



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**Optimización del proceso de sedimentación de TiO_2 para
su separación de agua tratada por fotocátalisis
heterogénea**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ FRANCISCO MENESES ARANDA

**ASESOR: JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA
COASESOR: RAFAEL ALMANZA SALGADO**

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO 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.

Dedicatorias

A mi familia, Juan, Miriam, Paty, por ayudarme a cumplir todos mis sueños.

Agradecimientos

Al Dr. Julio César Morales, por todo el tiempo dedicado, por la paciencia y el conocimiento compartido. Por motivarme siempre a cumplir mis metas.

A Sonia, por ser mi motivación día a día.

A Martha, Lalo y Jair, sólo ustedes saben lo mucho que me ayudaron, por estar ahí siempre que los necesité.

A María, la mujer de ojos verdes de una hermosura maligna.

Agradezco a UNAM-DGPA proyecto IN107913, “Remediación de efluentes no biodegradables contaminados con sustancias “light” mediante procesos solares avanzados de oxidación fotoquímica” por los fondos que me permitieron el desarrollo del presente trabajo y por la beca recibida.

A mis sinodales, por mejorar este proyecto aportando cada uno sus diferentes puntos de vista, por sus consejos.

La ciencia es una sola luz, e iluminar con ella cualquier parte, es iluminar con ella el mundo entero.
Isaac Asimov

Índice

	Página
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Objetivos	5
Hipótesis	5
1. Marco Teórico	6
1.1 TiO₂	6
1.1.1 Origen	6
1.1.2 Usos	6
1.1.3 Fases cristalinas	7
1.1.4 Métodos de obtención	8
1.2 Fotocatálisis heterogénea	9
1.2.1 Principios	9
1.2.2 Mecanismos y cinética	10
1.3 Uso de TiO₂ como fotocatalizador en procesos de Oxidación avanzada	12
1.3.1 Tamaños de partícula	12
1.3.2 Problemática de separación TiO ₂ –agua tratada	13
1.3.3 Dopado	14
1.4 Sedimentación	15
1.4.1 Principios	15
1.4.2 Tipos	15
1.4.3 Fuerzas que actúan sobre la partícula	16
1.4.4 Factores que afectan la sedimentación	17
1.4.5 Velocidad	20
1.4.6 Fuerzas electroquímicas	25
1.5 Problemática de la separación de TiO₂ en	25
1.5.1 Suspensión coloidal	26
1.5.2 Estabilidad de coloides	26
1.5.3 Desestabilizar la superficie	28
1.5.4 Fuerza iónica	29
1.5.5 Punto de carga nula	29

1.5.6 Ventajas y desventajas	30
1.5.7 Sedimentación de TiO ₂ en la actualidad	31
2. Método Experimental	33
2.1 Porcentaje de remoción	33
2.1.2 Curva de calibración	33
2.2 Pruebas de sedimentación	35
2.3 Pruebas de sedimentación a diferentes alturas	38
2.4 Pruebas estadísticas	40
2.4.1 ANOVA	40
3. Resultados y análisis	41
3.1 Curva de calibración	41
3.2 Eficiencias de remoción	41
3.3 Pruebas a diferentes alturas	50
3.4 ANOVA	53
3.4.1 Contrastes <i>post hoc</i>	56
3.5 Análisis	59
Conclusiones	61
Bibliografía	62
Anexo1	65
Anexo 2	66

RESUMEN

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) han venido tomando auge en las últimas décadas, pues son una respuesta eficiente para el tratamiento tanto de agua como de aire; la fotocatalisis heterogénea solar es uno de estos procesos, el cual ha sido estudiado ampliamente en la planta solar del Instituto de Ingeniería que se encuentra ubicada a un costado del Jardín Botánico exterior, en la zona poniente de Ciudad Universitaria y que es una de las principales instituciones de investigación en energía solar en el país. Uno de los mayores problemas que han encontrado las personas que trabajan con estas tecnologías es la separación del catalizador, ya que casi todos los tratamientos involucran uno, ya sea en suspensión o adherido en diversas superficies.

El dióxido de titanio (TiO_2) ha resultado particularmente eficiente en la fotocatalisis, utilizado en forma de polvo nanométrico, además de fácil adquisición y bajo costo (consultar anexo 1); a su vez las pruebas han demostrado que el TiO_2 en suspensión tiene un mejor rendimiento a comparación de superficies adheridas, esto ha llevado a que se trabaje en suspensión comúnmente, presentando el único inconveniente de su separación en el producto final. Inicialmente se separó con filtros y membranas pero estos procesos de separación resultaron un tanto costosos ocasionando que, si bien aprovechar la energía solar no genera costos excesivos, el proceso final de separación eliminaba dicha ventaja, es por eso que se empezaron a buscar maneras más económicas para poder separar el polvo suspendido que se encontraba en el agua tratada.

La planta solar de Almería, España, es reconocida a nivel internacional por sus estudios en el aprovechamiento de energía solar, dicha institución en múltiples investigaciones menciona diversas formas que teóricamente ayudarían al proceso de separación, de ahí surge la idea de trabajar con la sedimentación. La sedimentación de partículas de TiO_2 en suspensión se puede ver acelerada, dado que normalmente se efectúa hasta en quince horas (Fernández, 2003), por cambios de pH o por la adición de sales metálicas (KCl y NaCl) para la modificación de la fuerza iónica.

Se utilizó un diseño experimental bloqueado estadístico con pruebas dobles para hacer un barrido de todas las posibles condiciones que se pudieran tener en un agua tratada por fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 como fotocatalizador, para encontrar el punto exacto en el cual el proceso de separación por sedimentación sea manera veloz y eficiente.

La optimización del proceso de sedimentación se llevó a cabo exitosamente al finalizar la investigación, de acuerdo a los resultados experimentales, obteniéndose tiempos de 3 horas para una separación mayor al 90%.

Abstract

The Advanced Oxidation Process (AOP) has been increase in use the last few decades, they represent an efficient answer for the treatment of water and air; the heterogeneous photocatalysis using solar energy it's one of this processes, which has been studied in the solar plant localized in the Institute of Engineering (CU) in the botanic garden, and it is one of the principal research institutions of solar energy in the country. One of the biggest problems of this technology it's the removal of the catalyst from the treated water, because almost all the AOP's need the catalyst, in the form of a slurry or adherent in a surface.

The titanium dioxide (TiO_2) has shown important efficiencies, used in the form of nanometric powder, plus other useful characteristics like easy to acquire and economic, besides laboratory experiments have proved that TiO_2 in slurry has a better yield in comparison with TiO_2 adherent in surfaces, in consequence the slurry it's the most common form of use, but also with an issue: its separation of the final product. At the begging it was separated with filters and membranes, but this separation processes result expensive, because, if the solar exploitation it's cheap, the final operation of separation take out this vantage, that's why starts the searching of other ways move away the catalyst localized in the treated water.

The solar plant of Almería, Spain, is a very recognized institution around the world for their researches in solar resource use, this institute has founded other options that theoretically will help with the removal of the catalyst, and one of this options is the sedimentation, which it's the subject of this work. The sedimentation of particles could be improved by the pH modification or the addition of metallic salts (KCl and NaCl) to change the ionic strength.

It was used a randomized block design with double proves to include many possible conditions of the treated water by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 as catalyst; the final goal is to find the exact point in which the process of sedimentation would be the best.

The optimization of the sedimentation process was achieved successfully in this research, in accordance with the experimental results, with times of 3 hours for a separation of more than 90%.

INTRODUCCIÓN

La finalidad del presente trabajo es optimizar el proceso de sedimentación para la reutilización del TiO_2 , actualmente el catalizador de mayor uso en los procesos de oxidación avanzada (POA) por fotocátalisis heterogénea, pero de difícil separación del agua tratada, y para el que se empiezan a estudiar métodos eficientes para su separación y posterior reutilización; en estos procesos (POA) la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador semiconductor (TiO_2 , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía.

Existen varias presentaciones de TiO_2 pero el más utilizado para fotocátalisis heterogénea, es el TiO_2 en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100nm, formando aglomerados de hasta 1500nm cuando se ha dispersado en agua por agitación mecánica (Fujishima A., Zhang X., 2006). Sin embargo, el uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. La decantación no se ha considerado debido a que se ha dicho que se requieren tiempos de más de ocho horas para tener una separación aceptable (Herrmann, 1999; Li y Zhao, 1999) lo cual resultaría en tanques de muy grandes dimensiones.

Las partículas de este semiconductor pueden utilizarse de dos modos distintos: en suspensión e inmovilizadas sobre una matriz o sustrato. El primero ofrece un rendimiento fotocatalítico muy superior a las de los sistemas con el catalizador soportado (Blake, 2001; Robert y col., 1999; Pelizzeti, 1995) pero implica el reto de la separación eficiente y rápida de este semiconductor.

Debido a ello, en este trabajo se estudió, principalmente, la mejora de las condiciones de sedimentación de las suspensiones de TiO_2 , para la separación del fotocatalizador y su reciclado. En esta línea, se pueden plantear diferentes alternativas como la propuesta por Xie et al (Xie, Z., Chen, Z. y Dai, Y. 2009), que plantea la separación, recuperación y reutilización del catalizador mediante una etapa de ultrafiltración, obteniendo una buena eficiencia en la separación y manteniendo el nivel de actividad fotocatalítica en los sucesivos usos. No obstante, se debe tener en cuenta que la ultrafiltración supone un aumento considerable de los costes, y hace más complejo el tratamiento global (ensuciamiento, regeneración de la membrana...). Por tal motivo se eligió la sedimentación, hasta ahora se han estudiado métodos "complicados" y costosos, sin embargo la sedimentación ofrece una solución simple y económica.

La sedimentación es un proceso mecánico de separación sólido-líquido que, bajo el efecto de una fuerza externa, separa una suspensión en una corriente de alta concentración de sólidos y en otra corriente libre de sólidos. En términos fisicoquímicos, en un proceso de sedimentación gravimétrica existen dos tipos de fuerzas, las que corresponden a las

fuerzas mecánicas originadas por la acción de un campo de fuerzas gravimétrico o centrífugo, y las fuerzas de tipo electroquímico que se dan por la acción de las diferencias de potencial electrostático entre las superficies de las partículas, las fuerzas de Van der Waals y otras; a todas estas fuerzas de origen electroquímico se les denominan como fuerzas débiles y son modeladas a través de la **Teoría DLVO**, desarrollada por Derjagin, Landau, Verwey y Overbeck. (Bernhardt, C., 1990).

Así, este trabajo consistió en optimizar el proceso de sedimentación, que de por sí ocurre debido a que se trata de una suspensión coloidal y las partículas al cabo de más de 15 horas sedimentan lo suficiente para realizar la separación, al modificar la fuerza iónica de la suspensión tanto por cambios de pH como por adición de electrolitos este proceso se vio mejorado, como los resultados experimentales obtenidos lo muestran ya que dicha sedimentación se logró entre dos y tres horas.

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo general

- I. Optimizar la sedimentación de TiO_2 remanente en agua tratada por fotocatalisis, mediante la adición de sales inorgánicas y modificación del pH, para reuso posterior del TiO_2 .

Objetivos específicos

- I. Evaluar el porcentaje de remoción de TiO_2 ante diferentes valores de pH y concentraciones de sal iniciales, mediante un diseño experimental factorial de bloques.
- II. Seleccionar las condiciones óptimas de sedimentación del TiO_2 .
- III. Determinar si los diferentes tratamientos estadísticos aplicados muestran diferencias significativas mediante un análisis que compara las medias poblacionales (ANOVA).

Hipótesis

- I. Es posible sedimentar TiO_2 nanométrico suspendido en agua mediante la adición controlada de sales inorgánicas y el control del pH en menos de 3 horas.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 TiO₂

1.1.1 Origen

Los compuestos de óxidos semiconductores comúnmente utilizados en fotocatalisis son el ZnO, SnO₂, Fe₂O₃ y TiO₂. Este último ofrece ventajas como bajo costo debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante), y su estabilidad química y fotoquímica. El dióxido de titanio es un material que se encuentra naturalmente en tres formas polimórficas, anatasa, rutilo y brookita.

Algunas propiedades del TiO₂ son mostradas en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Algunas propiedades del TiO ₂		
Propiedad	Valor	Unidades
Densidad	4.23	g/cm ³
Módulo de Young	230	GPa
T _{fus}	2103	°C
Cp	683	J/Kg*K
Resistividad eléctrica	9.1 x 10 ³	Ω*cm
Constante dieléctrica	86 - 170	

Fuente: Sclafani A., Palmisano L., Davi E. (1990).

1.1.2 Usos

De todos los fotocatalizadores posibles, el TiO₂ es uno de los más adecuado debido a sus propiedades, aparte de ser un excelente fotocatalizador, al ser uno de los compuestos químicos más blancos que existen, se utiliza ampliamente como pigmento blanco en pinturas, plásticos, papel, pasta de dientes, etc.. Se utiliza también como colorante blanco en la industria alimentaria; además, las principales aplicaciones del dióxido de titanio están ligadas a sus propiedades ópticas, ya que tiene un alto índice de refracción (2.7–2.9 para el rutilo y 2.5–2.6 en la anatasa). El TiO₂ también absorbe la luz UV por lo que se utiliza como absorbente de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas (Frazer, L., 2001).

1.1.3 Fases cristalinas

El TiO_2 existe en tres formas cristalinas diferentes: rutilo, brookita y anatasa, que se pueden encontrar bajo diferentes condiciones de síntesis y cada una presenta propiedades específicas y útiles para diversas aplicaciones. Para su aplicación en fotocatalisis, el TiO_2 ha sido una perspectiva prometedora dentro del proceso de purificación de aire y agua, donde el potencial fotocatalítico se sustenta en la presencia de pares hueco-electrón, los cuales presentan un alto poder de oxidación-reducción. La respuesta espectral del TiO_2 sólo es activa en la región ultravioleta cercana (UV), debido a que el ancho de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3.00–3.20 eV, según su estructura cristalina.

Tabla 1.2 Propiedades de las fases cristalinas anatasa rutilo y brookita			
Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Celda unitaria			
a (Å)	3.7842	4.593	5.4558
b (Å)	3.7842	4.593	9.1819
c (Å)	9.5146	2.959	5.1429
Volumen (Å ³)	136.25	62.422	257.631
Fase cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Energía de banda prohibida	3.3 eV	3.1 eV	-

Fuente: Dachile, F. y Simons, P. (1968).

En la Figura 1.1 se muestra la estructura de la celda unitaria del cristal de la anatasa y del rutilo, ambas estructuras se pueden describir en términos de los octaedros del TiO_2 . Cada ión Ti^{+4} está rodeado por un octaedro de seis iones de O^{2-} .

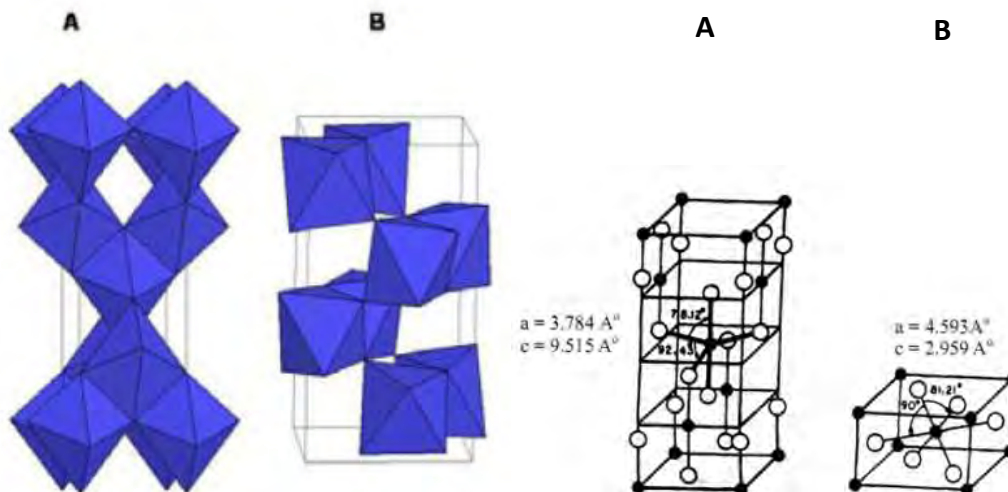


Figura 1.1 Esquema de las estructuras de las fases cristalinas (A) anatasa y (B) rutilo. (Tomado de Ahmad A., Awan GH., Aziz S., 2000).

1.1.4 Métodos de obtención

Existen diferentes formas para obtener TiO_2 en forma de polvos y estos se clasifican en dos grandes grupos: métodos en fase vapor y métodos en solución.

Métodos en fase vapor:

- i. *Hidrólisis en fase gas de TiCl_4* . Este proceso incluye la mezcla completa de TiCl_4 gasificado con gases reactantes (hidrógeno y oxígeno). El gas reactante ebulle a altas temperaturas y es entonces cuando ocurre la disolución de TiCl_4 en los gases reactantes. Los polvos comerciales Degussa P25 se elaboran usando este método.
- ii. *Oxidación en fase gas de TiCl_4* . El TiO_2 en polvo puede producirse por oxidación volátil de metales clorados (por ejemplo TiCl_4) a altas temperaturas usando reactores de aerosol con flama y presiones cercanas a la atmósfera.
- iii. *Hidrólisis de alcóxidos de titanio en fase vapor*. Los vapores de alcóxidos de titanio [Ti(OR)_4] y agua son rociados con gas nitrógeno en una cámara de hidrólisis. La reacción de hidrólisis ocurre rápidamente para formar partículas esféricas de TiO_2 .

Métodos en solución:

En la mayoría de los casos se busca la obtención de partículas submicrométricas y nanométricas con una estrecha dispersión de tamaño, capaces de producir polvos de gran área superficial. Independientemente de las buenas características que puede tener el material obtenido por esta vía (solución), el costo es elevado y no compite con la producción de partículas por el método de oxidación.

Estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales avanzados, para estudios fundamentales de laboratorio, y adicionalmente también permiten preparar precursores que pueden ser utilizados para la obtención de películas de fotocatalizadores depositadas sobre distintos sustratos. Para el caso de TiO_2 , los precursores pueden ser TiCl_4 o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente en presencia de agua y producen partículas primarias del óxido hidratado.

De acuerdo con Brinker (Brinker, C.J., Scherer, G., 2000) el tamaño y la densidad de las partículas obtenidas están estrechamente relacionados con la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Por evaporación o desestabilización, pueden producir geles, que a su vez se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol

y ácido y se completa la cristalización (comúnmente anatasa, aunque los precursores dializados a pH bajo (0-2) pueden conducir a rutilo). El método sol-gel es uno de los métodos en solución para preparar polvos y películas con excelentes propiedades. A continuación se enlistan alguno de los métodos en solución más utilizados:

- i. *Sol-gel*. Es reconocido como un método eficiente para preparar TiO_2 ya que favorece con facilidad la síntesis de materiales cerámicos. Una buena homogeneidad de la solución a escala molecular y un control adecuado de los parámetros experimentales, permiten la incorporación de una variedad de metales dopantes en la matriz de TiO_2 .
- ii. *Hidrólisis en fase líquida de TiCl_4* . Los polvos también pueden formarse por una reacción de hidrólisis en fase líquida. Esta ruta también ha sido usada comercialmente para preparar TiO_2 en forma de finas partículas. El TiCl_4 se solubiliza en agua y la reacción de hidrólisis toma lugar a altas temperaturas.
- iii. *Método hidrotérmico*. Éste método usa soluciones como solventes y precursores a altas temperaturas y presiones. El TiCl_4 y el $(\text{Ti}(\text{SO}_4)_2)$ son los precursores más utilizados.
- iv. *Método de recubrimientos*. Algunas investigaciones (Brinker, C.J., Scherer, G., 2000) han mostrado que las películas delgadas de TiO_2 tienen mucha mayor actividad fotocatalítica que los polvos comerciales. Hay dos tipos de métodos para preparar películas. El primero deposita los polvos de catalizador por la aglomeración directa o dip-coating. El segundo forma la película de TiO_2 sobre un sustrato, realizando un depósito químico en fase vapor (CVD), usando un precursor metalorgánico (MOCVD), sol-gel o spray coating.

1.2 Fotocatálisis heterogénea

1.2.1 Principios

Los procesos de oxidación avanzada (POA) o tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes. Los procesos involucran la generación y uso de especies oxidantes, como el radical hidroxilo (OH^\cdot) (no confundir con el ión hidroxilo OH^- que no es un radical libre). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

Algunos procesos, como la fotocatálisis heterogénea y la radiólisis, entre otras, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones a contaminantes

tóxicos pocos susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenuros. En el caso particular de un semiconductor en un medio acuoso, se generan radicales OH^\cdot que son especies altamente oxidantes, y, por otro lado, los electrones fotoexcitados podrían generar la especie reductora O_2^\cdot en presencia de oxígeno. Basándose en esta propiedad, se utilizan partículas de TiO_2 excitadas con radiación UV con objeto de degradar compuestos orgánicos persistentes disueltos en agua mediante reacciones de oxidación o reducción.

La tabla 1.3 muestra una clasificación de las TAO, las cuales se pueden dividir en dos grupos: procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos.

Tabla 1.3 Clasificación de las tecnologías avanzadas de oxidación	
Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en agua sub- y supercrítica	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)
Procesos fotoquímicos	Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Fotólisis del agua en ultravioleta al vacío (UVV)	Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
UV/ peróxido de hidrógeno	Oxidación electroquímica
UV/O_3	Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones
Foto-Fenton y relacionadas	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica-Ultrasonido

Fuente: García, D., (2009)

1.2.2 Mecanismos y cinética

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones, transferencia de hidrógeno, depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. Usada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de los nuevos «Procesos Avanzadas de Oxidación» (PAO) para los tratamientos de purificación de aire y agua.

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas; en general consta de los siguientes pasos:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.

- 4) Desorción del/de los producto/s.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

El paso 3 a su vez, por ser de mayor complejidad se subdivide en 3 pasos:

Paso 3: Reacción en la fase adsorbida.

- i. Adsorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica.
- ii. Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos (vacancias electrónicas).
- iii. Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción (en el caso del O₂, NO, etc.), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc. (Herrmann J.,1999)

El principio en el que se basa esta etapa es la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco h^+ , en la banda de valencia:

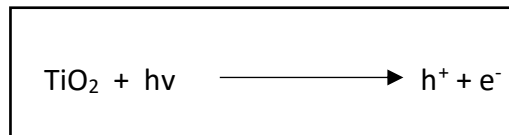


Figura 1.2 Esquema del paso 3 (Herrmann J.,1999)

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan de lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia, cada ión formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de la reacción la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. Una vez creados los pares -electrón (h^+ , e^-), estos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies ahí adsorbidas. Otra posibilidad del par hueco-electrón, es su recombinación, la cual no es útil en las reacciones fotocatalíticas y debe ser evitada o minimizada.

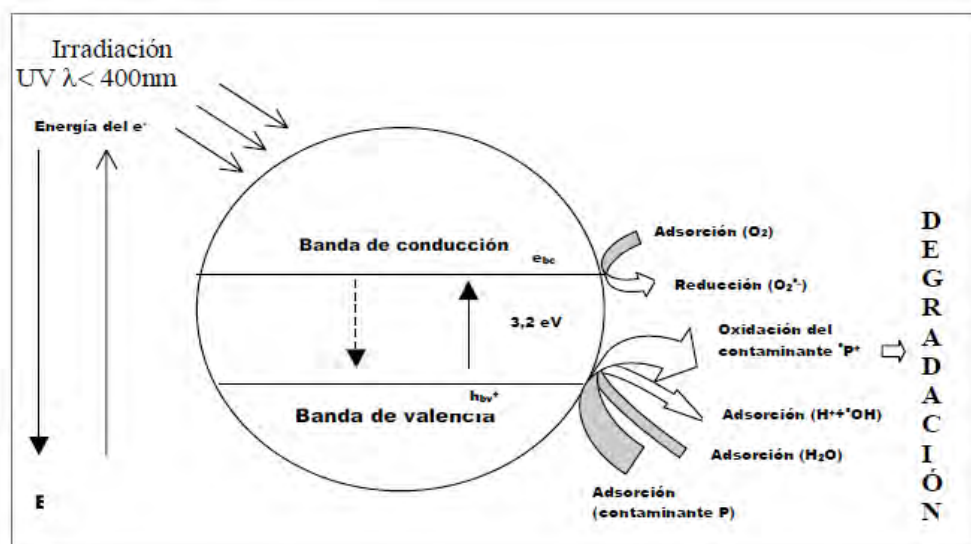


Figura 1.3 Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio (Herrmann, J.,1999).

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, porque reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical D^+ . Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbidos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

En la aplicación de la fotocatalisis al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical OH^\bullet , que posteriormente oxidará al contaminante:

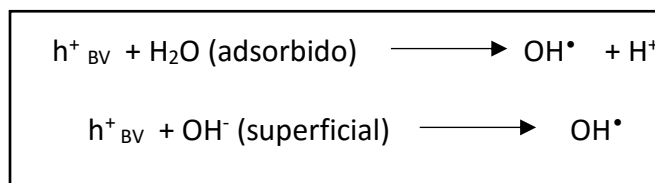


Figura1.4 Formación del radical OH^\bullet (Herrmann, J.,1999).

1.3 Uso de TiO₂ como fotocatalizador en procesos de oxidación avanzada

1.3.1 Tamaños de partícula

El método de síntesis tiene un papel importante sobre las características que puede adquirir el material a sintetizar. Por esta razón es importante una adecuada selección del método de preparación, de acuerdo a la aplicación final y la forma del material que se desea obtener. En fotocatalisis, el TiO₂ en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las aplicaciones para tratamiento de aguas (Fujishima A. y Zhang X., 2006). Cabe mencionar que en el área de fotocatalisis, para el tratamiento de contaminantes dispersos en medios líquidos y gases, los materiales nanométricos han presentado algunas ventajas sobre los coloides, donde estos últimos hacen referencia a tamaños mayores. Sin embargo, el uso de TiO₂ en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación.

1.3.2 Problemática de separación TiO₂ – agua tratada

Habitualmente, el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en reactores donde el catalizador se encuentra suspendido en forma de partículas finas para aumentar el área de contacto directo con la luz y con los reactantes. Asimismo, el empleo de partículas nanométricas confiere al TiO₂ propiedades físico-químicas más activas desde el punto de vista fotocatalítico; sin embargo, al momento de recuperar el catalizador del agua tratada para su reutilización, el tamaño y la morfología puede convertirse en un inconveniente. De este modo, la utilización de partículas de TiO₂ da lugar a la presencia de sólidos en suspensión al final del tratamiento fotocatalítico. Para solventar este problema, se han planteado dos posibles soluciones: una basada en un post-tratamiento o una operación integrada para separar el catalizador del efluente tratado (decantación, filtración, membranas); y la otra, el soportar o inmovilizar el TiO₂ (o cualquier foto-catalizador) en un material de soporte que evite las etapas de separación y recuperación.

Un gran número de estudios han planteado la utilización de soportes para la fijación del TiO₂, entre ellos destacan vidrio, carbón activado, polímeros, óxido de silicio, celulosa, etc (Shan, A.Y., 2010). También se ha investigado la inmovilización del TiO₂ en soportes de arcillas naturales (sepiolita, zeolitas, tezontle) (Xie, Z., 2009, Fukahori, S., 2003 y Martínez, S., 2014) de elevada capacidad de adsorción y bajo coste, o el empleo de membranas fotocatalíticas de diversos materiales (alúmina, poliméricas, cerámicas) (Bellobono, I. 2005).

Sin embargo, la inmovilización de la fase activa (TiO_2) sobre un soporte limita en parte la transmisión y la absorción de los fotones a los centros activos del catalizador, así como las etapas de transferencia de materia entre los reactantes y el catalizador. Además, el uso de catalizadores inmovilizados a menudo implica también ciertas limitaciones operacionales, como caudales más pequeños, o el uso de diseños de foto-reactores menos eficientes, como los estanques solares. Otro problema de las películas de catalizador surge de la dificultad que entraña preparar materiales que den lugar a una alta estabilidad TiO_2 -soporte ya que, en muchos casos, durante la operación se produce cierta “lixiviación” de la fase activa, lo que lleva consigo una pérdida de la estabilidad del fotocatalizador, donde la necesidad de regenerar o sustituir el material soportado, con un post-tratamiento para evitar el vertido de las partículas de TiO_2 junto al agua tratada.

Por todo ello, la operación con el catalizador en suspensión sigue siendo actualmente una alternativa válida, aunque requiera llevar a cabo una etapa de recuperación o un proceso integrado de separación para evitar la pérdida de fotocatalizador. En esta línea, se pueden plantear diferentes alternativas como la propuesta por Xue et al (Xue, X. 2008), que plantea la separación, recuperación y reutilización del catalizador mediante una etapa de ultrafiltración, obteniendo una buena eficiencia en la separación y manteniendo el nivel de actividad fotocatalítica en los sucesivos usos. No obstante, se debe tener en cuenta que la ultrafiltración supone un aumento considerable de los costos, y hace más complejo el tratamiento global (ensuciamiento, regeneración de la membrana).

En este contexto, surge la idea de la recuperación del catalizador al final del proceso mediante la sedimentación a través del ajuste del pH al punto de carga cero (PZC) del catalizador, para recuperar por sedimentación prácticamente la totalidad de las partículas en suspensión (90-95%). Por lo tanto, la sedimentación se debe tener en cuenta como una interesante alternativa ante la inmovilización, que permite mas altas eficiencias fotocatalíticas con costos de operación relativamente bajos. No obstante, un fotocatalizador soportado o inmovilizado con las adecuadas propiedades mecánicas para ser estable en el medio de reacción, manteniendo además una elevada fotoeficiencia en la fotodegradación de la materia orgánica, constituye un sistema catalítico de enorme interés para su aplicación a escala real.

1.3.3 Dopado

La modificación del TiO_2 mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos a la estructura del TiO_2 en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina. Normalmente esta estrategia persigue extender la fotoabsorción de la luz a longitudes de onda de menor energía, o a favorecer la separación de las cargas foto-generadas. La extensión de la absorción al rango del visible, que constituyen el 43% de la energía del espectro solar en la superficie de la tierra, (Theo, W. 2012) es un alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocátalisis solar,

por ello en la última década se han dedicado numerosos esfuerzos a extender la respuesta espectral la zona del visible mediante el dopaje.

El dopaje en los metales de transición ha sido exhaustivamente investigado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Recientes investigaciones encontraron que el dopaje puede expandir la foto-respuesta del TiO_2 al espectro visible. El proceso de dopaje involucra inserción de iones a la estructura del TiO_2 , niveles impuros de energía en la banda de energía son formados, como se indica:

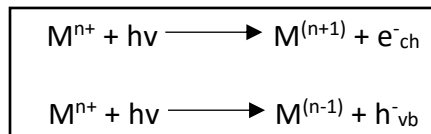


Figura 1.5 Generación de electrón-hueco (Meng N., Leung M., Leung D. y Sumathy K., 2005)

donde M y M^{n+} representan al metal y al ion metal dopante respectivamente.

Numerosas investigaciones en el dopado metálico iónico para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 han sido llevadas a cabo exclusivamente para su aplicación en el tratamiento de agua/aire. Se puede decir que el efecto fotocatalítico del TiO_2 es muy sensible a los métodos de dopado iónico metálico (Meng, N., Leung, M., Leung D. y Sumathy, K., 2005).

1.4 Sedimentación

1.4.1 Principios

La sedimentación es un proceso mecánico de separación sólido-líquido que, bajo el efecto de una fuerza externa, separa una suspensión en una corriente de alta concentración de sólidos y otra corriente libre de sólidos.

En el proceso de sedimentación la fuerza externa que impulsa el movimiento de las partículas sólidas puede ser electromotriz, centrífuga, gravitacional o de otra especie (Geankoplis, 1998).

1.4.2 Tipos

Se pueden encontrar cuatro tipos de sedimentación: de partículas discretas, de partículas floculantes, por caída libre e interferida (Brown, J., 1971).

- i. **Sedimentación por partículas discretas.** Se llama partículas discretas a aquellas que no cambian de características (forma, tamaño, densidad) durante la caída. Se denomina sedimentación o sedimentación simple al proceso de depósito de partículas discretas.
- ii. **Sedimentación de partículas floculentas.** Las partículas floculentas son aquellas producidas por la aglomeración de partículas coloides desestabilizadas a consecuencia de la aplicación de agentes químicos. A diferencia de las partículas discretas, las características de este tipo de partículas; forma, tamaño, densidad, sí cambian durante la caída. Se denomina sedimentación floculenta o decantación al proceso de depósito de partículas floculentas.
- iii. **Sedimentación por caída libre.** Cuando existe una baja concentración de partículas en el agua, éstas se depositan sin interferir, se denomina a este fenómeno caída libre.
- iv. **Sedimentación interferida.** Cuando hay altas concentraciones de partículas, se producen colisiones que las mantienen en una posición fija y ocurre un depósito masivo. A este proceso de sedimentación se le denomina depósito o caída interferida o sedimentación zonal.

1.4.3 Fuerzas que actúan sobre la partícula

Según Streeter (1987) las fuerzas que actúan sobre la partícula en el proceso de sedimentación son las siguientes:

Peso de la partícula (W_p): Corresponde al efecto del campo gravitacional terrestre sobre la masa de la partícula que actúa en dirección y sentido vertical respecto de la superficie terrestre y define la dirección de la velocidad de la partícula. Matemáticamente se puede evaluar como sigue:

$$W_p = m_p \cdot g = \rho_p \cdot V_p \cdot g \quad (1.1)$$

Donde:

W_p : Peso de la partícula

m_p : Masa de la partícula

g : Aceleración de gravedad

ρ_p : Densidad aparente de la película

V_p : Volumen de la partícula

Fuerza de flotación (F_f): la fuerza de flotación o empuje, es la fuerza ejercida por el fluido sobre la partícula que se sumerge en él y que posee la misma dirección de la aceleración de la gravedad, pero con un sentido contrario al peso propio de la partícula (W_p). Su valor es igual al peso del fluido que es desplazado por el volumen de la partícula, como lo indica la ecuación:

$$F_f = m_f \cdot g = \rho_f \cdot V_p \cdot g \quad (1.2)$$

Donde:

F_f : Fuerza de flotación

m_f : Masa de fluido desplazado por el volumen de la partícula

ρ_f : Densidad media del fluido

g : Aceleración de gravedad

V_p : Volumen de la partícula

Fuerza de arrastre (F_a): esta fuerza es una combinación de las fuerzas de inercia y de rozamiento, se origina por los efectos viscosos del fluido sobre la superficie sólida de la partícula, ya que al existir un movimiento de un cuerpo sólido en un fluido aparecen estos esfuerzos de corte proporcionales al gradiente de velocidad relativa entre el sólido y el fluido, los cuales se manifiestan como una fuerza que actúa en sentido opuesto al movimiento de la partícula. Esta fuerza depende tanto del tipo de fluido, como del régimen de escurrimiento que se genera. En el caso de los fluidos newtonianos como el agua, esta fuerza depende de un coeficiente empírico denominado como coeficiente de arrastre, el cuál es determinado a partir del número de Reynolds. Esta fuerza se puede evaluar con la ecuación:

$$F_a = C_D \cdot \rho_f \cdot A_p \cdot \frac{|u| \cdot u}{2} \quad (1.3)$$

Donde:

C_D : Coeficiente de arrastre

A_p : Área transversal a la dirección de escurrimiento de la partícula

u : Velocidad relativa de la partícula respecto del fluido

ρ_f : Densidad media del fluido

El cálculo del área transversal a la dirección de escurrimiento de la partícula se realiza a través de la siguiente ecuación:

$$A_p = \frac{\pi \cdot x^2}{4} \quad (1.4)$$

Donde:

x : Diámetro de la partícula

1.4.4 Factores que afectan la sedimentación

Las variaciones de concentración de materias en suspensión modifican, en primer lugar, la forma de sedimentación de las partículas, así como las propiedades de las partículas modifican la forma de depósito. Adicionalmente, variaciones de concentración de partículas o de temperatura producen variaciones de densidad del agua y originan corrientes cinéticas o térmicas que, a su vez, generan cortocircuitos hidráulicos en las unidades de tratamiento (Bond, 1960).

Efecto de la concentración

Alayón observó que el incrementar el número de partículas en un fluido, disminuye la velocidad de descenso de cada partícula por separado, por lo que las suspensiones que poseen una alta concentración, presentan grandes disminuciones en la velocidad de sedimentación de las partículas, lo que ocurre a raíz de un fenómeno usualmente referido como impedimento del proceso de sedimentación; éste hace que la velocidad de sedimentación de la masa de las partículas ocurra a una velocidad casi uniforme. (Alayón, 1995) En suspensiones de concentración diluida, las partículas descienden libremente en el fluido, que es desplazado hacia arriba por las partículas que llegan al fondo, las suspensiones de concentración intermedia sedimentan en canales, dichos canales son aproximadamente de la medida del diámetro de las partículas y se desarrollan durante la sedimentación, aumentando debido a la fuerza del flujo que se desplaza hacia arriba a través de la masa de sólidos.

Efecto de la forma de la partícula

La forma de la partícula afecta notablemente la velocidad de sedimentación, ya que es ésta la que determinará la influencia de la fricción superficial o arrastre de la partícula en el proceso (Alonso, 1995); al poner en contacto cualquier superficie con un fluido y si existiera un movimiento relativo entre ellos, se desarrollará una fuerza de fricción en el sólido y el fluido, aunada a lo cual se genera otra fuerza debido a la aceleración o desaceleración del fluido. Estos efectos se pueden presentar cuando se cambia la trayectoria del fluido o cuando el fluido rodea un cuerpo sólido colocado en su trayectoria. Este fenómeno es llamado arrastre debido a la forma.

Es así como la mayoría de los trabajos dirigidos al estudio de la velocidad de sedimentación de partículas, conociendo la influencia de la forma, enfocan básicamente su investigación considerando dos grupos de estudio: las partículas esféricas y las que no lo son.

Las partículas en disolución pueden sufrir alteración espacial, es decir, pueden cambiar de posición con el tiempo. Esto puede ser debido a procesos de difusión (en un gradiente

de concentración, las partículas tienden a ir de la zona de mayor concentración a la de menor concentración) o bien a procesos de sedimentación (Bond, A., 1960).

Una vez entendido que las propiedades de caída así como la forma determinarán en gran parte la velocidad de sedimentación, a continuación se darán una serie de consideraciones para los modelos matemáticos aplicables.

La observación del dióxido de titanio mediante microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy: TEM) ha permitido conocer de forma directa el tamaño y forma de las partículas que componen una suspensión de TiO_2 en agua. En la figura 1.3 pueden verse los resultados obtenidos utilizando microscopio electrónico (Zeiss Instruments) de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada.

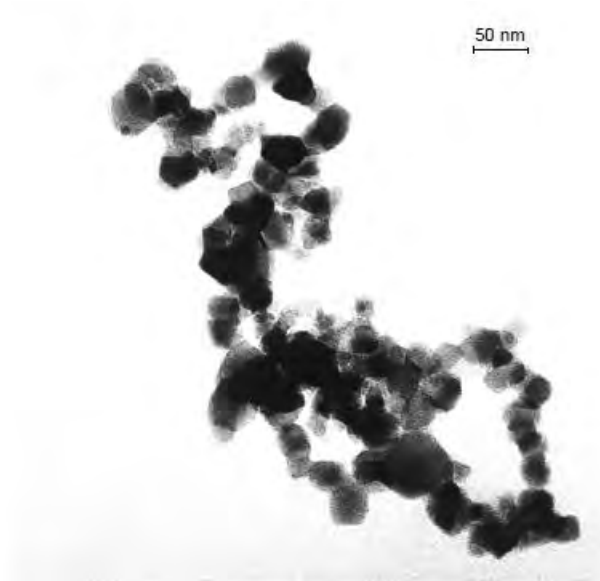


Figura 1.3 Fotografía TEM de TiO_2 Degussa P25 en solución acuosa, 140 000 aumentos (Fernández P. 2003).

Se observa que las muestras son muy polidispersas, apareciendo partículas no esféricas cuyos tamaños mínimos son de 20 a 30nm para las partículas primarias y tamaños superiores para los que serían los agregados de partículas. En general se aprecian formas ovaladas y muy irregulares, lo que va a dificultar la aplicación de teorías y ecuaciones básicas del campo de los coloides.

En la investigación que se llevará a cabo, las suspensiones se realizarán con TiO_2 Degussa P25, hay que puntualizar que se trata de un TiO_2 que la empresa Degussa sintetiza con fines comerciales. Su proceso de síntesis no ha sido pensado para optimizar la producción de partículas especialmente pequeñas, ni esféricas, ni todas iguales, de modo que su comportamiento dista mucho de ser el de un coloide modelo.

Para conocer la dinámica del proceso de sedimentación se hacen una serie de suposiciones:

- i. Aunque las partículas no son esféricas, se hace la suposición que su forma se asemeja a una esfera.
- ii. El recipiente empleado tiene dimensiones espaciales suficientemente grandes en comparación con los tamaños de partícula y con las distancias de separación entre las mismas. De este modo, se puede considerar que los efectos de frontera son despreciables.
- iii. La interacción entre partículas se considera de tipo esferas duras.
- iv. El tratamiento espacial del problema se reduce a una sola dimensión, la caída de las partículas por la acción de la gravedad.

1.4.5 Velocidad

Una vez que se toma en cuenta todo lo anterior, los modelos matemáticos empiezan a tomar forma y recordando que el fenómeno de sedimentación de partículas discretas por caída libre, también denominado en soluciones diluidas, puede describirse por medio de la mecánica clásica; también como fue indicado en términos físicos, en un proceso de sedimentación gravimétrica, se considerará sólo la existencia de las fuerzas mecánicas, originadas por la acción de un campo de fuerza gravimétrico o centrífugo, la flotación o empuje, el arrastre viscoso y por último la inercia.

Considerando una sedimentación de micro partículas en que la fuerza dominante es generada por el campo gravitatorio, es posible modelar el comportamiento de una partícula rígida de forma esférica, la que se sumerge en un fluido viscoso desde una posición dada con una velocidad inicial nula, al aplicarse a ésta la ecuación de D'Alambert, y considerando sólo los términos de cambio de cantidad de movimiento, el peso de la partícula, la fuerza de flotación o empuje y la fuerza de arrastre viscoso que se ejercen sobre la partícula, lo que da lugar a la ecuación (1.14), donde z representa la posición de la micropartícula en el sentido de la aceleración de gravedad:

$$m_p \cdot \frac{d^2z(t)}{dt} = W_{\text{partícula}} - F_{\text{flotación}} - F_{\text{arrastre}} \quad (1.5)$$

En la figura 1.4 se pueden apreciar mejor las fuerzas que actúan sobre una partícula suspendida, donde la fuerza de flotación y de arrastre actúan de manera inversa al peso de la partícula.

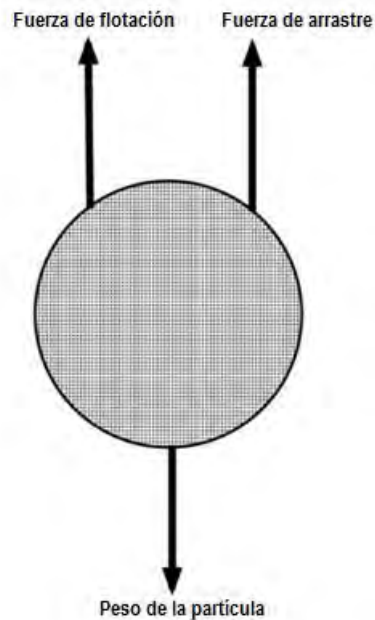


Figura 1.4 Diagrama de las fuerzas que actúan sobre una partícula esférica suspendida en medio acuoso. (Trawinski, 1975)

Como todo movimiento de un sólido, en este caso una partícula esférica en un medio viscoso, presenta una primera fase de movimiento, en que existe una desaceleración y por lo tanto la velocidad de la partícula es variable con respecto del tiempo y de la posición (Trawinski, 1975). A medida que la partícula se sumerge en el fluido, ésta tiende a un estado de equilibrio estático, donde el peso de la partícula es compensado por la acción de las fuerzas de flotación y arrastre, de modo que la partícula alcanza una velocidad de sumergimiento constante a la que se le denomina velocidad terminal o límite.

El problema de evaluar matemáticamente la solución, fue resuelto analíticamente por Stokes, sin embargo, esta solución tiene una muy importante restricción, la que se refiere al régimen de escurrimiento del fluido por sobre la esfera, debe no sólo ser laminar, sino que además su Número de Reynolds debe ser menor a 0.25 a fin de asegurar la exactitud en el valor del coeficiente de arrastre para una esfera rígida.

Considerando que el número de Reynolds que se presenta sobre la partícula esférica no es mayor a 0.25, se puede obtener la siguiente solución genérica para la ecuación diferencial (1.15), entendiendo que la dirección de movimiento es según la dirección del campo gravitatorio.

$$\frac{d^2z(t)}{dt^2} = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot g}{\rho_p} \cdot e^{-\frac{3 \cdot \pi \cdot u}{m_p} t} \quad (1.6)$$

Donde:

$\frac{d^2z(t)}{dt^2}$: Aceleración de la partícula
 ρ_p : Densidad media de la partícula
 ρ_f : Densidad media del fluido
 m_p : Masa de la partícula
 g : Aceleración de la gravedad
 u : Viscosidad dinámica del fluido
 t : Tiempo

Integrando la función de aceleración de la micropartícula es posible obtener la expresión de la velocidad de ésta en función del tiempo.

$$\frac{dz(t)}{dt} = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot m_p \cdot \vec{g}}{3 \cdot \pi \cdot x \cdot \mu \cdot \rho_p} \cdot \left(1 - e^{-\frac{3 \cdot \pi \cdot x \cdot \mu}{m_p} t} \right) \quad (1.7)$$

Donde:

$\frac{dz(t)}{dt}$: Velocidad de sedimentación de la partícula

Siendo la posición de la partícula evaluable a partir de la siguiente ecuación:

$$\vec{z}(t) = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot m_p \cdot \vec{g}}{3 \cdot \pi \cdot x \cdot \mu \cdot \rho_p} \cdot \left(t + \frac{m_p}{3 \cdot \pi \cdot x \cdot \mu} \cdot e^{-\frac{3 \cdot \pi \cdot x \cdot \mu}{m_p} t} \right) \quad (1.8)$$

Donde:

$\vec{z}(t)$: Posición de la partícula medida desde su posición inicial de sedimentación en el sentido del campo gravitatorio.

Considerando un tiempo de sumergimiento que tienda al infinito, la expresión anterior permite determinar la velocidad de sumergimiento terminal de la partícula a la que se le denomina velocidad de Stokes, la que adopta la forma siguiente y tiene como dirección la del campo gravitatorio:

$$V_{St} = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot x^2 \cdot g}{18 \cdot \mu} \quad (1.9)$$

Donde :

V_{St} : Velocidad de Stokes

Esta velocidad en el caso de conjuntos o colectivos de partículas se ve influenciada por la interacción que se genera entre las partículas, las que se pueden manifestar a través de choques entre partículas, las interacciones hidrodinámicas entre éstas, el arrastre engendrado por la turbulencia provocada por la sedimentación dentro del recipiente donde ésta ocurre, a las que se suman las fuerzas electroquímicas superficiales.

Estos efectos, dependiendo de la concentración de material particulado tienden a disminuir la velocidad de sedimentación, de ahí la importancia de su evaluación. Estos efectos se han analizado desde una perspectiva de carácter netamente empírico por lo complejo de los fenómenos involucrados, lo que ha dado lugar a la aparición de diversas funciones de corrección a la velocidad de Stokes, a fin de obtener una velocidad más representativa del fenómeno al asociarlo con la concentración volumétrica de partículas presentes en la suspensión. La manera usual de utilizar estas funciones de corrección es la siguiente:

$$v = f(C_v) \cdot v_{St} \quad (1.10)$$

Donde:

v : Velocidad de sedimentación terminal de un colectivo de partículas

$f(C_v)$: Función corrección de velocidad de sedimentación terminal o de Stokes

Por lo general, estas funciones de corrección están asociadas no sólo a la concentración volumétrica de las partículas presentes en la suspensión, sino que además consideran la viscosidad del fluido en el que las partículas están dispersas. De modo que la forma final que toma la función corrección es la siguiente:

$$F(C_v) = \frac{(1-C_v)^2}{\mu(C_v)} \quad (1.11)$$

Donde:

$\mu(C_v)$: Función corrección de viscosidad de la suspensión

Las funciones de corrección de viscosidad que más comúnmente son empleadas para suspensiones con concentraciones pequeñas de material particulado, son las propuestas

por Einstein y Batchelor (Einstein, 1906 y Batchelor, 1982). Estas formas se presentan en el mismo orden a continuación:

$$f(C_v) = (1 + 2.5 \cdot C_v) \quad (1.12)$$

$$f(C_v) = (1 - C_v)^{-4.55} \quad (1.13)$$

De lo expuesto anteriormente se permite concluir que a partir de la ecuación (1.6) se puede determinar el diámetro medio de un colectivo de partículas esféricas rígidas que se sumergen en un fluido viscoso, con velocidad constante que da lugar a un Número de Reynolds menor a 0.25.

Si se considera el caso de partículas que sean de forma no esférica, independientemente que su geometría sea simétrica o asimétrica, se utiliza el concepto de factor de esfericidad, el que se define como la división entre el área de una esfera cuyo volumen sea idéntico al de la partícula a medir y el área superficial de ésta. Por extensión del concepto anterior, el factor de esfericidad puede también definirse como el cuadrado de la división entre el diámetro de una esfera de volumen idéntico y el diámetro de una esfera de área idéntica al de la partícula.

$$k_\psi = \frac{A_{0k}}{A_{0P}} = \left(\frac{x_v}{x_{A0}} \right)^2 \quad (1.14)$$

Donde:

k_ψ : Factor de esfericidad

A_{0k} : Área de una esfera de volumen idéntico al de la partícula

A_{0P} : Área efectiva de la partícula

x_v : Diámetro de una esfera de volumen idéntico

x_{A0} : Diámetro de una esfera de área idéntica

A partir de esta relación se plantea el denominado factor dinámico de forma, que se define como la división entre la velocidad estacionaria real de sedimentación de la partícula esférica cuyo volumen sea idéntico al de la partícula asimétrica. En el caso de que durante la fase de velocidad de sedimentación estacionaria se presente un Número de Reynolds menor a 0.5, el factor de corrección de la velocidad de sedimentación por efecto de la geometría de la partícula pasa a ser la raíz cuadrada del factor de esfericidad y la división entre la velocidad de Stokes de la partícula y la velocidad de Stokes de una partícula esférica de volumen idéntico (Bernhardt, 1990 y Bokhardt, 1997).

$$K_\phi = \sqrt{K_\psi} = \frac{V_{St,p}}{V_{St,e}} \quad (1.15)$$

Donde:

K_{ϕ} : Factor de corrección

$V_{St,p}$: Velocidad de Stokes de la partícula

$V_{St,e}$: Velocidad de Stokes de una partícula esférica de volumen idéntico

Luego, para la representación de la distribución de tamaño de partícula, se utiliza el diámetro de la partícula esférica de volumen idéntico, el que se evalúa a partir de la siguiente ecuación:

$$X = \sqrt{\frac{1}{K_{\phi}} \cdot \frac{18 \cdot \mu \cdot V_{St}}{f(C_v) \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g}} \quad (1.16)$$

1.4.6 Fuerzas electroquímicas

En términos fisicoquímicos en un proceso de sedimentación gravimétrica existen dos tipos de fuerzas, las que corresponden a las fuerzas mecánicas originadas por la acción de un campo de fuerzas gravimétrico o centrífugo y las fuerzas de tipo electroquímico que se dan por la acción de las diferencias de potencial electrostático entre las superficies de las partículas, las fuerzas de Van der Waals y otras; a todas estas fuerzas de origen electroquímico se les denominan como fuerzas débiles y son modeladas a través de la teoría DLVO, desarrollada por Derjagin, Landau, Verwey y Overbeck (Bernhardt, C., 1990). Tanto Derjagin y Landau en Unión Soviética como Verwey y Overbeck en Holanda, desarrollaron en los años 1940 una teoría sobre la estabilidad de los coloides liofóbicos, conocida hoy en día como teoría DLVO por las iniciales de los apellidos de los investigadores mencionados.

La base de la teoría DLVO es la demostración que, por ser aditivas las fuerzas de interacción molecular de Van der Waals, su rango de acción puede extenderse al tamaño coloidal. En cuanto a las fuerzas de repulsión son esencialmente las de repulsión electrostática debido a la presencia de la doble capa eléctrica.

1.5 Problemática de la separación de TiO_2 en fotocátalisis heterogénea

Como se explicó anteriormente el proceso de fotocátalisis solar consiste en la aceleración de una reacción de oxidación catalítica, este proceso tiene lugar cuando la radiación ultravioleta excita a un semiconductor (que en este caso es el TiO_2) y éste, en presencia de oxígeno y agua se comporta como catalizador de la reacción. Ahí es cuando sucede la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del

semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco h^+ , en la banda de valencia.

En el caso particular de un semiconductor en un medio acuoso, los huecos así producidos generan radicales OH^\cdot que son especies altamente oxidantes, y, por otro lado, los electrones fotoexcitados podrían generar la especie reductora O_2^- en presencia de oxígeno. Basándose en esta propiedad, se utilizan partículas de TiO_2 excitadas con radiación UV con objeto de degradar compuestos orgánicos persistentes disueltos en agua mediante reacciones de oxidación o reducción.

1.5.1 Suspensión coloidal

Resulta especialmente interesante estudiar la suspensión de partículas de TiO_2 en un medio acuoso, desde el punto de vista de los procesos que tienen lugar en su superficie, cuando las partículas de semiconductor entran en contacto con un electrolito.

Las partículas en suspensión coloidal se caracterizan fundamentalmente porque presentan un tamaño medio de entre 1nm y $1\mu m$ (Hunter, 1993), por lo que su relación superficie/volumen es muy alta. Por ello, en este tipo de sistemas los fenómenos superficiales cobran una relevancia absoluta. Por otro lado, el material del que están formadas las partículas es un semiconductor, propiedad física que lo hace especialmente interesante sobre todo en su interfase con el medio que lo rodea.

Hay dos subdivisiones clásicas de los sistemas coloidales (Castellan, 1987): (1) liofílicos, o coloides que atraen al disolvente (también llamados geles), y (2) liofóbicos, o coloides que repelen al disolvente (también llamados soles).

Los coloides liofóbicos son siempre sustancias de alta insolubilidad en el medio dispersante. Los coloides liofóbicos suelen ser agregados de pequeñas moléculas.

Los soles son extremadamente sensibles a la presencia de electrolitos, las reacciones de preparación que no producen electrolitos son mejores que aquellas que los producen. Para evitar la precipitación del sol por el electrolito, el sol puede purificarse por diálisis.

1.5.2 Estabilidad de los coloides

La estabilidad de un coloide liofóbico es una consecuencia de la doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales. Por ejemplo, si dos partículas de un material insoluble no presentan una doble capa, pueden acercarse tanto que las fuerzas atractivas de Van der Waals pueden unir las. Contrario a este comportamiento, supongamos que las partículas presentan doble capa; el efecto global es que las partículas se repelen entre sí a grandes distancias de separación, ya que a medida que dos partículas se acercan, la

distancia entre cargas similares (en promedio) es menor que la existente entre partículas de cargas diferentes. Esta repulsión evita el acercamiento de las partículas y estabiliza al coloide.

La adición de electrolitos al sol evita la doble capa difusa y reduce el potencial zeta. Esto disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. El coloide es particularmente sensible a iones de signo opuesto. Estos iones se incorporan en la porción fija de la doble capa, reduciendo la carga neta sobre la partícula. Como la doble capa contiene muy pocos iones, sólo se necesita una concentración muy baja de electrolito para evitar la doble capa y precipitar al coloide. La figura 1.5 muestra la formación de la doble capa eléctrica, y de como se llevaría a cabo la neutralización del coloide por adición de electrolitos.

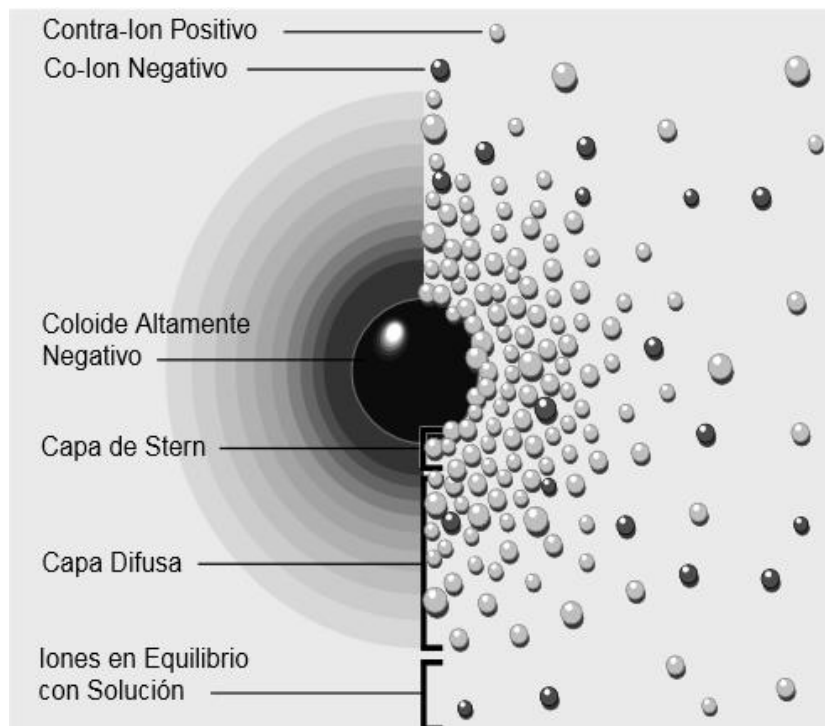


Figura 1.5 Dos maneras de visualizar la doble capa, la vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado. (Potencial zeta: un curso en 5 minutos, zeta-meter inc.)

1.5.3 Desestabilizar la superficie

Esta sección se centra en el estudio de los fenómenos que acontecen en la superficie de la partícula, que entra en contacto con un medio acuoso conteniendo éste una cierta cantidad de especies iónicas, es decir, se analiza el comportamiento de la interfase semiconductor/electrolito (s-e).

Un semiconductor es un sólido cristalino en el que los átomos que lo forman se hallan unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. Se diferencian de otros materiales, entre otras propiedades, por su conductividad eléctrica (Fernández, 2003). Mientras que los metales tienen valores de conductividad entre 10^6 y 10^4 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, los semiconductores presentan conductividades entre 10^4 y 10^{-10} $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ y los aislantes valores aún más bajos. Su comportamiento térmico es también diferente, los semiconductores aumentan su conducción electrónica con la temperatura y los metales funcionan de manera inversa.

Según la teoría de bandas, un semiconductor es una sustancia cristalina con una estructura de estados energéticos distribuidos en forma de bandas de forma que existe una banda de valencia (BV) y otra de conducción (BC), la segunda de las energías superiores a las de la primera. Ambas están separadas energéticamente por una región de estados denominada banda prohibida. La separación energética entre las bandas de valencia y de conducción se conoce como energía de ancho de banda (E_G : Gap Energy). Las especies portadoras de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material semiconductor son los electrones de banda de conducción y los huecos de la banda de valencia; los huecos son estados electrónicos vacíos que pueden asumirse como portadores de carga positiva.

Para un semiconductor en equilibrio térmico y a una temperatura de 0 K todos los estados de la banda de valencia se hallan ocupados por electrones, dejando vacíos los de la banda de conducción. A temperaturas distintas de cero el material posee una energía térmica ($k_B T$) responsable de la generación de pares electrón-hueco con una cierta probabilidad y de su recombinación con otra probabilidad. En condiciones de equilibrio térmico, la velocidad de generación de pares es igual a la de recombinación, por lo que la concentración de electrones y huecos serán iguales en cada instante.

Dependiendo de cuáles son las especies portadoras de carga en el semiconductor se clasifican de la siguiente forma: un semiconductor es tipo $-n$ cuando predominan los electrones como portadores de carga libres, y de tipo $-p$ si los portadores libres mayoritarios son los huecos (Fernández, 2003).

La interfase semiconductor–electrolito (s-e) es un sistema físico-químico cuyo comportamiento fenomenológico puede asemejarse a la interfase creada durante la unión p-n de dos semiconductores.

1.5.4 Fuerza iónica

En una solución de electrolitos, no es sólo la concentración de los iones, la que determina la desviación de la idealidad de la solución, sino también la influencia de la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones del electrolito en solución. Estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre iones con un mismo sentido de cargas, así como la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción o repulsión, etc. interacciones que son conocidas con el nombre de *fuerza iónica* (Skoog, D.M., 1989). La fuerza iónica de una solución es, por lo tanto, una medida de la población total de iones que existen en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y por consiguiente, una medida general de la falta de idealidad del entorno de la solución.

Las fuerzas iónicas son aditivas, cuando una solución contiene dos o más solutos electrolitos fuertes, así, la fuerza iónica total de la solución es la suma de las fuerzas iónicas de los solutos presentes.

Según (Wen et al., 2013) en una suspensión de TiO_2 -Agua, el incremento de la fuerza iónica favorece la aglomeración de las partículas de TiO_2 , esto se debe al adelgazamiento de la doble capa eléctrica y consecuentemente una disminución de las interacciones electrostáticas repulsivas entre las partículas, que es un fenómeno conocido como compresión de la doble capa eléctrica que comprende parte de la teoría de DLVO.

1.5.5 Punto de carga nula

Los iones determinantes del potencial del TiO_2 dispersado en medio acuoso son los OH^- y H^+ del agua, por lo tanto para que exista un punto neutro y dado que el TiO_2 no se disuelve, un pH= 7 daría esa neutralidad. El punto de carga nula (PZC, Point of Zero Charge) de las partículas de óxido en suspensión coloidal se define como el pH del medio para el cual la carga total de la superficie de las mismas es nula.

Dependiendo del tipo de sistema, aporta valores del PZC que están entre pH 5 y 7 (Kosmulski, 2002).

1.5.6 Ventajas y desventajas

En el caso de procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, en estos reactores (CPC), son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. Las partículas de semiconductor pueden utilizarse de dos modos distintos, bien dispersadas como suspensión o bien fijadas sobre un soporte. Los sistemas coloidales presentan eficiencias fotocatalíticas muy superiores a las de los sistemas con el catalizador soportado a la hora de degradar casi cualquier tipo de molécula (Robert, y col., 1999)

La principal dificultad de trabajar con un semiconductor, que es insoluble y está constituido por partículas muy pequeñas (nanométricas) en dispersión acuosa, es la dificultad que presentan a la hora de eliminarlo tras el tratamiento del agua. Además, siendo un catalizador, debe garantizarse la correcta redispersión de las mismas en el agua cuando se desee utilizar de nuevo.

Existen algunos trabajos de separación de catalizador a partir de suspensiones muy concentradas de TiO_2 (Xi y Geisen, 2001), mediante sistemas de filtración, éstos métodos son, sin embargo, costosos debido a las propias membranas y por el consumo energético (costos de operación) que éstas requieren por la elevada presión que debe alcanzarse.

En el caso de los catalizadores soportados, en caso de no querer trabajar con suspensiones, existen múltiples propuestas sobre el tipo de soporte a utilizar. Este es un aspecto todavía a desarrollar y no hay decisión definitiva sobre la solución mas idónea. Se ha usado por ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de suspensión son que evita la separación posterior al tratamiento y su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización posterior. Las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor también son claras (Blanco 2005):

- i. La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
- ii. Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta al hacerlo el flujo de fotones.

- iii. Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente e fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar.
- iv. Aumento de la pérdida de carga del reactor. La consecuencia es un incremento de los costes energéticos, y del capital, ya que se deben instalar sistemas de bombeo de mayor potencia.

1.5.7 Sedimentación de TiO₂ en la actualidad

Con la finalidad de ofrecer un trabajo actual, se hizo una revisión bibliográfica acerca de los últimos avances en cuanto a sedimentación de TiO₂ respecta, a continuación se expondrán los casos más relevantes.

En el artículo publicado por: Wen, L., Weiling, S., Alistair, G. y Jinren, N., en el año 2013, titulado: *Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter*, indican la importancia de la coagulación y sedimentación cuando se trabaja con nanomateriales en suspensión, dentro del artículo se evaluó la sedimentación de tres nanomateriales en soluciones acuosas, los cuales fueron TiO₂, nanotubos de titanio y nanotubos de TiO₂, los cuales son muy parecidos. Las influencias de pH, fuerza iónica y materia orgánica fueron los principales parámetros a evaluar en cuanto a su afectación a la sedimentación.

Los resultados obtenidos fueron que la máxima sedimentación ocurre a un pH cercano al punto de carga cero, pero, los tres materiales se comportaron de manera diferente, aun así la sedimentación siempre se vio intensificada al aumentar la fuerza iónica de la solución, ya sea con Na⁺ o Ca²⁺.

En el artículo: *Alternative assessment of nano-TiO₂ sedimentation under different conditions based on sedimentation efficiency at quasi-stable state*, (Rui, C., et al., 2015) se realizó una investigación que consistió en realizar únicamente mediciones de los tamaños de partícula evaluados a diferentes valores de pH sin tomar en cuenta las medidas de potencial o de fuerza iónica, con lo cual se pudo hacer una predicción de la tendencia de sedimentación de TiO₂ nanométrico, aunque se estima que hay un rango de error significativo, los resultados obtenidos cuando se midieron las concentraciones fueron más precisos y confiables, los cuales proveerán una referencia para continuar con los estudios del comportamiento de la sedimentación de materiales nanométricos. También se encontró que el comportamiento de la sedimentación cuando las muestras fueron sometidas a irradiaciones de luz, diferentes campos eléctricos y cambios de temperatura en el agua tienen influencia en el comportamiento de la sedimentación de

TiO₂ y estos podrían ofrecer una respuesta para el desarrollo de tecnologías de remoción de desechos nanométricos suspendidos en agua en el futuro.

Otro trabajo interesante y muy relacionado con el trabajo que aquí se desarrolla es: *Effects of water chemistry on the destabilization and sedimentation of commercial TiO₂ nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization*, (Hsiung, et al., 2015), en cuyo desarrollo nos indica que actualmente los nanomateriales son considerados como contaminantes emergentes, cuando son desechados al medio ambiente son una grave amenaza para la salud del ser humano, por ello durante la investigación se evaluaron los efectos del pH, de los iones y del ácido húmico (Los ácidos húmicos son unos de los principales componentes de las sustancias húmicas, las cuales son los constituyentes principales del humus, materia orgánica del suelo) en la sedimentación de nanopartículas de TiO₂ comercial en ambientes acuosos. Dentro de los principales resultados se encuentra el tamaño promedio de TiO₂ en suspensión, que fue de 52 ± 19 nm y que el punto de carga cero ocurre a un pH de 6; además la estabilidad de la suspensión de TiO₂ en agua es independiente de la concentración mientras se encuentre en el rango de 50-200 mg/L. Cuando a la suspensión no se le adicionó ningún electrolito, las nanopartículas de TiO₂ únicamente sedimentaron de manera rápida cuando se estableció un pH cercano al punto de carga cero (PZC). Sin embargo, mientras la cantidad de NaCl adicionada va aumentando, le eficiencia de la sedimentación disminuye y en presencia de ácido húmico la suspensión no sedimentó hasta que el ácido fue neutralizado.

En general, como se observará posteriormente, los resultados de esta última investigación, son muy similares a los hallados en la presente tesis.

CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Evaluación del porcentaje de remoción

Se partió de un diseño experimental factorial de bloques, se llaman experimentos factoriales a aquellos experimentos en los que se estudia simultáneamente dos o más factores, y donde los tratamientos se forman por la combinación de los diferentes niveles de cada uno de los factores; para el caso particular de estudio, se evaluarán el factor A) pH y el factor B) concentración de sal.

En la tabla 2.1 se puede observar un ejemplo de las pruebas que se realizaron, en este caso corresponde a concentración de sal 0.001M, también se utilizaron concentraciones de sal: 0M, 0.005M y 0.0075M.

Tabla 2.1 Ejemplo de diseño experimental para [sal]=0.001M				
	Factor: pH	Bloques: Presencia de sal		
TiO ₂ : 0.1 g/L	Valor	NaCl, 0.001 M	KCl, 0.001 M	Sin sal añadida
	5	a,b	a,b	a,b
	6.8	a,b	a,b	a,b
	7	a,b	a,b	a,b
	9	a,b	a,b	a,b
*(a,b)= repeticiones				

22.1.2 Curva de calibración

Las mediciones de TiO₂ se realizaron por espectrofotometría así pues lo primero que se tuvo que hacer fue elaborar una curva de calibración espectrofotométrica. La cantidad de TiO₂ en el agua, una vez finalizada la fotocatalisis, normalmente se sitúa entre 0.1 $\frac{g}{L}$ y 0.3 $\frac{g}{L}$. Por ello el barrido espectrofotométrico para la curva de calibración se realizó con los valores de la tabla 2.2, los cuales incluyen dentro de su rango 0.1g y 0.3g.

Se utilizaron medidas de extinción luminosa a una determinada la longitud de onda como técnica de medida mediante un espectrofotómetro. La longitud de onda a la que se realizaron las medidas es de 800nm (Blanco y col., 2000) por ser un valor para el cual la absorbancia de las muestras se debe solamente a la cantidad de TiO₂ presente en las muestras y no debida a fenómenos de absorción de luz (Grätzel, 1989) debido a sus características como semiconductor. El pH de la suspensión no afecta el resultado de la calibración.

Tabla 2.2 Valores utilizados para elaboración de curva de calibración.	
$\lambda/800$ nm	
Cantidad (g/L)	Absorbancia
0	
0.01	
0.03	
0.05	
0.07	
0.1	
0.2	
0.3	

Para medir la absorbancia de las suspensiones de TiO_2 en agua de todas las muestras se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1280, cuyo rango de longitud de onda es de 190 a 1100nm, opera con una lámpara de halógeno de 20 W, y una lámpara de deuterio, es un espectrofotómetro de haz simple, el cual se puede observar en la figura 2.1.



Figura 2.1 Espectrofotómetro Shimadzu UV-1280.

Inicialmente se prepararon 100 mL de una solución de $5 \frac{g}{L}$ de TiO_2 y a partir de ésta se tomaron pequeños volúmenes para ir preparando las demás muestras, en la tabla 2.3 se pueden observar las alícuotas que se fueron tomando para realizar las disoluciones de la suspensión de TiO_2 en agua, como muestra el siguiente ejemplo:

$$(V_f) = \frac{(0.01 \frac{g}{L})(100mL)}{(5 \frac{g}{L})} = 0.2 \text{ mL}$$

Se tomaron 0.2 mL de la suspensión [$5 \frac{g}{L}$] y se diluyeron en 100 mL para obtener una cantidad final de $0.001 \frac{g}{L}$

Tabla 2.3 Diluciones utilizadas para la curva de calibración.	
Cantidad/$\frac{g}{L}$	Volumen/mL
0	0
0.01	0.2
0.03	0.6
0.05	1
0.07	1.4
0.1	2
0.2	4
0.3	6

2.2 Pruebas de sedimentación

Se realizaron pruebas de sedimentación simultáneas (a, b) en probetas de vidrio de 100mL, en las que se midió la altura del espejo de lodos con respecto al tiempo; manteniendo la concentración del electrolito (NaCl y KCl) fija, adicionando 0.1 g de TiO_2 , todas las mediciones de masa se realizaron en la balanza analítica que se puede observar en la figura 2.3, además se modificó el pH con HCl y NaOH a valores cercanos al pzc (punto de carga cero) del TiO_2 y a aproximadamente $pH=6.8$ que es el pzc (Kosmulski, 2002) y las mediciones de pH se realizaron con el pH-metro de la figura 2.4; en las tablas 2.4 y 2.5 se pueden observar las características principales de los reactivos utilizados para la elaboración de las muestras.

Cabe destacar que a dichos instrumentos se les realiza una calibración periódica por parte de personal del Instituto de Ingeniería, lo que garantiza el estado óptimo de los mismos.



Figura 2.3 Balanza analítica Ohaus, Explorer con una capacidad de 210 g y una precisión de 0.1 mg.



Figura 2.4 pH-metro Inolab 7110.

Tabla 2.4 Reactivos		
Reactivo	Pureza	Procedencia
Ácido Clorhídrico (HCl)	Disolución acuosa grado reactivo contiene aproximadamente 37 % ácido clorhídrico fumante.	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sodio (NaOH)	mayor a 97%	Sigma-Aldrich
Cloruro de Sodio (NaCl)	99.58%	Farmacia París
Cloruro de Potasio (KCl)	99.76%	Farmacia París

Dióxido de Titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio que se utilizó fue el Aeroxide TiO₂ P25, de la marca aerosil cuyas principales propiedades se observan en la Tabla 2.1

Tabla 2.5 Valores típicos de Aeroxide TiO ₂ P25.)		
Propiedades	Unidad	Valor
Área superficial específica	m ² / g	35-65
pH		3.5-4.5
Densidad	g / L	100-180
Pureza	%	≥ 99.50
Contenido de Al ₂ O ₃	%	≤ 0.300
Contenido de Fe ₂ O ₃	%	≤ 0.200
Contenido de HCl	%	≤ 0.050

Extraído de (Aerosil, 2012)

Se eligió un método de preparación de las suspensiones que permita evaluar sus propiedades coloidales, esto se hizo sin perder de vista que los resultados de la caracterización coloidal básica, a escala laboratorio, deben encontrar una aplicación en el campo de la fotocatalisis solar y a nivel de planta piloto.

La concentración de partículas empleada en las experiencias se eligió teniendo en cuenta el desarrollo de los experimentos de fotocatalisis solar con TiO₂ Degussa P25, el fin es lograr la sedimentación y recuperación del catalizador tras realizar los ensayos de tratamiento con aguas contaminadas. Por ello, se plantea aproximar las condiciones de trabajo de este estudio a las empleadas en la fotocatalisis solar. En los ensayos de fotocatalisis se utilizan suspensiones de TiO₂ con una cantidad de 100 mg/L, ya que en tal caso la degradación de gran cantidad de contaminantes persistentes alcanza una eficacia óptima (Fernández-Nieves, A., Richter, C. y Nieves, F.J., 1998).

Así se preparó esta muestra sintética de agua tratada con agua tratada mediante osmosis inversa y las cantidades de TiO₂ y sales antes mencionadas.

Cada 15 minutos se midió la altura del espejo de lodos, la figura 2.5 muestra como el espejo de lodos se identifica a simple vista y se puede observar su desplazamiento hacia la parte inferior. Al cabo de tres horas se tomó una muestra de agua sobrenadante y se le midió la concentración de TiO₂ con ayuda del espectrofotómetro.



Figura 2.5 Disminución de la altura del espejo de lodos (Tomado de Trasisa,2016).

Las pruebas tuvieron una duración de 3 horas puesto que es un tiempo aceptable si posteriormente se decide llevar este diseño experimental a una escala mayor en un tanque de sedimentación en los cuales el tiempo de residencia es en promedio 2 horas (Metcalf & Eddy, 2004).

Al finalizar todas las pruebas establecidas por el diseño experimental factorial bloqueado, se analizaron los resultados y se eligieron las condiciones óptimas cumpliendo así el primer objetivo y comenzando con el segundo, que consiste en seleccionar las condiciones óptimas de sedimentación de TiO_2 .

2.3 Pruebas sedimentación a diferentes alturas.

Como se decidió profundizar el estudio de la sedimentación de TiO_2 , se diseñó y se construyó un dispositivo que es muy similar a una probeta con una altura de 50 cm y capacidad de 100 mL, ésta a su vez tiene una tapa en la que se introducen tubos capilares de diferentes tamaños (12, 22 y 32 cm de longitud) con los cuales se extrajeron las muestras de la suspensión a la profundidad deseada sin generar turbulencia que afectara al experimento, el cual se puede observar en las imágenes 2.16 y 2.17. Esto generó una visualización más completa de cómo se deposita el TiO_2 , que a su vez facilitará el diseño de un tanque de sedimentación en futuras investigaciones. Para esto, se eligieron las mejores condiciones encontradas en las pruebas de sedimentación anteriores, esto es, las que tuvieron el mayor porcentaje de eficiencia de remoción de TiO_2 y empezaron las tomas de muestra de la suspensión a diferentes alturas.

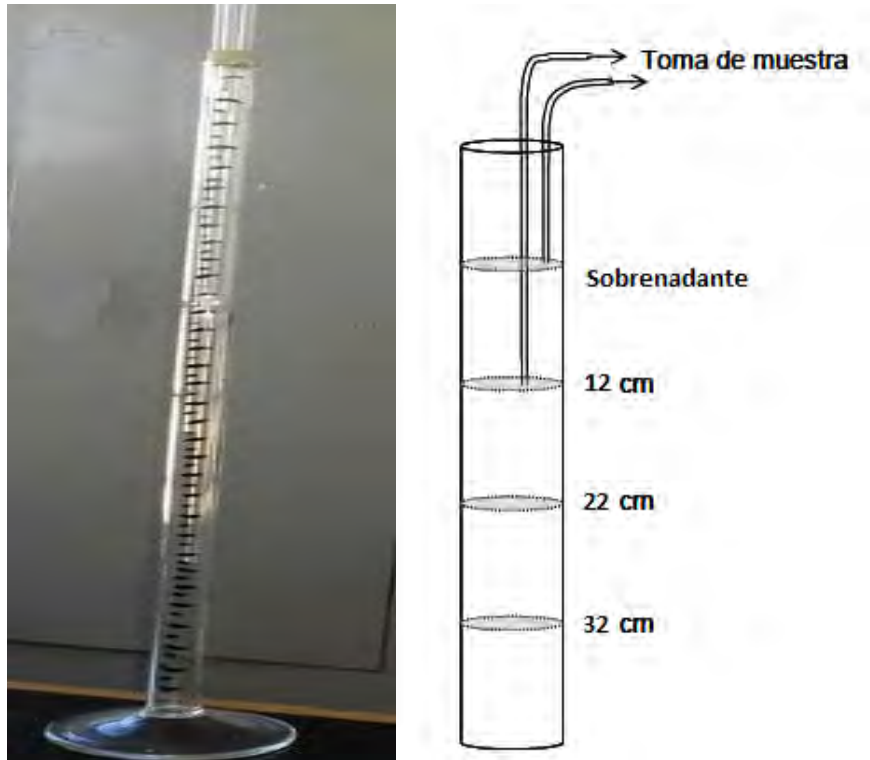


Figura 2.16 Esquema del dispositivo de sedimentación y las distancias utilizadas.



Figura 2.17 Acercamiento a la parte superior del dispositivo.

Como se puede apreciar en la Figura 2.17, la tapa es de corcho, en ella se introdujeron los tubos capilares.

2.4 Pruebas estadísticas

2.4.1 ANOVA

Al finalizar todas las pruebas experimentales: la curva de calibración, las pruebas de sedimentación sencillas, y las pruebas de sedimentación a diferentes alturas, se hicieron diversos análisis estadísticos, para poder observar el comportamiento de todas las condiciones impuestas además de saber si realmente las diversas concentraciones de sal y los diferentes valores de pH afectan el proceso de sedimentación cumpliendo así con el tercer objetivo específico.

El principal tratamiento que se da para este tipo de experimentos, donde se involucran pruebas por pares variando dos o más factores es el análisis estadístico ANOVA.

Se realizó un ANOVA de dos factores independientes, Factor A: pH y Factor B: concentración de sal, versus el factor dependiente, que en este caso fue el porcentaje de eficiencia esto para ambas sales (NaCl y KCl).

Capítulo 3. Resultados y análisis

3.1 Curva de calibración

La figura 3.1 muestra los resultados obtenidos al graficar los resultados obtenidos de medir la absorbancia con las concentraciones fijadas anteriormente; se puede observar que se obtuvo un coeficiente correlación lineal $R^2 = 0,9979$ y por lo tanto se puede decir que la curva presenta un comportamiento lineal.

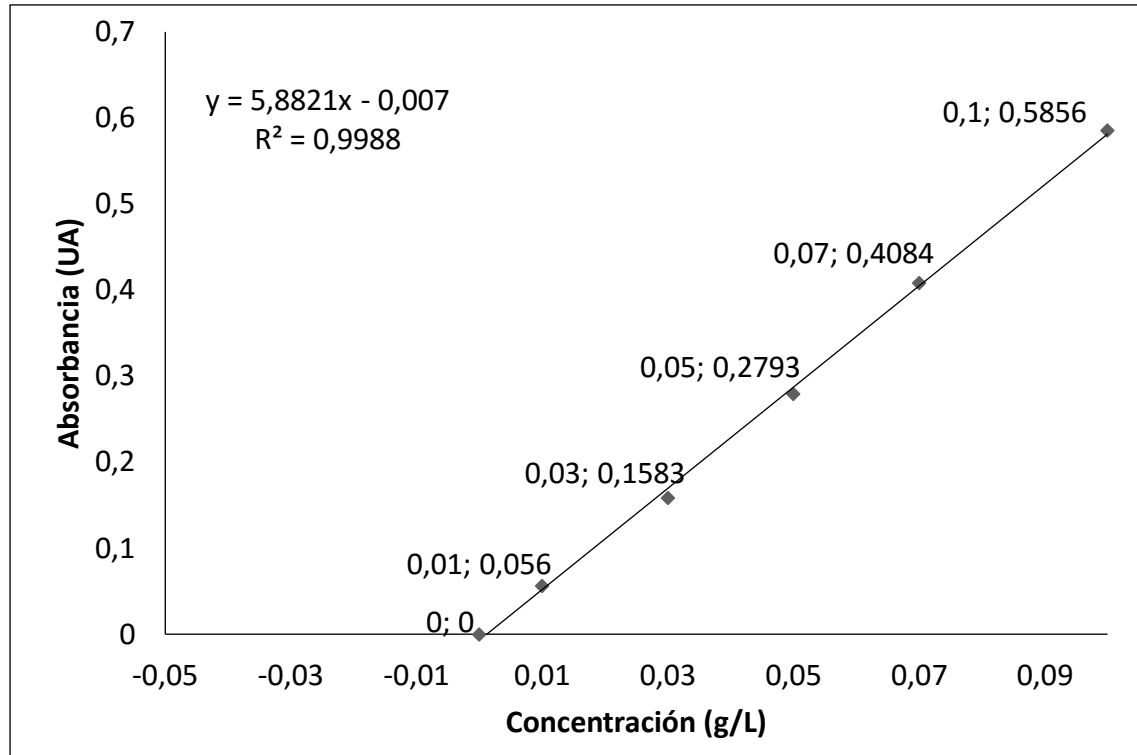


Figura 3.1 Curva de calibración de TiO_2 a 800nm

3.2 Eficiencias de remoción

Las pruebas de sedimentación, consistieron en hacer un seguimiento de la disminución de la altura del espejo de lodos, estas alturas se fueron registrando cada 15 minutos; las alturas se midieron con respecto a los mL que vienen graduados en la probeta. Así la altura del espejo de lodos a tiempo cero, son 100 mL (figura 3.2); al cabo de 30 minutos se aprecia una disminución de aproximadamente 10 mL (figuras 3.3 y 3.4). Estas mediciones se realizaron para tener una idea de cómo se lleva a cabo el proceso de sedimentación cuando se trabajan suspensiones de TiO_2 , observándolo a simple vista. Estrictamente las únicas mediciones que se realizaron con un equipo, fueron las concentraciones de TiO_2 finales a 3cm de profundidad, en el espectrofotómetro.

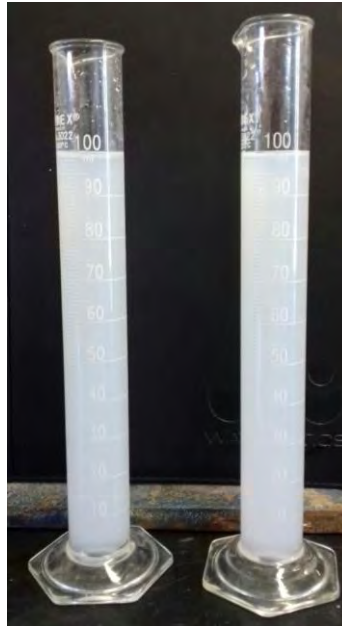


Figura 3.2 fotografía de las muestras al inicio de la prueba de sedimentación, en la cual se aprecia una suspensión de color blanco, este es el color característico de las aguas tratadas por fotocátalisis utilizando TiO_2 como catalizador.

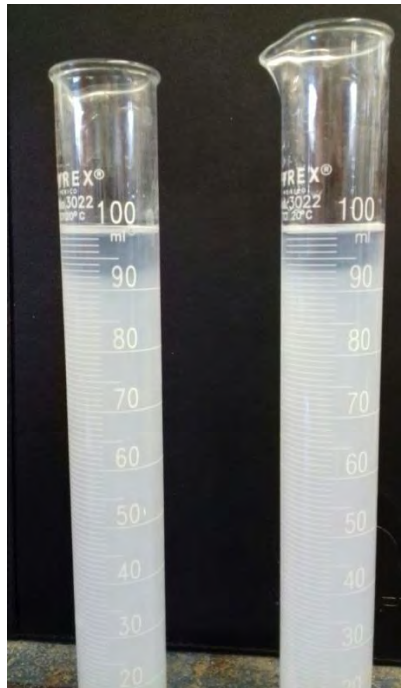


Figura 3.3 Comportamiento típico de las pruebas de sedimentación después de 30 minutos.

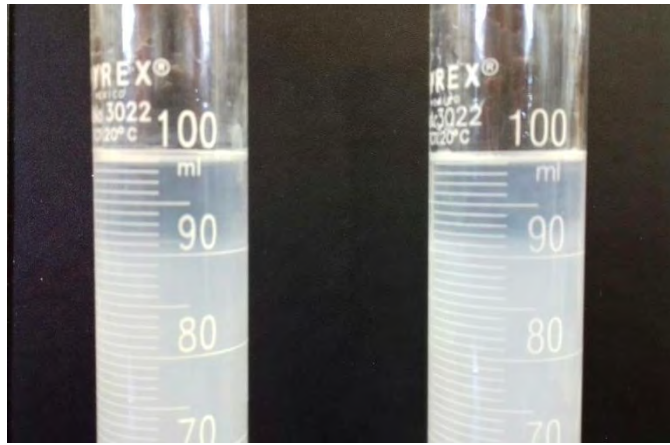


Figura 3.4 Acercamiento al espejo de lodos.

La figura 3.5 es el resultado de graficar la altura del espejo de lodos en función del tiempo. Como se puede observar, a partir del minuto 120 (2 horas) que corresponde con una altura de aproximadamente 25mL, la división entre la suspensión y el agua clarificada ya no se apreciaba con exactitud haciendo imposible una medición, por lo que **ya no se graficó** el intervalo comprendido entre 120 y 180 minutos con base en los resultados experimentales, sino que se marca como altura constante los 25mL. Esto quiere decir que la gráfica **no representa** exactamente lo que pasó en el experimento.

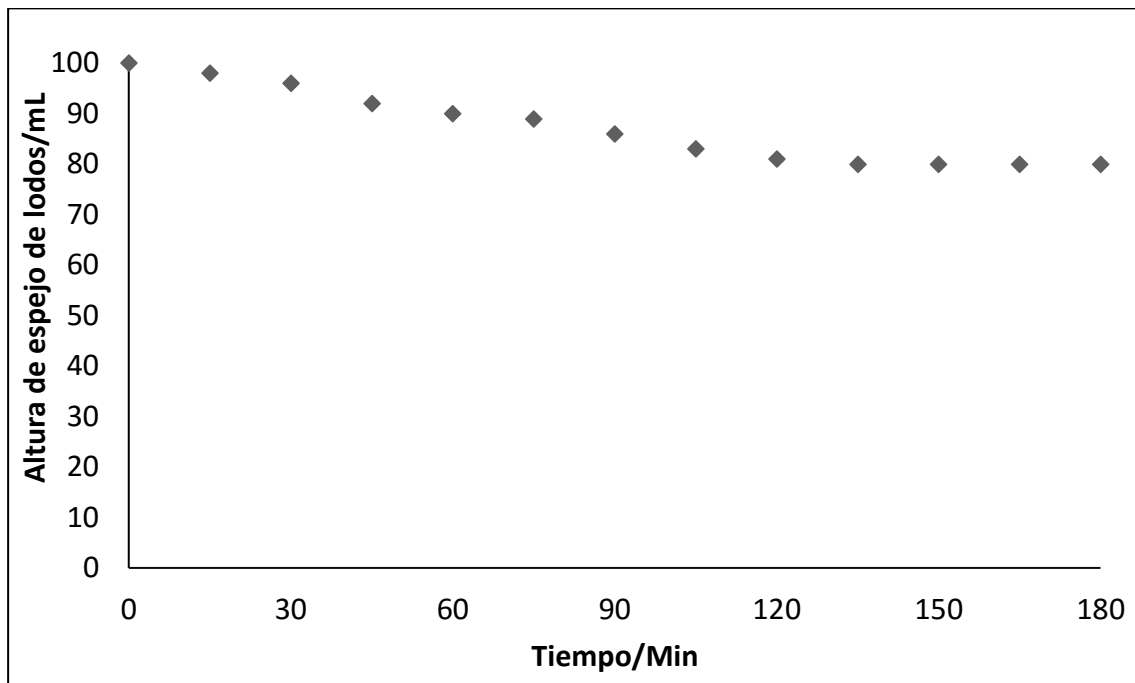


Figura 3.5 Comportamiento típico del espejo de lodos para $[\text{NaCl}] = 0.001$ y $\text{pH} = 5$.

Este comportamiento se mantuvo para todas las pruebas, en las que únicamente cambió el tiempo en el que permaneció constante la altura del espejo de lodos.

La figura 3.6 muestra el comportamiento del espejo de lodos, en las que se encontraron las condiciones ideales, esto es, al comparar tanto el tiempo en el que alcanzó la altura mínima como concentración final, los resultados obtenidos fueron los más eficientes.

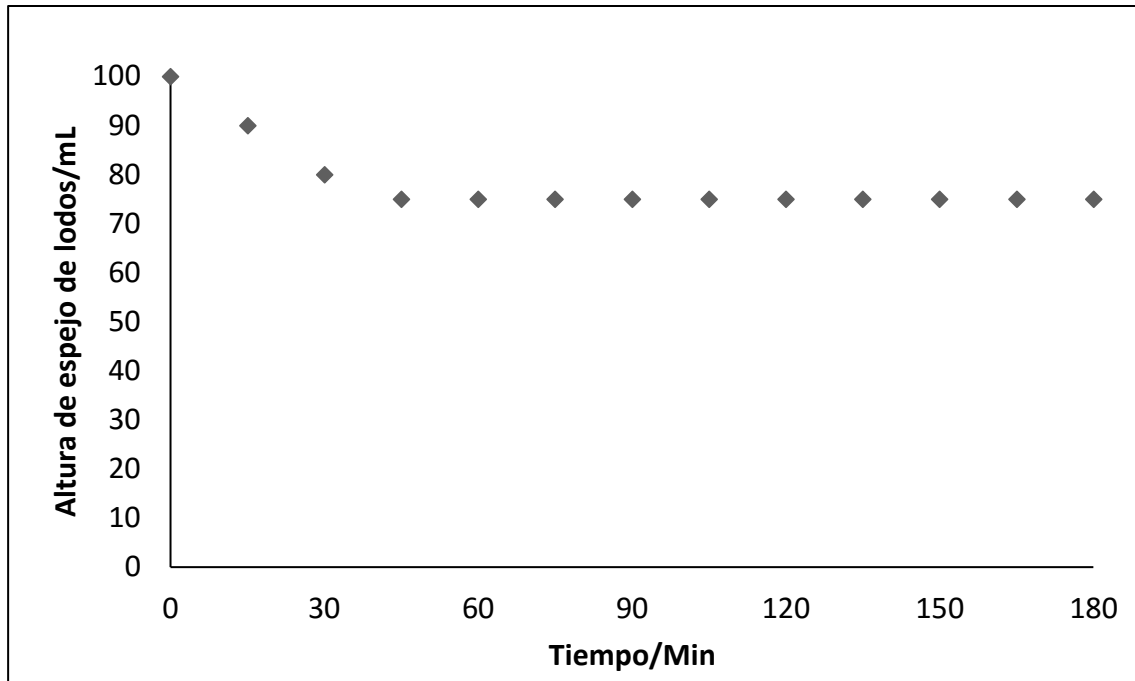


Figura 3.6 Comportamiento típico del espejo de lodos para pH=5 y [NaCl]= 0.005

Después de dos horas se puede observar (figura 3.7) como el espejo de lodos es prácticamente inexistente, aunque sí se puede observar agua clara en la parte superior y la suspensión concentrada en la parte inferior.



Figura 3.7 Comportamiento típico de las pruebas de sedimentación después de 2 horas.

En la figura 3.8 se pueden apreciar los comportamientos de los espejos de lodos de las dos sales (NaCl), (KCl) y sin sal, el rombo (NaCl) y el cuadrado (KCl) están prácticamente sobrepuestos, dado que su comportamiento es muy similar.

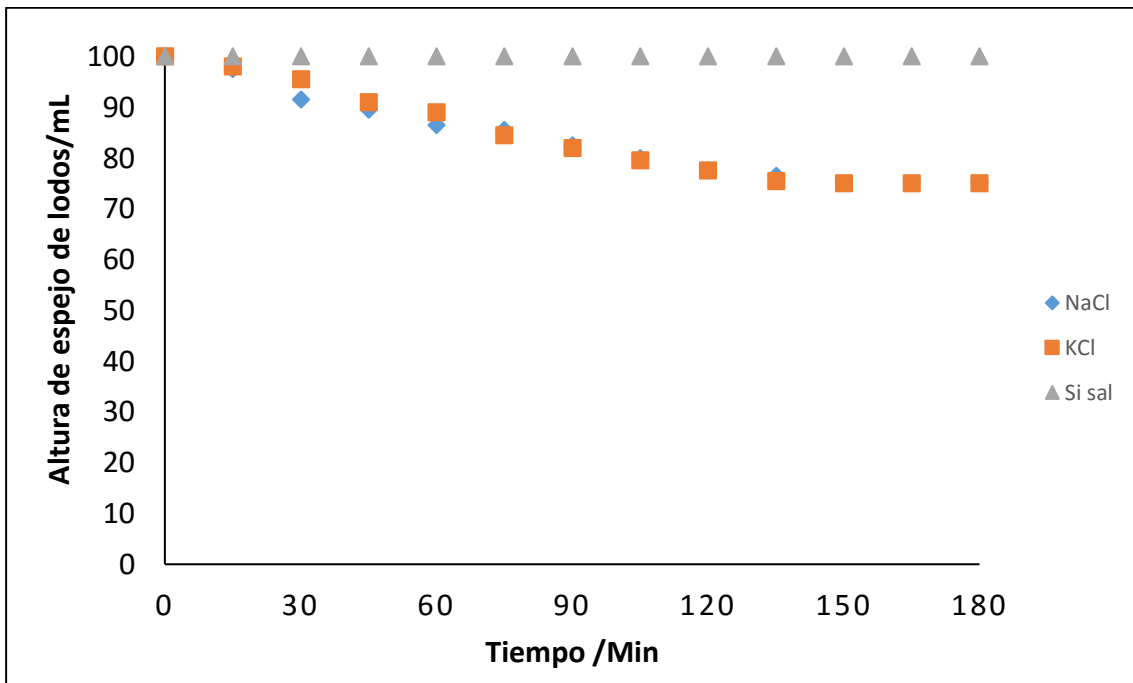


Figura 3.8 Comportamiento típico de espejo de lodos a pH=7, [Sal]=0.001.

Finalmente la figura 3.9 es una fotografía del aspecto de las pruebas al finalizar las 3 horas, donde se observa prácticamente una solución de agua clara, con el TiO_2 depositado al fondo.



Figura 3.9 Fin de la prueba

Al finalizar todas las pruebas y con los datos de absorbancia debidamente tabulados, iniciaron los cálculos de concentración y porcentaje de remoción por sedimentación del TiO_2 suspendido, como se observa en el **anexo 2**.

La tabla 3.1 muestra las eficiencias de remoción evaluados en todos los valores de pH de trabajo sin añadir sal a la muestra.

Tabla 3.1 Eficiencias de remoción para todos los valores de pH sin sal añadida.			
pH inicial	Prueba		Eficiencia promedio (%)
	a	b	
5	95.2778	94.3067	94.7922
6.8	98.9527	90.5556	94.7541
7	65.3071	65.0405	65.1738
9	66.7542	62.9841	64.8691

La concentración más baja de sal que se utilizó fue 0.001M, la tabla 3.2 muestra las eficiencias de remoción a dicha concentración.

Tabla 3.2 Eficiencias de remoción para todos los valores de pH con concentración de sal = 0.001 M						
	NaCl		KCl		Eficiencia (%)	
	Prueba		Prueba		Promedio	
pH	a	b	a	b	NaCl	KCl
5	90.5365	92.8976	93.1832	93.2975	91.7171	93.2404
6.8	97.5246	97.4865	98.2291	98.1149	97.5056	98.1720
7	84.9765	85.1479	80.7685	82.2537	85.0622	81.5111
9	85.3574	83.3771	83.7008	78.7882	84.3672	81.2445

En la tabla 3.3 se pueden observar las eficiencias con una concentración de sal de 0.005M.

Tabla 3.3 Eficiencias de remoción para todos los valores de pH con concentración de sal = 0.005 M						
	NaCl		KCl		Eficiencia (%)	
	Prueba		Prueba		Promedio	
pH	a	b	a	b	NaCl	KCl
5	100.7426	99.0098	93.4308	92.8024	99.8762	93.1166
6.8	78.8643	80.7494	83.4723	83.1105	79.8069	83.2914
7	89.3941	91.2030	66.3543	66.7733	90.2985	66.5638
9	78.2931	78.9024	86.1571	87.2234	78.5978	86.6902

La tabla 3.4 reúne las eficiencias de remoción obtenidas con la concentración de sal más alta que se utilizó durante las pruebas, la cual es 0.0075M.

Tabla 3.4 Eficiencias de remoción para todos los valores de pH con concentración de sal 0.0075 M						
	NaCl		KCl		Eficiencia (%)	
	Prueba		Prueba		Promedio	
pH	a	b	a	b	NaCl	KCl
5	98.9527	90.5556	84.5005	77.1506	94.7541	80.8256
6.8	86.9568	87.6232	82.1965	83.9674	87.2900	83.0819
7	78.8453	75.2846	82.3869	82.8439	77.0650	82.6154
9	92.2502	88.4039	82.4822	69.8008	90.3271	76.1415

A manera de resumen de las tablas anteriores, y tomando en cuenta que se están buscando las eficiencias más altas, la tabla 3.5 muestra las eficiencias más altas para cada una de las concentraciones y pH's que se utilizaron durante las pruebas

Tabla 3.5 Resumen de las eficiencias más elevadas.		
pH=5	NaCl	KCl
[0.001]	91.7171	93.2404
[0.005]	99.8762	93.1166
[0.0075]	94.7541	80.8256
Sin sal	94.7923	
pH=6.8	NaCl	KCl
[0.001]	97.5056	98.1720
Sin sal	94.7542	

Para visualizar mejor las tablas anteriores (3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5) se decidió realizar un gráfico donde se representen las dos variables que se modificaron, pH y concentración de sal, y a su vez se pueda ver la eficiencia obtenida. Cada punto negro corresponde a unas condiciones específicas y su eficiencia obtenida; los puntos rojos, verdes y azules son la proyección en los diversos planos ("sombra"), que facilita relacionar los resultados con las condiciones a dos ejes. Dicho gráfico se presenta en las figuras 3.10 y 3.11.

Las figuras 3.10 y 3.11 dan una clara idea de todo lo que fue la primera etapa de la experimentación, en ambas se aprecia que las mejores eficiencias se obtuvieron en un rango de pH de 5-6.8, así como las mejores concentraciones fueron, 0, 0.001 y 0.005 M, y la sal que resultó en las eficiencias más altas fue el cloruro de sodio (NaCl).

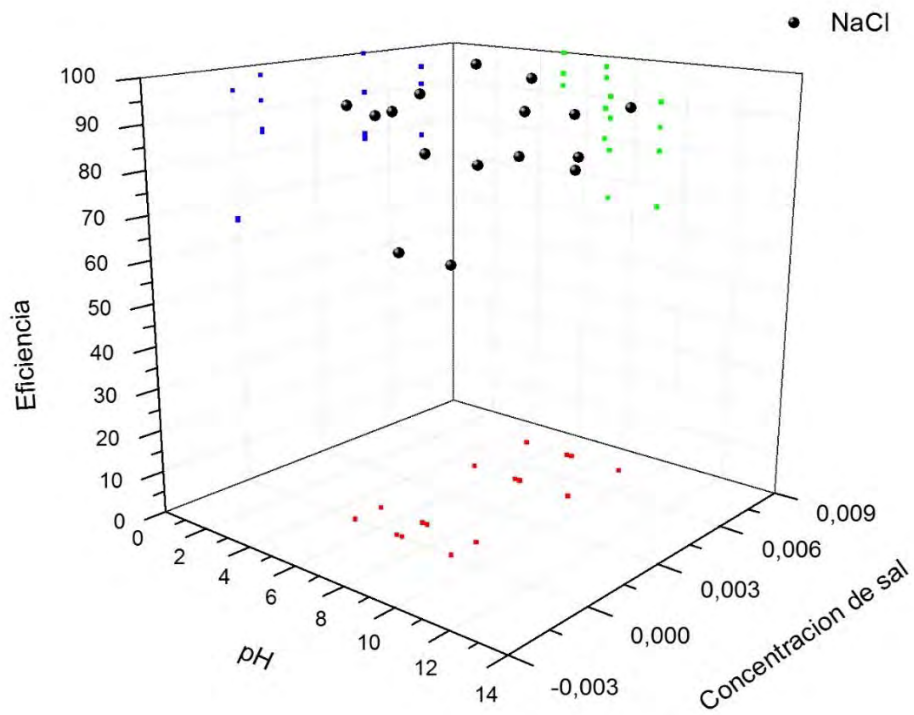


Figura 3.10 Representación tridimensional.

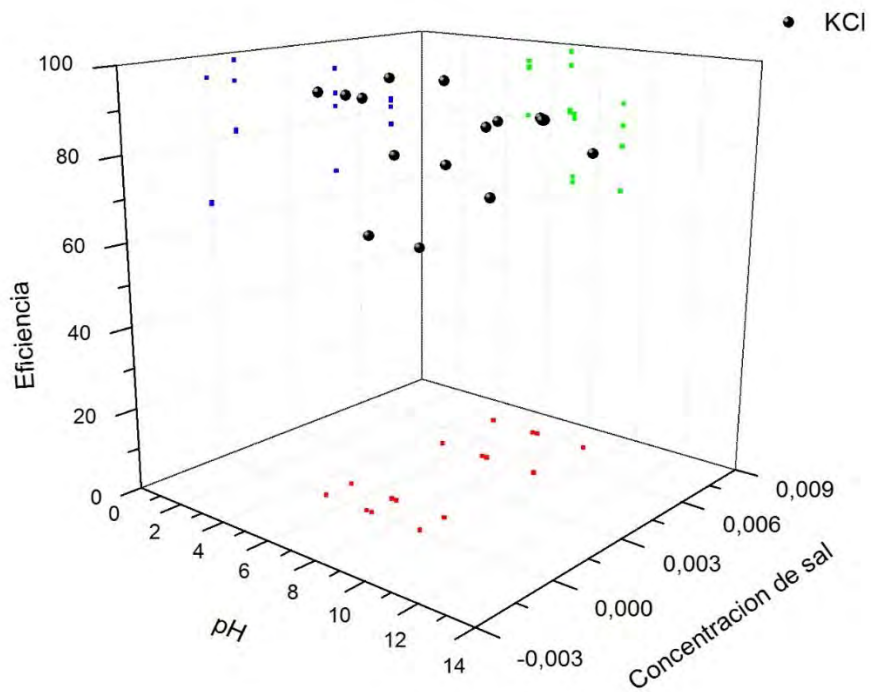


Figura 3.11 Representación tridimensional.

3.3 Pruebas a diferentes alturas

Los tiempos que se establecieron para la toma de muestras fueron 30, 60, 90 y 180 minutos, para cada tiempo establecido se tomó una muestra de la suspensión a cada distancia (12,22 y 32 cm) y también del agua sobrenadante de la suspensión, que aunque se ve clara aún contiene pequeñas cantidades de TiO_2 , alrededor de 0.01 g; todas las pruebas se hicieron por duplicado y además se hizo la comparación entre las mejores condiciones y a **condiciones standard** (sin sal adicionada ni modificación de pH).

La Tabla 3.5 presenta un resumen de los porcentajes de efectividad más elevados obtenidos durante toda la primera fase de experimentación, además se eligió el valor más alto de todos y las condiciones que representa, las cuales son: pH=5, [NaCl]=0.005.

Tabla 3.5 Resumen de las eficiencias más elevadas.		
pH=5	NaCl	KCl
[0.001]	91.7171	93.2404
[0.005]	99.8762	93.1166
[0.0075]	94.7541	80.8256
Sin sal	94.7923	
pH=6.8	NaCl	KCl
[0.001]	97.5056	98.1720
Sin sal	94.7542	

Es de mencionar que la elección se debe al valor numérico total obtenido (99.87623), ya que para las pruebas con el dispositivo de sedimentación se planteó desde un principio utilizar las óptimas condiciones; si se mira con detenimiento la tabla, se notará que todos son excelentes resultados y que cualquiera de ellos podría ser considerado a su vez para un estudio posterior.

Los resultados aquí presentados (figuras 3.12 y 3.13; Tablas 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 3.10 y 3.11) son contundentes, se aprecia claramente una optimización del proceso de sedimentación, le eficiencia más baja obtenida a cualquier altura, a cualquier tiempo, para las mejores condiciones es 60%; para un tanque de sedimentación a media hora de establecer las condiciones necesarias ya se tendría una superficie con 80% de clarificación, mientras que a condiciones standard se tiene el 37%.

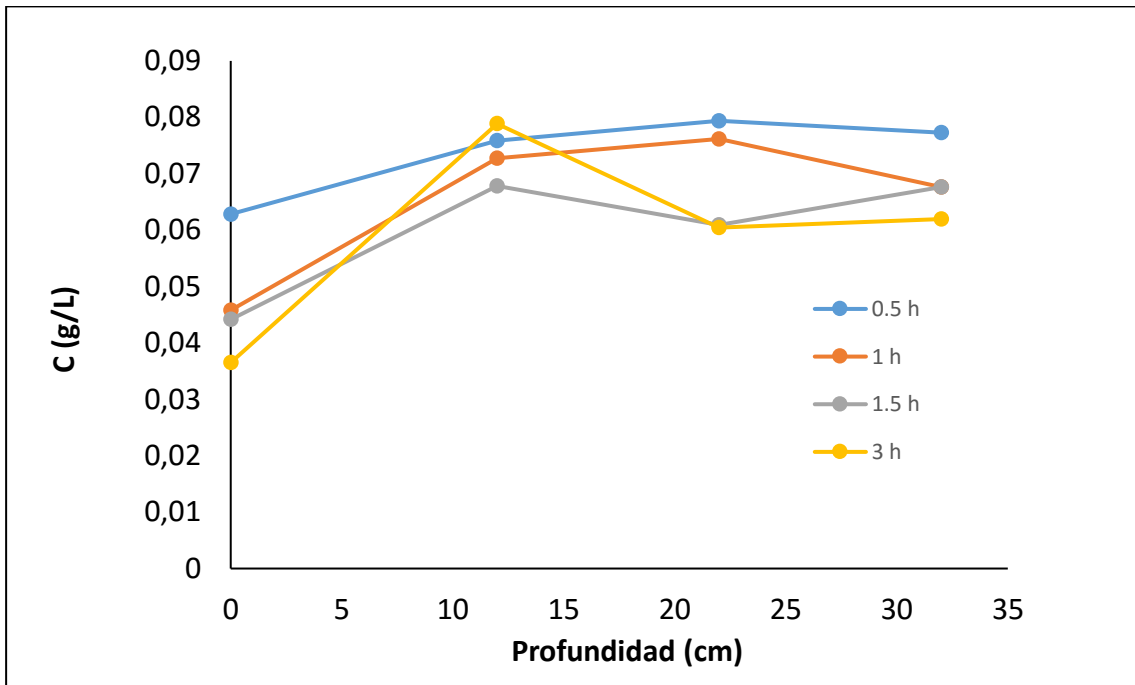


Figura 2.18 Gráfico de las concentraciones obtenidas a las diferentes alturas para cada tiempo en condiciones standard.

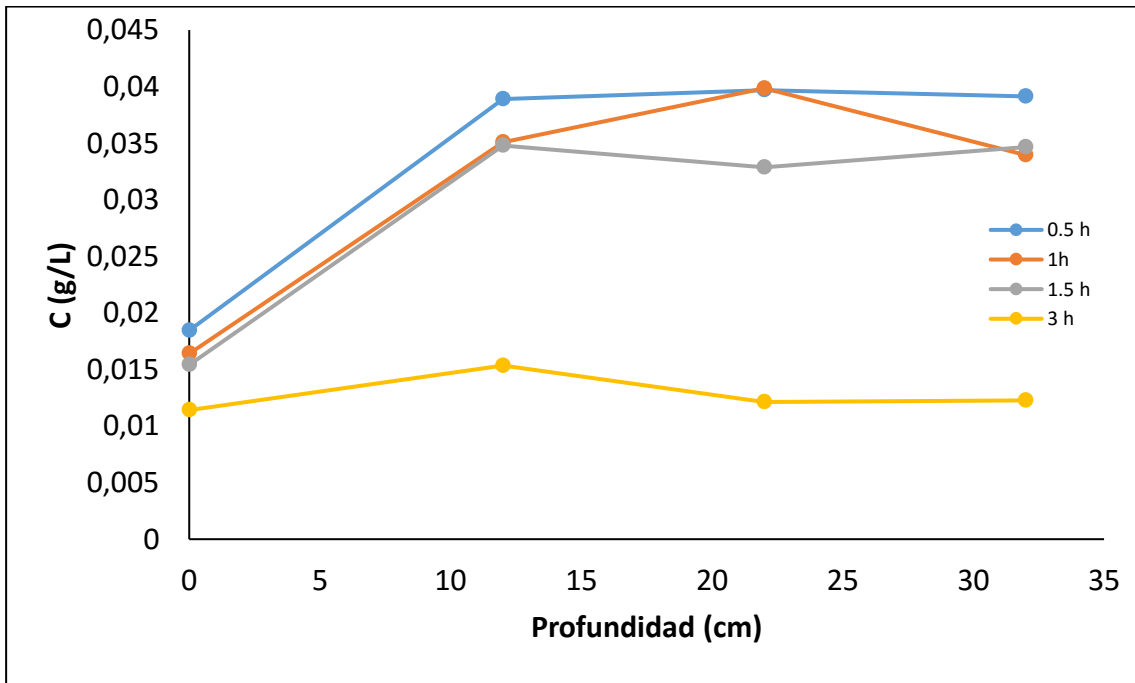


Figura 2.19 Gráfico de las concentraciones obtenidas a las diferentes alturas para cada tiempo en condiciones óptimas (pH=5, [NaCl]=0.005).

Tabla 3.6 Resultados a condiciones óptimas y 0.5 horas de sedimentación

Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.1156	0.0184	81.5491
12	0.2229	0.0388	61.1180
22	0.2271	0.0396	60.3183
32	0.2242	0.03912	60.8705

Tabla 3.7 Resultados a condiciones standard y 0.5 horas de sedimentación.

Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.3487	0.0628	37.1644
12	0.4171	0.0758	24.1402
22	0.4356	0.0793	20.6176
32	0.4243	0.0772	22.7693

Tabla 3.8 Resultados a condiciones óptimas y 1:30 horas de sedimentación

Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.0996	0.0154	84.5957
12	0.2014	0.0347	65.2119
22	0.1912	0.0328	67.1541
32	0.2008	0.0346	65.3261

Tabla 3.9 Resultados a condiciones standard y 1:30 horas de sedimentación

Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.2506	0.0441	55.8437
12	0.3749	0.0678	32.1756
22	0.3387	0.0609	39.0685
32	0.3741	0.0676	32.3470

Tabla 3.10 Resultados a condiciones óptimas y 3 horas de sedimentación			
Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.0786	0.0114	88.5943
12	0.0993	0.0153	84.6528
22	0.0824	0.0121	87.8708
32	0.0832	0.0122	87.7184

Tabla 3.11 Resultados a condiciones standard y 3 horas de sedimentación			
Altura cm	Absorbancia	Concentración	Eficiencia (%)
0	0.2104	0.0365	63.4982
12	0.4328	0.0788	21.1508
22	0.3363	0.0604	39.5254
32	0.3443	0.0619	38.0022

3.4 ANOVA

Este ANOVA fue realizado mediante el software OriginPro versión 8 y de él se obtuvieron las tablas 3.12 y 3.13, el valor del coeficiente F es el que indica si existe diferencia entre las medias poblacionales y cuanto mayor de 1 uno sea dicho valor, mayor es la afectación que produce en la variable dependiente alguno de los factores. El factor A (pH) es el que tiene el valor más alto, esto quiere decir que la modificación del pH es la variable que tiene mayor impacto en la eficiencia de la sedimentación.

Tabla 3.12 Resultados de la prueba ANOVA para NaCl			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: pH	1476.1803	77.9994	9.13E-10
Factor B: [NaCl]	428.9115	22.6631	5.28E-06
Interacción	1442.2160	25.4016	7.93E-08
Modelo	3347.3079	35.3734	2.02E-09
Error	100.9361	--	--
Total	3448.2440	--	-

A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A es significativamente diferente
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente
A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B es significante

Tabla 3.13 Resultados de la prueba ANOVA para KCl			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: pH	1740.0760	55.8849	1.06E-08
Factor B: [KCl]	368.5714	11.8371	2.46E-04
Interacción	1295.2743	13.8665	5.59E-06
Modelo	3403.9218	21.8643	7.40E-08
Error	166.0628	--	--
Total	3569.9846	--	--
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A es significativamente diferente			
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente			
A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B es significativa			

El factor B (concentración de sal), la interacción de ambos factores y el modelo en general tienen valores similares, así que la modificación de dichas variables sí afecta el porcentaje de eficiencia de remoción, pero en menor grado, si se compara con el pH. Además dicho cuadro presenta un resumen, donde arroja 3 frases, las cuales indican que modificar el pH, variar la concentración de sal así como la interacción de ambos factores sí representan una significancia para la eficiencia de sedimentación.

El análisis de varianza (ANOVA) se puede aplicar de diferentes formas, las tablas 3.12 y 3.13 son el resultado de analizar las dos sales utilizadas de manera independiente, esto es, se contrastaron los factores A y B contra las eficiencias que se obtuvieron pero para cada sal; para un estudio más completo, se decidió hacer un análisis comparando las eficiencias de ambas sales, fijando el pH y con todas las concentraciones de sal utilizadas.

En este caso, el Factor A fue el tipo de sal NaCl o KCl, y el Factor B la concentración de la misma y la variable dependiente otra vez, la eficiencia de remoción. En la tabla 3.14 se puede ver que a pH=5 el tipo de sal es el factor que más afecta, presentando un valor de coeficiente F cercano al doble de los demás factores; pero los demás factores tienen valores mayores a 1 así que, como lo dice el resumen, tanto el factor A como el B como sus interacciones modifican la sedimentación.

Tabla 3.14 Resultados de la prueba ANOVA a pH=5			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: Tipo de sal	88.2994	10.5921	1.16E-02
Factor B: [Sal]	165.9666	6.6362	1.46E-02
Interacción	148.8358	5.9513	1.96E-02
Modelo	403.1019	6.9078	7.06E-03
Error	66.6906	--	--
Total	469.7925	--	--
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A es significativamente diferente			
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente			
A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B es significativa			

Ahora a un pH=6.8, tabla 3.15, el tipo de sal, estadísticamente, no representó ningún cambio para la eficiencia final y esto a su vez provoca que la interacción entre ambos factores tampoco afecte; por el contrario la concentración de la sal modifica notablemente la eficiencia.

Tabla 3.15 Resultados de la prueba ANOVA a pH= 6.8			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: Tipo sal	8.16E-04	8.80E-05	9.93E-01
Factor B: [Sal]	714.1094	25.6812	1.85E-04
Interacción	30.2931	1.0894	4.08E-01
Modelo	744.4033	11.4731	0.0013
Error	74.1510	--	--
Total	818.5544	--	--
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A no es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B no es significante			

Los valores de F para pH=7, tabla 3.16, son notoriamente mayores a 1 y todos los factores interactúan en la sedimentación, esto debido posiblemente a que los resultados para este pH en general fueron irregulares, y la altura de lodos con respecto al tiempo se vio bastante afectada cuando se modificaron el tipo de sal y las concentraciones de las mismas.

Tabla 3.16 Resultados de la prueba ANOVA a pH= 7			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: Tipo sal	118.1069	100.9878	8.18E-06
Factor B: [Sal]	756.3747	215.5807	5.46E-08
Interacción	488.6485	139.2738	3.04E-07
Modelo	1363.1302	166.5073	5.00E-08
Error	9.3561	--	--
Total	1372.4863	--	--
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B es significante			

Finalmente a pH=9, tabla 3.17, el tipo de sal no representó afectación alguna, mientras que el Factor B si influyó así como la interacción de ambos; en este caso en particular se

puede observar que aunque el factor A no representa significancia, la interacción de ambos si acaba alterando el resultado final.

Tabla 3.17 Resultados de la prueba ANOVA a pH= 9			
	Suma de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Factor A: Tipo sal	21.2331	1.4543	2.62E-01
Factor B: [Sal]	975.5070	22.2716	3.08E-04
Interacción	255.2379	5.8272	2.07E-02
Modelo	1251.9781	12.2501	1.04E-03
Error	116.8011	--	--
Total	1368.7793	--	--
A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor A es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la media poblacional del Factor B es significativamente diferente A un nivel de 0.05, la interacción entre el Factor A y Factor B es significativa			

3.4.1 Contrastes *post hoc*

Al finalizar el análisis de varianza, que nos permitió discernir entre las condiciones, y los factores que afectan y no el porcentaje de efectividad, los contrastes *post hoc* permiten determinar qué medias difieren. Dos de las pruebas que se utilizan comúnmente para pruebas experimentales que se hicieron por duplicado son la de Bonferroni y la de Tukey, estas herramientas estadísticas facilitarán la identificación de las condiciones específicas que modifican la velocidad de sedimentación.

Regresando al primer análisis de varianza que se hizo, donde se estudiaron las sales por separado, el test de Bonferroni aquí se aplicó de la misma manera, el ANOVA nos permitió saber que tanto el Factor A (pH) como el B (concentración de sal) si representaban significancia para la velocidad de sedimentación pero no indica específicamente cuáles son los valores de ambos factores que la afectan. La prueba de comparaciones múltiples, como se nombre lo indica, resume los resultados en una tabla como la 3.18, en las cuales presenta cada una de las comparaciones en este caso comparaciones de pH, en esta tabla el valor que indica significancia es "Sig" y solo son posibles dos valores, 1 si sí representa significancia y 0 en caso contrario.

Tabla 3.18 Resultados de la prueba de comparaciones múltiples de pH de Bonferroni para NaCl					
pH	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
6.8 5	-5.35	-4.26	0.00	0.05	1
7 5	-15.79	-12.58	0.00	0.05	1
7 6.8	-10.44	-8.31	0.00	0.05	1
9 5	-15.65	-12.46	0.00	0.05	1
9 6.8	-10.30	-8.20	0.00	0.05	1
9 7	0.14	0.11	1.00	0.05	0

Como breve explicación de la tabla, se puede decir que variar cualquier valor de pH sí modifica la eficiencia de sedimentación, excepto entre pH's 7 y 9.

La tabla 3.19 también muestra resultados del test de Bonferroni, las comparaciones múltiples ahora se hicieron entre las distintas concentraciones utilizadas en la fase experimental, de igual forma, la interpretación de los resultados sería de la siguiente forma: modificar la concentración de 0 M a 0.001 M así como de 0 M a 0.005 M sí tiene consecuencias para la eficiencia, como también lo es de 0 M a 0.0075 M; esto es poner o no sal sí tiene un efecto en la sedimentación. En el caso contrario las otras tres comparaciones no tienen significancia, por lo tanto no importa la concentración de sal que se añada, lo importante es que se añada.

Tabla 3.19 Resultados de la prueba de comparaciones múltiples de concentraciones de Bonferroni para NaCl					
Concentración	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
0.001 0	9.77	7.78	0.00	0.05	1
0.005 0	7.15	5.70	0.00	0.05	1
0.005 0.001	-2.61	-2.08	0.32	0.05	0
0.0075 0	7.46	5.94	0.00	0.05	1
0.0075 0.001	-2.30	-1.83	0.51	0.05	0
0.0075 0.005	0.31	0.24	1.00	0.05	0

La tabla 3.20 indica cada una de las comparaciones de pH para la sal NaCl, en ella se aprecia que modificar cualquier valor de pH afecta la sedimentación.

Tabla 3.20 Resultados de la prueba de comparaciones múltiples de pH de Bonferroni para NaCl					
pH	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
6.8 5	-5.35	-4.26	0.00	0.05	1
7 5	-15.79	-12.57	0.00	0.05	1
7 6.8	-10.43	-8.31	0.00	0.05	1
9 5	-15.65	-12.46	0.00	0.05	1
9 6.8	-10.29	-8.20	0.00	0.05	1
9 7	0.140	0.11	1	0.05	0

De igual forma se hizo el test de Bonferroni para la sal KCl, las Tablas 3.21 y 3.22 muestran los resultados; en ellas se observa que modificar el pH entre 5 y 6.8 así como modificarlo entre 7 y 9 no afecta el porcentaje de eficiencia. En cuanto a las concentraciones, hubo significancia si se adiciona 0.001 M, pero si se adiciona 0.005 M es lo mismo a que no se agregara nada, por eso la comparación entre 0.001 M y 0.005 M sí tiene significancia; adicionar 0.0075 M y 0 M no representa cambios por lo que entre 0.0075 M y 0.001 M sí los hay, finalmente dado que 0.005 M y 0.0075 M daban lo mismo a no añadir nada, su comparación tampoco tiene significancia.

Tabla 3.21 Resultados de la prueba de comparaciones múltiples de concentraciones de Bonferroni para KCl					
Concentración	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
0.001 0	8.64	5.37	0.00	0.05	1
0.005 0	2.52	1.56	0.83	0.05	0
0.005 0.001	-6.13	-3.80	0.01	0.05	1
0.0075 0	0.77	0.48	1.00	0.05	0
0.0075 0.001	-7.88	-4.89	0.00	0.05	1
0.0075 0.005	-1.75	-1.09	1.00	0.05	0

Tabla 3.22 Resultados de la prueba de comparaciones múltiples de pH de Bonferroni para KCl					
pH	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
6.8 5	-0.67	-0.42	1.00	0.05	0
7 5	-16.53	-10.26	0.00	0.05	1
7 6.8	-15.86	-9.85	0.00	0.05	1
9 5	-13.26	-8.23	0.00	0.05	1
9 6.8	-12.59	-7.82	0.00	0.05	1
9 7	3.27	2.03	0.36	0.05	0

3.5 Análisis

De acuerdo a lo explicado en la sección **1.5 del marco teórico**, los iones determinantes del potencial del TiO_2 dispersado en medio acuoso son los OH^- y H^+ del agua, por lo tanto para que exista un punto neutro y dado que el TiO_2 no se disuelve, un $\text{pH}=7$ daría esa neutralidad. El punto de carga nula (PZC, Point of Zero Charge) de las partículas de óxido en suspensión coloidal se define como el pH del medio para el cual la carga total de la superficie de las mismas es nula y dependiendo del tipo de sistema, la bibliografía aporta valores entre pH 5 y 7.

Los resultados obtenidos en este trabajo se apegan a la literatura dado que tras finalizar los análisis estadísticos, se encontró que el factor de mayor afectación para la sedimentación es el pH, y que incluso a un $\text{pH}=6.8$ fue cuando mejores resultados se obtuvieron sin la adición de sales, esto nos lleva a concluir que el punto de carga nula (PZC) hallado en esta investigación es $\text{pH}=6.8$.

Otro aspecto que se investigó en la sección **1.5 del marco teórico**, fue la desestabilización de las cargas de una suspensión coloidal por adición de un electrolito, la adición de electrolitos a una suspensión evita la doble capa difusa y reduce el potencial zeta. Esto disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. El coloide es particularmente sensible a iones de signo opuesto. Estos iones se incorporan en la porción fija de la doble capa, reduciendo la carga neta sobre la partícula. Como la doble capa contiene muy pocos iones, sólo se necesita una concentración muy baja de electrolito para evitar la doble capa y precipitar al coloide. Esto también se vio comprobado en este experimento, pues se demostró que aunque la suspensión no esté en un punto de carga nula provocado por la modificación de pH, se pueden obtener procesos de sedimentación veloces, en específico a $\text{pH}=5$ y $\text{pH}=7$, y con concentración de $[\text{NaCl}]=0.005 \text{ M}$, por lo tanto se puede decir que se logró la desestabilización de las cargas mediante adición de un electrolito, favoreciendo la sedimentación.

Además, para llevar a cabo este trabajo, se consultaron los trabajos de los doctores: Pilar Fernández Ibáñez, Sixto Malato y José Blanco, (2003) principalmente, quienes en un artículo y en una tesis doctoral encontraron resultados similares a la tesis presente, como son:

- i. Que el PZC de las suspensiones TiO_2 Degussa P25 es 7.
- ii. Las medidas de tamaño a concentraciones crecientes muestran el efecto de compresión de la doble capa eléctrica.
- iii. Se ha elaborado un método de sedimentación de partículas de TiO_2 basado en el control de potencial de sistemas.

Así pues como se dijo a lo largo de todo este trabajo, una de las metas de los nuevos tratamientos de agua residual, es desarrollar tecnologías para sectores industriales específicos para la disminución de la contaminación y el reciclamiento del agua. En este contexto, se requieren la aplicación de tratamientos simples y económicos, consecuentemente es necesario demostrar que después de aplicar la fotocatalisis heterogénea solar, el reúso tanto del agua como del catalizador es posible, objetivo logrado con el presente trabajo. Un proceso de recuperación del catalizador en suspensión por una sedimentación acelerada inducida de partículas de TiO_2 basada en estudios de su estabilidad coloidal fue logrado. De acuerdo a los resultados obtenidos, más del 98% de las partículas pueden ser removidas fácilmente para su posterior reúso quedando solo una pequeña cantidad que puede ser finalmente removida por un proceso de microfiltración.

CONCLUSIONES

- I. Con base en los valores promedio, se puede establecer que las mejores condiciones para la sedimentación de TiO_2 en la muestra de agua sintética fueron: $\text{pH}=5$ y $[\text{NaCl}]=0.005$ M.
- II. El test ANOVA indica que la eficiencia de remoción de TiO_2 suspendido en la muestra de agua sintética se vio afectada tanto por la modificación del pH como por la adición de sales.
- III. El test de Bonferroni identificó las condiciones específicas que modifican la velocidad de sedimentación.
- IV. La eficiencia de sedimentación lograda pone de manifiesto el potencial de dicho método frente a otros procesos de separación, que suelen ser más costosos y con un tiempo de separación mayor, obteniéndose más del 90% de separación en tres horas.
- V. Como las pruebas estadísticas lo indicaron, el factor que mayor impacto tuvo en la eficiencia de remoción fue la modificación de pH , así pues sin añadir sal y a un pH aproximado de 6.8 se obtuvieron eficiencias de separación agua-catalizador de hasta 90% en tres horas.
- VI. Puede concluirse que la sedimentación es una alternativa viable considerando que la fotocatalisis es un proceso factible para la desintoxicación de agua. Esta tesis muestra que tanto la eficiencia como el costo permitirán que esta tecnología sea usada con mayor confianza y que la radiación ultravioleta tenga mas aplicaciones factibles tanto desde el punto de vista técnico como económico.

Bibliografía

1. Aerosil. (2012). Aeroxide TiO₂. 8/2/2016, de Aerosil. Recuperado de: [https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO₂-P-25-EN.pdf](https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf)
2. Ahmad, A., Awan, G.H. y Aziz, S. (2000). Synthesis and Applications of TiO₂ Nanoparticles. *Pakistan Engineering Congress*, (70), 403-412.
3. Alayón, M.J. (1996). *Obtención y manejo de datos del proceso de sedimentación gravitacional*. (Tesis obtención de grado).
4. Alonso, M. L. (1995). *Estudio del movimiento acelerado de una partícula esférica en un medio fluido*. (Tesis Maestría).
5. Batchelor, G.K. (1982). Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. *Journal Fluid Mechanics*, (119), 379-408.
6. Bellobono, I.R., Morazzoni, F. y Tozzi, P.M. (2005). Photoenergy. *International Journal*, (7), 109-113.
7. Bernhardt. (1990). Granulometrie: Sedimentation. *Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie*, (38), 151.
8. Björkstén, U. (1995). *On the Photo-electrochemistry of Nanocrystalline Porous Metaloxide Semiconducting Electrodes*. (Tesis Doctoral).
9. Blake, D.M. (2001). Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. *National Technical Information Service*, (7), 22-161.
10. Bockhardt, H.D., Guntzschel, P. (1997). Granulometrie. *Deutscher Verlag*, (4), 58-63.
11. Bond, A. W. (Mayo 1960). Behaviour of suspension. *Journal ASCE*, (XXXVIII), 57-80.
12. Bredow, T. y Jug, K. (1995). Theoretical Investigation of Water Adsorption at Rutile and Anatase Surfaces. *Surface Sci*, (98) 327, 398.
13. Brinker, C.J., Scherer, G. (2000). The physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic press*, (35), 193-200.
14. Brown, J. y La Motta, E. (Abril, 1971). Physical behaviour of flocculentsuspension in upflow. *Journal ASCE*, (XLV), 209-224.
15. Castellan, G.W. (1987). *Fisicoquímica*. USA, Addison-Wesley Iberoamericana.
16. Dachile, F. y Simons, P. (1968). Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita. *Am. Mineral*, (87), 53, 34.
17. Darrel, D. (2010). *Química General*. USA, Cengage Learning.
18. Davis, J.A., James, R.O., Leckie, O. (1980). Chem. Soc. *Faraday Trans.* (1), 1, 76
19. Einstein, A. (1906). Eine neue Bestimmung. *Annalen der Physik*, (19), 289-306.
20. Fahmi, A., Minot, C. (1994). A Theoretical Investigation of Water Adsorption on Titanium Dioxide Surfaces. *Surface Sci*, (23), 304-343.
21. Fernández, P., Blanco, J. y Malato, S. (2003). Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water research*, (37), 3181-3188.
22. Fernández, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas.(Tesis doctoral).
23. Fernández-Nieves, A., Richter, C. y Nieves, F.J. (1998). Point of Zero Charge Estimation for a TiO₂/Water Interface. *Progr. Colloid Plym. Sci*, (45), 110,21.
24. Frazer, L. (2001). TiO₂ as colorant. *Environmental Health Perspectives*, (109), 174.

25. Fujishima y Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R. Chim.*, (9), 750-760.
26. Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoaka, T. y Tanaka, H. (2003). *Applied Catalysis. B: Environmental*, (46), 453-462.
27. García, D. (2009). Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. (Tesis Maestría).
28. Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. México, CECSA.
29. Gutarra, A., Tuesta, G. (2004). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente*, (8), 21-43.
30. Herrmann, J.M. (1995). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Laboratorio de química del medio ambiente*, (33), 153-168.
31. Herrmann, J.M. (1999). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Solar Safe Water*, (28), 153-169.
32. Hoffman M., Martin S., Choi W. y Bahneman D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.*, (95), 69-96.
33. Hsiung, C., Lien, H., Galliano, A., Yeh, C. y Shih, Y. (2015). Effects of water chemistry on the destabilization and sedimentation of commercial TiO₂ nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization. *Chemosphere*. (151), 145-151.
34. Hunter, R.J. (1993). Characterization of Colloidal Dispersions. *Oxford University Press*, (VXXI), 8.
35. Kormann, C., Bahnemann, D., y Hoffmann, M. (2009). Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: Fe₂O₃, ZnO, TiO₂. *J. Photochem Photobiol.* (48), 161
36. Kosmulski, M. (2002). The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. *Colloid & Interface Sci*, (253), 77.
37. Li, X.Z. y Zhao, Y.G. (1999). Advanced Treatment of Dying Wastewater for Reuse. *Wat. Sci. Technol.*, (39), 249.
38. Martínez, S. (2014). *Oxidación Fotocatalítica de Triclosan Mediante TiO₂ Soportado en Tezontle en un Reactor Tipo CPC*. (Tesis Licenciatura).
39. Meng, N., Leung, M., Leung, D. y Sumathy, K. (2005). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Dept. of Mechanical Engineering, University of Hong Kong*.
40. Metcalf & Eddy. (1996). *Ingeniería de aguas residuales tratamiento y reutilización*. México, McGraw Hill.
41. Pelizzetti, E. (1995). Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis. *Sol. En. Mat. and Sol. Cells*, (38), 453.
42. Robert, D., Psicopo, A., Heintz, O. y Weber, J.V. (1999). Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today*, (54), 291.
43. Rui, C., He, G., Lu, S., Jiang, C., Liu, H. y Wang, C. (2015). Alternative assessment of nano-TiO₂ sedimentation under different conditions based on sedimentation efficiency at quasi-stable state. *J Nanoparts Res.*(17), 3-4.
44. Sclafani, A., Palmisano L., Davi E. (1990). Photocatalytic Processes for Destruction of Organic Water Contaminants. *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*, (14), 265.
45. Shan, A.Y., Mohd T.I., Ghazi, S.A. y Rashid. (2010). *Applied Catalysis. A: General*, (389), 1-8.
46. Skoog, D.M. (1989), *Química Analítica*. España, Mc-Graw-Hill

47. Streeter, V.L & Wylie E.B. (1987). *Mecánica de Fluidos*. México, McGraw Hill.
48. Tahiri, H., Serpone, N. y Le van Mao, R. (2006). Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. *J. Photochem Photobio.* (93), 199.
49. Trasisa. (2006). Tratamientos y servicios integrales. Febrero 2016, Recuperado de: <http://trasisa.com/index-1.html>
50. Trawinski, H. (1975). Filtration & Sedimentation. *Chem. Ing. Techn.*, (47), 274-281.
51. Trimpos, H.F.A., Stein, H.N. (1980). The ZnO/Aqueous Solution Interface Mechanism of the Slow Process. *J. Colloid Interface Sci.*, (77), 397.
52. Theo, W., Scott, J., Amal, R. (2012). Physical Chemistry. *The Journal Letters*, (3), 629-639.
53. Watts, R.J., Kong, S. y Lee, W. (1995). Sedimentation and Reuse of Titanium Dioxide: application to Suspended Photocatalyst Reactors. *J. Environ. Engin.*, (10), 730.
54. Wen, L., Weiling, S., Alistair, G. y Jinren, N. (2013). Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (434), 320.
55. Xi, W., Geisen, S.V. (2001). Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow filtration. *Water Research*, (5), 1256.
56. Xie, Z., Chen, Z. y Dai, Y. (2009). Supported Catal. *Environmental Science and Technology*, (32), 123-127.
57. Zeta-meter inc. (2009). Potencial Z: Un curso completo en 5 minutos. 22/04/2016. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/2009-2-Potencialzeta-AlexCervantes_7040.pdf

Anexo 1

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos) donde los átomos constituyen una red tridimensional.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de galio (GaP), selenuro de cadmio (CdSe), sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO₃), óxido de titanio (TiO₂ (anatasa)) o carburo de silicio (SiC). Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

El sulfuro de cadmio y los óxidos de hierro, a pesar de poseer una respuesta espectral adecuada para la captación de la radiación solar (energía de salto de banda pequeña), no son apropiados para la realización de este estudio. Estos Semiconductores se caracterizan por no ser estables en todo el rango de pH y sufrir procesos de fotocorrosión. El sulfuro de cadmio, además, se descompone dando lugar a especies solubles de Cd²⁺, ambientalmente nocivas.

Algunos estudios han confirmado que el óxido de zinc exhibe mejor eficiencia que el TiO₂ en la fotodegradación de colorantes en medio acuoso, Kormann (Kormann, C., Bahnemann, D., y Hoffmann, M., 2009) realizó un estudio comparativo de la actividad fotocatalítica del ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂. Los resultados mostraron que el ZnO y TiO₂ exhiben mucha más actividad fotocatalítica que el Fe₂O₃ en la degradación de hidrocarburos clorados. El ZnO tiene el inconveniente que sufre fotocorrosión con la luz UV inducida por autooxidación, y este fenómeno es uno de los responsables del decrecimiento de la actividad fotocatalítica del ZnO hasta su inactivación.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, el cual es el semiconductor mas utilizado para aplicaciones medioambientales (Tahiri, H., Serpone, N. y Le van Mao, R., 2006) por diversos motivos.

En primer lugar, muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO₂, y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO₂. En segundo lugar, el potencial redox del par H₂O/OH* se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Otros motivos para la gran utilización del TiO₂ es su estabilidad química frente a los ácidos y a las bases fuertes, su

estabilidad bajo irradiación, es químicamente inocuo y económico (Tahiri, H., Serpone, N. y Le van Mao, R., 2006).

El TiO_2 es económico debido a que su uso inicial no incluía el de fotocatalizador, sino que se utiliza en diversas industrias, como la de pinturas y construcción, así pues el Degussa P-25 utilizado en esta investigación se adquiere por parte del instituto de ingeniería en grandes cantidades y repartidos entre varios grupos de trabajo que estudian la energía solar. Dado que es el fotocatalizador más utilizado a nivel mundial sería incongruente trabajar con otros fotocatalizadores que podrían ser igual de económicos, porque actualmente el problema de contaminación con TiO_2 se está agravando y ayudar a resolver ese problema es lo que pretende esta tesis.

ANEXO 2

La ley de Lambert – Beer expresa la relación entre absorbancia de luz y concentración de una sustancia en una solución:

$$A = cte \times c \times l \quad (1)$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución, y por último depende de una constante de proporcionalidad (denominada coeficiente de extinción) que es específica de cada sustancia. Las unidades de dicho coeficiente varían dependiendo de las unidades utilizadas para trazar la curva de calibración, para este caso en particular (L/g cm).

La curva de calibración se obtuvo preparando soluciones de diferentes concentraciones conocidas y a su vez determinándose para cada una el valor de absorbancia. La representación de la ley Lambert–Beer, ecuación (1), nos permitió calcular el valor del coeficiente de extinción molar, que corresponde a la pendiente de la recta.

Tomando la ecuación de la curva de calibración:

$$y = 5.2518x + 0.0187 \quad (2)$$

El valor de la pendiente por lo tanto es $m = 5.2518$, dado que se está graficando A vs [C], las unidades de la pendiente son (L/g cm), lo cual correspondería a las unidades de la constante:

$$cte [=] (\text{L/g cm}) \quad [c] [=] (\text{g/L}) \quad l [=] \text{cm}$$

Despejando la concentración de la ecuación de Lambert – Beer (1):

$$C = \left(\frac{A}{cte \times l} \right) \quad (3)$$

Dado que la curva de calibración obtuvo un valor de correlación lineal ($r = 0.9979$), se puede considerar que se trata de una línea recta, por lo tanto una vez obtenida la ecuación de la recta, se pueden interpolar los valores de absorbancia y obtener las concentraciones correspondientes.

A partir de los datos de la curva de calibración se obtienen la pendiente y la ordenada al origen para la ecuación **(1)**:

$$y = 5.2518x + 0.0187 \quad (1)$$

Sabiendo que la variable independiente "x" es la concentración y la dependiente "y" absorbancia:

$$\text{Absorbancia} = 5.2518 (\text{concentración}) + 0.0187 \quad (4)$$

Y a continuación se despeja la concentración, que es el valor que se quiere encontrar:

$$\text{Concentración} = \frac{(\text{Absorbancia} - 0.0187)}{5.2518} \quad (5)$$

Así, por ejemplo, para el sobrenadante de la solución de pH=5 y [NaCl]= 0.001 M para el final de la prueba, sustituyendo en **(5)** obtenemos:

$$\text{Concentración final} = \frac{(0.0684 - 0.0187)}{5.2518} = 0.00946 \text{ g/L}$$

Se repitieron los pasos anteriores para obtener la concentración final de TiO_2 en todas las soluciones y además se calculó el porcentaje de remoción.

El porcentaje de remoción se calculó utilizando la concentración final y su equivalente en porcentaje de la siguiente manera y continuando con el ejemplo anterior:

Concentración inicial nominal para todos los experimentos: 0.1 g/L
Concentración final: 0.00946 g/L

Ahora se calcula que porcentaje de la concentración inicial representa la concentración final:

$$\begin{array}{l} 0.1 \text{ g/L} \text{ ----- } 100\% \\ 0.00946 \text{ g/L} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$x = 9.46\%$$

La concentración final es el 9.46% por lo tanto si se resta $100 - 9.46$, se obtiene el porcentaje de TiO_2 que se sedimentó, 90.54 %; esto es se obtuvo un 90.54% de eficiencia en el sobrenadante (alrededor de 3 cm de profundidad en las pruebas efectuadas).