



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**ACOPLAMIENTO DE UN DISPOSITIVO CON BASE  
A  $\text{TiO}_2$  COMO FOTOCATALIZADOR A UN SISTEMA  
DE PRE FILTROS PARA PRODUCCIÓN  
DE AGUA POTABLE**

**T E S I S**

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

PRESENTA:

**ZOILA FLOR RAMÍREZ RAMÍREZ**

DIRECTOR DE TESIS

**I.Q: EDUARDO VÁZQUEZ ZAMORA**



**MÉXICO, D.F.**

**FEBRERO 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABLAS</b>	
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>2</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>3</b>

### CAPÍTULO I

<b>1.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>1.2</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
<b>1.3</b>	<b>AGUA CONTAMINADA CON PLAGUICIDAS</b>	<b>8</b>
<b>1.4</b>	<b>CONTAMINANTES PELIGROSOS PRESENTES EN MEZCLAS DE ORGÁNICOS COMPLEJOS</b>	<b>11</b>
<b>1.5</b>	<b>CONTAMINANTES NO BIODEGRADABLES.</b>	<b>12</b>
<b>1.5.1</b>	<b>CONTAMINANTES FÍSICOS.</b>	<b>12</b>
<b>1.5.2</b>	<b>CONTAMINANTES QUÍMICOS</b>	<b>13</b>
<b>1.5.3</b>	<b>CONTAMINANTES ORGÁNICOS</b>	<b>13</b>
<b>1.5.4</b>	<b>CONTAMINANTES BIOLÓGICOS</b>	<b>14</b>
<b>1.6</b>	<b>CONTAMINANTES CUYO TRATAMIENTO CONVENCIONAL ES DIFÍCIL.</b>	<b>14</b>
<b>1.7</b>	<b>TÉCNICAS DE PURIFICACIÓN DEL AGUA</b>	<b>17</b>
<b>1.8</b>	<b>CONCENTRACIÓN MÁXIMA ORGÁNICA DE VARIOS CIENTOS DE mg/l.</b>	<b>19</b>
<b>1.9</b>	<b>LÍMITES PERMISIBLES DE CALIDAD DEL AGUA</b>	<b>20</b>
<b>1.9.1</b>	<b>LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS</b>	<b>20</b>

## **BACTERIOLÓGICAS**

<b>1.9.2</b>	<b>LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y ORGANOLÉPTICAS.</b>	<b>21</b>
<b>1.9.3</b>	<b>LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.</b>	<b>21</b>
<b>1.9.4</b>	<b>LÍMITES PERMISIBLES DE CARACTERÍSTICAS RADIATIVAS.</b>	<b>23</b>

## **CAPÍTULO II**

<b>2.1</b>	<b>PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</b>	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>VENTAJAS DE LAS TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>VENTAJAS DEL PROCESO</b>	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>FOTOCATALIZADOR</b>	<b>27</b>
<b>2.5</b>	<b>FOTOCATÁLISIS</b>	<b>27</b>
<b>2.6</b>	<b>FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA</b>	<b>28</b>
<b>2.7</b>	<b>METODO FOTO FENTON</b>	<b>29</b>
<b>2.8</b>	<b>FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	<b>30</b>

## **CAPÍTULO III**

<b>3.1</b>	<b>GENERALIDADES Y PROPIEDADES DEL PROYECTO</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS CON <math>\text{TIO}_2</math>.</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>33</b>
<b>3.2.2</b>	<b>PH</b>	<b>33</b>
<b>3.2.3</b>	<b>INFLUENCIA DEL OXÍGENO</b>	<b>34</b>
<b>3.2.4</b>	<b>INTENSIDAD DE LA LUZ</b>	<b>34</b>

<b>3.3</b>	<b>DIÓXIDO DE TITANIO</b>	<b>34</b>
<b>3.3.1</b>	<b>PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1.1</b>	<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1.2</b>	<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1.3</b>	<b>PROPIEDADES TÉRMICAS</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1.4</b>	<b>RESISTENCIA QUÍMICA</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>ÁCIDO ACÉTICO.</b>	<b>37</b>
<b>3.4.1</b>	<b>PROPIEDADES GENERALES DEL ÁCIDO ACÉTICO</b>	<b>38</b>
<b>3.4.1.1</b>	<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<b>38</b>
<b>3.4.1.2</b>	<b>PROPIEDADES QUÍMICAS</b>	<b>39</b>
<b>3.4.1.3</b>	<b>OBTENCIÓN</b>	<b>39</b>
<b>3.4.1.4</b>	<b>APLICACIONES</b>	<b>39</b>

#### **CAPÍTULO IV**

<b>4.1</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
<b>4.1.1</b>	<b>METODOLOGÍA PARA LA ELABORACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR CON BASE A <math>\text{TiO}_2</math>.</b>	<b>41</b>
<b>4.1.2</b>	<b>MATERIAL PARA ELABORACIÓN DEL DISPOSITIVO</b>	<b>43</b>
<b>4.1.3</b>	<b>DISEÑO Y ELABORACIÓN DE DISPOSITIVO.</b>	<b>44</b>
<b>4.1.4</b>	<b>PRUEBA DEL DISPOSITIVO</b>	<b>46</b>
	<b>RESULTADOS</b>	<b>47</b>
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>48</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>49</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** *Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.*
- Figura 2:** *Procesos que afectan los plaguicidas en el medio ambiente.*
- Figura 3:** *Procesos que afectan a la distribución de los plaguicidas en el medio ambiente por los cuales llegan al hombre.*
- Figura 4:** *Ejemplo de contaminación térmica afectando al agua y a las especies.*
- Figura 5:** *Ejemplo de contaminantes orgánicos presentes en el agua.*
- Figura 6:** *Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.*
- Figura 7:** *Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio.*
- Figura 8:** *Generación y recombinación de un par  $e^-/h^+$  sobre una partícula de  $TiO_2$ .*
- Figura 9:** *Esquema general del proceso fenton.*
- Figura 10:** *Posición de los átomos de titanio y oxígeno en la red cristalina del dióxido de titanio para la fase: a) anatasa y b) rutilo (Berber).*
- Figura 11:** *Anillos pall para elaboración de dispositivo.*
- Figura 12:** *Formación de la solución con dióxido de titanio y ácido acético.*
- Figura 13:** *Anillos Pall impregnados con la suspensión realizada*

*anteriormente para su activación dentro de la mufla.*

***Figura 14: Anillos pall impregnados de la solución dentro de la mufla.***

***Figura 15: Diseño del dispositivo con tubos de cuarzo y lamparas germicidas y de luz negra.***

***Figura 16: Prueba del dispositivo con agua.***

***Figura 17: Prueba del dispositivo encendido a pequeña escala***

---

## LISTA DE TABLAS

***Tabla 1: Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos foto-catalíticos***

***Tabla 2: Tipo de contaminante y operación unitaria a realizar para la purificación de agua.***

***Tabla 3: LMP en una muestra simple de una prueba de agua.***

***Tabla 4: Características físicas y organolépticas en el agua.***

***Tabla 5: Contenido de constituyentes químicos en el agua.***

***Tabla 6: Contenido de constituyentes radiactivos.***

***Tabla 7: Oxidación de compuestos orgánicos por medio de POA.***

***Tabla 8: Propiedades coloidales de partículas de  $TiO_2$ .***



## RESUMEN

En la presente Tesis decidí darme a la tarea de ver la manera de obtener agua potable de mejor calidad para el consumo humano; se observó la necesidad de generar más y mejores sistemas para la purificación de agua potable, así como eliminar la mayor cantidad de contaminantes presentes en esta.

Se han investigado algunas técnicas entre ellas encontramos la foto-catálisis heterogénea, que tiene por objetivo preservar y recuperar el agua que se ha contaminado con sustancias perjudiciales para el medio ambiente y que ha afectado así mismo a la humanidad. Dado esto se han investigado diversas formas para el mejoramiento del agua contaminada por medio del uso de tratamiento foto-catalítico utilizando Dióxido de Titanio (Degussa P-25) generalmente utilizado en forma de suspensión acuosa que por irradiación UV (utilizando una lámpara UV germicida y/o luz negra) elimina diversos contaminantes ya que es uno de los métodos más utilizados para purificar el agua [1].

Página | 1

La presente consiste en la realización de un dispositivo con el foto-catalizador  $\text{TiO}_2$ , debido a sus propiedades fisicoquímicas, foto-actividad y amplia aplicación en fotocatalisis. Tomando en cuenta que el uso de  $\text{TiO}_2$  en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador, fue conveniente su inmovilización sobre algún soporte [2].

Con este proyecto se llegó a la conclusión de que el dióxido de titanio redujo en gran medida el contenido de fenoles, así mismo no afecta el medio ambiente y es fácil de manejar.

Los objetivos principales de este proyecto para la purificación de aguas residuales son:

---

### **OBJETIVO GENERAL**

- Analizar el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador para eliminar la mayor cantidad de contaminantes como mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos y fenoles presentes en el agua.

---

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Obtener agua potable para el consumo humano de mejor calidad para todos.
- Encontrar soluciones al problema de baja calidad para el consumo humano aplicando tecnologías de bajo costo en comparación con tecnologías actuales.
- Estudiar la foto-degradación en fase heterogénea, utilizando el  $\text{TiO}_2$  como foto-catalizador.
- Analizar ventajas e inconvenientes de los procesos existentes.

## JUSTIFICACIÓN

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de agua mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, una de las aplicaciones fotoquímicas de más interés. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Así como, la posibilidad de la utilización de la radiación UV como fuente primaria de energía, constituye un claro ejemplo de tecnología sustentable ya que este tipo de radiación es muy económica.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

Esta Tesis tiene como principal propósito la realización de un dispositivo con el foto-catalizador  $\text{TiO}_2$  para producción de agua potable; debido a sus propiedades fisicoquímicas, foto-actividad y amplia aplicación en fotocatalisis. Debido a que el planeta Tierra en el que vivimos, el 70% está cubierto por agua, y un 96% de esta se encuentra en océanos y mares, y su contaminación es un grave problema que nos afecta a todos.

Una de las características que mejor define a la sociedad actual en lo que se entiende por países desarrollados es la producción de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna que no genere residuos existiendo además una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados. Aproximadamente el 23% de la población mundial vive en países desarrollados, consume el 78% de los recursos y produce el 82% de los residuos. Además se ha de resaltar que el volumen de residuos crece en forma exponencial con respecto al nivel de industrialización de un país [1].

Existen actualmente registradas unas cinco millones de sustancias conocidas de las que aproximadamente 70,000 son ampliamente usadas en todo el mundo, estimándose en unas 1,000 las nuevas sustancias químicas que cada año son incorporadas a la lista [2]. El problema de la mala calidad del agua por efecto de la contaminación puede ser lo que nos lleve a sufrir una severa escasez en los

próximos años. Independientemente de su uso, la calidad del agua radica principalmente en los materiales y sustancias que lleva disueltos o en suspensión así como los organismos que ahí se encuentran.

Esto significa que para determinar la calidad del agua necesitamos conocer algunas características que afectan su posible uso como por ejemplo, el oxígeno que tiene disuelto, la cantidad de partículas suspendidas, la cantidad y tipo de sales disueltas, la presencia en gran concentración de compuestos tóxicos, las bacterias y otros tipos de microorganismos [3].

La calidad del agua es un factor determinante de la salud pública y de los ecosistemas, que restringe la oferta de agua y su distribución potencial para los diferentes usos. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades que afectan la salud humana, ya sea por ingestión directa o mediante la contaminación de los alimentos, por lo que su calidad está absolutamente relacionada con la calidad de vida de la población.

En México los problemas de calidad del agua son severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo de la calidad del agua es un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado. De la misma manera, la evaluación de la calidad del agua es indispensable para poder orientar esfuerzos que favorezcan su reutilización. Los recursos hídricos del país están enfrentados a graves problemas de contaminación, la calidad del agua está por debajo de los límites permisibles para la salud humana, tanto las aguas superficiales como las subterráneas, se utilizan como cuerpos receptores de cargas contaminantes.

Las deficiencias en el monitoreo de la calidad del agua determinan impactos negativos en la salud pública y en el ambiente difíciles de cuantificar. En este aspecto, en particular, la toma de decisiones políticas se realiza con información que a veces resulta insuficiente, parcial o inadecuada [4].

Otro grave problema es que la escasa información existente no está disponible en formas útiles para el público o para quienes toman las decisiones del sector público y privado, que no pertenecen a la Comisión Nacional del Agua (CNA). México ocupa el lugar 106 entre 122 países evaluados a partir de un indicador de calidad de agua por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Esta evaluación coloca a México como un país cuya calidad del agua debe ser una prioridad de la política hídrica.

## MARCO TEÓRICO

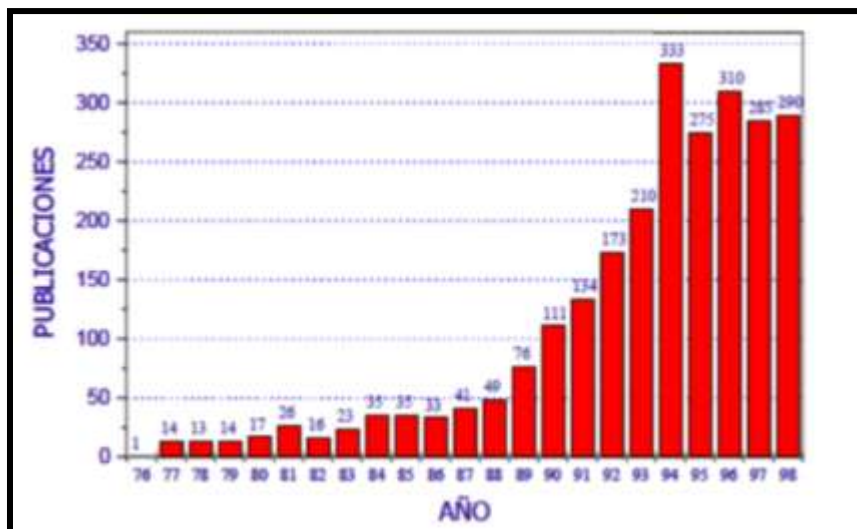
La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de

extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso foto-catalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva [5].

La figura 1 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación foto catalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.



*Figura 1: Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998 [5].*

Como ya se ha indicado, la fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación, conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes. A su vez, este grupo es sólo una fracción de las herramientas desarrolladas por el hombre para el tratamiento de aguas. Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatalisis con posibilidades de éxito [6].

## **AGUA CONTAMINADA CON PLAGUICIDAS**

Por su naturaleza intrínsecamente tóxica, la eliminación de plaguicidas mediante los tratamientos tradicionales es poco efectiva. Una de las opciones más



prometedoras para el tratamiento de agua contaminada con plaguicidas es la fotocatalisis, denominada así porque implica la utilización de la energía UV o solar como fuente de fotones para activar un foto-catalizador capaz de desencadenar reacciones de óxido reducción. Al generar especies altamente oxidantes y no selectivas permite oxidar la materia orgánica presente transformándola en el mejor de los casos hasta sus productos finales de oxidación total agua, CO<sub>2</sub>, y en su caso ácidos minerales diluidos. El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua ha realizado diversos trabajos de investigación sobre el tema [7].

Los pesticidas o plaguicidas son sustancias químicas destinadas a matar, repeler, atraer, regular o interrumpir el crecimiento de plagas en su sentido más amplio. Consideramos plaga a aquellos organismos nocivos que transmiten enfermedades, compiten por alimentos y/o dañan bienes económicos y culturales. A nivel doméstico y para el control de insectos se ha extendido el uso de los piretroides, derivados sintéticos de un insecticida natural extraído del crisantemo.

Actualmente, los insecticidas y los plaguicidas están compuestos de acciones muy variadas, como los herbicidas, fungicidas, rodenticidas y reguladores de crecimiento, entre otros. Aunque resulta innegable que los pesticidas han beneficiado la producción agrícola y el combate de enfermedades humanas y animales, como la malaria, la fiebre amarilla, el dengue y numerosas parasitosis externas e internas, el uso continuo y desaprensivo de agro-tóxicos y la ausencia de normas efectivas de prevención determinaron la aparición de problemas que inciden sobre la salud humana y la supervivencia de numerosas especies un ejemplo de esto es la siguiente figura [8].

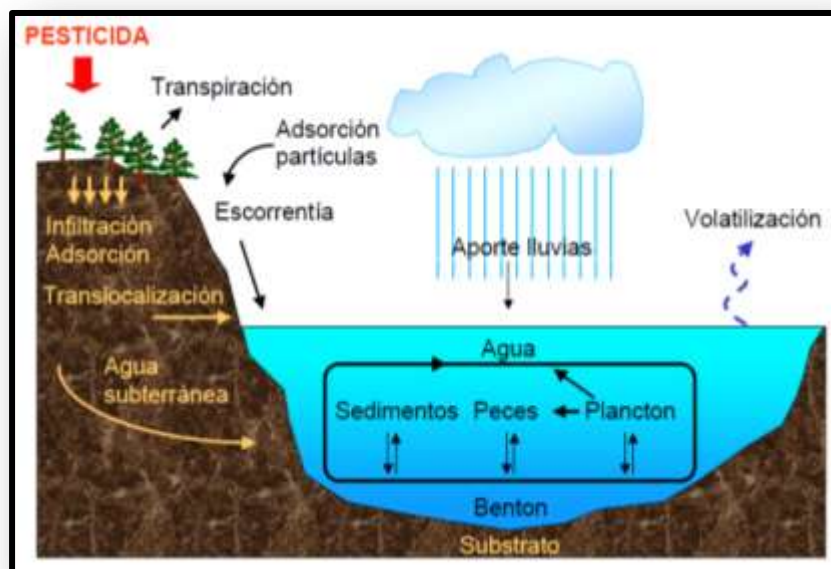


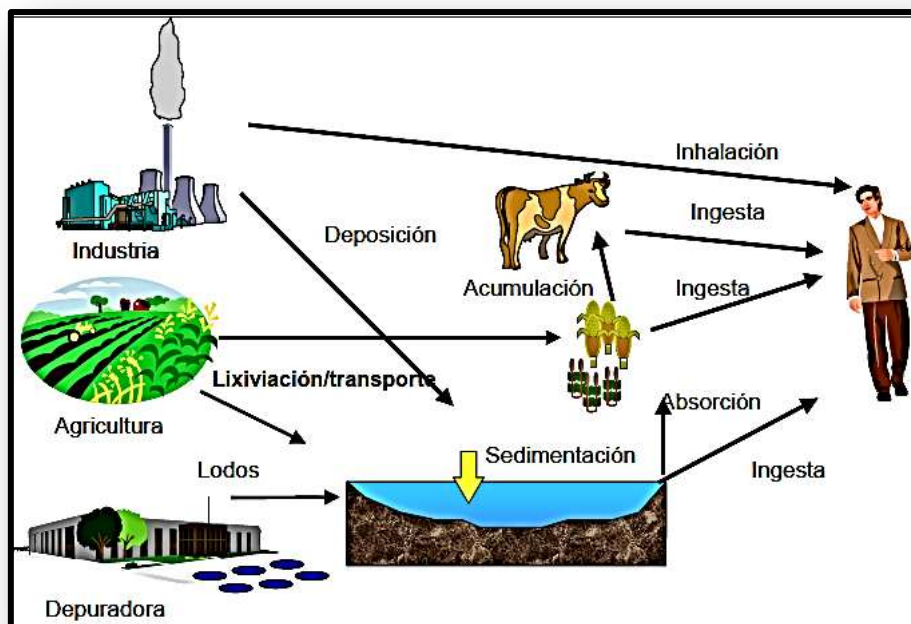
Figura 2: Procesos que afectan los plaguicidas en el medio ambiente [8].

Los principales factores que influyen en el comportamiento medio ambiental de los plaguicidas son las propiedades físico-químicas de dichos compuestos (solubilidad en agua, coeficiente de reparto octanol-agua, constante de ionización, estabilidad, volatilidad), el tipo de aplicación (formulación, método de aplicación, dosis, frecuencia), las características del suelo (textura, composición química, propiedades físico-químicas, actividad biológica, orografía), las prácticas culturales y las condiciones medioambientales (laboreo, riego, drenaje, cubierta vegetal, lluvia, temperatura, viento).

Los plaguicidas pueden llegar al agua, procedentes de otras prácticas: agua de desecho de industrias agroalimentarias, aguas de desecho de plantas productoras de plaguicidas, aguas de lavado procedente de contenedores y equipos de pulverización. En todos los casos, esas aguas contienen cantidades mucho más relevantes que las que se encuentran en las aguas de riego de las zonas agrícolas.

La persistencia de un plaguicida en el medio es el resultado de una serie de

procesos que determinan su destino [9].



*Figura 3. Procesos que afectan a la distribución de los plaguicidas en el medio ambiente por los cuales llegan al hombre [9].*

## CONTAMINANTES PELIGROSOS PRESENTES EN MEZCLAS DE ORGÁNICOS COMPLEJOS

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad, ya que permite que se puedan tratar los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

## CONTAMINANTES NO BIODEGRADABLES.

Como ya sabemos el agua puede contaminarse por cuatro factores principalmente:

### Contaminantes físicos.

- Radiactividad: Procedente de fuentes naturales (rayos cósmicos, suelo, entre otros) o actividades humanas. Se acumulan en el fondo de los embalses y fondos oceánicos. Son mutagénicos y tienen efectos cancerígenos.
- Contaminación térmica: Se produce cuando un proceso altera la temperatura del medio. El agua es usada como refrigerante en la industria para disipar el calor, lo cual afecta la duración de los ciclos de crecimiento y reproductores de las especies



*Figura 4: Ejemplo de contaminación térmica afectando el agua y a las especies [9].*

### **Contaminantes químicos:**

- Biodegradables: Como nitratos y fosfatos provenientes de los fertilizantes o de la descomposición de materia orgánica, ya que la naturaleza es capaz de degradarlos por si sola.
- No Biodegradables: Son compuestos obtenidos por la síntesis química tales como plásticos, pesticidas, metales pesados, ya que no se encuentran organismos capaces de degradar este tipo de compuestos.

### **Contaminantes orgánicos:**

Como los residuos vegetales en el suelo y el agua producida por la descomposición natural de algunos compuestos encontrados en ellos, así como los residuos de los excrementos de animales con posibles efectos nocivos y también organismos vivos como algas y bacterias.

Normalmente las impurezas orgánicas naturales son de importancia secundaria para la calidad del agua por la actuación autolimpiadora de las aguas, aunque bajo circunstancias especiales pueden causar efectos negativos.



*Figura 5: Ejemplo de contaminantes orgánicos presentes en el agua [9].*

### **Contaminantes biológicos:**

El agua puede contener hongos, bacterias y virus que provocan enfermedades. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos foto-catalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor [10].

### **CONTAMINANTES CUYO TRATAMIENTO CONVENCIONAL ES DIFÍCIL.**

La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

La figura 6 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis. En la actualidad, la degradación foto-catalítica de la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua, ha sido extensamente estudiada. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica.

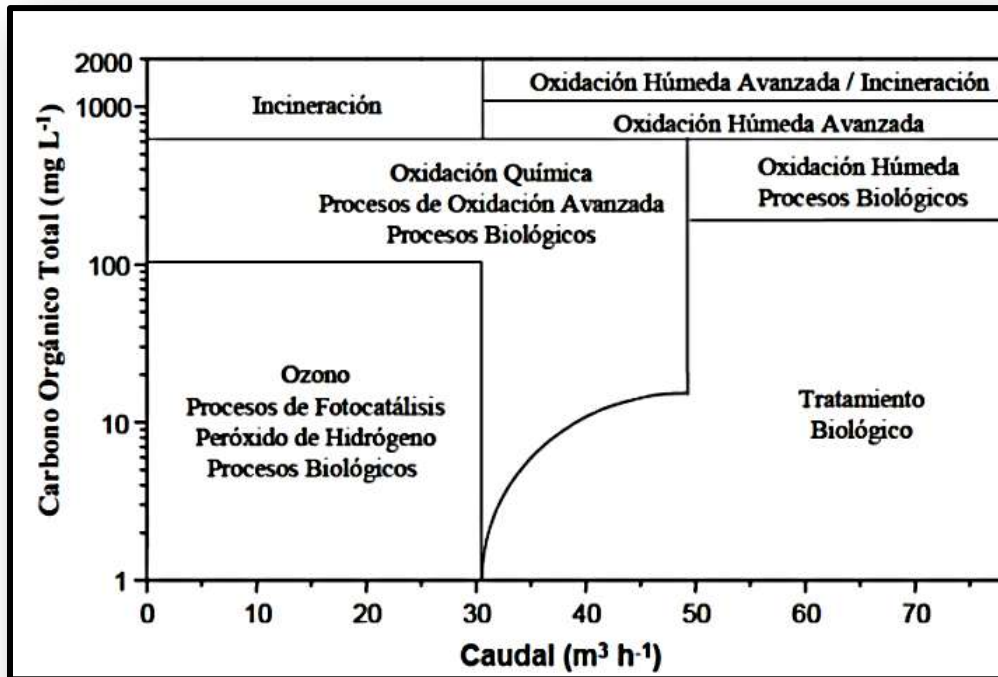


Figura 6: Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar [10].

Gran cantidad de sustancias semiconductoras han sido probadas para la degradación de compuestos presentes y no perceptibles en el agua, sin embargo el foto-catalizador con el que se han obtenido mejores resultados es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Sólo el (ZnO) es tan activo como el TiO<sub>2</sub>, pero la gran estabilidad del TiO<sub>2</sub> frente a la acción química y a la foto-corrosión así como su bajo costo e inocuidad, han sido determinantes en la elección de esta sustancia como la más idónea. Además, el TiO<sub>2</sub> tiene la ventaja adicional de poder utilizar radiación UV solar, debido a que la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción, es tal que los fotones con longitud de onda inferior a 387nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador.



Tabla 1: Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos [10].

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	387
WO <sub>3</sub>	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Otras sustancias semiconductoras (como CdS o GaP) absorben grandes fracciones del espectro solar, pero desafortunadamente, deben ser descartadas por su elevado costo.

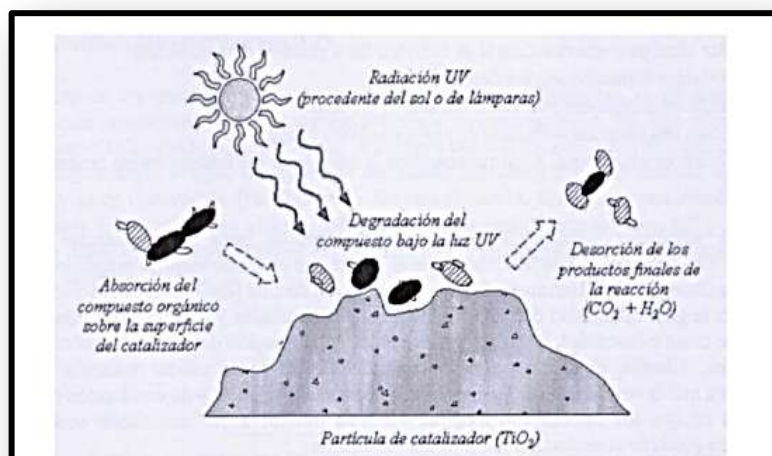


Figura 7: Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio [10].



Las evidencias han demostrado que los radicales  $\text{OH}^\bullet$  son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. Se ha demostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos (halogenados, derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc.) mediante fotocátalisis heterogénea.

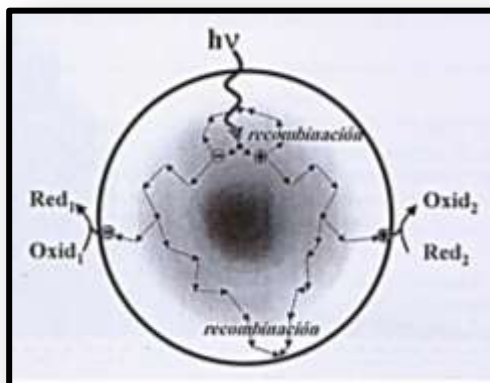


Figura 8: Generación y recombinación de un par  $e^-/h^+$  sobre una partícula de  $\text{TiO}_2$  [10].

## TÉCNICAS DE PURIFICACIÓN DEL AGUA

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es siempre el mismo, que es eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones determinadas por el organismo competente en el cual existen contaminantes prioritarios que en su mayoría son sustancias orgánicas.

Para estudiar los posibles tratamientos, lo primero que se ha de realizar es la caracterización del efluente, tanto en las materias contaminantes que pueda

contener, como en los componentes mayoritarios que, aunque no sean tóxicos pueden tener mucha influencia a la hora de decidir el tratamiento adecuado [11].

Los problemas de los efluentes contaminados pueden resolverse de varias maneras.

- Reciclando el agua después de eliminar los contaminantes del efluente mediante diversas técnicas.
- Intercambiando residuos. Se trata de establecer una base de datos de los residuos producidos por diversas industrias cercanas entre si de manera que el residuo de una pueda ser materia prima de la otra.
- Minimizando los efluentes o no produciéndolos, a través del cambio de las especificaciones de los productos o cambiando el proceso de producción, de tal manera que implique la generación de efluentes menos contaminantes.
- Segregando determinados efluentes con características especiales y tratándolos por separado antes de ser mezclados con el resto.
- Concentrándolos y llevándolos a una planta centralizada de tratamiento de residuos.

Debido a que es de suma importancia realizar un tratamiento de potabilización al agua antes del consumo humano para evitar que sea una fuente de contaminación.

Los tratamientos para potabilizar el agua, se pueden clasificar de acuerdo con:

- Los componentes o impurezas a eliminar.
- Parámetros de calidad
- Grados de tratamientos de agua

En tal sentido, se puede realizar una lista de procesos unitarios necesarios para la potabilización del agua en función de sus componentes. De esta forma, la clasificación sería la siguiente [12]:

*Tabla 2: Tipo de contaminante y operación unitaria a realizar para la purificación de agua [12].*

TIPO DE CONTAMINANTE	OPERACIÓN UNITARIA
Sólidos gruesos	Desbaste
Partículas coloidales	Coagulación+ Flocculación+ Decantación
Sólidos en suspensión	Filtración
Materia orgánica	Afino con carbón activado
Amoniaco	Cloración al breakpoint
Gérmenes patógenos	Desinfección
Metales no deseados (Fe, Mn)	Precipitación por oxidación
Sólidos disueltos (Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )	Osmosis inversa

### **CONCENTRACIÓN MÁXIMA ORGÁNICA DE VARIOS CIENTOS DE mg/l.**

Los procesos de foto-degradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor máximo permisible, algunos límites máximos

permisibles se muestran a continuación [13]:

## LÍMITES PERMISIBLES DE CALIDAD DEL AGUA

- **Límites permisibles de características bacteriológicas**

El contenido de organismos resultante del examen de una muestra simple de agua, debe ajustarse a lo establecido en la Tabla 1.

Bajo situaciones de emergencia, las autoridades competentes deben establecer los agentes biológicos nocivos a la salud a investigar.

*Tabla 3: LMP en una muestra simple de una prueba de agua [13].*

<b>CARÁCTERÍSTICA</b>	<b>LÍMITE PERMISIBLE</b>
<b>Organismos coliformes totales</b>	2 NMP/100 ml
	2 UFC/100 ml
<b>Organismos coliformes fecales</b>	No detectable NMP/100 ml
	Cero UFC/100 ml

Los resultados de los exámenes bacteriológicos se deben reportar en unidades de NMP/100 ml (número más probable por 100 ml), si se utiliza la técnica del número más probable o UFC/100 ml (unidades formadoras de colonias por 100 ml), o la técnica de filtración por membrana.

- **Límites permisibles de características físicas y organolépticas.**

*Tabla 4: Características físicas y organolépticas en el agua [13].*

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>LIMITE PERMISIBLE</b>
<b>Color</b>	20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto.
<b>Olor y sabor</b>	Agradable (se aceptarán aquellos que sean tolerables para la mayoría de los consumidores, siempre que no sean resultados de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico).
<b>Turbiedad</b>	5 unidades de turbiedad nefelométricas (UTN) o su equivalente en otro método.

- **Límites permisibles de características químicas.**

. Los límites se expresan en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad.

*Tabla 5: Contenido de constituyentes químicos en el agua [13].*

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>LIMITE PERMISIBLE</b>
<b>Aluminio</b>	0.20
<b>Arsénico</b>	0.05
<b>Bario</b>	0.70
<b>Cadmio</b>	0.005
<b>Cianuros (como CN<sup>-</sup>)</b>	0.07
<b>Cloro residual libre</b>	0.2-1.50
<b>Cloruros (como Cl<sup>-</sup>)</b>	250.00

<b>Cobre</b>	2.00
<b>Cromo total</b>	0.05
<b>Dureza total (como CaCO<sub>3</sub>)</b>	500.00
<b>Fenoles o compuestos fenólicos</b>	0.001
<b>Fierro</b>	0.30
<b>Fluoruros (como F<sup>-</sup>)</b>	1.50
<b>Manganeso</b>	0.15
<b>Mercurio</b>	0.001
<b>Nitratos (como N)</b>	10.00
<b>Nitritos (como N)</b>	0.05
<b>Nitrógeno amoniacal (como N)</b>	0.50
<b>pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH</b>	6.5-8.5
<b>Plaguicidas en microgramos/l: Aldrín y dieldrín (separados o combinados)</b>	0.03
<b>Clordano (total de isómeros)</b>	0.30
<b>DDT (total de isómeros)</b>	1.00
<b>Gamma-HCH (lindano)</b>	2.00
<b>Hexaclorobenceno</b>	0.01
<b>Heptacloro y epóxido de heptacloro</b>	0.03

<b>Metoxicloro</b>	20.00
<b>2,4 - D</b>	50.00
<b>Plomo</b>	0.025
<b>Sodio</b>	200.00
<b>Sólidos disueltos totales</b>	1000.00
<b>Sulfatos (como SO<sub>4</sub>=)</b>	400.00
<b>Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)</b>	0.50
<b>Trihalometanos totales</b>	0.20
<b>Zinc</b>	5.00

Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

- **Límites permisibles de características radiactivas.**

Los límites se expresan en Bq/l (Becquerel por litro).

*Tabla 6: Contenido de constituyentes radiactivos [13].*

<b>CARACTERISTICA</b>	<b>LIMITE PERMISIBLE</b>
<b>Radiactividad alfa global</b>	0.1
<b>Radiactividad beta global</b>	1.0

## CAPÍTULO II

### PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En la actualidad, los requerimientos medioambientales se han vuelto más estrictos. Por ello se han desarrollado diversas tecnologías altamente eficientes durante los últimos años. Entre éstas se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ( $E = 2.8 \text{ V}$ ), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxi-radicales[14].

Página | 24

Los procesos (POA's) son procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) de potencial de oxidación ( $E= 2.8 \text{ Voltios}$ ) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono, 2.07 voltios; peróxido de hidrógeno 1.78 voltios; dióxido de cloro, 1.57 voltios, y cloro, 1.36 voltios).

Dentro de los POA's se encuentran procesos como: ozono, radiación ultravioleta,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (peróxido de hidrogeno). Uno de los inconvenientes de estos dos procesos es su elevado costo por el uso de reactivos caros (como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [15].



Tabla 7: Oxidación de compuestos orgánicos por medio de POA [15].

Compuesto	HO <sup>•</sup>	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> – 10 <sup>11</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> – 10 <sup>10</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>5</sup> -10 <sup>10</sup>	1 – 10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> – 10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup> - 1
Alcanos	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

## VENTAJAS DE LAS TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

1. Tiene lugar a temperatura ambiente.
2. El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera.
3. El catalizador es barato, inocuo y puede reutilizarse varias veces.
4. Generalmente se consigue la completa destrucción del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
5. Usualmente no generan fangos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
6. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
7. No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
8. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos alternativos, como la desinfección.

9. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
10. En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.
11. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

## VENTAJAS DEL PROCESO

1. Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua, CO<sub>2</sub> y simples ácidos inorgánicos.
2. Otros procesos como el arrastre mediante aire o el carbón activo granular, tecnologías ambas bastante usadas, no constituyen ningún tipo de tratamiento real en sí, ya que su objeto es eliminar los contaminantes presentes en un determinado medio para transferirlos a otro.
3. El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica incluidas mezclas complejas. En este sentido es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, etc.
4. La reacción también funciona en el caso de metales pesados, siendo posible reducir metales como el cromo, mercurio, etc, a un estado en el cual su toxicidad se ve sustancialmente reducida.
5. Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas.
6. El proceso puede realizarse en combinación con un proceso biológico. En este sentido existen algunos compuestos que no son susceptibles de ser degradados por bacterias y el tratamiento fotoquímico podría degradar el

## FOTOCATALIZADOR

Un foto-catalizador es una sustancia que se activa con la luz (puede ser radiación solar) y favorece la producción de reacciones de oxidación de diferentes compuestos químicos, entre ellos los que producen contaminación acuática o atmosférica. Lo importante de este proceso, es que no extrae el contaminante sino que lo destruye.

Los foto-catalizadores en polvos suspendidos en el medio a descontaminar sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas. Su uso implica la necesaria incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas. Una alternativa es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato fijo. Sin embargo, surgen problemas comunes como la adherencia y envenenamiento del foto-catalizador.

Adicionalmente, se debe realizar una adecuada selección del sustrato para que su interacción con el foto-catalizador sea benéfica, o por lo menos inocua.

## FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz ultravioleta y un catalizador como material semiconductor. Durante este proceso se

presentan reacciones de oxidación y reducción. Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la activación del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) mediante radiación ultravioleta.

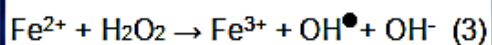
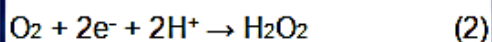
Mediante esta tecnología se genera un gran proceso de desinfección superior al 99,9% de efectividad en eliminación de bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico. Por otra parte, no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones ya que el sistema no emplea el uso de agentes químicos al tratarse de un sistema de tratamiento físico que no modifica las propiedades organolépticas del agua. Por lo tanto el tratamiento de fotocatalisis es adecuado para desinfección de agua y además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces complejos, puede usarse como pre tratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir DQO (Demanda Química de Oxígeno) en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con los métodos convencionales. Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: Procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador y los procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase.

## **FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA**

La fotocatalisis homogénea hace referencia a la reacción del peróxido de hidrogeno con sales ferrosas, generando radicales hidroxilo en condiciones de pH ácido a temperaturas moderadas y la descomposición foto-asistida del peróxido de hidrogeno con sales ferrosas, los cuales forman parte de los procesos de oxidación avanzada

## METODO FOTO FENTON

Este método, se produce al catalizar el peróxido de hidrógeno con hierro, dando como resultado la formación de radicales libres altamente reactivos del hidroxilo (OH). Es una reacción llamada así por su descubridor en 1894, Henry John Horstman Fenton (1854-1929, ingeniero químico británico.) Las reacciones en camino de la producción de radicales OH<sup>•</sup> electroquímicamente se puede representar con las reacciones dadas a continuación:



OH<sup>•</sup> es un agente oxidante no selectivo, muy potente que reacciona con compuestos orgánicos hasta que se consigue su mineralización (conversión en iones de CO<sub>2</sub> e inorgánicos). En este sistema catalítico la reacción puede ser propagada a través de la regeneración de Fe<sup>2+</sup> que tiene lugar principalmente por la reducción de Fe<sup>3+</sup> con especies electro-generadas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produce a través de la reacción (2) por borboteo de gas O<sub>2</sub> a través de la solución ácida con una pequeña concentración de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup> en el compartimiento catódico. Los contaminantes se destruyen por la acción de forma OH en la reacción (3).

Este sistema ha sido utilizado con éxito en la hidroxilación de algunos compuestos orgánicos.

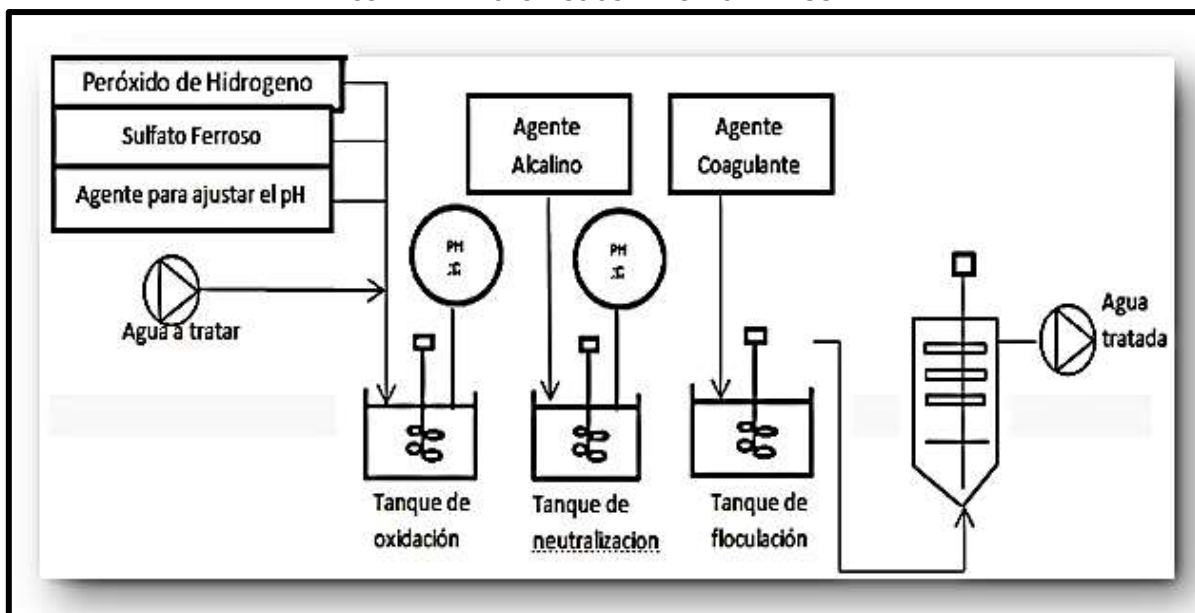


Figura 9: Esquema general del proceso fenton [15].

## FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea utilizando Dióxido de Titanio como catalizador consiste básicamente en la producción de radicales hidroxilos  $\cdot\text{OH}$  por medio de la activación de un catalizador, por acción de la luz UV. Esencialmente ocurre una promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia, y estos interactúan con iones hidróxido y agua para formar el radical libre  $\cdot\text{OH}$ . Los electrones en la banda de conducción interactúan con el oxígeno molecular para formar el radical Superóxido ( $\cdot\text{O}_2$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que a su vez generan radicales  $\cdot\text{OH}$ .

## CAPÍTULO III

### GENERALIDADES Y PROPIEDADES DEL PROYECTO

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [16].

Una alternativa para remover eficientemente los contaminantes orgánicos emergentes del agua la constituyen los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que están considerados como la "mejor técnica disponible" para la depuración de compuestos recalcitrantes, tóxicos y contaminantes solubles no biodegradables.

Además, estos procesos operan a temperatura ambiente y en condiciones de baja presión lo que proporciona su fácil manejo y son procesos muy seguros, eficaces y con costos de operación muy reducidos en comparación con otras alternativas como la evaporación, oxidación húmeda y gestión, los cuales son un proceso de tratamiento avanzado de aguas residuales basado en la generación de radicales OH<sup>-</sup> [17]. Los procesos de tratamiento avanzado de aguas residuales más importantes son las filtraciones profundas, superficial y por membranas, la adsorción, el arrastre con aire, el intercambio iónico, la destilación y los procesos

de oxidación avanzada. Entre estos últimos se encuentra la ozonización, la fotólisis, la combinación ozono/radiación UV, la combinación ozono,  $H_2O_2$  y radiación UV, los procesos Fenton y Foto-Fenton, y la fotocatalisis heterogénea, la cual ha sido probada con éxito en el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas orgánicas difíciles de remover por tecnologías convencionales, como pesticidas (algicidas, atrayentes, bioicidas, desinfectantes, fumigantes, herbicidas, insecticidas, replentes, etc.) fenoles, fármacos, plastificantes, etc.

En la fotocatalisis heterogénea se tiene la acción de un catalizador que se activa al recibir radiación de contenido energético suficiente para que se produzca un cambio en el lugar de su último electrón, el cual migra temporalmente de la capa de valencia a la capa de conducción, dejando un hueco (vacancia de electrón) en la capa de valencia, el cual puede recombinarse con el electrón o interactuar con los iones  $OH^-$  del agua, produciendo un radical libre  $OH\cdot$ . Estos criterios los cubre bastante bien el dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ), que es una molécula bastante activa ante la radiación UVA (400 nm-315 nm), estable químicamente, inocua y de fácil obtención.

El catalizador puede emplearse de 2 formas: suspendido e inmovilizado. Al usarse suspendido, su eficiencia es alta, en tanto, al usarse inmovilizado, se disminuye ligeramente su eficiencia pero se evita la separación del agua. En general, se ha usado principalmente  $TiO_2$  suspendido y se han tenido buenas experiencias con la mayor parte de las moléculas orgánicas ensayadas, con aplicaciones tan diversas como la eliminación de plaguicidas de fármacos del agua residual y potable, en el tratamiento de aire de interiores para removerle compuestos orgánicos volátiles, en la reducción de metales pesados. Para su uso de forma inmovilizada, las eficiencias han variado de acuerdo con la tecnología usada para el reactor y con el proceso de obtención de las películas de este catalizador, pero los resultados



siguen siendo positivos.

## **PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS CON $\text{TiO}_2$ .**

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción foto-catalítico, se presentan los más importantes:

- **Temperatura**

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones foto-catalíticas. La interfaz óxido/electrolito es una superficie cargada eléctricamente la cual depende fuertemente del pH del medio y la carga movilizada sobre la superficie determina la estabilidad coloidal de las partículas del óxido en suspensión.

- **pH**

El pH de la solución acuosa afecta significativamente la carga de la partícula de catalizador y por tanto el tamaño de sus agregados y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $\text{TiO}_2$  debido a su carácter anfotérico.

Debe trabajarse a un pH diferente al punto de carga cero donde la superficie del óxido no está cargada. El punto de carga cero (isoeléctrico) del  $\text{TiO}_2$  se encuentra alrededor de pH 7; por encima o por debajo de este valor, el catalizador se carga positiva o negativamente. Valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación. Un análisis detallado del pH óptimo no solo incluye su incidencia sobre el sustrato inicial sino también la incidencia que tiene el mismo sobre el resto de los compuestos intermedios generados en la degradación.

### ▪ **Influencia del Oxígeno**

El oxígeno es necesario para la mineralización completa del contaminante y no debe competir con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador. El oxígeno disminuye la recombinación del electrón–hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo  $O_2^-$ , la concentración de oxígeno afecta directamente la velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno ( $O_2 P$ ) en el agua.

### ▪ **Intensidad de la Luz**

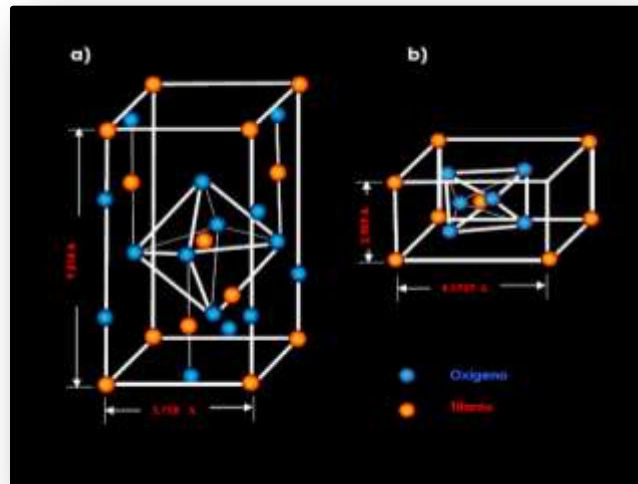
La velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierta intensidad específica para cada proceso. A partir de esta intensidad característica, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de la luz debido a una mayor recombinación electrón-hueco. En el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes influyen una serie de parámetros que van desde la naturaleza del catalizador, la configuración del foto-reactor, la fuente de luz empleada, hasta los procesos de adsorción del contaminante sobre el catalizador, que estarán afectados por las propiedades de éste. Las reacciones pueden ser de orden 1,  $\frac{1}{2}$  ó 0, según la intensidad de la irradiación.

## **DIÓXIDO DE TITANIO**

El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta, es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, es anfótero y muy estable químicamente. Por las características mencionadas es el foto-catalizador más empleado y actualmente se utiliza como degradante de moléculas orgánicas en el proceso de purificación del agua [18].

Se presenta como mineral en la naturaleza en tres diversas formas cristalinas: anatasa (forma tetragonal), rutilo (forma tetragonal) y brokita (forma ortorrómbica), siendo las dos primeras fases las más importantes.

En la figura 10 se pueden observar las celdas o redes unitarias de la fase anatasa y rutilo.



*Figura 10: Posición de los átomos de titanio y oxígeno en la red cristalina del dióxido de titanio para la fase: a) anatasa y b) rutilo (Berber) [18].*

El dióxido de titanio, especialmente como fase anatasa, es ampliamente utilizado como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente; un gran número de trabajos [16] han reportado que el TiO<sub>2</sub> es un buen foto-catalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida (~3eV).

Además es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [18]

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el

catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo [16].

## PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL DIÓXIDO DE TITANIO

### CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO DEGUSSA P-25

#### \*Propiedades Físicas

Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,05
Porosidad Aparente (%)	0

#### \*Propiedades Mecánicas

Dureza- Vickers ( $\text{kgf mm}^{-2}$ )	980
Modulo de Tracción (GPa)	250-300
Resistencia a la Compresión (MPa)	800-1000

#### \*Propiedades térmicas

Punto de Fusión $^{\circ}\text{C}$	<b>1850</b>
------------------------------------	-------------

#### \*Resistencia química

Ácidos – Concentrados	Aceptable
Ácidos – Diluidos	Buena
Álcalis	Mala
Metales	Mala

Tabla 8: Propiedades coloidales de partículas de  $\text{TiO}_2$  [16].

TiO <sub>2</sub> Degussa P25	
Energía de ancho de banda	$E_g = 3.2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3,5 g/cm <sup>3</sup>
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50±15) m <sup>2</sup> /g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3,87 / 2,5-3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , T ambiente
Densidad superficial de grupos OH <sup>-</sup>	$10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

BET: Explica la física de adsorción de un sólido en una superficie y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición de la superficie específica de un material.

## ÁCIDO ACÉTICO.

También llamado **ácido etanóico** o **ácido metilencarboxílico**, es un ácido orgánico de dos átomos de carbono, se puede encontrar en forma de ion acetato. Su fórmula es CH<sub>3</sub>-COOH (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), siendo el grupo carboxilo el que le confiere las propiedades ácidas a la molécula. Este es un ácido que se encuentra en el vinagre, siendo el principal responsable de su sabor y olor agrios. De acuerdo con la IUPAC se denomina sistemáticamente ácido etanóico.

El ácido acético es un ácido de origen natural, presente en la mayoría de las frutas. Es producido a través de una fermentación bacteriana, y por consiguiente, está presente en todos los productos fermentados. Comercialmente es elaborado por medio de la fermentación bacteriana del azúcar, las melazas o el alcohol, o por síntesis química del acetaldehído.

No produce efectos colaterales, ya que es un compuesto natural de todas las células corporales. Solamente debe ser evitado por aquellas personas que sufren de intolerancia al vinagre (casos muy raros).

## PROPIEDADES GENERALES DEL ÁCIDO ACÉTICO

Es el segundo de los ácidos carboxílicos, después del ácido fórmico o metanoico, que sólo tiene un carbono, y antes del ácido propanoico, que ya tiene una cadena de tres carbonos [19].

En disolución acuosa, el ácido acético puede perder el protón del grupo carboxilo para dar su base conjugada, el acetato. Su pKa es de 4.8 a 25°C, lo cual significa, que al pH moderadamente ácido de 4.8, aproximadamente la mitad de sus moléculas se habrán desprendido del protón. Esto hace que sea un ácido débil y que, en concentraciones adecuadas, pueda formar disoluciones tampón con su base conjugada. La constante de disociación a 20°C es  $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$

Es de interés para la química orgánica como reactivo, para la química inorgánica como ligando, y para la bioquímica como metabolito (activado como acetil-coenzima A). También es utilizado como sustrato, en su forma activada, en reacciones catalizadas por las enzimas conocidas como acetil transferasas, y en concreto histona acetil transferasas.

### \*Propiedades físicas

- Líquido hidroscópico
- Incoloro
- Inodoro, olor punzante (a vinagre)

- Punto de ebullición de 118.05 °C
- Punto de fusión de 16.6 °C

### **\*Propiedades químicas**

- Soluble en agua, alcohol, éter, glicerina, acetona, benceno, y tetracloruro de carbono.
- Buen disolvente de varios compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos como el azufre y el fósforo.
- Anhidro cristaliza a 17°C tomando un aspecto parecido al hielo, conocido como *ácido acético glacial*.
- Momento dipolar de 1.74 D
- Es insoluble en sulfuro de carbono.

### **\*Obtención**

Se produce como un subproducto del final de la fermentación al transformarse parte del alcohol etílico que transforma el etanol primero en acetaldehído y luego en ácido acético.

Hoy en día, la vía natural de obtención industrial de ácido acético se realiza a través de la carbonilación (reacción con CO) de metanol. Anteriormente se obtenía por oxidación de etileno en acetaldehído y posterior oxidación de éste a ácido acético.

### **\*Aplicaciones**

El ácido acético sirve de producto químico intermedio, agente descalcificante en el curtido del cuero, disolvente y acidificante de pozos de petróleo. Además se utiliza como aditivo en distintos alimentos y en el vidriado y como catalizador y agente de acabado en las industrias de colorantes y tejidos.

El ácido acético es utilizado como preservador previniendo el crecimiento de las bacterias y los hongos.

Sus aplicaciones en la industria química van muy ligadas a sus sales aniónicas, como son el acetato de vinilo o el acetato de celulosa (base para la fabricación de rayón, celofán, etc.).

- En la medicina es como tinte en las colposcopias para detectar la infección por virus de papiloma humano.
- Producción de acetato de sodio y como agente de extracción de antibióticos en industria medicinal.
- Por su acción desincrustante, el ácido acético es utilizado en el lavado químico de Equipos de Diálisis (en diluciones que van del 2,5% al 5% dependiendo de la recomendación del fabricante del Equipo).
- Neutralizante y vehículo en los procesos de teñido en industria textil.
- Como agente neutralizante y para la formación de per-ácidos en industria química.
- Como agente acidulante y para la preparación de ésteres frutales en la industria alimenticia.
- En la producción de acetatos.
- Ingrediente de compuestos adhesivos.
- Ingrediente de lacas especiales para la industria aeronáutica.
- Ingrediente de insecticidas y germicidas.



## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

### METODOLOGÍA PARA LA ELABORACIÓN DEL DISPOSITIVO CON BASE A $\text{TiO}_2$ COMO FOTOCATALIZADOR,

#### Impregnación en anillos Pall.

Para la realización de este dispositivo se eligió el uso de anillos Pall ya que al introducirlos en el soporte circulará el agua por todos lados dado a su forma y tamaño.

- 1) Se limpiaron con agua los anillos Pall (acero inoxidable, 1 1/2", forma cilíndrica)

Fig.11



*Figura 11: Anillos pall para elaboración de dispositivo.*

- 2) Se efectuó una suspensión disolviendo 10 g de dióxido de titanio en 100 mL de ácido acético para poder realizar la impregnación en los anillos Pall.



*Figura 12: Formación de la mezcla con dióxido de titanio y ácido acético.*

- 3) Se impregnaron los anillos Pall sumergiéndolos en la solución de ácido acético con  $\text{TiO}_2$ .



*Figura 13: Anillos Pall impregnados con la suspensión realizada anteriormente para su activación dentro de la mufla.*

- 4) Se introdujeron los anillos en la mufla y se llevaron a una temperatura de 350°C para ser activados esto se llevó a cabo durante una hora.
- 5) Se retiraron los anillos Pall de la mufla para colocarlos posteriormente en un dispositivo diseñado (ver diseño y elaboración de dispositivo pag.47).
- 6) Se realizó nuevamente del paso 4 al paso 6 en este caso con una malla de acero inoxidable.



*Figura 14: Anillos pall impregnados de la mezcla dentro de la mufla.*

### **Material para elaboración del dispositivo**

- \*Tubo de cuarzo (cilíndrico, 1 1/2", transparente)
- \*Malla de acero inoxidable
- \*2 lámparas de luz negra de 6W y 8W ( $\lambda=365\text{nm}$ )
- \*1 lámpara germicida de 8W
- \*Tubo de PVC
- \*Tapones hembra

## DISEÑO Y ELABORACIÓN DE DISPOSITIVO.

A continuación se presenta la metodología para diseñar y elaborar el dispositivo o pre filtro para la purificación de agua.

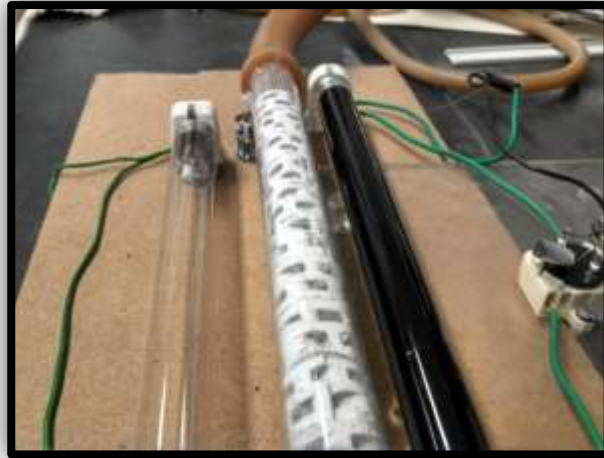
- 1) Se introdujeron los anillos Pall impregnados de la mezcla de dióxido de titanio y ácido acético dentro de un tubo de cuarzo.
- 2) Se colocó en los extremos la malla impregnada de la misma mezcla.
- 3) Se acomodaron 2 lámparas de luz negra de 6, 8W y 1 lámpara germicida de 8W alrededor del tubo de cuarzo y se cubrió con un tubo de PVC para evitar el contacto con el agua.
- 4) Se encendieron las lámparas de luz negra y germicida de forma permanente.
- 5) Se colocaron tapones hembra en los extremos para sellar el dispositivo.
- 6) Se hizo pasar agua potable con ayuda de una manguera para ser probado dicho dispositivo.

En la siguiente figura se muestra el diseño inicial del dispositivo que contiene los anillos Pall dentro de un tubo de cuarzo, así como el comienzo de la colocación de las lámparas germicida y ultravioleta con sus correspondientes arrancadores.



*Figura 15: Diseño del dispositivo con tubos de cuarzo y lamparas germicidas y de luz negra.*

En la siguiente figura se muestra el dispositivo mencionado anteriormente con la alimentación de agua por medio de mangueras.



*Figura 16: Prueba del dispositivo con agua.*

Ya terminado el dispositivo se procedió a encenderlo y dejar correr el agua, como se puede observar en la siguiente figura.



*Figura 17: Prueba del dispositivo encendido a pequeña escala*

## PRUEBA DEL DISPOSITIVO

Se realizaron las pruebas experimentales en dicho dispositivo para eliminar el fenol presente en el agua ya que es muy dañino, no perceptible y difícil de remover.

**Para la prueba del dispositivo se realizaron tres pruebas correspondientes:**

- 1) Se disolvieron 20 mg de fenol en 1000 ml de H<sub>2</sub>O.
- 2) Se disolvieron 10 mg de fenol en 1000 ml de H<sub>2</sub>O.
- 3) Se disolvieron 5 mg de fenol en 1000 ml de H<sub>2</sub>O.
- 4) Se hizo pasar agua por el dispositivo con la luz negra activa y germicida en forma permanente por las tres pruebas.
- 5) Se realizó una titulación en laboratorio.
- 6) En un tubo de ensayo con 10 ml de H<sub>2</sub>O, se agregó una gota de solución de NaOH al 10 %
- 7) Al tubo de ensayo se agregó una gota de fenoftaleína.
- 8) Se tituló la solución, para observar si existía alguna reducción de fenol en la muestra.
- 9) Se observó el pH de cada muestra para verificar la reducción en este y poder verificar la disminución o eliminación de fenol.

## RESULTADOS

Se hizo pasar el agua disuelta con fenol en las cantidades mencionadas en el punto anterior por el dispositivo con las lámparas germicida y luz negra, posteriormente se tituló para determinar si había presencia de fenol y en qué cantidad en las tres muestras.

Al analizar las tres muestras al término de la titulación se observó que si había una disminución de fenol en todas las tres muestras, aunque en la primera (20mg de fenol en 1000 ml de agua) y en la segunda (10 mg de fenol en 1000 ml de agua) no fueron muy significativas. En el último caso fue más notable la eliminación en la muestra que contenía menos fenol (5 mg de fenol en 1000 ml de agua) ya que lo eliminó casi por completo, por lo que los resultados obtenidos en este proyecto fueron satisfactorios observándose una disminución en el pH en las tres muestras.

<b>N° muestra</b>	<b>Fenol</b>	<b>Agua</b>	<b>pH</b>
<b>1</b>	<b>20mg</b>	<b>1000ml</b>	<b>7.7</b>
<b>2</b>	<b>10mg</b>	<b>1000ml</b>	<b>7.5</b>
<b>3</b>	<b>5mg</b>	<b>1000ml</b>	<b>7.2</b>

## CONCLUSIONES

Por medio de este proyecto se concluye que el funcionamiento de dicho dispositivo piloto diseñado fue mejor con la combinación de luz ultravioleta y germicida. Cabe destacar que el diseño y elaboración del mismo se realizó de dos formas diferentes, en el primer método, se soportó dióxido de titanio con dióxido de silicio, tanto en los anillos Pall como en la malla de acero inoxidable, como respuesta se obtuvo que no hubo gran adherencia por lo cual se optó por realizar el mismo procedimiento con dióxido de titanio degussa P-25 disuelto en ácido acético para formar una suspensión más uniforme, como resultado se observó una mejor adherencia tanto en la malla como en los anillos, así mismo se puede destacar que este proceso es relativamente sencillo y económico en comparación con tecnologías existentes hasta el momento.

Del mismo modo se puede concluir que al realizar las pruebas en dicho dispositivo se obtuvo una disminución en el agua conteniendo fenol, se notó una disminución de pH en la titulación; ya que al pasar el agua con fenol a través del dispositivo; el dióxido de titanio eliminó el fenol y se pudo comprobar al titular con la fenolftaleína como indicador. Se cumplieron los objetivos al obtener agua potable para el consumo humano de mejor calidad, utilizando el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador para la eliminación de contaminantes presentes en el agua, con la elaboración de un dispositivo piloto.

## RECOMENDACIONES

Del presente proyecto para producción de agua potable se recomienda que se proceda al siguiente paso, que es el realizarlo de una manera más detallada para implementarlo en la industria.

Se realizó un dispositivo piloto, aun así se comprobó que funciona y que se puede mejorar de una forma más práctica y estética para su uso.

Se recomienda hacer una recopilación bibliográfica más profunda.



## BIBLIOGRAFÍA

1. M.L.Vera, M. I. Litter, Preparación de foto-calizadores de  $TiO_2$  soportados para su uso en potabilización de aguas, Tesis, Universidad de Buenos Aires, 2011.
2. (Hoffmann et al., 1995; Mills y Le Hunte, 1997, Revista de información tecnológica: soporte de nuevas películas de dióxido de titanio y dióxido de silicio, Medellin Colombia, 1997.
3. Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, SEMARNAT.
4. Acosta García Luis, Oxidación química para el tratamiento de agua, Mayo 2009, Madrid España.
5. Yuste Pilar Rebeca, Degradación fotocatalítica del fenol, Universidad de Juan Carlos, Septiembre 2003.
6. Calidad y tratamiento del Agua, 2002. American Water Works Association
7. Gelover Santiago Silvia L, Tratamiento y calidad del agua, Instituto Politécnico Nacional, Julio 2010.
8. Olivera Bravo Silvia, Pesticidas, salud y ambiente, Artículo de divulgación científica publicada en la revista Posdata, Uruguay, 2009.
9. Cáceres Julia, Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, Universidad de Almería, 25 Octubre 2002.
10. A. Vidal, B. Sanchez, M. Romero, J. Blanco y S. Malato, Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Unite The States junio, 1994.
11. Vazquez Julia, Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar, Universidad de Almería, 25 Octubre 2002.
12. ([http://www.bedri.es/Libreta de apuntes/A/AC/Acido acetico.html](http://www.bedri.es/Libreta_de_apuntes/A/AC/Acido_acetico.html))
13. Donald R. Askeland Ciencia e Ingeniería de los Materiales - - 3era Edición Universidad de Missouri-Rolla, 1998.
14. Rodríguez Páez J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A. 2004. Modificación química del precursor de titánico para obtener soles estables de sílice-

Titania, Cumaná, 2010.

15. Garcés Giraldo Luis Fernando, Degradación del colorante tartrazina mediante fotocátalisis, Brasil 2008.
16. *Blanco Gálvez Julián, Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea, estado del arte 2004.*
17. (<http://www.iqdinvesquia.com/>).
18. Ochoa y Ortegón, M. Vargas, Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales, Cartagena Colombia, julio 2012.
19. Gonzáles Cacho Cesar Adrian, Contaminación del agua, Abril 18 2012, Tesis.
20. A. Vidal, B. Sanchez, M. Romero, J. Blanco y S. Malato, Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. junio, 1994.
21. Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, SEMARNAT,