



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO FOTOELECTROQUÍMICO DE LA
OXIDACIÓN DE 1,4-DIOXANO EN ELECTRODO
SEMICONDUCTOR DE TiO_2 EN PLACA”

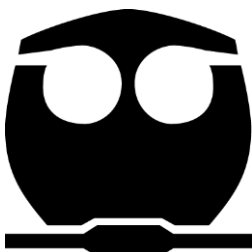
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ MANUEL FLORES CORTÉS



CIUDAD DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: PROFESORA: IRMA CRUZ GAVILÁN GARCÍA

VOCAL: PROFESORA: AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

SECRETARIO: PROFESOR: JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO

1er. SUPLENTE: PROFESORA: GEMA SUSANA CANO DÍAZ

2º SUPLENTE: PROFESOR: DAVID TURCIO ORTEGA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, LABORATORIO
112 "FISICOQUIMICA DE SEMICONDUCTORES"

ASESOR DEL TEMA:

DRA. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJÍA

SUSTENTANTE:

JOSÉ MANUEL FLORES CORTÉS

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	1
OBJETIVOS	3
a) General.....	3
b) Particulares.....	3
HIPÓTESIS	4
CAPITULO 1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	5
1.2 Los contaminantes emergentes. Definición y problemáticas.....	5
1.2.1 Tipos de contaminantes emergentes	8
1.3 Métodos de descomposición de contaminantes emergentes.....	11
1.3.1 Procesos de oxidación avanzada	14
1.4 1,4-dioxano como contaminante emergente.....	14
1.4.1 Propiedades físicas y químicas.....	15
1.4.2 Mecanismo de contaminación del 1,4-dioxano.....	16
1.4.3 Efectos a la salud humana.....	17
1.4.4 Métodos de eliminación.....	18
CAPITULO 2. MATERIALES SEMICONDUCTORES Y TiO ₂	20
2.1 Propiedades de los materiales semiconductores	20
2.1.1 Comportamiento de un material semiconductor.....	21
2.1.2 Efecto de la luz en electrodos semiconductores	22
2.1.3 Aplicaciones de los materiales semiconductores.....	24
2.2 Dióxido de titanio como material semiconductor	24
2.2.1 Estructuras cristalinas del TiO ₂	25
2.3 Aplicaciones del TiO ₂	27
2.3.1 TiO ₂ en tratamientos de agua.....	27
CAPITULO 3. FOTOXIDACIÓN CON TiO ₂	29
3.1 Reacciones catalíticas en superficies de TiO ₂	29
3.1.1 Factores que afectan la fotoxidación con TiO ₂	32
3.1.2 Oxidación de contaminantes en medio acuoso con TiO ₂	33
3.2 Fotoxidación de 1,4-dioxano con TiO ₂	35
3.2.1 Fotoxidación de 1,4-dioxano con distintas formas de electrodos de TiO ₂	37

CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
4.1 Fabricación de la placa de Ti / TiO ₂	38
4.1.1 Reacciones químicas asociadas al proceso de anodizado	40
4.2 Fotoxidación	41
4.2.1 Sistema de fotoxidación	42
4.3 Voltamperometría cíclica	43
4.4 Cronoamperometría	45
4.5 Resonancia magnética nuclear de ¹³ C.....	46
4.6 Análisis cromatográfico.....	47
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
5.1 Voltamperogramas	49
5.2 Cronoamperometría	61
5.2.1 Cálculo de coeficientes de difusión.	64
5.2.2 Fotoactividad de la reacción de 1,4-dioxano con Ti/TiO ₂	67
5.3 RMN- ¹³ C.....	70
5.4 Cuantificación por cromatografía de gases	75
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	81
6.1 Propuestas para mejora de procedimiento de fotoxidación.....	83
REFERENCIAS	84

PRESENTACIÓN

El uso de semiconductores como alternativa al tratamiento de aguas residuales se ha extendido debido a su bajo costo, a que las condiciones de trabajo para su uso son a presión y temperatura ambientales, son amigables con el medio ambiente y colaboran en gran medida a la erradicación de sustancias orgánicas y microorganismos de difícil degradación natural ^{1,9}.

Entre estas sustancias encontramos una gama de productos químicos denominados como “contaminantes emergentes” ². Estas sustancias comienzan a estudiarse en conjunto y bajo esta denominación, desde hace aproximadamente 15 años, y el desarrollo de nuevos procesos para su erradicación, así como su regulación, identificación y riesgos para la salud humana, son un tema actual.^{54,55}

El 1,4-dioxano es una de estas sustancias y es una amenaza en crecimiento. Es un contaminante no biodegradable, soluble en agua, altamente estable, no puede ser removido por los filtros purificadores y es una sustancia potencialmente carcinógena (actualmente probada en ratones, con resultados como cáncer testicular y daños nasales) ²⁴. Al ser altamente miscible en agua y poco biodegradable, su movilidad aumenta y se esparce siguiendo los caudales de ríos y de las propias corrientes marinas. De esta manera, es capaz de llegar sin modificación alguna a cuerpos subterráneos de agua

Los métodos electroquímicos han sido probados para la degradación de diversos contaminantes y los resultados han sido exitosos. Se han propuesto mecanismos de reacción que dan idea de los productos de oxidación de 1,4-dioxano haciendo uso de dióxido de titanio (que es un semiconductor) como catalizador ^{49,50}. Se sabe que el dióxido de titanio es efectivo para la oxidación del 1,4-dioxano mediante el uso de placas de este material irradiadas por luz UV (fotooxidación).

El uso de dióxido de titanio aplicado a la fotooxidación de 1,4-dioxano tiene mucha relevancia en la actualidad, pues los tratamientos con este catalizador han resultado baratos, fáciles de usar y de toxicidad casi nula; propiedades que hacen especial a este material³⁴.

El objetivo del presente estudio es demostrar que es posible la fotooxidación del contaminante emergente 1,4-dioxano, haciendo uso de un electrodo de TiO_2 soportado en titanio, a presión y temperatura ambiente, sin alteración en el pH de la disolución y bajo la irradiación de luz UV. El electrodo fabricado mediante anodizado permitirá la formación de TiO_2 sobre una superficie de titanio, sin necesidad de realizar procedimientos para su impregnación. Al final de la fotooxidación, no serán necesarios métodos físicos de separación del TiO_2 de la muestra tratada, como en el caso de las suspensiones del mismo material.

Para el estudio de la foto oxidación del 1,4-dioxano sobre un electrodo de Ti/TiO_2 , se plantea el uso de técnicas electroquímicas, dichas técnicas son voltamperometría cíclica y cronoamperometría, que serán descritas y analizadas, explicando el procedimiento para su aplicación. Como técnicas de caracterización y reconocimiento de productos finales, se empleará resonancia magnética nuclear de ^{13}C y cromatografía de gases para la cuantificación del contaminante oxidado al finalizar el procedimiento de fotooxidación.

El desarrollo experimental será descrito de igual forma, desglosando los pasos que se siguieron para fabricar el electrodo anodizado de TiO_2 , el sistema de fotooxidación y cada uno de los experimentos realizados durante este trabajo; seguidos de la presentación de gráficas, tablas y resultados obtenidos, con su respectivo análisis.

Por último, se presentarán las conclusiones que el trabajo generó con base en los resultados experimentales y el conocimiento teórico, incluyendo algunas propuestas para futuros estudios que complementen el conocimiento generado durante la realización de este estudio.

OBJETIVOS

a) General

El objetivo del presente trabajo es demostrar la posibilidad de la fotooxidación del contaminante emergente 1,4-dioxano haciendo uso de un electrodo de Ti/TiO₂ (anodizado en placa), en condiciones experimentales ambientales de presión y temperatura y bajo irradiación de luz UV con longitud de onda de 254nm.

b) Particulares

- Elaboración del electrodo de dióxido de titanio con soporte de titanio, mediante anodización.
- Diseñar un arreglo de celda de fotooxidación.
- Observar mediante voltamperometría cíclica, el comportamiento del sistema 1,4-dioxano/agua y obtener información de las propiedades del mismo.
- Mediante análisis electroquímico, demostrar la fotoactividad del electrodo fabricado (sensibilidad a la luz UV).
- Uso de técnicas cromatográficas para la cuantificación de 1,4-dioxano remanente, una vez aplicada la fotooxidación.
- Identificación de las condiciones experimentales que permitan mejorar al proceso de fotooxidación desarrollado, con la finalidad de hacer más eficiente la fotooxidación del 1,4-dioxano en matrices acuosas.

HIPÓTESIS

El contaminante 1,4-dioxano en medio acuoso podrá ser oxidado en la superficie de una placa de Ti/TiO₂ (anodizado en placa), en un proceso de fotooxidación bajo irradiación de luz UV, y se podrá explicar con los modelos correspondientes haciendo uso de métodos electroquímicos para su estudio.

Se observará la disminución de la concentración de 1,4-dioxano, debido a su oxidación hasta sus productos de mineralización completa, H₂O y CO₂. Esto podrá ser confirmado mediante técnicas de RMN-¹³C y cromatografía de gases.

CAPITULO 1. CONTAMINANTES EMERGENTES

1.2 Los contaminantes emergentes. Definición y problemáticas

Durante los últimos años, la humanidad ha sentido los estragos del descontrolado desarrollo de sus actividades tales como la agricultura (incluyendo ganadería y acuicultura¹¹), el transporte, urbanización¹ y la constante demanda de nuevos productos para mejorar la calidad de vida y el desarrollo poblacional⁴. Esto ha llevado a la sobrexplotación de recursos y al incremento de la actividad industrial. A consecuencia de ello, los distintos tipos de industrias han acrecentado la producción de aguas residuales contaminadas que llegan a los ríos, lagos y mares, lo que afecta a la fauna acuática y en cierto grado al ser humano.

De entre las sustancias nocivas que vienen con las aguas residuales, encontramos una gama de productos químicos denominados “contaminantes emergentes”. Este tipo de contaminantes ha estado presente en el medio ambiente y puede ser de origen natural, pero en gran medida es de origen antropogénico (producido sintéticamente con diversos fines). Como no hay todavía una regulación con respecto a los límites máximos permitidos, o bien, ni siquiera son legalmente reconocidos como peligrosos, dichos contaminantes emergentes no son comúnmente monitoreados y se consideran como un peligro potencial para los ecosistemas y la salud, en los que no hay un total conocimiento de sus efectos^{2,4,7}.

Se tiene conocimiento de la presencia de residuos de este tipo de contaminantes en heces, ríos, ecosistemas marinos, muestras de agua tomadas en plantas de tratamiento y en cuerpos de agua subterráneos¹¹. De igual forma, se tiene conocimiento de su persistencia y movilidad en agua, aire, suelo y sedimentos, incluso a bajas concentraciones¹².

Muchos de los contaminantes emergentes ya se encontraban presentes en el ambiente desde tiempo atrás; es decir, no son sustancias nuevas; sin embargo, la implicación y el reconocimiento de sus efectos ambientales es actual ⁴.

Este efecto dependerá de cuál sea la interacción que tengan con el ecosistema y el hombre, que a su vez será determinada en gran parte a las propiedades fisicoquímicas de cada sustancia, como la volatilidad, polaridad, solubilidad, presión de vapor y persistencia ^{2,9}.

Una de las principales preocupaciones al hablar del efecto que pueden tener un agua cargada de contaminantes emergentes, es su uso para la producción de agua potable ⁴ mediante un tratamiento tradicional que no los contempla, y que posibilita una manera directa con la que la población tiene un contacto directo y crónico con este tipo de sustancias.

La presencia de este tipo de sustancias en el medio ambiente afecta cuerpos de agua de uso urbano y de aguas naturales (ríos, lagos, mares). La llegada de estos contaminantes a las diversas fuentes hídricas se da de variadas formas, por mencionar algunas, la irrigación de campos de cultivo con agua contaminada, la mala disposición de fármacos caducos, el uso de excremento animal y fertilizantes en la agricultura, entre otros. Sin embargo, se debe enfatizar que la principal ruta de llegada de los contaminantes emergentes al medio ambiente, es a través del agua residual ³.

La figura 1 ilustra algunas las posibles rutas que pueden seguir los contaminantes emergentes, desde su paso por las plantas de tratamiento, hasta su llegada al agua potable.

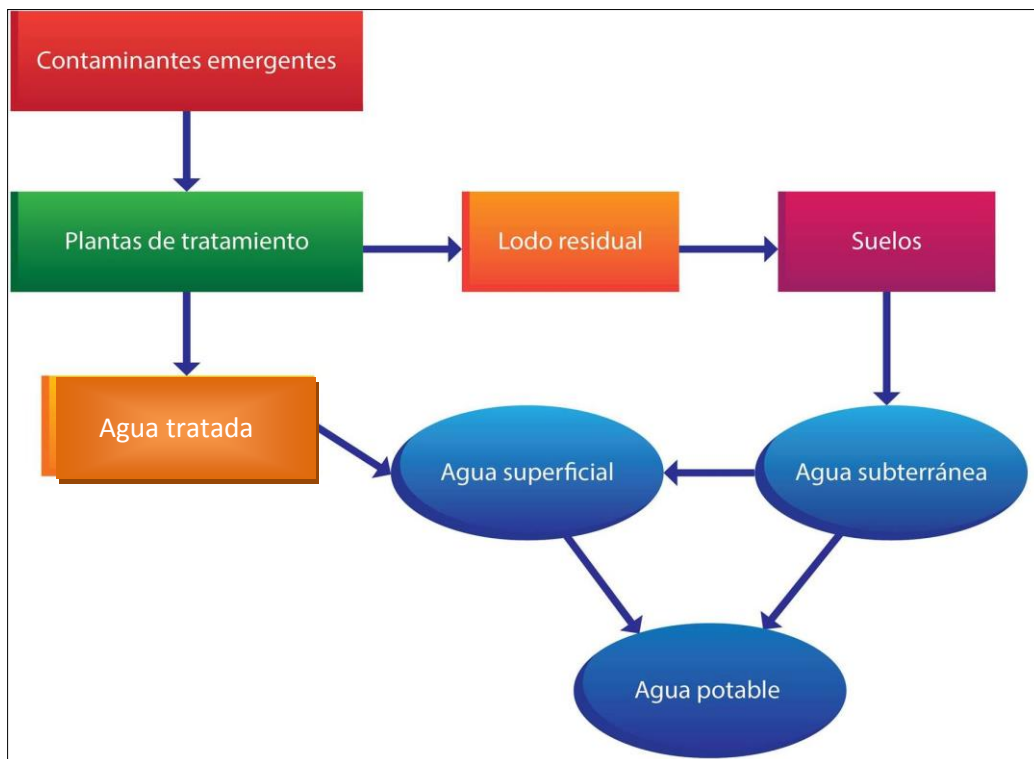


Figura 1 Ruta de llegada de los contaminantes emergentes al agua potable ⁹.

Los contaminantes emergentes son un tema de estudio actual, pero con efectos de años. La erradicación de las sustancias contaminantes es prioridad para frenar el daño a los ecosistemas y evitar consecuencias en la salud no solo del humano, sino de todo ser vivo.

El estudio del impacto de esta nueva clasificación de contaminantes es un reto científico, es necesaria la identificación y la generación de conocimiento específico de cada sustancia, así como de sus interacciones fisicoquímicas con el ambiente y el funcionamiento y optimización de los sistemas de purificación de agua con presencia de este tipo de contaminantes¹².

1.2.1 Tipos de contaminantes emergentes

Las sustancias químicas conocidas como contaminantes emergentes son muchas y muy variadas, es por ello que se ha buscado la forma de clasificarlos de acuerdo a su uso o su posible fuente de emisión.

La tabla 1 señala la variedad de sustancias químicas consideradas en la actualidad como contaminantes emergentes. Los ejemplos mencionados son solo una pequeña parte de todos los contaminantes que se encuentran en estudio y clasificación, es necesario intentar una generalización y englobar las clases de sustancias químicas valoradas.

Tabla 1 Ejemplos de contaminantes emergentes. ⁹

Tipos de contaminante	Ejemplos
Drogas	Anfetaminas, cocaína, tetrahidrocannabinol.
Retardantes de flama	Hexabromociclododecano, C ₁₀ -C ₁₃ cloroalcanos, tetrabromo bisfenol A.
Productos de cuidado personal	Benzofenona, triclosán, N,N dietiltoluidamida.
Fármacos	Acetaminofen, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, diazepam.
Esteroides y hormonas	Estradiol, estriol, estrona.
Tensoactivos	Alquilfenol, alquilfenol etoxilado, alquilfenol carboxilatos.

En la tabla 1, los contaminantes emergentes son clasificados dependiendo de la fuente de donde provienen. A continuación, se parte de esta clasificación para describir algunas de las características de cada grupo de contaminantes ²:

Fármacos:

Los productos farmacéuticos son contaminantes importantes debido a su continua presencia en agua y a su incompleta eliminación en los tratamientos para aguas residuales. Al hablar de fármacos, no solamente se hace referencia a aquellos que se emplean para mejorar la salud del ser humano, sino también a la de los animales. Se reconoce entonces que el uso de estas sustancias es doméstico, veterinario y hospitalario ⁸. Es frecuente que los efluentes de agua provenientes de hospitales, clínicas y centros médicos, terminan por contaminar cuerpos de agua cercanos ⁶.

Dentro de este tipo de contaminantes se hallan aquellas que presentan actividad, analgésica (principalmente ibuprofeno¹²), anti-inflamatoria y antibiótica, que al estar presentes en el ambiente, son capaces de aumentar la resistencia de bacterias y disminuir la capacidad de biodegradación de material orgánico, fuente alimenticia para la vida acuática⁵.

La contaminación por fármacos se da principalmente una vez que han sido aprovechados por el organismo y son excretados como metabolitos o como la misma sustancia activa que no haya sido metabolizada ⁹.

Pesticidas:

Las sustancias correspondientes a esta clasificación son variadas; pero en general, son sustancias que limitan o inhiben el crecimiento y proliferación de animales, hierbas o insectos dañinos para los cultivos ⁴. El uso de pesticidas no se limita a la agricultura, también son empleados en la reforestación, la horticultura e incluso para mantenimiento de campos y jardines. Podemos decir que el aumento en el uso de pesticidas aumenta con la urbanización ⁶.

Los diversos tipos de pesticidas tienden a llegar del suelo a las fuentes de agua después de su aplicación sobre los cultivos, esto por acción de las lluvias, el riego o por simple acción del viento ⁶.

Actualmente, las investigaciones sobre los efectos de los pesticidas se centran en la formación de metabolitos provenientes de la asimilación de este tipo de contaminantes en humanos y animales, detectados en altas concentraciones en efluentes y en cuerpos subterráneos de agua¹².

Productos de limpieza y cuidado personal:

Dentro de los productos de limpieza están los detergentes, que por su continuo uso en industria, y sobre todo en su aplicación doméstica, son la principal fuente de tensoactivos vertidos al ambiente¹³. En ambientes acuáticos, este tipo de sustancias tiene una alta persistencia y producen bioacumulación, afectando a la fauna acuática que el humano consume en su alimentación¹³.

Los productos de cuidado personal son quizá, las sustancias que menor sospecha de contaminación pudieran ocasionar debido al contacto diario que tenemos con ellas. Entre el tipo de productos que constituyen esta clasificación, se tienen a los suplementos alimenticios, jabones, shampoos, repelentes, cosméticos, fragancias y sprays^{10,12,13}. Se debe aclarar que no es precisamente el producto de limpieza o de cuidado personal lo que se considera como contaminante, sino algunas de las múltiples sustancias químicas que lo componen.

Estas sustancias son arrojadas al ambiente después de la limpieza corporal, a través de coladeras y dirigiéndose al alcantarillado.

Otras sustancias químicas:

Las sustancias químicas arrojadas al ambiente son de una gran diversidad, esto hace que sea difícil colocar a cada sustancia dentro de una clasificación. Algunos ejemplos de ello son las sustancias precursoras usadas en diferentes procesos industriales, disolventes, inhibidores de corrosión, plastificantes, nanomateriales, endulzantes artificiales, entre otros ^{6,9,16}.

Dentro de estos ejemplos y como una de las principales sustancias usadas a nivel industrial, se tiene a las sustancias conocidas como retardantes de flama, que tienen la capacidad de reducir la inflamabilidad de un material. Esta propiedad hace que sean sustancias imprescindibles para la gran mayoría de industrias, incluyendo la textil, de construcción, de plásticos, la papelera y la eléctrico/electrónica⁶. Estos compuestos han sido hallados en altas concentraciones en sedimentos y en agua superficial ⁶. Los retardantes de flama se encuentran en todos los productos que usamos diariamente, pero lo que ha llamado la atención es su presencia en el ambiente, incluso en tejidos animales, sangre y alimentos ^{6,13}.

1.3 Métodos de descomposición de contaminantes emergentes

Después de haber sido liberados al medio ambiente, los contaminantes emergentes pueden ser sometidos a procesos naturales (biodegradación) o provocados (fotooxidación u oxidación química, entre otros) cuyo objetivo es su eliminación. Debido a la variedad de sustancias químicas nocivas y a que cada una de ellas tienen propiedades fisicoquímicas distintas, las plantas de tratamiento de agua no se encuentran diseñadas para satisfacer la eliminación de cada una de ellas, y menos para aquellos contaminantes que no han sido identificados^{14,15}.

Los métodos de análisis y degradación de contaminantes emergentes se encuentran en constante actualización, debido a la continua incorporación en dicha definición de sustancias que antes no se consideraban dañinas y que empiezan a ser detectadas en cantidades importantes en el ambiente.

Se pueden reconocer los siguientes grupos de procedimientos que tienen el fin de descomponer a los contaminantes emergentes^{14,16}:

Biológicos:

Los principales procesos de degradación biológicos para esta gama de contaminantes son el uso de lodos activados y los percoladores biológicos, cuyo propósito es convertir en biomasa a los componentes orgánicos del agua¹⁵, y que puede ser después separada por algún método mecánico. Estos métodos biológicos no resultan ser de alta efectividad, pues solo es posible degradar ciertos contaminantes de la gran variedad que se encuentran en estudio, en su mayor parte contaminantes que presentan polaridad, ejemplos de contaminantes que han resultado resistentes a los procesos de degradación biológicos son los esteroides y estrógenos¹⁶.

Fisicoquímicos:

Algunos de los métodos incluidos en esta clasificación son los de menor efectividad. Los tratamientos de aguas residuales más comunes como coagulación-floculación han resultado poco útiles para la eliminación de este tipo de contaminantes, especialmente para el caso de los fármacos¹⁴. La efectividad que puedan llegar a tener depende de diversos factores como pH y temperatura, entre otros¹⁵.

Dentro de la clasificación de procesos fisicoquímicos, los más importantes corresponden a los siguientes:

Adsorción: Un sistema de adsorción con carbón activado tiene ventaja en la eliminación de contaminantes no polares, debido a sus interacciones hidrofóbicas¹⁴. La eficiencia dependerá de ambas partes del sistema, adsorbente (área superficial, porosidad, textura) y adsorbato (tamaño de la molécula y presencia de grupos funcionales)¹⁵.

Oxidación: La oxidación es un mecanismo de eliminación funcional, específicamente haciendo uso de cloro u ozono. Sin embargo, los efectos de los subproductos generados durante la degradación de contaminantes mediante estos métodos son poco conocidos¹⁴.

No se puede afirmar que los procesos antes mencionados son de total confianza y seguridad. La gran variedad de contaminantes emergentes responden de una manera u otra a las condiciones que les son impuestas para su eliminación, y estos procesos pueden provocar distintas transformaciones de los contaminantes. En ocasiones, los productos de degradación son más persistentes y de mayor potencial tóxico que el de la molécula de la cual provienen⁹.

Procesos de oxidación avanzada: La necesidad de la erradicación de contaminantes del ambiente (especialmente en agua) llevó a la investigación de sistemas altamente oxidativos, conocidos como procesos avanzados de oxidación. Son sistemas de oxidación más complejos debido a que no se centran en las características de una sustancia o de una particularidad del sistema, sino que constituyen en un esquema de interrelaciones, que confluyen en la oxidación de un contaminante. El ejemplo representativo de este tipo de sistemas es el conocido proceso Fenton, que permite la formación de radicales OH a partir de H₂O₂ y Fe²⁺¹⁷.

Para entender mejor dichas interrelaciones, y que son tema central de esta tesis, se presenta a continuación una explicación más amplia del tema.

1.3.1 Procesos de oxidación avanzada

Los AOPs (Advance Oxidation Process, por sus siglas en inglés), o Procesos de Oxidación Avanzada (POA en español), son parte de una familia de tecnologías que utiliza la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) generado *in situ*, con un potencial estándar de reducción alto (2.8 V vs ENH) ¹⁷, y que son capaces de oxidar a la mayoría de los compuestos químicos complejos presentes en aguas residuales, sin ser selectivos^{16,17}.

Los POA constituyen una familia de procedimientos que se diferencian entre sí en la forma en la que generan el radical hidroxilo. Los más estudiados utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta^{14, 15, 16}.

Los principales métodos para la generación de radicales mediante POA son los siguientes:¹⁷ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, reactivo de Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto-Fenton (en presencia de luz UV), O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y fotocatalisis con UV/TiO_2 . El último, representa al proceso de oxidación avanzada más estudiada¹⁶, debido a la versatilidad de los materiales con que puede llevarse a cabo.

1.4 1,4-dioxano como contaminante emergente

El 1,4-dioxano (o solo dioxano, como se conoce comúnmente es un diéter cíclico. Es considerado un contaminante emergente con impacto en el ambiente y la salud humana ²⁰; debido a ello, fue declarado como una sustancia química prioritaria en 1994¹⁹.

Las aplicaciones del 1,4-dioxano son muy variadas, por mencionar algunas:

- Es usado como medio de reacción, disolvente de compuestos orgánicos, inorgánicos y polímeros, agente extractor e incluso como líquido acarreador en cromatografía^{18,19,20}.
- Agente purificador en la fabricación de fármacos^{18,22}.

Debido a que su uso más extendido a nivel industrial es como disolvente, el dioxano se encuentra presente como ingrediente de productos como pigmentos, adhesivos, lubricantes, desodorantes, cosméticos¹⁹ y productos de limpieza personal como shampoos y jabones. Sin embargo, también es posible encontrarlo como impureza o sub-producto en los materiales o sustancias que requieren de su participación o de alguno de sus precursores durante su elaboración.¹⁹

1.4.1 Propiedades físicas y químicas

El 1,4-dioxano es un líquido a presión (P) y temperatura (T) ambientales, incoloro, inflamable y altamente miscible en agua y en algunos disolventes orgánicos^{19,21}.

Es un compuesto orgánico sintético de fórmula $C_4H_8O_2$ y peso molecular de 88 g/mol²¹, cuya estructura es representada en la figura 1.

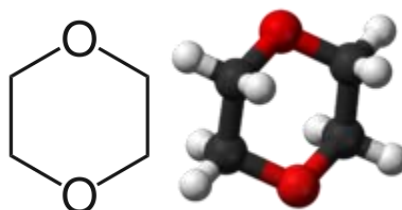


Figura 2 Esquemas representativos de la molécula de dioxano

. La tabla 2 enlista las propiedades que caracterizan a este compuesto

Tabla 2 Resumen de propiedades físicas del 1,4-dioxano ¹⁸

Propiedad	Valor
CAS	123-91-1
Descripción física	Líquido, incoloro
Peso molecular	88.11 g/mol
Solubilidad en agua	Miscible
Punto de fusión	11.8 °C
Punto de ebullición (a 760 mm Hg)	101.1 °C
Presión de vapor (a 25°C)	38.1 mm Hg
Densidad	1.03 g/cm ³

Las propiedades fisicoquímicas del dioxano le otorgan una gran movilidad en el ambiente. Es decir, puede pasar de un medio a otro con facilidad ²¹. Presenta alta estabilidad al mezclarse con agua, con una tendencia a volatilizarse muy baja y es recalcitrante a la biodegradación²²

1.4.2 Mecanismo de contaminación del 1,4-dioxano

El 1,4-dioxano es uno de los compuestos que comúnmente se usan en la industria como disolvente en la elaboración de papel, colorantes, adhesivos e incluso fármacos; aunado a esto, este contaminante puede formarse como subproducto durante los procesos químicos usados para producir jabones, poliéster y plásticos, incluyendo procesos donde se hace uso de etilenglicol ^{56,57}. Esta amplia gama de aplicaciones hace que la principal fuente de emisión de 1,4-dioxano al ambiente sean las aguas residuales descargadas por las industrias donde es usado ²².

Del dioxano liberado al medio ambiente, el 9% se disipa en el aire y el 91% se queda en el agua ¹⁹. Las propiedades fisicoquímicas de este contaminante le dan la facilidad de transportarse a través del medio ambiente, y su alta resistencia a la biodegradación ¹⁹, permite que el 1,4-dioxano llegue sin modificación alguna a cualquier sitio donde sea llevado, siguiendo el curso de ríos, corrientes marinas o de la fuente de agua que está contaminada con esta sustancia.^{22,23}

Debido a esta movilidad, este contaminante ha sido detectado en aguas superficiales, subterráneas e incluso agua potable. Debido a que se ha demostrado que su presencia tiene efectos adversos en la salud humana ²⁴, es una sustancia que representa un reto en lo que concierne al desarrollo de técnicas y métodos que permitan su detección y posterior eliminación.

1.4.3 Efectos a la salud humana

Las principales rutas de exposición al 1,4-dioxano son por vía respiratoria, por ingesta y por contacto directo con la piel. La exposición a esta sustancia química se da a través de fuentes contaminadas en el ambiente ^{19,24}.

A partir de los estudios que se obtuvieron en roedores, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ^{22,24} y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ²⁴ han dado al dioxano la clasificación 2B y B2 respectivamente. Esto significa que el 1,4-dioxano cae en el grupo de sustancias químicas posibles y potencialmente carcinogénicas para el humano, con evidencia de ser carcinogénicas en animales.

Estos estudios en roedores han demostrado que una exposición prolongada al 1,4-dioxano en agua potable, provoca tumores hepáticos y nasales ²⁵. Los efectos pueden extenderse al humano, considerando la presencia del contaminante en agua para consumo regular. La Organización Mundial de la Salud en el año 2008 emitió un valor de 50 µg/L como la cantidad máxima de esta sustancia que puede estar presente en agua potable ²⁵.

Los efectos antes descritos son por el consumo y contacto crónico de esta sustancia. Con una exposición incidental, el dioxano se comporta como un disolvente orgánico común, con poca toxicidad pero que provoca irritación de ojos y tracto respiratorio ¹⁹.

1.4.4 Métodos de eliminación

Hasta el momento el número y tipo de tecnologías disponibles para el tratamiento de agua contaminada con 1,4-dioxano son limitadas.

Una vez presente en el ambiente, las propiedades del dioxano no solamente lo hacen persistente, sino difícil de tratar. Los métodos más comunes para el tratamiento de agua como adsorción, coagulación, sedimentación y filtrado han sido poco efectivos para removerlo ²².

La investigación se actualiza día a día, mediante la propuesta y evaluación de nuevos métodos para su degradación ²¹.

Los POA han demostrado ser los métodos más efectivos para la oxidación de dioxano en medio acuoso. Estos métodos pueden usarse al inicio o final de un tratamiento de agua que sea de mayor complejidad ²¹.

Las combinaciones de H_2O_2 / Fe , O_3 / H_2O_2 y UV/H_2O_2 son sistemas que permiten la oxidación del 1,4-dioxano ²². La cloración también promueve la oxidación del dioxano, pero ha sido descartada como tratamiento debido a que los subproductos resultan ser más tóxicos que el contaminante mismo ²⁷.

Sumados a los métodos ya mencionados, también es posible oxidar el contaminante mediante fotocatalisis con TiO_2 , sonicación combinada con irradiación UV, destilación y electrolisis. Sin embargo, estas últimas técnicas resultan caras ²².

En este estudio se propone el uso de una placa de Ti/TiO₂, ya caracterizado por nuestro grupo de trabajo ⁴⁶ y que fue probado exitosamente para la oxidación de fenol ^{47,48}, con el fin de realizar la oxidación avanzada del dioxano. Para tener un panorama completo de lo que representa la irradiación de luz UV a una placa de TiO₂, que es un semiconductor, se hace a continuación una breve explicación acerca de los materiales semiconductores.

CAPITULO 2. MATERIALES SEMICONDUCTORES Y TiO₂

2.1 Propiedades de los materiales semiconductores

La gran cantidad de los materiales que conocemos pueden clasificarse dependiendo de su respuesta a la conductividad eléctrica. Algunos materiales conducen la electricidad con facilidad, como el oro, mientras que otros no presentan esta cualidad, por ejemplo el diamante. El comportamiento intermedio en cuanto a conductividad, lo presentan un grupo de materiales que conocemos como semiconductores ²⁸.

La conductividad eléctrica de los semiconductores se incrementa si son sometidos a un aumento en la temperatura, mientras los conductores presentan el comportamiento inverso ²⁸. Siguiendo esta lógica, un material semiconductor se comporta como aislante a temperatura baja, pero como conductor a temperaturas más altas. El uso de luz y la aplicación de un potencial eléctrico ²⁹, en lugar de un gradiente de temperatura, también resulta efectivo para que un semiconductor deje de comportarse como aislante.

Los materiales semiconductores pueden ser de dos tipos: intrínsecos o extrínsecos. Los materiales semiconductores intrínsecos son aquellos que se encuentran compuestos por una sola clase de material, mientras que los extrínsecos son semiconductores que presentan impurezas de otro material, lo que se conoce como dopado ³⁰.

Entre los materiales conocidos que tienen propiedades semiconductoras se encuentran el silicio, germanio ³⁰ y óxidos de metales como el TiO₂

2.1.1 Comportamiento de un material semiconductor

El comportamiento semiconductor es descrito por la Teoría de bandas, que da una comprensión cualitativa de los procesos que ocurren en el material ³¹.

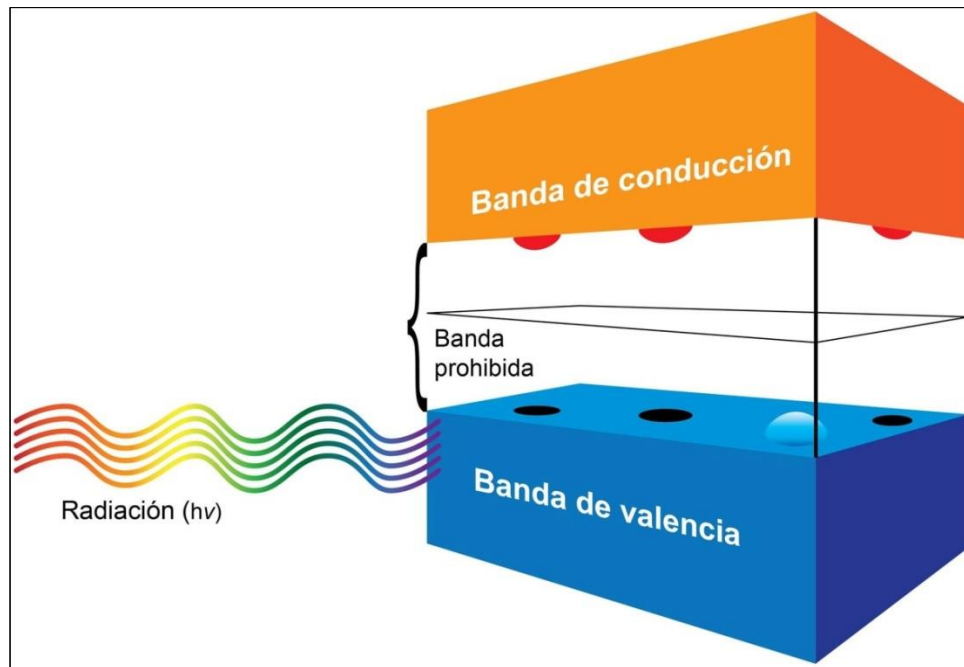


Figura 3 Esquema representativo de la teoría de bandas de valencia y del comportamiento de un material semiconductor bajo iluminación.

En la figura 3, se representa gráficamente la Teoría de bandas. La banda de valencia en el caso de los semiconductores se encuentra ocupada con electrones de valencia, y la banda de conducción vacía. La aplicación de energía mayor a la de su banda prohibida o band gap (E_{BP}), en forma de un aumento de temperatura, una diferencia de potencial eléctrico, o luz (comúnmente luz UV) promoverá el paso de electrones de la banda de valencia (e_{BV}^-) hacia la banda de conducción (e_{BC}), y permitirá que el material conduzca la electricidad ²⁹.

La promoción de un electrón a la banda de conducción provoca una ausencia de carga negativa o hueco (h_{BV}^+) en la banda de valencia, que es donde se llevará a cabo la fotocatalisis ³¹.

2.1.2 Efecto de la luz en electrodos semiconductores

Los fenómenos que ocurren en los materiales semiconductores son, en su mayoría, basados en la formación de una interfase que se da cuando el material semiconductor es puesto en contacto con una disolución que contiene algún par redox. Cuando esta interfase es iluminada por luz con una energía mayor a la de su banda prohibida ($E_{BP} < 3V$ en caso de los semiconductores⁴⁷) se crean los pares electrón-hueco ⁵², explicados con anterioridad mediante la Teoría de bandas³¹.

Es posible que ocurran 4 fenómenos en un electrodo que se encuentra bajo iluminación de luz UV o con un potencial impuesto y puesto en contacto con un electrolito. Estos se presentan una vez que es generado un campo eléctrico por la formación de una región de carga espacial, que se representa mediante un doblamiento en las bandas ^{52,53}. En la figura 4 se representan estos fenómenos con respecto al nivel de Fermi, que en semiconductores, corresponde a la energía a la cual la probabilidad de que un electrón se encuentre llenando un nivel, o que se halle un hueco, sea de $\frac{1}{2}$ ⁵².

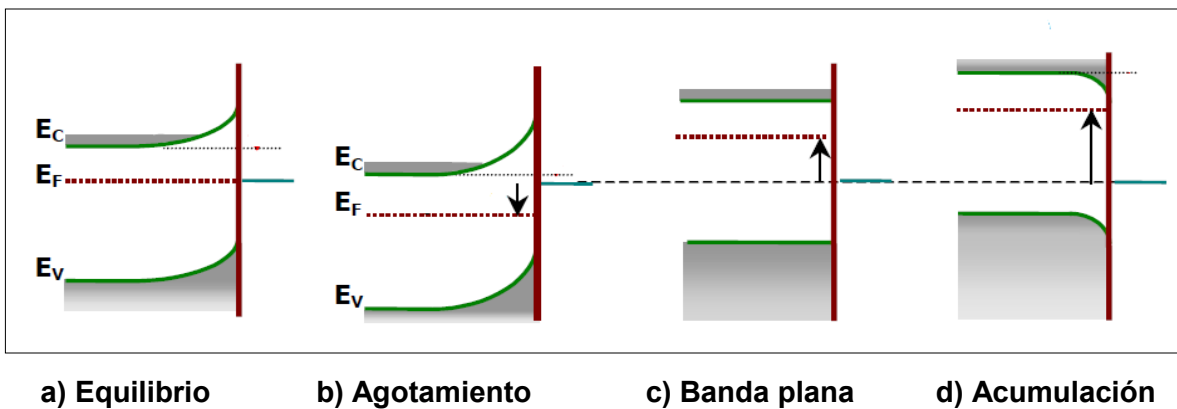


Figura 4 Fenómenos en la interfase semiconductor/electrolito bajo iluminación UV o a un potencial impuesto ⁵³

El cambio en los estados de un material semiconductor es provocado por la aplicación de un potencial o por la acción de fotones, al iluminar el material con luz ultravioleta. Los estados en los que se puede encontrar el semiconductor se describen a continuación ^{31,48,52,53}:

a) Equilibrio: En esta condición, no hay modificación de las bandas entre el seno y la superficie del semiconductor y es la condición natural del semiconductor. No se presenta ninguna formación de capas con de carga.

b) Agotamiento: Existe una disminución en el número de electrones en la superficie del semiconductor por la presencia de una capa de carga negativa en la interfase. Existe una diferencia notable entre el número de portadores mayoritarios (e^-) que se hallan cercanos a la superficie, que es menor con respecto a los que se encuentran en el seno del material. Los electrones fluyen de la disolución hacia el semiconductor.

c) Banda plana: Esta condición se da cuando el potencial aplicado no es el suficiente para provocar la formación de capas con carga entre la superficie y el seno del material, es decir, no hay formación de una región de carga espacial, y es por ello que se representa como una banda que no presenta doblamientos, o plana.

d) Acumulación: Existe un incremento en el número de portadores de carga mayoritarios (e^-) por la presencia de una capa con carga positiva en la interfase, lo que significa que existe un mayor número de electrones cerca de la superficie del material. Los electrones fluyen del semiconductor hacia el electrólito.

Estos fenómenos son una visión más profunda de lo que ocurre en un material semiconductor al ser irradiado por luz UV, pero visto en forma general, el principal fenómeno que caracteriza a estos materiales, es el aprovechamiento de la energía luminosa para acelerar reacciones químicas, fundamento de la fotocatalisis.

2.1.3 Aplicaciones de los materiales semiconductores

Los materiales semiconductores fueron, en un principio, usados en la industria electrónica como sustitutos a los tubos de vacío, debido a que no representaban un consumo excesivo de energía y de costo, aunado a la reducción del tamaño de los dispositivos y su mayor durabilidad ³². Algunas de las aplicaciones de los materiales semiconductores son principalmente en electrónica, para la fabricación de transistores y circuitos integrados ³⁰.

Actualmente, las tecnologías de remediación ambiental y generación de energía limpia han puesto especial atención a este tipo de materiales. Empezando por la fabricación de celdas solares ³⁰ que convierten la energía luminosa en energía eléctrica y la fabricación de celdas fotocatalíticas.

Las celdas fotocatalíticas basan su funcionamiento en los electrodos semiconductores, que aprovechando la luz que se les irradie incluyendo la solar ³⁰, pueden oxidar moléculas orgánicas en agua. Una de las aplicaciones más efectivas de los semiconductores es la descontaminación de agua mediante su aplicación en dichas celdas, y hasta el día de hoy, el dióxido de titanio es el material más estudiado y el que presenta más posibilidades para este uso ³².

2.2 Dióxido de titanio como material semiconductor

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más reconocidos. Su campo de aplicación es vasto y es un semiconductor adecuado para usarse en técnicas como la fotocatalisis ³³. Es de fácil manejo, bajo costo, no tóxico y con una gran estabilidad química³⁴.

El conjunto de propiedades mencionadas colocan al TiO_2 como un sistema de referencia para el estudio y la investigación en diversas superficies de óxidos metálicos ^{33,34}.

El estado físico del dióxido de titanio es en polvo color blanco, tiene un punto de fusión de 1855 °C y un punto de ebullición de 2500 – 3000 °C, es un material completamente insoluble en agua. Presenta características anfóteras y es inerte a gran parte de los agentes orgánicos e inorgánicos, es posible disolverlo en ácidos como HCl y HF³⁵.

2.2.1 Estructuras cristalinas del TiO₂

El TiO₂ se encuentra en la naturaleza en tres estructuras cristalinas: Rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica) ^{33,35}.

Otras estructuras del TiO₂ han sido sintetizadas mediante el empleo de altas presiones, sin embargo, solo el rutilo y la anatasa tienen un papel en las aplicaciones útiles conocidas del dióxido de titanio ³³.

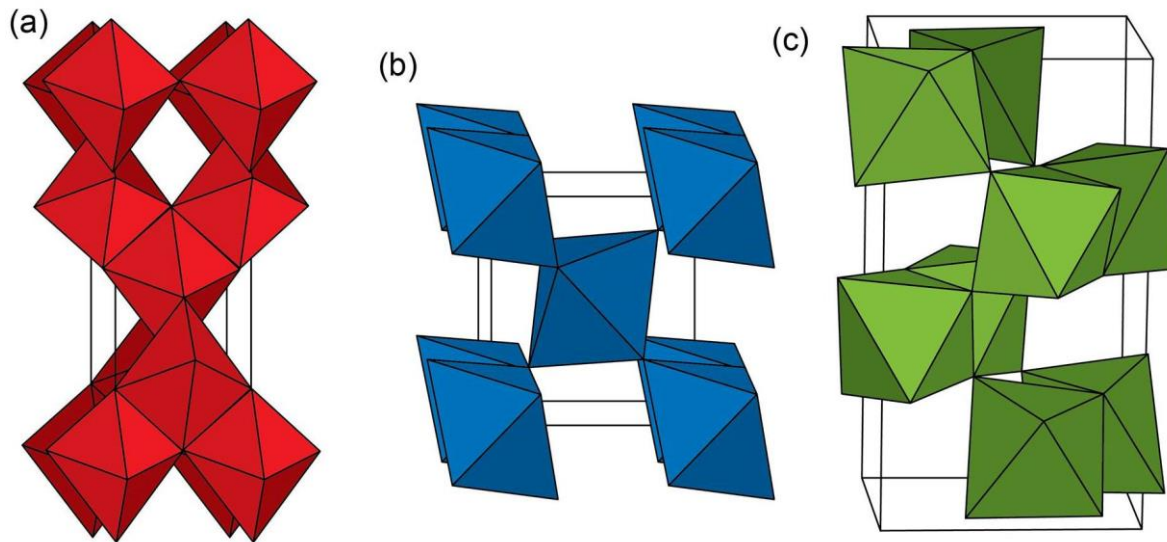


Figura 5 Estructuras cristalinas de a) Anatasa b) Rutilo y c) Brookita³⁴

La estructura cristalina del TiO₂ más estable termodinámicamente es el rutilo, mientras que la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa ³⁷.

En la siguiente tabla, se condensan las propiedades generales que tiene el TiO₂ y algunas que dependen del tipo de estructura en la cual se encuentre.

Tabla 3 Propiedades del TiO₂ ^{33,34}.

Propiedad		TiO ₂		
Apariencia	Polvo blanco			
P. Fusión (°C)	1870			
P. Ebullición (°C)	2500-300			
Solubilidad en agua	Insoluble			
	Anatasa	Rutilo	Brookita	
Estructura cristalina	tetragonal	tetragonal	romboédrica	
Densidad (g/cm ³)	3.83	4.24	4.17	
Índice de refracción	2.48	2.90	2.70	
Energía de banda prohibida (eV)	3.26	3.05		
Constante dieléctrica	55	86		

2.3 Aplicaciones del TiO₂

El TiO₂ rutilo y el TiO₂ anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y su aplicación más extendida es como pigmento (blanco titanio). También se usa en catalizadores y en la elaboración de materiales cerámicos³⁵.

Como pigmento se utiliza en pinturas, plásticos y papel. En años recientes, también se ha aplicado en la industria textil y alimenticia de la misma manera ³⁴. Es uno de los pigmentos más importantes y usados en el mundo ³⁵.

El TiO₂ es un material capaz de reflejar casi toda la luz visible que se irradie sobre él, es por ello que se ha empleado como un material protector a la luz solar ³⁵, y se emplea en filtros y cremas protectoras para la piel ³⁴.

Aprovechando que el índice de refracción de este material es alto, es usado como recubrimiento antirreflejante en celdas solares y en diversos aparatos ópticos. Otras de las propiedades importantes del dióxido de titanio es su hemocompatibilidad, lo que le permite ser empleado como biomaterial (sustituto de hueso) ³⁴.

2.3.1 TiO₂ en tratamientos de agua

Este material es ampliamente estudiado y empleado para procesos de descontaminación de agua, debido a su actividad fotocatalítica, y a sus características fisicoquímicas. El uso del TiO₂ con este fin se conoce como remoción fotocatalítica ³⁵ (fotocatálisis) y es uno de los llamadas procesos de oxidación avanzada, que como ya se dijo, tienen como objetivo llegar a la remoción de contaminantes, materia orgánica y microorganismos del agua ³⁸.

Los POA mediante el uso de TiO₂ han resultado eficaces para la oxidación de varios contaminantes, convirtiéndolos en sustancias de fácil biodegradación³⁸.

Los aspectos que aumentan la viabilidad al TiO_2 para ser aplicado en tratamientos de agua son los siguientes ^{35,38}:

- El TiO_2 permanece estable aún después de varios ciclos catalíticos.
- Las condiciones de operación usando este semiconductor son a presión y temperatura ambiente.
- Las sustancias generadas por la fotocatalisis eventualmente serán transformadas en CO_2 y agua, que significa la completa remoción del contaminante.
- El oxígeno que se necesita para la fotocatalisis se obtiene de la atmósfera.
- Bajo costo de operación.
- El TiO_2 puede ser fijado en diversas matrices sólidas, también puede formar suspensiones.
- La energía necesaria para activar la superficie catalítica del TiO_2 puede obtenerse de la luz solar.

CAPITULO 3. FOTOXIDACIÓN CON TiO₂

3.1 Reacciones catalíticas en superficies de TiO₂

El semiconductor TiO₂ es usado ampliamente como un fotocatalizador. La creación de pares electrón-hueco a través de la irradiación de luz UV en la superficie de este material, y las reacciones redox provocadas por la iluminación, son la base para las tecnologías electroquímicas que emplean TiO₂^{33,38}.

La mecánica de funcionamiento del TiO₂ comienza cuando un fotón (hv) con energía igual o mayor a la de la banda prohibida o band gap del TiO₂, es absorbido por la superficie del material. Ésta valor energético corresponde a 3.2eV y en términos de longitud de onda, a un λ menor a 400 nm³⁸

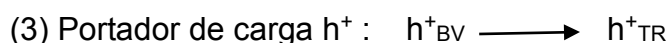
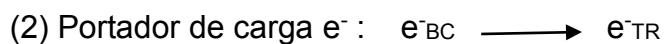
Cuando la superficie de TiO₂ en medio acuoso es irradiada por luz con una longitud de onda por debajo de los 400 nm, los electrones que se encuentran estables en la banda de valencia son excitados. Los electrones promovidos por la iluminación reaccionan con el oxígeno disuelto en el medio de reacción formando radicales superóxido O₂⁻, mientras que en la banda de valencia se genera un “hueco”, las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de TiO₂ reaccionan en esa zona formando los radicales OH[·]³⁶.

El electrón foto inducido e^- y el hueco generado h^+ se conocen como portadores de carga. La excitación de los electrones de la capa de valencia por acción de luz, crea el par electrón-hueco descrito antes³⁸, las reacciones provocadas por esta acción se resumen a continuación^{36, 38}:

La primera reacción hace referencia a la creación de los portadores de carga



La reacción (2) representa el paso del electrón foto inducido atrapado en la superficie del material, mientras que la ecuación (3) representa el hueco generado.

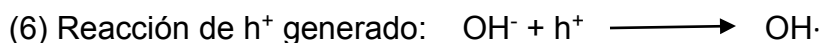


Los subíndices BC y BV indican la procedencia de los portadores de carga; es decir, banda de conducción y banda de valencia, respectivamente. Los subíndices TR hacen referencia a un electrón (e^-) fotogenerado atrapado en la superficie y que posteriormente será transferido a un aceptor de electrones. En el caso de h^+ , los huecos atrapados en la superficie son radicales hidroxilo, que serán transferidos a un aceptor de huecos o dador de electrones, este aceptor es el contaminante a oxidar.

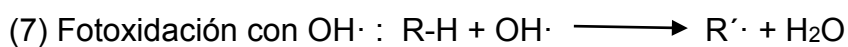
La recombinación (4) del par electrón-hueco es el relajamiento del electrón fotoinducido y su retorno a la banda de valencia, disipando energía en forma de calor. Se conoce que esta recombinación se da en nanosegundos ³⁸. Así,



La reacción (5) describe la formación de radicales producidos por e^- al reaccionar con el oxígeno del medio, y la reacción (6) la formación del radical $OH\cdot$ a partir de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de TiO_2



En la reacción (7) se resume la importancia de las propiedades semiconductoras del TiO_2 , la formación de radicales $OH\cdot$ permite la oxidación de sustancias orgánicas presentes en el medio de reacción.



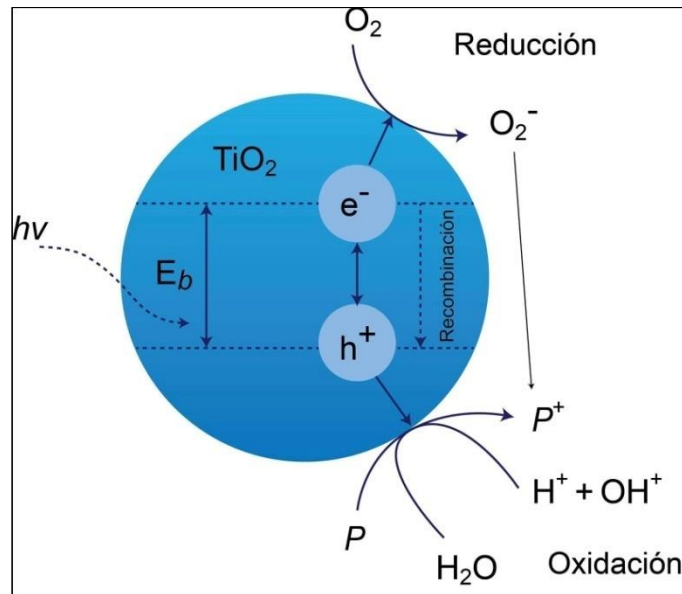


Figura 6 Esquema general de las reacciones en la superficie de TiO_2

La figura 6 muestra la manera en que el TiO_2 se comporta en presencia de un contaminante. Muchos de los estudios realizados basados en la fotocatálisis con este material se han orientado a explicar las reacciones que se ocasionan y las especies que se producen, conocimientos necesarios para el diseño de nuevos sistemas aplicados a la remediación ambiental, orientados a la degradación de contaminantes en agua ³⁹, lo cual es de particular interés en grandes ciudades, y que el TiO_2 cumple debido a su estabilidad, bajo costo y sobre todo, a que es posible activar sus propiedades semiconductoras con luz solar ⁴⁰.

Para que las reacciones de degradación de contaminantes se lleven a cabo es necesario tener una fuente de luz UV y O_2 , sin embargo, no son solo estos dos factores los que determinan la eficiencia de la degradación de contaminantes mediante este proceso ³⁹.

3.1.1 Factores que afectan la fotoxidación con TiO₂

La eficiencia de degradación del sistema fotocatalítico dependerá de una serie de factores que se mencionan a continuación ^{34,35,38}:

pH: Afecta directamente la superficie del catalizador y la estructura química de los contaminantes presentes. Las variaciones en el pH afectan el punto isoeléctrico (PI) en la superficie de TiO₂, cargándola negativamente si $\text{pH} < \text{PI}$ o positivamente si $\text{pH} > \text{PI}$. La carga de la superficie determinará qué contaminantes presentaran afinidad y se adsorberán en ella.

Temperatura: La fotocatálisis no es muy sensible a los cambios de temperatura, este tipo de energía no es la adecuada para la activación de la superficie de TiO₂. Sin embargo, una temperatura por arriba de los 80° promueve la recombinación del par electrón-hueco y desfavorece la adsorción de contaminantes en la superficie del catalizador.

Concentración del contaminante: Una concentración inicial alta de contaminantes necesitará de más tiempo de irradiación para lograr una mineralización de las sustancias contaminantes. Si la concentración es excesiva la superficie del catalizador puede presentar saturación, reduciendo su eficiencia.

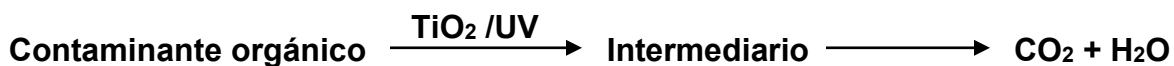
Agentes oxidantes: Sumado a la fuerza oxidativa de la superficie activada de TiO₂, la presencia de agentes oxidantes puede acelerar el proceso de degradación de contaminantes.

Oxígeno disuelto: La presencia de oxígeno asegura que los electrones foto excitados reaccionarán con este formando radicales, retrasando la recombinación del par electrón-hueco. El oxígeno no afecta la adsorción de contaminantes en la superficie, pero un exceso podría atenuar la energía con la que los fotones llegan al TiO₂, actuando como una especie de filtro.

3.1.2 Oxidación de contaminantes en medio acuoso con TiO₂

El uso del TiO₂ para la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales se ha extendido de manera exponencial. La oxidación avanzada usando este material se encuentra entre las técnicas con un alto poder oxidante, capaz de descomponer sustancias recalcitrantes ³⁶, entre ellas una gran variedad de compuestos orgánicos y polímeros ³⁹. El TiO₂ ofrece una solución económica y amigable con el ambiente para los procedimientos encaminados a la eliminación de contaminantes en agua.

Una reacción que representa la degradación de contaminantes mediante fotocátalisis con TiO₂ sería la siguiente ³⁴:



Se reconocen 5 pasos en los cuales se describe el mecanismo de fotocátalisis del contaminante en la superficie de TiO₂ y se enumeran a continuación ³⁸.

1. Transferencia de masa del contaminante, del seno de la disolución a la superficie del TiO₂.
2. Adsorción del contaminante en la superficie de TiO₂. Es en este mismo paso cuando la energía proporcionada por un fotón activa la superficie del TiO₂.
3. Reacción fotocatalítica en la superficie de TiO₂ (fotooxidación).
4. Desorción de los intermediarios o de los productos de oxidación de la superficie de TiO₂.
5. Transferencia de masa de los productos de oxidación de la interfase hacia el seno de la disolución.

La tabla 4, muestra ejemplos de contaminantes no biodegradables que han sido descompuestos mediante fotocátalisis con TiO₂ promovida por luz UV. El empleo de este material es una de las tecnologías más prometedoras para el tratamiento de aguas residuales y de cuerpos de agua ³⁶ contaminados por sustancias de reciente interés para la ciencia, como los denominados *contaminantes emergentes*.

Tabla 4 Contaminantes mineralizados mediante fotocátalisis con TiO₂ ³⁶

Contaminantes oxidados a CO ₂ y agua, mediante fotocátalisis con TiO ₂		
CH ₃ CHO acetaldehído	CHCl ₃ cloroformo	C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃ nitroglicerina
CH ₃ COOH ácido acético	CH ₃ Cl clorometano	C ₆ H ₅ OH fenol
CH ₃ COCH ₃ acetona	HCHO formaldehído	C ₆ H ₅ CH ₃ tolueno
C ₃ H ₄ O ₂ ácido acrílico	HCOOH ácido fórmico	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ xileno
C ₆ H ₆ benceno	C ₆ Cl ₆ hexaclorobenceno	C ₁₄ H ₁₀ fenantreno
C ₆ H ₅ COOH ácido benzoico	N ₂ H ₄ hidracina	C ₆ H ₄ (CH ₃)OH cresol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH ácido butírico	C ₁₀ H ₈ naftaleno	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂ dioxina
CCl ₄ tetracloruro de carbono	C ₆ H ₅ NO ₂ nitrobenceno	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ diclorobencidina

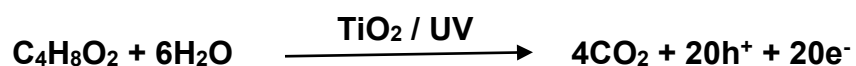
La mayoría de los contaminantes orgánicos pueden ser degradados haciendo uso de un sistema TiO₂ /UV. La fotocátalisis con este material es capaz de mineralizar alcanos, halo alcanos, alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos y sustancias industriales como tensoactivos, pesticidas y solventes^{33,39}, como el 1,4-dioxano, entre otros.

3.2 Fotoxidación de 1,4-dioxano con TiO₂

La oxidación de contaminantes de difícil degradación ha sido posible haciendo uso de la fotocatalisis con TiO₂. Uno de los contaminantes resistentes a la oxidación es el 1,4-dioxano, una sustancia de origen antropogénico y altamente persistente en medios acuosos.

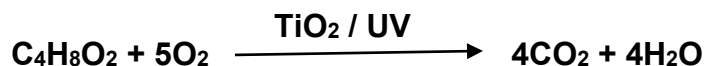
Mediante una fotoxidación, éste material semiconductor es capaz de degradar el 1,4-dioxano presente en un analito debido a una interacción electrostática entre los pares libres de electrones de uno de los oxígenos presentes en el dioxano con la superficie de TiO₂⁴⁰. Este tipo de reacciones electroquímicas representan una ventaja sobre los procesos comunes debido a su alta eficiencia en la oxidación, a que se lleva a cabo en poco tiempo y es de fácil manejo⁴¹.

Basado en un modelo teórico, la reacción de fotoxidación de 1,4-dioxano mediante TiO₂ es la siguiente⁴¹:



Donde h⁺ y e⁻ representan las pares electrón-hueco promovidos por una fuente de irradiación, durante el proceso se da un intercambio de 20 electrones de la capa de valencia, a la capa de conducción⁴¹. En los huecos generados (h⁺) se formarán los radicales OH· que serán los encargados de la oxidación del contaminante.

La presencia de oxígeno es necesaria para llevar a cabo la fotoxidación. La relación estequiométrica que representa la cantidad de moles de oxígeno necesaria para la degradación de 1,4-dioxano se describe como⁴¹:



Ambas reacciones y el comportamiento del TiO₂ frente a la oxidación de 1,4-dioxano puede ser representado de manera esquemática como la muestra la figura 7.

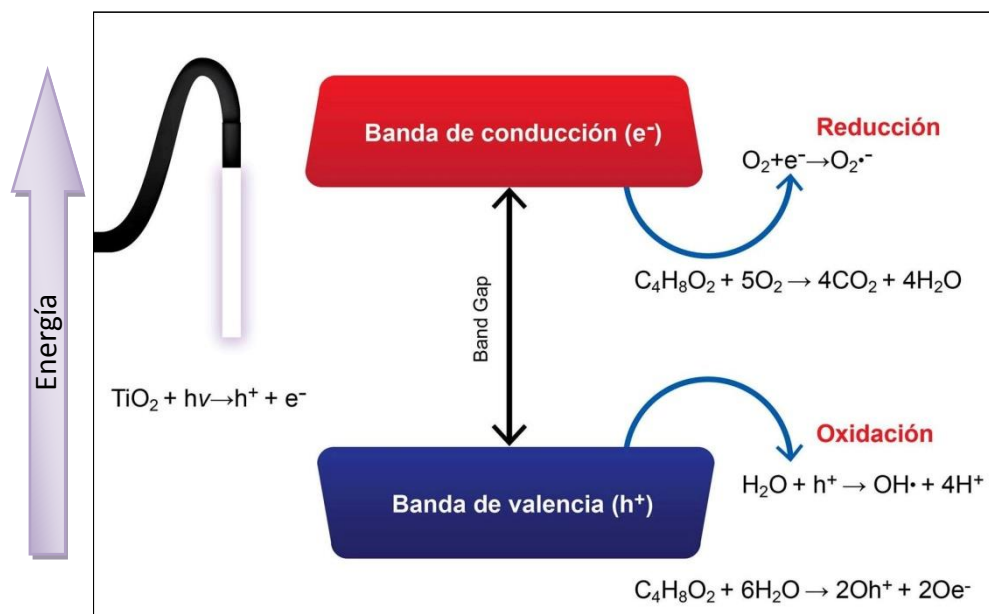


Figura 7 Oxidación de 1,4-dioxano en superficie activada mediante luz UV de TiO₂

El pH de la disolución de 1,4-dioxano sometida a un proceso de fotooxidación disminuye debido a la formación de intermediarios con características ácidas como ácido oxálico, ácido acético, entre otros⁴¹. Al término de la reacción de oxidación del contaminante, el pH retoma su valor original a causa de que las especies intermediarias se oxidan en su mayoría, en un caso hipotético, a CO₂ y H₂O

3.2.1 Fotooxidación de 1,4-dioxano con distintas formas de electrodos de TiO₂

La versatilidad del TiO₂ permite la fabricación de una gran variedad de electrodos diferentes, pero basados en el mismo material y con el mismo propósito, la completa transformación de contaminantes en CO₂ y agua.

Las características del electrodo así como las condiciones de trabajo son las principales causas de las diferencias en la foto oxidación del 1,4-dioxano. Estas diferencias se presentan principalmente en los tipos de intermediarios que se generan durante la reacción. Hill, Jefferson y Roberts ⁴² realizaron los primeros estudios para la foto oxidación de dioxano en solución acuosa, con un sistema que combinaba la acción de luz UV, dióxido de titanio y aire, encontrando al diformiato de etileno como principal intermediario observable.

El TiO₂ ofrece dos formas de ser utilizado para la oxidación de contaminantes: en suspensión (móvil), o inmovilizado (fijo). Muchos estudios realizados ocupan suspensiones acuosas de TiO₂, pero para el uso de estas suspensiones es necesario un paso más que permita separar el catalizador de la disolución, haciendo más largo el proceso de purificación. La posibilidad de inmovilizar TiO₂ en diferentes superficies como mallas de acero, fibras de SiO₂, vidrio e inclusive formando pellets del mismo material ^{43,44,45}, abre una serie de posibilidades que permiten fabricar electrodos cada vez más variados y eficientes

El TiO₂ inmovilizado en una placa de titanio permite la formación de un electrodo que no necesita ser impregnado de este material semiconductor, sino que aprovecha la formación natural del óxido, alterando el grosor y la estructura del mismo, con la finalidad de obtener la estructura cristalina necesaria. Los electrodos construidos mediante ésta técnica forman parte del grupo de “electrodos fijos”, en cuyos procesos no es necesario que exista una separación mecánica del catalizador al final de su uso, ahorrando energía.

CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

◇ Las sustancias usadas durante el desarrollo experimental son 1,4-dioxano Sigma-Aldrich 99.8%, cloruro de potasio J.T. Baker, sulfato de sodio MERCK para análisis, nitrato de potasio REPROQUIFIN grado analítico, hidróxido de sodio ALVI en presentación lentejas Q.P 95%, sulfato de cobre pentahidratado REPROQUIFIN 98.5%, peróxido de hidrógeno comercial marca Lasa y peróxido de hidrógeno grado reactivo al 30%

4.1 Fabricación de la placa de Ti / TiO₂

Los pasos para preparar la placa de Ti/TiO₂ mediante la técnica de anodizado se describen a continuación en forma de lista para facilitar su reproducción. Se recomienda seguir estos pasos en estricto orden y lo más apegado posible a la descripción, ya que se tiene identificado mediante estudios previos por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión, que el procedimiento descrito permite la formación de una capa fina de TiO₂ en su forma cristalina anatasa, estructura del TiO₂ más sensible a la luz UV^{46,47,48}.

1. Preparar 200 mL de disolución al 10% en peso de fosfato monobásico de sodio. Llevar el pH a un valor de 7, con hidróxido de sodio.
2. Una vez cortada la placa de titanio al tamaño que se requiera, se debe pulir con una lija de carburo de silicio 320 FANDELI A-99, hasta que la superficie presente un color plateado uniforme y brillante por ambos lados de la placa.

3. Tanto la placa lijada, como los caimanes que se usarán para conectarla a la fuente de poder, deben ser limpiados con acetona para remover grasas y residuos. Esto evitará que existan interferencias en el paso de corriente.
 4. Conectar a la fuente de poder con ayuda de los caimanes, el ánodo y el cátodo. En este caso el ánodo corresponde a la placa de titanio perfectamente lijada y el cátodo corresponde a una barra de grafito previamente lavado en baño sónico con agua destilada por 15 minutos.
 5. Los electrodos serán sumergidos en los 200 mL de disolución de fosfato monobásico de sodio al 10% en peso previamente neutralizada con sosa 0.1M, evitando que haya contacto entre ellos.
 6. Colocar la perilla de la fuente de poder en 10V y encender. El sistema debe estar bajo estas condiciones por 10 minutos, tomar el tiempo de preferencia con cronómetro.
- El punto 5 y 6 se representan en la figura 8.

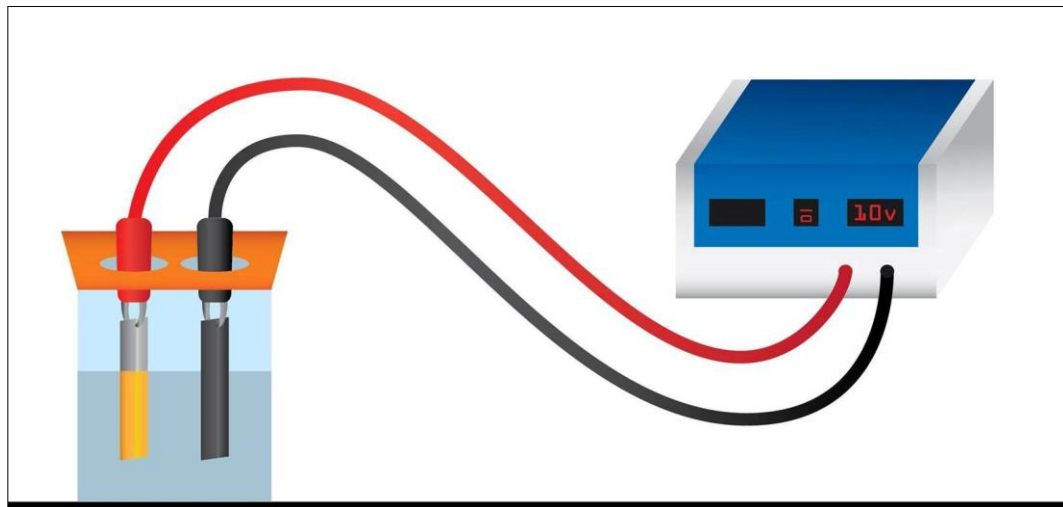


Figura 8 Esquema general del sistema de anodizado para una placa de titanio de 0.5 x 2 cm

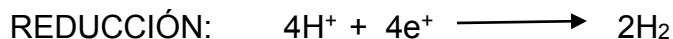
7. Pasando los 10 minutos, apagar la fuente de poder, sacar la placa de titanio anodizada y enjuagar de inmediato con agua desionizada para quitar la disolución y evitar que la placa se siga oxidando.

8. Limpiar la placa de titanio anodizada en baño ultrasónico, con agua desionizada y por alrededor de 20 minutos.

▪ Para fabricar la placa Ti/TiO₂ se usó una fuente de poder BK PRECISION 1743B y para la limpieza del material un baño ultrasónico ULTRASONIK 28x

Siguiendo estrictamente la guía descrita, se obtendrá una placa de titanio que a partir de este punto se mencionará como Ti/TiO₂, indicando que se refiere a una película de TiO₂ cuyo soporte es una placa de titanio metálico. El proceso de anodizado nos permite obtener una capa de óxido de diferentes grosores dependiendo de cuánto tiempo sea aplicado cierto voltaje. El electrodo obtenido presenta un color amarillo sepia y es el electrodo que se usará para la fotooxidación de 1,4-dioxano.

4.1.1 Reacciones químicas asociadas al proceso de anodizado



4.2 Fotoxidación

En la figura 9, se muestran los arreglos que se hicieron al electrodo para poder usarse en análisis electroquímicos. La placa Ti/TiO₂ se adecuó a una jeringa y se conectó a un cable de cobre por un extremo. Del otro lado del cable se hicieron las conexiones correspondientes para insertar un conector plug banana y con ello conformar un electrodo adecuado para análisis electroquímicos.

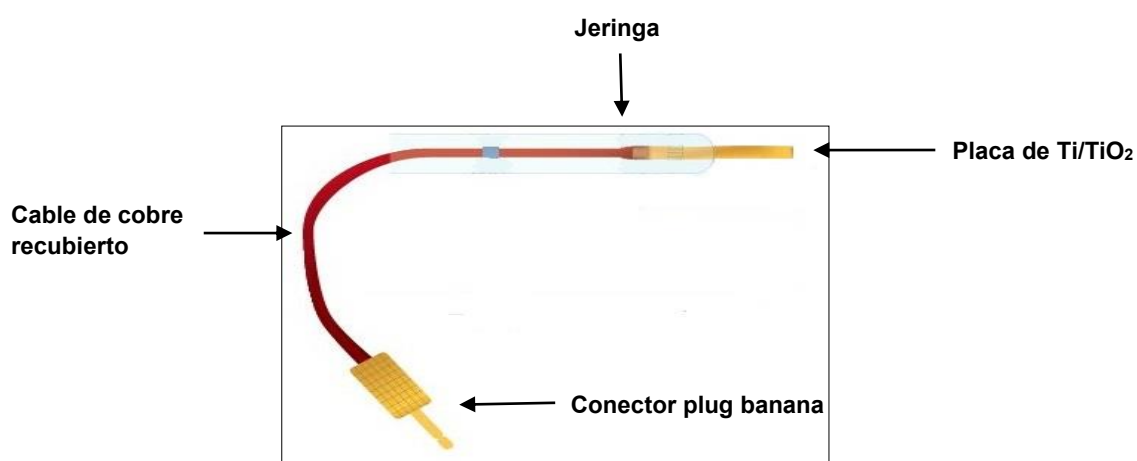


Figura 9 Placa de Ti/TiO₂ adecuada para análisis electroquímicos

El proceso de fotoxidación se llevó a cabo usando disoluciones acuosas de 1,4-dioxano con una concentración de 1000 ppm. Las disoluciones se pusieron en una celda de cuarzo, este material es ampliamente usado en análisis espectrofotométricos debido a que no presenta absorción de luz UV, característica que se aprovechó para llevar a cabo una fotoxidación con el más amplio rango de la luz UV absorbida por el electrodo.

La fuente de irradiación de luz UV es una lámpara con una longitud de onda de 254 nm, que se colocó a 5 cm de distancia de la placa de Ti/TiO₂.

- La lámpara usada para todos los experimentos es una Pen-Ray Lamp 11SC-1 UVP, con una longitud de onda de 254 nm

La fotooxidación se llevó a cabo bajo agitación, asumiendo que el contaminante podrá tener un mejor acceso a la superficie del TiO_2 a través del movimiento de convección, sumado a la difusión. Las especies producidas por la oxidación podrán alejarse de la superficie del ánodo por la misma acción ⁴¹.

4.2.1 Sistema de fotooxidación

En la figura 10, se esquematiza el modo en que se colocó el sistema que permite el estudio de la oxidación de 1,4-dioxano con TiO_2 . Todas las partes de este sistema, que incluyen la disolución, lámpara y electrodo, se colocaron en una cámara oscura para evitar dispersión de luz. En este caso se adecuó una campana para análisis biológicos.

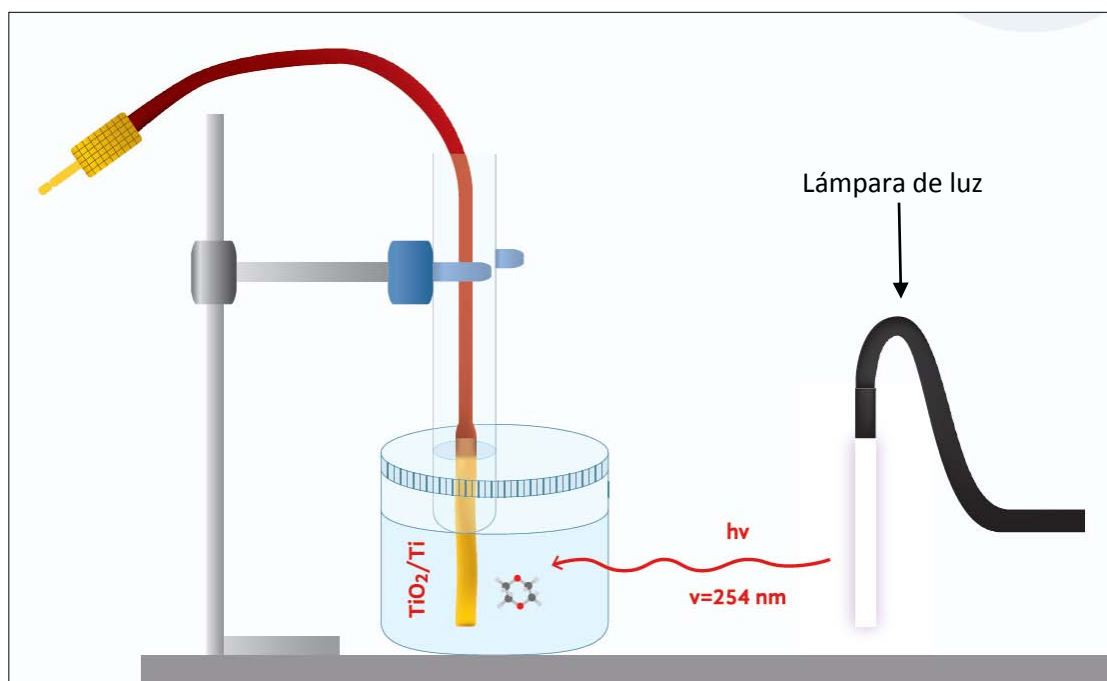


Figura 10 Sistema de fotooxidación con electrodo Ti/TiO_2

Esta es la conformación base que se usó para los análisis electroquímicos de voltamperometría y cronoamperometría, en donde el Ti/TiO₂ se usó como electrodo, así como para el seguimiento mediante resonancia magnética y cromatografía de gases, del cambio en la concentración de dioxano debido a su oxidación sobre la placa de Ti/TiO₂ en presencia de luz UV. Dependiendo de la técnica usada son los cambios que se realizaron al sistema, pero la conformación base fue la misma.

4.3 Voltamperometría cíclica

Se usó la técnica de voltamperometría cíclica para identificar los potenciales de oxidación asociados a la transformación del 1,4dioxano en sus productos de foto oxidación y observar el comportamiento que tiene al estar siendo irradiado por luz UV.

Antes de realizar esos experimentos, se hizo voltamperometría cíclica para seleccionar un electrolito soporte adecuado para los futuros estudios, y para tener un mejor manejo de la técnica.

Para todos los experimentos se usó como ánodo Ti/TiO₂, como cátodo una barra de grafito y como referencia un electrodo de calomel saturado. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s y el software graficador fue GPES

Entre cada experimento, fueron limpiados los electrodos en baño ultrasónico por un tiempo de 15 minutos.

1. Se realizaron disoluciones 0.1 M de cloruro de potasio, sulfato de sodio y nitrato de potasio.

2. Se obtuvieron los voltamperogramas correspondientes en presencia y en ausencia de oxígeno, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, con una ventana de potencial de 1 a -1V vs ESC. Para desalojar el O₂ fue necesario burbujear cada disolución con N₂ por quince minutos.

3. Para los voltamperogramas correspondientes al estudio del contaminante, se hicieron disoluciones de 1,4-dioxano a concentración de 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm. La ventana de potencial usada fue de -1 a 1 V vs ESC a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

4. Se repitió el procedimiento anterior, con 3 disoluciones nuevas de 1,4-dioxano con concentración 200, 600 y 1000 ppm, bajo las mismas condiciones, pero en un intervalo de -0.4 a 1 y de -0.4 a 4 V vs ESC, a una velocidad de barrido de 20mV/s.

5. Se prepararon disoluciones a la misma concentración, adicionando 0.5 mL de H₂O₂ comercial, con ventana de potencial de -0.4 a 4 V vs ESC, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, y se obtuvieron los voltamperogramas correspondientes.

6. Se prepararon disoluciones con 1,4-dioxano y H₂O₂ con concentración 1000 ppm y 5x10⁻³ M, respectivamente. Para ambas se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica en oscuro y con irradiación de luz UV, en intervalo -0.4 a 4 V vs ESC, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

▪ Para la aplicación de ésta técnica se uso un potencióstato/galvanostato μ AUTOLAB TYPE III, y una lámpara Pen-Ray 11SC-1. Al finalizar cada experimentación se limpió el electrodo Ti/TiO₂ y la barra de grafito en baño ultrasónico por 15 minutos con el equipo ULTRASONIK 28x

4.4 Cronoamperometría

Las disoluciones que se usaron para todos los estudios por cronoamperometría fueron con una concentración de 1000 ppm de 1,4-dioxano en presencia de electrolito soporte KNO_3 0.1M y siguiendo la conformación del sistema de fotooxidación.

Para todos los análisis se usó como cátodo una barra de grafito, como ánodo Ti/TiO_2 y como referencia un electrodo de calomel saturado. Entre estudios se limpiaron los electrodos por 15 minutos en baño ultrasónico.

1. Se realizaron cronoamperometrías para dos disoluciones de 1,4-dioxano por separado. Se hicieron en oscuridad e iluminación para ambas, con tres días de diferencia, esto para comprobar si la experimentación mediante esta técnica es repetible. El potencial impuesto fue de 2.3 V, obtenido mediante voltamperometría cíclica, por 60 segundos.

2. Debido a los resultados obtenidos en el experimento anterior, se procedió a realizar cronoamperometría modificando la distancias entre el electrodo Ti/TiO_2 y la lámpara de luz UV. Se obtuvieron para distancias de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 cm a un potencial impuesto de 2.3 V por 60 segundos.

3. Se realizaron cronoamperometrías para una de las disoluciones de dioxano a diferentes tiempos de irradiación. El primer experimento se realizó en oscuridad y los siguientes en el minuto 30 y 60. La iluminación no se frenó para realizar los estudios, fue continua durante una hora. Las condiciones de potencial y el tiempo fueron las mismas de los análisis pasados.

4. Se preparó una disolución de dioxano en presencia de H_2O_2 en una concentración de 5×10^{-3} M, con ella se hicieron cronoamperometrías bajo iluminación y en oscuridad, repitiendo las condiciones de experimentación que se usaron con las disoluciones pasadas

5. Se repitió la experimentación descrita en el punto 4, cambiando el ánodo por un electrodo de disco de platino. Las cronoamperometrías se hicieron en oscuridad e iluminación, con condiciones experimentales iguales a las usadas en los experimentos usando Ti/TiO₂

- La cronoamperometría se hizo en un potencióstato PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 276, equipado con software ECHER. La limpieza de los electrodos se hizo en baño ultrasónico ULTRASONIK 28x

4.5 Resonancia magnética nuclear de ¹³C

Para observar los productos finales después de la descomposición electroquímica del dioxano, se decidió usar una técnica de análisis cualitativa. Debido a que la muestra se encontraba en medio acuoso, técnicas tales como resonancia magnética de protón y espectroscopia de IR resultaron no ser una opción, pues las señales correspondientes al medio no permitían que se observaran señales de algún otro tipo.

1. Se prepararon viales para contener las muestras a tomar, tanto los viales como el material de vidrio se colocó en baño ultrasónico por 30 minutos.

2. Ya que la abundancia del isotopo ¹³C es baja, fue necesario aumentar la concentración de dioxano a 1M y preparar una disolución a esta concentración.

La disolución 1M se sometió al proceso de fotoxidación con irradiación de luz UV a una distancia de 4 cm entre el electrodo de Ti/TiO₂, con agitación y en cámara oscura.

3. Mientras la fotoxidación se encontraba en proceso, se tomaron 3 mL de muestra a los siguientes tiempos: 5, 20, 40, 50 y 60 minutos, los cuales se colocaron en los viales previamente lavados y una vez concluida la hora, se frenó la irradiación.

Las muestras fueron tratadas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) y los resultados fueron interpretados con ayuda del software MestReNova versión 6.0.2-5475

4.6 Análisis cromatográfico

Mediante cromatografía de gases acoplada a masas, se buscó cuantificar la cantidad de dioxano remanente en una disolución que ha sido tratada en un sistema de fotoxidación y así poder dar un porcentaje de la cantidad de contaminante que se ha sido eliminado. Las muestras analizadas fueron tomadas directamente de la disolución que se encontraba en proceso de fotoxidación.

1. El material usado para recolectar las muestras tuvo un tratamiento de limpieza previo, los viales que contendrían las muestras se colocaron por 30 minutos en baño ultraónico, se secaron al vacío y posteriormente se colocaron en una mufla a 450 °C por una hora.

2. Todo material de vidrio usado durante la fotoxidación se colocó en baño ultrasónico por media hora y fueron secados al vacío, la celda de cuarzo también recibió este mismo tratamiento.

3. Se preparó una disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm en agua desionizada. Esta disolución se sometió al proceso de fotooxidación bajo irradiación de luz UV con la lámpara a una distancia aproximada de 5 cm entre la placa de Ti/TiO₂ y la lámpara, con agitación.

4. Se tomaron muestras de 1 mL cada 30 minutos por un intervalo de 4 horas. La primera muestra tomada corresponde a la disolución antes de comenzar la fotooxidación. Estas muestras se colocaron en los viales previamente preparados y etiquetados.

El análisis cromatográfico se realizó utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard HP 5890^a equipado con un detector másico 5973 (Agilent Technologies, U.S.A.). El análisis de dioxano se efectuó en una columna cromatográfica ZB-5 (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm fase estacionaria), las condiciones del instrumento fueron:

Temperatura del inyector 250 °C, el gas acarreador utilizado fue He a flujo constante de 1 mL/min. La temperatura de la columna fue 200 °C y la muestra se inyectó en modo Split a una relación 1:20. La cuantificación de dioxano se realizó por el factor de respuesta obtenido de la disolución estándar analizada (n=4).

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Voltamperogramas

Antes de realizar estudios electroquímicos con el dioxano, fue necesario escoger un electrolito soporte a usar. Se seleccionaron tres reactivos químicos: Na_2SO_4 , KCl y KNO_3 . Las condiciones experimentales para las voltamperometrías fueron: velocidad de barrido 20mV, electrodo de trabajo de Ti/TiO_2 , electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, para intervalo de potencial -1 a 1 V vs ESC. Los voltamperogramas cíclicos mostrados en la figura 11 muestran los resultados obtenidos para los tres electrolitos usados.

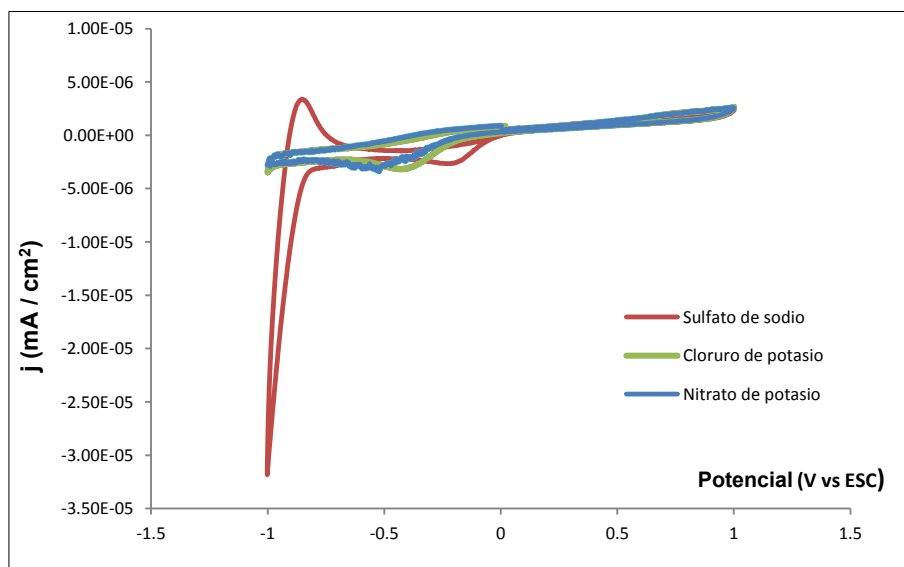


Figura 11 Voltamperometría cíclica para tres electrolitos soporte 0.1M: Na_2SO_4 , KCl y KNO_3 , con electrodo de trabajo de Ti/TiO_2 .

El Na_2SO_4 muestra que no es apto para realizar este estudio debido a que se registra una señal intensa en la zona de reducción como lo ilustra la voltamperometría de la figura 11, que se puede asociar a la reducción del agua. Las sales de KNO_3 y KCl muestran un comportamiento correspondiente al de un electrolito soporte ideal, sin presentar señales que llegaran a interferir con las que se pueden asociar al proceso de fotooxidación.

Para comprobar la idealidad del KNO_3 se llevaron a cabo dos voltamperogramas, uno desplazando el oxígeno disuelto en la disolución mediante un burbujeo de nitrógeno y otro más con presencia de oxígeno; las condiciones experimentales en ambas voltamperometrías fueron: velocidad de barrido 20mV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, para intervalo de potencial -1 a 1 V vs ESC, los resultados se presentan en la figura 12.

Se observa que con la ausencia de O₂ disuelto no existe señal alguna, este comportamiento indica que sin oxígeno, la presencia de KNO_3 no interferiría en la forma del voltamperograma.

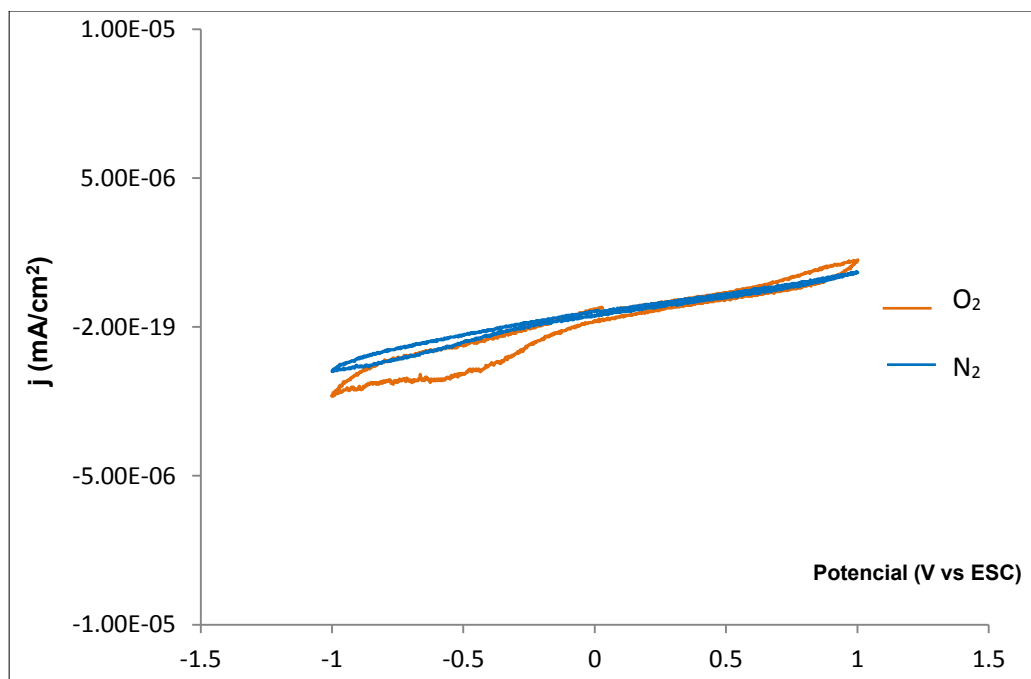


Figura 12 Voltamperometría cíclica para electrolito soporte KNO_3 , con presencia y ausencia de O₂, con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂.

Una vez elegido el electrolito soporte, y siguiendo con el objetivo principal de este trabajo, que es la fotooxidación del 1,4-dioxano presente en medio acuoso, se aplicó ésta técnica con la finalidad de encontrar señales que se puedan asociar a la transformación del contaminante en cuestión.

Cabe mencionar que para obtener los voltamperogramas correspondientes, no se realizó burbujeo con N_2 para desplazar el oxígeno de la disolución, ya que este es parte importante del funcionamiento del sistema de foto oxidación.

Es necesario establecer una ventana de trabajo en el cual se harán los estudios por voltamperometría, para ello y con la finalidad de observar el comportamiento del sistema de fotooxidación, se obtuvieron los voltamperogramas en un intervalo de potencial de -1.5 a 1V vs ESC, a velocidad de barrido de 20 mV/s, bajo iluminación de luz UV, con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito. Como blanco experimental se usó una disolución de KNO₃ con concentración 0.1M. Las concentraciones de 1,4-dioxano que se usaron fueron de 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm, dichos valores fueron seleccionados para facilitar el manejo de sustancias y porque sobrepasan el valor de 50 µg/L, establecido como cantidad máxima permitida de este contaminante en agua potable (Organización Mundial de la Salud ⁴⁴).

En la figura 13 sólo se observan dos señales, alrededor de -0.5 V vs ESC , se observa la reducción del O_2 , y a potenciales más negativos la reducción del agua. La zona de oxidación no presenta señales, que es donde se espera encontrar respuesta para la reacción de fotooxidación del 1,4-dioxano.

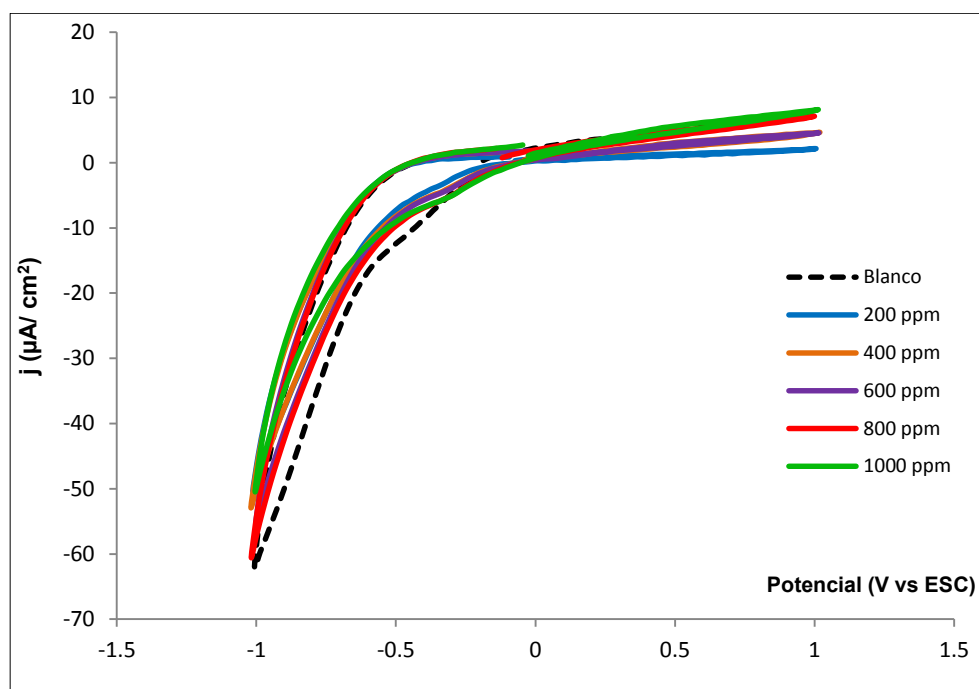


Figura 13 Voltamperometrías cíclicas para disoluciones de diferente concentración de 1,4-dioxano con iluminación UV y electrodo de trabajo de Ti/TiO_2

Haciendo un acercamiento al voltamperograma de la figura 13, se nota que hay un empalme entre señales de dioxano con concentración en agua de 400 y 600 ppm (ver figura 14) y que entre las distintas disoluciones hay un cambio en la pendiente que depende de la concentración del contaminante presente. Esta respuesta en términos de densidad de corriente es mayor conforme la concentración aumenta.

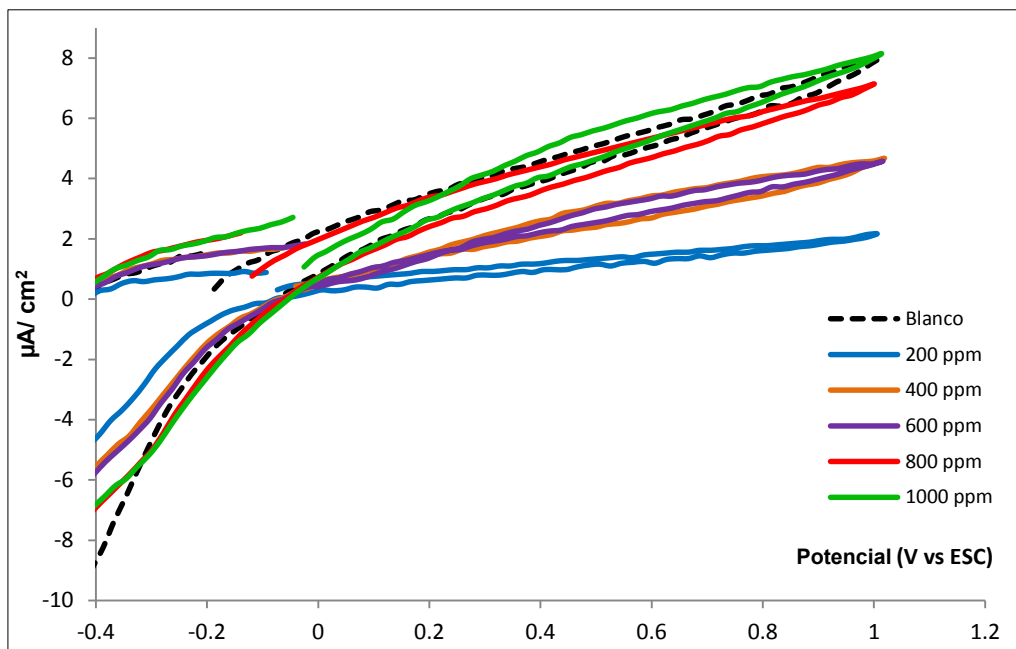


Figura 14 Voltamperometrías cíclicas para disoluciones de diferente concentración de 1,4-dioxano con iluminación UV y electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, para intervalo de potencial -04 a 1 V vs ESC.

El establecimiento de una ventana de potencial se realiza tomando en cuenta los potenciales redox del disolvente y de todos los pares redox que se encuentren en el sistema, incluyendo el del electrodo de Ti/TiO₂. Sin embargo, se desconoce el potencial en donde el contaminante se podría estar oxidando dadas las condiciones del sistema, por lo que fue necesario probar diferentes ventanas de potencial, disminuyendo la parte catódica y aumentando el valor de potencial en la parte anódica. Para la siguiente aproximación, se establecieron dos intervalos de potencial: a) -0.4 a 1V vs ESC y b) -0.4 a 4V vs ESC. Debido a los empalmes de las señales de oxidación observados en la figura 14, se decidió tomar concentraciones de dioxano en agua con un mayor intervalo entre cada disolución. Se simplificó la experimentación a solo tres disoluciones de dioxano que son: 200, 600 y 1000 ppm.

Los resultados de las voltamperometrías cíclicas para disoluciones de 1,4-dioxano con concentración de 200, 600 y 1000 ppm, con condiciones experimentales de: velocidad de barrido de 20 mV, iluminación con luz UV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, con KNO₃ 0.1M como electrolito soporte y blanco experimental, para intervalo de potencial -04 a 1 V vs ESC se muestran en la figura 15.

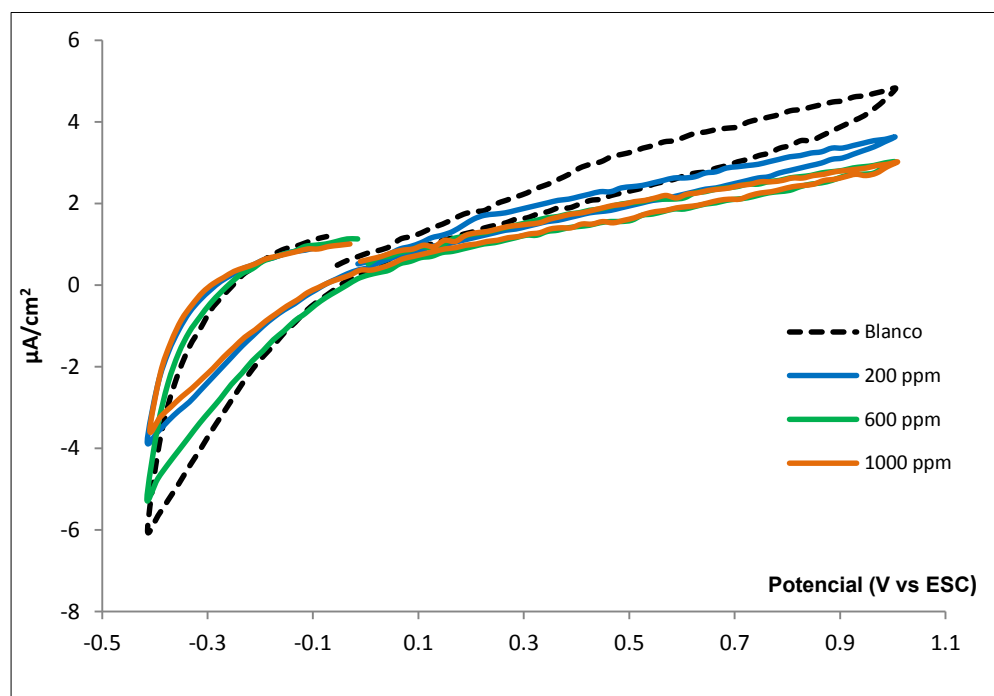


Figura 15 Voltamperometrías cíclicas para disoluciones de diferente concentración de 1,4-dioxano con iluminación UV y electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, para intervalo de potencial -04 a 1 V vs ESC.

En la figura 15, se nota que en este intervalo de trabajo aún no se obtienen señales de oxidación para alguna especie y sigue existiendo una amplia señal en la parte catódica, que se puede seguir asociando a la reducción del agua.

Cambiando el intervalo de potencial a -0.4 a 4V vs ESC (figura 16) se realizaron voltamperometrías cíclicas para disoluciones acuosas de 1,4-dioxano con concentración de 200,600 y 1000 ppm, con condiciones experimentales de: velocidad de barrido de 20 mV, iluminación con luz UV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, con KNO₃ 0.1M como electrolito soporte y blanco experimental.

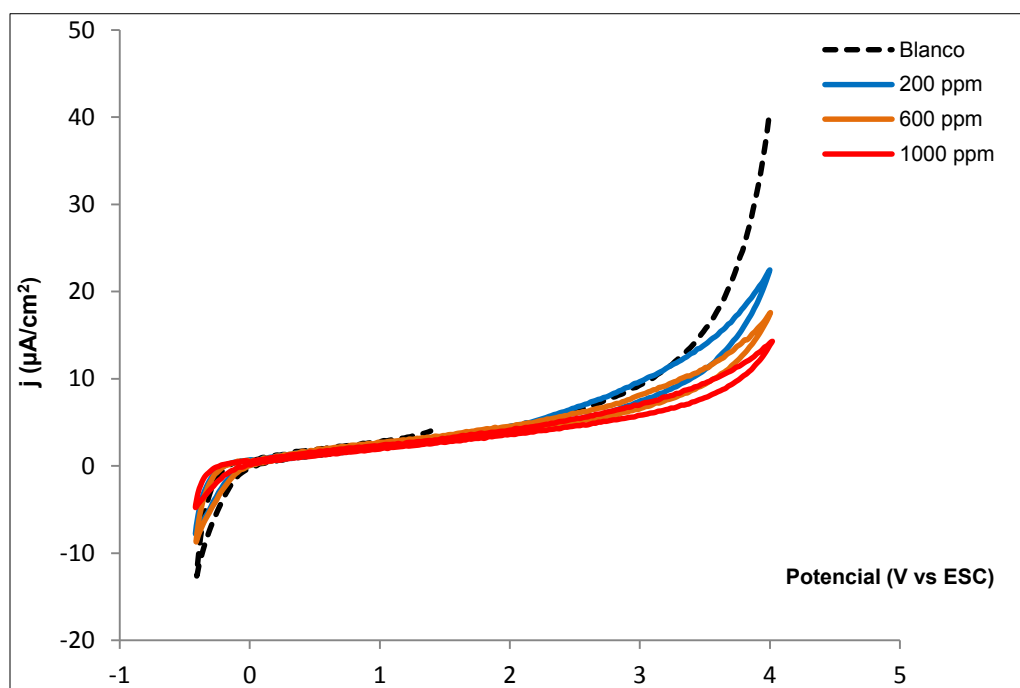


Figura 16 Voltamperometrías cíclicas para disoluciones de diferente concentración de 1,4-dioxano con iluminación UV y electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC

En la figura 16 se tiene una respuesta que denota el aumento en las dimensiones de la señal en la parte anódica. Pasa de 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (pico anódico de la figura 15) a alrededor de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (pico anódico de la figura 16). Al trabajar con la ventana de potencial de -0.4 a 4 V vs ESC, la magnitud de los picos de corriente en la zona anódica son mayores que la magnitud de los picos de corriente en la parte catódica. Éste es un indicio de que se podría observar la oxidación del dioxano, ya que la señal de reducción ya no se puede asociar a la reacción del agua.

La tendencia del sistema a la oxidación lleva a pensar que aumentando la ventana de potencial a valores positivos mayores, se podrá observar alguna señal correspondiente al proceso de fotooxidación. Sin embargo, si el potencial buscado es muy positivo, se corre el riesgo de que la respuesta obtenida sea debida a la oxidación del disolvente o del medio, y no a la de la oxidación de 1,4-dioxano

Con la finalidad de obtener una mayor cantidad de radicales hidroxilo, se decidió adicionar peróxido de hidrógeno como apoyo al proceso de fotooxidación con el electrodo Ti/TiO₂ y luz UV. Se agregó en dos presentaciones, una comercial y otra de grado analítico. El sistema UV/H₂O₂ se usa comúnmente como una técnica de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes orgánicos, en este caso se optó por usar esta combinación con la finalidad de obtener una señal de potencial para la oxidación del dioxano.

Con esta idea, se realizaron las voltamperometrías cíclicas correspondientes a tres disoluciones de 1,4-dioxano en agua de concentraciones 200, 600 y 1000 ppm con condiciones experimentales de: velocidad de barrido 20mV, iluminación con luz UV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC, en presencia de 0.5 mL de H₂O₂ comercial y como blanco experimental KNO₃ 0.1M. Los resultados se muestran en la figura 17

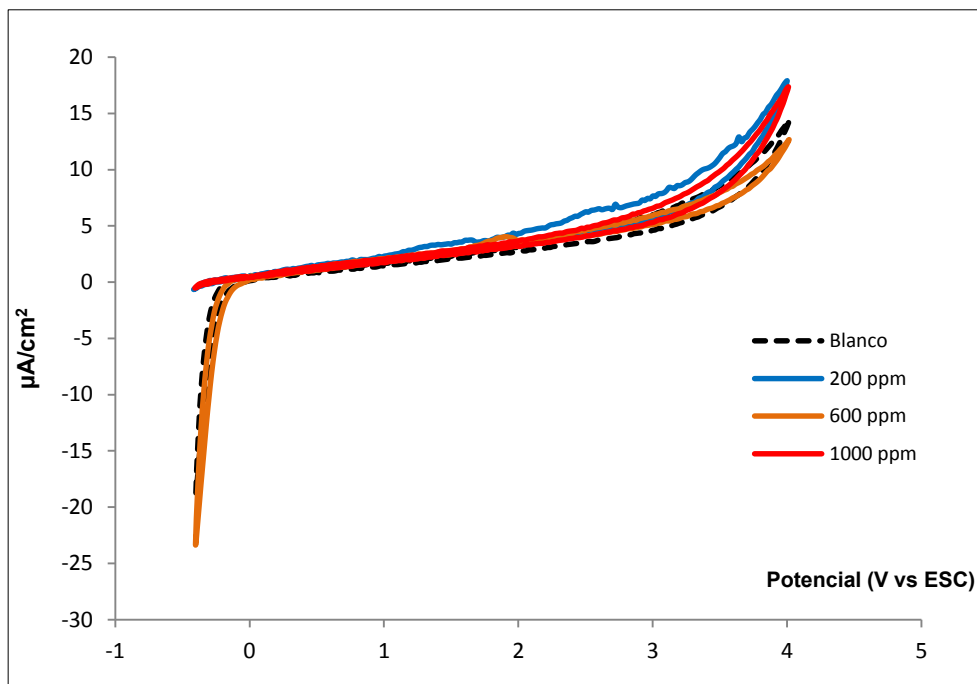


Figura 17 Voltamperometría cíclica para disoluciones de diferente concentración de 1,4-dioxano con iluminación UV y electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC, en presencia de 0.5 mL de H₂O₂ comercial.

En los resultados del experimento mostrado en la figura 17, se observa un cambio con respecto al comportamiento en ausencia de H₂O₂ y en donde todas las respuestas se presentaban por debajo del blanco (figura 16). Esto cambia a la situación inversa, ahora las señales de oxidación con dioxano son mayores a las del blanco. También se destaca la desaparición de las señales en la parte catódica para las disoluciones de dioxano de 200 y 1000 ppm, volviéndose a presentar las diferencias en el tamaño de los picos de corriente, y confirmando la tendencia a la oxidación del dioxano. De esta manera, se decidió entonces trabajar solo con disoluciones de dioxano a 1000 ppm.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para dos disoluciones de 1,4-dioxano en agua a concentración de 1000 ppm con presencia de H₂O₂ grado reactivo en concentración de $5 \times 10^{-3} \text{M}$. Las condiciones fueron:

- Una con iluminación de luz UV que se reconoce en la figura 18 en color verde.
- Y otra más en oscuridad, reconocida en color azul en figura 18.

Para obtener la condición de oscuridad, se cubrió por completo el sistema de foto oxidación, tratando de evitar que la disolución durante el experimento recibiera luz de cualquier tipo de fuente, dígase luz natural o proveniente de las lámparas.

Las condiciones experimentales en ambas voltamperometrías fueron: velocidad de barrido 20mV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC, electrolito soporte KNO₃ 0.1M. A modo de blanco se empleó una disolución acuosa de H₂O₂ grado reactivo, de concentración 5x10⁻³ M, sin presencia de contaminante.

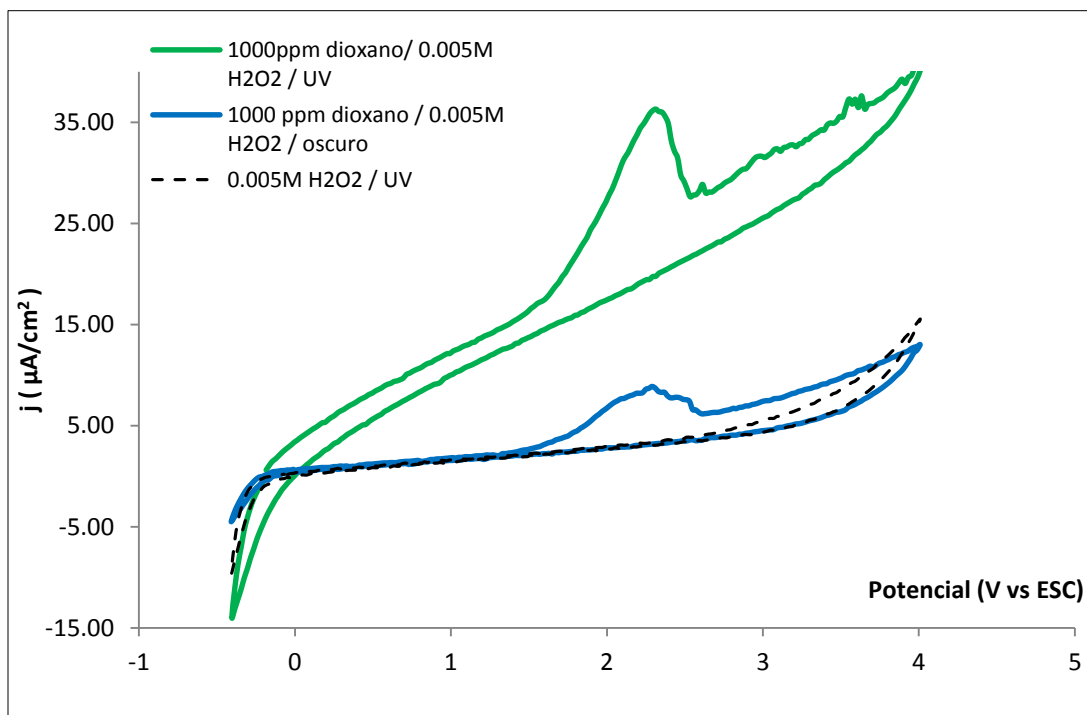


Figura 18 Voltamperometría cíclica para disolución de 1000ppm de 1,4-dioxano en presencia de H₂O₂ grado reactivo 5x10⁻³M, con iluminación UV (verde) y en oscuridad (azul), con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC.

De la figura 18, se observa claramente una señal en la zona de oxidación pasando los 2V vs ESC, que no se presenta en el blanco experimental. También se observa que en ausencia de luz se obtuvo un voltamperograma con una respuesta muy parecida, pero de menor intensidad.

La diferencia de intensidad en la respuesta de los voltamperogramas de la figura 18, demuestra que el sistema que contiene dioxano y H_2O_2 es sensible a la luz UV y que la presencia de un agente oxidante como el H_2O_2 , facilita la oxidación del dioxano, véase el aumento en la señal en 2.3V del sistema bajo iluminación UV, probablemente debido a la formación de una mayor cantidad de radicales $OH\cdot$.

A modo de comparación, se condensaron en la figura 19 los resultados obtenidos para las disoluciones de 1,4-dioxano, bajo irradiación de luz UV con condiciones experimentales de velocidad de barrido 20mV, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, para intervalo de potencial -04 a 4 V vs ESC y electrolito soporte KNO₃ 0.1M.

Las disoluciones se reconocen en la figura 19 de la siguiente manera:

- A) Disolución de 1,4-dioxano en concentración 1000 ppm, en presencia de H_2O_2 grado reactivo $5 \times 10^{-3} M$.
- B) Disolución de 1,4-dioxano en concentraciones 1000 ppm, en presencia de 0.5mL de H_2O_2 comercial.
- C) Disolución de 1,4-dioxano en concentración 1000 ppm.
- D) Blanco experimental, disolución de H_2O_2 grado reactivo $5 \times 10^{-3} M$, sin presencia de 1,4-dioxano.

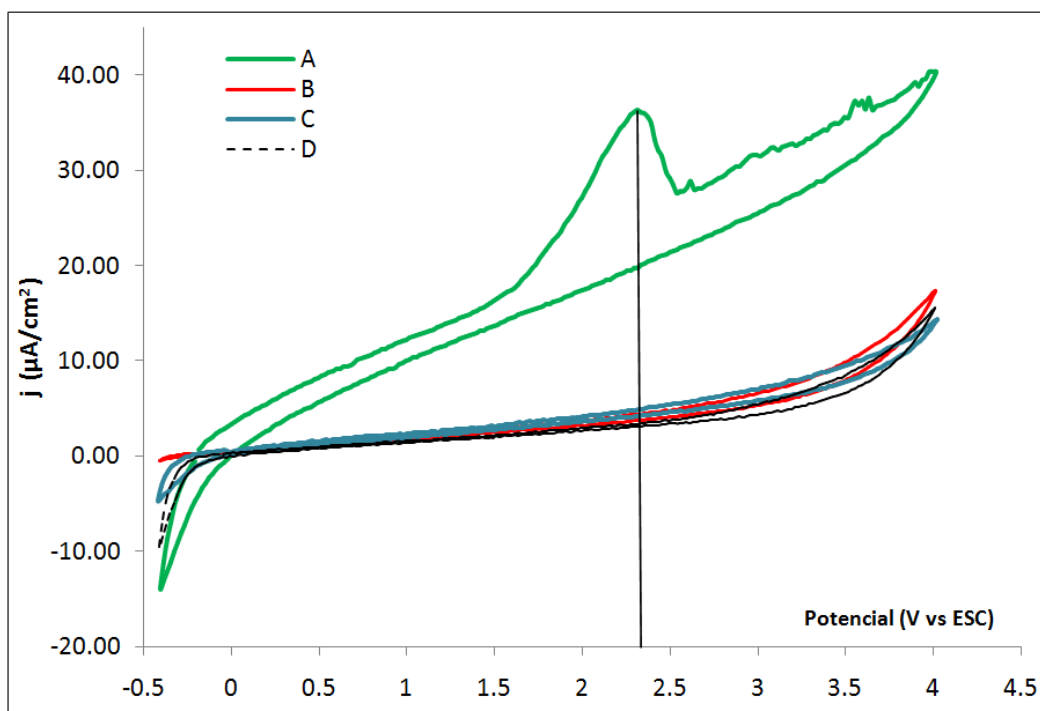


Figura 19 Voltamperometría cíclica de disoluciones de 1,4-dioxano en concentración 1000 ppm con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂ e intervalo de potencial -04 a 4 V vs para: A) En presencia de H₂O₂ 5x10³M B) en presencia de 0.5mL de H₂O₂ comercial; C) solo 1,4-dioxano; y D) disolución de H₂O₂ 5x10⁻³M

De la figura 19 se observa que en las tres curvas la respuesta en el área catódica es casi nula y en el área anódica si hay respuesta de oxidación, especialmente para el caso en donde se tiene H₂O₂ grado reactivo 5x10⁻³ M (línea A de la figura 19). Al no tener un pico catódico que se corresponda con el pico anódico, se puede pensar que el sistema es irreversible. Esta es una buena señal, ya que se espera que una vez que se ha oxidado el 1,4.dioxano, no pueda volver a formarse y sea transformado en sus productos de mineralización completa, CO₂ y agua.

El pico de potencial obtenido para dioxano en presencia de H_2O_2 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ corresponde a un valor de 2.3V vs ESC. Este valor de potencial pudiera confundirse con el potencial para el hidroxilo, que es de 2.6V vs ESC ³⁶, al no obtenerse esta respuesta en la voltamperometría para el blanco experimental (figura 19, línea punteada), en un principio se asociará la señal obtenida a la formación de subproductos provenientes de la oxidación del 1,4-dioxano.

5.2 Cronoamperometría

Los estudios por cronoamperometría se aplican con la finalidad de encontrar parámetros cinéticos, coeficientes de difusión y mecanismos de reacción. Para esta técnica se aplica un pulso de potencial suficiente para provocar una reacción electroquímica. Para el caso de este trabajo; este potencial corresponderá a 2.3V vs ESC, valor que fue encontrado mediante voltamperometría cíclica y que se asocia a la oxidación de dioxano.

Para optimizar el diseño de la celda de reacción, se realizó un estudio de la influencia de la distancia de la fuente de luz UV en las respuestas cronoamperométricas. Este se llevó a cabo para una disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm, las condiciones experimentales fueron: iluminación a distintas distancias entre el electrodo de Ti/TiO₂ y la lámpara, que fueron 5, 10, 15, 20, 25 y 30 cm, lámpara UV ($\lambda = 254$ nm) y en oscuridad (blanco). Potencial de salto (E_s) a 2.3 V vs ESC, por 60 segundos, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito. El electrolito soporte usado fue KNO₃ 0.1M. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 20.

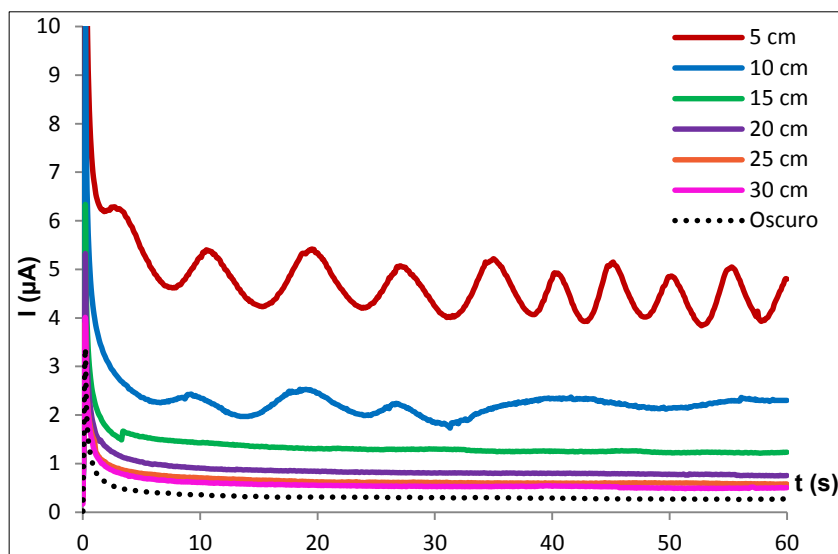


Figura 20 Cronoamperometría para disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm, iluminada a distintas distancias con lámpara UV y en oscuridad (blanco) con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂.

Se observa que conforme la fuente de luz UV se encuentra más alejada del electrodo de Ti/TiO₂, el comportamiento sinusoidal tiende a desaparecer, este comportamiento probablemente es debido a la potencia de la fuente lumínica de irradiación UV y no es una señal que se pueda asociar a la fotooxidación del 1,4-dioxano. Los experimentos se harán a una distancia de 10 cm entre la fuente luminosa y el electrodo de Ti/TiO₂, considerando que es la que muestra mayor respuesta a la luz, pero menor ruido en forma del comportamiento sinusoidal (figura 20, línea azul)

Se realizaron cronoamperometrías *in situ* para una disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm. Estas cronoamperometrías se hicieron con intervalos de tiempo de 30 minutos. El potencial inicial (E_i) se estableció a los tres minutos de iniciada la iluminación con luz UV, periodo de tiempo en el que el potencial de reposo (E_r) ya no presentaba fluctuaciones. Este E_r fue registrado mediante un multímetro acoplado al potencióstato y se encontró un valor de 0.086 V vs ESC.

Las cronoamperometrías se hicieron con una disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm, el electrolito soporte usado fue KNO_3 , electrodo de trabajo de Ti/TiO_2 , electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, el E_s fue 2.3 V vs ESC por 60 segundos, para las siguientes condiciones:

a) Oscuridad, con $E_i = E_r$ de 0.079v vs ESC

b) Iluminado a 10 cm de distancia con lámpara UV, E_i de 0.086V vs ESC, con tiempos de iluminación de 3 min, 33 min, 63 min.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 21.

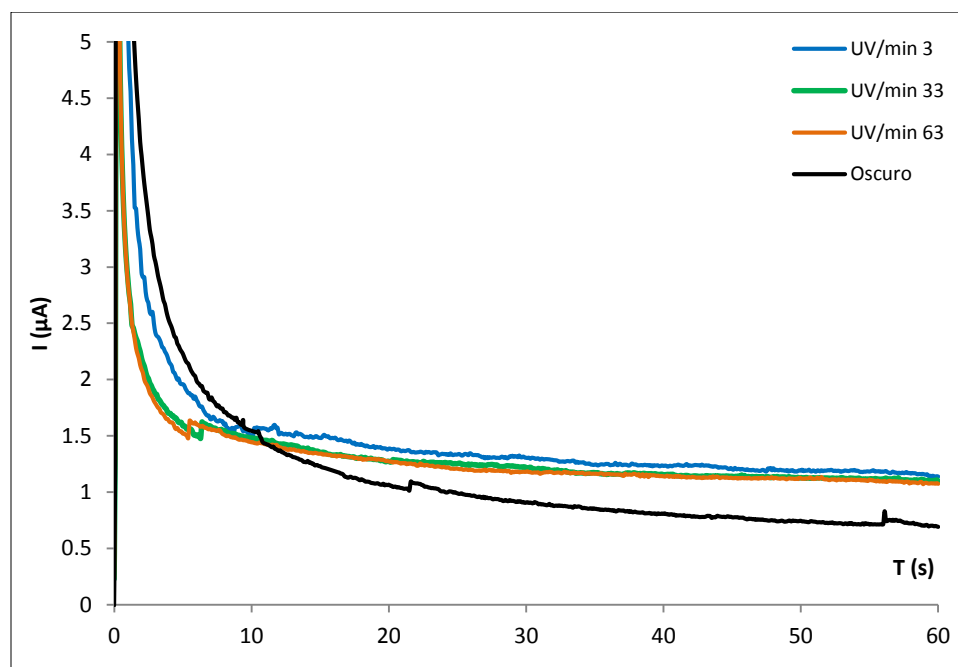


Figura 21 Cronoamperometría para disolución de 1,4-dioxano 1000 ppm sometidas a distintos periodos de fotoxidación con iluminación UV (254 nm) a una distancia de 10 cm y en oscuridad, con electrodo de trabajo Ti/TiO_2 .

En la figura 21 se muestran los transitorios de corriente para la reacción de oxidación de dioxano sobre el electrodo de Ti/TiO_2 , se observa que la corriente disminuye rápidamente antes de los 10 segundos, sin embargo, hay un orden en el decrecimiento: el sistema que se ha iluminado con UV por 60 minutos es el

primero en decaer, le sigue el sistema que se ha iluminado con UV por 30 minutos, luego el que apenas se empezó a iluminar, y finalmente el sistema que se mantuvo en oscuridad.

Todas las corrientes decaen a un valor constante excepto la de la muestra en oscuridad. Esto indica que la corriente en los transitorios es función del tiempo de exposición a la luz UV, y que el dioxano ha reaccionado en diferente proporción: a mayor exposición, mayor decaimiento en la señal. Éstos estos resultados también muestran el efecto de la luz UV sobre la reacción de 1,4-dioxano sobre Ti/TiO₂, ya que la corriente a la que decae el transitorio en oscuro es menor que la que se observa para las muestras bajo iluminación.

5.2.1 Cálculo de coeficientes de difusión.

Se obtuvieron los coeficientes de difusión correspondientes a las cronoamperometrías hechas *in situ* para la fotocatalisis de una disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000 ppm. Estas cronoamperometrías se hicieron con intervalos de tiempo de 30 minutos. El potencial inicial (E_i) se estableció a los tres minutos de iniciada la iluminación con luz UV, periodo de tiempo en el que consistentemente se observó que el potencial de reposo (E_r) ya no presentaba fluctuaciones. Este E_r fue registrado mediante un multímetro acoplado al potencióstato y se encontró un valor de 0.086 V vs ESC.

Las cronoamperometrías se hicieron con KNO₃ como electrolito soporte, electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito, el E_s fue de 2.3 V vs ESC, por 60 segundos, para: a) oscuridad, $E_i = E_r$ de 0.079V vs ESC y b) iluminado a 10 cm de distancia con lámpara UV, E_i de 0.086 V vs ESC, con tiempos de iluminación de 3 min, 33 min, y 63 min (figura 21).

El coeficiente de difusión se calculó con los datos de intensidad de corriente obtenidos mediante cronoamperometría en el intervalo de 60 segundos. Este cálculo se realizó utilizando la ecuación de Cottrell para un electrodo plano seminfinito, que se expresa ⁵⁴:

$$I = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}$$

Donde: n representa el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, A el área del electrodo, D el coeficiente de difusión y C la concentración de la especie en cuestión.

En la figura 22 se muestran las curvas de I vs $t^{-1/2}$.

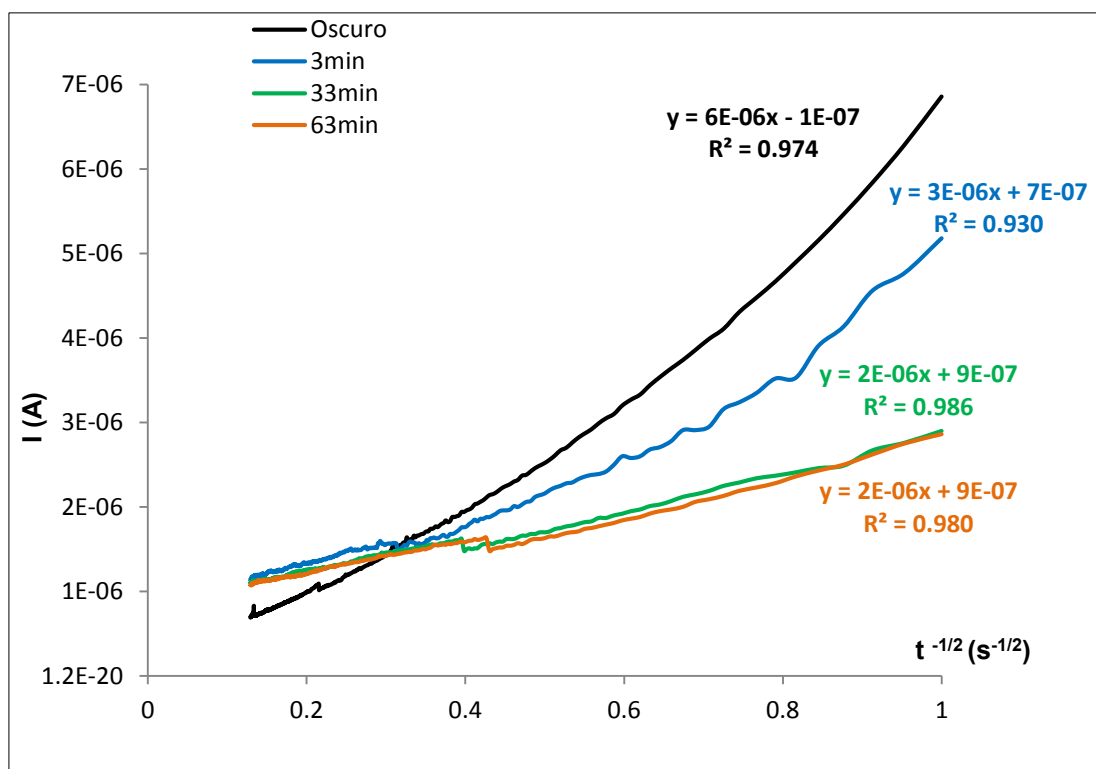


Figura 22 I vs $t^{-1/2}$ de las cronoamperometrías realizadas para disolución de 1,4-dioxano 1000 ppm sometidas a distintos periodos de fotoxidación con iluminación UV y en oscuridad, con electrodo de trabajo de Ti/TiO₂.

Las curvas observadas en la figura 22 no siguen una tendencia lineal, por lo que estrictamente, no se puede hacer uso de la ecuación de Cottrell para un electrodo plano seminfinito y calcular coeficientes de difusión. Sin embargo, se calcularán para hacer una aproximación.

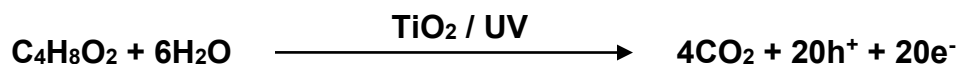
El ajuste lineal que se obtiene de las curvas experimentales permite hacer uso de la ecuación de Cottrell, quedando la siguiente expresión $I = mt^{1/2}$, donde m representa la pendiente de la curva y expresada como:

$$m = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}}$$

Donde n representa el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión y C la concentración del contaminante.

Los coeficientes de difusión (D) se calcularon a partir de las ecuaciones de las rectas de la figura 22 y mediante la expresión $D = \left(\frac{m\pi^{1/2}}{nFAC}\right)^2$. Para este cálculo se usó el área geométrica del electrodo que fue de 1 cm^2 (considerando solo la cara iluminada) y la constante de Faraday. Las concentraciones empleadas para calcular D , se tomaron de los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases, convertidos de ppm a mol/cm^3 .

De tal manera los cálculos se realizaron considerando: $n=20e^-$ a partir del modelo teórico descrito por Choi y Lee ⁴¹ para la fotoxidación total de 1,4-dioxano de la reacción:



Los coeficientes de difusión obtenidos para este sistema distan mucho del reportado para 1,4-dioxano, con valor de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁵¹, los valores obtenidos son muy pequeños comparados con el teórico, para 33 minutos de irradiación se obtuvo que $D = 3.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que para 63 minutos de iluminación el valor fue de $D = 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$

Esto puede deberse a que el área activa de reacción del electrodo de Ti/TiO₂ es mucho menor al área geométrica con la que se calcularon.

Para tener una idea de la magnitud del área activa, se calculó considerando $n=20^{41}$, y $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁵¹ (dato tomado de la literatura para 1,4-dioxano en agua), con $m=2 \times 10^{-6}$ y $C=1.05 \times 10^{-5}$, tomados del caso donde la disolución de 1,4-dioxano llevaba 33 minutos de iluminación con luz UV.

Se hizo uso de la expresión (despejada de la ecuación de Cottrell) $A = \frac{m\pi^{\frac{1}{2}}}{nFD^{\frac{1}{2}}}$ y el área calculada fue de $A=5.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, que arroja un área activa mucho menor a 1 cm^2 . Este valor calculado para el área activa de la placa Ti/TiO₂ es una muestra de que es necesario replantear el método de anodización para producir superficies con mayor área activa y mejor efectividad en la fotooxidación de 1,4-dioxano. Este es un punto que deberá estudiarse en un trabajo posterior.

5.2.2 Fotoactividad de la reacción de 1,4-dioxano con Ti/TiO₂

Para llevar a cabo una comparación más efectiva entre nuestro sistema con TiO₂ y otros sistemas que incluyen agentes oxidantes u otro tipo de electrodos, se realizó la cronoamperometría agregando H₂O₂ por un lado, y por otro cambiando el electrodo de TiO₂ por un electrodo de disco de platino.

Este experimento se realizó en presencia de luz UV y en oscuridad para la todas las disoluciones de 1,4-dioxano, para comprobar que el electrodo fabricado es sensible a la luz.

El cambio por un electrodo de platino se realizó debido a que se tiene conocimiento que el 1,4-dioxano no puede ser degradado por métodos físico-químicos comunes, ni por los electrodos que se emplean con normalidad, la respuesta de corriente debe ser menor al usar un electrodo de platino que usando uno de Ti/TiO₂

Las condiciones experimentales en común para todas las cronoamperometrías son: disolución de 1,4-dioxano a una distancia de 10 cm, a 2.3 V vs ESC por 60 segundos, electrodo de referencia de calomel y contra electrodo de grafito. Se usó KNO₃ como electrolito soporte en todos los casos.

Las cronoamperometrías se realizaron 3 minutos después de encendida la lámpara para establecer el E_i , en los casos que se uso iluminación, en oscuridad se consideró $E_r = E_i$.

En la figura 23 se muestran los resultados obtenidos para estas cronoamperometrías en ambas condiciones. A continuación se describen por separado las condiciones específicas para cada caso:

➤ En condiciones de oscuridad

A*) Electrodo de referencia de Ti/TiO₂ en oscuridad. $E_i = 0.079$ V vs ESC

B*) Electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, en presencia de H₂O₂ grado analítico 5x10⁻³M, en oscuridad. $E_i = 0.237$ V vs ESC

C*) Electrodo de trabajo de Pt en oscuridad. $E_i = 0.319$ V vs ESC

➤ Con iluminación mediante lámpara de luz UV

A) Electrodo de referencia de Ti/TiO₂ con iluminación de luz UV. $E_i = 0.086$ V vs ESC

B) Electrodo de trabajo de Ti/TiO₂, en presencia de H₂O₂ grado analítico 5x10⁻³M, con iluminación de luz UV. $E_i = 0.246$ V vs ESC

C) Electrodo de trabajo de Pt con iluminación de luz UV, $E_i = 0.326$ V vs ESC

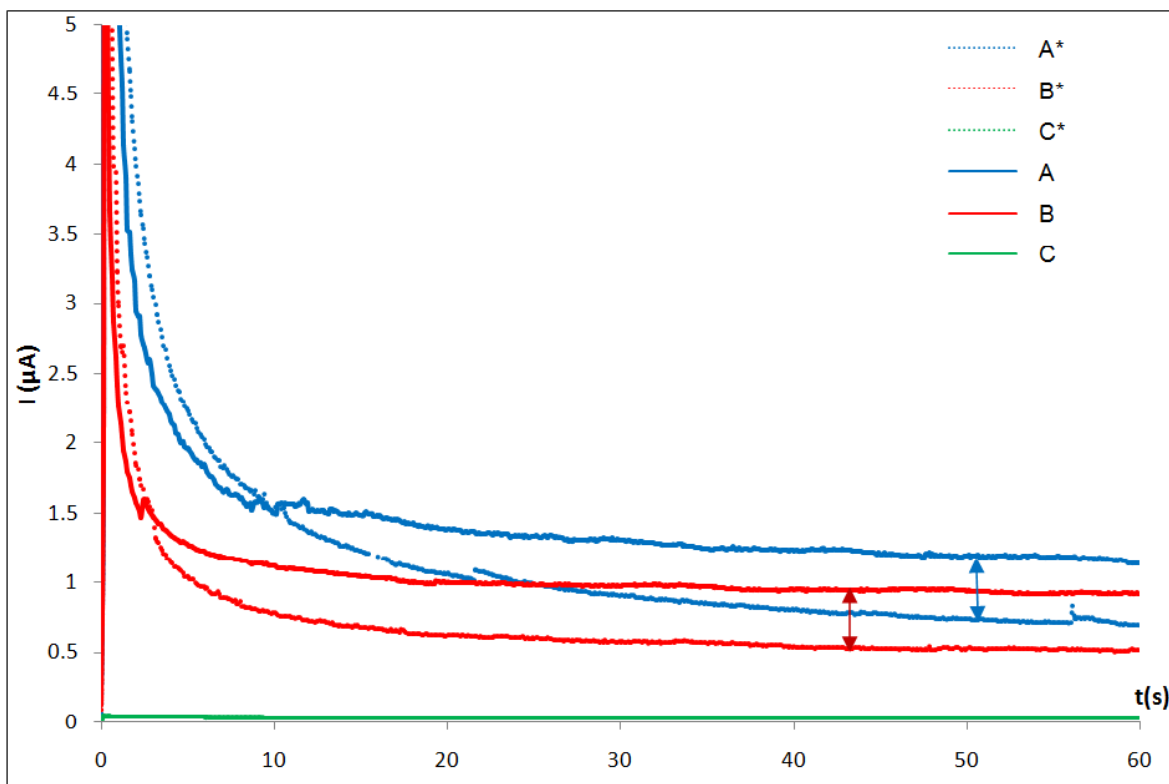


Figura 23 Cronoamperométricas para disoluciones de 1,4-dioxano 1000 ppm sometidas a distintas condiciones de fotoxidación. Condiciones: A) Ti/TiO₂ /UV. A*) Ti/TiO₂ /oscuridad. B) Ti/TiO₂ /H₂O₂ 5x10³M/UV. B*) Ti/TiO₂/H₂O₂ 5x10⁻³M/oscuridad C) Pt/UV. C*) Pt/oscuridad

La corriente de respuesta al inicio de las cronoamperométricas decae rápidamente conforme el 1,4-dioxano es consumido en la superficie del electrodo; de acuerdo a esto, la respuesta cambiará dependiendo de la cantidad de especies químicas que se produzcan de la fotoxidación, en el intervalo de tiempo seleccionado.

Con los resultados mostrados en la figura 23 se puede decir que el electrodo de Ti/TiO₂ presenta sensibilidad a la luz, la corriente de respuesta en los casos donde se usó este electrodo fue mayor mientras el sistema se mantuvo en iluminación con luz UV, esta diferencia de magnitud (fotoactividad) se marca en la gráfica por la doble flecha (↔)

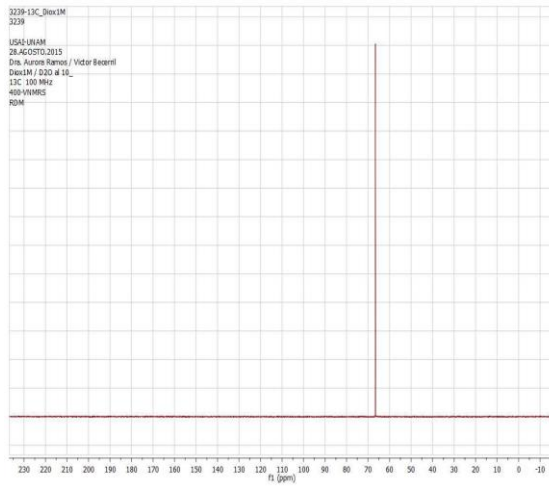
El comportamiento del sistema con electrodo de Pt no es comparable con los resultados obtenidos en los casos A y B, aún cuando se tiene H₂O₂ en el medio. Los resultados obtenidos mediante cronoamperometría son otro punto a favor de este sistema de fotooxidación, ya que demuestran que se tiene un electrodo que responde a la luz UV, capaz de provocar reacciones electroquímicas en su superficie, sin necesidad obligatoria de agentes oxidantes, pero que en presencia de este tipo de sustancias, aumentan el poder oxidativo del sistema.

5.3 RMN- ¹³C

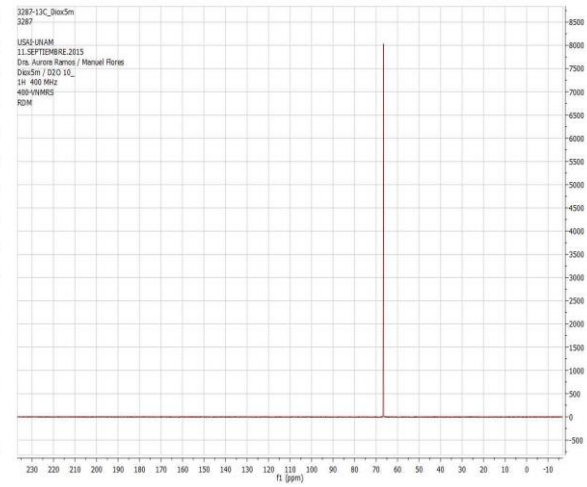
Se aplicó la técnica de resonancia magnética nuclear de ¹³C con la finalidad de obtener información acerca del estado de las muestras que han sido sometidas a la fotooxidación con la placa de Ti/TiO₂ iluminada, esperando obtener señales que permitan encontrar moléculas provenientes de la oxidación del 1,4-dioxano.

La fotooxidación se llevó a cabo para una disolución 1M de 1,4-dioxano con condiciones experimentales de: irradiación de luz UV a una distancia de 5 cm con la placa de Ti/TiO₂, con agitación y en cámara oscura. Mientras la fotooxidación se encontraba en proceso, se tomaron 3 ml de muestra a los siguientes tiempos: 5, 20, 40, 50 y 60 minutos.

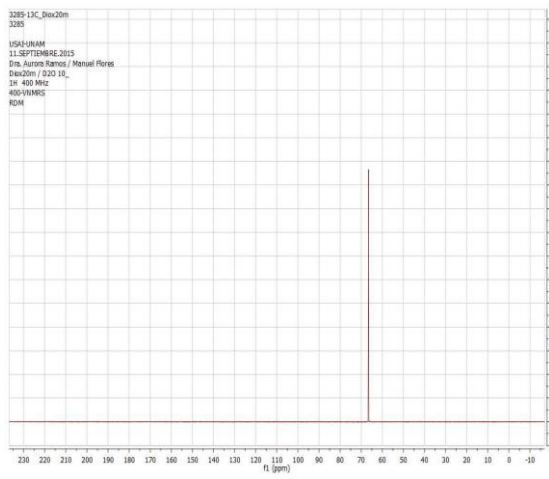
En la figura 24 se presentan los espectros de resonancia magnética de ¹³C que corresponden a las muestras que se mandaron a analizar para las muestras sometidas a **A)** 0, **B)** 5, **C)** 20, **D)** 40, **E)** 50 y **F)** 60 minutos de iluminación UV respectivamente.



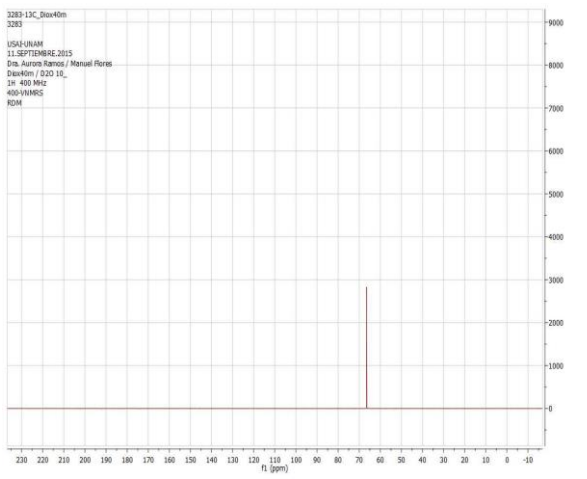
A)



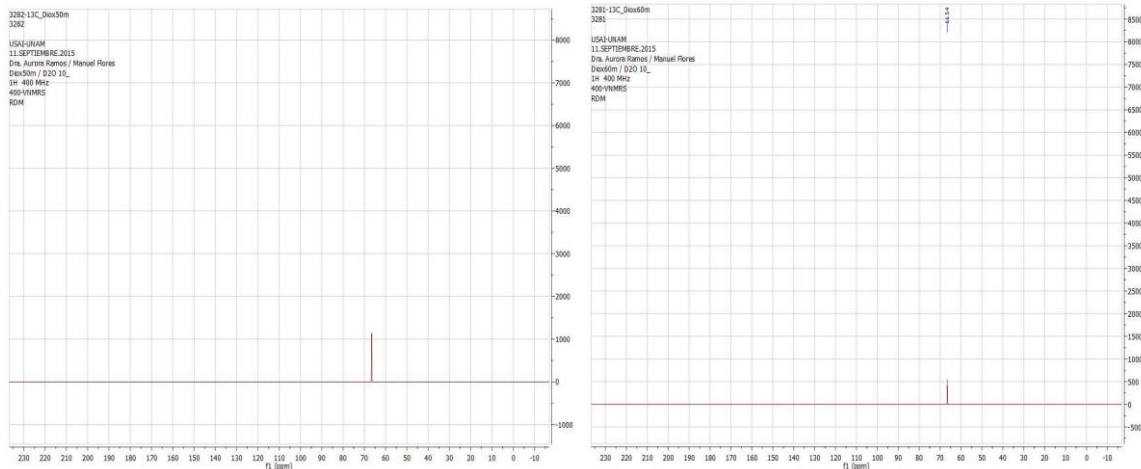
B)



C)



D)



E)

F)

Figura 24 Espectros de resonancia magnética de ^{13}C para muestras sometidas a 0, 5, 20, 40, 50 y 60 minutos de iluminación UV, para una disolución 1M de 1,4-dioxano, en presencia de placa de Ti/TiO₂.

Las técnicas como espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética de ^1H resultaron ser poco útiles para analizar las muestras recolectadas durante el proceso de foto oxidación del contaminante, las dificultades se deben principalmente a que las muestras se encontraban disueltas en agua y las señales de este disolvente son de gran tamaño, tapando las señales que corresponderían al 1,4-dioxano o a alguno de los sub-productos de oxidación.

El primer espectro (figura 24, A) corresponde a la disolución de contaminante sin haber sido tratada; es decir, la señal que debiera aparecer correspondería únicamente al dioxano. Las señales correspondientes a un enlace C-O se encuentran en un intervalo de 50-70 ppm y el único pico obtenido se encuentra en 66.55 ppm, los resultados obtenidos en ese espectro se deben a la simetría de la molécula, que cuenta con 4 átomos de carbonos equivalentes y a que no tenemos la presencia de ninguna otra molécula con ^{13}C en el medio.

Para los espectros que continúan se esperaba la presencia de picos característicos de alguna de las especies químicas que se forman durante la fotoxidación del 1,4-dioxano, tales como etilenglicol, diformiato de etileno, ácido oxálico, ácido glicólico, entre otros.

El pico único que se presentó para la disolución siguió apareciendo de la misma forma y en el mismo intervalo donde aparecen los enlaces C-O; sin embargo, se observa una diferencia en la intensidad de la señal que depende del tiempo en que se tomó la muestra, en la figura 25 se hace visible esta tendencia.

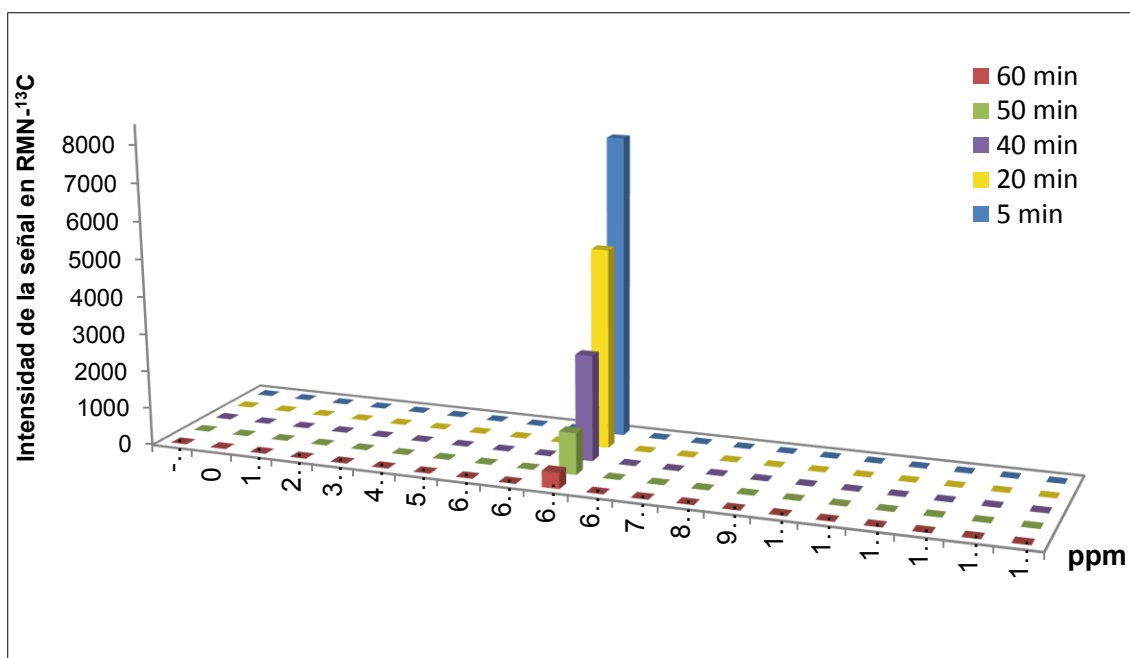


Figura 25 Intensidad de la señal de respuesta dependiente del tiempo de fotoxidación para las muestras sometidas a 0, 5, 20, 40, 50 y 60 minutos de iluminación UV, para una disolución 1M de 1,4-dioxano en presencia de placa de Ti/TiO₂, con agitación y en cámara oscura.

El no obtener señales en otras zonas es indicativo de que no se tiene presencia de moléculas distintas al 1,4-dioxano en un intervalo de 60 minutos.

Partiendo de la idea de que la intensidad de la señal será dependiente de la concentración del analito, se puede afirmar que hay una disminución en la concentración de 1,4-dioxano debida a la fotooxidación a la que se encuentra sometido, que se demuestra con el cambio en las magnitudes de los picos.

No se debe confundir la ausencia de otras señales en los espectros de resonancia con la ausencia de productos de la fotooxidación del 1,4-dioxano; esto puede deberse a que la formación de estas especies químicas se da de manera rápida y sobre la superficie de la placa de Ti/TiO₂. Así, los intermediarios del ciclo catalítico pueden permanecer sobre la superficie hasta mineralizarse por completo, sin difundir hacia al seno de la disolución.

Si esta aseveración es correcta, los productos obtenidos de la fotooxidación son CO₂ (posiblemente escapando de la disolución en forma de gas) y agua, no detectable mediante resonancia magnética nuclear de ¹³C

No es confiable dar un porcentaje de la disminución del contaminante basándonos en este análisis. Se sabe que el 99% de los átomos de carbono en una molécula corresponden a ¹²C y para hacer un estudio usando ésta técnica, la concentración tuvo que aumentarse considerablemente para poder manejar las muestras. No obstante, los resultados obtenidos reafirman y comprueban la efectividad del sistema de fotooxidación propuesto para oxidar 1,4-dioxano, comprobando que en un periodo de una hora, hay disminución notable en la concentración del contaminante.

5.4 Cuantificación por cromatografía de gases

Para tener un dato de la cantidad de dioxano que se logró eliminar mediante la foto oxidación con la placa anodizada de Ti/TiO₂, fue necesario echar mano de una técnica cromatográfica, en este caso se trató de cromatografía de gases.

Debido a que la diferencia entre los puntos de ebullición del 1,4-dioxano y agua son muy cercanos, el análisis cromatográfico se llevó a cabo en modo isotérmico a 200°C. En este modo se favorece la separación de analitos cuyo punto de ebullición es cercano al del disolvente en el que se encuentran.

La fotooxidación que se siguió mediante esta técnica se realizó para una disolución de 1,4-dioxano en agua desionizada con concentración de 1000 ppm. Esta disolución se sometió al proceso de fotooxidación bajo irradiación de luz UV con la lámpara a una distancia aproximada de 5 cm de la placa de Ti/TiO₂, con agitación. El sistema se cubrió por completo para que la única fuente de iluminación fuera la correspondiente a la lámpara.

Las muestras se recolectaron cada 30 minutos directamente del medio de reacción. Para este experimento se decidió incrementar el tiempo de la fotooxidación para recabar información más allá de una hora, intervalo de tiempo que se manejó en las técnicas pasadas.

Las siguientes figuras muestran los cromatogramas obtenidos para cada muestra tomada a distintos tiempos de fotooxidación, la primera muestra tomada corresponde a la disolución antes de comenzar la fotooxidación.

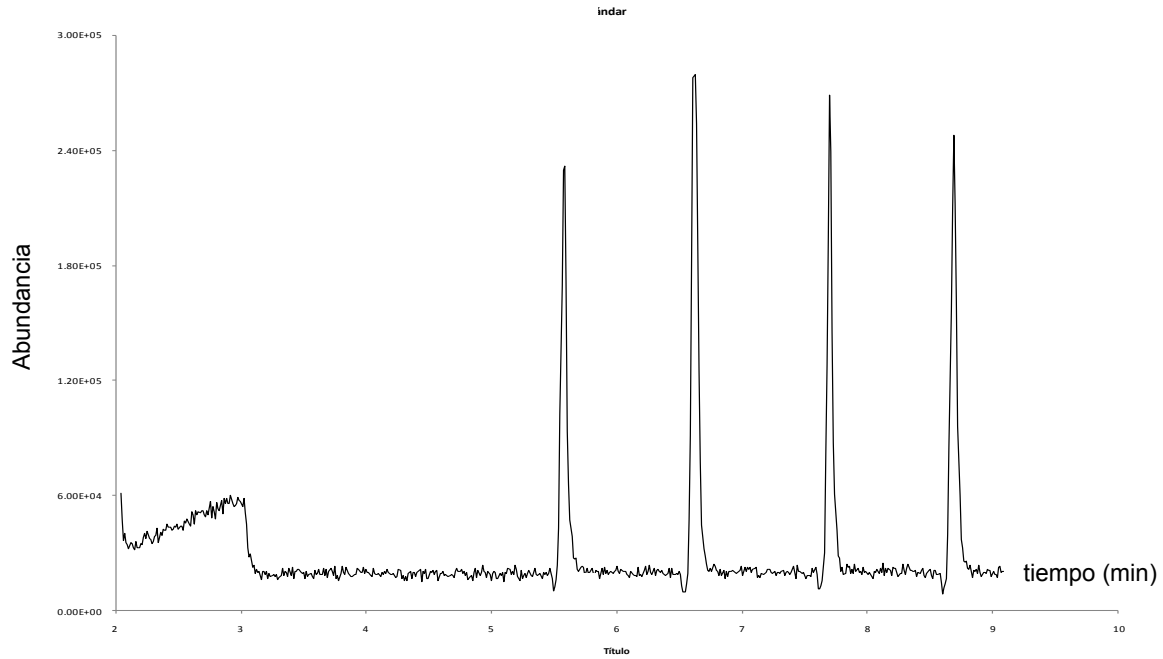


Figura 26 Cromatograma para disolución de 1,4-dioxano 1000 ppm antes de someterse al proceso de fotooxidación por iluminación UV, con presencia de placa de Ti/TiO₂

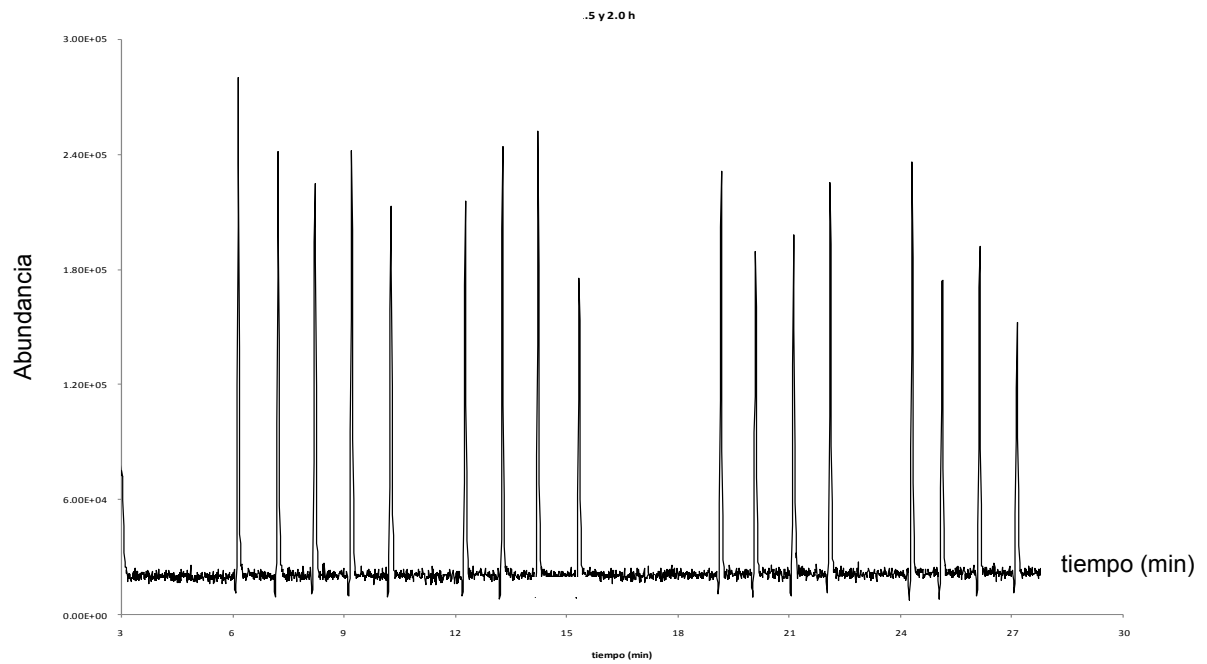


Figura 27 Cromatogramas para disolución de 1,4-dioxano 1000 ppm, sometida a 30, 60, 90 y 120 minutos de iluminación UV, con presencia de placa de Ti/TiO₂

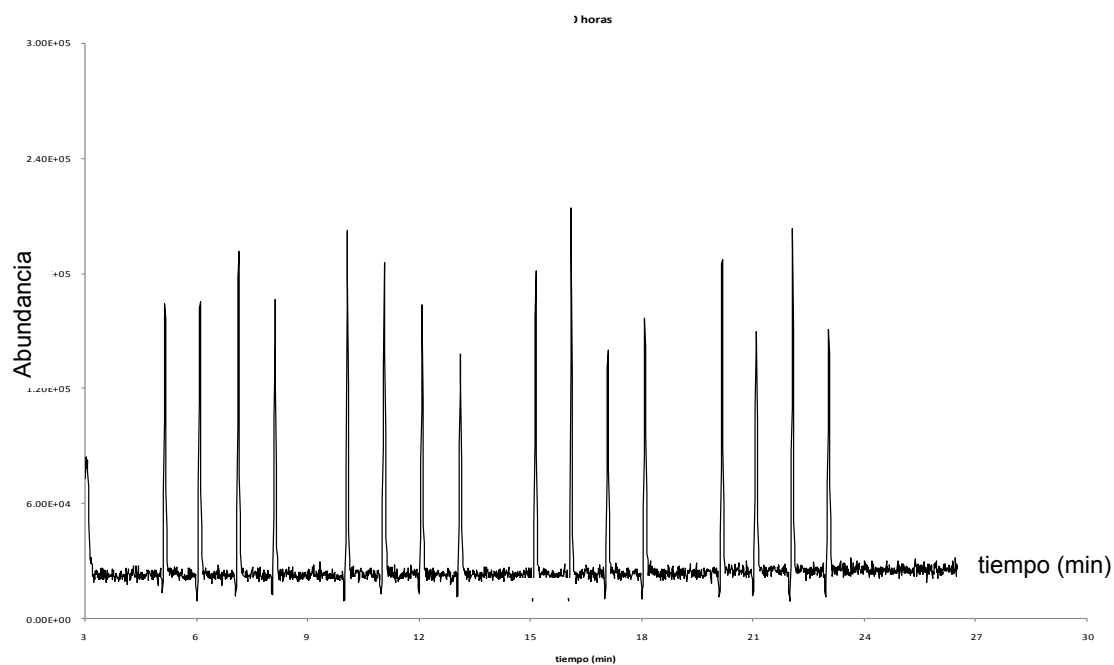


Figura 28 Cromatogramas para disolución de 1,4-dioxano 1000 ppm, sometida a 150, 180, 210 y 240 minutos de iluminación UV, con presencia de placa de Ti/TiO₂

La situación observada es semejante a lo obtenido durante la resonancia magnética, la obtención de una señal única corresponde al dioxano que se encuentra presente en la disolución. No se detecta la presencia de otra sustancia que podría reconocerse como intermediario del proceso catalítico. Los resultados que se han obtenido hasta este estudio, combinado con los anteriores, apuntan a que si hay formación de intermediarios, estos deben tener tiempos de vida muy cortos, no detectables para las técnicas de caracterización y cuantificación utilizadas. De tal manera que lo único que se observa es la desaparición de la señal del 1,4-dioxano. Esto lleva a pensar que se da una mineralización completa del dioxano hasta CO₂ y agua.

Los resultados en términos de área obtenidos directamente del análisis cromatográfico para las muestras tomadas a distintos tiempos de fotooxidación con luz UV y placa de Ti/TiO₂, se resumen en la tabla 5

Tabla 5 Datos de área para el análisis cromatográfico de las muestras de 1,4-dioxano sometidas a fotooxidación.

Análisis	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
1	7569099	7827805	6560933	6628081	8672105	5713815	6270921	6283199	6362443
2	10569233	7360124	5939403	6322675	6305090	5594184	6062402	6241514	4650869
3	7890531	8038772	7333118	6253003	5544612	5586174	5311409	5071959	6013459
4	8692337	8273420	4836281	7153914	5420104	5230453	4651133	5132465	4592807
PROM	8680300	7875030.25	6167433.75	6589418.25	6485477.75	5531156.5	5573966.25	5682284.25	5404894.5
DE	1344955.45	388537.61	1054771.24	410072.124	1509318.62	208795.046	740466.727	670481.063	915658.314
% CV	15.5	4.9	17.1	6.2	23.3	3.8	13.3	11.8	16.9

En la figura 29 se resumen los resultados y se puede observar una tendencia hacia la disminución de la respuesta en términos de área que depende del tiempo de irradiación al que se ha sometido la muestra, la cual se puede asociar a la disminución en la concentración del 1,4-dioxano. Estos datos son aceptables ya que el coeficiente de variación es bajo, e incluso para 8 de 9 análisis es menor al 20%.

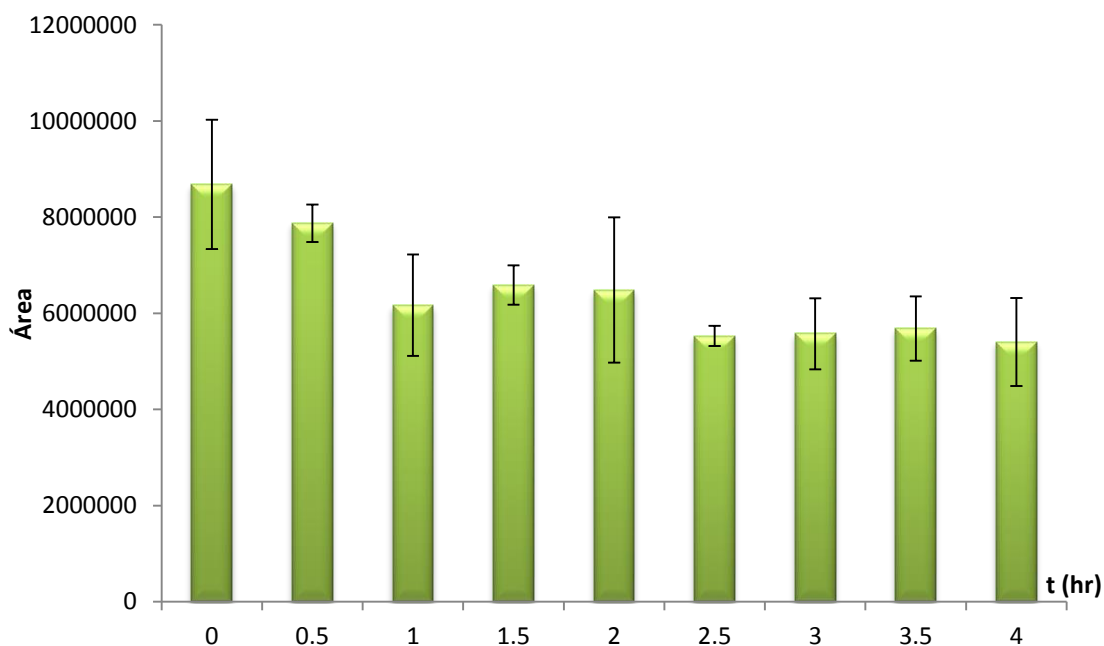


Figura 29 Área vs tiempo para análisis por cromatografía de gases de una muestras de disolución de 1,4-dioxano con concentración de 1000ppm tomadas a distintos tiempos de iluminación con luz UV, en presencia de la placa de Ti/TiO₂

En la figura 29, se observa el decaimiento en la concentración de 1,4-dioxano. La respuesta que se obtiene del análisis por cromatografía corresponde a la del dioxano que no ha sido fotoxidado al tiempo en el que se tomó la muestra.

Para observar la tendencia de la respuesta obtenida en términos de concentración, se realizó el cálculo de la concentración correspondiente a la disolución de 1,4-dioxano remanente en esa disolución, después de haber estado durante 4 horas sometida a fotoxidación. Para ello, se hizo uso de la ecuación:

$$A = Fr * C$$

Donde: A= Área

Fr = Factor de respuesta

C = Concentración

Despejando Fr de la ecuación, se obtiene $Fr = \frac{A}{C_{inicial}}$, donde $C_{inicial}$ tendrá el valor de 1000 ppm, correspondientes a la muestra sin tratamiento. El valor obtenido para el dioxano remanente después de 4 horas de fotoxidación es de $C=642.77$ ppm

Con base en esto, el porcentaje de 1,4-dioxano fotoxidado en 4 horas es de 35.72%. En el intervalo que va de los 90 a 120 minutos, se observa un aparente aumento en las concentraciones de dioxano, este comportamiento puede deberse al movimiento de moléculas de dioxano hacia el seno de la disolución debido a que no se permitió su fotoxidación en la superficie de la placa de Ti/TiO₂ o bien, a que la muestra se tomó alejada al electrodo, se necesitan hacer más estudios en este intervalo de tiempo ya que es justo ahí donde todos los experimentos (con excepción de la cromatografía) se han detenido.

Si se toman como referencia los resultados obtenidos para 4 horas, y considerando que ya existe una tendencia de desaparición de dioxano por efecto de su oxidación en este sistema, se podría hacer una extrapolación. De esta manera, se necesitarían aproximadamente 11 horas continuas de reacción para llegar a fotooxidar un 95% del contaminante, si tomamos como punto de partida la disolución con 1000 ppm de 1,4-dioxano.

El porcentaje de 1,4-dioxano fotooxidado logrado en esta investigación no es alto, pero confirma la posibilidad de usar éste método desarrollado con fines de degradación de contaminantes, aún cuando los parámetros que llegan a afectar una fotooxidación no se han optimizado.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

- El electrodo fabricado mediante anodización es poco efectivo en la oxidación del 1,4-dioxano. Al no obtener indicios de la presencia de intermediarios o sub-productos de reacción, se plantea la idea de que los intermediarios de la reacción de fotooxidación con este tipo de electrodo tienen un tiempo de vida corto, ocasionando que la mineralización de dioxano se dé completamente, hasta CO₂ y agua.
- Se logró establecer un sistema de foto oxidación con la capacidad de foto oxidar 1,4-dioxano. El sistema está compuesto por una placa de Ti/TiO₂, una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm, sin inyección de oxígeno (característica de otros sistemas de este tipo) y bajo agitación. Si se requiere hacer estudios electroquímicos, se sabe que el KNO₃ es una buena opción para usar como electrolito soporte.
- Se obtuvieron señales correspondientes a la fotooxidación del 1,4-dioxano por voltamperometría cíclica, resultando que a 2.3V vs ESC se da una de las primeras reacciones de oxidación de este contaminante. Mediante cronoamperometría se descarta la necesidad de la presencia de agentes oxidantes como H₂O₂ que promuevan la oxidación, pero se destaca la que su presencia sirve como potenciador al proceso de fotooxidación.
- El porcentaje que se logró oxidar de 1,4-dioxano fue de 35.72% en una superficie activa de 5.5×10^{-3} cm² de TiO₂. Es necesario mejorar la superficie anodizada de la placa de TiO₂ para lograr un mayor porcentaje de sitios activos para la oxidación, y obtener así una mayor eficiencia. Aún así, no se considera despreciable el porcentaje logrado hasta este punto de la investigación, considerando que el tratamiento no está optimizado.

- Se ha notado que la presencia de luz UV es sumamente importante aún cuando al sistema sea reforzado con sustancias oxidantes fuertes, la aplicación de este procedimiento a niveles industriales dependerá de la turbidez del agua a tratar, que determinará la cantidad de fotones que llegan a la superficie del material, por lo que la fotooxidación con electrodo de Ti/TiO₂ sería uno de los pasos finales dentro de un ciclo de purificación de matrices acuosas.
- Recordando que para la realización de este estudio las condiciones de reacción siempre fueron las naturales del sistema, si la mayoría de los parámetros que rigen una fotooxidación como pH, agitación y temperatura, son optimizados, entonces el porcentaje de 1,4-dioxano que se lograría fotooxidar aumentaría de una manera considerable. Esto sería buen material para hacer estudios por separado.

6.1 Propuestas para mejora de procedimiento de fotooxidación

- Es necesario replantear el proceso de anodización, la superficie activa obtenida siguiendo el procedimiento ya establecido fue muy pequeña en comparación con la superficie geométrica de la placa. El cambio en algunos de los parámetros, así como el estudio de combinaciones anatasa/rutilo, permitirán el acercamiento a una placa Ti/TiO₂ optimizada, con posibilidades de usarse en fotooxidación de contaminantes.
- El contaminante usado en este estudio es de difícil degradación, es necesaria la creación de nuevas celdas que contengan volúmenes pequeños de muestra para evitar tener una alta cantidad de residuos; es decir, traducir este experimento a nivel micro analítico.
- Probar el alcance del sistema de foto oxidación descrito en este trabajo, por lo que debe ser puesto en funcionamiento con contaminantes con el mismo grado de dificultad de oxidación que el 1,4-dioxano. Esto dará una idea de la eficiencia que tendrá el proceso al confrontarse con una muestra real, de concentraciones desconocidas.
- El dopaje con óxidos de ciertos metales ha resultado ser una de las alternativas para aumentar la eficiencia de la fotooxidación en sistemas que involucran un proceso de oxidación avanzada, se debe analizar la posibilidad de dopar el electrodo anodizado creado y aplicarlo en una fotooxidación con un contaminante de difícil degradación, al tener este trabajo como base, un candidato es el 1,4-dioxano.
- Hacer estudios de foto oxidación variando el pH, la agitación y la temperatura, hasta llegar a condiciones óptimas de reacción.

REFERENCIAS

1. Gavrilesco, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. y Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32 (1), 147-156
2. Geissen, V., Hans, M., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. y Ritsema, C. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* 3, 57-65.
3. Félix, T., Durán, J. y Jiménez, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment* 454 (455), 109-118.
4. Meffe, R. y Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment* 481, 280-295
5. Richardson, S. y Ternes, T. (2011). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 83, 4614-4648
6. Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinharda, M., Yew-Hoong, K. (2014). Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environmental International* 71, 46-62
7. Deblondea, T., Cossu-Leguilleb, C. y Hartemanna, P. (2011) Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442– 448
8. Kim, D., Cho, J., Kim, I., Vanderford, B., Snyder, S. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and waste waters. *Water Research*, 41, 1013-1021.

9. la Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L. y Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 27 (11), 991-1007.
10. Birch, G., Drage D., Thompson, K., Eaglesham, G. y Mueller, J. (2015). Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 97, 56–66
11. Jiang, J., Lee, C. y Fang, M. (2014). Emerging organic contaminants in coastal waters: Anthropogenic impact, environmental release and ecological risk. *Marine Pollution Bulletin* 85, 391–399.
12. Gavrilesco, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. y Fava, F., Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology* 32, (1), 147-156.
13. Vandermeersch, G., Lourenço, H., Alvarez, D., Cunha, S., Diogène, J., Cano, G., Sloth, J., Kwadijk C., Barcelo, D., Allegaert, W., Bekaert, K., Fernandes, J., Marques A. y Robbens, J. (2015) Environmental contaminants of emerging concern in seafood-European data base on contaminant levels. *Environmental Research*, 1-17 <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2015.06.011>
14. Bolong, N., Ismail, A., Salim, M. y Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, 229–246.
15. Luo, Y., Guoa, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., Liang, S. y Wang, X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473 (474) 619-641.
16. Gil, M., Soto, A., Usma, J. y Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7 (12), 52,73.

17. Jiang, J., Zhou, Z. y Sharma, V. (2013) Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchemical Journal*, 110, 292–300.
18. United States Environmental Protection Agency. Technical Fact Sheet – 1,4-Dioxane, (2014). Recuperado de: <http://www2.epa.gov/fedfac/technical-fact-sheet-14-dioxane>
19. National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme. 1,4-dioxane Priority Existing Chemical No. 7 (1998). Recuperado de: http://www.nicnas.gov.au/__data/assets/pdf_file/0005/4397/PEC_7_1,4-Dioxane_Full_Report_PDF.pdf
20. Ho, J. y Mohseni, M. (2004) A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. *Water Research*, 38, 2596–2604.
21. United States Environmental Protection Agency. Treatment Technologies for 1,4-Dioxane: Fundamentals and Field Applications. Recuperado de: http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/treatment_for_1-4-dioxane_542r06009.pdf
22. Water Research Foundation. 1,4-dioxane White Paper. Recuperado de: <http://www.waterrf.org/resources/StateOfTheScienceReports/1,4-dioxane.pdf>
23. ToxFAQs™ sobre el 1,4-dioxano. Recuperado de: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts187.pdf
24. Stickney, J., Sager, S., Clarkson, J., Smith, L., Locey, B., Bock, M., Hartung, R. y Olp, S (2003). An updated evaluation of the carcinogenic potential of 1,4-dioxane. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38, 183–195.

25. Kano, H., Umeda, Y., Kasai, T., Sasaki, T., Matsumoto, M., Yamazaki, K., Nagano, K., Arito, H. y Fukushima, S. (2009). Carcinogenicity studies of 1,4-dioxane administered in drinking-water to rats and mice for 2 years. *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2776–2784.
26. Abe, A. (1999). Distribution of 1,4-dioxane in relation to possible sources in the water environment. *The Science of the Total Environment*, 227, 41-47.
27. State Water Resources Control Board Division of Water Quality, GAMA Program (2009) Groundwater Information Sheet 1,4-dioxane. Recuperado de: http://www.waterboards.ca.gov/gama/docs/coc_1_4_dioxane.pdf
28. Weller, P. (1997). An Introduction to Principles of the Solid State. *Journal of Chemical Education*, 47 (7), 70-79
29. Quesada, A., García, Costa, J., Fernández, J., Martín, M. y Hernando, A. (2007) Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/10261/15261>
30. Olea A. (2001). Electrónica Básica. Recuperado de: http://www.sc.ehu.es/sbweb/electronica/elec_basica/default.htm
31. Alonso-Vante, N. (2002) *Electroquímica y electrocatálisis Vol 1ª. Materiales: fundamentos y aplicaciones*. Argentina, Edición virtual.
32. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Física (2001). Los Semiconductores y sus Aplicaciones. Recuperado de: <http://www4.ujaen.es/~egimenez/FUNDAMENTOSFISICOS/semiconductores.pdf>
32. Monllor, D. (2010). Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de fotoactividad (tesis de doctorado). Universidad de Alicante, España.
33. Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.

34. Carp, O., Huisman, C. y Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177
35. Rosales, J., (2010). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis (tesis de licenciatura). Universidad de Veracruz, México.
36. Lee, S. y Park, S. (2013) TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761–1769.
37. Muñoz, J. y Rodriguez, V. (2011). Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz UV (tesina). Universidad de Veracruz, México.
38. Chong, M., Jin, B., Chow, C. y Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027
39. Fujishima A., Zhang, X. y Tryk, D. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582
40. Yamazaki, S., Yamabe, N., Nagano, S. y Fukuda, A. (2007). Adsorption and photocatalytic degradation of 1,4-dioxane on TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185, 150–155
41. Choi, J., Lee, Y., Shin, J. y Yang, J. (2010). Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 762–768
42. Hill, R., Jeffs, G. y Roberts, D. (1997). Photocatalytic degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 55-58.
43. Yanagida, S., Nakajima, A., Kameshima, Y. y Okada, K. (2009). Photocatalytic destruction of 1,4-dioxane in aqueous system by surface-roughened TiO₂ coating on stainless mesh. *Key Engineering Materials*, 412, 137-141

44. Matsushita, T., Hirai, S., Ishikawa, T., Matsui, Y. y Shirasaki, N. (2015). Decomposition of 1,4-dioxane by vacuum ultraviolet irradiation: Study of economic feasibility and by-product formation. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 528-54.
45. Borges, M., García, D., Hernández, T., Ruiz-Morales, J. y Esparza, P. (2015). Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous Packed-Bed Photoreactor Configuration. *Catalysts*, 5, 77-87.
46. Carrera, A. (1996). Anodización de titanio (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
47. Castañeda, M. (1999). Foto-oxidación de fenol (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
48. Soler, S. (2001). Estudio electroquímico de la degradación de fenol con TiO₂ como fotoelectrodo (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
49. Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti E. y Vicenti M. (1997). Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 35 (11), 2675, 2688.
50. Horikoshi, S., Kajitani, M., Serpone, N. y Abe, M. (2009). Investigation of the promoted degradation mechanism of 1,4-dioxane by using novel microwave-assisted photocatalytic method. *Journal of the Japan society of colour material*, 82 (2), 51-55.
51. GSI environmental Recuperado de: gsi.net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/239.html
52. Bard, A. y Faulkner, L. (1980). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Estados Unidos, Editorial Wiley
53. Bilmes, S., Candal, R., Arancibia, A., Loeb, B y Rodriguez, J. ResearchGate, *Fotocatálisis asistida por potencial*. Recuperado de: <http://usr.uvic.cat/pirp1301/files/2013/05/14cap08.pdf>

54. Hamilton, J. y Rossiter, B. (1986). *Physical methods of chemistry Vol. II Electrochemical methods*, Estados Unidos, New York. Editorial Wiley-Interscience
55. Patidar, D. y Saxena, N. (2012). Characterization of single phase copper selenide nanoparticles and their growth mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 343, 68–72.
54. Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Zaugg, S., Barber, L. y Buxton, H. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams 1999-2002: A national reconnaissance. *Environmental Science Technology*, 36, 1202-1211.
55. Daughton, C. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 711-732.
56. Ghosh, A. N. Samanta y S. Ray (2010). Oxidation kinetics of degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution by H₂O₂/Fe(II) system. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 45 (4), 395-399.
57. Stepien, D., Diehl, P., Helm, J., Thoms, A. y Puttmann, W. (2014). Fate of 1,4-dioxane in the aquatic environment: From sewage to drinking water. *Water Research*, 48, 406-419.