

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA**



**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES  
(COVs) POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO  
DE TITANIO Y RADIACION ULTRAVIOLETA**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Química

presentada por

**ERIKA KARINA GABRIEL TUESTA**

Febrero 2003

**LIMA-PERU**

## INDICE

**RESUMEN**

**AGRADECIMIENTOS**

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)</b>	<b>2</b>
1.1.1 Definición	
1.1.2 Fuentes	
1.1.3 Efectos nocivos	
1.1.4 Control de emisiones	
<b>1.2. Métodos establecidos para degradar COVs</b>	<b>11</b>
1.2.1 Tecnologías Convencionales	
1.2.2 Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs)	
<b>1.3 Objetivos</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Oxidos semiconductores</b>	<b>20</b>
2.1.1 Estructura de bandas	
2.1.2 Estados localizados por vacancias e impurezas en óxidos semiconductores	
2.1.3 Estados superficiales	
2.1.4 Absorción de radiación luminosa	

<b>2.2 Interacción óxido-electrolito</b>	<b>26</b>
2.2.1 Estabilidad	
2.2.2 Corrosión	
<b>2.3 Fotocatálisis heterogénea con nanopartículas de dióxido de titanio</b>	<b>30</b>
2.3.1 Algunas características de la fotocatalisis	
2.3.2 Adsorción	
2.3.3 Generación del par electrón-hueco	
<b>2.4 Generación de radiación ultravioleta (UV)</b>	<b>40</b>
2.4.1 Fuente Natural	
2.4.2 Fuentes Artificiales	
<b>CAPÍTULO 3 TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Técnicas experimentales</b>	<b>44</b>
3.1.1 Área Específica ( $S_{B.E.T.}$ )	
3.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)	
3.1.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	
3.1.4 Cromatografía de Gases (GC)	
<b>3.2 Procedimientos experimentales</b>	<b>60</b>
3.2.1 Impregnación del fotocatalizador	
3.2.2 Descripción del fotoreactor	
3.2.3 Montaje del sistema discontinuo acoplado a un espectrofómeto infrarrojo (FT-IR)	
3.2.4 Montaje del sistema continuo acoplado a cromatógrafos de gases (GC-MS y GC-TCD)	

<b>CAPITULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>67</b>
<b>4.1 Estructuras cristalinas del fotocatalizador</b>	<b>67</b>
<b>4.2 Determinación de área específica B.E.T. del fotocatalizador</b>	<b>68</b>
<b>4.3 Identificación de los productos de oxidación del 1-butanol con el sistema discontinuo (FT-IR)</b>	<b>69</b>
<b>4.4 Identificación de los productos de oxidación del 1-butanol con el sistema continuo (GC-MS Y GC)</b>	<b>71</b>
<b>4.5 Degradación de otros alcoholes alifáticos</b>	<b>76</b>
4.5.1 Metanol	
4.5.2 Etanol	
4.5.3 Propanol	
<b>CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>82</b>
<b>5.1 Caracterización del fotocatalizador</b>	<b>82</b>
<b>5.2 Degradación del 1-butanol</b>	<b>84</b>
<b>5.3 Posible mecanismo de degradación del 1-butanol</b>	<b>85</b>
<b>5.4 Degradación de otros alcoholes alifáticos</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO 1 ANTECEDENTES INTERNACIONALES DE CONTAMINACION CON COVs</b>	<b>92</b>

<b>ANEXO 2 ALGUNAS PROPIEDADES Y USOS DE LOS ALCOHOLES ALIFÁTICOS</b>	<b>125</b>
<b>APÉNDICE 1 LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>132</b>
<b>APÉNDICE 2 ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS</b>	<b>133</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>137</b>

## RESUMEN

En este trabajo proponemos y evaluamos una nueva técnica para la eliminación de compuestos tóxicos del aire. Dentro de los contaminantes de este tipo destacan por su toxicidad los denominados **Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)** cuya ingestión ocasiona graves daños a la salud. Además del daño directo, los COVs son mucho más nocivos porque generan contaminantes secundarios más tóxicos que ellos mismos. Cuando los COVs reaccionan con  $\text{NO}_x$ , y reciben luz ultravioleta solar son capaces de producir cantidades considerables de ozono, así como peroxiacetonitrilo (PAN), ácido nítrico, aldehídos secundarios, ácido fórmico y diversos radicales. Estos compuestos en conjunto conforman el llamado smog fotoquímico que como es sabido, causan irritación en el sistema respiratorio y ocular de las personas.

La técnica propuesta se basa en las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas semiconductoras de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), cuando sobre ellas incide radiación ultravioleta. Esta técnica se conoce como Fotocatálisis Heterogénea. Las especies orgánicas tóxicas se degradan en la superficie del  $\text{TiO}_2$  hasta convertirse en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (mineralización).

Para este estudio se ha diseñado un sistema que realiza la evaporación, irradiación y monitoreo de los contaminantes durante el proceso de degradación. El fotoreactor, que es la parte principal del sistema, fue diseñado de modo que permite la regeneración o reemplazo del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) que presenta una gran área expuesta al vapor contaminante.

Como compuesto representativo de estos contaminantes se escogió al 1-butanol, siguiendo su degradación paso a paso hasta llegar a su mineralización.

Para el seguimiento del proceso y la identificación de las especies intermedias se utilizó las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y cromatografía de gases.

La información experimental obtenida con estas dos técnicas permitieron proponer un mecanismo que explica la degradación. Se realizaron pruebas adicionales con otros alcoholes alifáticos obteniéndose resultados similares, lo cual demostró que la fotocatalisis heterogénea es una técnica apropiada para la eliminación de una amplia variedad de especies orgánicas.

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los accidentes por contaminación del aire han tenido consecuencias dramáticas. En el siglo diecinueve países como Inglaterra y Estados Unidos se encontraban en plena revolución industrial y utilizaban carbón bituminoso para la energía y la calefacción. El humo de carbón era entonces, la plaga de la vida urbana. Algunas ciudades de Europa, en invierno, se encontraban sujetas a cambios atmosféricos haciendo que la materia particulada del humo negro oscureciera la atmósfera, resultando un ambiente altamente contaminado. Las muertes debido a la contaminación del aire, se reportan desde la primera parte del siglo veinte, siendo el principal culpable el SO<sub>2</sub> de la combustión del carbón (Tabla 1.1).

**Tabla 1.1 Casos notables de contaminación del aire [1].**

Localidad	Fecha	Contaminantes	Muertes ocasionadas
Valle del Mosa, Bélgica	Dic. 1930	SO <sub>2</sub>	63
Donora PA, EEUU	Oct. 1948	SO <sub>2</sub>	20
Poza Rica, México	Nov. 1950	H <sub>2</sub> S	22
Londres	Dic. 1952	SO <sub>2</sub>	4 000
Nueva York	Nov. 1966	SO <sub>2</sub>	168

Con la expansión industrial se detectaron en el medio atmosférico otros contaminantes distintos a los desprendidos por el carbón. Como lo que ocurrió en 1976 cuando se produjo un escape de dioxina de una planta química en Seveso (Italia), se sabe que la nube permaneció por varios días contaminando poblaciones ocupadas con cerca de 37 000 habitantes. La preocupación fué evidente, considerando que la dioxina es un cancerígeno confirmado; más tarde; los estudios a largo plazo seguidos a los pobladores de Seveso confirmaron la presencia de cáncer [1].



En la actualidad, la preocupación por el medio atmosférico ha cambiado el énfasis que se puso antes en los derivados del carbón bituminoso, por los variados productos orgánicos e hidrocarburos producidos por la industria moderna, que ocasionan efectos nocivos sobre la salud humana, los bienes, la estética y el clima global.

Entre los contaminantes atmosféricos más peligrosos tenemos a los que se forman en la atmósfera y se les llama contaminantes secundarios para diferenciarlos de sus precursores, los contaminantes primarios [2].

Dentro de los contaminantes secundarios tenemos los oxidantes fotoquímicos como el ozono y dentro de los contaminantes primarios al  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), entre otros. En estos últimos contaminantes centraremos este estudio.

## 1.1 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COVs)

Los contaminantes orgánicos del aire comprenden básicamente los hidrocarburos, alcanzando alrededor del 50%. Muchos de ellos son reactivos (excluyendo el  $\text{CH}_4$ ) en el aire y provocan efectos negativos considerables sobre la salud y el ambiente [1].

Las sustancias menos abundantes pero las más reactivas son los compuestos orgánicos volátiles que se dividen en dos grupos importantes: los hidrocarburos (incluyendo a los oxigenados) y los hidrocarburos halogenados  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$  que incluyen a muchos tipos de solventes, desgrasadores, limpiadores, lubricantes y combustibles líquidos [3].

Algunos COVs, son tóxicos por sí mismos, o son cancerígenos conocidos o sospechosos; mientras que muchos son precursores de la formación de oxidantes fotoquímicos, cuando reaccionan con el  $\text{NO}_x$  y el  $\text{O}_2$  en presencia de radiación solar originando una mezcla compleja (niebla) llamada comúnmente "smog fotoquímico" [4], que puede ocasionar irritación de ojos, garganta y

pulmones, así como causar inhibición en el crecimiento de las plantas.

Otros COVs absorben radiación infrarroja, incrementando de esta manera el "efecto invernadero" [2].

### 1.1.1 Definición

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son aquellos líquidos o sólidos orgánicos cuyas presiones de vapor en condiciones normales son mayores que unas 0.0007 atm. (0.01 psia) y cuyos puntos de ebullición son hasta aproximadamente 260 °C (500 °F), lo cual incluye a la mayor parte de los compuestos orgánicos que tienen 12 átomos de carbono.

Los COVs contienen carbono orgánico (carbono enlazado a: carbono, hidrógeno, nitrógeno o azufre, se exceptúan los carbonatos como en el  $\text{CaCO}_3$ ; carburo como en el  $\text{CaC}_2$ , CO o  $\text{CO}_2$ ), los cuales se vaporizan con facilidad.

Para identificar, qué productos químicos son volátiles (se evaporan a razones significativas), se deben comparar sus presiones de vapor con la presión atmosférica. La temperatura a la cual se igualan ambas presiones, se denomina temperatura de ebullición. A partir de este valor empieza la transformación a la fase vapor [2].

En la figura 1.1 se muestran las presiones de vapor (psia), como función de la temperatura (°F), para diversos compuestos. Por ejemplo, a la temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C} = 68^\circ\text{F}$ ), la presión de vapor del agua es 0.023 atm. (0.339 psia). A esta temperatura el agua no hierve, pero se evapora si el aire circundante no está saturado. También se observa que sustancias como el etano, propano y n-butano, a temperatura ambiente, tienen presiones de vapor superiores a la atmosférica. Estos productos deben conservarse en recipientes cerrados y a presión, o hervirán a la temperatura ambiente.

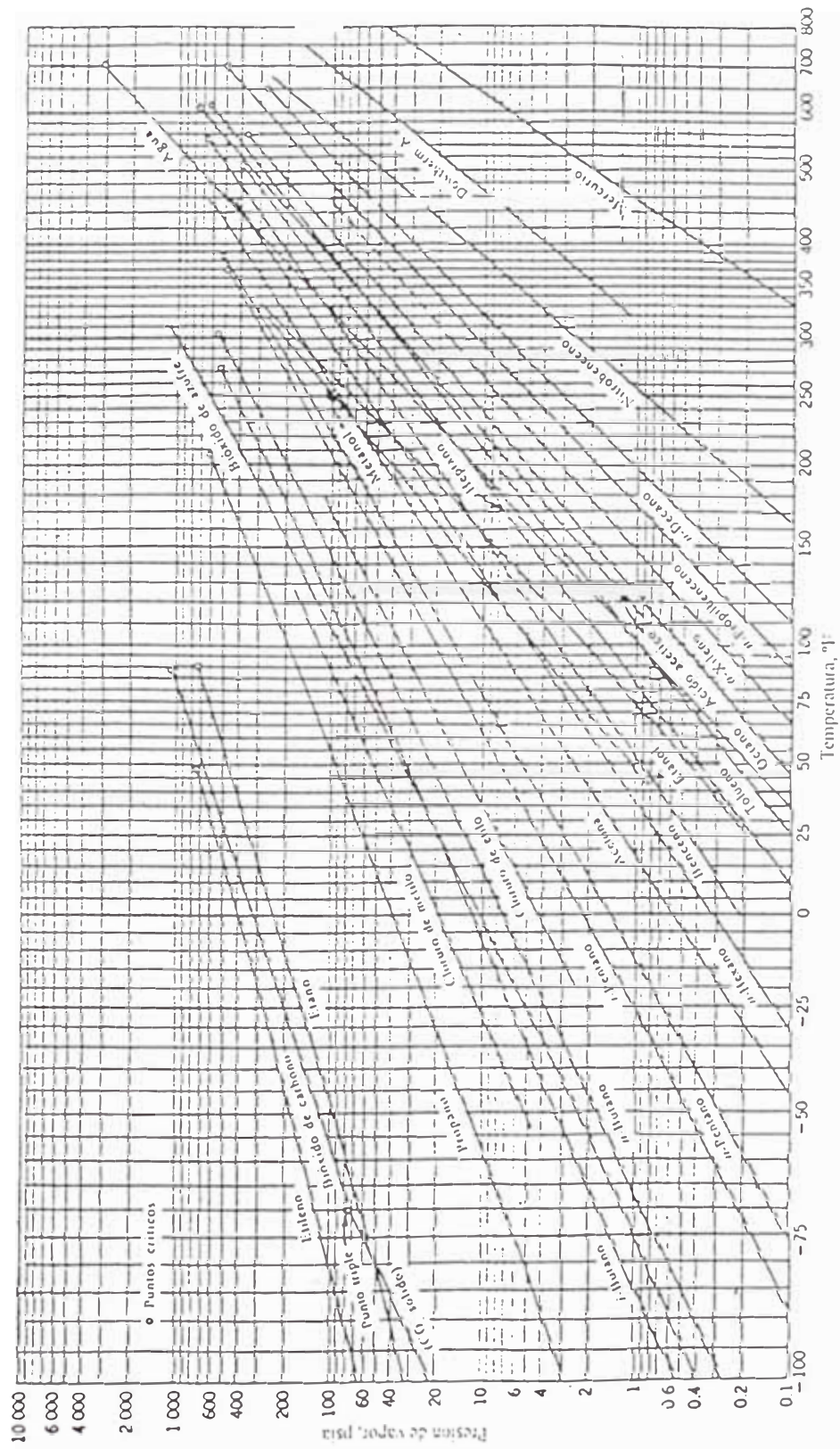


Figura 1.1 Presiones de vapor de 27 compuestos, como función de la temperatura [2].

Los compuestos orgánicos volátiles incluyen una amplia variedad de compuestos como por ejemplo: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y halogenados, alcoholes, glicoles, éteres, fenoles y otros, los que constituyen la mayoría de los compuestos peligrosos en el aire [4]. Los COVs son utilizados ampliamente en la industria de pinturas y barnices, adhesivos, solventes, plásticos, químicas y farmacéuticas [2,5]. En particular los alcoholes son usados como disolventes en recubrimientos y artes gráficas (sobre papel, metal o madera) y son producidos en industrias agroalimentarias [6].

En la tabla 1.2 se indican algunos compuestos orgánicos volátiles con sus posibles efectos sobre la salud humana.

**Tabla 1.2 Algunos COVs y sus límites permisibles según OMS [1].**

COVs	Efectos sobre la salud	Guía ambiental de la OMS
Acetonitrilo (AN)	Cancerígeno	Sin nivel de seguridad
Benceno	Cancerígeno	Sin nivel de seguridad
Disulfuro de carbono	Daños cerebrales, atrofia muscular	100 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 24 h
Diclorometano	Cancerígeno	3.0 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 24 h
Estireno	Se sospecha mutagénico	70 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ , 30 min
Tolueno	Tóxico	7.5 $\text{mg}/\text{m}^3$ , 24 h
Cloruro de vinilo (CV)	Cancerígeno	Sin nivel de seguridad

En este trabajo se analizará la degradación de los alcoholes alifáticos: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol por el método de fotocatalisis heterogénea.

### 1.1.2 Fuentes de emisión

Los COVs son de origen antropogénico procedentes de fuentes móviles (parque automotor) o fijas (industrias que utilizan solventes) [7]. Constituyen la segunda clase más extendida y diversa de emisiones, después de las partículas [2].

#### 1.1.2.1 Principales fuentes de emisión [2,8]

- a) Pinturas y solventes. Por el uso doméstico de solventes (desodorantes y desinfectantes, limpiadores, insecticidas, así como colonias, cosméticos, etc.). Por la aplicación de pinturas en autos, construcciones, edificaciones o muebles.
- b) Combustibles. Por transporte y almacenamiento de combustibles líquidos (tanques de almacenamiento). Por las estaciones de servicio (recarga o derrames).
- c) Actividades de limpieza de superficies.
- d) Producción de pinturas, barnices y tinturas. Por pérdidas en el proceso de producción.
- e) Producción y aplicación de adhesivos y pegamentos

#### 1.1.2.2 Otras fuentes de emisión [8]

- a) Limpiado en seco. Por limpieza en textiles, cueros y pieles.
- b) Pavimentación de calles con asfalto.
- c) Producción de vino. Por el proceso de fermentación y maduración.
- d) Artes gráficas. Por los procesos de impresión.

En la tabla 1.3 se muestra algunas de las fuentes de emisiones de COVs para diferentes países.

**Tabla 1.3. Emisiones de COVs per cápita en 1985 [1].**

Fuentes	Emisiones de COV totales (kg COV/per cápita)				
	CE 12	Alemania Occidental	Países Bajos	Reino Unido	Irlanda
Transporte por carretera	16	19	15	14	≈ 7
Evaporación de disolventes	10	18	11	12	≈ 7
Minería	8	17	-	16	
Vertederos	10	29	-	12	
Distribución de gas	5	4	-	7	≈ 8
Procesos de producción	<2	<0.1	<1	4	
Procesos de combustión en la industria	<0.5	<0.1	<1	<1	<1
Refinería de petróleo	<0.5	<0.1	<1	<1	
Varios	7	4-3	1	1.5	7
Total	≈ 60	≈ 95	≈ 29	≈ 69	≈ 31

Típicamente las emisiones de COVs se distribuyen entre las diferentes fuentes emisoras: 27% en transporte por carretera, 17% en industria de los disolventes, 15 % minería del carbón, 17 % en metano de los vertederos, 10 % en redes de gas y 2 % procedentes de otras fuentes. Según la tabla 1.3, las emisiones totales de COVs en 1985 estuvieron entre los 30 a 90 kg. *per cápita* [1].

### 1.1.3 Efectos nocivos

Los compuestos emitidos a la atmósfera, como resultado de la actividad del hombre, modifican su composición, según sea la concentración y los tipos de compuestos, produciendo daños en la salud y bienestar del ser humano, en los animales y plantas y la destrucción de la propiedad [9].

Algunos compuestos orgánicos volátiles, por sí mismos pueden deteriorar la salud. Incluso, los estándares de calidad de aire no han impuesto límites para sus concentraciones y este hecho se debe a que no existe ningún límite seguro para la mayoría de estos compuestos. Por ejemplo el benceno es un cancerígeno conocido para el que no se conoce ningún límite umbral de seguridad. La OMS (1987) ha afirmado que una concentración de  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benceno en el aire impone una probabilidad de  $4 \times 10^{-6}$  en desarrollar leucemia a lo largo de la vida [1]. Por otro lado, los COVs más reactivos actúan como principal "combustible" en el proceso de formación de ozono en la tropósfera (capa de la atmósfera que se extiende desde el suelo hasta una altura de 7-15 km) que contribuye al denominado smog fotoquímico (niebla compuesta de oxidantes fotoquímicos).

El oxidante fotoquímico más importante por su abundancia y toxicidad es el ozono ( $\text{O}_3$ ), su aumento se debe principalmente al aumento de las concentraciones de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ , principalmente en las formas,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) y de los compuestos orgánicos volátiles (COVs)

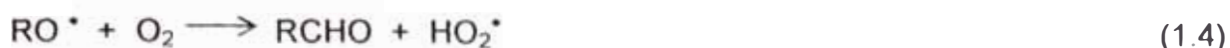
En los procesos de oxidación fotoquímica se forman otros oxidantes como el nitrato de peroxiacetilo (PAN), el ácido nítrico, los aldehídos secundarios, el ácido fórmico y diversos radicales [10].

La ecuación no balanceada 1.1 resume un conjunto complejo de reacciones atmosféricas simultáneas, para la generación de ozono [2].

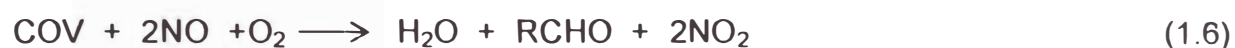


El papel del COV es convertir el  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ . Las ecuaciones siguientes describen el proceso [2,7].





La suma de las cuatro ecuaciones esta dada por,



donde, R es cualquier hidrocarburo.

El NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> interactúan en la atmósfera por las reacciones,



donde,

$h\nu$  es un fotón de luz de longitud de onda adecuada,

M representa una molécula, por lo general N<sub>2</sub> ú O<sub>2</sub>

La suma de las dos últimas ecuaciones es,



La presencia de los oxidantes fotoquímicos causa una acción directa irritante en el sistema respiratorio y ocular del hombre, una disminución de la visibilidad, deterioro de los materiales y propiedades.



#### 1.1.4 Control de emisiones

Si se están emitiendo COVs y se requiere reducir o eliminar esta emisión se debe tener en cuenta que [2]:

- a) Se puede hacer una sustitución con otro material que no sea COV.
- b) Se puede impedir las fugas del COV de los recipientes, por los sellos, etc.
- c) Se puede adsorber los COVs de las corrientes de aire que los contienen, sobre un adsorbente sólido y, después, disponer de ese adsorbente (aunque encontrar un lugar para disponer de estos residuos es difícil), o bien, regenerar el adsorbente y recuperar el COV en forma semipura, para volverlo a usar o para destruirlo.
- d) Se puede quemar el COV, formando materiales mucho menos dañinos, y descargar estos últimos en la atmósfera.
- e) Se puede condensar el COV de la corriente de gas, y recuperarlo para volverse a usar o para su destrucción.
- f) Se puede modificar el proceso con el fin de reducir o eliminar la liberación de COVs.

En el Anexo 1, se han publicado reglamentos y normas relacionados a la emisión de COVs de varios países europeos y de los Estados Unidos, que pueden servir como antecedentes para discutir medidas locales de control. Esta información es particularmente importante si se tiene en cuenta que en nuestro país no existe aún legislación específica sobre COVs, a pesar que los efectos sobre la población empiezan a ser preocupantes. Según el Instituto Cuanto, en su publicación "El Medio Ambiente en el Perú" las enfermedades del aparato respiratorio son la primera causa de morbilidad y mortalidad en niños menores de cinco años. De todos estos casos, el 60% se asocia a la contaminación atmosférica.

## 1.2 MÉTODOS ESTABLECIDOS PARA DEGRADAR COVs

### 1.2.1 Métodos convencionales

Algunos de los procesos fisico-químicos aplicados para el control de los COVs son los siguientes:

#### 1.2.1.1 Para recuperar

- Adsorción
- Membranas
- Condensación

#### 1.2.1.2 Para eliminar

- Incineración térmica
- Incineración catalítica
- Oxidación química

Además existe la posibilidad de combinar tecnologías como: adsorción-oxidación catalítica o adsorción-oxidación biológica [11]. A continuación se detallan brevemente los métodos mencionados anteriormente.

#### a) Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual un contaminante orgánico (adsorbato) es retenido en un sólido altamente poroso (adsorbente) [11]. Los adsorbentes más utilizados son silicagel, alúmina y carbón activado; este último se puede obtener

de la activación de materiales del tipo lignocelulósico (madera, residuos de frutos) o de carbones minerales (bituminosos, antracitas) [12].

Es una técnica establecida y ampliamente usada para concentraciones bajas de COVs. Son recuperados cuando se regenera el adsorbente con vapor de agua y condensados para llevarlos a líquidos. Las corrientes de gases tratados pueden contener algunas partes por millón de contaminante [2], siendo necesario un tratamiento posterior para eliminarlo.

#### b) Tecnología de membranas

Las membranas utilizadas son selectivas a compuestos orgánicos, entre las que se encuentran las membranas poliméricas densas que tienen una permeabilidad a estos compuestos de 10 a 100 veces [13].

Los compuestos orgánicos en solución fluyen paralelas a la membrana y la transferencia del soluto se realiza por una aplicación de corriente eléctrica (electrodialisis) o por diferencia de presiones (ósmosis inversa y ultrafiltración) [14]. Esta técnica permite separar casi todos los COVs de una corriente de gas. Entre los compuestos recuperables se incluyen: alcanos, olefinas, hidrocarburos clorados, aromáticos, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes y monómeros (como el cloruro de vinilo, etileno y polipropileno) de corrientes de gas con nitrógeno, oxígeno, hidrógeno o dióxido de carbono [13].

#### c) Condensación

Es posible extraer los COVs de una corriente de gases cuando se enfría a temperaturas lo suficientemente bajas como para producir su condensación a fase líquida y separarlos de los gases por gravedad.

La principal dificultad de aplicación es cuando las emisiones a tratar tienen una alta concentración de vapor de agua; la temperatura de enfriamiento debe ser

superior a su punto de congelación para evitar que se congele sobre el sistema de refrigeración, que tendrá que ser descongelado continuamente; teniendo en cuenta que se logra mayor eficiencia cuando la temperatura está por debajo del punto de congelación del contaminante a separar [2].

#### d) Oxidación Química

Reduce el nivel de toxicidad de los residuos por la transformación química de sus componentes, mediante la adición de un agente oxidante. La oxidación química de los residuos es una tecnología bien conocida, capaz de destruir una amplia gama de moléculas orgánicas, incluyendo COVs clorados, mercaptanos y fenoles, y moléculas inorgánicas, tales como cianuro.

Los agentes oxidantes no son específicos para el tipo de contaminante, pueden atacar a cualquier agente reductor que se encuentre en el medio [14].

Entre los más utilizados tenemos: ozono, peróxido de hidrógeno y cloruros, que son relativamente caros. El ozono es inestable en condiciones medioambientales normales y se vuelve a descomponer rápidamente en oxígeno.

#### e) Incineración Térmica

El método de incineración transforma las emisiones de COVs en corrientes gaseosas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por combustión completa; [5,7] utiliza un sistema muy simple donde la corriente gaseosa a tratar es conducida a un incinerador especial para este fin, o a los sistemas de combustión de la planta como parte del aire de combustión. Permite una reducción mayor al 99 % sin generación de residuos sólidos o líquidos, aunque es posible que las temperaturas elevadas ocasionen la generación de contaminantes secundarios como  $\text{NO}_x$ .

Una de las desventajas del método es su alto costo de operación (requiere mucho combustible para obtener la temperatura necesaria) aunque tiene un costo de mantenimiento casi nulo y el problema permanente de combustión incompleta que puede producir un gas mucho más tóxico que el entrante [2].

Se recomienda su uso cuando se tiene un bajo volumen de aire y una alta concentración de contaminantes orgánicos .

#### f) Incineración Catalítica

Este proceso es similar al anterior pero requiere una menor energía de activación necesaria para producir la oxidación completa de los contaminantes. Los costos de operación son menores que en incineración térmica, debido a las bajas temperaturas que necesita para producir la eliminación de los COVs [5].

Los catalizadores típicos utilizados son del grupo Pt soportados sobre alúmina u otros materiales cerámicos, además de óxidos de metales de transición [15].

Una de las desventajas en la utilización de catalizadores es el fenómeno de envenenamiento y desactivación por partículas sólidas suspendidas.

Actualmente se utilizan soportes estructurados denominados monolitos formados por canales longitudinales paralelos de sección pequeña separados por paredes delgadas [7].

Estas técnicas se limitan no sólo por los valores de concentraciones de COVs a eliminar o recuperar sino por los altos costos operativos.

Frecuentemente las emisiones de contaminantes se encuentran en mezclas heterogéneas y el uso de un catalizador puede ocasionar desventajas, teniendo en cuenta que su uso continuo produce disminución de su actividad por el fenómeno de envenenamiento. Por otro lado, se necesitan altas temperaturas o gran consumo de energía para que el proceso sea cinéticamente viable. Tanto los materiales como las condiciones de operación, hacen muchas veces, que éstas técnicas sean poco rentables.

## 1.2.2 Tecnologías de oxidación avanzadas (TOAs)

### 1.2.2.1 Concepto de TOAs

Las tecnologías de oxidación avanzada se definen como procesos que implican la generación de especies intermediarias altamente reactivas para oxidar compuestos orgánicos en agua o en gases.

Las reacciones ocurren vía radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), que pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otro tipo de fuente [16]. Este tipo de reacciones tienen mayor interés por ser el  $\text{OH}^\bullet$  un agente oxidante fuerte. Su potencial de oxidación es mayor que el de otras especies oxidantes, como se muestra en la tabla 1.4. Además se caracterizan por una cinética de reacción favorable porque reacciona de un millón a un billón de veces más rápido que otros oxidantes químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno [17,18].

**Tabla 1.4 Potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes [16,19].**

<b>Especie</b>	<b>Potencial de oxidación (V, 25 °C)</b>
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Las especies oxidantes pueden ser generadas por fotólisis es decir, la disociación en fragmentos de una molécula por su interacción con la radiación. La radiación está compuesta de pequeños paquetes de energía llamados fotones, cuya energía  $E$  es inversamente proporcional a la longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.10)$$

donde,

$h = 6,63 \times 10^{-34}$  J.s es la constante de Planck.

$c = 3,0 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup> es la velocidad de la luz.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación.

Para que ocurra la disociación de una molécula, la energía del fotón absorbido debe ser mayor o igual que la energía de enlace de la molécula. Esta condición se cumple en la región ultravioleta del espectro electromagnético, para la mayoría de las moléculas.

Un caso típico de fotólisis es la generación de radicales OH<sup>•</sup> debido a la disociación del peróxido de hidrógeno por radiación ultravioleta de  $\lambda = 254$  nm.

El otro factor que determina las ventajas del OH<sup>•</sup> sobre otros oxidantes es su velocidad de reacción. Por ejemplo en la tabla 1.5 se puede observar que las constantes de velocidad del radical hidroxilo comparado con la del ozono es aproximadamente ocho órdenes de magnitud mayor para la oxidación de algunos compuestos orgánicos volátiles.

**Tabla 1.5 Constantes de velocidad ( $k$  en  $Lmol^{-1}s^{-1}$ ) del  $OH^\bullet$  y del  $O_3$  para algunos COVs [18].**

COV	$OH^\bullet$	$O_3$
Aromáticos	$10^8-10^{10}$	$1-10^2$
Cetonas	$10^9-10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8-10^9$	$10^{-2}-1$
Alcanos	$10^6-10^9$	$10^{-2}$

### 1.2.2.2 Características de TOAs

Las características más resaltantes de las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs) pueden resumirse en las siguientes [19,20]:

- a) Capacidad para llevar a cabo una mineralización completa de los contaminantes orgánicos (como COVs) y oxidación de compuestos inorgánicos (como cianuros) hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc., respectivamente.
- b) Reactividad con una inmensa variedad de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante respecto al tratamiento secundario y a los tratamientos convencionales que no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes, especialmente si se trata de compuestos de elevado peso molecular, poco biodegradables o si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos como compuestos organoclorados.

### 1.2.2.3 Clasificación de las TOAs [16,17,21]

- a) Tecnologías de Oxidación Avanzada sin radiación luminosa



- Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )
- Procesos Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis  $\gamma$  y tratamiento con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Descarga electrohidráulica - Ultrasonido

b) Tecnologías de Oxidación Avanzada con radiación luminosa

- Oxidación en agua subcrítica y supercrítica
- UV/ $H_2O_2$
- UV/ $O_3$
- Foto-Fenton y relacionados
- UV / Ferrioxalato
- UV / Peryodato
- **Fotocatálisis Heterogénea**
- Procesos fotoquímicos sensibilizados por colorantes
- Fotólisis del agua en ultravioleta y vacío (UVV)

### 1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Diseñar un sistema para la generación y detección de los vapores de los compuestos orgánicos volátiles (COVs): metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol.

1.3.2 Verificar la degradación fotocatalítica de los COVs mencionados utilizando dióxido de titanio comercial y radiación UV.

1.3.3 Identificar los productos de oxidación intermedia utilizando las técnicas experimentales de FT-IR, GC-MS y GC.

1.3.4 Proponer un posible mecanismo de degradación fotocatalítica del 1-butanol a partir de los resultados experimentales.

## CAPÍTULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA FOTOCÁTALISIS HETEROGÉNEA

### 2.1 ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

#### 2.1.1 Estructura de bandas

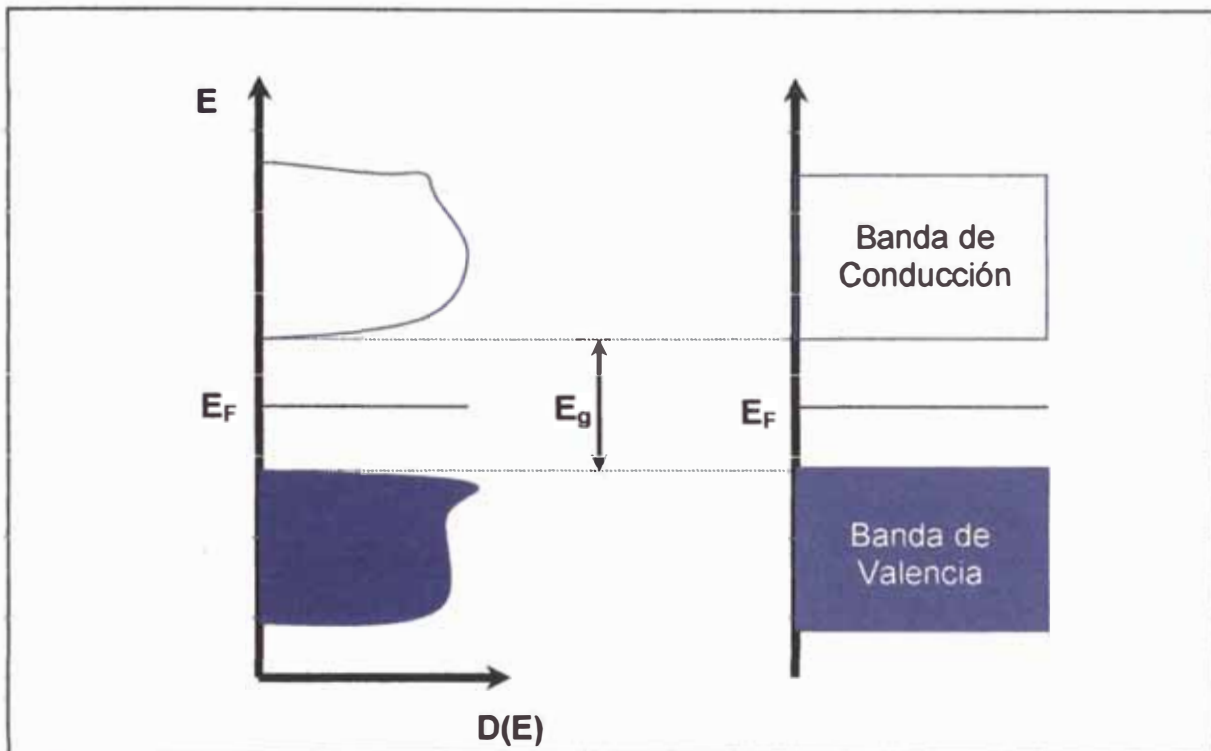
Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuyas propiedades electrónicas pueden explicarse por la teoría de bandas. A continuación, se tratará algunos aspectos de la teoría de bandas que guarden relación directa con el proceso fotocatalítico.

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son generalmente óxidos o calcogenuros cuyos átomos constituyen una red tridimensional infinita. Debido a la cercanía entre los átomos de un sólido, el solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los átomos contiguos, extendiéndose por toda la red; resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La diferencia de energía entre dos estados contiguos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados  $D(E)$  que representa el número de niveles electrónicos por unidad de energía  $E$  (Figura 2.1) [22,23].

Estos materiales presentan dos bandas llamadas banda de valencia (BV), de menor energía, y banda de conducción (BC), de mayor energía. Entre dichas bandas, hay intervalos de energía de estados electrónicos no permitidos, conocidos como "bandas de energía prohibida" o *band gap* ( $E_g$ ).

En el estado fundamental, a 0 K, los electrones ocupan estados electrónicos (dos electrones con espín opuesto por cada estado) hasta un valor máximo de energía, conocido como energía o nivel de Fermi ( $E_F$ ). A mayores temperaturas,

los electrones con energías menores que  $E_F$  pueden ser excitados térmicamente; de lo contrario, quedarán desocupados, de acuerdo al esquema de la figura 2.1 [24].



**Figura 2.1 Estructura de bandas y distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K. El color indica los estados ocupados por electrones [25].**

La posición de la energía de Fermi respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Los metales tienen el nivel de Fermi en la banda de conducción a diferencia de los semiconductores y aislantes que lo tienen en la banda de energía prohibida. En los semiconductores el ancho de la banda es menor que en los aislante [24].

Para los semiconductores usuales el  $E_g$  es suficientemente pequeño (1 eV) como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz visible o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción. Los óxidos de

metales de transición son semiconductores con un ancho de banda de energía prohibida aproximadamente 3 eV por lo que en la práctica pueden ser considerados aislantes [23,24]. Sin embargo la excitación de electrones de la banda de valencia a la de conducción puede ocurrir por la absorción de fotones de luz ultravioleta.

### 2.1.2 Estados localizados por vacancias e impurezas en óxidos semiconductores

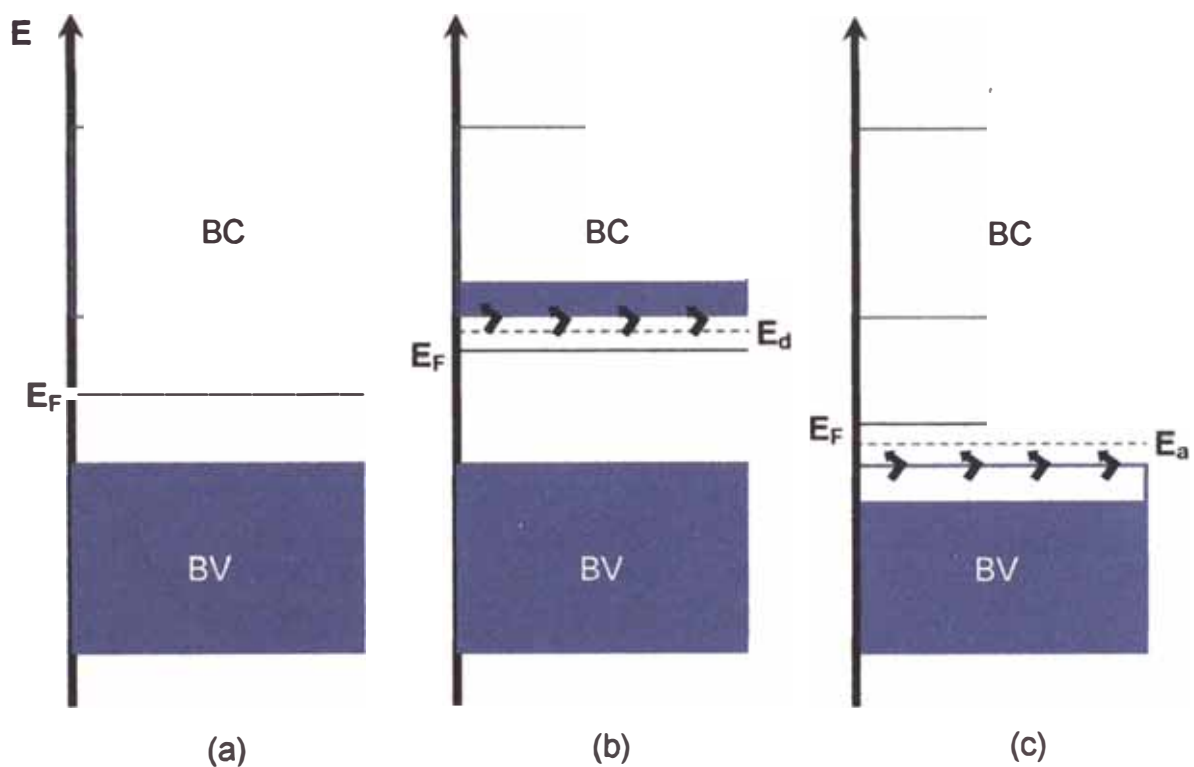
Los defectos de un material, tales como vacancias, introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos y calcogenuros, ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ) que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia indica presencia de vacancias aniónicas ocasionando un déficit de carga negativa a ser compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor [22].

En el  $\text{TiO}_2$ , que formalmente es  $\text{TiO}_{2-x}$ , las vacancias de oxígeno son compensadas por un número equivalente de átomos de titanio con estado de oxidación +3. Estos iones  $\text{Ti}^{3+}$  actúan como donores de electrones, y el óxido es un semiconductor tipo n [24,26].

Los electrones de los átomos donores se ubican en estados localizados con energía ( $E_d$ ) próxima al mínimo de la banda de conducción. Dichos electrones pueden ser transferidos a la BC cuando se oxiden los átomos. La presencia de estas impurezas donoras aumenta la densidad de electrones en la BC. En estos semiconductores tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones. Análogamente, la presencia de impurezas aceptoras que son deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía ( $E_a$ ), próxima al máximo de la banda de valencia. Estos átomos pueden

reducirse tomando electrones de la BV y aumentando la densidad de los huecos (disminución del número de electrones) en dicha banda. En estos semiconductores tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos [23].

La posición del nivel de Fermi para semiconductores tipo n y p cambiará comparado a un semiconductor intrínseco. En semiconductores tipo n se ubicará próximo a la energía  $E_d$  y para los de tipo p próximo a la energía  $E_a$ , según se indica en la figura 2.2.



**Figura 2.2** Esquemas de las posiciones de las bandas de valencia y conducción y de las ubicaciones de los niveles de Fermi para: (a) semiconductores intrínsecos, (b) extrínseco tipo n y (c) extrínseco tipo p [22]. Las posiciones de los niveles donadores y aceptores se indican con líneas punteadas.

### 2.1.3 Estados superficiales

Debido al tamaño finito de cualquier sólido, la superficie está formada por átomos cuya coordinación ha sido abruptamente eliminada. Los enlaces atómicos de los átomos de la superficie son diferentes a los de la zona interna del sólido, lo cual origina, para los primeros, condiciones energéticas particulares [22].

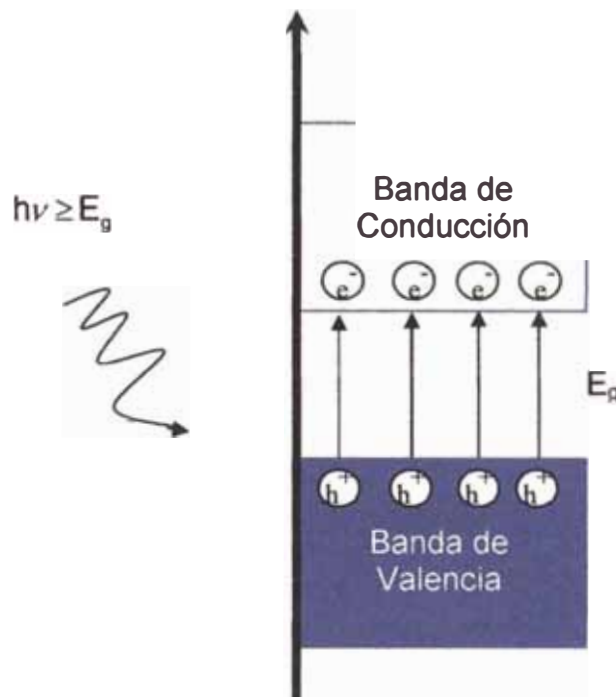
La existencia de la superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la banda de energía prohibida, lo que refleja un debilitamiento de sus enlaces con respecto a los átomos del seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados o estados superficiales extrínsecos.

Sólo los estados superficiales con energías dentro del *band gap* influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material. Pueden ser centros de recombinación al reducir el camino libre medio de electrones y huecos o pueden actuar como trampas de portadores al modificar la distribución de potencial de la superficie [25,27].

### 2.1.4 Absorción de radiación luminosa

La absorción de fotones ( $E = h\nu$ ) con energía mayor o igual que la energía de la *banda prohibida* (Figura 2.3), produce la transición de electrones de la banda de valencia a la de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco ( $e^-_{BC}-h^+_{BV}$ ) fotogenerados son portadores libres de cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa) [22,25].

La recombinación puede ser parcialmente evitada por un campo eléctrico o por la presencia de trampas o aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden permanecer tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otros compuestos cercanos a la superficie del semiconductor [22,27].



**Figura 2.3** Proceso de fotoexcitación de un semiconductor, donde  $E_g$  es la banda prohibida [22].

Desde el punto de vista de la estructura de bandas, los semiconductores más útiles para un proceso fotocatalítico son aquellos que tienen una banda de energía prohibida ancha ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  y  $WO_3$ ), pero menor que 3,5 eV, comparable con la energía de los fotones de radiación ultravioleta, que son los que hacen posible la excitación electrónica [27].



## 2.2 INTERACCIÓN ÓXIDO-ELECTROLITO

En un óxido semiconductor puro (a 0 K), el nivel de Fermi es la semisuma del máximo valor de energía de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Cuando el óxido se pone en contacto con la solución, el equilibrio termodinámico se alcanza cuando se igualan el nivel de Fermi del sólido y la energía correspondiente al potencial de la cupla redox (C/C<sup>-</sup>) de la solución que se encuentra en el electrolito, este criterio de igualdad se expresa por las ecuaciones 2.1 y 2.2.

$$E_{F(C/C^-)} = -4,5 \text{ eV} + q \varepsilon \quad (2.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + (RT/nF) \text{Ln} ([C]/[C^-]) \quad (2.2)$$

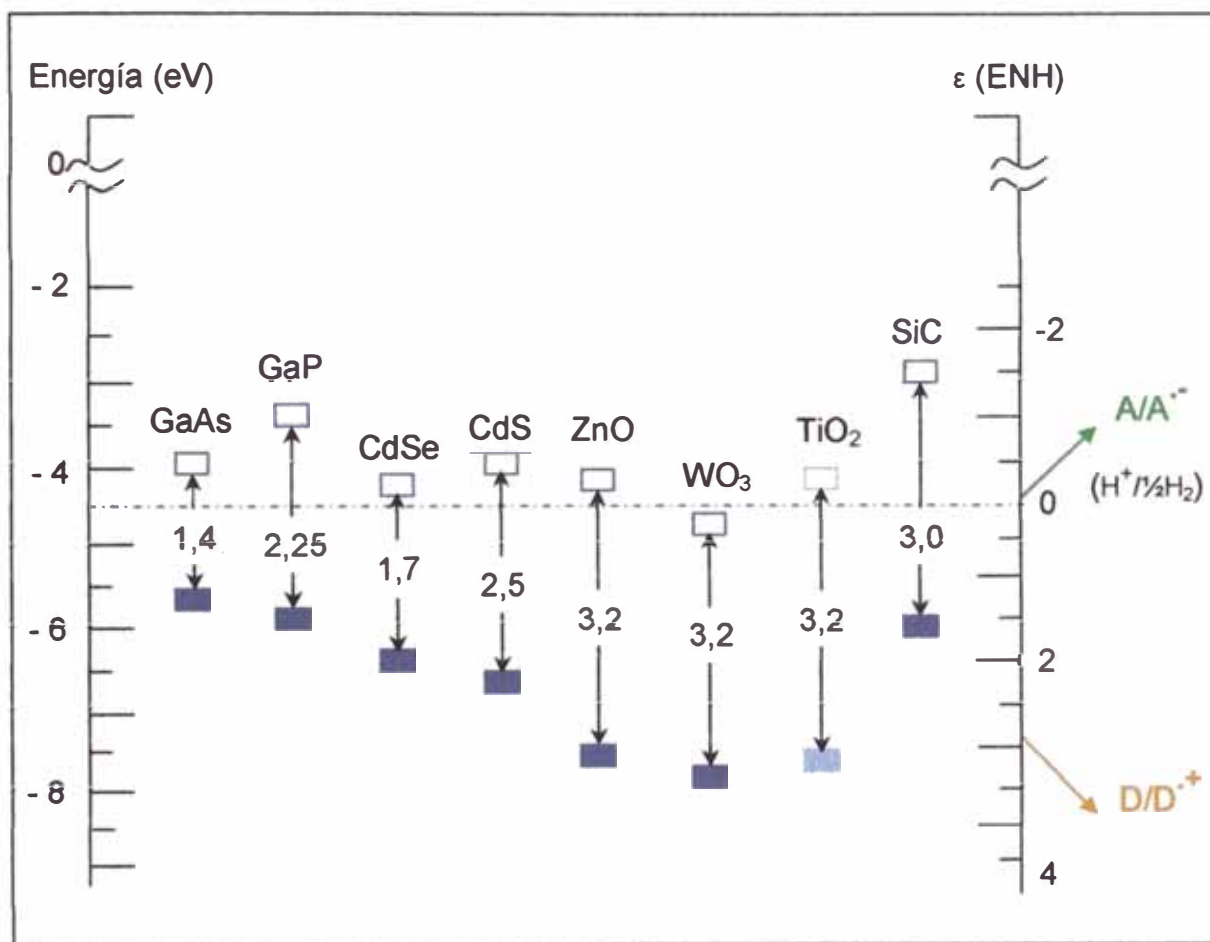
En la ecuación 2.1,  $E_{F(C/C^-)}$  representa el nivel de Fermi dado por el potencial en presencia de la cupla. El valor numérico  $-4,5 \text{ eV}$ , proviene de utilizar como potencial de referencia el par ( $H^+/1/2H_2$ ) del electrodo normal de hidrógeno ( $E_{F(H^+/1/2H_2)} = -4,5 \text{ eV}$ ,  $\varepsilon^{\circ} = 0 \text{ V}$ ) [25,28].

En la ecuación 2.2, el potencial  $\varepsilon$  está dado por la ecuación de Nernst donde  $q$  es la carga del electrón ( $q = -e$ ).

En la figura 2.4 se muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, en contacto con una solución que contiene el par ( $H^+/1/2H_2$ ) con referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH) [25].

*En la superficie del semiconductor, ocurren dos semireacciones, la oxidación de especies hidroxilo a radicales ( $OH^{\bullet}$ ) por la transferencia de un hueco desde la*

banda de valencia y la reducción del oxidante por la transferencia de un electrón desde la banda de conducción. Finalmente, ambas reacciones conducirán a la oxidación de compuestos orgánicos.



**Figura 2.4** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores con su valor de potencial redox en solución acuosa a pH 1 [29].

Para llevar a cabo la reacción de reducción de especies A, su energía debe ser menor que el valor mínimo de energía de la banda de conducción [22,27]. Asimismo, para una reacción de oxidación de la especie D, su energía debe ser mayor que el valor máximo de energía de la banda de valencia. Por tanto, cuando el nivel redox de A (o D) se localiza entre la BV y la BC, las reacciones de

reducción y oxidación ocurrirán. Estas posiciones relativas entre los niveles energéticos determina la procedencia o no de la fotocátalisis.

Consideremos el caso particular en que la especie aceptora A sea  $\text{OH}^-$  y que la especie donora D sea  $\text{O}_2$ . Sus potenciales redox son 0.8V para la cupla  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  y 2,8 V para la cupla  $\text{OH}/\text{OH}^\bullet$  [16, 27].

### 2.2.1 Estabilidad

Como se muestra en la tabla 2.1, la estabilidad de los óxidos del tipo  $\text{MX}_n$ , donde M es un metal de transición y X es un calcógeno (estado de oxidación II), está dado por la energía de Gibbs de formación ( $-G_f$ ) [26].

Los semiconductores más usados en microelectrónica, como Si, Se, Ge, GaAs o InP tienen valores muy pequeños de ancho de banda prohibida y, además, son poco estables en contacto con agua.

En el caso del  $\text{TiO}_2$ , la estabilidad relacionada con la energía de Gibbs de formación es alta con respecto a los otros óxidos (Tabla 2.1), como para producirse la descomposición en sus elementos dado por la ecuación 2.3.



Obsérvese que el ancho de banda de la fase anatasa es mayor por 0.2 eV que la fase rutilo.

**Tabla 2.1 Ancho de la banda de energía prohibida y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores [22].**

Semiconductor	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	ZnO	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -ZnS	CdS	ZnSe
E <sub>g</sub> / eV	3,03	3,20	3,20	2,2	3,68	2,43	2,58
- $\Delta G_f$ /kJmol <sup>-1</sup>	889,406	883,266	320,5	743,523	201,3	156,5	163,0

### 2.2.2 Corrosión

Los iones metálicos del semiconductor pueden participar en la descomposición redox, sobre todo cuando pueden adoptar más de un estado de oxidación relativamente estable.

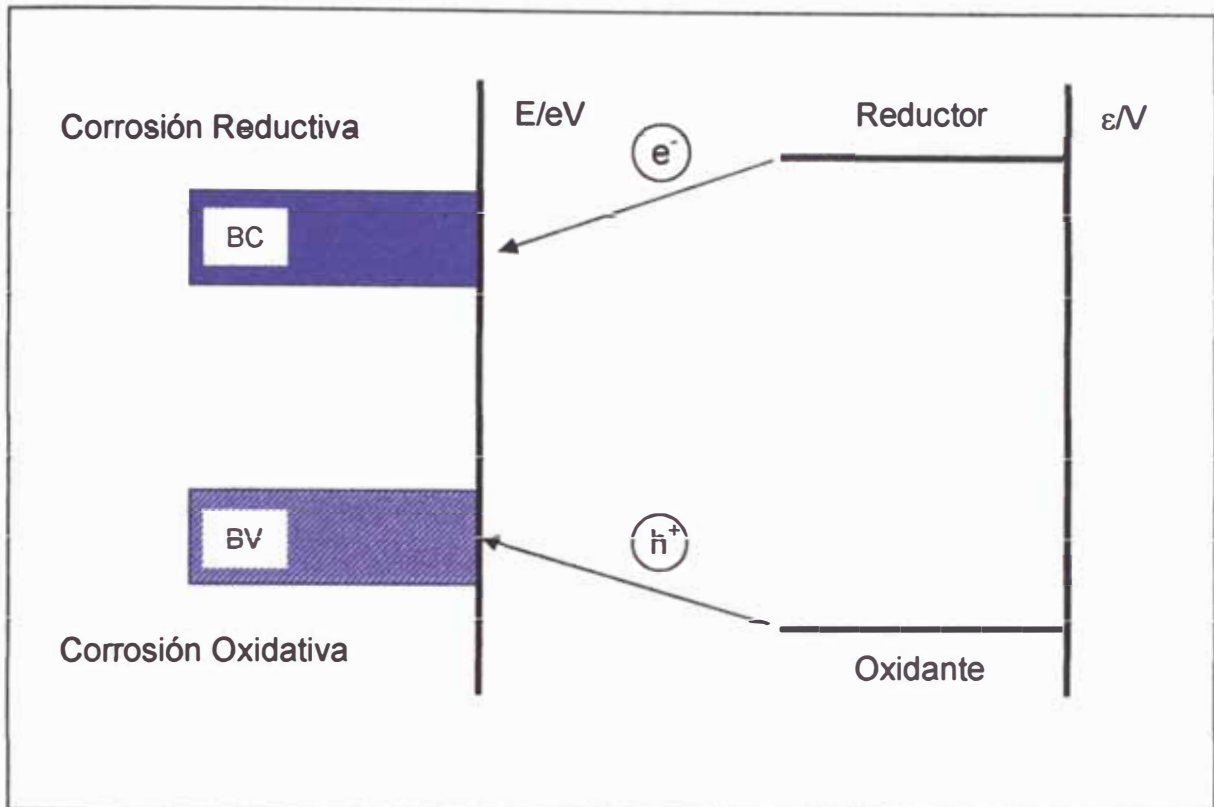
Por ejemplo, el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede disolverse por acción de reductores disueltos de acuerdo a la ecuación 2.7.



La factibilidad de este tipo de reacción depende de la posición relativa de las cuplas redox respecto a las bandas del semiconductor [22].

Las corrosiones oxidativa y reductiva se producen cuando las transferencias de los electrones y huecos ocurren desde las cuplas redox de las especies presentes a las bandas del semiconductor (Figura 2.5). Por tanto, la banda de valencia se ubicará a mayores energías y las bandas de conducción a menores energías respecto a la posición de las cuplas redox.

Cuando la banda de energía prohibida es ancha, es difícil que ambas corrosiones se lleven a cabo, pero pueden ser susceptibles en cierto grado a una de las dos formas, sea reductiva u oxidativa [28].



**Figura 2.5** Posibles modos de ataque redox a un semiconductor. Transferencia de electrones a la banda de conducción por un reductor fuerte o de un hueco a la banda de valencia por un oxidante fuerte [28].

## 2.3 FOTOCÁTÁLISIS HETEROGÉNEA CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

### 2.3.1 Algunas características de la fotocatalisis

Esta tecnología por si sola, o asociada como tratamiento final a un proceso catalítico, permite la mineralización total de una gran variedad de compuestos

orgánicos (aromáticos, alifáticos, entre otros), como tolueno, xileno, clorados, TCE, PCE, alcoholes, etc. [17,30].

Las ventajas del método fotocatalítico son las siguientes [16,30]:

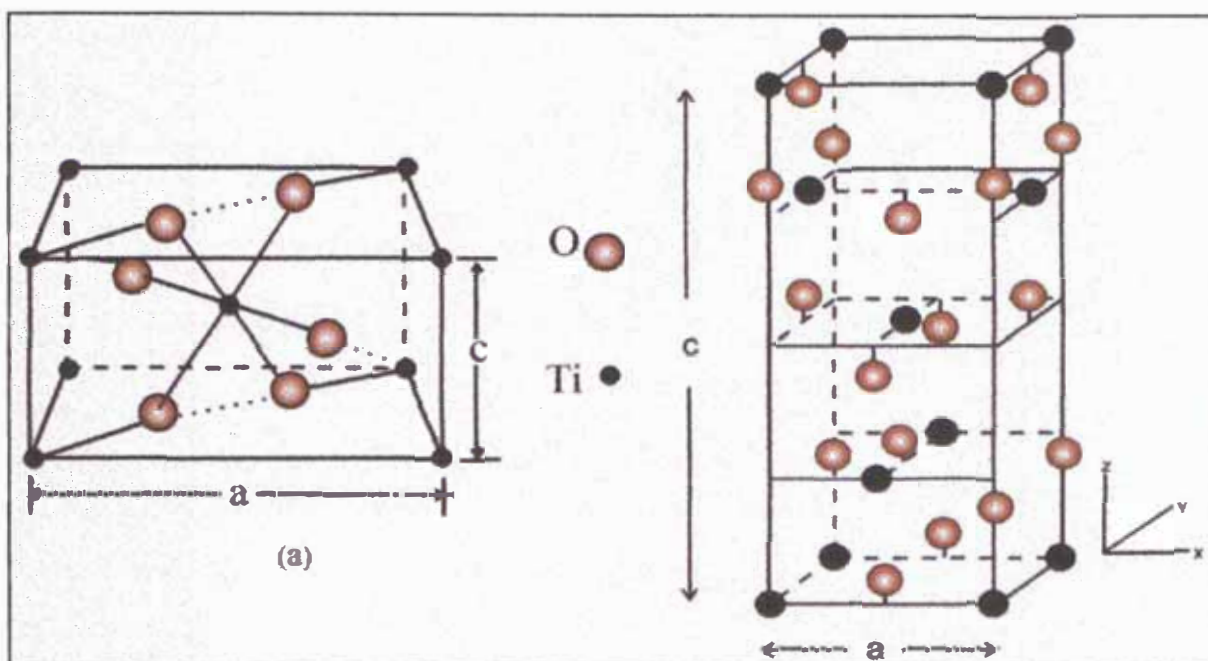
- a) Los compuestos orgánicos son destruidos en el mismo lugar en que se producen, eliminándose los problemas asociados a su manipulación y transporte para tratamiento posterior.
- b) El dióxido de titanio es un producto no tóxico, estable y barato. No tiene repercusión negativa sobre el medio ambiente.
- c) Se produce realmente una destrucción de los compuestos orgánicos volátiles y no un trasvase de un medio a otro (como la adsorción de contaminantes por el carbón activado que genera un problema posterior con el adsorbente).
- d) La eficiencia del método no disminuye por la humedad.
- e) La temperatura de trabajo está próxima a la ambiental, por lo cual no genera óxidos de nitrógeno, comunes en procesos de combustión.
- f) El consumo energético es bajo y el costo nulo en caso de usar la radiación solar como fuente de luz ultravioleta.

Por los fundamentos teóricos expuestos queda claro que el método fotocatalítico es apropiado para la degradación de diversos compuestos orgánicos volátiles. Como se demostrará con los resultados experimentales del Capítulo 3, es posible la degradación del alcohol alifático 1-butanol que se ha elegido como tema principal de este trabajo. Además, se muestran los resultados experimentales de la degradación de otros alcoholes como metanol, etanol y 2-propanol.

### 2.3.2 Adsorción

En la figura 2.6 se muestran las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo, que contienen átomos de oxígeno hexacoordinados y tricoordinados. El clivaje de

un cristal expone superficies en las que los números de coordinación están disminuidos. El plano cristalográfico expuesto a la superficie es determinante para establecer la reactividad química de la superficie. Si el plano expuesto tiene alta densidad de vacancias de oxígeno, aumentará la probabilidad de adsorción de grupos hidroxilos para compensar la disminución de coordinación [22,29,31].



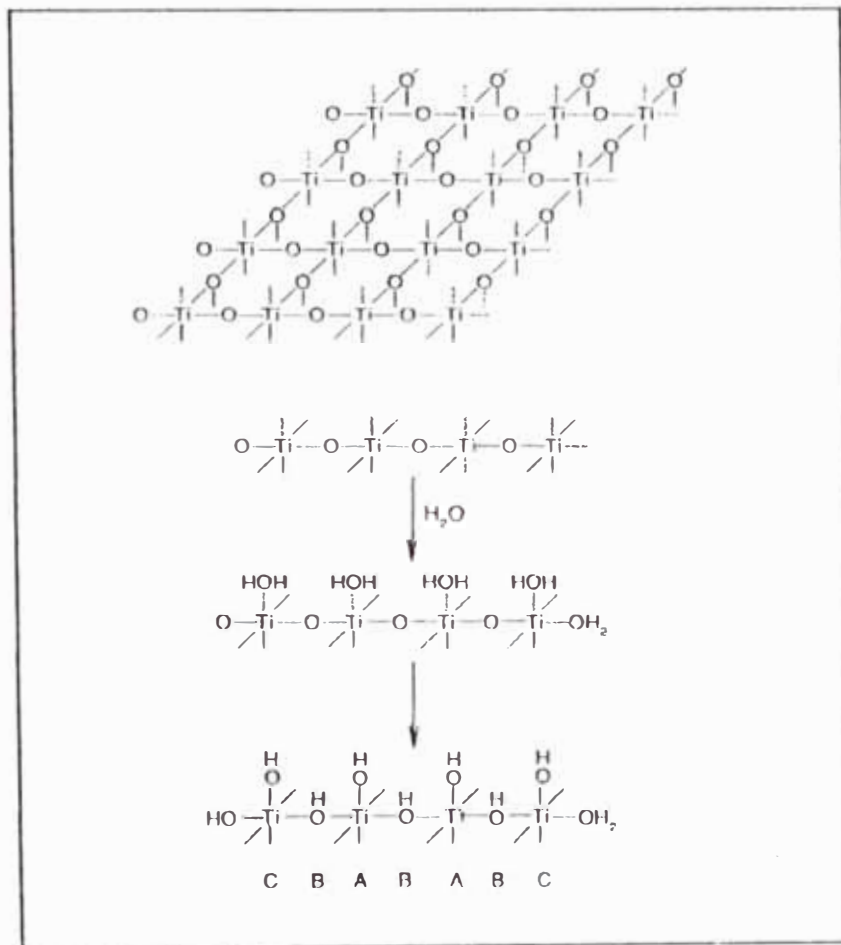
**Figura 2.6 Estructuras cristalinas (a) rutilo y (b) anatasa [31].**

El caso más sencillo, correspondiente a una superficie (001) de la estructura anatasa se esquematiza en la figura 2.7. La superficie contiene átomos de titanio potencialmente pentacoordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos. La reactividad química de estos átomos es mayor que la de los átomos del interior del cristal, y dicha reactividad aumenta aun más en aristas, vértices y otros tipos de defectos, en los que los números de coordinación son menores aún [32].

Además, la diferencia entre ambas estructuras es el ancho de banda de energía

prohibida ( $E_g$ ), que ha sido detallado en 2.1.1. Para la estructura anatasa esta energía es 3.2 electrón voltios (eV), que corresponde a la luz ultravioleta (388 nm) y para la estructura rutilo es 3.0 electrón voltios (eV), que corresponde a la luz violeta (413 nm).

Esta banda indica la mínima energía de luz necesaria para producir los pares electrón-hueco [29,33].



**Figura 2.7 Superficie (001) del dióxido de titanio, y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua. Se muestra los tres tipos de sitios [32].**

En contacto con agua, tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa, tal como se muestra en la figura 2.7. La quimisorción



disociativa del agua sobre la superficie plana genera dos tipos de grupos  $\text{OH}^-$ , aquéllos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A) y aquéllos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En aristas se generan un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, los sitios C, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos  $\text{OH}^-$  (sitios C) [32].

En contacto con gases contaminados, tiene lugar la quimisorción de hidroxilos y de oxígenos. Cuando se ilumina el óxido, se generan los pares electrón-hueco, y estos portadores son capturados por aceptores (de acuerdo a la ecuación 2.2). Posteriormente, la captura de los portadores de carga genera radicales libres adsorbidos que producen reacciones de oxidación [29,32].

### 2.3.3 Generación del par electrón-hueco

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y las cuplas redox.

La facilidad de transferencia de carga en la interfase, se fundamenta en la teoría de uniones que constituye parte de la Física del Estado Sólido, en la cual se señala que, cuando dos fases sólidas como un metal y un semiconductor se ponen en contacto, se establece un intercambio de carga entre ellos hasta alcanzar el equilibrio termodinámico que obedece la igualdad de potenciales químicos de ambas fases. Cuando cesa el intercambio de carga, se encuentra que se ha originado un campo eléctrico en la interfase, debido a la redistribución de carga. Este campo evita la recombinación porque las cargas fotogeneradas pueden ser impulsadas por éste hacia la interfase, favoreciendo la transferencia redox entre el electrodo y la cupla [27,34].

Mediante la absorción de un fotón de radiación ultravioleta de longitud de onda menor que  $hc/E_g$ , donde  $E_g$  es la banda de energía prohibida, un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción, dejando un hueco en

la primera. Para el dióxido de titanio este proceso es representado por,



Las especies fotogeneradas participan en reacciones redox con diversas especies adsorbidas en el dióxido de titanio. El hueco ( $h_{BV}^+$ ) en la banda de valencia es una especie fuertemente oxidante y el electrón ( $e_{BC}^-$ ) en la banda de conducción es moderadamente reductor [29,30,35].

Las especies fotogeneradas migran hacia la superficie siendo probable que sean atrapadas por centros reactivos (trampas) en su trayecto [34], según las ecuaciones 2.6 y 2.7).



En la superficie del fotocatalizador, los huecos reaccionan con las especies adsorbidas como el agua (ecuación 2.8), y/o los grupos  $\text{OH}^-$  superficiales (ecuación 2.9) para formar los radicales hidroxilo [34].



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas. Promueven la oxidación del contaminante mediante reacciones de abstracción de hidrógeno, fragmentándolo hasta alcanzar eventualmente la

degradación (mineralización completa) [18]. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse formando dióxido de carbono y agua, y en el caso de compuestos orgánicos clorados se degradan hasta los ácidos inorgánicos respectivos.

Por su parte, los electrones de la banda de conducción en la superficie reducen a un oxidante presente en el sistema como el O<sub>2</sub> adsorbido formando el radical superóxido (ecuación 2.10).

El radical superóxido puede reaccionar con diversas especies presentes para generar radicales hidroxilo [30,34].

La posibilidad de recombinación del par electrón-hueco se puede reducir cuando se produce la semirreacción de la ecuación 2.10.



En la tabla 2.2 se resume el conjunto de procesos primarios con sus tiempos característicos, determinados en soluciones coloidales de dióxido de titanio de

**Tabla 2.2 Procesos primarios y tiempos característicos [27].**

Procesos Primarios	Tiempo Característico	
Fotogeneración	TiO <sub>2</sub> + hν → e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> + h <sup>+</sup> <sub>BV</sub>	fs
Trampas de los portadores de carga	h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> + Ti-O <sup>2-</sup> -Ti → Ti-O <sup>1-</sup> -Ti + h <sup>+</sup> <sub>BV atrap</sub> e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> + Ti <sup>IV</sup> -OH → Ti <sup>III</sup> -OH + e <sup>-</sup> <sub>BC atrap</sub>	
Recombinación de los portadores de carga	e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> + h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> (TiO <sub>2</sub> ) e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> + h <sup>+</sup> <sub>BV atrap</sub> (TiO <sub>2</sub> ) e <sup>-</sup> <sub>BC atrap</sub> + h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> (TiO <sub>2</sub> ) e <sup>-</sup> <sub>BC atrap</sub> + h <sup>+</sup> <sub>BV atrap</sub> (TiO <sub>2</sub> )	100 ns
Procesos de transferencia de carga	h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> , h <sup>+</sup> <sub>BV atrap</sub> + D → D <sup>• +</sup> e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> , e <sup>-</sup> <sub>BC atrap</sub> + A → A <sup>• -</sup>	

diámetro de partícula de 6 nm, en condiciones de baja intensidad de irradiación [27,34].

Aunque los mecanismos de degradación de los compuestos orgánicos volátiles por fotocatalisis siguen siendo materia de investigación, uno de los modelos más consistentes es el que se ilustra en la figura 2.8.

De acuerdo a lo explicado en el acápite 2.3.3, la primera etapa es la fotogeneración de un par electrón-hueco en el seno del óxido, los cuales migran hacia la superficie. En su trayecto, los huecos pueden ser atrapados por especies  $Ti-O^{2-}-Ti$  y los electrones por  $Ti^{IV}-OH$  (representación de los grupos hidroxilo adsorbidos en el  $TiO_2$ ) [27].

En la superficie, los fotoelectrones reducen al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales (que se muestran entre llaves, en la figura 2.8), que degradan finalmente al compuesto orgánico contaminante.

Por otro lado, los huecos forman cationes radicales  $Ti^{IV}-OH^{\bullet+}$  que degradan directamente al compuesto orgánico [27,35].

La fotocatalisis heterogénea supera a otras técnicas porque no es específica para un tipo de contaminante orgánico, lo cual es una ventaja, porque la contaminación generalmente se presenta como una mezcla de varias sustancias.

Los procesos primarios señalados en la tabla 2.2 generan procesos redox en la superficie del fotocatalizador que promueven las reacciones de oxidación y reducción descritas. Sin embargo se debe tomar en cuenta la posibilidad de reacciones y productos intermediarios al considerarse la adsorción del contaminante sobre el fotocatalizador, siendo complicada la identificación de los mecanismos que tienen para las degradaciones fotocatalíticas.

Posterior a la captura de los portadores de carga, las especies quimisorbidas se oxidarán y/o reducirán. Tales procesos se dividirán en el mecanismo de degradación vía hueco y electrón fotogenerados [27,29,34].

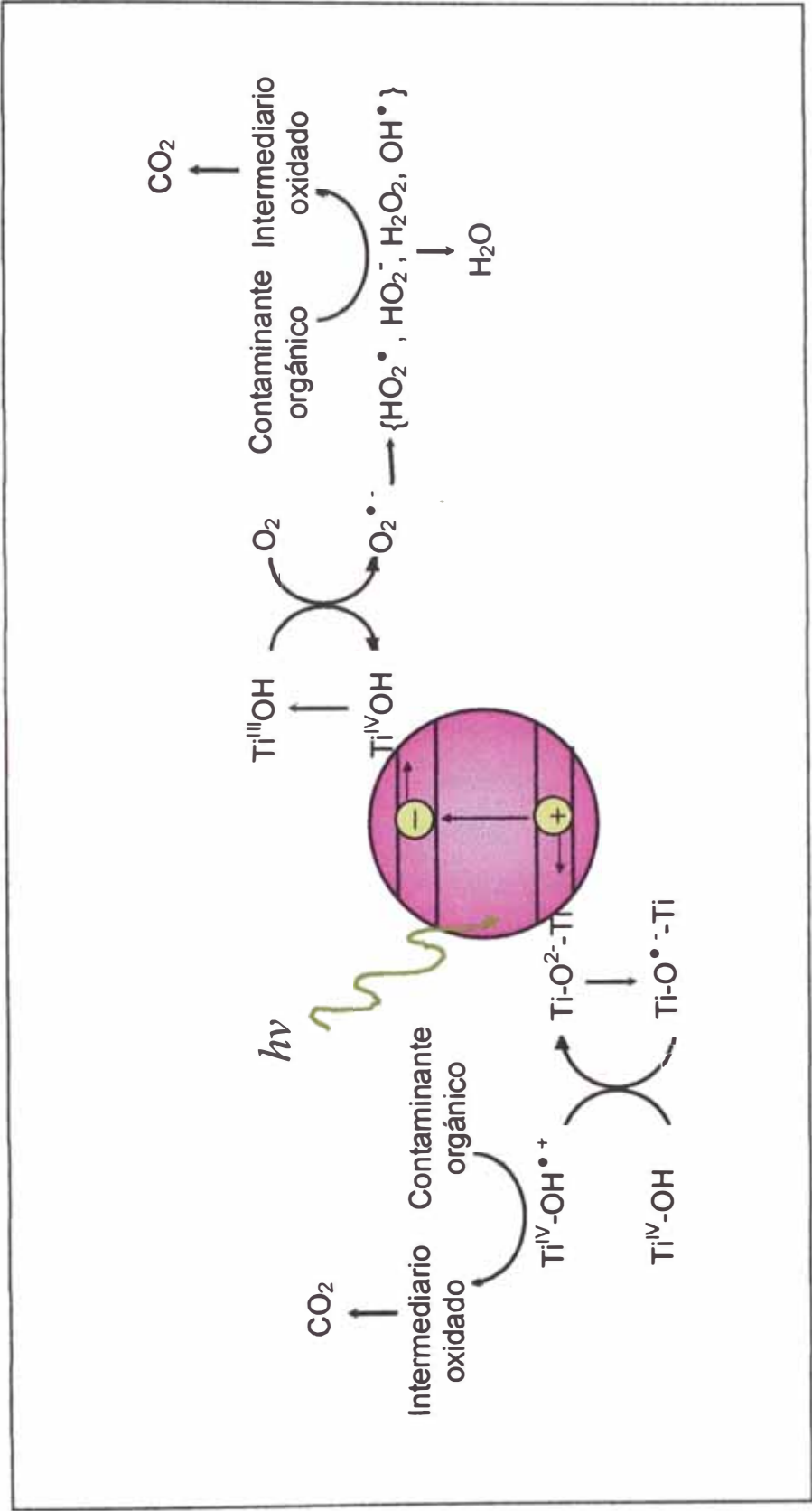


Figura 2.8 Proceso general para la mineralización de contaminantes orgánicos, con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [27].

## 2.3.3.1 Mecanismo de degradación vía el hueco fotogenerado

La oxidación de compuestos orgánicos por los radicales hidroxilo (o por huecos y posterior hidrólisis) se lleva a cabo por abstracción de hidrógeno o por adición, según sea la estructura de la molécula.

La abstracción de hidrógeno ocurre en compuestos alifáticos saturados o sustituyentes alifáticos de compuestos aromáticos [18] y conduce a la formación de especies orgánicas radicalarias (ecuación 2.11). En presencia de oxígeno molecular pueden producir radicales peroxilo (ecuación 2.12).



Tales radicales pueden desencadenar una compleja secuencia de reacciones con formación de peróxidos, radicales alcoxilo, etc. que conducen finalmente a la fragmentación de la molécula orgánica y a la posterior oxidación de dichos fragmentos [34,36].

Por otro lado, si la molécula posee átomos o grupos donores de electrones (compuestos clorados) puede producirse la transferencia de carga, de acuerdo a la ecuación,



Cuando aumenta la complejidad del contaminante a degradar, el mecanismo a determinar es más complicado debido a que los radicales formados pueden provenir de otro tipo de procesos. Es posible que se acumulen y compitan por los huecos y los radicales hidroxilo, con otras especies adsorbidas [21,34,37].

### 2.3.3.2 Mecanismo de degradación vía el electrón fotogenerado

En los procesos fotocatalíticos, el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora, obteniéndose el radical superóxido,  $O_2^{\bullet -}$ , formando luego su ácido conjugado, el radical hidroperoxilo,  $HO_2^{\bullet}$ . Este proceso es seguido por la formación de  $H_2O_2$  de acuerdo a la ecuación



A concentraciones de agua oxigenada suficientemente alta es posible la formación de radicales hidroxilo por reacción con radicales superóxido (ecuación 2.15). Además, de su reducción para generar los mismos radicales (ecuación 2.16) [30,34,36]. Ambos procesos, conducen a la degradación del contaminante orgánico.



El principio de electroneutralidad de cargas en el sistema implica procesos de oxidación y reducción simultáneos [17,34].

## 2.4 GENERACIÓN DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

Una de las partes principales de un sistema fotocatalítico es la fuente de luz ultravioleta, que permitirá llevar a cabo la excitación del semiconductor.

Hasta hace pocos años, se pensaba que la fuente de luz natural, es decir la pequeña fracción ultravioleta que proviene de la radiación solar, sería la única

forma económica de generar la radiación UV necesaria para la fotocatalisis [18]. Sin embargo, el desarrollo de nuevas fuentes con semiconductores (diodos láser) hace pensar que las fuentes artificiales en un futuro no lejano podrán ser más accesibles además de ofrecer ventajas, debido a la alta intensidad y selectividad de la radiación que producen, reduciendo el tiempo de irradiación o tratamiento fotocatalítico.

### 2.4.1 Fuente natural

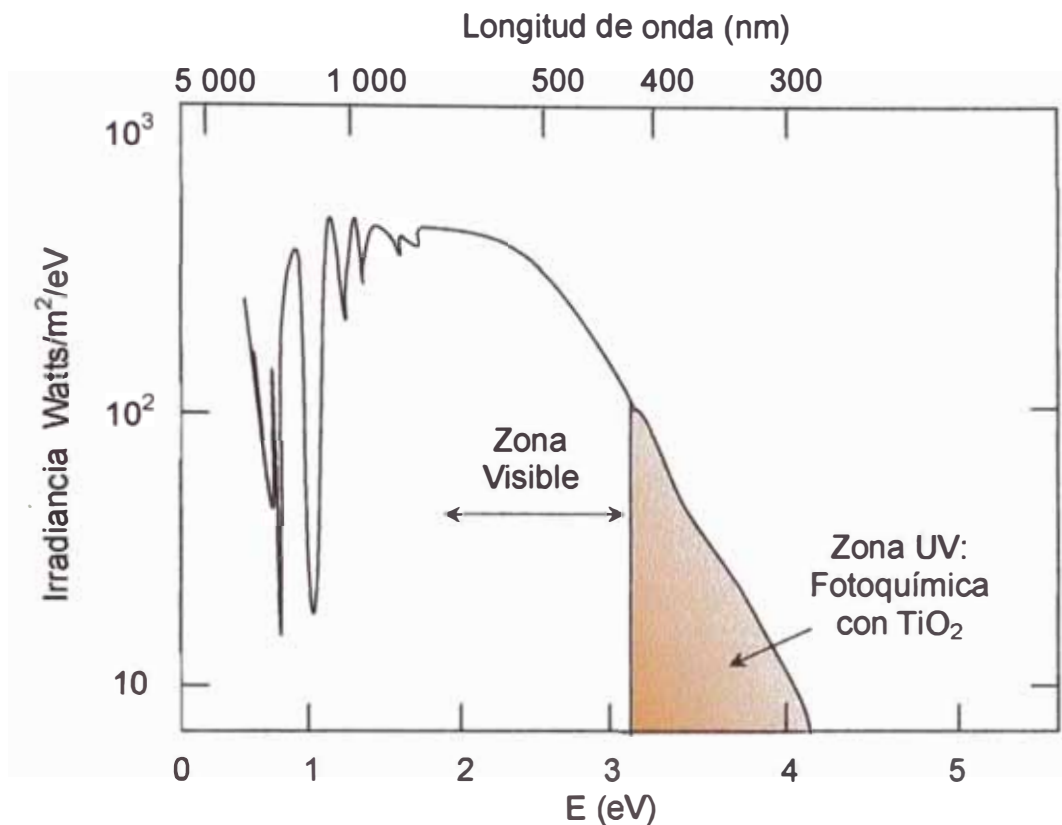
Aproximadamente el 4% de la radiación del sol cae dentro del rango ultravioleta con energías de fotón mayores que 3.2 eV ( $\lambda \leq 388\text{nm}$ ). Este rango de energías puede ser absorbido por los electrones de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , y adquirir energía para alcanzar la banda de conducción, generando de ésta manera pares electrón-hueco [29]. Como se explicó en el acápite 2.3.3, éstos pares inician el proceso de degradación de los contaminantes orgánicos mediante transferencia de carga a las especies adsorbidas en el dióxido de titanio. En la figura 2.9 se muestra la irradiancia espectral de la radiación solar en el rango visible y ultravioleta (área pintada).

El ancho de la banda de energía prohibida del dióxido de titanio, lo hace muy apropiado para utilizar la energía solar como fuente de radiación UV, más aún considerando que puede aprovecharse toda la tecnología desarrollada en concentradores solares.

### 2.4.2 Fuentes Artificiales

Las fuentes artificiales de luz UV se clasifican por la forma de generar los estados excitados en el material luminiscente. En las lámparas de arco los átomos de un gas son excitados por una descarga eléctrica entre dos electrodos; en las lámparas incandescentes, una corriente eléctrica circula por un filamento





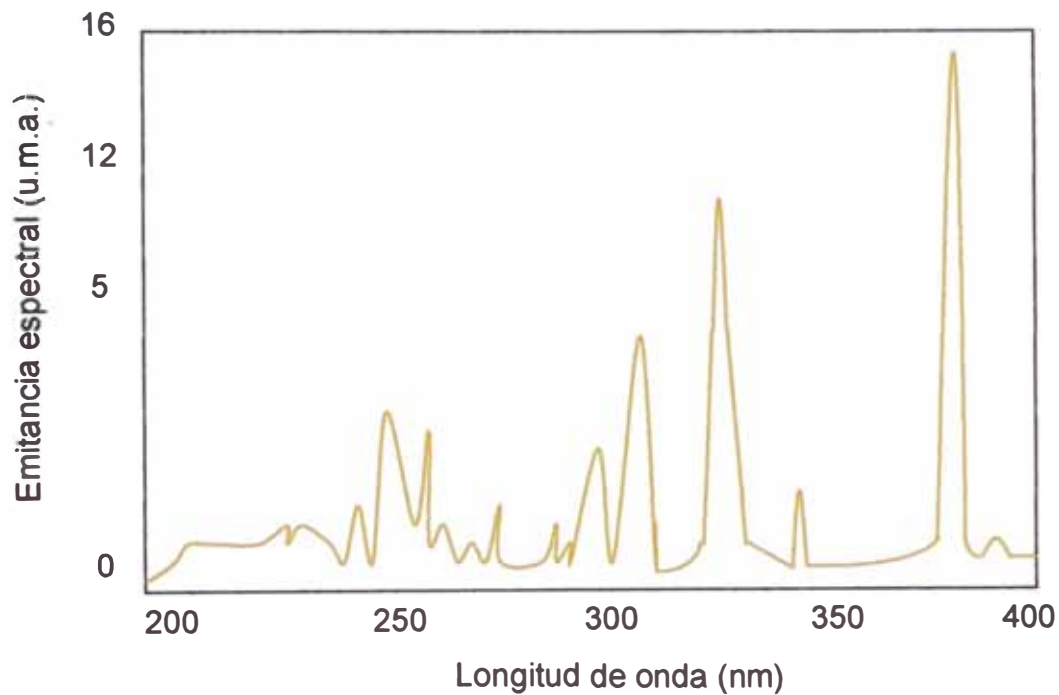
**Figura 2.9 Irradiancia en la zona ultravioleta y visible de la radiación solar [29].**

(Tungsteno) generando calor por efecto Joule, emitiendo radiación luminosa; en los tubos fluorescentes una descarga eléctrica excita los niveles discretos de un material luminiscente (fluorescente o fosforescente) que recubre las paredes internas del tubo [38]. Los diodos láser UV, han sido desarrollados recientemente y se basan en la emisión de luz coherente, colimada y de alta intensidad de ciertos semiconductores de alta pureza, según el principio de amplificación de luz por emisión estimulada.

Las fuentes de luz utilizadas en fotocátalisis son en su mayoría las de arco de vapor de mercurio. En este tipo de lámparas, una descarga eléctrica excita átomos de mercurio confinados en un tubo. La frecuencia de la radiación emitida corresponde a las diferentes transiciones electrónicas desde niveles excitados hacia niveles de menor energía [39].

Existen tres tipos principales de lámparas de vapor de mercurio: de presión baja (<10 torr), presión media (~1000 torr) y presión alta (>1000 torr) [20].

El espectro de emisión nos permite obtener la longitud de onda en la que su intensidad es alta. En el presente trabajo se ha utilizado una lámpara de presión media de 80 W, para la cual se muestra su espectro de emisión en la figura 2.10.



**Figura 2.10** Emitancia espectral relativa de una lámpara de presión media [39].

## CAPÍTULO 3 TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

### 3.1 Técnicas experimentales

#### 3.1.1 Área Específica ( $S_{B.E.T.}$ )

La determinación del área superficial de un sólido se basa en la medición de los cambios de concentración y presión de un gas medidos en una cámara que contiene al sólido, cuando el gas es adsorbido en su superficie.

El procedimiento se inicia con una desorción de contaminantes adsorbidos mediante el calentamiento de la muestra en alto vacío, seguido por el ingreso del gas adsorbato (normalmente nitrógeno) a la cámara que contiene la muestra a baja temperatura [40]. En la figura 3.1 se muestra un esquema de un equipo de adsorción que consta de: (1) una compuerta de una vía, (2) una trampa, (3) un flujómetro, (4) un selector, (5) un filtro, (6) un calibrador, (7) un enfriador, (8) una

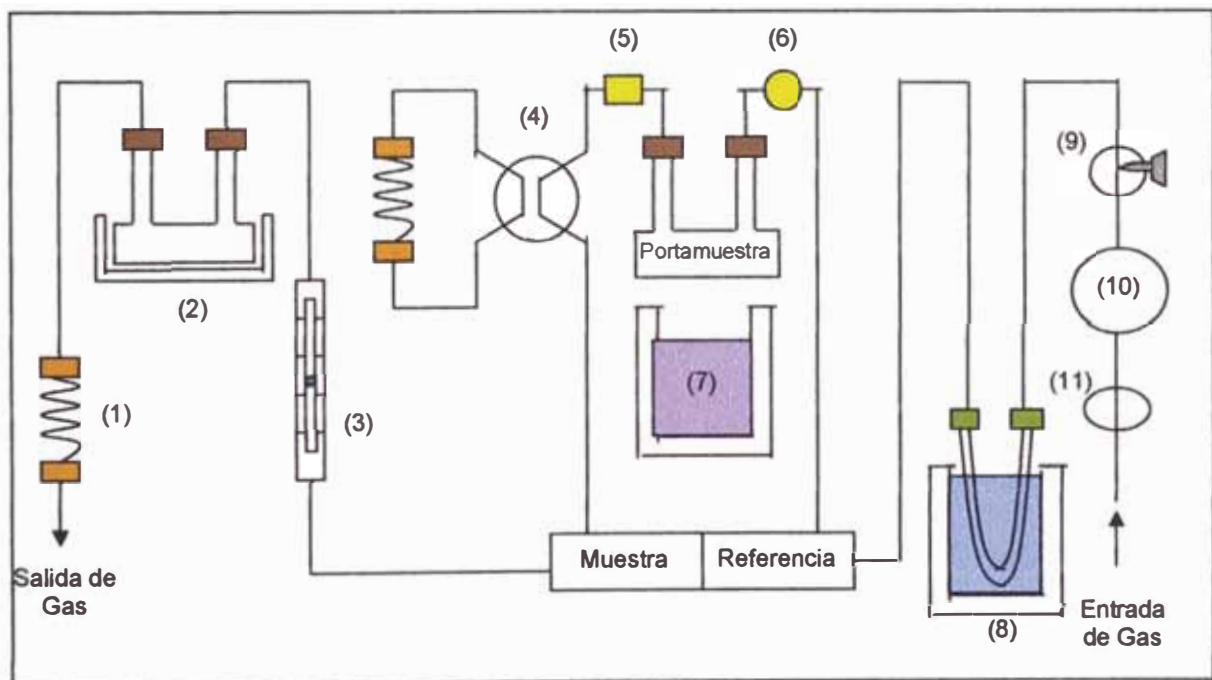


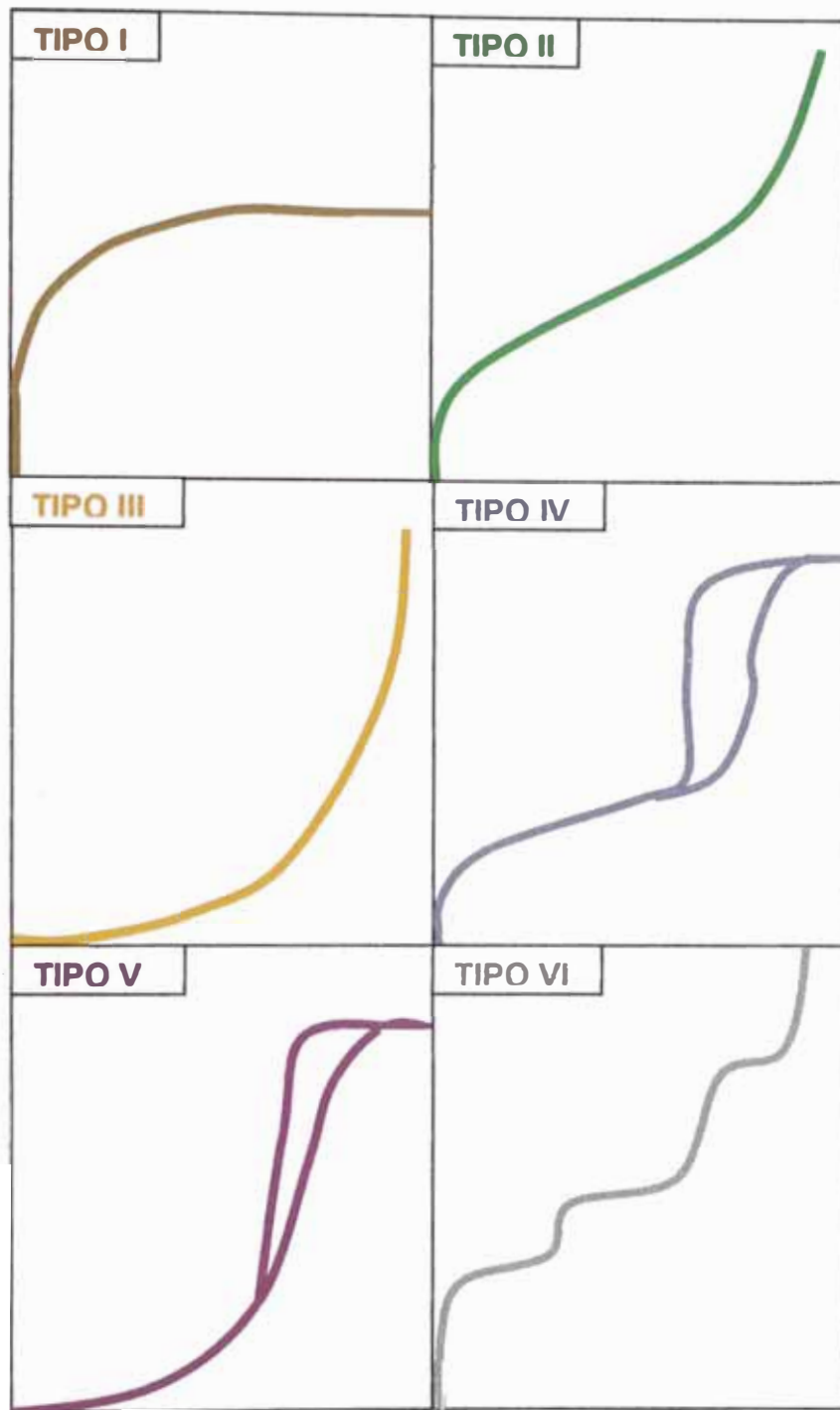
Figura 3.1 Diagrama de un equipo de adsorción de flujo continuo [41].

trampa fría, (9) una válvula de ajuste, (10) un controlador de flujo y (11) una válvula on/off.

Los datos de cantidad de gas adsorbido vs. presión a una temperatura dada, son graficados y denominados isotermas de adsorción. Para encontrar los parámetros que caracterizan a la superficie adsorbente, las isotermas deben tratarse de acuerdo a algún modelo de adsorción que permita despejar el área específica de la muestra [40,41].

La cantidad de gas adsorbido depende de la masa  $m$  de la muestra, de la temperatura  $T$ , la presión  $p$ , y la naturaleza del sólido y del gas. Si  $n$  es la cantidad de gas adsorbido expresada en moles por gramo del sólido, entonces es posible escribir  $n = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido})$ .

Si se analiza un gas y un sólido en particular a una temperatura fija, la expresión anterior se simplifica a  $n = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}}$ . En la literatura se han reportado miles de isotermas para diferentes materiales. Sin embargo la mayoría de ellas, originadas por adsorción física pueden ser agrupadas en cinco clases conocidas como Isotermas Tipo I al Tipo V según la propuesta de Brunauer, Deming y Teller. En la figura 3.2 se muestran las cinco isotermas. Observamos que las isotermas del tipo IV y V muestran lazos de histéresis cuando se recorren las curvas en el sentido de incremento de la presión y luego en la dirección de disminución de presión [42].



**Figura 3.2** Isothermas de adsorción según la clasificación de Brunauer, Deming y Teller. Se añade el Tipo VI que es un tipo de adsorción por escalones [42].

El modelo de adsorción mas utilizado es el conocido como BET

(en reconocimiento a sus autores : Brunauer, Emmett, Teller), que considera la posibilidad de adsorción de varias capas. La primera capa del adsorbato se forma con un calor fijo de adsorción  $q_1$  mientras que la segunda y siguientes capas se forman asumiendo un calor de adsorción igual al calor latente de evaporación  $q_L$  del gas adsorbido. La rapidez de adsorción se considera proporcional al área que queda sin recubrir de la capa anterior. Considerando el equilibrio dinámico entre cada capa y la fase gaseosa, se llega a la siguiente ecuación [40],

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_o}{P} - 1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_o} \quad (3.1)$$

donde:

$V$  es el volumen de gas adsorbido a presión  $P$ .

$V_m$  es el volumen de gas adsorbido en la primera monocapa.

$P_o$  es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura del experimento.

$C$  una constante relacionada al calor de adsorción y licuefacción del gas por la ecuación,

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (3.2)$$

donde:

$q_1$  calor de adsorción de la primera capa.

$q_L$  calor de licuefacción del gas adsorbido sobre las otras capas.

Si el modelo BET se cumple, un gráfico de  $(1/V)(P_o/P - 1)^{-1}$  vs.  $P/P_o$  debe dar por resultado una recta cuya pendiente e intercepto son,  $\frac{C - 1}{V_m C}$  y  $\frac{1}{V_m C}$  respectivamente.

A partir de estas dos ecuaciones podemos calcular  $V_m$  y  $C$ . El área específica  $A$  se obtiene de la ecuación,

$$A = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_0} \quad (3.3)$$

donde:

$\sigma$ : área promedio que ocupa una molécula del adsorbato (16,2 Å<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub>).

$N_A$ : número de Avogadro (6,023 x 10<sup>23</sup> átomos).

$m$ : masa del adsorbente en gramos.

$V_0$ : volumen molar del gas (22414 cm<sup>3</sup> para el N<sub>2</sub>).

Cuando el N<sub>2</sub> es el adsorbato, como en este caso [41,42],

$$A(\text{m}^2 / \text{g}) = \frac{4,35 V_m (\text{cm}^3 \text{ a CN})}{m(\text{g})} \quad (3.4)$$

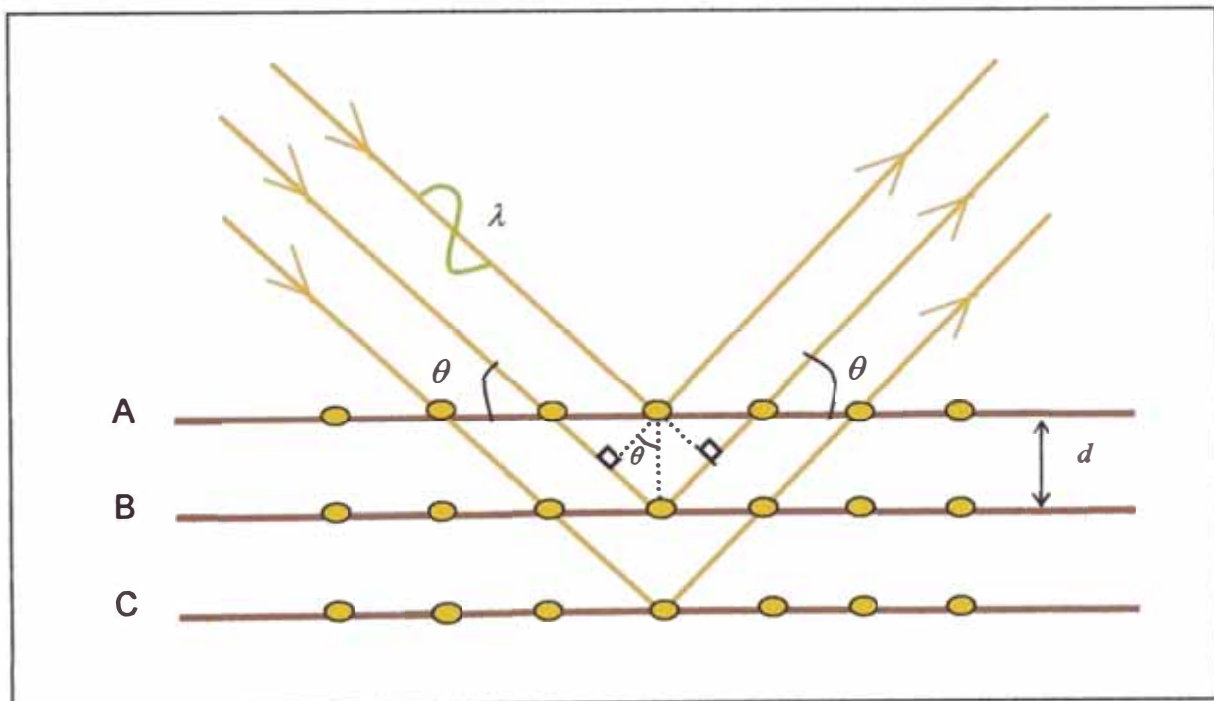
### 3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es de gran importancia analítica, ya que se aplica al estudio del material cristalino que produce la difracción [43]. En las sustancias sólidas se pueden formar una o más estructuras cristalinas, donde los átomos, moléculas o iones se empaquetan para formar un conjunto regular repetitivo en el espacio. Esta técnica se basa en el hecho de que las

distancias internucleares son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (del orden de 1 Å); por tanto, un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X [24].

Esta técnica permite identificar las estructuras presentes de cualquier compuesto cristalino por comparación del difractograma con el patrón de difracción proveniente de la base de datos conocida como JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), la que cuenta con mas de 70 000 estructuras conocidas.

En la figura 3.3 se muestra la sección de un cristal, los átomos están ordenados en un grupo de planos paralelos A, B, C,..., separados unos de otros por una distancia  $d$ . Asumiendo rayos perfectamente paralelos, de rayos X monocromáticos con una longitud de onda  $\lambda$ , éstos inciden sobre el cristal a un ángulo  $\theta$ , llamado el ángulo de Bragg, donde  $\theta$  es medido entre el rayo incidente y el plano del cristal ubicado por debajo.



**Figura 3.3 Difracción de rayos X para un cristal [44].**



Teniendo en cuenta que los rayos X son ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que las de la luz, pueden difractarse en forma similar. El haz de rayos X incidente sobre la muestra es reflejado por los diferentes planos cristalinos. Cuando las distancias entre planos sucesivos tienen una relación particular entre la dirección de incidencia y la longitud de onda de la radiación ocurre una interferencia constructiva, que origina una intensidad máxima reflejada. La relación entre los parámetros mencionados se conoce como condición de Bragg, se obtiene la ecuación,

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.5)$$

donde:

$\theta$  es el ángulo de Bragg.

$d_{hkl}$  son las distancias interplanares.

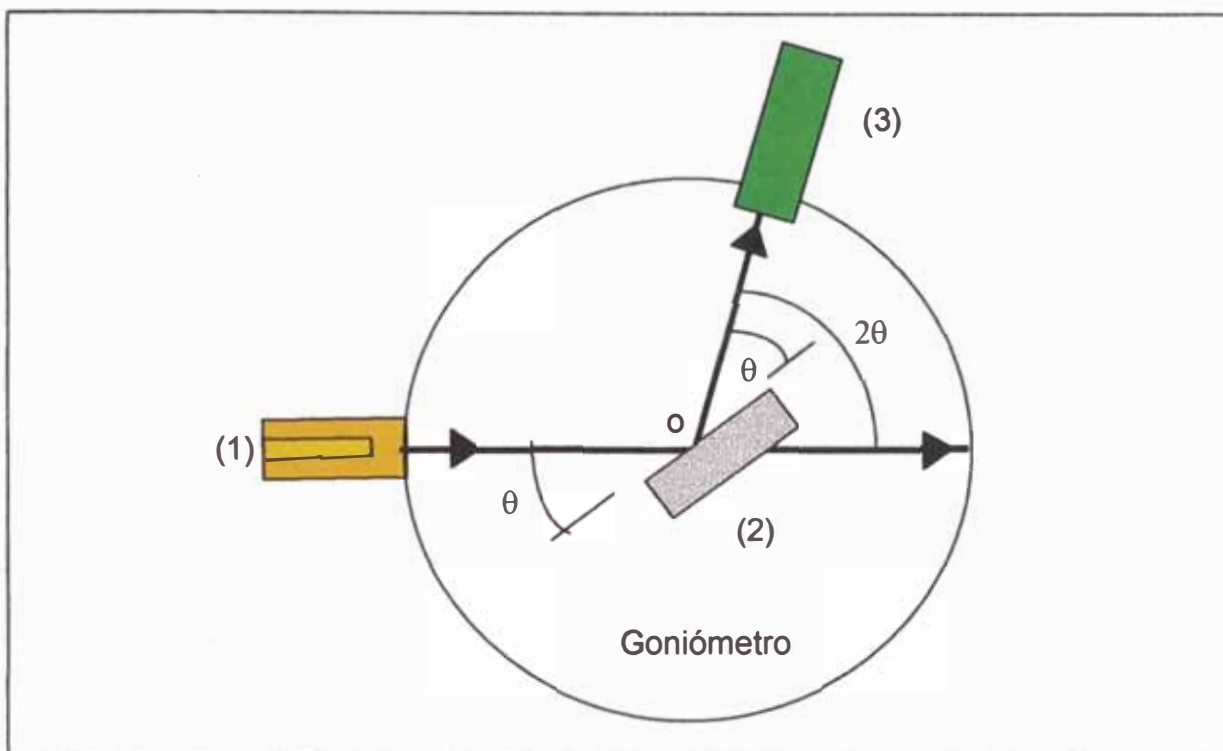
$\lambda$  es la longitud de onda del fotón de rayos X , para una fuente de Cu 1.54 Å..

$n$  es el orden de difracción (número entero).

Los índices  $h, k, l$  definen la orientación espacial de los planos cristalinos. Son conocidos como índices de Miller. Si se conocen las distancias entre los planos es posible calcular los parámetros de red que definen las diferentes estructuras cristalinas [44], en este trabajo se ha podido identificar las estructuras del dióxido de titanio.

El difractómetro de rayos X (Figura 3.4) está conformado por: una fuente de radiación (1) que es un metal (usualmente cobre) que al ser bombardeado por electrones con alta energía emite radiación monocromática característica de

una de sus transiciones internas; un portamuestra (2) y un detector de radiación ionizante (3) (contador proporcional o de centelleo) que mide la intensidad de los rayos difractados [44]. Con el fin obtener un barrido angular se fijan la fuente emisora y el detector sobre un goniómetro que registra el máximo de reflexión en función del ángulo de incidencia [45].



**Figura 3.4 Difractómetro de Rayos X [44].**

Un material policristalino está constituido por pequeños monocristales (granos) con diferentes orientaciones cristalográficas. El tamaño de grano promedio  $G$  se calcula con la ecuación de Scherrer [44],

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.6)$$

donde,

$\beta$  es el ancho a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción.

$\theta$  es el ángulo de difracción del pico de difracción.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de la fuente (utilizamos un cátodo de cobre).

### 3.1.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja es la parte del espectro electromagnético cuya longitud de onda se encuentra entre 0.8  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Este rango se divide en tres zonas: la primera se conoce como infrarrojo cercano y se encuentra entre 0.8 y 2.5  $\mu\text{m}$ , la segunda se conoce como infrarrojo intermedio entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$  y finalmente el infrarrojo lejano entre 25  $\mu\text{m}$  y 1 mm. Los compuestos orgánicos tienen bandas de vibración en el infrarrojo intermedio.

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite identificar los grupos funcionales que se encuentran presentes en la muestra debido a la absorción de la radiación IR a frecuencias específicas. Estas frecuencias dependen de las energías de enlace y de la configuración espacial de los átomos que conforman la molécula [45]. Una condición necesaria para que se produzca la absorción de la radiación IR es que el momento dipolar de la molécula varíe con la distancia de separación de los átomos que forman el dipolo, es decir siempre que  $d\mu/dr \neq 0$ , donde  $\mu$  es el momento dipolar. En la tabla 3.1 se muestran algunos enlaces químicos comunes a muchos compuestos indicando la energía de vibración (absorción) y el número de onda correspondiente [46].

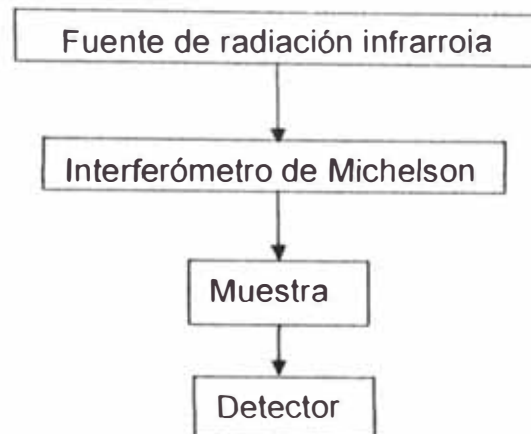
Los espectrómetros infrarrojos antiguos usaban elementos dispersivos como prismas o rejillas de difracción para seleccionar la longitud de onda incidente

**Tabla 3.1 Frecuencias de vibración de algunos enlaces dependiente de las masas de los átomos y de la energía de enlace [46].**

Enlace	Energía aproximada de enlace (kcal)	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )
<i>Dependencia del n. de onda con respecto a la masa atómica</i>		
C-H	100	3 000
C-D	100	2 100
C-C	83	1 200
<i>Dependencia del n. de onda con respecto a las energías de enlace</i>		
C-C	83	1 200
C-C	146	1 660
C=C	200	2 200
C-N	73	1 200
C-N	147	1 650
C=N	213	2 200
C-O	86	1 100
C-O	178	1 700

sobre la muestra en cada instante y de manera continua. La innovación de los espectrómetros IR con Transformada de Fourier radica en que no utilizan elementos dispersivos; la radiación que proviene de la fuente llega a la muestra en forma policromática, es decir con todas las longitudes de onda de

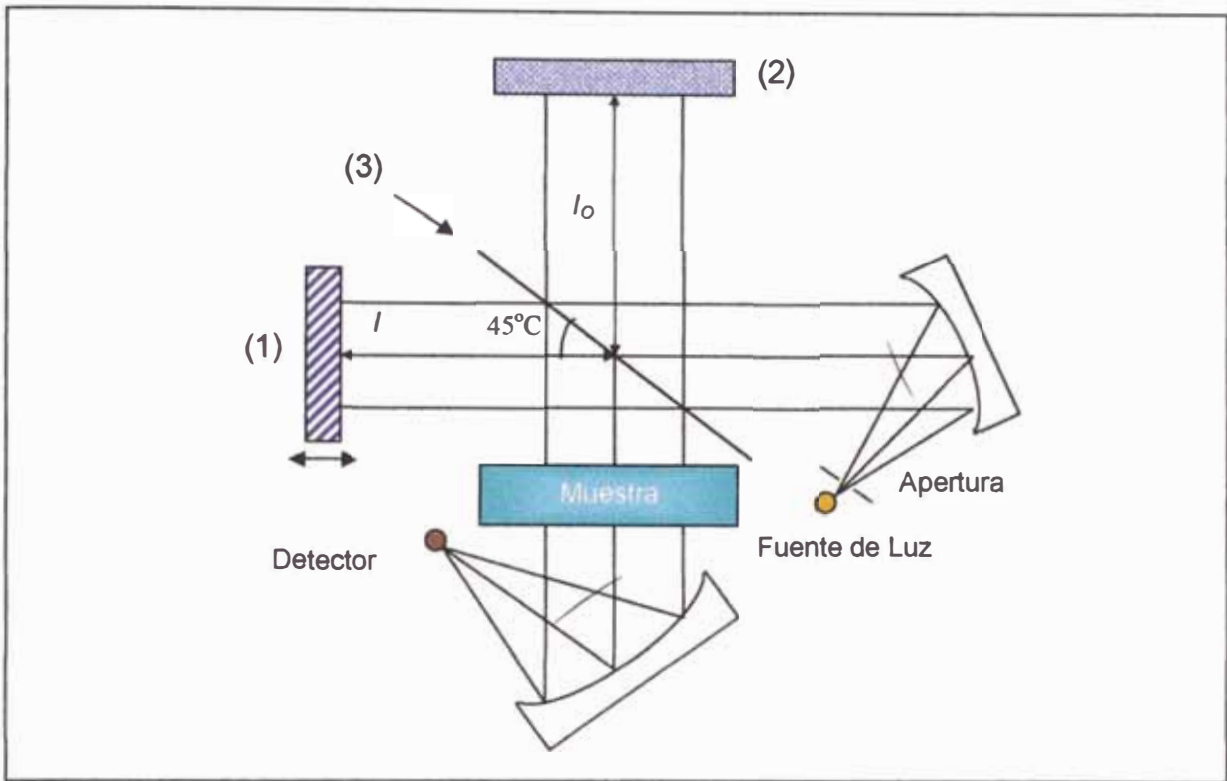
la radiación simultáneamente. La disposición de las partes del equipo se muestran en el diagrama de bloques de la figura 3.5. La pieza fundamental que permite esta variante es el interferómetro de Michelson.



**Figura 3.5** Esquema de bloques de un espectrofotómetro con Transformada de Fourier.

Un diagrama del interferómetro se muestra en la figura 3.6. Consta de un espejo móvil (1) y uno fijo (2) y un divisor de haz (3) (beam splitter). La radiación que emite la fuente pasa por una rendija y se refleja sobre un espejo cóncavo hacia el divisor de haz. El 50% de la intensidad se refleja en el divisor y se dirige verticalmente hacia el espejo fijo (2). El otro 50% de la intensidad del haz se transmite a través del divisor y llega al espejo móvil. Los rayos reflejados en cada uno de los espejos se encuentran espacialmente donde se encuentra el divisor. Lo que ocurre en este punto de encuentro sólo se puede explicar por la característica ondulatoria de la luz. Si los dos espejos (1) y (2) son equidistantes del centro del divisor, ambos rayos reflejados llegan en fase y sus amplitudes se suman, alcanzando la muestra. Por el contrario si la diferencia de distancias entre ambos espejos es un múltiplo de una semi longitud de onda, los dos haces se encuentran fuera de fase y la suma de sus intensidades es nula. En esta condición la radiación que viene de la fuente nunca alcanza la muestra. El equipo desplaza automáticamente el espejo móvil de modo que se forma un patrón de

máximos y mínimos de intensidad conocido como interferograma. El análisis anterior debe extenderse a todas las longitudes de onda que emite la fuente.



**Figura 3.6 Interferómetro de Michelson de barrido [45].**

Luego que los rayos pasan por la muestra se dirigen al detector. La señal resultante contiene la información requerida para obtener el espectro.

Si  $I(x)$  es la intensidad del haz total en el detector, entonces de la teoría óptica de interferometría [45], se demuestra que,

$$I(x) = \int_{-x}^{+x} I_{0(\nu)} \cos(2\pi x \nu) d\nu \quad (3.7)$$

donde:

$I_{o(\nu)}$  es la intensidad de la radiación que proviene de la fuente para el número de onda  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta intensidad es la que lleva la información de las absorciones que puede tener la muestra.

En la integral,  $x$  es el desplazamiento del espejo y la suma (integral) es sobre todas los números de onda  $\nu$

Para obtener el espectro es necesario conocer  $I_{o(\nu)}$ . Para ello es necesario despejar  $I_{o(\nu)}$  de la ecuación 3.7 conociendo el valor medido de  $I(x)$ . Esta operación matemática es conocida como transformada de Fourier de la función  $I(x)$ , y es fácilmente calculada por un programa numérico incorporado al espectrofotómetro.

### 3.1.4 Cromatografía de gases (GC)

Es uno de los métodos instrumentales de separación que nos permite determinar el número de componentes en una mezcla, la presencia de impurezas y la posibilidad de identificar los compuestos con el uso de un detector específico [43].

Un cromatógrafo está constituido por una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria que puede ser un sólido adsorbente o un líquido retenido en un soporte sólido [47].

Según la naturaleza de la fase estacionaria se pueden presentar dos tipos de cromatografías de gases:

3.1.4.1 Cromatografía gas-sólido (CGS) (cromatografía de adsorción). Se fundamenta en las separaciones según las diferencias en volatilidad de la

mezcla de los solutos cromatografiados y en su capacidad para ser adsorbidos por el sólido activo [47], que puede ser sílice granular, alúmina o carbón [45].

3.1.4.2 Cromatografía gas-líquido (CGL) (cromatografía de partición). Se basa en las diferencias en volatilidad y solubilidad de la mezcla de los solutos a separar [47]. Es la técnica utilizada normalmente y a la que se refiere el término GC.

En general, un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos con el fin de [45]:

- a) Proporcionar un flujo constante del gas transportador, que conduce la muestra a través de la columna hasta el detector. La pureza del gas debe ser por lo menos 99.995 % y el más usado es el helio.
- b) Permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gases que fluye. Las muestras, líquidas y gaseosas, pueden medirse con un lazo (o bucle) calibrado, introduciéndolas después a la corriente del gas que fluye por medio de una válvula.
- c) Contener la longitud apropiada de la fase estacionaria que tiene la función de separar los componentes de la muestra en picos discretos. Y en el caso de una fase líquida debe tener una estabilidad química y térmica.
- d) Mantener la columna a la temperatura apropiada (o a la secuencia del programa de temperatura). Para que la fase estacionaria líquida funcione debe permanecer en su condición de líquido siendo necesario que trabaje de 10-15 °C por

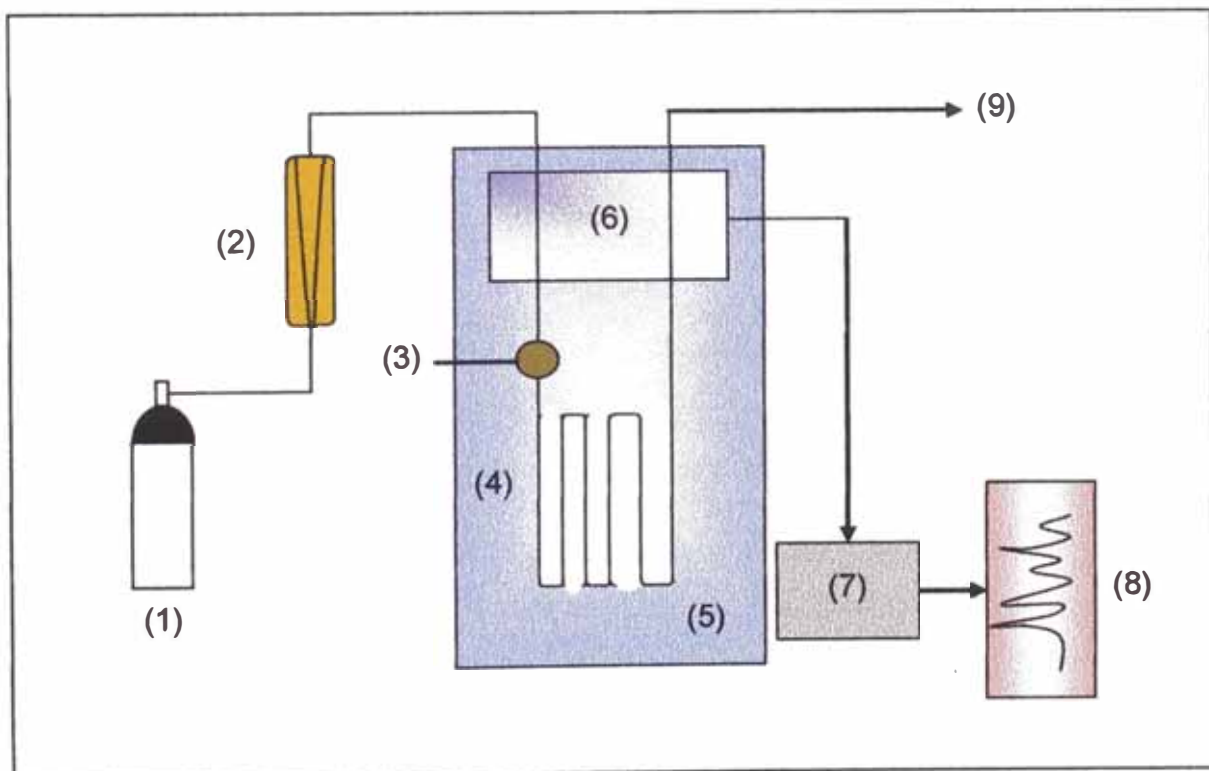


debajo del límite superior de temperatura. Las columnas pueden ser empacadas y capilares, construidas de acero, níquel o vidrio y sílice fundida, respectivamente.

e) Detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna de separación. El volumen del detector debe ser pequeño para evitar el remezclado de los componentes separados. Entre los detectores más usados tenemos los de: conductividad térmica, ionización de llama y captura de electrones.

f) Proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

El esquema de un cromatógrafo de gases se muestra en la figura 3.7, que consta de: un suministro de gas portador (1), un medidor de flujo (2), un orificio por donde se inyecta la muestra (3) que luego de volatilizarse pasa a través de un



**Figura 3.7 Componentes básicos de un cromatógrafo de gases [45].**

tubo largo y estrecho (columna) (4). La separación se basa en la distinta velocidad de los solutos a su paso por la columna que se encuentra en una cámara termostatazada (5) hasta llegar al sistema de detección (6) a través de un sistema electrónico (7). Las señales del detector se registran en un microprocesador o registrador (8) para obtenerse una serie de picos a diferentes tiempos de retención, siendo el área de los mismos equivalente a la concentración de los solutos. Además posee una vía (9) hacia el desagüe o hacia el colector de fracciones [45,47].

De acuerdo al sistema de detección del cromatógrafo, recibe diferentes asignaciones. Por ejemplo, si el detector es de conductividad térmica (TCD) el cromatógrafo es GC-TCD y si el detector es uno de masas el cromatógrafo es GC-MS. Estos dos tipos de cromatógrafos son los que se han utilizado en el presente trabajo para lo que se dará una breve explicación de la funcionalidad de estos detectores.

El detector de conductividad térmica (TCD) utiliza un filamento (tungsteno) caliente colocado en el flujo de gas emergente. La cantidad de calor por conducción que pierde el filamento hacia las paredes del detector depende de la conductividad térmica del gas. La presencia de pocas cantidades de sustancias orgánicas produce una disminución relativamente grande en la conductividad térmica del eluyente de la columna.

Los datos de un espectrómetro de masas como detector consisten en una serie de espectros de masas que se adquieren en forma secuencial, esto nos permite medir y registrar la cantidad total de iones en función del tiempo.

Con la detección múltiple de los iones selectivos durante la elución, se registran las intensidades de los iones preseleccionados, característicos de un compuesto en particular. Se puede observar la abundancia de los iones en cada espectro. Luego pueden sumarse y representarse en forma secuencial para producir un

cromatograma de iones totales (TIC), cuya apariencia es similar a la salida de un detector cromatográfico convencional.

La cromatografía de gases es un separador ideal mientras que la espectrometría de masas es buena para la identificación de los compuestos [45].

## 3.2 Procedimientos experimentales

### 3.2.1 Impregnación del fotocatalizador

El fotocatalizador fue dióxido de titanio fabricado por Degussa y conocido comercialmente como Degussa P25. Se fijó sobre tubos de vidrio borosilicato de 4 cm de largo, 2 y 4 mm de diámetros interno y externo, respectivamente.

Para ello, se preparó una suspensión con 3 g de dióxido de titanio disperso en una mezcla de agua (42 mL) y etanol (18 mL), agitando durante 10 minutos para homogenizar

Los tubos de vidrio fueron sumergidos en la suspensión durante 5 min, luego se secaron con aire caliente para evaporar los solventes. Finalmente, los tubos recubiertos con dióxido de titanio fueron tratados térmicamente a 250 °C durante 6 horas en una estufa para asegurar la adherencia [48].

### 3.2.2 Descripción del fotorreactor

El fotorreactor (Figura 3.8) diseñado para éste trabajo, corresponde a uno de simetría cilíndrica, de vidrio ( $\phi_{\text{externo}} = 43 \text{ mm}$ ) con iluminación central. Tiene dos canales, uno de entrada (1) y otro de salida (2), paralelos y opuestos en posición.

La fuente de irradiación utilizada es una lámpara de arco de vapor de mercurio,

de presión media, con 80 W de potencia (3).

Los tubos de vidrio recubiertos con dióxido de titanio (4) de 4 cm de largo con  $\phi_{\text{externo}} = 4 \text{ mm}$  y  $\phi_{\text{interno}} = 2 \text{ mm}$ , se colocaron rodeando al tubo de cuarzo (5), que se encuentra en el interior del fotorreactor, sujetos por un anillo de teflón perforado (6) para permitir que el paso del flujo de vapor y de gas portador, se dirija hacia el canal de salida del fotorreactor sin dificultad.

Los vapores de la sustancia a degradar con el gas portador se dirigen hacia el canal de ingreso y se desplazan por el fotorreactor, haciendo contacto con las nanopartículas de dióxido de titanio que recubren los tubos. Finalmente, los gases resultantes se conducen al canal de salida para luego ser monitoreados o identificados según sea el sistema (Ver acápite 3.2.3 y 3.2.4). El sistema continuo fue utilizado sólo para analizar la degradación del 1-butanol.

Este diseño permite extraer los tubos para ser regenerados y eventualmente, analizar los compuestos adsorbidos en el fotocatalizador durante la degradación.

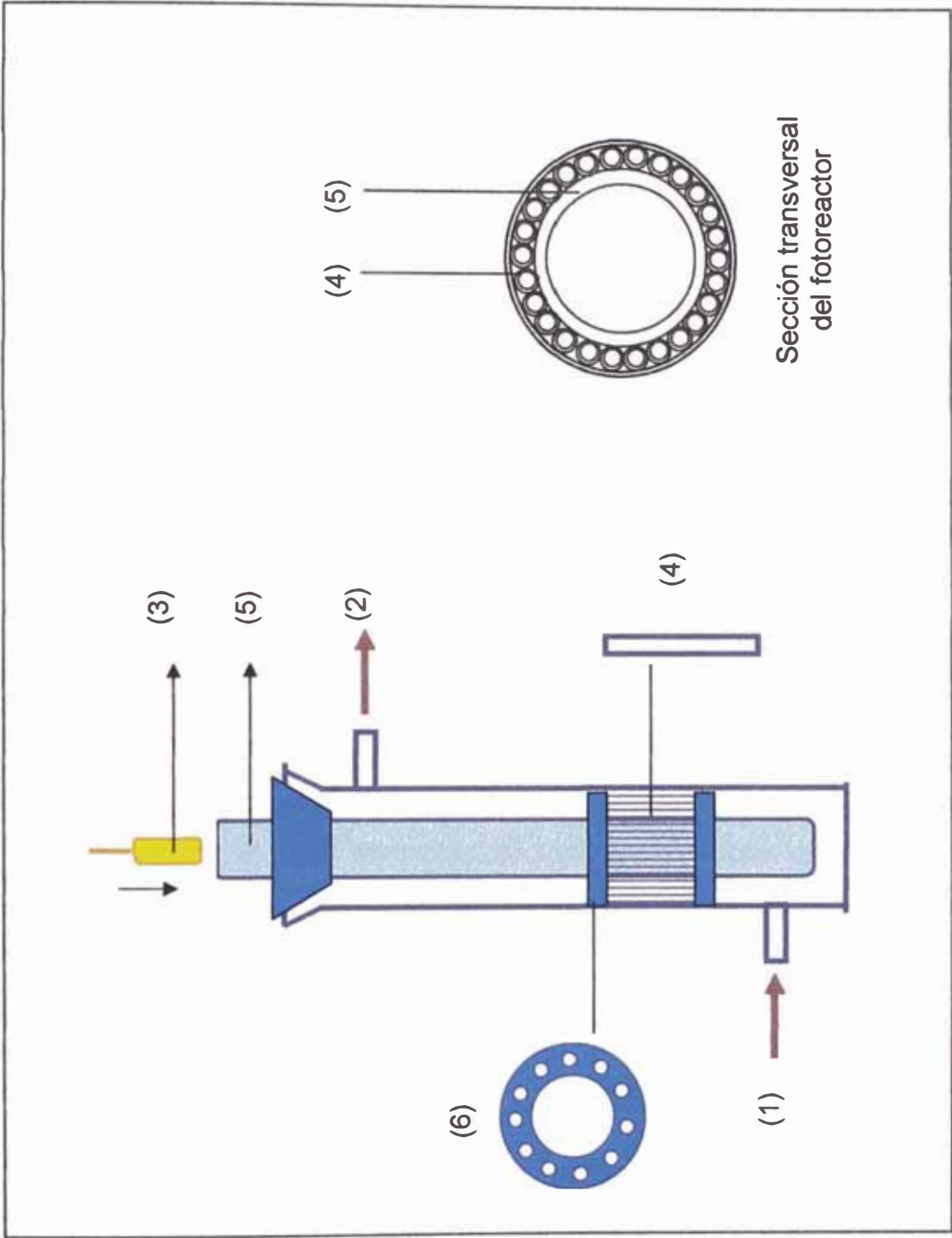


Figura 3.8 Esquema del fotoreactor utilizado para los sistemas discontinuo y continuo.

### 3.2.3 Montaje del sistema discontinuo acoplado a un espectrofotómetro infrarrojo (FT-IR)

Se diseñó un sistema integral para generar, irradiar y monitorear los vapores del contaminante, mediante un flujo recirculante de aire como gas portador según el esquema de la figura 3.9. Consiste de un evaporador (1) donde se introduce la sustancia a degradar en fase líquida (fabricado para este trabajo) que contiene dos vías, una directa (2) y otra donde borboteará por el aire que ingresa (3), que es impulsado por una bomba peristáltica (ColeParmer 3554-85) (4).

La medida de caudal del aire saturado se realiza con un flujómetro de gases (ColeParmer 3216-45) (5) a la salida de la bomba. Un fotorreactor anular cilíndrico de vidrio ( $\phi = 43$  mm) (6) donde se introducirá un tubo de cuarzo que será rodeado por tubos con dióxido de titanio (Ver acápite 3.2.1). En la parte externa del fotorreactor se colocó un ventilador que permitió mantener constante la temperatura de reacción a 60 °C (de acuerdo a medidas previas de temperatura a las condiciones de operación).

Se utilizó una lámpara de arco con vapor de mercurio, a presión media, con una potencia de 80 W (General Electric) (7) que se desplazó por el interior de un tubo de cuarzo, hasta el nivel donde se encuentran los tubos recubiertos con el fotocatalizador

La identificación de las especies iniciales y productos de oxidación intermedia generados fueron realizadas *in situ* con un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, FT-IR (Shimadzu 8300) (8) que contiene una celda para gases con ventanas de KBr (9).

Por otro lado, el sistema descrito anteriormente se ha utilizado para eliminar el COV 1-butanol y otros alcoholes alifáticos como el metanol, etanol y 2-propanol.

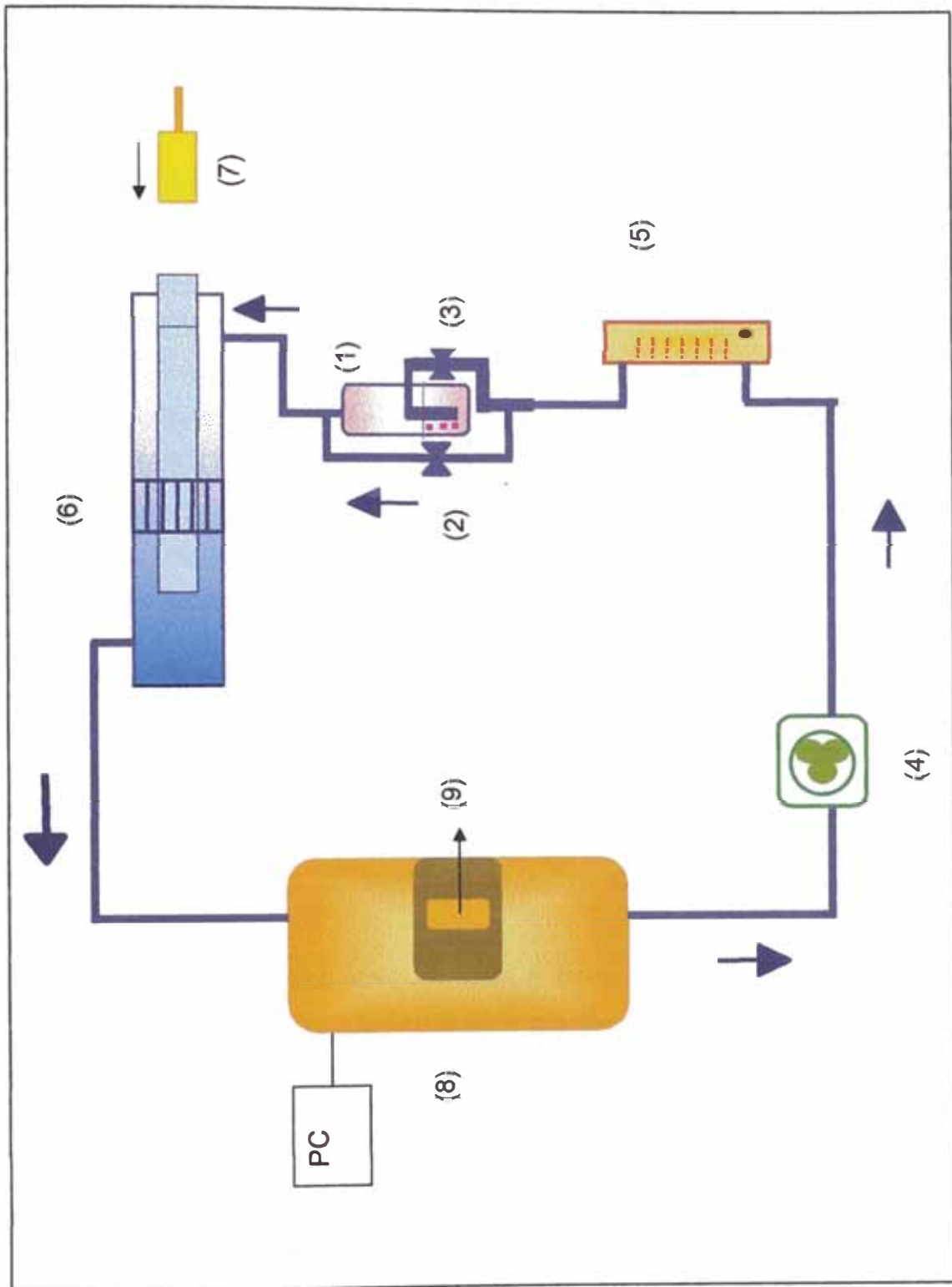


Figura 3.9 Esquema experimental empleado en la eliminación de los COVs. Las flechas indican la ruta de la mezcla aire-vapor, para el evaporador por la vía directa.

### 3.2.4 Montaje del sistema continuo acoplado a cromatógrafos de gases (GC-MS y GC-TCD)

En la figura 3.10 se describe el sistema que consta de dos controladores másicos (Brooks 5850TR) (1 y 2) para mediciones de flujo de aire sintético (99,999% ALPHAGAZ) como gas portador. Uno de ellos borbotea en dos saturadores en serie (3) que contienen la sustancia a degradar, que se encuentran encamisados y termostatizados. El otro se utiliza para diluir el primero. La temperatura de los saturadores, regulada por el agua de un refrigerante, se mide por un controlador de temperatura (CONATEC 2300) (4) por un termopar ubicado dentro de estos y la medida de la presión total por un controlador de presión (Brooks 5866) (5).

Se empleó un fotorreactor similar al del sistema anterior (Descripción en 3.2.3) (6). La lámpara de arco con vapor de mercurio, a presión media, con una potencia de 80 W (General Electric) (7) colocada dentro del interior de un tubo de cuarzo, hasta el nivel donde se encuentran los tubos con dióxido de titanio.

Se mantuvo constante la temperatura de reacción de 80 °C por un regulador de flujo de aire conectado a un controlador de temperatura (CONATEC 4600) (8). La temperatura del termopar, que se encuentra adosado a la parte interna del fotorreactor a la altura de los tubos, se mide con un controlador de temperatura (TRANSMETAL) (9).

La identificación de las especies iniciales y productos de oxidación intermedia generados se realizaron en línea utilizando un detector de CO<sub>2</sub> (Sensotrans, IR) (10), un cromatógrafo de gases (HP5890 Series I) (11) con detector de conductividad térmica que dispone de una columna semicapilar (TR-WAX, 30m) y la señal se registra en un integrador (HP3395) y un cromatógrafo de gases (HP6890 Series) (12) que dispone de un detector Mass Selective (HP6890 Series). El sistema descrito anteriormente se utilizó para degradar el COV 1-butanol.

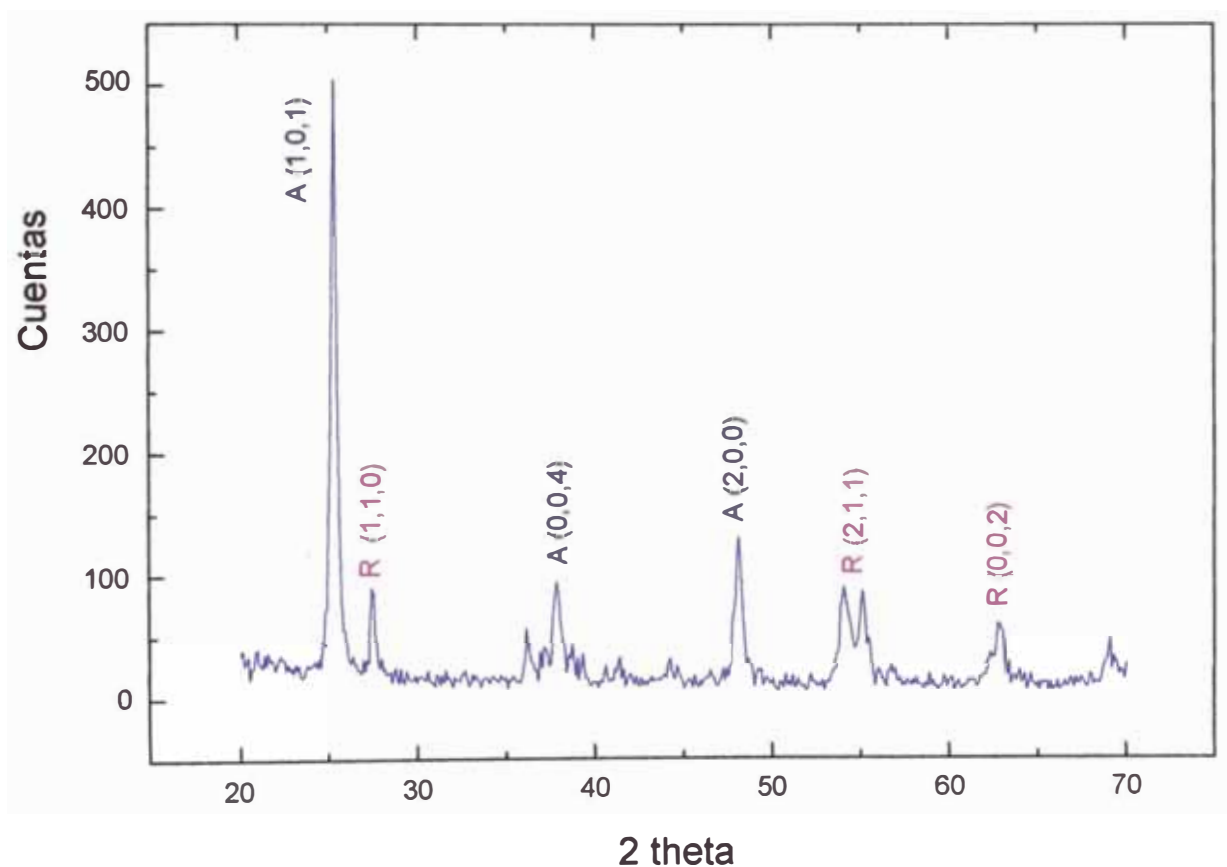




## CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 4.1 Estructuras cristalinas del fotocatalizador

El fotocatalizador dióxido de titanio Degussa P25, tiene el aspecto de un fino polvo blanco al que se analizó con un Difractómetro de Rayos X (X-PERT, Phillips). Al analizar el difractograma mostrado en la figura 4.1 se encontraron dos fases polimorfas: Anatasa y Rutilo. No se detectó la presencia de otras fases ni de impurezas.

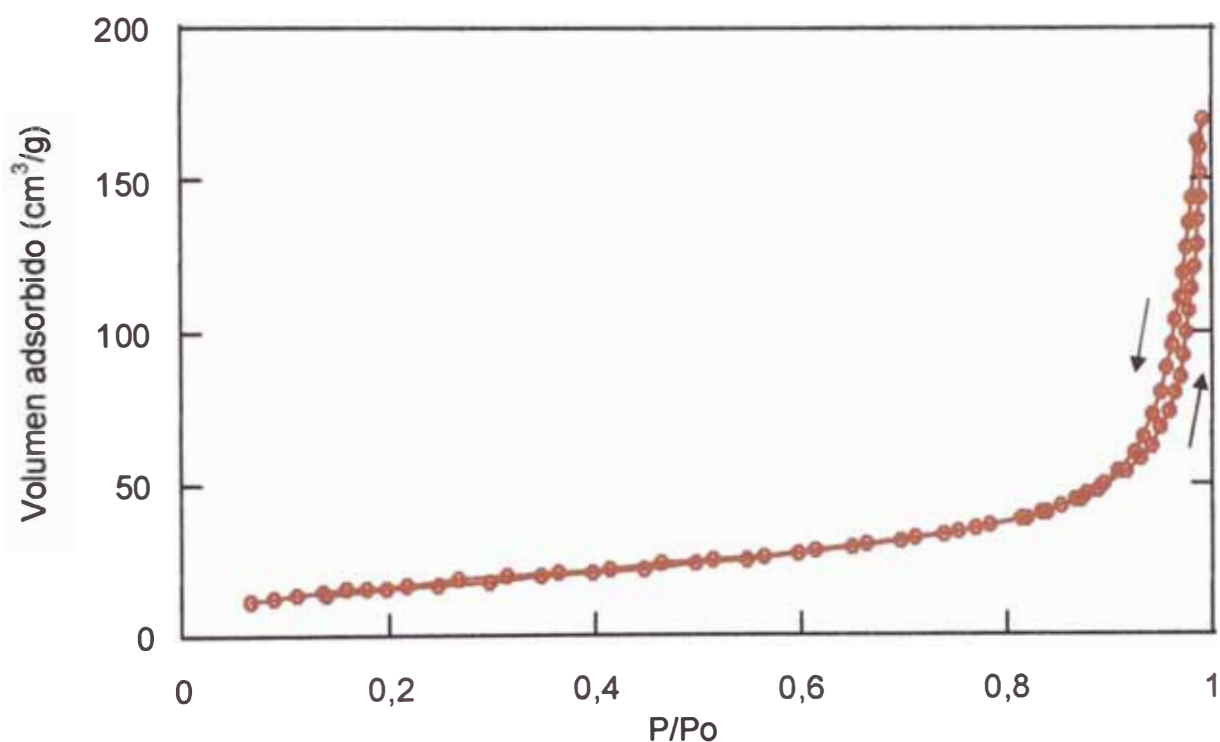


**Figura 4.1** Difractograma del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Los picos nombrados A representan la fase Anatasa y los nombrados R representan la fase Rutilo, indicando algunos de sus planos cristalográficos.

Aplicando la ecuación de Scherrer (ecuación 3.6), obtenemos que el tamaño de grano promedio para la fase A (1,0,1) es aproximadamente 40 nm.

#### 4.2 Determinación del área específica B.E.T. del fotocatalizador

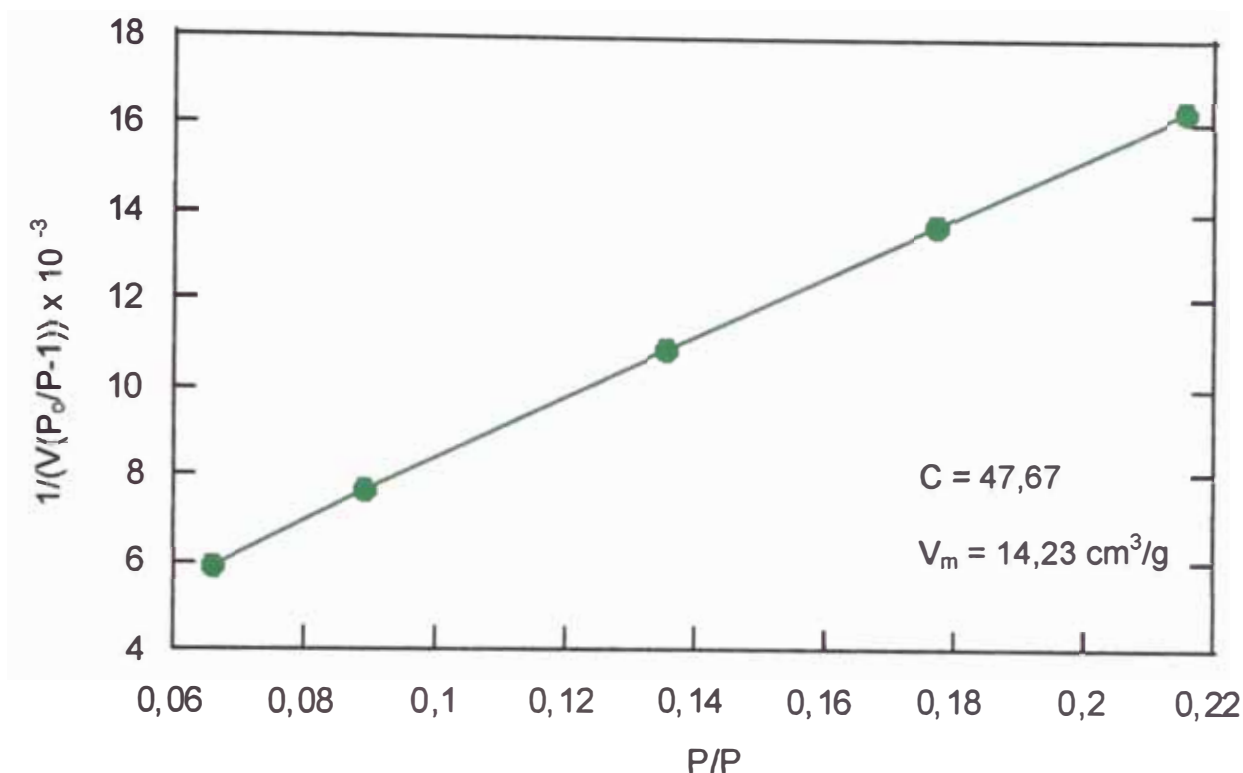
En la figura 4.2 se muestra la isoterma del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, que ha sido obtenida con un equipo: Surface Area and Porosimetry Analyzer (ASAP 2010, Micromeritics).



**Figura 4.2** *Isoterma del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.*

De acuerdo a la clasificación de Brunauer corresponde a una isoterma del Tipo II. La verificación del buen ajuste de la isoterma está dado por la linealidad de la ecuación 3.1.

En la figura 4.3 se muestra la recta obtenida en el equipo ASAP 2010 Micromeritics donde los valores de  $C = 47,67$  y  $V_m = 14,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  se obtuvieron al resolver las ecuaciones de la intercepción y la pendiente de la recta, de acuerdo a lo que se explicó en 3.1.1.



**Figura 4.3** Adsorción BET obtenida a partir de la figura 4.2.

A partir de los datos hallados se determina el área superficial BET para el dióxido de titanio, obteniéndose  $61,9 \text{ m}^2/\text{g}$  (ecuación 3.4).

#### 4.3 Identificación de los productos de oxidación del 1-butanol con el sistema discontinuo (FT-IR).

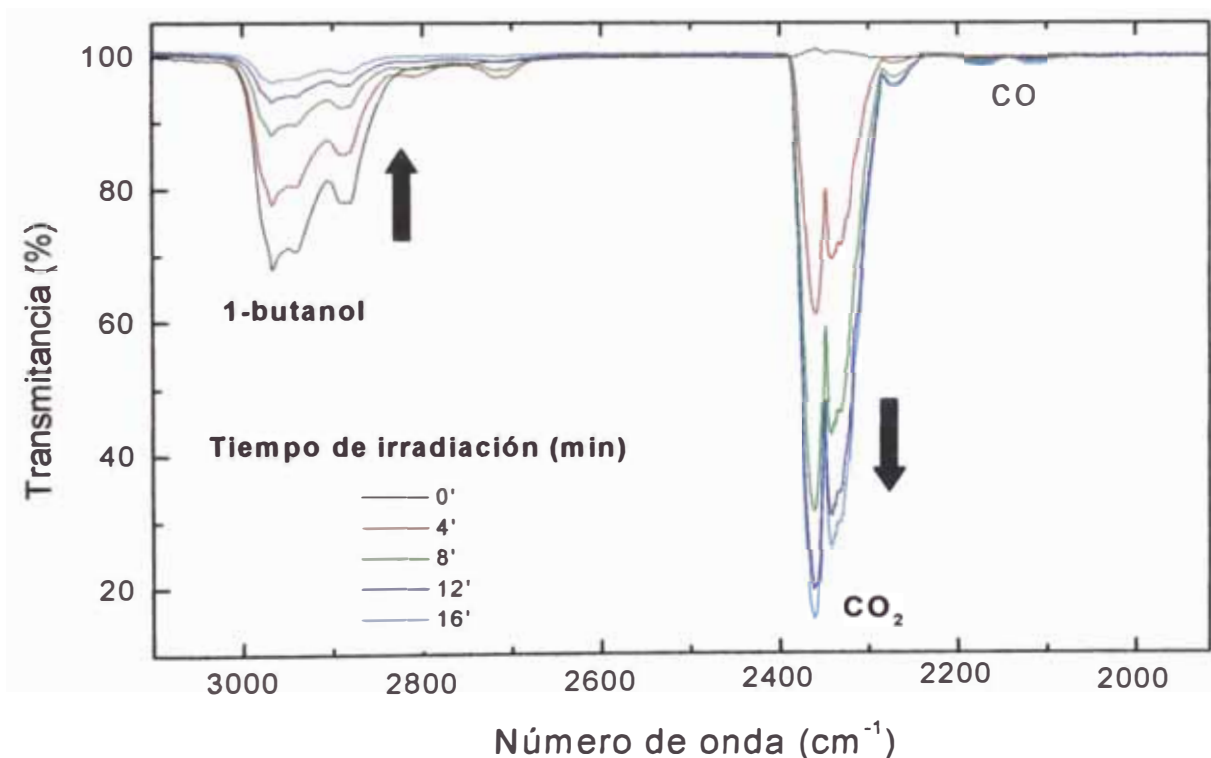
Previamente al análisis se calentó el fotocatalizador a  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  en argón durante 30 min para eliminar especies adsorbidas. Luego se hizo circular aire hasta

alcanzar la temperatura ambiente.

Se inició la evaporación, hasta que la transmitancia infrarroja de una de las vibraciones del 1-butanol alcanzó ~70% (Figura 4.4), en ese momento se cerró el evaporador fijando de este modo el volumen inicial de alcohol en el sistema.

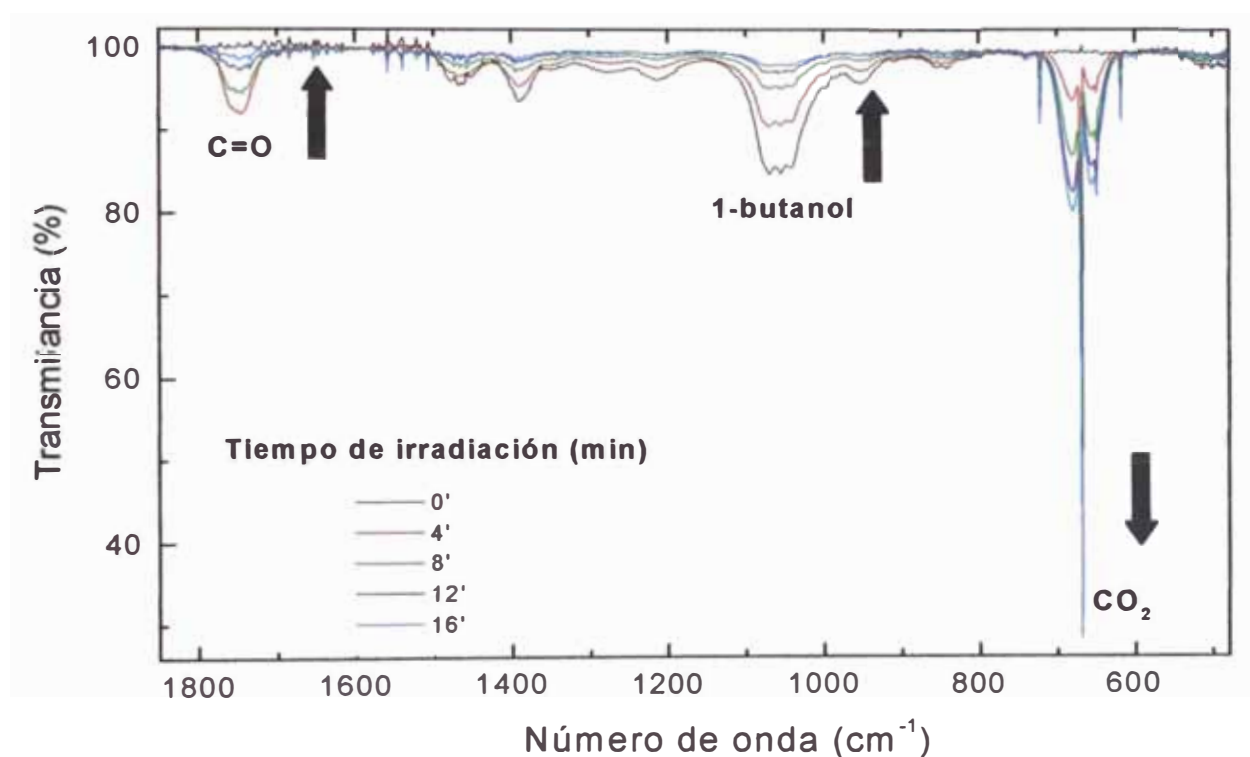
Para reducir el efecto de la temperatura durante el proceso de reacción se irradió en intervalos de 4 minutos seguidos de 2 minutos sin irradiación. De esta forma, el sistema sólo alcanzó la temperatura de 60 °C durante los 16 minutos de irradiación que duraron las pruebas. El flujo del sistema fue 225 mL/min, y se controló con una bomba peristáltica.

Antes de la irradiación (a 0 minutos), se observaron bandas anchas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.4) y bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O y deformación C-H entre 1500-900  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.5).



**Figura 4.4** Espectro infrarrojo del 1-butanol correspondiente a 3000 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Finalizando el tiempo de irradiación (16 minutos), se formaron las bandas correspondientes al dióxido de carbono a  $2360\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.4) y  $668\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.5). También se observaron bandas correspondientes al modo rotacional del monóxido de carbono entre  $2200\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.4), a las vibraciones de estiramiento de C=O, que corresponden a un intermediario, a  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.5) y las vibraciones del agua generada que aparecen a  $3200\text{ cm}^{-1}$  (no se muestran en las figuras).



**Figura 4.5** Espectro infrarrojo del 1-butanol correspondiente a  $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ; se indican los tiempos de irradiación en minutos.

#### 4.4 Identificación de los productos de oxidación del 1-butanol con el sistema continuo (GC-MS y GC)

Antes de la reacción se realizó un pretratamiento en el fotocatalizador a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un caudal de  $928\text{ mL/min}$  de aire sintético hasta no detectar ninguna señal de

CO<sub>2</sub>.

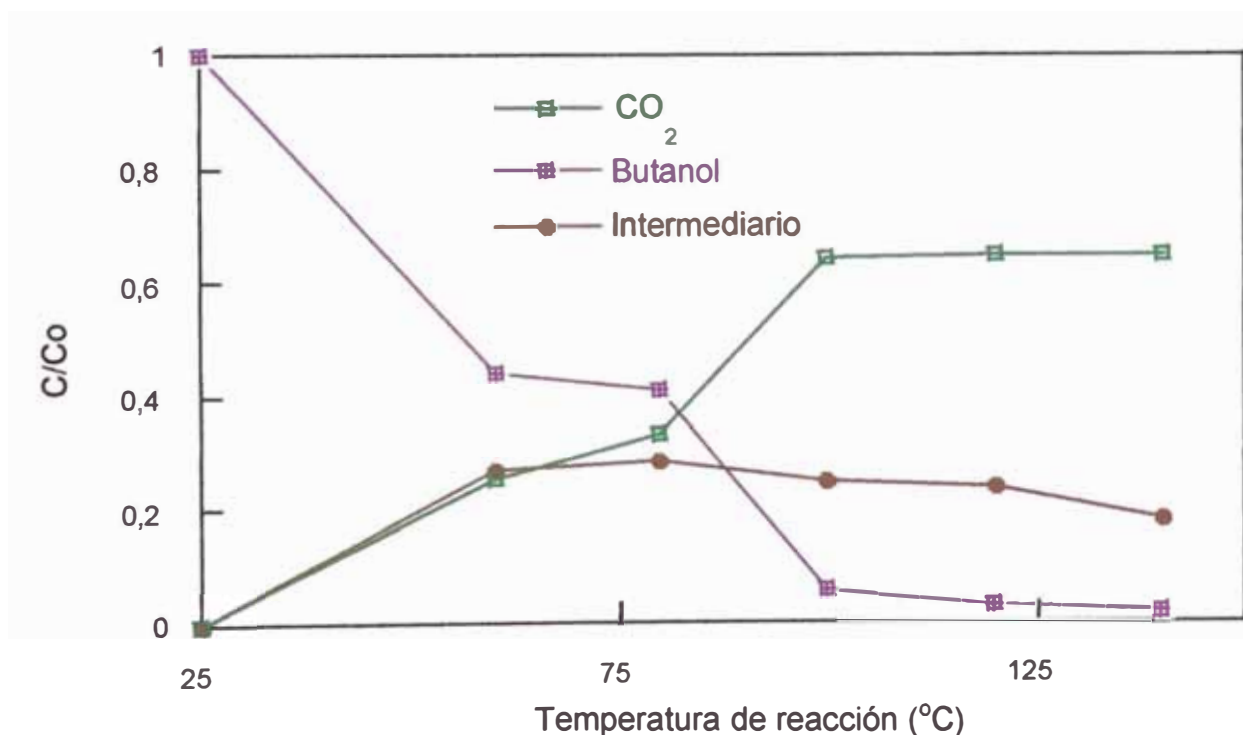
A temperatura ambiente, se dejó circular 1-butanol hasta obtener una señal constante en el GC correspondiente a una concentración inicial (Co).

La variación relativa del intermedio fué determinada respecto de Co y la del CO<sub>2</sub> respecto a su máximo en el rango de medición.

Se realizaron dos tipos de mediciones: la concentración relativa de las especies en función de la temperatura de reacción y en función del tiempo de residencia.

En la figura 4.6 se observan los resultados obtenidos en la conversión de 1-butanol al variar la temperatura del reactor fotocatalítico a un caudal de 158,6 mL/min.

Los valores de concentración de 1-butanol se obtuvieron cuando alcanzaron un valor estable en el tiempo. La temperatura se varió desde 60 °C hasta 140 °C. A 100 °C la concentración de butanol es casi nula y a esa temperatura la

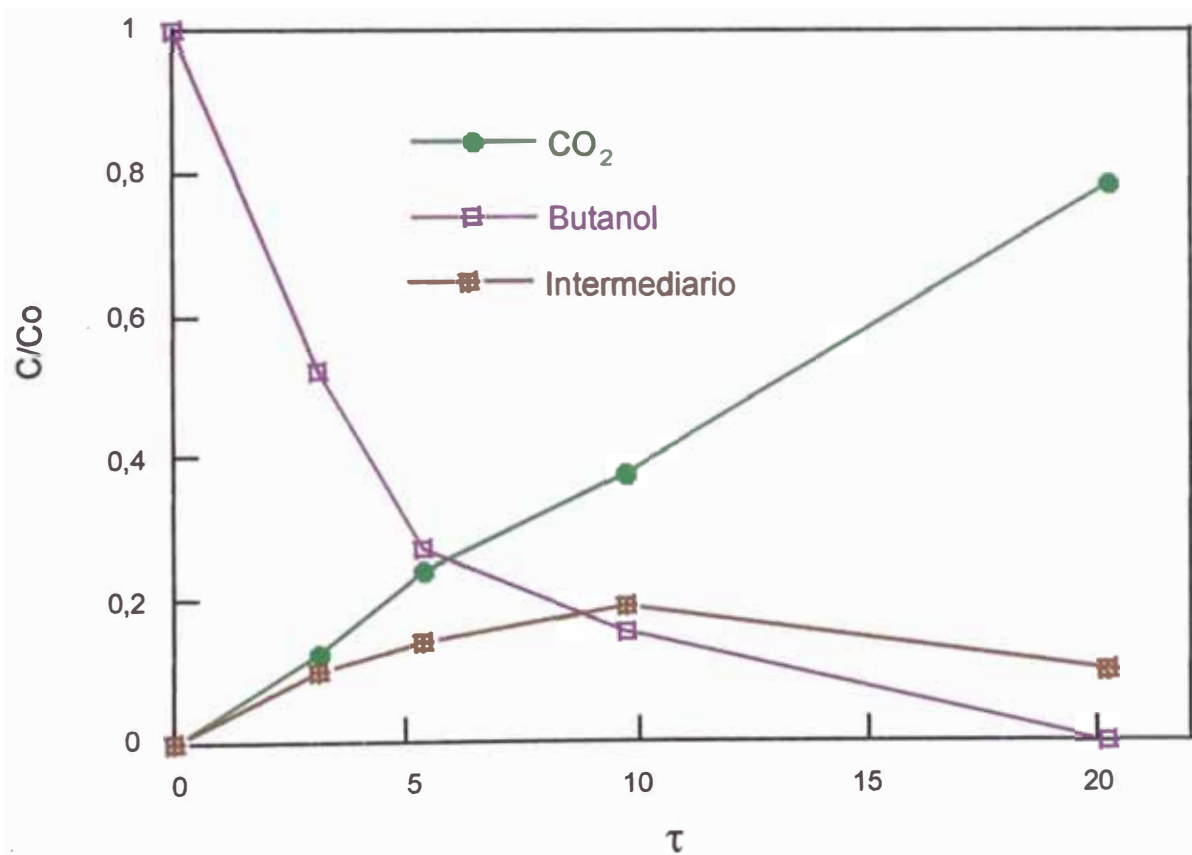


**Figura 4.6 Variación relativa de 1-butanol y productos (CO<sub>2</sub> e intermedio) en función de la temperatura de reacción.**

concentración de  $\text{CO}_2$  se mantiene constante aproximadamente en 60 %. El intermedio (no identificado) alcanza un máximo alrededor de  $75\text{ }^\circ\text{C}$  y luego decrece suavemente.

La influencia del tiempo de residencia sobre la conversión de 1-butanol se muestra en la figura 4.7. El tiempo de residencia no es medido directamente sino que se calcula a partir del caudal de alimentación y del volumen del sistema. El caudal se varió desde  $49,4\text{ mL/min}$  hasta  $322,2\text{ mL/min}$ .

Para esta medición también se esperó que los valores de concentración de 1-butanol fueran estables en el tiempo. El comportamiento de butanol y del intermedio (no identificado) es semejante al obtenido cuando el parámetro variado fue la temperatura de reacción, el porcentaje de butanol decrece con el tiempo de residencia y el intermedio alcanza un máximo en  $\tau$  igual a 10. Sin embargo, cabe



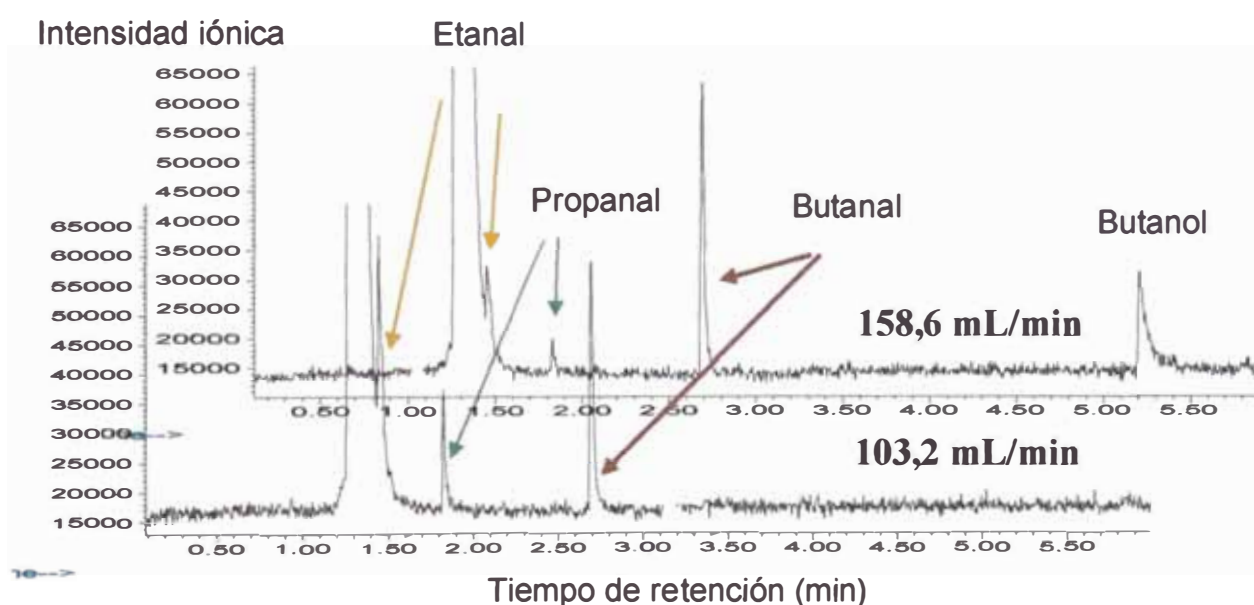
**Figura 4.7 Variación relativa de 1-butanol y productos ( $\text{CO}_2$  e intermedio) en función del tiempo de residencia.**



resaltar que la conversión de  $\text{CO}_2$  tiene diferente comportamiento en ambas mediciones. Cuando se varía la temperatura de reacción (Figura 4.6), la conversión de  $\text{CO}_2$  alcanza un valor estable entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que cuando se varía el tiempo de residencia (Figura 4.7) la variación de  $\text{CO}_2$  es siempre creciente.

En la figura 4.8 se muestran los cromatogramas a diferentes caudales  $103.2$  y  $158.6\text{ mL/min}$ , a  $80^\circ\text{C}$ . Los productos de oxidación intermedia identificados son: butanal, propanal y etanal.

Se puede apreciar que para un caudal de  $158.6\text{ mL/min}$  aún permanece el butanol, lo cual indica que para este tiempo de residencia la conversión no ha sido total.

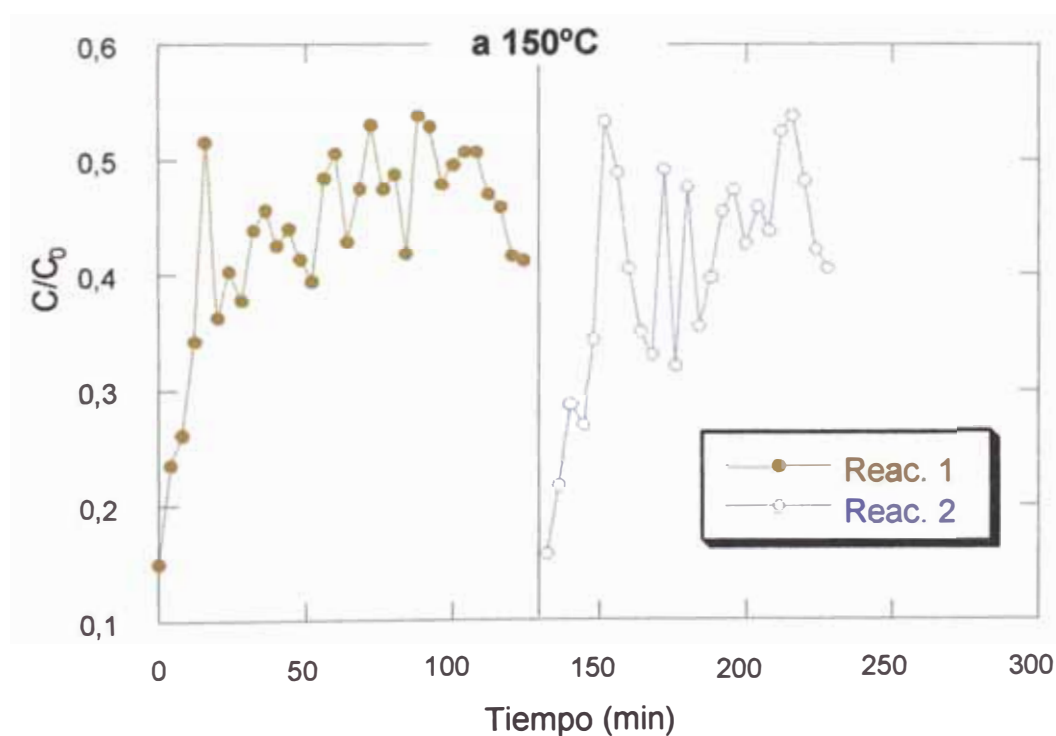


**Figura 4.8 Análisis por GC-MS de los efluentes del reactor fotocatalítico a  $103.2$  y  $158.6\text{ mL/min}$  de caudal total (conc. 1-butanol  $427\text{ ppm}$ ).**

Por otro lado, si el tiempo de residencia no es lo suficientemente grande, el fotocatalizador perderá su capacidad de degradación, es decir su actividad catalítica debido a la saturación de su superficie activa, o a la contaminación con

especies intermedias. En la tecnología catalítica, a la medida de este efecto se denomina: medida de desactivación catalítica.

Las pruebas de desactivación se llevaron a cabo a una temperatura de 80 °C, siendo el caudal total de 158.6 mL/min. Previamente el fotocatalizador se calentó a 150°C para desorber cualquier contaminante. La concentración de butanol que llega al detector a medida que el tiempo transcurre se observa en la figura 4.9. Inicialmente, el porcentaje de degradación del alcohol es muy alto y por lo tanto la concentración de butanol detectada muy baja. Conforme aumenta el tiempo, la cantidad de butanol se incrementa hasta alcanzar un valor estable alrededor de 45% de su concentración inicial. A esta primera gráfica se la ha denominado Reacción 1. Después de aproximadamente 120 min, se vuelve a activar el fotocatalizador por calentamiento a 150 °C en una corriente de aire sintético. Se ingresa nuevamente el flujo de butanol y el proceso de desactivación ocurre nuevamente conforme transcurre el tiempo, como se observa en la curva Reacción 2.



**Figura 4.9** Curva de desactivación fotocatalítica a 80 °C y 158,6 mL/min. de aire-butanol.

## 4.5 Degradación de otros alcoholes alifáticos

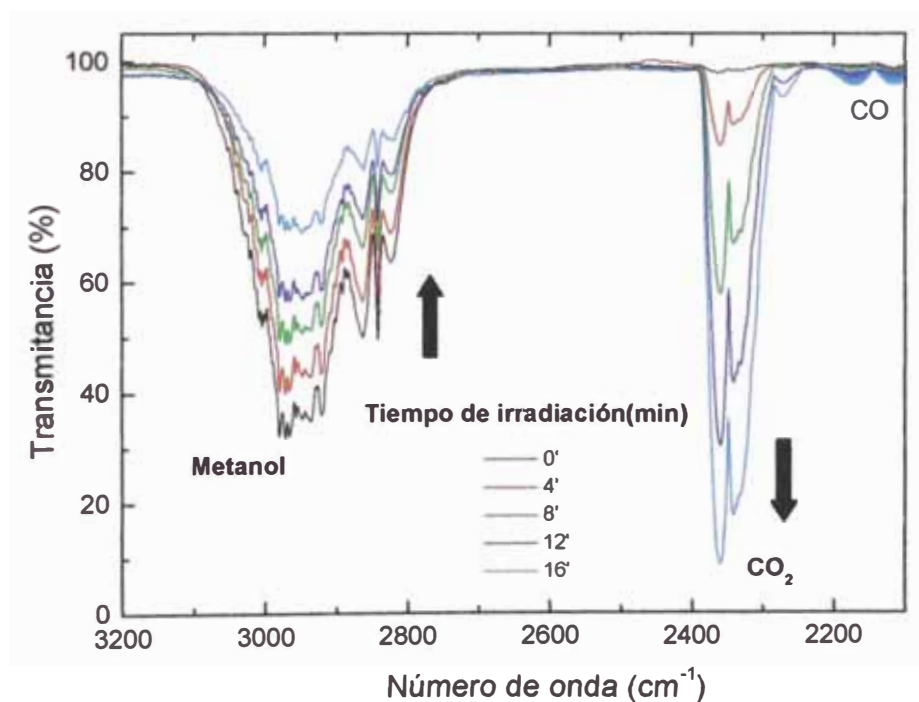
El monitoreo de la degradación de los alcoholes alifáticos fue seguido por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), de acuerdo al sistema discontinuo descrito en el acápite 3.2.3.

Las condiciones iniciales de reacción son las mismas que fueron usadas para degradar 1-butanol (Ver acápite 4.3).

### 4.5.1 Metanol

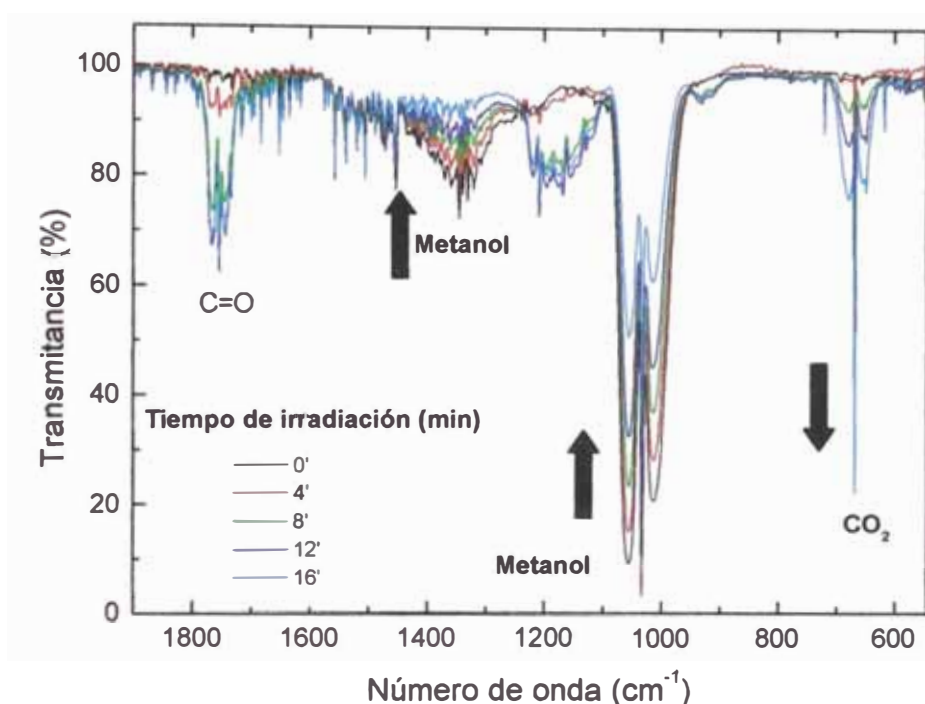
Antes de la irradiación (0 min) se observaron bandas anchas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.10), bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O entre  $1050-1000\text{ cm}^{-1}$  y de deformación C-H a  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.11).

Después de la irradiación (16 min) se forman las bandas correspondiente al



**Figura 4.10** Espectro infrarrojo del metanol correspondiente a  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.

dióxido de carbono a  $2360\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.10) y  $668\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.11). También se observó bandas correspondientes al modo rotacional del monóxido de carbono entre  $2200\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.10), a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo de una especie intermedia a  $1730\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.11) y a las vibraciones del agua generada (no se muestran en la figuras).



**Figura 4.11** Espectro infrarrojo del metanol correspondiente a  $1050\text{-}1000$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.

#### 4.5.2 Etanol

Antes de la irradiación se observaron bandas anchas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.12), bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O y deformación C-H entre  $1390\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.13). Después de la irradiación se formaron las bandas correspondientes al dióxido de carbono a  $2360\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.12) y  $668\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.13). También se observó bandas correspondientes al modo rotacional del monóxido de carbono entre

2000-2050  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.12), a las vibraciones de estiramiento de cetonas de

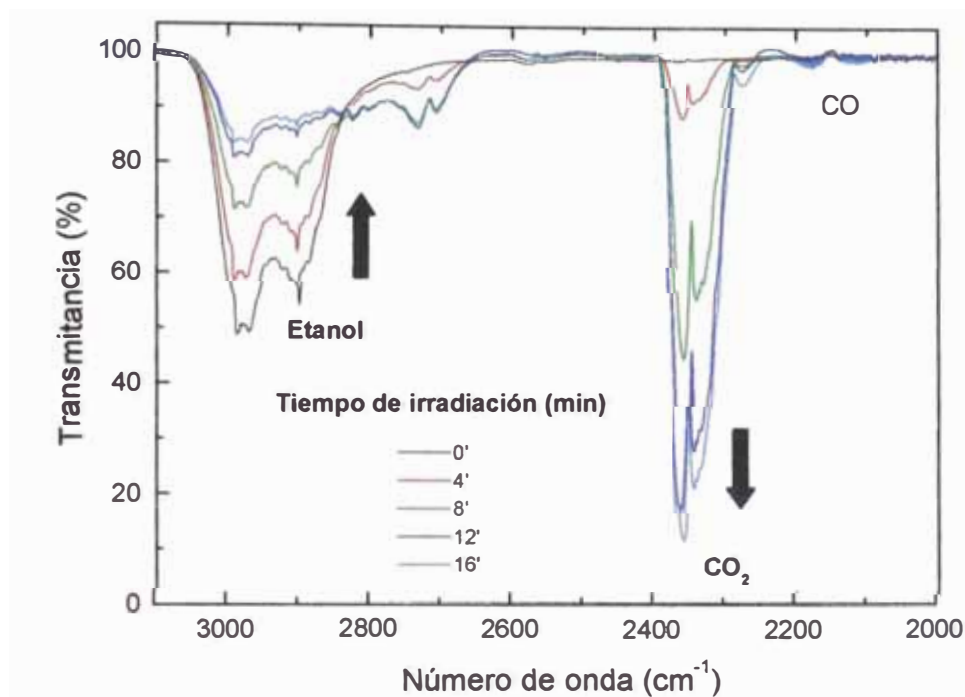


Figura 4.12 Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.

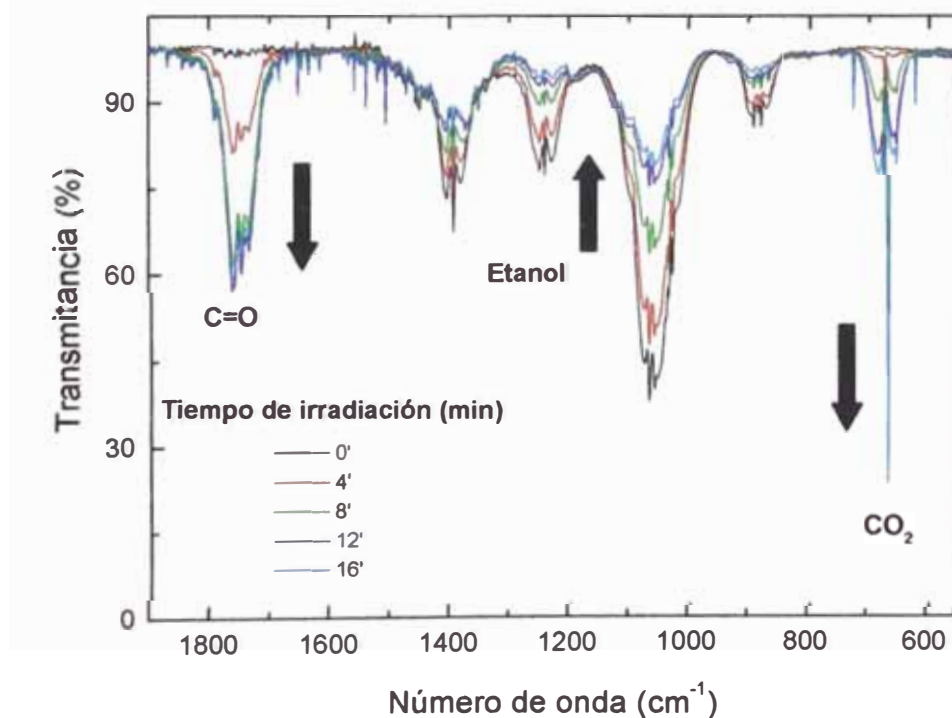
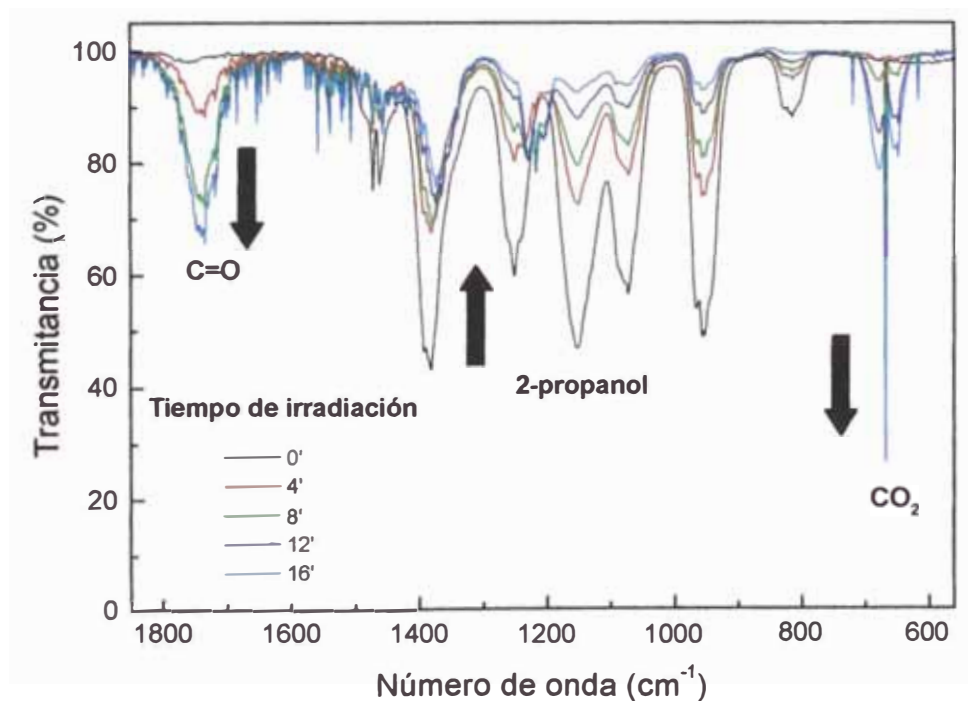


Figura 4.13 Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 1390-850  $\text{cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.

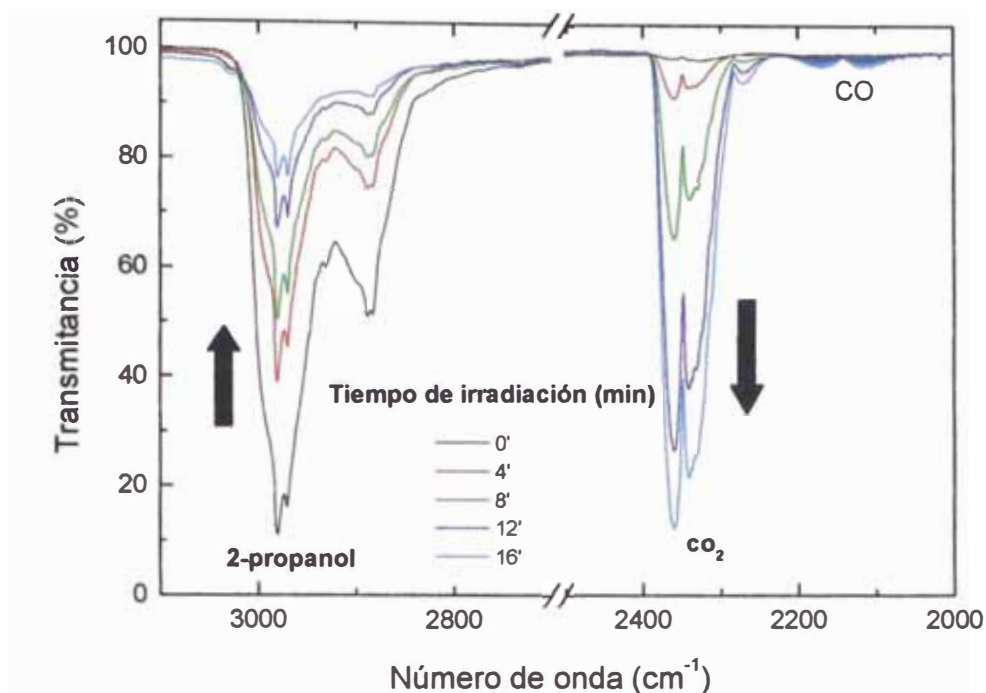
un intermediario del etanol a  $1750\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.13) y a las vibraciones del agua generada (no se muestran).

#### 4.5.3 Propanol

Antes de la irradiación se observaron bandas de absorción correspondiente al estiramiento C-H entre  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.14), bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O y deformación C-H entre  $1480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.15). Después de la irradiación se formaron las bandas correspondientes al dióxido de carbono a  $2360\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.14) y  $668\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.15). También se observó bandas de absorción asignadas al modo rotacional del monóxido de carbono (Figura 4.14), vibraciones de estiramiento de carbonilo de la especie intermedia (Figura 4.15) y vibraciones del agua generada (no se muestran en las figuras).

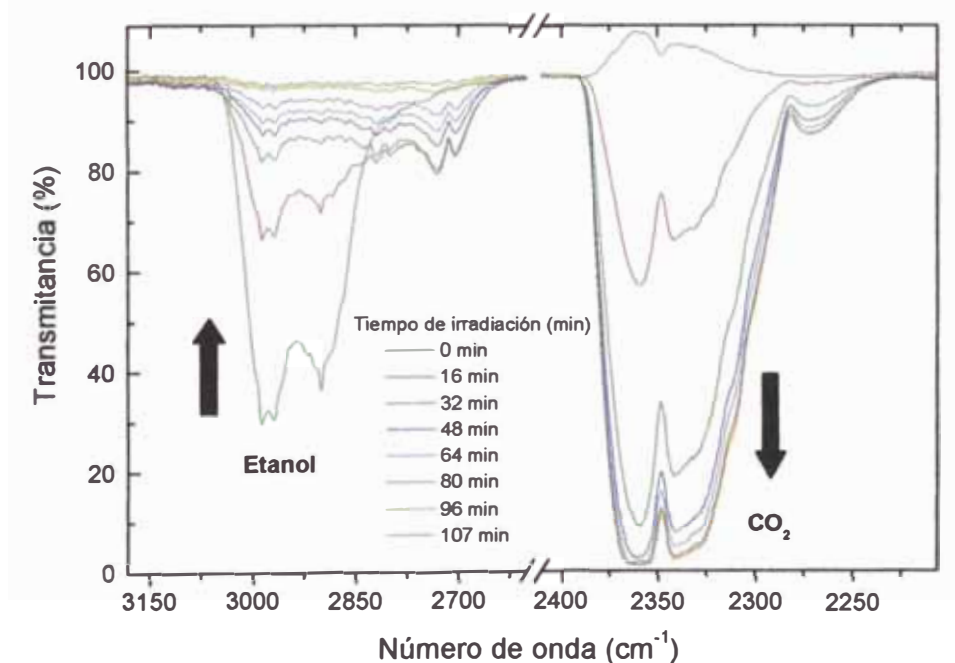


**Figura 4.14** Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a  $1480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  se indican los tiempos de irradiación en minutos.



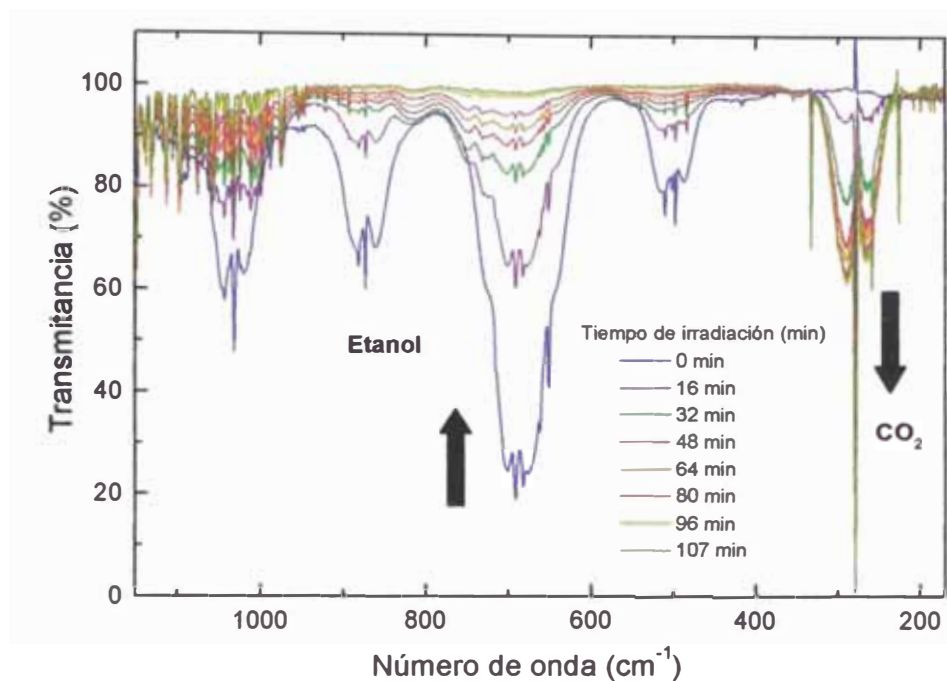
**Figura 4.15** Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a 3000-2850 cm<sup>-1</sup> se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Para demostrar que el sistema logra una mineralización total de los alcoholes estudiados se irradió al etanol hasta obtener sólo dióxido de carbono y agua, lo cual se logró aproximadamente en 107 minutos. En las figuras 4.16 y 4.17



**Figura 4.16** Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 3000-2800 cm<sup>-1</sup> se indican los tiempos de irradiación en minutos.

se observan las bandas de vibración características del etanol y las correspondientes al dióxido de carbono generado.



**Figura 4.17** Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 1050-500 cm<sup>-1</sup> se indican los tiempos de irradiación en minutos.



## CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Caracterización del fotocatalizador

El dióxido de titanio (Degussa P25) es utilizado frecuentemente en fotocátalisis debido a su probada eficiencia y, de acuerdo con los resultados obtenidos de diferentes investigaciones, se seleccionó el mismo material de trabajo. El fabricante y la mayoría de investigadores reportan que este óxido tiene tamaño de partícula de ~30 nm, área efectiva de ~50 m<sup>2</sup>/g y pureza de ~95%. Frecuentemente se encuentran variaciones, por lo que se verificó el valor del área específica, las estructuras presentes, además de calcular el tamaño de grano.

El fotocatalizador utilizado en este trabajo presentó las estructuras anatasa y rutilo, las que se determinaron por difracción de rayos X (Figura 4.1).

Del difractograma se seleccionó el pico A del plano (1,0,1) que corresponde a la estructura anatasa y que es el de mayor intensidad, para calcular el tamaño de grano promedio de acuerdo a la ecuación de Scherrer, obteniéndose 40 nm. Este resultado indica que las partículas de TiO<sub>2</sub> en promedio tienen tamaños mayores o iguales a este valor, lo cual contradice ligeramente los datos proporcionados por el fabricante.

Según la isoterma mostrada en la figura 4.2 podemos observar que el dióxido de titanio Degussa P25 sigue una isoterma Tipo II. Esto indica que es un adsorbente microporoso. Sin embargo muestra algo de histéresis como en las isothermas tipo IV.

La clasificación de tamaños de poros según la IUPAC se muestra en la tabla 5.1.

La isoterma tipo II caracteriza a los adsorbentes microporosos. La isoterma tipo IV se obtienen en adsorbentes mesoporosos. Para presiones bajas ambas isothermas se parecen, son convexas y crecientes. El punto donde se forma el codo (llamado punto B) indica que se ha completado la monocapa. En esta zona de bajas

**Tabla 5.1 Clasificación de poros (IUPAC) [42].**

<b>Tipo de poro</b>	<b>Ancho</b>
Microporos	Menor que $\sim 20\text{\AA}$ (2nm)
Mesoporos	Entre $\sim 20\text{\AA}$ y $500\text{\AA}$ (2 y 50 nm)
Macroporos	mayor que $\sim 500\text{\AA}$ (50 nm)

presiones es aplicable el modelo BET para determinar el área específica. La diferencia fundamental radica en el comportamiento a presiones mayores que 0,5 ( $P/P_0$ ). Las isothermas tipo IV presentan un lazo de histéresis, que se explica por la condensación capilar del adsorbato en los mesoporos. La presión de vapor sobre el menisco cóncavo de un líquido en un poro, es menor que la presión de vapor de saturación,  $P_0$ , a la misma temperatura; esto implica que dentro del poro puede encontrarse la fase líquida del adsorbato aún cuando la presión relativa  $P/P_0$  es menor que 1.

La isoterma del  $\text{TiO}_2$  que hemos obtenido en este trabajo es del tipo II pero muestra un pequeño lazo de histéresis lo que haría presumir un grado no significativo de mesoporosidad.

La medición del área superficial es relevante en este trabajo porque pone de manifiesto que el Degussa P25 tiene un área específica considerablemente mayor comparado al que se ha reportado para el dióxido de titanio usado en pigmentos. En la tabla 5.2 mostramos algunos ejemplos.

**Tabla 5.2 Área específica de tres tipos de pigmentos de  $\text{TiO}_2$ , anatasa medidos por BET y por microscopía electrónica [42].**

<b>Muestra</b>	<b>Área específica BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Área específica por microscopía electrónica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
Anatasa 1	9,5	10,3 -11,0
Anatasa 2	8,3 – 9,7	7,0
Anatasa 3	6,7	5,6

Según nuestros resultados BET, el TiO<sub>2</sub> Degussa P25 tiene un área específica de 62 m<sup>2</sup>/g, que es mayor que el reportado para pigmentos. Creemos que esto es una consecuencia del reducido tamaño de las partículas, que según las referencias [30] oscilan entre 30-50 nm. Las partículas utilizadas para pigmentos pueden alcanzar algunos micrómetros de diámetro, por lo tanto los volúmenes de contaminantes que puedan degradar por unidad de tiempo serán mucho menores que para el Degussa P25.

## 5.2 Degradación del 1-butanol

En los espectros infrarrojos de las figuras 4.4 y 4.5 se observó que las bandas de vibración características del 1-butanol decrecen con el tiempo de irradiación mientras que aparece una banda característica de CO<sub>2</sub> cuya intensidad aumenta con el tiempo.

También fueron identificadas bandas de otros compuestos intermedios con grupo funcional C=O que alcanzan un máximo de intensidad aproximadamente a los 4 minutos y luego disminuyen. Es difícil deducir el orden de aparición de las especies generadas. Para determinarlo sería necesario un estudio cinético más detallado.

Cabe señalar que el espectro infrarrojo ( Figura 4.4 ) muestra la aparición de pequeñas cantidades de CO. Una explicación para la formación de esta especie, podría ser, que se hayan producido en zonas cercanas al fotocatalizador que en forma localizada pudieron alcanzar temperaturas mayores que 100 °C (teniendo en cuenta que en este sistema la refrigeración fue externa). Por pruebas anteriores se determinó que a altas temperaturas se genera este compuesto en el fotorreactor.

Cuando se discutió la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en el acápite 4.4, se señaló la diferencia en cuanto a la generación de CO<sub>2</sub> que se

evidencia en las figuras 4.6 y 4.7. Cuando se incrementó la temperatura (mayor a la temperatura de reacción 80 °C) el CO<sub>2</sub> alcanzó un valor estable. Sin embargo, cuando lo que se incrementó fue el tiempo de residencia, la generación de CO<sub>2</sub> fué siempre creciente. En las mismas figuras se indican las concentraciones relativas de un intermediario, el más abundante. Se observa que alcanza un máximo de concentración en ~0.2 C/Co para luego disminuir progresivamente.

Desde el punto de vista termodinámico la temperatura aumenta la probabilidad de disociación.

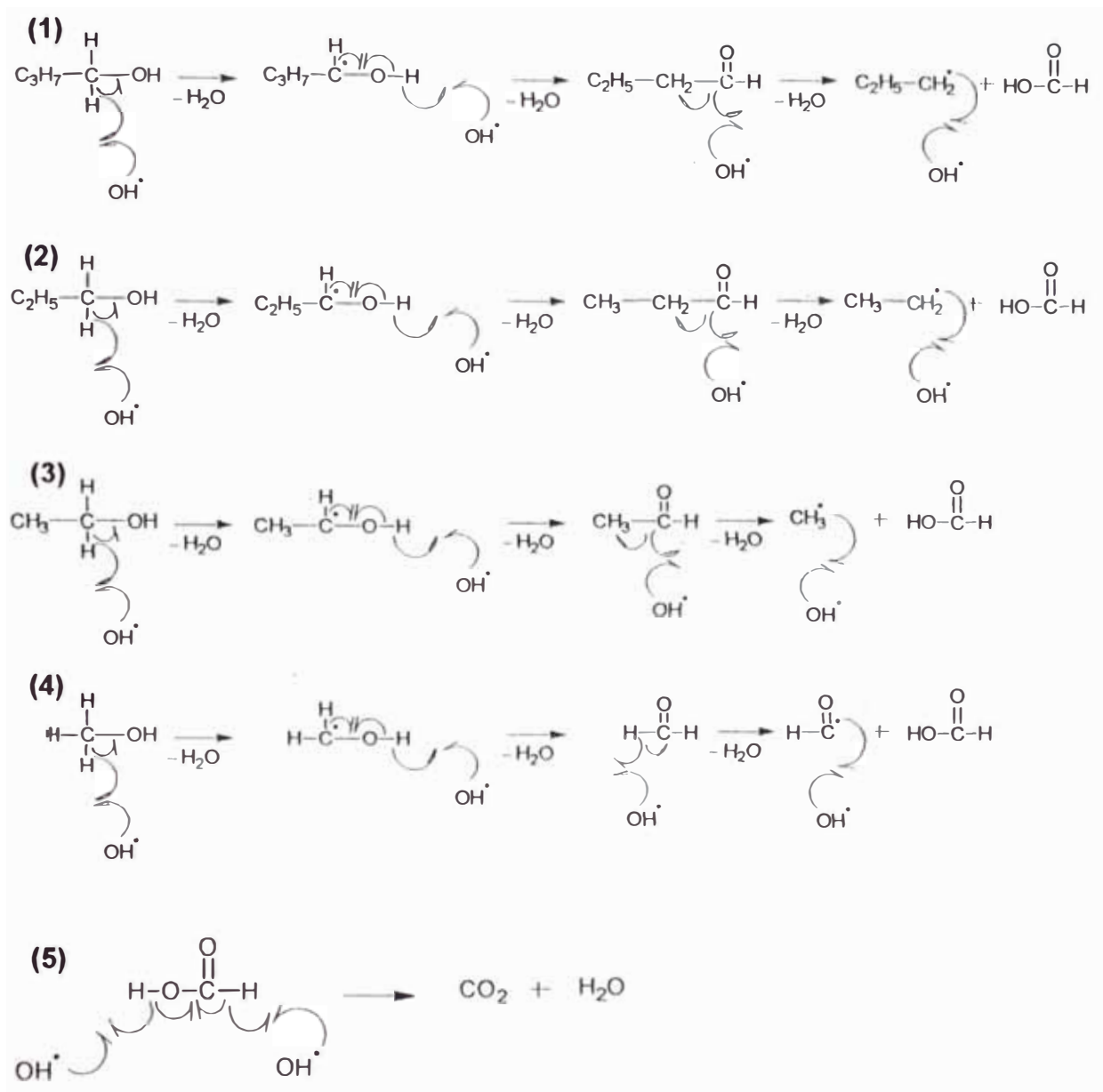
Por otro lado, cuando se modifica el tiempo de residencia se está variando el tiempo disponible para que la reacción se lleve a cabo, manteniendo constante otras condiciones como la temperatura de reacción, el flujo de radiación y el área activa del fotocatalizador.

Por lo tanto no es de esperarse que variaciones en la temperatura y en el tiempo de residencia ocasionen el mismo efecto sobre la conversión del 1-butanol.

Se pueden plantear dos explicaciones para el valor constante de conversión de CO<sub>2</sub> con la temperatura (Figura 4.6), la primera es que un incremento de la temperatura puede favorecer la formación de nuevos intermediarios cuya energía de formación corresponda a esas temperaturas, limitando la generación de CO<sub>2</sub>. La segunda esta referida a la desorción térmica en la interfase del dióxido de titanio- vapor de las especies capaces de llevar a cabo la reacción.

### **5.3 Posible mecanismo de degradación del 1-butanol**

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en 4.4, los productos de oxidación intermedia son: butanal, propanal y etanal. En base a ellos proponemos el siguiente mecanismo de degradación del 1-butanol:



La degradación por oxidación del 1-butanol, se lleva a cabo mediante el mecanismo de abstracción de hidrógeno. Se inicia en el carbono primario del alcohol por el ataque del radical hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), generando un radical ( $^{\bullet}\text{CHOHC}_3\text{H}_7$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$ . Este radical es atacado por un radical hidroxilo en el enlace O-H formando un aldehído ( $\text{COHC}_3\text{H}_7$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$ . El butanal es nuevamente atacado

por otro radical hidroxilo en el enlace CH<sub>2</sub>-COH por una ruptura homolítica del enlace formando un radical (<sup>•</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) y ácido carboxílico. Un nuevo ataque del radical hidroxilo estaría formando propanol (1).

Las otras etapas (2), (3) y (4) se llevan a cabo de acuerdo a la etapa (1) pero con la diferencia que el número de carbonos va disminuyendo consecutivamente. Así, en la etapa (2) se degradará el propanol formado en la etapa (1), en la etapa (3) se degradará el etanol formado en la etapa (2) y en la etapa (4) se degradará el metanol formado en la etapa (3).

La ecuación 5.1 describe las cuatro etapas de forma general,



En cada una de las etapas se genera ácido fórmico, que es atacado por dos radicales hidroxilos (OH<sup>•</sup>) en los enlaces O-H y CO-H por ruptura homolítica del enlace O-C formando dióxido de carbono y agua (5), dada por la ecuación,



Resumiendo las reacciones que se producen en el proceso fotocatalítico propuesto, tenemos la ecuación global de reacción,

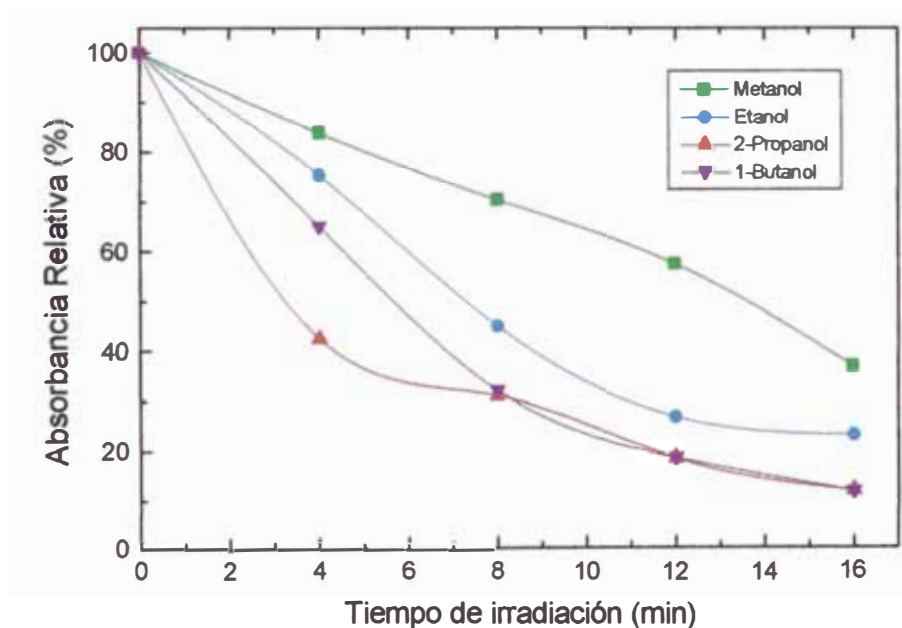


#### 5.4 Degradación de otros alcoholes alifáticos

Los cambios producidos en los espectros infrarrojos del metanol, etanol y 2-propanol son similares a los que se obtienen para la degradación del 1-butanol (Ver acápite 5.2).

Con los resultados obtenidos, se propusieron los mecanismos de reacción de los alcoholes alifáticos mencionados, los que se han desarrollado en la referencia [48]. Se tuvo en cuenta el orden de aparición de intermediarios en los espectros infrarrojos.

La velocidad de mineralización de cada uno de los alcoholes se evaluó midiendo la variación de absorbancia relativa (respecto a sus valores máximos de absorción de la banda de  $3\ 000\text{-}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$  de estiramiento C-H de los alcoholes y la banda de  $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$  del dióxido de carbono) vs. el tiempo de irradiación (Figuras 5.1 y 5.2). Tal como se observa en la figura 5.1 la degradación de los alcoholes primarios (metanol, etanol y 1-butanol) es más lenta que para el alcohol secundario (2-propanol), y entre los alcoholes primarios, es más rápida la degradación para los de mayor peso molecular.



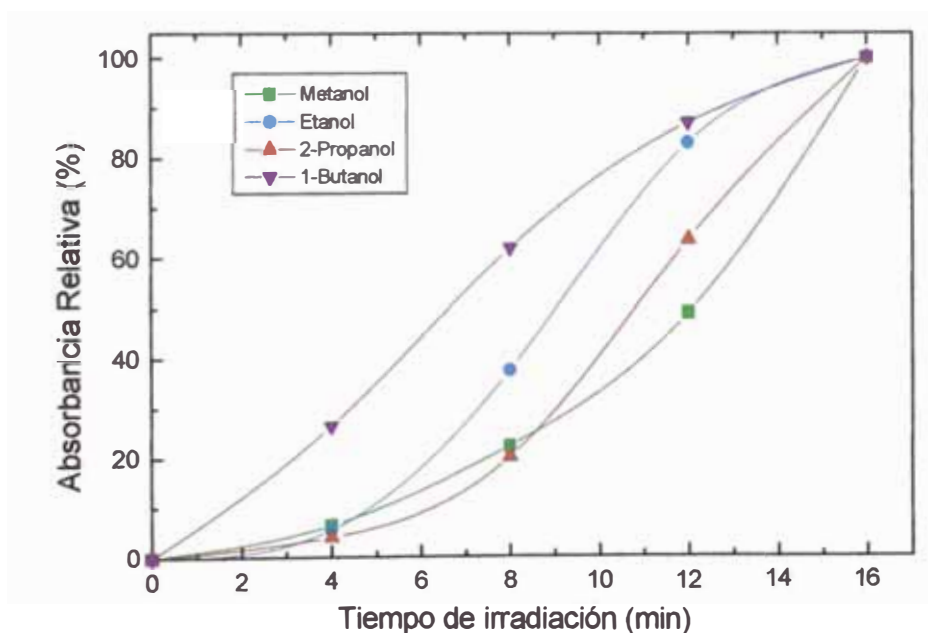
**Figura 5.1** Variación de la absorbancia relativa de los alcoholes en función del tiempo de irradiación.

La mayor velocidad de degradación para el 2-propanol puede ser causada por su menor energía de disociación del enlace C-H (91kcal), seguido por el 1-butanol y

el etanol. La menor velocidad de degradación fue medida para el metanol, lo cual está en concordancia con el hecho de tener una energía de disociación del enlace C-H (98 kcal), mayor que la del 2-propanol. El orden para los alcoholes primarios concuerda con sus pesos moleculares.

En la figura 5.2 se observa que la generación de  $\text{CO}_2$  es mayor para los alcoholes primarios de mayor peso molecular y menor para el alcohol secundario. Es posible que la rapidez de generación de  $\text{CO}_2$  en los alcoholes primarios se deba a la menor estabilidad de los radicales intermediarios que generan comparado con la estabilidad de los intermediarios que genera el alcohol secundario. La lenta variación de la curva del 2-propanol en los primeros minutos puede deberse a la formación de acetona (compuesto estable) como producto intermedio.

Estas consideraciones son válidas si el paso limitante de la reacción es la formación del radical intermediario.



**Figura 5.2** Variación de la absorbancia relativa del  $\text{CO}_2$  generado en los mismos tiempos de irradiación indicados en la Fig. 5.1.



## CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

1. La determinación de la estructura cristalina por difracción evidenció la presencia de la estructura anatasa así como la estructura rutilo en el fotocatalizador. A partir del difractograma, por aplicación de la ecuación de Scherrer, se determinó que el tamaño de los monocristales (granos) que forman las partículas es aproximadamente 40 nm.
2. Por aplicación de la técnica B.E.T. se determinó que el fotocatalizador Degussa P25 utilizado sigue una isoterma del Tipo II que corresponde a un material microporoso. Además con esta misma técnica de caracterización se encontró que el área específica del dióxido de titanio fué de 61,9 m<sup>2</sup>/g.
3. Se diseño y construyó un fotoreactor para la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs).
4. Se montaron dos sistemas para el estudio de la degradación de COVs. Con el sistema discontinuo, se observaron cambios en los espectros infrarrojos los alcoholes: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol con formación de productos de mineralización total y de compuestos intermedios generados durante la degradación completa. Y con el sistema continuo, se realizó el seguimiento al proceso de degradación fotocatalítica del 1-butanol, se identificaron los productos de oxidación intermedia y se midió la concentración de CO<sub>2</sub> producido.
5. En el sistema discontinuo, se evidenció el proceso de degradación fotocatalítico al comprobarse en los espectros infrarrojos la disminución de las bandas de vibración correspondientes al 1-butanol y la formación simultánea de la banda de vibración del CO<sub>2</sub>. Además se observó un producto intermedio con la formación de una banda característica del grupo funcional carbonillo que

desaparece al finalizar el proceso. Se observó otra banda de transmitancia alta correspondiente al modo rotacional del monóxido de carbono.

6. En el sistema continuo, se encontró la dependencia del porcentaje de conversión fotocatalítica del 1-butanol con el tiempo de residencia y la temperatura de reacción. Si la temperatura es menor que la de reacción (80 °C), el proceso es incompleto. Sin embargo para temperaturas mayores a 100 °C la generación de CO<sub>2</sub> se mantiene constante. Por otro lado, si el tiempo de residencia es alto (o el caudal que ingresa al fotoreactor es bajo) la generación CO<sub>2</sub> es siempre creciente.

7. En la degradación del 1-butanol, se identificaron como productos intermedios a los aldehídos: etanal, propanal y butanal siendo los caudales 103,2 mL/min y 158,6 mL/min y la temperatura de reacción de 80 °C.

8. Con el conocimiento de los productos de oxidación intermedia se planteó un mecanismo de degradación del 1-butanol por abstracción de hidrógeno.

9. Se demostró que el método fotocatalítico con nanopartículas de dióxido de titanio y radiación ultravioleta produce la degradación de los COVs metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol hasta llevarlo a dióxido de carbono.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Kiely, Ingeniería Ambiental , Volumen I y II, Editorial McGraw-Hill, España, pp. 7-9,456-458,462-472, (1999).
- [2] N. De Nevers, Ingeniería de control de la contaminación del aire, Editorial McGraw-Hill, México, pp. 299-343, 531-532, (1998).
- [3] M. Rosa-Brussin, Reducción de las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), III Curso Taller Iberoamericano "Sistemas Catalíticos para la protección ambiental", Red CYTED V.C, (2001).
- [4] V. Villalba A., Purificación de aire por oxidación catalítica, Monografía Red CYTED V.C, pp. 31-36, (2001).
- [5] M. Paulis, Estudio de catalizadores de Pt y Pd soportados para la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco, España, pp. 17-20, (2000).
- [6] E. G. Tuesta, I. Barrio, M. Paulis, A. Gutarra y M. Montes, Eliminación de 1-butanol por Fotocatálisis y Catálisis Heterogénea: Comparación de Productos de Oxidación Intermedia, Actas del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela, pp. 299, (2002).
- [7] N. Burgos, Eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), Grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco, España, pp. 3-6, (2000).
- [8] A. Berg, D. Von Baer, F. Bernasconi, M. Zacarías, A. Mellado y Y. Borja, Unidad de Desarrollo Tecnológico, departamento de Análisis Instrumental, Universidad de Concepción, Chile, pp. 1-60, (2000).
- [9] E. T. Chantell, La Protección del Medio Ambiente, Editorial McGrawHill, España, pp. 217-279, (1976).
- [10] European Environment Agency, Capítulo 5: Ozono troposférico, pp. 2-5, (1995).

- [11] M. Rosa-Brussin, Diseño y Aplicación de catalizadores para la remoción de NO<sub>x</sub>, VOC y SO<sub>x</sub>, Revista de la Sociedad Venezolana de Química, Vol. 25, N° 25, pp. 28-35, (2002).
- [12] C. Aguilar, Utilización de Carbones para el tratamiento de aguas residuales, III Curso Taller Iberoamericano "Sistemas Catalíticos para la protección ambiental", Red CYTED V.C, (2001).
- [13] Centro de Calidad Ambiental, Boletín Ambiental, Vol. 5, N° 3, pp. 1-4 (2000).
- [14] M. La Grega, P. Buckingham y J. Evans, Gestión de Residuos Tóxicos, Volumen I y II, Editorial McGraw-Hill, España, pp. 159-161, 523-622 (1996).
- [15] M. Paulis, L. M. Gandía, A. Gil, J. Sambeth, J. A. Odriozola y M. Montes, Aplipied Catálisis B: Environmental, 26 (2000) pp. 37-46.
- [16] X. Doménech, W. F. Jardim y M. I. Litter, Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes, Monografía Red CYTED VIII.G, pp. 3-26.
- [17] M. I. Litter, Nuevos Avances en tratamientos de efluentes acuosos: Tecnologías de Oxidación Avanzada, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, pp. 1-20, (2001).
- [18] Solarchem Enviromental Systems, The UV/Oxidation Handbook, EEUU, pp. 1-4, (1994).
- [19] F. J. Beltrán, M. Gonzales y P. Alvarez, Ingeniería Química, España, (1997).
- [20] R. López, Fotodecoloración de un azo colorante mediante el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tesis de Licenciatura en Química, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, pp. 13-14, ( 2001).
- [21] M. I. Litter y W. F. Jardim, Curso: Nuevos Avances en Tratamientos de Efluentes Acuoso: Tecnologías de Oxidación Avanzada, Proyecto OEA, Universidad de Concepción, Chile, (2002).
- [22] R. Candal, S. Bilmes y M. Blesa, Semiconductores con actividades fotocatalíticas, Monografía de la Red CYTED VIII.G, pp. 79-81, (2001).
- [23] A. K. Cheetham y P. Day, Solid State Chemistry, Clarendon Press, EEUU, pp. 1-30, (1992).
- [24] L. Smart y E. Moore, Química del estado sólido, Addison-Wesley Iberoamericana, EEUU, pp. 75-95, 101-158, 222-235, (1995).

- [25] R. Memming, Topics in Current Chemistry, Berlin, pp. 105-167, (1994).
- [26] P. A. Cox, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, EEUU, pp. 64-71, 105-107, (1992).
- [27] A. Mills, S. Le Hunte, J. of Chemistry and Photobiology A: Chemistry, **108**, 1-35, (1997).
- [28] H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., **82**, (1997), 133-143.
- [29] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, Chem. Rev., **95**, 735-758, (1995).
- [30] J. Blanco y M. Malato, Tecnología de Fotocatálisis Solar, Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería-CIEMAT, España, pp. 23-34, (1995).
- [31] Gutarra, A., Electrochromism in titanium dioxide and titanium oxyfluoride thin films, PhD Thesis, Upsala University, pp. 16-18, (1997).
- [32] A. Regazzoni et al, Langmuir, Vol. 14, N° 4, pp. 868-874, (1998).
- [33] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Japan, pp. 124-129, (1999).
- [34] M. Grela, G. Respreo, M. Lagorio y E. San Román, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Monografía Red CYTED VIII.G, pp. 103-119, (2001).
- [35] N. Serpone, Solar Energy Materials and Solar Cells, **38**, 369-379, (1995).
- [36] J. Peral y D. Ollis, J. of Catálisis, **136**, 554-565, (1992).
- [37] M. Catherine et al, J. of Catálisis, **197**, 303-314, (2001).
- [38] J. R. Bolton et al, The Detoxification of Waste Water Streams Using Solar and Artificial UV Light Sources, CRC Press, Londres, pp. 187-192, (1995).
- [39] J. R. Bolton, Ligth Compendium Ultraviolet Principles and Applications, N° 66, Newsletter, pp. 9-29, (1999).
- [40] Charles N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGrawHill, EEUU, pp. 100-114, (1980).
- [41] P. A. Webb y C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corp, EEUU, pp. 122-124, (1997).
- [42] S. J. Gregg y K.S. Sing, Adsorption, Surface Area and porosity, Academic Press, Londres, pp. 1-10, (1982).

- [43] G. Ewing, Métodos Instrumentales de Análisis Químico, McGraw Hill, México, pp. 207-235,386-409, (1978).
- [44] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Editorial Adison Wesley Company, EEUU, pp. 84-88 (1978).
- [45] H. H. Willard, L. L. Merrit, J. A. Dean, F. A. Settle, Editorial Iberoamericana, México, pp. 293-306, 338-349, (1991).
- [46] L. G. Wade, Química Orgánica, Editorial Prentice Hall, México, pp. 479-489, (1993).
- [47] M. Valcarcel C. Y A. Gómez H., técnicas Analíticas de Separación, editorial Reverté S.A., España, pp. 616- 618, (1991).
- [48] Erika G. Tuesta, Y. Zenitagoya, S. Ponce y A. Gutarra, Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y plaguicidas por Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de titanio, TECNIA, Vol. 12 N° 1, Julio, (2002).
- [49] Enciclopedia of Occupational Health and Safety, Oficina Internacional del Trabajo, (1974).