

CAPITULO I

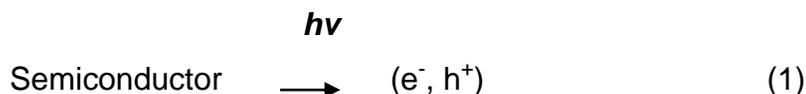
ANTECEDENTES

1.1. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatálisis heterogénea es una técnica la cual ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas.

Este proceso se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina unas reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón–huevo en las partículas de semiconductor (Ecuación 1). Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en esta última banda:



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia.

La excitación puede ser directa o indirecta, según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la Figura 1.1.

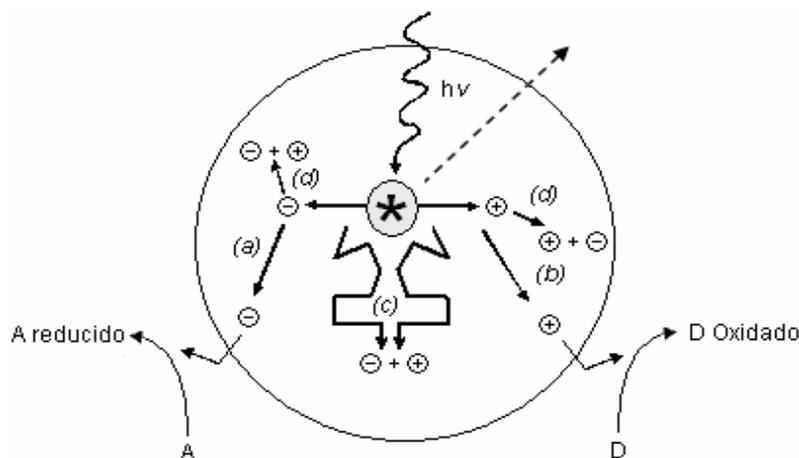


Figura 1.1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación

Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+ , e^-), (ver Figura 1.1). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b); en el transcurso de su corto tiempo de vida medio (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocatalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que

pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor. La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical A^- , mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical D^+ (Figura 1.1). Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa ⁽¹⁾.

Entre los materiales utilizados como catalizadores para procesos de fotodegradación, se encuentran: TiO_2 , ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO_3 , ZnS, entre otros, los cuales son económicamente asequibles, fácilmente detectables en la naturaleza, y pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm).

Aunque cada aplicación de fotocatalisis debe tratarse como un caso particular, en general, las situaciones para las cuales la técnica tiene mayores posibilidades de aprovechamiento presentan las siguientes características ⁽²⁾:

Concentración máxima orgánica: Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm de orgánicos.

Contaminantes no biodegradables: Este método es una buena alternativa para tratar este tipo de contaminantes ya que los tratamientos biológicos, aún siendo más económicos, no pueden trabajarse en estos casos.

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos: Cuando se trabaja con mezclas complejas, las ventajas comparativas del método aumentan al aprovechar su característica de escasa o nula selectividad.

Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil: El método representa una alternativa novedosa en casos donde los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

1.1.1. Parámetros que afectan el proceso fotocatalítico.

En el proceso de oxidación-reducción fotocatalítico influyen un gran número de parámetros ya sea cualitativa como cuantitativamente y por lo tanto, son determinantes en la eficiencia del proceso. Algunos de ellos son los siguientes:

pH. Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación.

Características del catalizador. Características importantes para un fotocatalizador es poseer alta área específica, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos

llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación. La intensidad de la radiación afecta considerablemente sobre la velocidad de reacción. La Figura 1.2 muestra esquemáticamente la influencia de este parámetro. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación ⁽³⁾. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiactivo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación ^(4,5). Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiactivo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor.

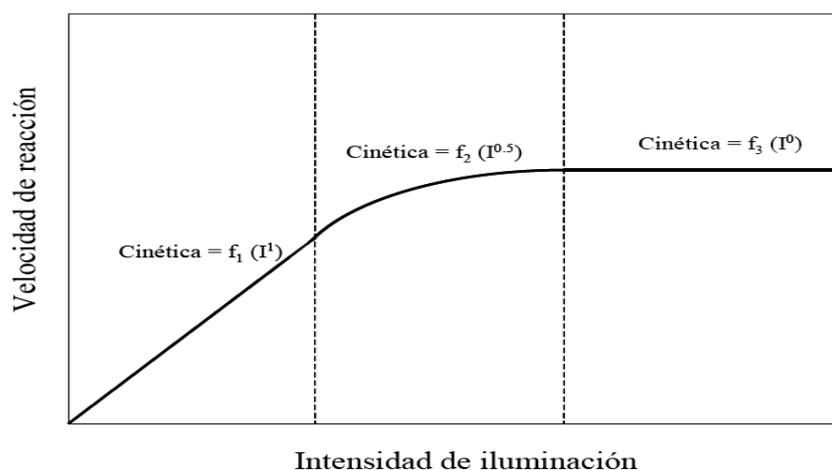


Figura 1.2. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.

Naturaleza y concentración del contaminante. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = - k K C / (1 + K C) \quad (2)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (2), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema.

La ecuación (2) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K . Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

1.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica.

El proceso de fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor–solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.

1.2.1. Estructura de bandas.

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos.

La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 1.3; entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. A los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos ⁽⁶⁾.

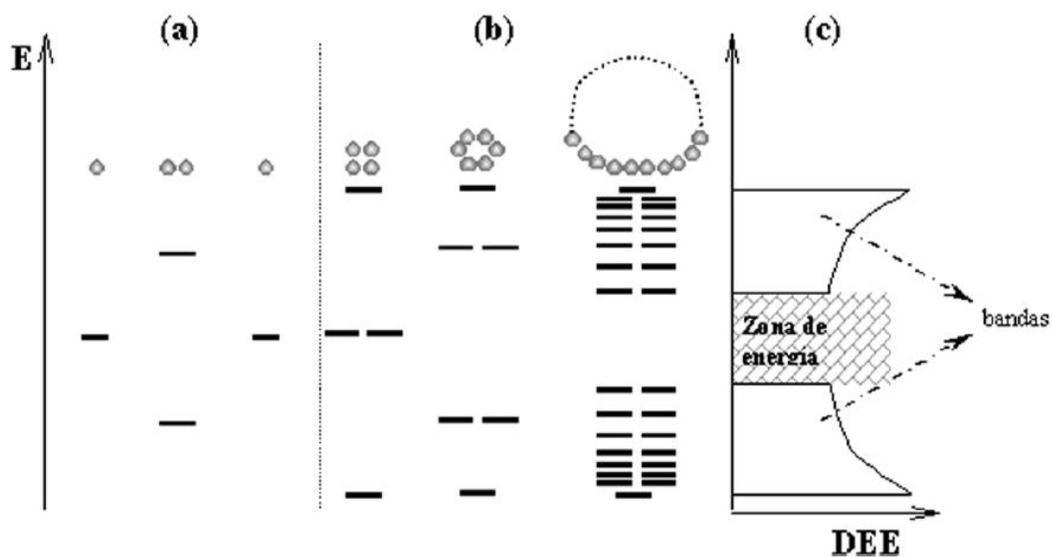


Figura 1.3. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos.

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados, DEE. Esta función representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.

1.2.2. Absorción de luz.

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (*fotoexcitación*), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia.

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas. El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. La absorción de fotones de energía menor que E_g es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = E_g/hc$, donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. En el entorno de E_g , la variación del coeficiente de absorptividad molar ϵ_1 con la energía de fotón depende del material⁽⁷⁻⁸⁾. En los materiales más eficientes para fotocatalisis, ϵ varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía.

La Figura 1.4 muestra algunos espectros de absorción de semiconductores. Los semiconductores útiles para fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5$ eV). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre.

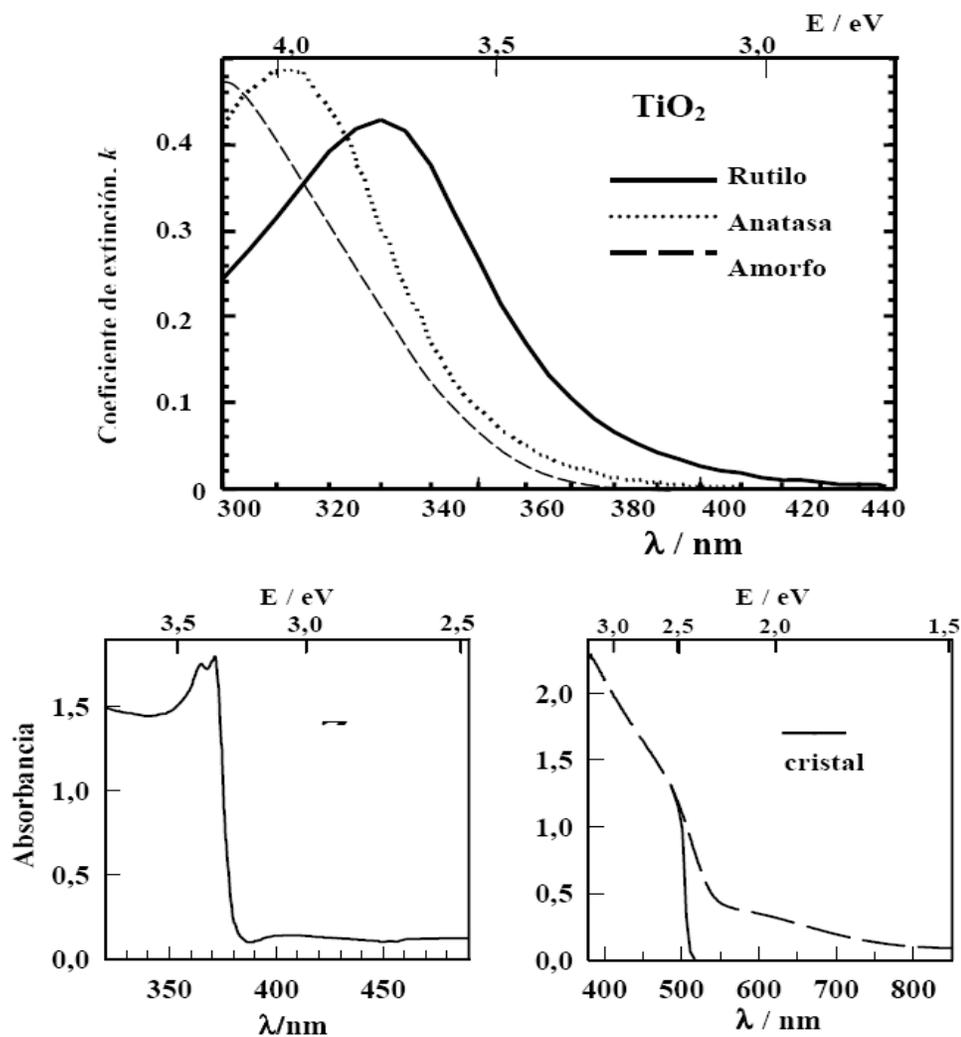


Figura 1.4. Espectros de absorción de algunos semiconductores empleables en fotocatalisis: películas de TiO_2 con distinta estructura cristalina ⁽⁹⁾; película y monocristal de CdS (notar que para $E < E_g$ la absorbancia de películas es mayor que la del monocristal) y película de ZnO.

1.3. Fenoles.

Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH , donde Ar corresponde a un compuesto aromático que puede tener sustituyentes. Además, difieren de los alcoholes en que tienen el grupo $-\text{OH}$ directamente unido al anillo aromático.

En la Figura 1.5 se muestran algunas diferentes estructuras de compuestos fenólicos.

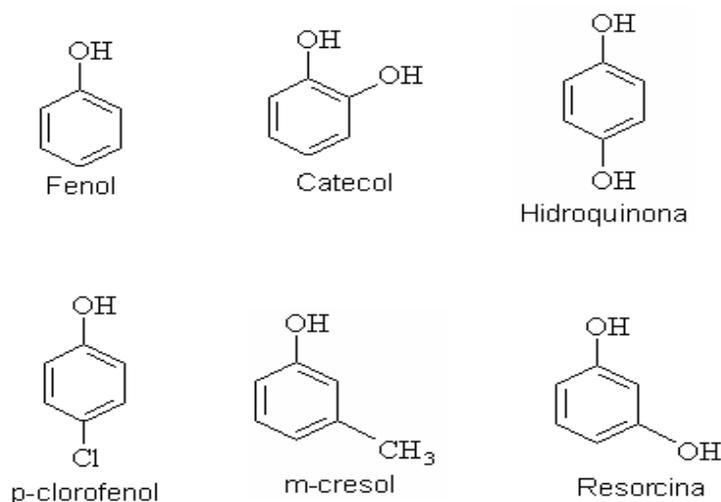


Figura 1.5. Diferentes Estructuras Fenólicas.

Entre las propiedades físicas y químicas más importantes que presentan los compuestos fenólicos se pueden mencionar las siguientes:

Propiedades Físicas.

- Los más sencillos que se encuentran, son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con elevados puntos de ebullición debido al puente de hidrógeno que se forma entre la molécula de agua y el grupo $-\text{OH}$.

- El compuesto original, el fenol, es más soluble en agua que los otros fenoles, con una solubilidad de 7g en 100g de agua a 25°C.
- La solubilidad comparativamente baja de estos compuestos, aumenta a medida que se incrementa el número de grupos -OH en el anillo aromático, como se ve en las especies hidroquinona, catecol y resorcinol, las cuales presentan una solubilidad a 25°C de 8, 45 y 123 g en 100g de agua, respectivamente ⁽¹⁰⁾
- El fenol puro y los fenoles sustituidos suelen ser sólidos cristalinos, incoloros.

Propiedades Químicas.

- Entre las propiedades químicas más importantes de los fenoles se encuentran su elevada reactividad, puesto que es común que se presenten reacciones de oxidación y de formación de sales y ésteres.

1.3.1. Toxicidad y efectos en la salud humana.

El fenol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo. La cantidad de fenol que ingresa al cuerpo depende de la forma como esté presente y del tiempo de exposición.

Tanto fenoles como clorofenoles se absorben vía digestiva al consumir agua contaminada o alimentos que contienen residuos de estos compuestos. También se pueden absorber a través de la piel por exposición, que es particularmente importante en los trabajadores de la industria química.

Se ha comprobado que la intoxicación por fenol produce coma, convulsiones, hemólisis, edema cerebral y pulmonar, provocando la muerte por falla respiratoria o shock. La dosis de exposición máxima es 5mg/L y la dosis letal es 1,5 mg. Para los fenoles clorados resultantes de la cloración para consumo humano de aguas contaminadas, estas dosis revisten gran importancia. En particular para el pentaclorofenol la dosis máxima de exposición es 0.0005mg/L y la dosis fatal es 1mg. Respecto a los efectos a largo plazo, en células in vitro de mamíferos se han observado mutaciones, lesiones cromosómicas, y efectos en el ADN. Igualmente se encontró que el fenol tiene efectos activadores del cáncer. ⁽¹¹⁾

1.4. Catalizador.

Sobre la superficie del semiconductor se da inicio al proceso fotocatalítico en sí, lo que hace necesario estudiar en detalle los diferentes aspectos relacionados con éste (composición, estructura, superficie activa, modo de fabricación, entre otros) para poder encontrar sus características óptimas en un sistema en particular.

En fotocatalisis heterogénea el catalizador más utilizado es el TiO₂. Las investigaciones se han centrado en evaluar los cambios en sus propiedades al realizar modificaciones a su estructura. Una de ellas puede ser el dopado con otro metal.

1.4.1. Dióxido de Titanio (TiO₂).

El TiO₂ en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire.

Este material tiene propiedades fisicoquímicas interesantes y ha sido estudiado como soporte de catalizadores por diferentes investigadores ⁽¹²⁾. La titania es un óxido del metal de transición Ti^{4+} y tiene propiedades químicas superficiales excepcionales que se basan en la alta resistencia al ataque de óxidos de azufre y su reducibilidad, por lo cual tiene la facilidad de intercambiar electrones (semiconductor tipo n).

Por otro lado, el óxido de titanio por ser un semiconductor tipo n, puede ser utilizado en el área de protección ambiental. Por lo anterior, resulta evidente el gran potencial que presenta la titania debido a sus propiedades superficiales y estructurales. La necesidad de controlar estas características, ha motivado la búsqueda de mejores métodos de síntesis para su aplicación a diferentes procesos entre ellos la fotocatalisis.

La titania se presenta en tres fases cristalinas, las cuales son la anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal). Por tratamiento térmico la anatasa se forma a temperaturas de $500^{\circ}C$, la cual se transforma a rutilo a mayores temperaturas ($600-900^{\circ}C$) dependiendo del método de preparación, la concentración de impurezas y la atmósfera de reacción. ⁽¹³⁾

El rutilo y la anatasa están constituidos por celdas unitarias tetragonales y ambas estructuras contienen un octaedro de TiO_2 ligeramente distorsionado (Figura 1.6). Las desventajas que presenta la titania en comparación con otros materiales empleados como catalizadores es su baja área específica, poca resistencia mecánica, es difícil de regenerar y tiene un alto costo por unidad de volumen.

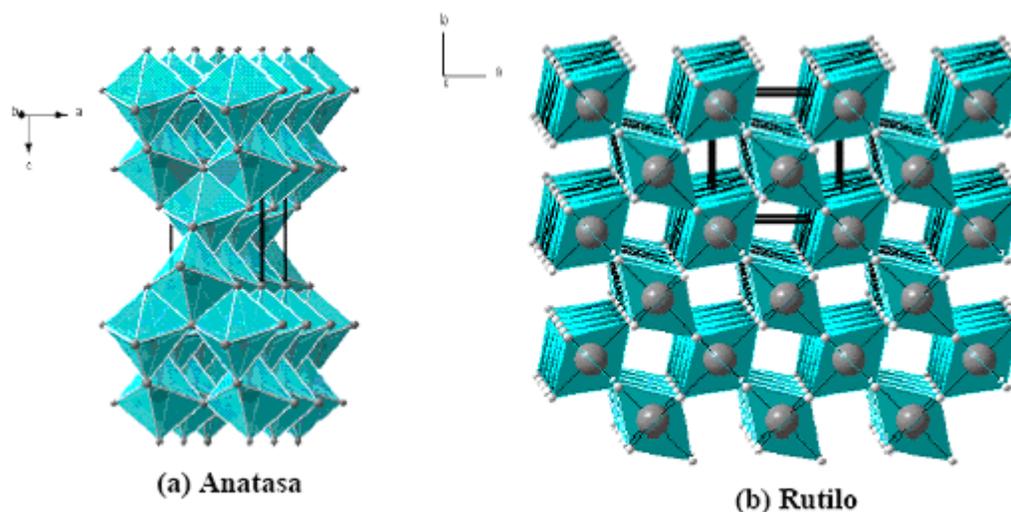


Figura 1.6. Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo.

El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de $\text{pH } 6,5$ ⁽¹⁴⁾ mientras que para el TiO_2 de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH } \approx 2$ ^(15,16).

Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido sometido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores (luz visible), empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos.

1.5. Agentes Oxidantes.

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso, ya sea inhibiéndola, como en el caso de los cloruros, sulfatos y fosfatos (también nitratos y percloratos en menor medida) los cuales compiten con el contaminante por los espacios disponibles en el catalizador o, favoreciendo la velocidad de degradación como sucede con agentes oxidantes tales como el oxígeno, el peróxido y el ión persulfato ($S_2O_8^{2-}$), siendo el O_2 el más empleado por ser más económico y de fácil consecución, aún cuando los otros tienen una mayor influencia en la velocidad de la reacción fotocatalítica ⁽²⁾.

La presencia de un agente oxidante es necesaria para remover los e^- fotogenerados para la continuación de la oxidación fotocatalítica de los compuestos orgánicos. De lo contrario, los fotones acumulados en la partícula de catalizador se recombinarían con los huecos, que son los iniciadores de la reacción fotocatalítica.

Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso ⁽¹⁷⁾.

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente.

Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado; el peróxido de hidrógeno se usa en los procesos de fotooxidación homogénea, con radiación UV de longitud de onda entre 290 y 320 nm.

En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

1.6. Método sol-gel.

En este método, las partículas de TiO_2 se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor cantidad $TiCl_4$.

El proceso de gelificación involucra los siguientes pasos:

- I. Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales,
- II. Condensación por formación de uniones $\equiv Ti-O-Ti \equiv$ con pérdida de agua,
- III. Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas, gelificación con formación de una estructura tridimensional,
- IV. Deshidratación y densificación por calentamiento.

Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis:

- I. Hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos ^(18,19).
- II. Hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas.

El tamaño de partícula y las características de las películas, dependen de las condiciones de síntesis del sol. Los soles poliméricos producen películas más compactadas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado.

A partir de los soles particulados se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas; cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento en las películas es menos compacto y son más porosas. ⁽²⁰⁾

El proceso sol-gel, básicamente consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, la cual inicia con la formación de una solución homogénea (alcóxido metálico, alcohol y ácido) llamada sol, involucrando una solución coloidal (dispersión de partículas en líquido con diámetro entre 1 y 1000 nm unidos mediante fuerzas electrostáticas y de Van Der Waals).

El proceso de gelificación es un sistema polimérico, que se presenta cuando la solución coloidal pierde fluidez tomando apariencia de un sólido elástico y después del secado se forma un polvo, conservando las propiedades fisicoquímicas del sol. En este proyecto se utilizará este método para preparar la titania, la titania sulfatada y la titania dopada con cobre.

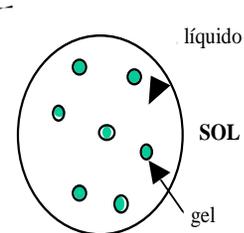
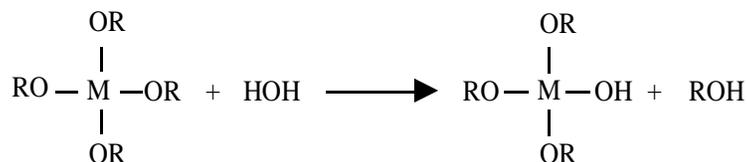
En la siguiente figura se observan las etapas generales del proceso sol-gel.

Precursor

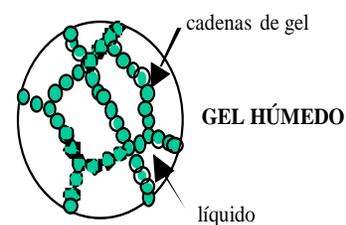
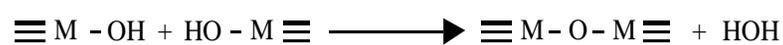
Donde **M**: metal correspondiente al alcóxido
m: valencia
R: grupo alquílico (CH₃, C₂H₅, etc.)



Hidrólisis



Polimerización



Productos

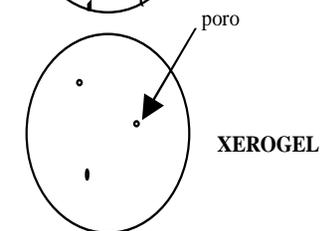
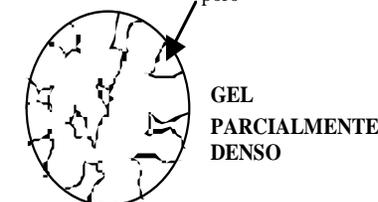
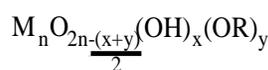
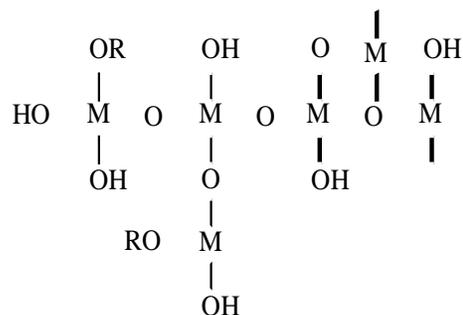


Figura 1.7. Reacciones por etapa del proceso sol-gel ⁽²¹⁾

1.7. Mecanismos de degradación fotocatalítica de fenol.

El fenol es una de las moléculas modelo que frecuentemente se utiliza en la degradación fotocatalítica en aguas, existe un sin fin de trabajos relacionados con este compuesto en donde se han propuesto diversos mecanismos de reacción.

A continuación se presentan algunos mecanismos de reacción de fenol propuestos en literatura (Figura 1.8 y 1.9).

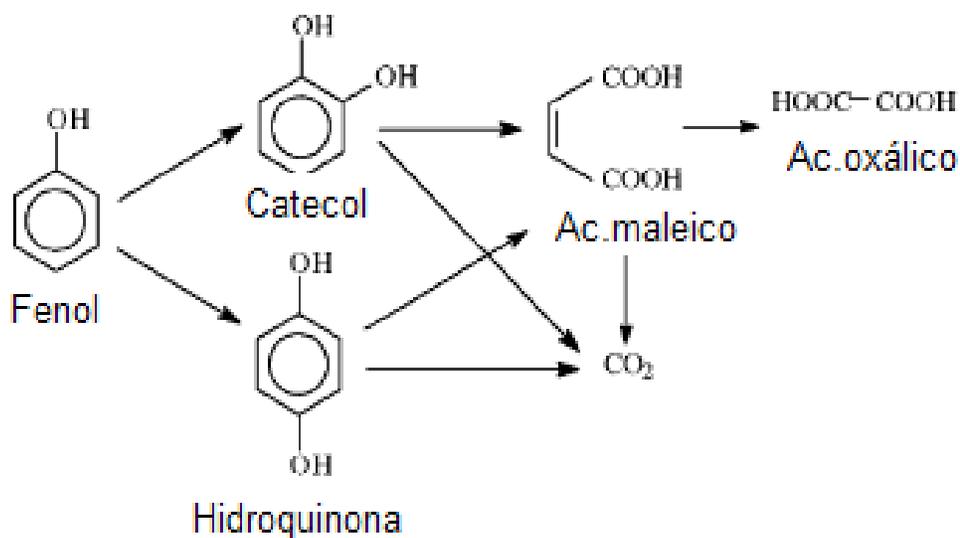


Figura 1.8. Mecanismo de reacción de oxidación de fenol propuesto por: H. Ohta y col. ⁽²²⁾

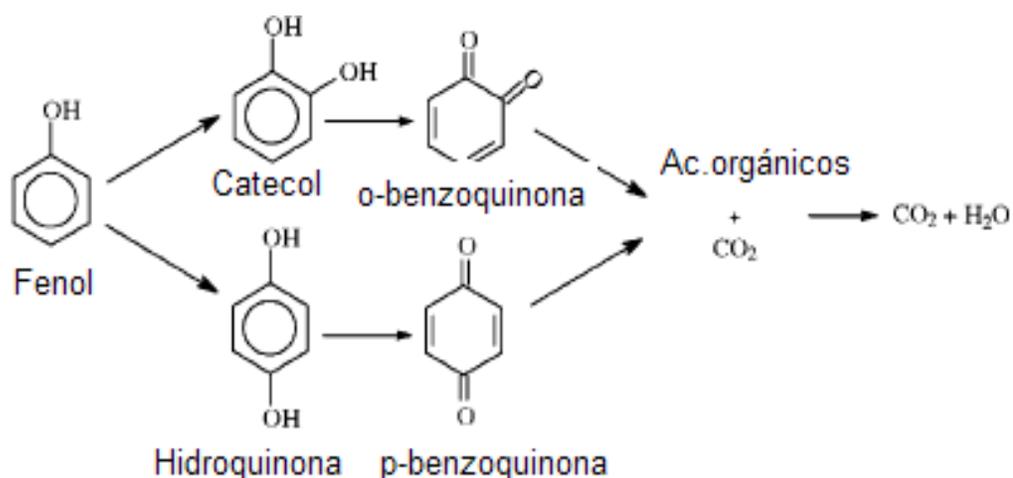


Figura 1.9. Mecanismo de reacción de oxidación de fenol propuesto por: A. Alejandro col. ⁽²³⁾

1.8. Fundamentos.

G. Jaramillo y col. ⁽²⁴⁾ utilizaron la fotocatalisis como una tecnología simple, económica, eficaz e innovadora para el tratamiento de aguas fenoladas, empleando como catalizador TiO_2 Degussa P25 en forma anatasa 99% y en forma rutilo 1%. Encontrando que factores como el pH de la solución, cantidad de catalizador y tiempo de recirculación afectan considerablemente la eficiencia del proceso.

S. Leyva y col. ⁽²⁵⁾ estudiaron la oxidación de varios fenoles sustituidos (2-cloro, 4-cloro, y 2,4-dicloro) en agua desionizada usando nitrosodisulfonato de potasio, SON $(\text{SO}_3\text{K})_2$, y peróxido de hidrogeno, H_2O_2 como oxidantes. Los resultados indicaron que los porcentajes de degradación de los clorofenoles y productos de oxidación formados, dependieron del tipo y cantidad de oxidante usado, del pH, de la

temperatura, y de la posición y número de átomos de cloro presentes en el anillo aromático del fenol.

A. Flores y col. ⁽²⁶⁾ estudiaron la degradación fotocatalítica de 2-cloro fenol; encontrando experimentalmente la cantidad óptima de peróxido de hidrogeno ($13.58 \times 10^{-2} \text{M}$) y catalizador (0.75 mg de ferrita de zinc) ZnFe_2O_4 en fase homogénea utilizando lámpara UV. Se determinó que en condiciones semejantes de reacción (fase heterogénea) utilizando diferentes catalizadores como: bióxido de titanio, ferrita de zinc método sol-gel, hierro soportado en zirconia y ferrita de cobre; la ferrita de zinc es el que muestra la mejor actividad catalítica.

Xijun Hu y col. ⁽²⁷⁾ estudiaron la oxidación fotoquímica del fenol con catalizadores Cu/MCM41 utilizando diferentes porcentajes en peso de cobre, encontraron que la presencia del cobre aceleraba de manera significativa la generación de radicales hidroxilo, obteniendo casi el 70% de remoción de fenol a los primeros 90 minutos en una reacción a temperatura ambiente.

Ki Hyun Yoon y col. ⁽²⁸⁾ estudiaron el comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de TiO_2 preparadas por el método sol-gel; prepararon solución de dióxido de titanio con y sin acetyl acetona (AcAc), la formación de la fase anatasa en las películas de TiO_2 con AcAc inició a los 300°C , en cambio en las películas que no contenían AcAc, la fase anatasa comenzó a aparecer a los 100°C . Las películas de TiO_2 preparadas con AcAc, mostraron un 80% de degradación fotocatalítica a los 100°C y un 97% a los 400°C ; por lo tanto, concluyen que la actividad de degradación fotocatalítica depende de la formación de la fase anatasa.

Suzuko Yamazaki y col. ⁽²⁹⁾ estudiaron el efecto del ion sulfato en la síntesis del catalizador TiO_2 , el dióxido de titanio sintetizado con ácido sulfúrico presentó mayor área específica además retardó la transición de la fase anatasa a rutilo comparada con el preparado con ácido nítrico. El contenido de SO_4 en el TiO_2

calcinado a 200°C fue de 1.52% en peso, teniendo un valor máximo de 2.74% en peso a los 400°C.

M. A. Santana-Aranda y col. ⁽³⁰⁾ presentaron la caracterización de las propiedades físicas de polvos de dióxido de titanio preparados por el método sol-gel. Fijaron el pH de gelación en los valores de 3 (TiO₂-A), 7 (TiO₂-N) y 9 (TiO₂-B) para observar su efecto sobre las propiedades del material. En los tres casos se obtuvieron materiales nanoparticulados con tamaños de partícula entre 10 y 20 nm. Las áreas superficiales más grandes fueron obtenidas a pH 3. Con la condición de gelación de pH 3, fue posible sintetizar titania con fase anatasa pura.

Avalos Castillo, ⁽³¹⁾ estudió la fotodegradación de fenol usando titania sol-gel y titania sulfatada como catalizadores a diferentes concentraciones (5, 7.5 y 10%). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor intermitente, el cual fue irradiado por 4 lámparas de luz ultravioleta, 0.25 g de catalizador y 90 cm³ / min de O₂. Logrando la mayor degradación con la titania sulfatada al 5%, teniendo con todos los catalizadores selectividad hacia hidroquinona en la reacción.

De lo mencionado anteriormente, se puede concluir, que el proceso fotocatalítico ha resultado ser un método eficaz e innovador en la degradación de compuestos orgánicos que contaminan el medio ambiente.

Además el método sol-gel ha fungido un papel muy importante en la preparación de catalizadores utilizados en fotocatalisis, produciendo materiales con propiedades fisicoquímicas excepcionales.

El objetivo principal de este trabajo es la degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol, utilizando como catalizador TiO₂ sol-gel y TiO₂-SO₄⁼ sol-gel dopada con cobre en medio acuoso, fijando el pH de síntesis de los materiales preparados con valores de 3 y 7, con la finalidad de observar el efecto del pH, del ion sulfato y del

cobre sobre las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores, comparando su actividad fotocatalítica con la del catalizador comercial TiO₂ Degussa P25, a fin de que se tenga una degradación total o parcial de este tipo de compuestos presentes en aguas.