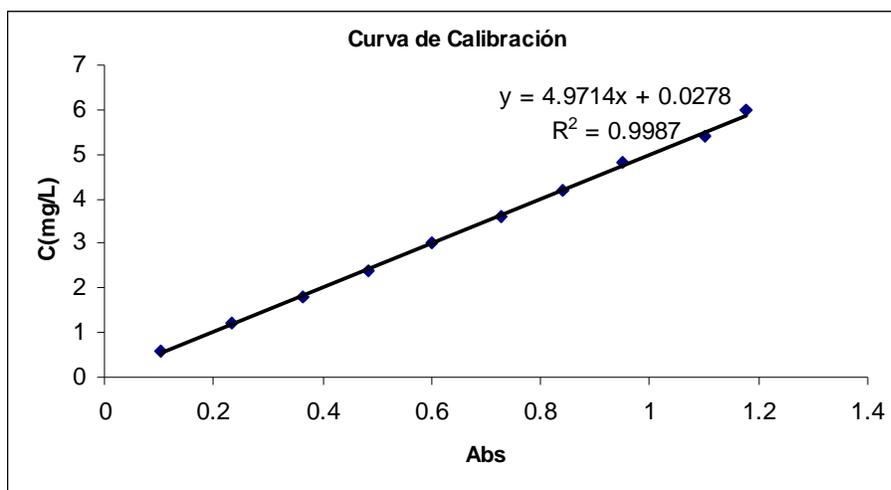


Figura I.1 Curva de calibración determinada para cuantificar azul de metileno en las pruebas de caracterización del área superficial de foto catalizadores de hierro soportados.

La ecuación calculada para calcular la concentración de azul de metileno a partir de la curva de calibración obtenida es:

$$C_e = 4,9714 * Abs + 0.0278 \dots \dots \dots Ec.I.1.$$

3) Determinación de la capacidad adsorbente.

Se pesan diferentes cantidades de cada catalizador (50, 100, 150, 200 y 250 mg) en matraces erlenmeyer de 250 mL y se ponen cada uno en contacto con 100 mL de una disolución de azul de metileno $6E-4$ gm⁷L. Se permite agitar estas disoluciones durante 12 h y posteriormente se dejan reposar 24 h a 25 °C.

Posteriormente se filtran las disoluciones. De este filtrado obtenido se toma una alícuota de 1 mL y se afora a 100 mL con agua destilada. A continuación se toma la lectura de absorbancia de esta disolución en el espectrofotómetro.

Los valores de absorbancia de cada disolución de cada catalizador se representan en una gráfica para construir la isoterma de adsorción y así poder obtener la capacidad máxima de adsorción de cada uno de ellos. Dicha isoterma será del tipo de la isoterma de Langmuir, la cual se puede representar de dos formas:

$$\text{Forma 1: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m * b} * \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots \text{Ec. 1.2.}$$

$$\text{Forma 2: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{q_m} C_e \dots\dots\dots \text{Ec. 1.3.}$$

Donde:

Ce: concentración al equilibrio [mgL-1]

qe: cantidad de adsorbato adsorbido en el soporte [mg/g]

qm: capacidad máxima de adsorción [mg/g]

Se representan en una gráfica 1/Ce vs 1/qe (Ec. 1.6) y Ce vs Ce/qe (Ec. 1.7) y dependiendo de su coeficiente de correlación será la forma que utilizaremos para determinar Vm. Una vez teniendo este valor (Vm), se calcula el área superficial utilizando la **Ec. 21**

Como la constante A es la superficie cubierta por una molécula de azul de metileno adsorbida, se utilizó el valor dado en *Pinzón, 1997*, que es de 9 A².

Ejemplo de cálculo del área superficial de los foto catalizadores de hierro sintetizados

La Tabla 1.2 presenta los resultados de absorbancia obtenidos para cada foto catalizador sintetizado.

Tabla I.2 Concentración residual en agua y cantidad adsorbida de azul de metileno por los foto catalizadores sintetizados.

Foto Catalizador 1			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.89	447.17	305.67
1.00	0.69	347.03	252.97
1.50	0.38	192.09	271.94
2.00	0.16	83.98	258.01
2.50	0.02	12.74	234.90
Foto Catalizador 2			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.88	438.70	322.61
1.00	0.47	236.43	363.57
1.50	0.33	168.68	287.55
2.00	0.12	62.06	268.97
2.50	0.02	10.25	235.90
Foto Catalizador 3			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.83	414.28	371.43
1.00	0.58	290.24	309.76
1.50	0.32	162.20	291.87
2.00	0.10	50.11	274.95
2.50	0.01	8.76	236.50
Foto Catalizador 4			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.92	450.28	306.28
1.00	0.66	333.58	266.42

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorción obtenidos...

1.50	0.42	211.02	259.32
2.00	0.19	96.94	251.53
2.50	0.03	19.72	232.11
Foto Catalizador 5			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.89	446.67	306.67
1.00	0.66	332.08	267.92
1.50	0.36	181.13	279.25
2.00	0.16	83.49	258.26
2.50	0.02	12.25	235.10
Foto Catalizador 6			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.93	463.61	272.79
1.00	0.62	311.16	288.84
1.50	0.37	188.11	274.60
2.00	0.13	68.54	265.73
2.50	0.02	12.74	234.90
Foto Catalizador 7			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.91	454.64	290.72
1.00	0.61	304.68	295.32
1.50	0.34	173.16	284.56
2.00	0.08	42.14	278.93
2.50	0.00	3.28	238.69
Foto Catalizador 8			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.94	472.07	255.85

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorbancia obtenidos...

1.00	0.67	334.08	265.92
1.50	0.46	231.45	245.70
2.00	0.21	105.91	247.05
2.50	0.04	20.71	231.71
Foto Catalizador 9			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.15	575.70	48.60
1.00	1.14	568.72	31.28
1.50	1.09	547.80	34.80
2.00	1.04	522.39	38.80
2.50	0.96	480.05	47.98
Foto Catalizador 10			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.93	467.59	264.82
1.00	0.66	332.08	267.92
1.50	0.38	192.09	271.94
2.00	0.15	75.02	262.49
2.50	0.01	6.27	237.49
Foto Catalizador 11			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.95	476.56	246.88
1.00	0.65	327.60	272.40
1.50	0.37	188.11	274.60
2.00	0.14	70.04	264.98
2.50	0.01	7.76	236.90
Foto Catalizador 12			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorbancia obtenidos...

0.50	0.94	469.58	260.83
1.00	0.67	336.07	263.93
1.50	0.39	195.58	269.61
2.00	0.12	64.06	267.97
2.50	0.01	6.77	237.29
Foto Catalizador 13			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.94	469.58	260.83
1.00	0.67	336.07	263.93
1.50	0.39	195.58	269.61
2.00	0.12	64.06	267.97
2.50	0.01	6.77	237.29
Foto Catalizador 14			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.99	494.99	210.02
1.00	0.71	356.49	243.51
1.50	0.46	230.45	246.36
2.00	0.21	104.91	247.55
2.50	0.04	20.71	231.71
Foto Catalizador 15			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.95	476.56	246.88
1.00	0.72	360.48	239.52
1.50	0.43	218.50	254.34
2.00	0.19	96.94	251.53
2.50	0.03	18.72	232.51
Foto Catalizador 16			

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorbancia obtenidos...

Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.02	508.44	183.11
1.00	0.70	350.52	249.48
1.50	0.41	208.53	260.98
2.00	0.15	78.50	260.75
2.50	0.02	13.74	234.50
Foto Catalizador 17			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.99	494.99	210.02
1.00	0.63	316.14	283.86
1.50	0.42	209.53	260.31
2.00	0.24	122.35	238.83
2.50	0.04	20.22	231.91
Foto Catalizador 18			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.00	502.46	195.07
1.00	0.78	393.36	206.64
1.50	0.49	245.40	236.40
2.00	0.26	133.80	233.10
2.50	0.12	63.56	214.58
Foto Catalizador 19			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.94	472.07	255.85
1.00	0.71	356.49	243.51
1.50	0.47	234.94	243.38
2.00	0.22	112.88	243.56
2.50	0.05	26.69	229.32

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorbancia obtenidos...

Foto Catalizador 20			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.23	615.06	-30.11
1.00	1.16	580.68	19.32
1.50	1.23	613.56	-9.04
2.00	1.16	579.19	10.41
2.50	1.16	578.19	8.72
Foto Catalizador 21			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	0.95	473.57	252.86
1.00	0.65	324.11	275.89
1.50	0.35	174.66	283.56
2.00	0.12	64.06	267.97
2.50	0.01	7.76	236.90
Foto Catalizador 22			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.25	627.01	-54.02
1.00	1.24	621.53	-21.53
1.50	1.21	603.10	-2.07
2.00	1.23	615.06	-7.53
2.50	1.22	612.56	-5.03
Foto Catalizador 23			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.26	630.50	-61.00
1.00	1.22	611.57	-11.57
1.50	1.19	595.63	2.92
2.00	1.01	505.95	47.02

Continuación Tabla I.2. Resultados de absorbancia obtenidos...

2.50	0.95	473.57	50.57
Foto Catalizador 24			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.21	605.59	-11.18
1.00	1.21	604.59	-4.59
1.50	1.24	619.54	-13.03
2.00	1.21	603.10	-1.55
2.50	0.99	497.48	41.01
Foto Catalizador 25			
Dosis (g/L)	Abs	Ce(mg/L)	qe (mg/g)
0.50	1.27	635.98	-71.96
1.00	1.26	629.00	-29.00
1.50	1.21	603.60	-2.40
2.00	1.21	604.10	-2.05
2.50	1.19	597.62	0.95

A continuación con estos resultados se calculan los valores de Ce (concentración residual o al equilibrio de azul de metileno en fase acuosa), qe (capacidad de adsorción o cantidad adsorbida en la fase sólida por unidad de masa) y qm (capacidad máxima de adsorción) para el foto catalizador número 1, como ejemplo:

Dosis Catalizador (g/L)= 0.5;

Absorbancia= 0,892

$$C_e(\text{mg/L}) = (4.9714 * 0.892) + 0.0278 = 447.1654$$

$$q_e(\text{mg/g}) = \left(\frac{C_{\text{adsorbato}} - C_e}{\text{Dosis catalizador}} \right) = \left(\frac{600 - 447.1654}{0.5} \right) = 305.6690$$

Ahora se representan en forma gráfica (Figuras I.1 y I.2) los datos: $1/C_e$ vs $1/q_e$ (Ec. I.3) y C_e vs C_e/q_e (Ec. I.4), respectivamente forma I y II de las ecuaciones lineales del modelo de isoterma de Langmuir,

Forma 1 de la ecuación de Langmuir (Ec. I.2.):

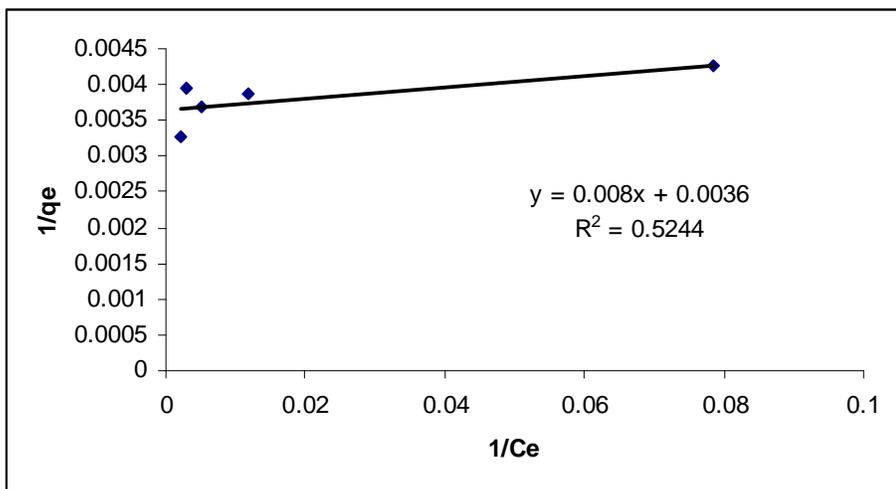


Figura I.2 Isoterma de adsorción (modelo lineal de Langmuir forma I) de azul de metileno con el foto catalizador sintetizado no. 1.

Forma 2 de la ecuación de Langmuir (Ec. I.3.):

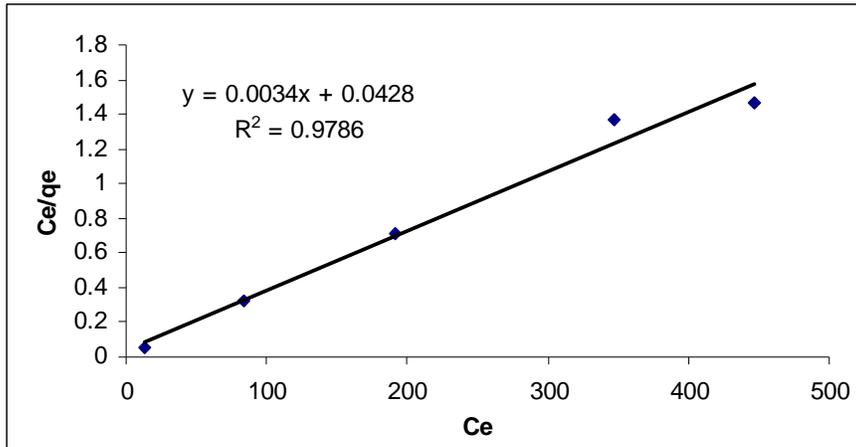


Figura I.3 Isotherma de adsorción (modelo lineal de Langmuir forma II) de azul de metileno con el foto catalizador sintetizado no. 1.

Se observa que el r^2 de la gráfica de la forma 2 de la ecuación de Langmuir es mayor (0.97) que el de Langmuir 1 (0.52) por lo que se utilizará la primera de estas isotermas para calcular el valor de qm , siendo este, el inverso de la pendiente de la isoterma de adsorción:

$$qm(mg\ g^{-1}) = \frac{1}{m} = \frac{1}{0.0034} = 294.1176$$

Sustituyendo este valor en Ec. 5.30:

$$S(cm^2\ g^{-1}) = \left(\frac{294.1176 * 6.023E23\ moléculas/mol * (9A)^2}{373.9\ g/mol * 1000} \right) = 3837633.529$$

$$S(m^2\ g^{-1}) = \frac{3837633.529}{10000} = 383.7633$$

ANEXO II.

Determinación de la concentración remanente de peróxido de hidrógeno

1. Determinación de la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno mediante técnica iodométrica

Para conocer la concentración de la solución madre de peróxido (~300g/L) hay que hacer una dilución 1:1000 y determinar mediante el método iodométrico.

MÉTODO IODOMÉTRICO (Concentración > 10^{-3} M) (34 mg/L)

Las soluciones madres de peróxido de hidrógeno pueden cuantificarse por este método. En medio ácido, la reacción de oxidación del yoduro a yodo es catalizada por la presencia de molibdato de amonio.

Las medias reacciones son:



La reacción completa es:



La reacción de yodo con los iones tiosulfato es:



Para la determinación se introducen sucesivamente en un matraz Erlenmeyer:

- 1 mL de una solución de KI a 0.1 M,

- 1 mL de una solución de H₂SO₄ 1N,
- 50 mL de la solución a cuantificar,
- 0.1 g de molibdato de amonio.

El yodo se forma a partir de una solución de tiosulfato de sodio 0.1N, en presencia de tiodeno o de una solución de almidón como indicador. Para la determinación, hay que titular con la solución de tiosulfato hasta que el color castaño de la mezcla contenida en el matraz cambie a color amarillo pálido. En ese momento hay que adicionar una pequeña cantidad del indicador; la mezcla tomará una coloración azul intenso y se continúa titulando hasta que el azul desaparezca.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 34}{\text{VE} \cdot 2} \dots\dots\dots \text{Ec. II.5}$$

Donde:

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Volumen de solución titulante (L)

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ = Normalidad de la solución titulante (0.1 mol/L)

34 = Peso molecular del H₂O₂

VE = Volumen total de muestra (L)

Preparación de solución de almidón como indicador (Estandar Methods):

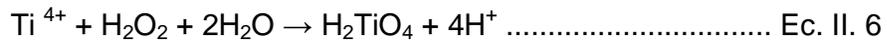
Para 5g. de almidón, adicionar una pequeña cantidad de agua fría y triturar en el mortero hasta obtener una pasta suave. Poner en un matraz de 1L con agua destilada hirviendo, agitar y dejar que sedimente durante toda la noche. Se utiliza el sobrenadante. Conservar con 1.25g de ácido salicílico, 4g de cloruro de zinc o con una combinación de 4g. de propionato de sodio y 2g. de azida de sodio por litro de solución de almidón.

2. Determinación de las concentraciones inicial y residual de soluciones de peróxido de hidrógeno.

Una vez confirmada la concentración de la solución madre de peróxido de hidrógeno, el siguiente procedimiento se utiliza para determinar las concentraciones iniciales de peróxido que se adicionan al inicio del experimento, así como las residuales al final del mismo.

MÉTODO COLORIMÉTRICO ($6 \cdot 10^{-5}$ M < Concentración < 10^{-3} M) (2.04 < Concentración < 34 mg/L)

El principio de este método es la medida espectrofotométrica de un complejo formado por la reacción selectiva de los iones Ti(V) con el peróxido de hidrógeno en medio ácido (Eisenberg, 1943).



La medición se realiza en un matraz aforado de 10 mL con un contenido de 0.5 mL de una solución de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ la cual se completa hasta la línea de aforo con la solución a medir. Después de la homogeneización de la mezcla se forma un complejo color amarillo que es estable por seis horas a la oscuridad. Para hacer la determinación se prepara un blanco con agua destilada. La medición de la densidad óptica a 410 nm se realiza en un espectrofotómetro con cubetas de 1cm de trayectoria óptica. Las concentraciones de H_2O_2 son calculadas como sigue:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} = \frac{\Delta D.O_{410\text{nm}} \cdot VT \cdot 34}{\epsilon \cdot VE} \dots\dots\dots \text{Ec. II. 7}$$

Donde:

$\Delta D.O_{410nm}$ = (densidad óptica de la muestra - densidad del banco) a 410 nm

VT = volumen total de mezcla (10 mL)

ϵ = coeficiente de extinción molar ($742 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

VE = volumen de muestra dosificado

Otra forma de determinar la concentración de peróxido y el coeficiente de extinción molar es mediante una curva de calibración de la siguiente manera:

- I. Preparar muestras de H_2O_2 de concentraciones conocidas: 0.5, 1, 2, 2.5, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L.
- II. En un matraz aforado de 10 mL, agregar 0.5 mL de sulfato de titanio en y llenar hasta la marca del aforo con la solución de peróxido de hidrógeno.
- III. Preparar un matraz con 0.5 mL de sulfato de titanio y llenar con agua destilada a fin de usarlo como blanco.
- IV. Medir la absorbancia a la longitud de onda máxima ($\lambda=410 \text{ nm}$) para las distintas concentraciones.
- V. Construir una curva de calibración Absorbancia vs Concentración.

Los datos registrados de absorbancia a 410 nm para cada solución preparada en el intervalo de concentración de 0.5 a 40 mg/L de H_2O_2 , se presentan en la Tabla II.1. Estos datos se representaron en forma gráfica para obtener la curva de calibración de H_2O_2 (Figura II.1).

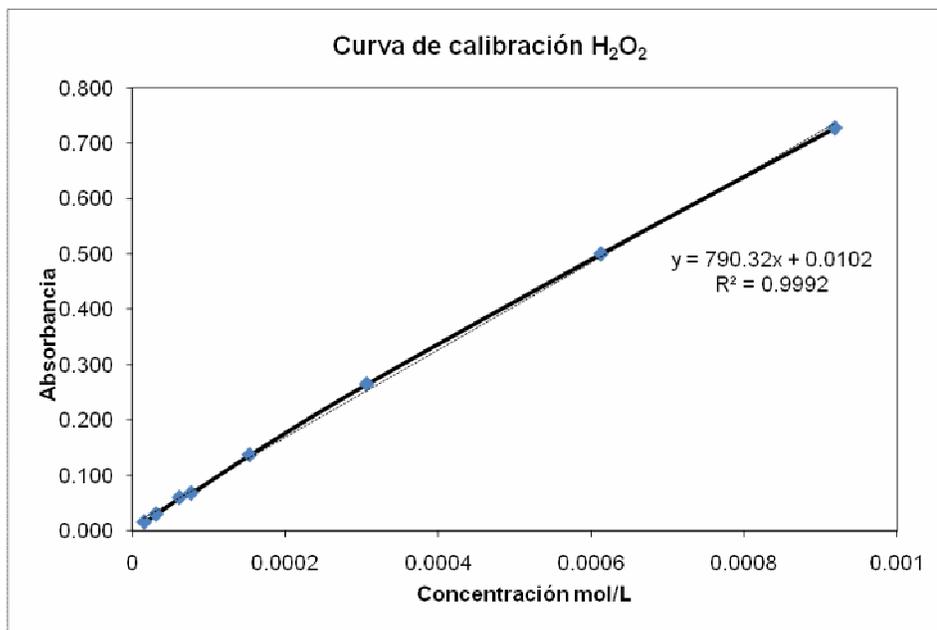


Figura II.1 Curva de calibración determinada para cuantificar H₂O₂ y determinar el valor del coeficiente de extinción molar.

Tabla II.1. Valores de absorbancia y concentración para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno ($\lambda = 446$ nm).

Concentración (mol/L)	Absorbancia	Coeficiente de extinción molar
0.0000153	0.015	980.4
0.0000306	0.029	947.7
0.0000612	0.059	969.5
0.0000765	0.067	880.2
0.000153	0.137	892.2
0.000306	0.265	864.4
0.000612	0.500	816.4
0.000918	0.727	792.3
0.001224	0.867	708.3
	promedio	872.4

Coefficiente de extinción molar promedio (ϵ) = 790.32 L/mol cm

Las soluciones anteriores deben prepararse a partir de una solución de H_2O_2 de la cual se conoce perfectamente la concentración o con una solución de H_2O_2 normalizada con permanganato de potasio (patrón secundario), la cual debe normalizarse con oxalato de sodio (patrón primario). (ASTM, Designation: E 200-86, Preparation, standardization and storage of standard solutions for chemical analysis). Se recomienda que las soluciones de peróxido de hidrógeno a adicionar en el experimento se preparen el mismo día para evitar su degradación.

Preparación del sulfato de titanio (TiSO_4) para la determinación del peróxido de hidrógeno

- I. Pesar 1 g de TiO_2 y disolver en 100 mL de H_2SO_4 concentrado.
- II. Dejar en digestión a 180°C durante 72 h para la disolución total.
- III. Ya disuelto el TiO_2 , dejar enfriar.
- IV. Aforar la solución obtenida a 500 mL con agua destilada. (Agregar lentamente el agua –reacción exotérmica -)
- V. Filtrar con fibra de vidrio de ser necesario. Lavar previamente la fibra de vidrio con agua destilada

ANEXO III

Concentraciones remanentes de atrazina obtenidas por los diferentes procesos de remoción.

Tabla III.1. Concentraciones remanentes de atrazina a diferentes tiempos con varios procesos utilizando catalizador "A"

ADSORCIÓN CON FOTO CATALIZADOR "A"		
Tiempo (min)	CiATZ (mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	31.79	36.42
15	24.08	51.84
30	20.03	59.93
60	17.65	64.69
90	15.14	69.72
FOTO FENTON HETEROGÉNEO CON FOTO CATALIZADOR "A"		
Tiempo (min)	CiATZ(mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	28.22	43.56
15	21.71	56.57
30	16.63	66.74
60	12.24	75.52
90	9.94	80.12
120	8.76	82.48
FOTO OXIDACIÓN LUZ UV CON FOTO CATALIZADOR "A"		
Tiempo (min)	CiATZ(mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	24.90	50.20
15	16.48	67.04

Continuación Tabla III.1. Concentraciones remanentes de atrazina...

30	10.19	79.63
60	5.53	88.95
90	4.37	91.26
120	2.94	94.12
FENTON HETEROGÉNEO + LUZ UV CON FOTO CATALIZADOR "A"		
Tiempo (min)	CiATZ(mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	22.14	55.71
30	9.80	80.40
40	7.64	84.72
60	4.84	90.32
90	3.79	92.42
120	2.14	95.72

Tabla III.2. Concentraciones remanentes de atrazina a diferentes tiempos con varios procesos utilizando catalizador "B"

ADSORCIÓN CON FOTO CATALIZADOR "B"		
Tiempo (min)	CiATZ (mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	26.23	47.54
15	19.17	61.67
30	15.63	68.74
60	13.31	73.37
90	12.48	75.05
FOTO FENTON HETEROGÉNEO CON FOTO CATALIZADOR "B"		
Tiempo (min)	CiATZ (mg/L)	% Degradación
0	50	0

Continuación Tabla III.2. Concentraciones remanentes de atrazina...

5	24.42	51.17
15	16.80	66.39
30	11.10	77.79
60	9.12	81.77
90	7.76	84.48
120	6.98	86.03
FOTO OXIDACIÓN LUZ UV CON FOTO CATALIZADOR "B"		
Tiempo (min)	CiATZ (mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	25.50	49.01
15	16.57	66.86
30	10.19	79.62
60	5.47	89.07
90	3.65	92.71
120	3.28	93.45
FENTON HETEROGÉNEO + LUZ UV CON FOTO CATALIZADOR "B"		
Tiempo (min)	CiATZ (mg/L)	% Degradación
0	50	0
5	19.08	61.84
30	9.39	81.22
40	5.96	88.08
60	4.99	90.02
90	3.10	93.79
120	3.19	93.61