

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**DEGRADACION FOTOCATALITICA DE COMPUESTOS
NITROGENADOS PRESENTES EN SOLUCION ACUOSA**

Por

MINERVA VILLANUEVA RODRIGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

Mayo 2005

TL

TD427

.N5

V56

2005

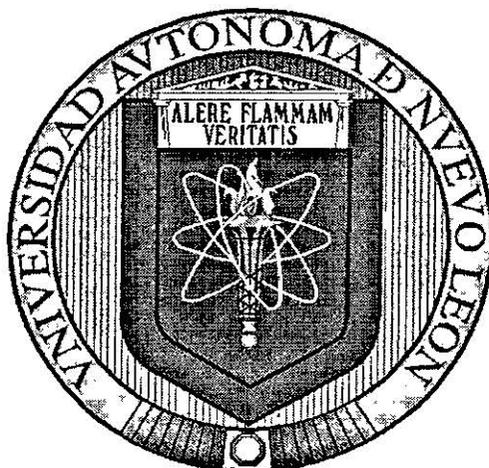
c.1



1080170742

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS
NITROGENADOS PRESENTES EN SOLUCIÓN ACUOSA**

POR:

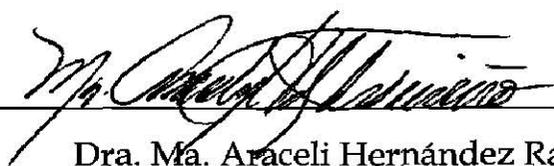
MINERVA VILLANUEVA RODRÍGUEZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

Mayo 2005

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS
NITROGENADOS PRESENTES EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Aprobación de la Tesis:



Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Asesora de Tesis



M. C. Evangelina Ramírez Lara
Presidente del Comité de Tesis



M. E. S. Patricia C. Esquivel Ferriño
Secretario del Comité de Tesis



Dra. Sandra L. Gracia Vásquez
Vocal del Comité de Tesis

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por la bendición de la vida y por concederme el honor de escribir mi biografía.

A mis padres por su infinito amor que moldeó lo que soy y por ser los pilares que sostienen mi existir.

A mis hermanos (mis niños) Erick y Diana por compartir conmigo un poco de su grandeza y sus encantadoras sonrisas.

A mis abuelos por darme una infancia de fantasía y mucha alegría.

A toda mi familia, tíos y primos por acompañarme en cada etapa de mi vida y por cuidarme en todo momento.

A Isrrael L. por hacer que en mi pequeño mundo todas las piezas tomen su lugar y por su enorme cariño.

A mis amigos Mariana, Teresa, Dora, Cristina, César y Roberto por mostrarme que no todo es malo ni todo de color de rosa y por ayudarme a encontrar el punto de equilibrio.

A mi asesora, la Dra. Araceli por su dedicación y apoyo en la elaboración de este trabajo, pero especialmente por su ejemplo como profesionalista, mujer y persona.

A todos los integrantes del Laboratorio de Sol-Gel por su colaboración y amistad durante la realización de este proyecto.

A la Facultad de Ciencias Químicas por facilitarme el uso de las instalaciones.

Al financiamiento de los proyectos PROMEP 103.5-03-2553 y PAICYT CA848-04.

Y a todas las personas que se han cruzado en mi vida y me han enseñado algo o me han hecho sonreír. A todos de corazón muchas gracias.

DEDICATORIA

*A mi familia que ha sido la impulsora de todos mis
actos, la base de todos mis pensamientos y el
principal motivo de vivir.*

**Juan Salvador Gaviota me enseñó a volar,
Jaime Sabines me enseñó la belleza
y Dios simplemente a amar.**

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. FOTOCATÁLISIS.....	2
1.3. SEMICONDUCTORES.....	12
1.3.1. <i>Semiconductores ZnO y TiO₂</i>	15
1.4. CIANURO DE POTASIO.....	18
1.4.1. <i>Métodos tradicionales de la degradación de cianuros</i>	19
1.4.2. <i>Fotocatálisis de cianuro de potasio</i>	23
1.5. 2,4-DINITROANILINA.....	27
1.6. HIPÓTESIS.....	29
1.7. OBJETIVO GENERAL.....	29
1.8. OBJETIVOS PARTICULARES.....	29
1.9. JUSTIFICACIÓN.....	30
1.10. ALCANCE.....	30
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
2.1. MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPO.....	31
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	34
2.2.1. <i>Espectroscopía Ultravioleta-Visible</i>	34
2.2.2. <i>Espectroscopía Infrarroja</i>	34
2.2.3. <i>Análisis Textural</i>	34
2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	35
2.3.1. <i>Degradación de Cianuros</i>	36
2.3.2. <i>Degradación de 2,4-dinitroanilina</i>	38
2.4. PRUEBAS ADICIONALES PARA ZNO.....	42
2.4.1. <i>Estabilidad del catalizador</i>	42
2.4.2. <i>Reutilización del catalizador</i>	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	44
3.1.1. <i>Espectroscopía Ultravioleta - Visible</i>	44
3.1.2. <i>Espectroscopía Infrarroja</i>	45
3.1.3. <i>Análisis Textural</i>	46
3.2. PRUEBAS CATALÍTICAS.....	47
3.2.1. <i>Análisis de las variables</i>	48
3.2.1.1. Longitud de onda.....	48
3.2.1.2. Intensidad de radiación.....	49

3.2.1.3.	Masa de catalizador	50
3.2.1.4.	Concentración inicial de la solución.....	51
3.2.1.5.	Blanco de reacción.....	53
3.2.2.	<i>Degradación de cianuro de potasio</i>	55
3.2.3.	<i>Degradación de 2,4-dinitroanilina</i>	56
3.2.3.1.	pH de la solución	58
3.3.	ACTIVIDAD DE ZNO CON RESPECTO A TiO ₂	59
3.4.	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR ZNO	62
3.5.	REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR ZNO.....	63
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
4.1.	CONCLUSIONES	65
4.2.	RECOMENDACIONES	66
5.	BIBLIOGRAFÍA	67
6.	APÉNDICES	77
6.1.	APÉNDICE A. ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.....	77
6.2.	APÉNDICE B. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA.....	78
6.3.	APÉNDICE C. ANÁLISIS TEXTURAL	79
6.4.	APÉNDICE D. DISEÑO FACTORIAL	80
6.5.	APÉNDICE E. ABSORCIÓN ATÓMICA	82
7.	ANEXOS	83
7.1.	ANEXO A. CURVA DE CALIBRACIÓN DE	83
	2,4-DINITROANILINA.....	83
7.2.	ANEXO B. CURVA DE CALIBRACIÓN CON ESTÁNDARES DE ZINC.	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.2. Estructura de bandas de energía a temperatura mayor de 0 K.	13
Figura 1.3. Posición del nivel de Fermi para semiconductores tipo n y tipo p.	13
Figura 1.4. Estructura de bandas directa e indirecta.	14
Figura 1.5. Estructura de 2,4- dinitroanilina.	27
Figura 2.1. Reactor para fotocatalisis heterogénea.	35
Figura 3.1. Espectros UV-Vis con reflectancia difusa de ZnO y TiO ₂ .	44
Figura 3.2. Espectros FTIR de los catalizadores.	45
Figura 3.3. Isoterma de adsorción de nitrógeno de ZnO.	46
Figura 3.4. Isoterma de adsorción de nitrógeno de TiO ₂ .	46
Figura 3.5. Degradación de 2,4-dinitroanilina a distintas longitudes de onda.	48
Figura 3.6. Degradación de KCN a diferentes longitudes de onda.	48
Figura 3.7. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes intensidades de radiación.	49
Figura 3.8. Degradación de KCN a diferentes intensidades de radiación.	50
Figura 3.9. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes cantidades de ZnO.	50
Figura 3.10. Degradación de KCN a diferentes cantidades de ZnO.	51
Figura 3.11. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes concentraciones iniciales de la solución.	52
Figura 3.12. Degradación de KCN a diferentes concentraciones.	52
Figura 3.13. Blancos de degradación de 2,4-dinitroanilina.	53
Figura 3.14. Blancos de degradación de KCN.	53
Figura 3.15. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferente pH.	58
Figura 3.16. Equilibrio ácido-base de 2,4-dinitroanilina.	59
Figura 3.17. Degradación de 2,4-dinitroanilina con ZnO y TiO ₂ .	60

Figura 3.18. Degradación de KCN con ZnO y TiO ₂ .	60
Figura 3.19. Solubilidad de ZnO en soluciones de diferente pH.	62
Figura 3.20. Reutilización de ZnO en la degradación de 2,4-dinitroanilina.	63
Figura 3.21. Reutilización de ZnO en la degradación de KCN.	63
Figura 7.1. Ejemplo de un diseño factorial	80
Figura 8.1. Curva de calibración 2,4-dinitroanilina.	83
Figura 8.2. Curva de calibración de zinc.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.1. Serie de experimentos fotocatalíticos del compuesto KCN.	37
Tabla 2.2. Niveles bajo y alto de las variables para degradación de KCN.	37
Tabla 2.3. Diseño factorial para fotocátalisis de KCN.	38
Tabla 2.4. Serie de experimentos fotocatalíticos del compuesto 2,4-dinitroanilina.	39
Tabla 2.5. Niveles bajo y alto de las variables para degradación de 2,4-dinitroanilina	40
Tabla 2.6. Diseño factorial para fotocátalisis de 2,4-dinitroanilina.	40
Tabla 2.7. Serie experimental para blancos de reacción	41
Tabla 2.8. Degradaciones fotocatalíticas reutilizando el catalizador ZnO.	43
Tabla 3.1. Resultados de los experimentos propuestos para la degradación de KCN.	55
Tabla 3.2. Resultados del diseño factorial en la degradación de cianuros.	56
Tabla 3.3. Resultados de los experimentos propuestos para la degradación de 2,4-dinitroanilina.	57
Tabla 3.4. Resultados del diseño factorial en la degradación de 2,4-dinitroanilina.	57
Tabla 3.5. Comparación de actividades de ZnO y TiO ₂ .	61

TABLA DE ABREVIATURAS

COT	Carbono Orgánico Total.
KCN	Cianuro de potasio.
pKa	Constante de disociación ácida.
K_M	Constante de Michaelis Menten.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno.
DQO	Demanda Química de Oxígeno.
TiO ₂	Dióxido de titanio.
eV	Electrón volt.
E _g	Energía de banda prohibida.
EPA	Enviromental Protection Agency.
e _{BC} ⁻	Fotoelectrón de la banda de conducción.
h _{BV} ⁺	Fotohueco positivo en la banda de valencia.
h ⁺	Fotohueco positivo.
°C	Grado centígrado.
K	Grados Kelvin
HO ⁻	Ion hidroxilo.
kW/kg CN ⁻	Kilowatts por kilogramo de cianuro
μW/cm ²	Microwatts por centímetro cuadrado.
ml	Mililitros.
H ₂	Molécula de hidrógeno.
ZnO	Óxido de zinc.
O ₃	Ozono.
ppm	Partes por millón.
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno.
pH	Potencial de hidrógeno.
PAO's	Procesos Avanzados de Oxidación.
H ⁺	Protón.
HO [•]	Radical hidroxilo.
TAO's	Tratamientos Avanzados de Oxidación.
UV	Ultravioleta.
t _{1/2}	Tiempo de vida media

RESUMEN

Debido a la gran importancia que ha adquirido la protección al medio ambiente y la recuperación de los recursos naturales, se han desarrollado nuevas tecnologías que permiten destruir de una manera más eficaz y económica los desechos generados por descargas industriales. Dentro de estas tecnologías se encuentra la fotocatalisis heterogénea, un proceso que requiere la presencia de un sólido semiconductor y radiación de la región Ultravioleta-visible.

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación fotocatalítica de dos compuestos tóxicos nitrogenados, 2,4-dinitroanilina y cianuro de potasio, empleando óxido de zinc como catalizador.

Para cada contaminante degradado fotocatalíticamente, se establecieron las condiciones óptimas para su descomposición, analizando el efecto de las siguientes variables: masa de catalizador, concentración inicial de la solución, longitud de onda e intensidad de radiación; y para el caso de la descomposición de 2,4-dinitroanilina, se estudió además el efecto de la variación del pH en la solución. La disminución de la concentración de 2,4-dinitroanilina durante el proceso de degradación se determinó por espectroscopía ultravioleta visible y para el caso de cianuro de potasio se determinó potenciométricamente.

Se logró un alto porcentaje de degradación de ambos compuestos nitrogenados en pocas horas, y se confirmó que la reutilización del óxido de zinc no disminuye de manera significativa la eficacia del catalizador

Además, se comparó la actividad fotocatalítica del óxido de zinc con la del dióxido de titanio bajo las mismas condiciones de degradación, y se encontró

que la velocidad de descomposición del cianuro de potasio, es mayor con dióxido de titanio que con óxido de zinc. Sin embargo, en la degradación de 2,4-dinitroanilina la actividad de ambos catalizadores es semejante, mientras que el manejo y recuperación del sólido resultó más conveniente en términos prácticos para el óxido de zinc que para el dióxido de titanio.

Este estudio fue realizado con radiaciones de muy baja intensidad y cercanas a la región del visible, lo cual indica que el proceso fotocatalítico con óxido de zinc es viable usando luz solar una vez establecidas las condiciones óptimas para éste catalizador y la sustancia a degradar.

1. ANTECEDENTES

1.1. INTRODUCCIÓN

En una creciente población donde los problemas de contaminación son cada vez más frecuentes, la sociedad exige su inmediata resolución mediante procesos más efectivos, rápidos y económicos. Uno de los problemas con los que el mundo entero se enfrenta, es con el agotamiento del recurso del agua, el cual se ha visto afectado con contaminantes de diversa naturaleza. Las descargas industriales son de las principales causas que provocan la contaminación de este valioso recurso. Continuamente son arrojados al agua una diversidad de tóxicos, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos; algunos de estos compuestos son derivados de nitrógeno tales como nitrosaminas, nitritos, nitratos, dinitrotolueno, nitrobenzeno, nitrofenoles, nitrocresol, compuestos cianurados, además de halogenados y pesticidas, algunos más tóxicos que otros (Ollis 1989, EPA 2000).

La mayoría de estos contaminantes son difíciles de tratar mediante los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, lo cual ha traído como consecuencia, la necesidad de buscar tecnologías que permitan destruir los desechos que diariamente se producen de manera más efectiva y segura. La fotocatalisis heterogénea representa actualmente una opción tecnológica que la ciencia ofrece para satisfacer tal necesidad.

1.2. FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis heterogénea se encuentra dentro de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO's o PAO's) las cuales cada vez son más aplicadas a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Estos métodos pueden usarse solos, en combinación entre ellos o con métodos convencionales.

Esta técnica es una promesa potencial como método alternativo para la remoción de contaminantes en el agua por su empleo tanto en contaminantes orgánicos como inorgánicos, ya que son totalmente mineralizados u oxidados en un alto grado a compuestos finales inocuos o menos tóxicos (Doménech 2001). Se ha tratado agua residual industrial real por medio de la fotocatalisis y se demostró que éste método es muy eficiente en un tiempo razonable para aguas residuales negras, las cuales se vuelven claras, pierden su mal olor, se detoxifican y decoloran (Herrmann 1999).

La fotocatalisis requiere del uso de un catalizador (sólido semiconductor) y radiación de la región UV o visible. Esta puede ser llevada a cabo en varios medios: en fase gaseosa, fase líquida orgánica pura o soluciones acuosas; desglosando su proceso general en cinco pasos:

1. Transferencia de los componentes en la fase fluida a la superficie del sólido.
2. Adsorción de al menos uno de los componentes.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la región de interfase.

Durante el proceso, se pueden incluir una gran variedad de reacciones: oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, deposición metálica, destoxificación del agua y remoción de contaminantes gaseosos.

La diferencia con la catálisis tradicional es el modo de activación del catalizador, en la cual la activación térmica es reemplazada por activación fotónica (Herrmann 1999). Cuando un catalizador semiconductor es iluminado con fotones, cuya energía es igual o mayor que la *energía de banda prohibida* (región angosta de energía entre la banda de valencia electrónicamente poblada y la banda de conducción vacía); hay absorción de estos fotones y creación de pares de hueco-electrón, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción (e_{BC}^-) y fotohuecos (h_{BV}^+) en la banda de valencia (Herrmann 1999, Suri 1993).

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una espontánea adsorción y de acuerdo al potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, la transferencia de electrones procede hacia la molécula aceptora, mientras que las moléculas donadoras son transferidas a los huecos positivos (Figura 1.1).

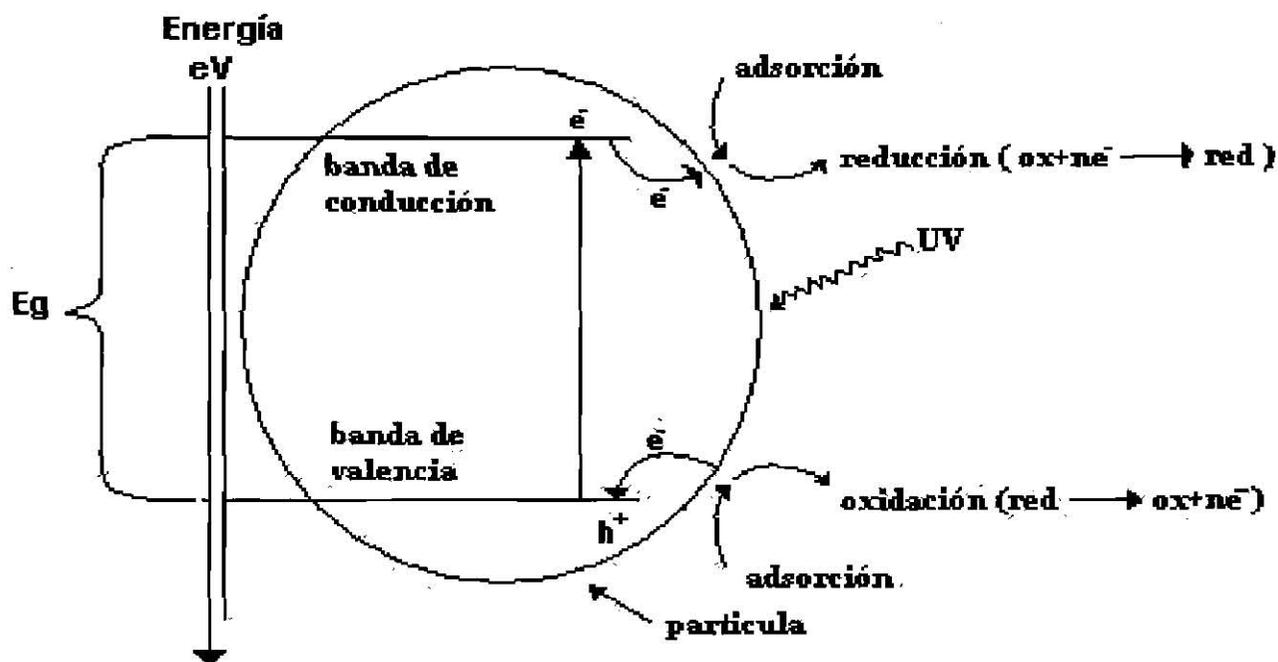


Figura 1.1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre la partícula de un semiconductor.

Cada ión formado, subsecuentemente reacciona para formar intermediarios y productos finales. La excitación fotónica aparece como el paso inicial de la activación del sistema catalítico en conjunto. Por lo tanto, la eficiencia del fotón tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo fotónico como una fase fluida especial, la "fase electromagnética" (Herrmann 1999).

La eficacia de técnicas como ésta, se basa en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y un aumento en la velocidad de oxidación por la participación de radicales, principalmente el hidroxilo (HO^\bullet), el cual posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. El radical hidroxilo es formado por las reacciones de oxidación del agua o iones hidroxilo en los huecos (h^+), mientras que el electrón de la banda de conducción (e_{BC}^-) toma parte en las reacciones de reducción con

adsorción de oxígeno para producir O_2 , el cual puede también producir peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo, o con H^+ y producir H_2 (Suri 1993, Doménech 2001).

Ventajas de la fotocatalisis:

- No solo cambia de fase al contaminante, sino que lo transforma químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción del contaminante).
- Usualmente no genera lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Es muy útil para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirve para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Es ideal para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejora las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consume menos energía que otros métodos.
- Permite transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Elimina efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro (Doménech 2001).
- Es aplicable a un amplio espectro de compuestos orgánicos que pueden ser mineralizados.
- No requiere aceptores de electrones adicionales (tales como H_2O_2).

- El fotocatalizador puede ser reutilizado (Suri 1993).
- El insumo utilizado es barato y puede ser biocompatible.
- No necesita calentamiento, ya que puede operar a temperatura ambiente (Blesa 2001).
- Puede utilizar la radiación solar como fuente de energía primaria.

Sin embargo, la eficacia del proceso fotocatalítico puede ser influenciada por ciertos factores como:

a. Masa del catalizador

La velocidad inicial de reacción se ha encontrado directamente proporcional a la masa del catalizador en fotoreactores estáticos, en mezcla o flujo dinámico. Sin embargo a cierta cantidad de catalizador, los niveles de velocidad de reacción se vuelven independientes de la masa.

b. Longitud de onda

Las variaciones en la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su banda de energía prohibida (Herrmann 1999).

c. Concentración inicial de la solución

Generalmente las reacciones fotocatalíticas siguen una cinética de primer orden, de acuerdo a la ecuación (1.1) (Augugliaro 1988).

$$(1.1) \quad -dC/dt = k \bullet C$$

Cuya integración para $C = C_0$ a $t = 0$ da la expresión (1.2):

$$(1.2) \quad \ln C = \ln C_0 - kt$$

donde:

k = constante de descomposición de primer orden

t = tiempo

C_0 = concentración de la solución a tiempo 0

C = concentración de la solución a tiempo t

El tiempo de vida media para la reacción, esta dada por (1.3):

$$(1.3) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Otro modelo frecuentemente utilizado para este tipo de procesos es el de Langmuir-Hinshelwood (1.4). En la práctica, se ha demostrado que otros procedimientos pueden igualmente conducir a esta ecuación, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación es una función implícita de la concentración del compuesto a degradar y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . (Blanco 2001).

$$(1.4) \quad r = \frac{k_1 k_2 C}{(1 + k_2 C)}$$

donde:

r = velocidad de la reacción (concentración/g de catalizador)

k_1 = constante de velocidad

k_2 = constante de adsorción

C = concentración inicial

La linealidad se demuestra cuando los datos se grafican como el inverso de la velocidad contra el inverso de la concentración como muestra la ecuación (1.5) (Ollis 1989):

$$(1.5) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 k_2} \cdot \frac{1}{C}$$

d. Temperatura

A causa de la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y son operados a temperatura ambiente. Sin embargo, el rango de temperatura óptima esta generalmente comprendida entre 20 y 80 °C.

e. Flujo de radiación

La velocidad de reacción es proporcional al flujo de radiación. Esto confirma la naturaleza foto inducida de la activación del proceso fotocatalítico, con la participación de cargas foto-inducidas eléctricamente (electrones y huecos) para el mecanismo de reacción.

f. Rendimiento cuántico

Por definición, esto es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas o moles por segundo o el eficiente flujo fotónico en fotones o en Einstein por segundo (1 Einstein = 1 mol de fotones) (Herrmann 1999). Otra definición es: el número de fotones requeridos para destruir una cantidad dada de compuesto (Suri 1993). Su valor teórico máximo es de 1. Esto puede variar por la naturaleza del catalizador, condiciones experimentales, y especialmente la naturaleza de la reacción considerada (Herrmann 1999).

g. pH

Normalmente el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido (pH 3-5). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Blanco 2001).

h. Catalizador

La actividad del sólido empleado como catalizador en el proceso fotocatalítico, depende del área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas, ausencia de porosidad interna (Blanco 2001), morfología del cristal, capacidad de adsorción y reacciones de recombinación electrón-hueco (Suri 1993).

i. Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño y tipo del reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Elementos como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc., influyen en el proceso.

j. Aditivos

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos iones inorgánicos inhiben el proceso; por su parte, los agentes oxidantes como H_2O_2 , iones persulfato, O_3 o reactivos Fenton (Fe^{+3} , H_2O_2 en condiciones ácidas) favorecen la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación (Blanco 2001, Sánchez 2001, Hernández-Alonso 2002, Bozzi 2004).

k. Solvente

Este es un factor poco considerado, ya que no se tienen correlaciones claras entre una reacción mediada por un semiconductor y la constante dieléctrica o polaridad de los solventes. Sin embargo, se ha observado que con solventes de alta polaridad se puede producir una competencia por los sitios de adsorción entre el solvente y el sustrato orgánico. Como en el caso del metanol, el cual compite con el reactivo orgánico convirtiéndose en formaldehído, en suspensiones de TiO_2 , ZnO y CdS (Al-Ekabi 1989).

1. Naturaleza del contaminante

Se ha demostrado que la naturaleza del compuesto a degradar puede influir en la velocidad de degradación. En un estudio realizado por Sattler y col. (2003) con dióxido de titanio como fotocatalizador, demostró que la velocidad de degradación de los compuestos orgánicos depende de su estructura, peso y tipo de enlace; de esta manera en los alcanos y alquenos la velocidad de reacción aumentó conforme se incrementaba el número de carbonos; sin embargo; para el caso de los alcoholes, el comportamiento de la velocidad presentó un efecto contrario.

CONTROL DEL PROCESO

Para llegar a la completa mineralización de un contaminante, pueden aparecer una serie de compuestos intermedios hasta la completa desaparición de los compuestos no deseables, aún en el caso de tener un único contaminante, es por esto que para demostrar la viabilidad del proceso fotocatalítico, resulta importante demostrar la eliminación de los compuestos iniciales y/o compuestos intermedios generados, para lo cual se emplea una amplia variedad de mediciones químicas tales como: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT), determinación del propio contaminante, determinación de productos inorgánicos, toxicidad, etc. En algunas ocasiones, la degradación parcial de contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo (Blanco 2001).

1.3. SEMICONDUCTORES

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos cuyos átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de sus orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, que resulta entonces en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. 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" E_g o *gap*. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la E_g 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.

Debido a que la conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga, en los metales los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena y en los semiconductores, los portadores son los electrones en la banda de conducción (BC) y los huecos en la banda de valencia (BV) (Candal 2001). A una temperatura de 0 K, la densidad de los portadores en BV y en BC es nula y el material es un aislante, pero al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 1.2).

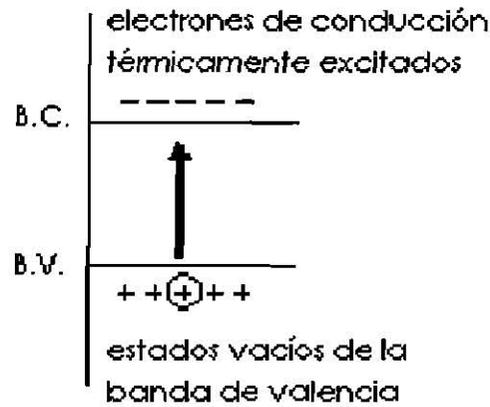


Figura 1.2. Estructura de bandas de energía a temperatura mayor de 0 K.

Por otra parte, si uno de los átomos del sólido es sustituido por una impureza (del orden 1 átomo por cada 10^9 átomos del huésped) se introducen niveles localizados cuya energía cae dentro de la E_g y aumenten la densidad de electrones en BC. Estos semiconductores, denominados extrínsecos se dividen a su vez en semiconductores de tipo n y tipo p. En los semiconductores de tipo n, los portadores de carga son principalmente electrones, mientras que en los de tipo p son huecos y ambos difieren en la posición de la energía de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) como se indica en la figura 1.3.

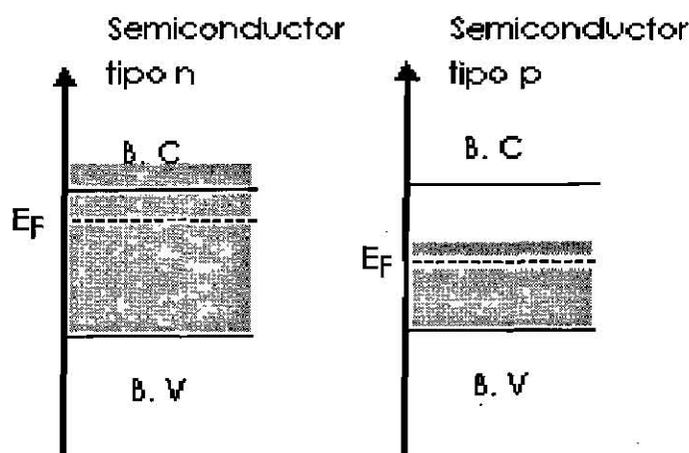


Figura 1.3. Posición del nivel de Fermi para semiconductores tipo n y tipo p y densidad de estados ocupados marcada en gris.

Otra clasificación existente en los semiconductores es la transición directa e indirecta de acuerdo con la configuración de las bandas; en la transición directa, la disposición de los átomos que se encuentran dentro de la red cristalina de los semiconductores es periódica en las diferentes direcciones y por lo tanto la energía con que interaccionan entre sí es constante. De este modo, en estos semiconductores el máximo valle de la banda de valencia (k) coincide con el mínimo valle de la banda de conducción (k') en el espacio de las k (" k " es el vector de onda del electrón).

En la transición indirecta la separación entre los átomos más cercanos y la energía con que interaccionan entre ellos es diferente, por lo tanto los extremos de la banda de valencia y la banda de conducción se encuentra a diferente k , es decir, en diferente momentum k como se exhibe en la figura 1.4 (Vera 1999, Candal 2001).

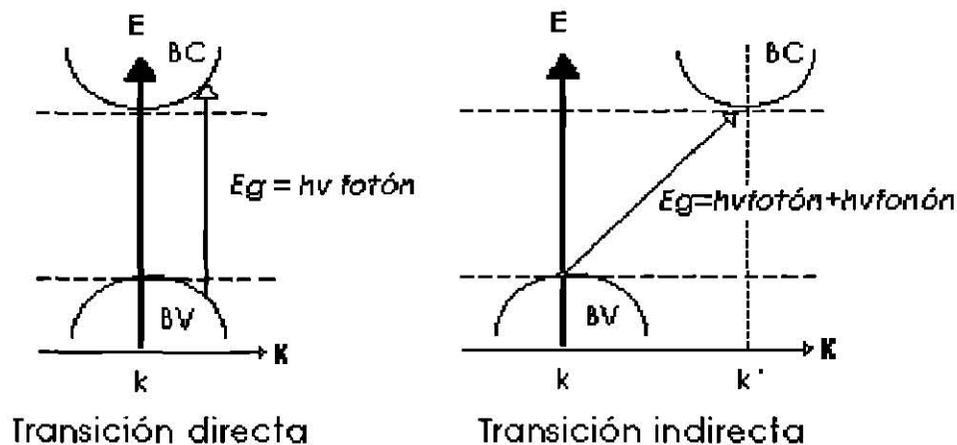


Figura 1.4. Estructura de bandas directa e indirecta.

1.3.1. Semiconductores ZnO y TiO₂

En fotocatalisis se han utilizado como catalizadores varios sólidos (óxidos y sulfuros): TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc. Como observación general, la fotocatalisis con máximo rendimiento cuántico hasta el momento, ha sido obtenida con TiO₂ (Herrmann 1999).

TiO₂

El sólido TiO₂ puede ser usado en dispositivos fotoeléctricos, celdas fotovoltaicas, electrodos electrocrómicos, etc. Las propiedades semiconductoras del dióxido de titanio básicamente dependen de un punto de defecto en la estructura cristalina y una concentración de impureza en la muestra (Hernández 2002).

TiO₂ tiene tres diferentes fases; brokita, anatasa y rutilo. Los átomos de titanio ocupan sitios dentro del octaedro de oxígeno. El número de formas de estos octaedros define la fase cristalina. En la brokita se forman tres octaedros, cuatro en la anatasa y dos en el rutilo. La titania pura en cristales grandes es estequiométrica y no es muy usada en fotocatalisis (López 2001a).

Se acepta de manera general que TiO₂ anatasa es más eficiente como catalizador que rutilo. Algunos investigadores han mostrado que la catálisis con las dos fases mezcladas posee una actividad catalítica significativamente mayor que la fase anatasa pura, por ejemplo Degussa P-25 (70% anatasa, 30% rutilo), un fotocatalizador industrial estándar.

Rutilo, con una baja E_g , se presume que absorbe más fuertemente en la región ultravioleta cercano (360-400nm) que la fase anatasa y tiene mayor producción cuántica. Sin embargo, las dificultades para obtener rutilo bien cristalizado con un tamaño de cristal pequeño limita su estudio fotocatalítico, además se cree en general que TiO_2 rutilo es un fotocatalizador relativamente pobre debido a su alta velocidad de recombinación electrón-hueco (Sun 2003).

La baja reactividad electrónica del rutilo, se debe a que éste es la forma alotrópica termodinámicamente más estable, con el mejor estado cristalino, además de su pobre capacidad de adsorción de O_2 (Sclafani 1996).

ZnO

El óxido de zinc es un importante material en varios campos de aplicación como en electrónica: dispositivos de exhibición y catalíticos, por ejemplo, cerámicos, transductores piezoeléctricos, sensores químicos, varistores (resistencias no lineales), tiristores (dispositivos semiconductores de potencia), coberturas ópticas, fósforos, fotocatalizadores, elementos fotovoltaicos y electrodos fotosensitivos. Para la fotocatalisis, el óxido de zinc es un semiconductor tipo "n" con una amplia banda E_g (Kamat 2002, Park 2003).

Estudios realizados en la degradación de compuestos orgánicos usando óxido de zinc como fotocatalizador, sugieren que las interacciones entre los compuestos y la superficie del fotocatalizador son muy fuertes aún a muy bajas concentraciones. Éste semiconductor tiene la característica de emitir fuertemente en la región visible, existen experimentos que demuestran una propiedad dual del sistema ZnO para detectar moléculas orgánicas (por monitoreo de emisión) y degradarlas, éste doble papel puede facilitar el diseño de un reactor fotocatalítico

que detecta y descontamina el agua simultáneamente, a diferencia de TiO_2 (Kamat 2002).

TiO_2 Y ZnO RESPECTO A OTROS SEMICONDUCTORES

En la fotocatalisis se han utilizado varios semiconductores como óxidos y sulfuros, todos con distintos resultados en la velocidad de oxidación y eficacia. Uno de los óxidos empleados ha sido la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), el cual tiene la ventaja de absorber en la región de luz visible (560nm), pero muestra una menor actividad fotocatalítica que TiO_2 o ZnO , probablemente debido a la corrosión o la formación de ligando-metal de corta vida, o estados de transferencia de carga ligando a metal. En el caso de CdS , aunque presenta una alta actividad fotocatalítica y ha sido extensivamente estudiado debido a su buena respuesta a longitudes del espectro solar, (al igual que el óxido de zinc) sufre fotocorrosión inducida por autooxidación (Fox 1993), la cual se ha observado con radiaciones de 300 nm en condiciones aerobias (Motte 1992):



Estas reacciones disminuyen la fotoactividad y liberan metales iónicos peligrosos a la solución como lo es Cd^{2+} . Otros compuestos como In_2O_3 , SrTiO_3 , SnO_2 y WO_3 típicamente han demostrado niveles menores de fotoactividad (Fox 1993).

En algunos estudios de degradación fotocatalítica, principalmente de compuestos orgánicos se han comparado las actividades de diferentes semiconductores como TiO_2 (Degussa, Anatasa, Rutilo y Mesoporo), ZnO y MgO , WO_3 , TiNb_2O_7 y Nb_2O_5 ; obteniendo los mejores resultados con ZnO como

fotocatalizador (Hisanaga 1988, Tanaka 1989, Prousek 1996_a, 1996_b y 1998, Gouvea 1999, Al-Rasheed 2003, Sakthivel 2003).

1.4. CIANURO DE POTASIO

Los compuestos cianurados existen en tres formas en el agua residual: en cianuro libre, como el cianuro de hidrógeno; cianuro simple, como cianuro de sodio o potasio; y complejos de cianuro, como cianuro de hierro, níquel y cobre. El cianuro total es la suma de cianuros simples y complejos pero excluye otros ligandos como el cianato y el tiocianato (Sharma 1998).

Una gran cantidad de compuestos de cianuros se liberan en tiraderos de sólidos y en aguas residuales por diferentes actividades industriales relacionadas a galvanoplastia, electrólisis con aluminio, gasificación de carbón, carbón coque, lixiviado de menas, aplicaciones fotográficas; producción de fármacos, de fibras sintéticas y plásticos como el nitrilo, nylon y plásticos acrílicos; y la producción sintética de caucho (Dumestre 1997, Ismail 2004).

El cianuro es el agente universal de lixiviado para el oro debido a su fuerte habilidad de acomplejación con muchos metales. La presencia de cianuro libre y acomplejado en el efluente industrial impone muchos problemas ambientales en el dominio público debido a su toxicidad aún a bajas concentraciones y todavía no hay un proceso mineral químico satisfactorio que lo reemplace (Chiang 2002)

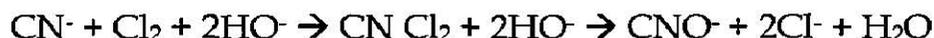
Como el cianuro es un compuesto tóxico bien conocido como inhibidor metabólico, los efluentes que contiene cianuro no pueden ser descargados sin ser sujetos a un tratamiento para reducir su contenido de cianuros a niveles más

bajos. Frecuentemente los tratamientos químicos no son bien adaptados ni eficientes desde un punto de vista tecnológico, económico ni de disposición. Por ejemplo la principal desventaja de la cloración alcalina, un proceso ampliamente usado, es la necesidad del cloro, un reactivo peligroso el cual tiene el potencial para crear residuos tóxicos como el gas cloruro de cianógeno, que requieren en consecuencia un tratamiento posterior (Dumestre 1997, Augugliaro 1999). Además, éste método aunque adecuado, tiene otras desventajas como altos costos químicos, formación de cloruro de cianógeno, contaminación por cloro, y una incompleta descomposición de algunos complejos metálicos de cianuro (Sharma 1998).

1.4.1. Métodos tradicionales de la degradación de cianuros

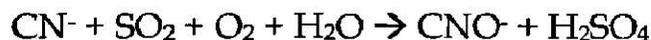
Proceso de cloración alcalina

El proceso de cloración alcalina es uno de los métodos de destrucción de cianuros más antigua. En este proceso, el cianuro en solución es oxidado a cianato usando cloro o hipoclorito en solución, manteniendo el pH alcalino por adición de cal.



Proceso con azufre

En el proceso con azufre, el cianuro en solución es oxidado a cianato usando dióxido de azufre o sulfato ferroso y aire en presencia de ión cobre. Después el ácido sulfúrico es neutralizado con cal (EPA 1994).



Tratamiento biológico

A pesar de la toxicidad del cianuro para organismos vivos, los tratamientos biológicos son alternativas viables debido a que un amplio rango de microorganismos logran metabolizarlo. Frecuentemente el bióxido de carbono, nitratos y amonio se obtienen como productos de la degradación del cianuro (Canty 2000, Dumestre 1997). Sin embargo, en la mayoría de los casos, los microorganismos responsables de la destoxificación de cianuros o sus metabolitos primarios, no han sido identificados o estudiados a detalle, excepto algunos cultivos puros, como cepas de *Pseudomonas* y algunos hongos (Babu 1996, Dumestre 1997, Annachhatre 2000, Akcil 2003).

La viabilidad de usar procesos biológicos para la destoxificación de soluciones de cianuro fue establecida en los 80's. Sin embargo, la mayoría de los esquemas propuestos de tratamiento han sido desarrollados para concentraciones relativamente bajas. En un trabajo desarrollado por Goncalves y col. (1998), el tiempo de climatización para obtener un lodo biológico específico fue reducido de 12 a 6 meses, y necesitaron además de una fuente de carbono en el sistema del efluente para mejorar el proceso.

A pesar de su utilidad, estos sistemas hidrolíticos tienen algunas limitaciones como:

- Problemas en la activación del lodo.
- Bajos valores de velocidad de reacción (Augugliaro 1999).
- Altos valores de K_M (concentración de sustrato a la cual la velocidad es la mitad de la velocidad máxima) (Lehninger 1977) para proteínas que disminuyen la eficiencia del proceso a bajas concentraciones de cianuro.

- El pH neutro óptimo para la actividad enzimática no se adapta al pH del agua residual que contiene cianuro.
- La volatilidad del cianuro libre como HCN a pH neutro o ligeramente alcalino (pKa HCN 9.21), aumenta fuerte y peligrosamente la desaparición de cianuro por volatilización. (Dumestre 1997).

Oxidación con hierro

Se ha usado hierro VI (FeO_4^{2-}), en la oxidación de cianuro, identificando como productos de reacción los iones cianato y nitrato. Los resultados indican que el Fe (VI) tiene el potencial para servir como un oxidante confiable y seguro en el tratamiento de remoción de cianuros en efluentes de agua residual. Sin embargo, las velocidades de reacción se incrementan con una disminución del pH lo que puede provocar la volatilización del cianuro. La eficiencia del Fe (VI) para remover el cianuro total ha sido del 90% y la aplicación de un tratamiento secundario no remueve el cianuro total adicional, quizá por acomplejamiento del cianuro con el metal (Sharma 1998).

Oxidación electroquímica

Se basa en la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados en agua, produciendo reacciones químicas primarias con la generación de radicales hidroxilo (HO^\bullet), que oxidan luego al contaminante (Doménech 2001). La eficiencia electrolítica dependerá de la elección del material anódico, su alta resistencia a la corrosión, y estabilidad física y química bajo grandes potenciales positivos (Lanza 2002).

En varios trabajos realizados sobre electrooxidación de cianuros en aguas residuales, indican que la remoción electroquímica de estos compuestos es posible con diferentes tipos de electrodos. Sin embargo en estos procesos se requieren gastos de energía que van desde los 12 hasta los 70 kW/kg CN^- ,

además de que la remoción en la mayoría de los casos no es total, quedando un remanente considerado todavía tóxico (Tissot 1994, Ögütüren 1999, Szpyrkowicz 2000, Stavart 2001, Lanza 2002, Sosha 2002).

UV/O₃

La irradiación del ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales HO•, y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales libres.

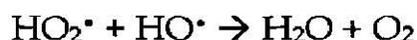
Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de generar H₂O₂ y luego HO•. Pero la ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el H₂O₂, y puede usarse por consiguiente, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. Sin embargo, el uso del ozono implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por baja solubilidad del ozono en agua, así como el peligro de escape a la atmósfera de COV's (compuestos orgánicos volátiles) causado por el burbujeo del reactivo (Doménech 2001).

UV/O₃/H₂O₂

Varios sistemas con diferentes modos de oxidación en combinación con luz ultravioleta (UV) con peróxido de hidrógeno y ozono han sido investigados. De todos los sistemas aplicados, la luz UV con dos oxidantes, ozono, y H₂O₂ fueron encontrados exitosos para disminuir la cantidad de cianuro. Otros sistemas, sin embargo, no pudieron abatir la cantidad de cianuro al límite permitido aún con altas dosis de oxidantes y periodos de reacción amplios (Kim 1998_b). Los resultados experimentales del tratamiento por ozono sólo, indican

que el cianuro total es destruido más rápidamente a pH alto, mientras que la ozonización combinada con H₂O₂ y/o UV es la más rápida (Monteagudo 2004).

El uso de UV/H₂O₂ ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar del proceso. Como posee solubilidad infinita en el agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254nm, se necesitan altas concentraciones de oxidante; otra desventaja, es que en exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO•, tienen lugar reacciones competitivas:



Las cuales producen un efecto inhibitorio para la degradación por lo que debe buscarse la concentración óptima para cada caso (Doménech 2001):

1.4.2. Fotocatálisis de cianuro de potasio

La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el cianuro en productos como el cianato (OCN⁻) que es aproximadamente 1000 veces menos tóxico, mientras se lleve a una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Después de lograr esta conversión, el cianato puede oxidarse completamente hasta obtener bióxido de carbono y nitratos como productos finales.

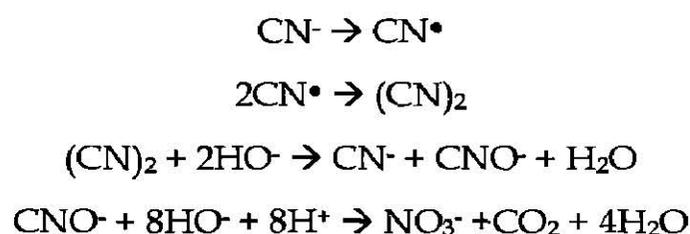
En la degradación fotocatalítica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, que evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal que esta acomplejando al cianuro (Blanco 2001).

En la oxidación fotocatalizada del ión cianuro, Frank y Bard (1977_a y 1977_b) han encontrado hasta un 99% de remoción con TiO₂ anatasa en presencia de oxígeno, con radiación solar en dos días de exposición y hallaron una disminución en la velocidad de remoción de cianuros tanto para ZnO como para TiO₂ a bajas concentraciones de cianuro.

La oxidación fotocatalítica de iones cianuro, ha sido llevada a cabo por Augugliaro y col. (1999) en suspensiones acuosas aereadas con TiO₂ (anatasa) policristalino irradiando luz solar. Ellos proponen una ruta de reacción donde el cianato, nitrito, nitrato y carbonato son los principales productos de oxidación.

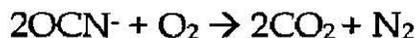
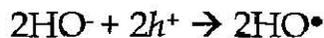
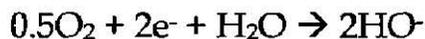
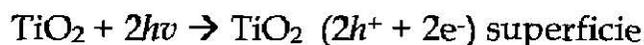
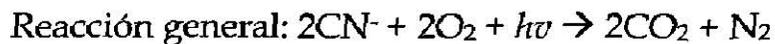
La desaparición de CN⁻, el consumo de O₂, la formación de un intermediario de OCN⁻ y la mineralización última a CO₂ y N₂ fueron cuantitativamente determinados por Hidaka y col. (1992) en un fotoreactor a gran escala en la fotocatalisis de KCN con TiO₂. En otro estudio fotocatalítico de cianuro con TiO₂ se observó que el cianato es oxidado vía nitrito a nitrato; y debido a que el nitrato es un contaminante significativamente menos dañino que el cianuro, la oxidación fotocatalítica se considera como un método viable para la descontaminación de residuos de cianuro (Pollema 1992), aunque puede verse afectada por la presencia de otros compuestos como el ión cloruro (Augugliaro 1997).

De acuerdo a Chiang y col. (2002), el paso inicial de la oxidación fotocatalítica de cianuros es la formación del radical cianuro, el cual subsecuentemente se dimeriza para formar cianógeno. Finalmente, la molécula de cianógeno bajo dismutación en condición alcalina cambia el cianuro a cianato. El cianato producido es luego oxidado para dar nitrato (NO_3^-) y bióxido de carbono (CO_2). Las reacciones correspondientes son presentadas de la siguiente manera:

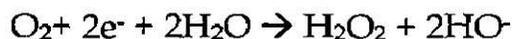
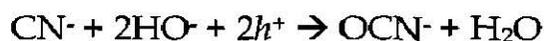
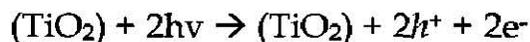


La oxidación fotocatalítica de cianato sólo empieza después de que se oxida la mayor parte de los iones cianuro, siendo la velocidad de fotooxidación del cianato menor que la del cianuro (Augugliaro 1999).

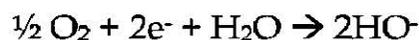
Ahmed y Attia (1995) describen que la radiación de una partícula de TiO_2 con luz ultravioleta (UV) de longitud de onda de 300-400nm, de luz de xenón o luz solar desenfocada, causa un par electrón-hueco y aparentemente estos electrones y huecos pueden ser atrapados a nivel de la superficie con recombinación, siendo lo suficientemente lento que el proceso de transferencia de electrón puede llevarse a cabo. Los electrones reducen el oxígeno mientras que los huecos causan la oxidación de CN^- :



Por su parte Frank y Bard (1977b) consideran al catalizador en el mecanismo de degradación de cianuros de la siguiente manera:



6



Además se asume que la reacción de fotooxidación de cianuro procede de acuerdo a una cinética de orden cero en altas concentraciones de cianuro, mientras que en bajas concentraciones, la reacción se torna a una cinética de primer orden (Augugliaro 1999, Hernández-Alonso 2002).

1.5. 2,4-DINITROANILINA

La industria textil representa una de las principales causas de contaminación de efluentes por descarga e involucra procesos como desengomado, descrude, macerizado, blanqueo, teñido y lavado; aportando una gran cantidad de carga orgánica, y algunos metales, trayendo entre otras consecuencias el aumento de DBO total y del contenido de nitrógeno total causando una eutroficación en el cuerpo del agua y agotando a largo plazo el oxígeno disuelto (Mansilla 2001).

El compuesto 2,4-dinitroanilina (figura 1.5) usado en la industria textil, es un compuesto aromático tóxico, difícil de descomponer y es dañino al ambiente acuático (Hernández 2002). Su exposición puede causar un daño de efecto acumulativo, además puede ocasionar taquicardia y respiración rápida, severos dolores de cabeza, alteraciones al SNC, temblores, desórdenes ginecológicos, aborto espontáneo y efectos teratogénicos, metahemoglobinemia e irritación en la vía de ingreso (MSDS 2004).

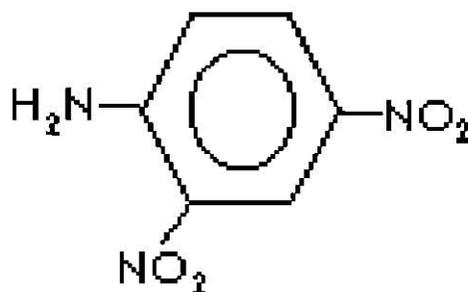


Figura 1.5. Estructura de 2,4- dinitroanilina.

Se ha comprobado que virtualmente cualquier especie orgánica con electrones no enlazantes o un sistema de electrones deslocalizados π como en una molécula conjugada puede ser degradada fotocatalíticamente (Fox 1993).

Para el caso de 2,4-dinitroanilina, se han realizado pocos trabajos sobre su degradación fotocatalítica, obteniéndose diferentes resultados según el catalizador empleado (López 2001_a y 2001_b, Hernández 2002, Gómez 2003). Sin embargo, no ha sido estudiado el efecto de las variables como: pH, concentración de la solución, cantidad de catalizador, etc., en la reacción de descomposición fotocatalítica de éste compuesto aromático nitrogenado.

Estudios previos sobre la fotoactividad de TiO_2 en la descomposición de 2,4-dinitroanilina, indican que ésta depende de la fase cristalina presente en el sólido y de su valor de E_g , encontrándose que la actividad del sólido es mejorada cuando el TiO_2 se sintetiza de tal forma que presenta un valor menor de E_g (3.05 eV) (López 2001_b).

1.6. HIPÓTESIS

Siendo el óxido de zinc un semiconductor con un valor de E_g similar al dióxido de titanio, puede llevar a cabo la degradación fotocatalítica de compuestos nitrogenados tóxicos tales como 2,4-dinitroanilina y cianuro de potasio.

1.7. OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la degradación fotocatalítica de dos compuestos nitrogenados en solución acuosa, un cianuro simple (KCN) y la amina aromática 2,4-dinitroanilina, usando ZnO como catalizador. Estudiar las variables que afectan el proceso y comparar la actividad catalítica de ZnO contra TiO₂.

1.8. OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar cada catalizador por espectroscopía UV-Vis, IR y análisis textural.
- Establecer las condiciones óptimas del proceso fotocatalítico en la degradación de KCN y 2,4-dinitroanilina con ZnO como fotocatalizador.
- Analizar los resultados obtenidos con cada variable en la descomposición fotocatalítica de ambos compuestos tóxicos.
- Comparar la actividad fotocatalítica de ZnO contra la de TiO₂ en las óptimas condiciones encontradas.
- Relacionar las actividades de los sólidos con sus características estructurales y texturales.

1.9. JUSTIFICACIÓN

Debido al rápido crecimiento industrial y el aumento de la contaminación que esto implica, es necesario aplicar técnicas efectivas en el tratamiento de las descargas industriales a los mantos acuíferos sin generar residuos tóxicos al final del tratamiento.

En este sentido, la fotocatalisis propone un método sencillo, rápido, efectivo, limpio, con pocos requerimientos energéticos y materiales y que además posee la cualidad de mineralizar compuestos a través de reacciones de óxido-reducción únicamente con activación fotónica.

Por otro lado, dada la alta toxicidad que los cianuros y el compuesto 2,4-dinitroanilina representan y su dificultad para destruirlos, se propone el estudio del método fotocatalítico como tratamiento alternativo para la destrucción de éstos.

1.10. ALCANCE

Siendo la fotocatalisis heterogénea un método seguro, efectivo y con un amplio espectro para degradar compuestos, este trabajo puede guiar a estudios posteriores sobre la descomposición de otro tipo de contaminantes de gran importancia, el empleo de diferentes catalizadores o incluso puede ser mejorado el método aquí propuesto cambiando algunas de las condiciones de reacción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIAL, REACTIVOS Y EQUIPO

MATERIAL

- Matraces volumétricos 50 ml
- Matraces volumétricos 100 ml
- Matraces volumétricos 250 ml
- Matraces volumétricos 500 ml
- Matraces volumétricos 1000 ml
- Vasos de precipitado de 50 ml
- Vaso de precipitado de 400 ml
- Vasos de precipitado de 10ml
- Pipeta volumétrica 5ml
- Pipeta volumétricas 10 ml
- Pipetas volumétricas 25 ml
- Pipetas de transferencia
- Espátula acanalada 6x1/2"
- Microespátula de acero inoxidable
- Succionador para pipeta 3 vías
- Agitador de vidrio 6x250 mm
- Celda para análisis textural
- Tubos de ensaye sin labio 13X100 mm
- Sujetador universal
- Pinza de 3 dedos con extensión de vinilo
- Pizeta 500ml

- Desecador de plástico 20 cm con llave para vacío
- Manta de calentamiento desechable
- Agitadores magnéticos 3.2 mm x 12.5 mm
- Agitadores magnéticos 40mm
- Papel parafilm
- Guantes de látex
- Dado para pastillas IR
- Mortero de ágata con pistilo
- Celda de cuarzo rectangular 7 ml
- Embudo de filtración rápida
- Gradilla de plástico para tubos de 13x100

REACTIVOS

- Agua destilada
- 2,4-dinitroanilina Aldrich
- Estándar certificado de cianuro de potasio RICCA Chemical Company
- ZnO PQM (Productos Químicos Mty)
- TiO₂ Degussa P25
- NaOH PQM
- Bromuro de potasio Aldrich (99% grado FTIR)
- Buffer pH 4 CTR (Control Técnico y Representaciones)
- Buffer pH 7 CTR
- Buffer pH 10 J. T. BAKER
- Estándar con 100% de reflectancia USRS-99-010
- HNO₃ CTR
- NH₄OH CTR
- Estándar certificado de Zinc Fisher Scientific

EQUIPO

- Balanza AND modelo HR-200
- Potenciómetro Corning para medición de pH modelo 430
- Sensor de medición ultravioleta Mannix 290-390nm
- Radiómetro 254 nm Cole Parmer series 9811-54
- Medidor de ión selectivo con electrodo de ión selectivo para cianuros Orion
- Regulador de poder con supresión de armónicas SOLA SB
- Cronómetro mecánico DAIGGER
- Placa de agitación y calentamiento Barnstead/Thermolyne
- Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 12 con accesorio de esfera de integración Labsphere RSA-PE-20
- Prensa hidrostática Carver 4350
- Espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier, Perkin Elmer Paragon 1000PC
- Equipo Quantachrome modelo Autosorb-1
- Centrífuga Clay Adams
- Lámpara Spectroline XX-15N 365 nm
- Lámpara UVP modelo UVLMS-38 con tres longitudes de onda (254, 302, 365 nm)
- Espectrómetro de absorción atómica GBC Avanta Ver

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Se prepararon pastillas de cada uno de los catalizadores por presión en una celda de espectroscopía UV-Vis para sólidos. Se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos ZnO y TiO₂ en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 12 acoplado a una esfera de integración Labsphere RSA-PE-20, utilizando como referencia un estándar con 100% de reflectancia USRS-99-010 en un rango de 200 a 800 nm. A partir de estos espectros se calculan las energías de banda prohibida (E_g)(Apéndice A).

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja

Los óxidos semiconductores de zinc y titanio fueron preparados en pastillas con bromuro de potasio anhidro en proporción 1:20, aplicando una presión de 6-7 toneladas/cm² en una prensa hidrostática Carver 4350. Luego fueron analizados en un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier, Perkin Elmer Paragon 1000PC, en el rango de 4000-400 cm⁻¹ (Apéndice B).

2.2.3. Análisis Textural

Las muestras de los catalizadores fueron primero degasificadas a una temperatura de 200° C en un equipo Quantachrome Autosorb-1 y posteriormente se colocaron en una cámara de adsorción de nitrógeno para su análisis (Apéndice C).

2.3. PRUEBAS CATALÍTICAS

Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de los compuestos tóxicos a degradar (cianuro de potasio y 2,4-dinitroanilina). A cada solución se le añadió una determinada cantidad de catalizador y se colocó en un reactor cerrado sobre una placa de agitación magnética a temperatura ambiente, irradiando con luz de diferentes longitudes de onda e intensidad de radiación como aparece en la figura 2.1.

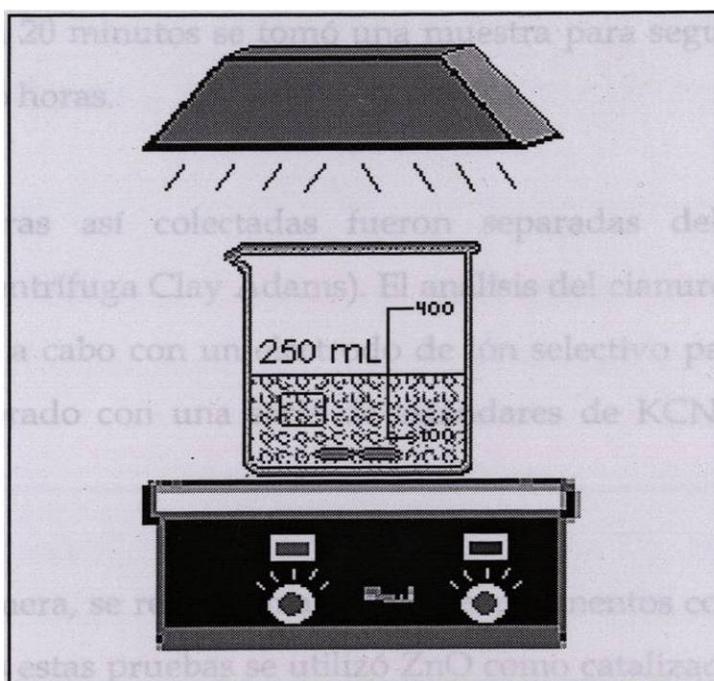


Figura 2.1. Reactor para fotocatalisis heterogénea.

Además se realizaron experimentos adicionales que se utilizaron como blancos para observar el comportamiento de la reacción en ausencia de luz y en ausencia de catalizador para ambos compuestos a degradar.

2.3.1. Degradación de Cianuros

Las soluciones de cianuro de potasio se prepararon a partir de un estándar certificado, diluyendo a 250 ml con una solución de NaOH 1.6g/L para mantener la alcalinidad (aproximadamente pH 12) y evitar la volatilización como HCN. A la solución fue añadida una cantidad específica de catalizador y fue colocada en el reactor (figura 2.1). Se agitó a velocidad moderada por 30 minutos sin luz para permitir su estabilización y adsorción al catalizador. Posteriormente se expuso a radiación ultravioleta por medio de una lámpara colocada a 9 cm de distancia de la solución y cada 20 minutos se tomó una muestra para seguir la cinética de la reacción durante 6 horas.

Las muestras así colectadas fueron separadas del catalizador por centrifugación (Centrífuga Clay Adams). El análisis del cianuro remanente en las muestras se llevó a cabo con un electrodo de ión selectivo para cianuros Orion previamente calibrado con una serie de estándares de KCN (5, 10, 15, 20, 25 ppm).

De esta manera, se realizó una serie de experimentos como se indica en la tabla 2.1. En todas estas pruebas se utilizó ZnO como catalizador, y una lámpara Spectroline XX-15N 365 nm con intensidades de radiación de 1600 y 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ cambiando los tubos de reemplazo. En el caso de la variación de longitud de onda, se empleó una lámpara UVP modelo UVLMS-38 con tres longitudes de onda diferentes.

Tabla 2.1. Serie de experimentos fotocatalíticos del compuesto KCN

VARIABLE		CONDICIONES CONSTANTES
Concentración inicial de la solución	25 ppm	150 mg ZnO, 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	20 ppm	
	15 ppm	
Longitud de onda	254 nm	25 ppm, 150 mg ZnO, 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	302 nm	
	365 nm	
Intensidad de radiación	2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	25 ppm, 150 mg ZnO, 365 nm
	1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
	600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
Masa del catalizador	25 mg	20 ppm, 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	50 mg	
	100 mg	
	150 mg	
	200 mg	

Finalmente, con las condiciones que dieron como resultado una degradación más efectiva, se realizaron pruebas fotocatalíticas con TiO_2 .

La confirmación de estos resultados se realizó mediante la aplicación de un diseño de experimentos tipo factorial (Apéndice D). Se designaron tres variables con dos niveles cada una como lo muestra la tabla 2.2, de acuerdo a la forma de la expresión para determinar el número de experimentos a realizar, dependiendo del número de variables propuestas, es 2^3 lo que da un total de 8 experimentos (tabla 2.3), manteniendo constante la longitud de onda de la radiación en 365 nm.

Tabla 2.2. Niveles bajo y alto de las variables para degradación de KCN.

VARIABLE	NIVEL BAJO (-)	NIVEL ALTO (+)
Masa del catalizador	150 mg	200 mg
Concentración inicial de la solución	20 ppm	25 ppm
Intensidad de radiación	1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

Tabla 2.3. Diseño factorial para fotocátalisis de KCN.

EXPERIMENTO	MASA DEL CATALIZADOR		CONCENTRACIÓN INICIAL DE LA SOLUCIÓN		INTENSIDAD DE RADIACIÓN	
	Nivel	mg	Nivel	ppm	Nivel	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$
1	-	150	-	20	-	600
2	+	200	-	20	-	600
3	-	150	+	25	-	600
4	+	200	+	25	-	600
5	-	150	-	20	+	2000
6	+	200	-	20	+	2000
7	-	150	+	25	+	2000
8	+	200	+	25	+	2000

A partir del análisis de éstos resultados se determinó el porcentaje de efecto de cada variable sobre el proceso fotocatalítico.

2.3.2. Degradación de 2,4-dinitroanilina

Se prepararon soluciones de 2,4-dinitroanilina a partir del sólido, diluyendo a 250 ml con agua destilada. A la solución fue agregada una cantidad específica de catalizador y se colocó en un reactor oscuro sobre una plancha de agitación magnética (figura 2.1); fue agitada a velocidad media por 30 minutos sin luz para permitir su estabilización y adsorción al catalizador. Posteriormente fue expuesta a radiación ultravioleta por medio de una lámpara colocada a 9 cm de distancia de la solución. Cada 10 minutos se tomó una muestra para seguir la cinética de la reacción durante 5 horas.

Las muestras fueron separadas del catalizador por centrifugación (Centrífuga Clay Adams) y después se analizó el remanente de 2,4-dinitroanilina contenido en ellas espectrofotométricamente a una longitud de onda de 346 nm, en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 12 previamente calibrado con una serie de estándares de concentraciones 5, 10, 15, 20 y 25 ppm (Anexo A).

Se realizó una serie de experimentos como se muestra en la tabla 2.4, manteniendo constantes algunos factores durante la degradación. Se utilizó ZnO como catalizador y las lámparas mencionadas en la degradación de cianuro. La medición para el ajuste de pH en las soluciones fue realizado con un potenciómetro Corning calibrado con buffer 7, 4 y 10; modificando el pH con soluciones diluidas de HNO₃ y NH₄OH.

Tabla 2.4. Serie de experimentos fotocatalíticos del compuesto 2,4-dinitroanilina.

VARIABLE		CONDICIONES
Concentración inicial de la solución	20 ppm	200 mg ZnO, pH 7 365 nm, 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	30 ppm	
	40 ppm	
Long de onda	254 nm	20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO, 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	302 nm	
	365 nm	
Intensidad de radiación	2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO, 365 nm
	1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
	600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
Masa del catalizador	100 mg	20 ppm, pH 7, 365 nm, 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	150 mg	
	200 mg	
	250 mg	
pH	3	20 ppm, 150mg ZnO 365 nm, 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	7	
	10	

Finalmente con las óptimas condiciones observadas, se realizaron reacciones de comparación con ZnO y TiO₂ para las degradaciones de 2,4-dinitroanilina.

Para confirmar estos resultados se aplicó un diseño de experimentos tipo factorial (Apéndice D) de tres factores y dos niveles como lo indica la tabla 2.5, manteniendo constante la longitud de onda (365 nm) y la concentración inicial de la solución (20 ppm). Siguiendo la forma de la expresión para determinar el número de experimentos a realizar dependiendo del número de variables propuestas es 2³ obteniéndose un total de 8 experimentos como se muestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.5. Niveles bajo y alto de las variables para degradación de 2,4-dinitroanilina.

VARIABLE	NIVEL BAJO (-)	NIVEL ALTO (+)
Masa del catalizador	150 mg	200 mg
pH	3	7
Intensidad de radiación	600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

Tabla 2.6. Diseño factorial para fotocatalisis de 2,4-dinitroanilina.

EXPERIMENTO	MASA DEL CATALIZADOR		pH		INTENSIDAD DE RADIACIÓN	
	Nivel	mg	Nivel	ppm	Nivel	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$
1	-	150	-	3	-	600
2	+	200	-	3	-	600
3	-	150	+	7	-	600
4	+	200	+	7	-	600
5	-	150	-	3	+	1600
6	+	200	-	3	+	1600
7	-	150	+	7	+	1600
8	+	200	+	7	+	1600

Mediante el análisis de estos resultados se determinó el porcentaje de efecto de cada variable sobre el proceso fotocatalítico.

BLANCOS DE REACCIÓN

Para determinar que el efecto fotocatalítico en la degradación del KCN y de la 2,4-dinitroanilina es producido por la acción de la radiación y del catalizador, en la tabla 2.7 se muestran las pruebas llevadas a cabo como blancos de reacción experimentales.

Tabla 2.7. Serie experimental para blancos de reacción de 2,4-dinitroanilina.

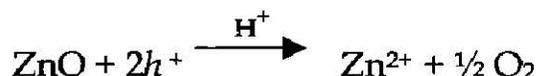
EXPERIMENTO	CONDICIONES
Sin radiación	25 ppm, 150 mg ZnO
Sin catalizador	25 ppm, 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

2.4. PRUEBAS ADICIONALES PARA ZnO

2.4.1. Estabilidad del catalizador

La inestabilidad de algunos catalizadores cuando son iluminados o expuestos a ciertos químicos aún en la oscuridad, dificulta la interpretación de los resultados experimentales y su aplicación en sistemas prácticos.

De los catalizadores aquí estudiados, se sabe que TiO₂ es estable bajo una amplia variedad de condiciones, aunque se ha reportado la descomposición en H₂SO₄ bajo radiación. Por su parte, el óxido de zinc indica una estabilidad fotoquímica en soluciones básicas (Frank 1977_b), aunque sufre fenómenos de fotocorrosión por descomposición anódica y disolución parcial, especialmente en soluciones ácidas, lo que produce la liberación de iones metálicos a la solución y la consecuente disminución de la fotoactividad (Fox 1993, Wang 2004).



Investigaciones previas han descrito la determinación de Zn²⁺ por técnicas de precipitación con K₄[Fe(CN)₆] (Marci 2001).

Se realizaron dos pruebas fotocatalíticas de 2,4-dinitroanilina de 20 ppm con 100 mg ZnO, una a pH 3 y otra a pH 7; y una tercera reacción se realizó con una solución de KCN 15 ppm a pH 12 con 150 mg ZnO. Se tomaron tres muestras de cada reacción: antes de iniciar la radiación, a la mitad y al final de la reacción. El sólido fue completamente separado de las muestras por centrifugación y se determinó la concentración de Zn²⁺ en solución por absorción atómica (Apéndice E).

Las muestras colectadas fueron analizadas en un espectrómetro de absorción atómica GBC Avanta Ver, por el método de flama con una lámpara de cátodo hueco para zinc a una longitud de onda de 231.9 nm, empleando una curva de calibración de Zn^{+2} en un rango de 0.4 a 1.4 $\mu\text{g/ml}$ (Anexo B).

2.4.2. Reutilización del catalizador

La fotocálisis es un método económico a causa de la reutilización del catalizador (Suri 1993); sin embargo, poco se ha estudiado al respecto. Ahmed y Attia (1995) investigaron la posibilidad de emplear un aerogel de TiO_2 por segunda y tercera ocasión en la fotocátalisis de cianuro con buenos resultados.

De las pruebas fotocatalíticas anteriormente descritas, se recuperó el catalizador por filtración, se lavó y posteriormente fue secado. Este catalizador recuperado se empleó nuevamente en pruebas catalíticas para el compuesto del que fue retirado en la forma que indica la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Degradaciones fotocatalíticas reutilizando el catalizador ZnO.

REACCIÓN	CONDICIONES
KCN	20 ppm, pH 12, 200 mg ZnO, radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W/cm}^2$
2,4-dinitronilina	20 ppm, pH 3, 150 mg ZnO, 365 nm, radiación 365nm, 1600 $\mu\text{W/cm}^2$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Espectroscopía Ultravioleta - Visible

En la figura 3.1 se muestran los espectros UV-Vis de los sólidos, a partir de los cuales se calculó el valor E_g de cada catalizador. De estos cálculos se obtuvo que TiO_2 exhibe un valor de 3.08 eV y ZnO 3.17 eV.

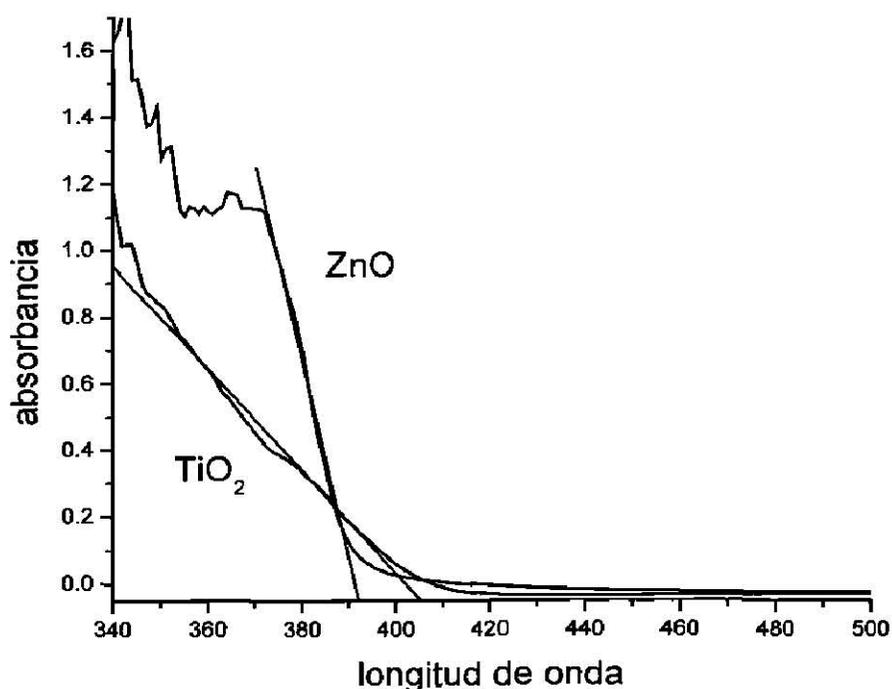


Figura 3.1. Espectros UV-Vis con reflectancia difusa de ZnO y TiO_2 .

La similitud en los valores de E_g discutidos por Frank y Bard (1977_b), demostraron que ZnO con una energía de banda prohibida reportada de 3.2 eV presenta mejor actividad que TiO_2 con 3.0 eV, en la degradación de cianuros a pesar de la diferencia en sus valores de E_g . De aquí que la diferencia en morfología, las interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga, también influyen en la velocidad de degradación (Kamat 2002).

3.1.2. Espectroscopia Infrarroja

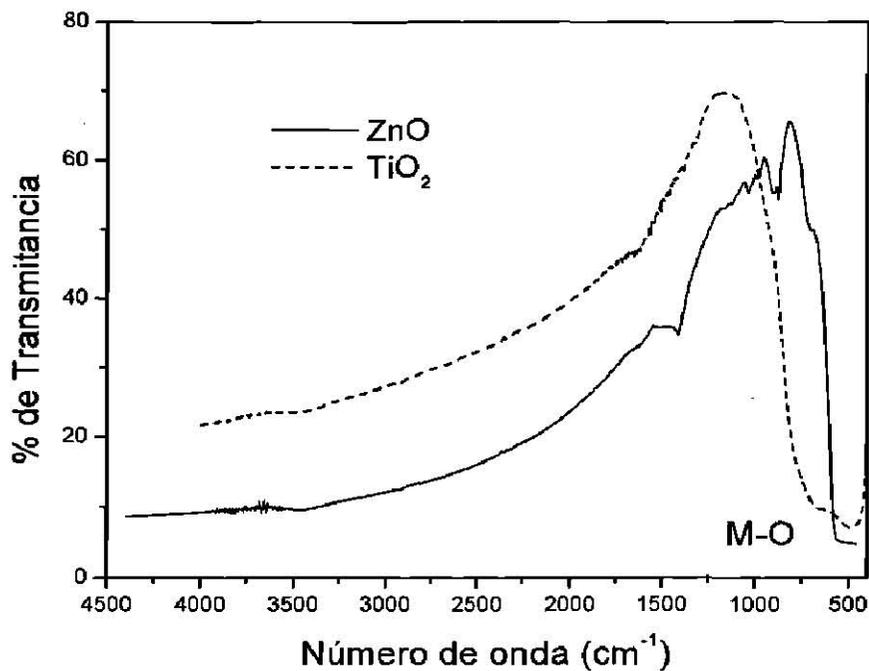


Figura 3.2. Espectros FTIR de los catalizadores.

Se ha observado que la hidroxilación en el catalizador es un punto crucial en la fotocatalisis. Moléculas como O₂ dependen del grado de hidroxilación en la superficie para ser adsorbidas. En reportes previos se comparó la actividad fotocatalítica de semiconductores con diferentes grados de hidroxilación, mostrando una relación lineal entre actividad y grupos hidroxilo presentes (Sclafani 1996, Ding 2000).

En la figura 3.2, se presentan los espectros FTIR de los óxidos semiconductores, en éstos podemos observar la banda ancha característica de los enlaces metal-oxígeno en la región comprendida entre 900-450 cm⁻¹. Por otra parte, se descarta la hidroxilación en la estructura de los catalizadores, ya que no se observa la banda característica del grupo hidroxilo, la cual es típicamente observada de 3590 a 3650 cm⁻¹.

3.1.3. Análisis Textural

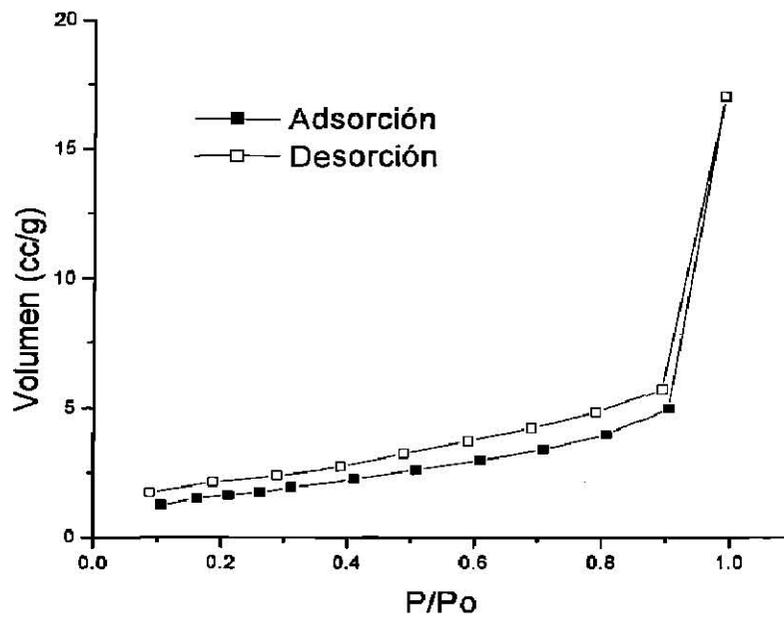


Figura 3.3. Isotherma de adsorción de nitrógeno de ZnO.

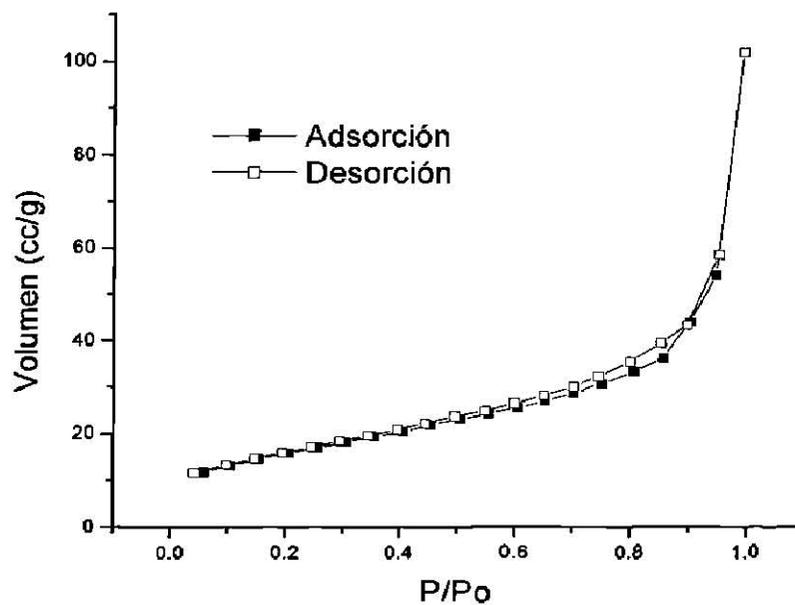


Figura 3.4. Isotherma de adsorción de nitrógeno de TiO₂.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas se muestran en las figuras 3.3 y 3.4. A partir de estas gráficas se calcularon las áreas superficiales;

obteniendo para TiO_2 $56.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y $6.163 \text{ m}^2/\text{g}$ para ZnO . Lo que a simple vista puede dar una idea de la superioridad del TiO_2 sobre ZnO para degradar compuestos, ya que generalmente, a mayor área superficial, mayor adsorción de la solución al sólido. Sin embargo, la actividad catalítica se verá alterada dependiendo de condiciones como la naturaleza del compuesto a degradar, pH y concentración inicial de la solución, cantidad de catalizador, entre otros. En un estudio realizado por Augugliaro y col. (1988) sobre la degradación de fenol, se midió el área superficial de estos semiconductores, observando que ZnO con $4\text{m}^2/\text{g}$ mostró mayor eficiencia que TiO_2 (BDH anatasa) con $10\text{m}^2/\text{g}$.

3.2. PRUEBAS CATALÍTICAS

Las fotocatalisis descritas en esta sección fueron llevadas a cabo según lo indicado en el capítulo anterior. A continuación se detallan los resultados obtenidos en la degradación de 2,4-dinitroanilina y de cianuros en los cuales se analiza la influencia de distintas variables tales como: longitud de onda, intensidad de radiación, masa del catalizador, concentración inicial y tipo de catalizador, además se discutirán los resultados obtenidos en los blancos de reacción.

Las gráficas de logaritmo natural de Co/C contra tiempo, indican que la reacción de degradación de 2,4-dinitroanilina sigue una cinética de primer orden como se muestra en la figura 3.5. A partir de éstas gráficas se calculó la constante de velocidad (K) y el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de la reacción. En el caso de la degradación de cianuros, la reacción también obedece a una cinética de primer orden; sin embargo, las gráficas correspondientes, mostraron una irregularidad debido a la sensibilidad del método analítico utilizado (potenciométrico); por lo que se decidió mostrar los resultados en términos de porcentaje de degradación.

3.2.1. Análisis de las variables

3.2.1.1. Longitud de onda

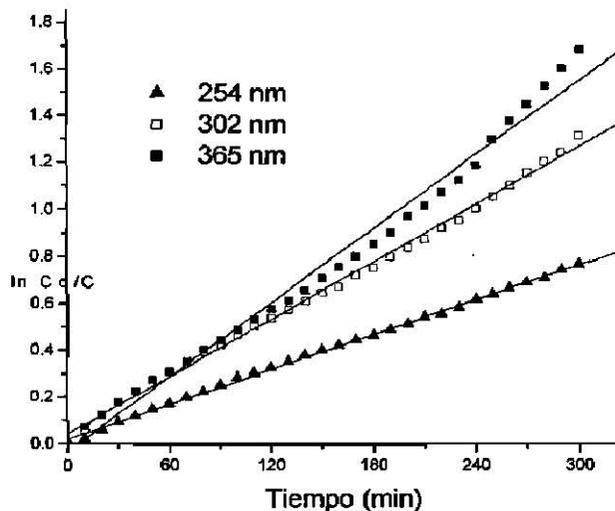


Figura 3.5. Degradación de 2,4-dinitroanilina a distintas longitudes de onda. Condiciones: concentración inicial de la solución 20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO.

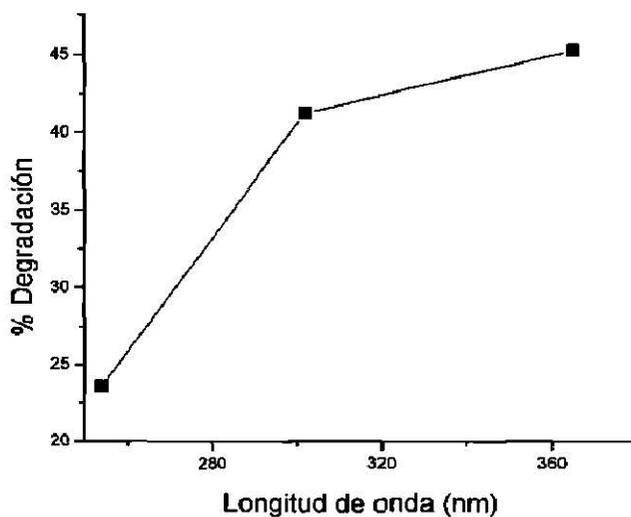


Figura 3.6. Degradación de KCN a diferentes longitudes de onda. Condiciones: concentración inicial 25 ppm, pH 12, 150 mg de ZnO, intensidad de radiación $600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Como se observa en las figuras 3.5 y 3.6, el aumento de la longitud de onda favorece la actividad fotocatalítica de ZnO en el rango de 254–365 nm, lo cual está en concordancia con el espectro UV-Vis del catalizador (figura 3.1) donde la absorción comienza a los 391 nm. Frank y Bard (1977_a) estudiaron la eficacia del proceso fotocatalítico para cianuros usando como fuente de radiación la luz solar con buenos resultados, lo que nos indica la factibilidad de aplicar éste método cerca de la región del espectro visible.

3.2.1.2. Intensidad de radiación

De acuerdo a los resultados de las figuras 3.7 y 3.8 se puede observar que la velocidad de la reacción de descomposición de ambos compuestos tóxicos, es proporcional al flujo de radiación (Herrmann 1999, Augugliaro 1999).

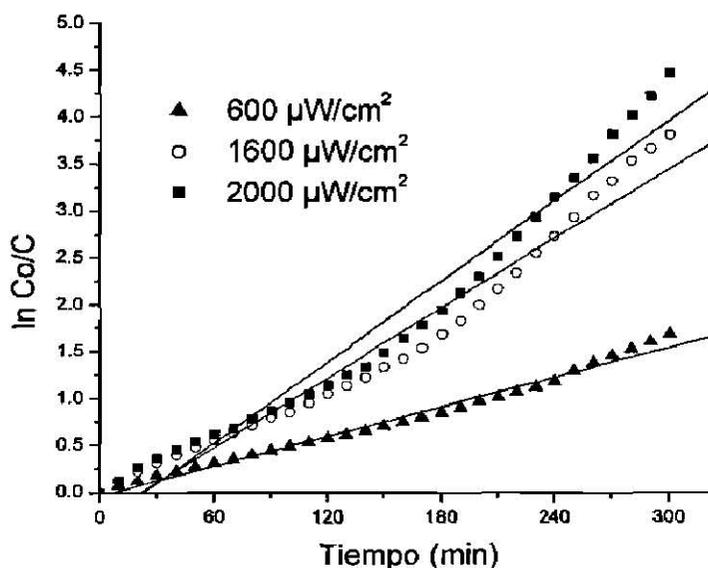


Figura 3.7. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes intensidades de radiación. Condiciones: concentración inicial 20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO.

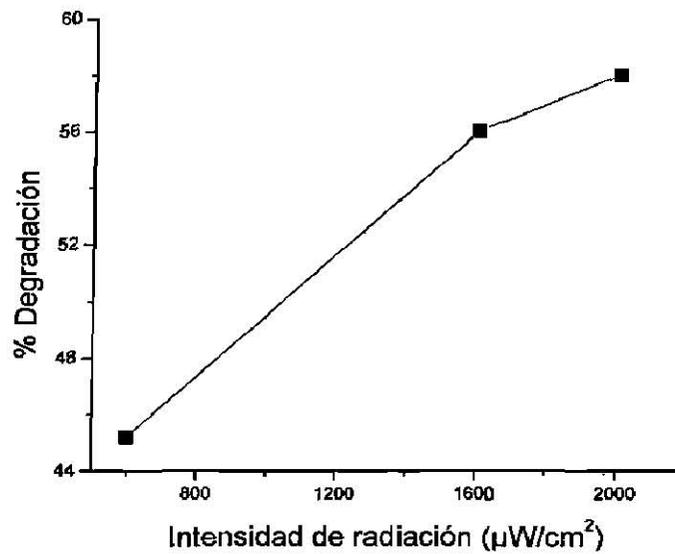


Figura 3.8. Degradación de KCN a diferentes intensidades de radiación. Condiciones: pH 12, concentración inicial de 25 ppm y 150 mg de ZnO a una longitud de onda de 365 nm.

3.2.1.3. Masa de catalizador

Para cada sistema catalizador-sustrato hay una cantidad máxima de catalizador que debe establecerse de manera experimental (Herrmann 1999).

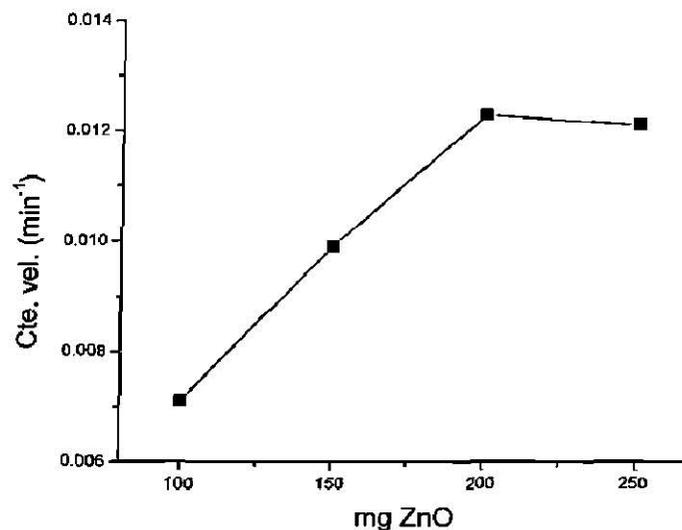


Figura 3.9. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes cantidades de ZnO. Condiciones: concentración inicial 20ppm, pH 7, radiación 365nm, 1500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

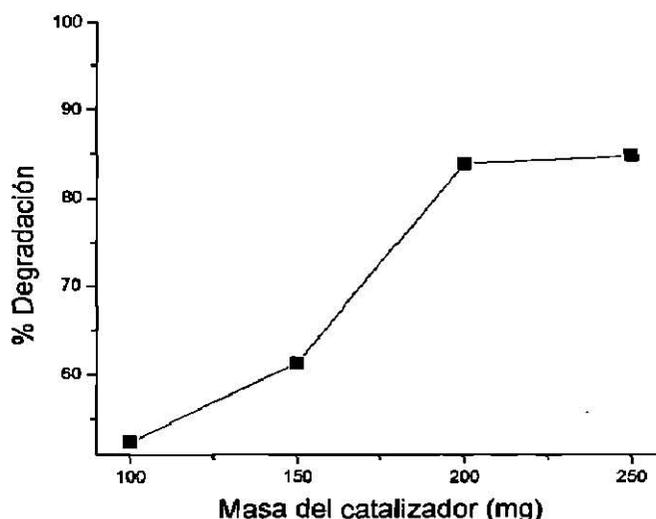


Figura 3.10. Degradación de KCN a diferentes cantidades de ZnO. Condiciones constantes: concentración inicial 20 ppm, pH 12, radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Según los resultados mostrados en las figuras 3.9 y 3.10, el incremento en la masa del catalizador favorece la actividad fotocatalítica, siendo 200 mg en 250 ml de solución, la cantidad más adecuada para ambas degradaciones. No obstante, se alcanza un punto en el que la actividad se mantiene constante, esto debido a un efecto de saturación del sólido.

3.2.1.4. Concentración inicial de la solución

De acuerdo a los resultados de la figura 3.11 y 3.12, se observa que la degradación de cianuros se ve favorecida si se trabaja con concentraciones iniciales de la solución relativamente bajas (Blanco 2001). Debido a la pequeña diferencia en los resultados de 20 y 15 ppm de la degradación de cianuros, se optó por emplear la concentración de 20 ppm como mejor condición en esta variable, ya que las descargas de industriales suelen ser de alta concentración.

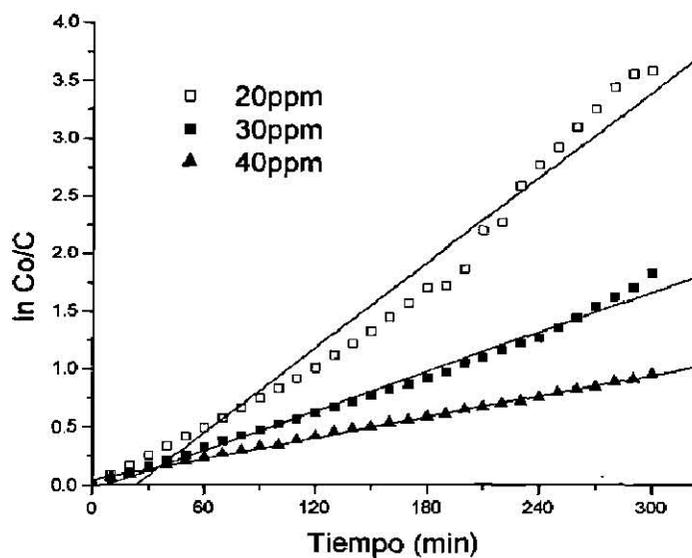


Figura 3.11. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferentes concentraciones iniciales de la solución. Condiciones: pH 7, 200 mg ZnO, radiación 365nm 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

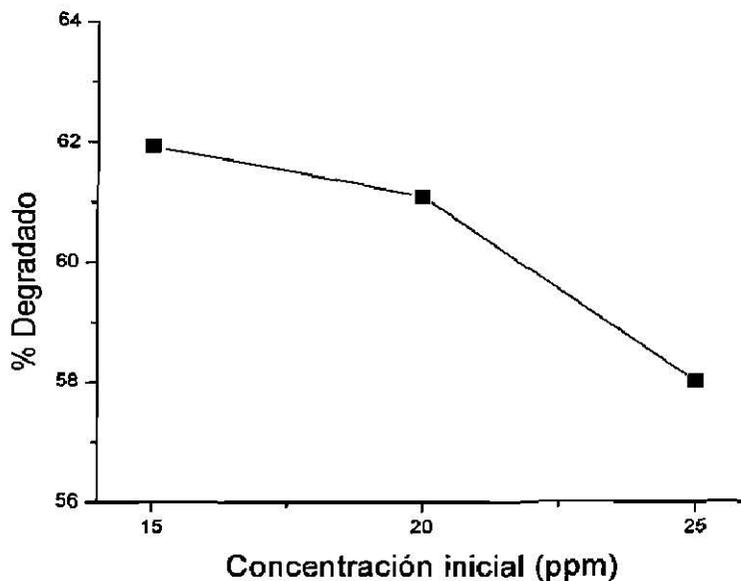


Figura 3.12. Degradación de KCN a diferentes concentraciones. Condiciones: pH 12, radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ y 150 mg de ZnO.

3.2.1.5. Blanco de reacción

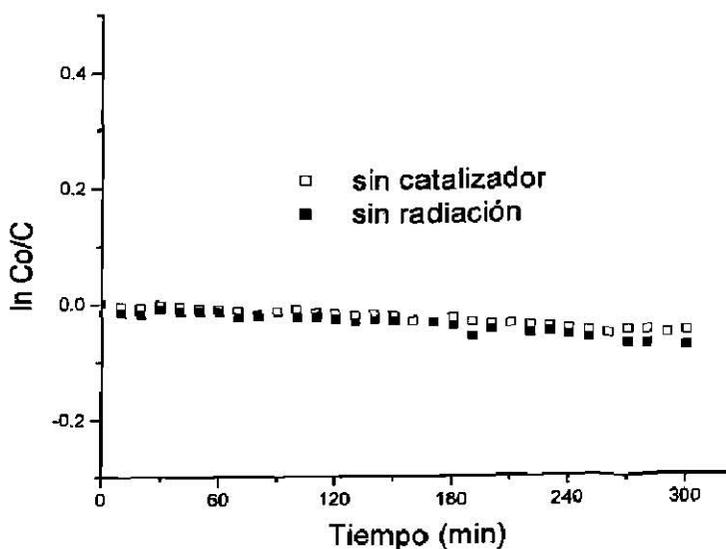


Figura 3.13. Blancos de degradación de 2,4-dinitroanilina, 25 ppm, pH 7. (■) 200 mg de ZnO sin radiación, (□) sin catalizador, radiación 365 nm 1500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

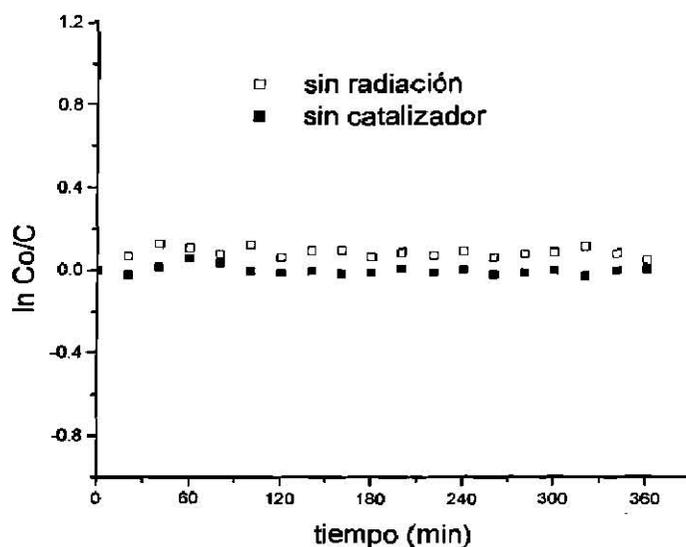


Figura 3.14. Blancos de degradación de KCN 25 ppm, pH 12. (□) Con 150 mg ZnO sin radiación, (■) Radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ sin catalizador.

Las figuras 3.13 y 3.14 muestran los experimentos utilizados como blancos de reacción. De aquí se puede observar que las concentraciones de los compuestos a degradar se mantienen prácticamente constantes; lo que indica que son necesarios tanto el catalizador como la radiación para llevar a cabo la degradación. Esto confirma el fundamento de la fotocatalisis, en el cual el sólido es activado con radiación.

Es importante destacar en la figura 3.16, que en los experimentos de KCN se observa una ligera disminución en la concentración debido al proceso de adsorción de la solución sobre el catalizador.

3.2.2. Degradación de cianuro de potasio

En todas las reacciones llevadas a cabo, se midió el pH en la solución al inicio y al final de la reacción observando una ligera disminución (entre 0.7 y 5% aproximadamente), este fenómeno lo explican Bozzi y col. (2004), considerando los pKa de las especies participantes en la reacción, ya que al degradarse el cianuro se forma el cianato (CNO⁻) con un pKa de 3.9 para el ácido HCNO, diferente del pKa de HCN (9.21).

Tabla 3.1. Resultados de los experimentos propuestos para la degradación de KCN.

VARIABLE		CONDICIONES CONSTANTES	RESULTADOS (% degradado)
Concentración inicial de la solución	25 ppm	150 mg ZnO, 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	58.0
	20 ppm		61.1
	15 ppm		61.93
Long. de onda	254 nm	25 ppm, 150 mg ZnO, 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	23.6
	302 nm		41.2
	365 nm		45.2
Intensidad de radiación	2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	25 ppm, 150 mg ZnO, 365 nm	58.0
	1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$		56.0
	600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$		45.2
Masa del catalizador	100 mg	20 ppm, 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	52.4
	150 mg		61.4
	200 mg		83.9

En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos de los experimentos propuestos para la degradación de cianuro de potasio, los cuales son sustentados por el efecto de cada variable obtenido del diseño factorial de la tabla 3.2, donde los parámetros de masa de catalizador e intensidad de radiación favorecen la degradación en sus niveles altos; del mismo modo, el nivel bajo de la concentración inicial causa un efecto favorable en el proceso fotocatalítico. El

efecto que cada variable aporta a la reacción es muy similar, siendo mayor el de la masa de catalizador.

Tabla 3.2. Resultados del diseño factorial en la degradación de cianuros.

EXPERIMENTO	MASA DEL CATALIZADOR		CONCENTRACIÓN INICIAL DE LA SOLUCIÓN		INTENSIDAD DE RADIACIÓN		RESULTADO
	Nivel	mg	Nivel	ppm	Nivel	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$	
1	-	150	-	20	-	600	59.55
2	+	200	-	20	-	600	70.1
3	-	150	+	25	-	600	45.2
4	+	200	+	25	-	600	51.6
5	-	150	-	20	+	2000	61.4
6	+	200	-	20	+	2000	83.9
7	-	150	+	25	+	2000	58
8	+	200	+	25	+	2000	74.08
EFECTO DE LA VARIABLE	(+)	+ 69.92	(+)	+ 57.22	(+)	+ 69.35	SUMA DE EFECTOS
	(-)	- 56.04	(-)	- 68.74	(-)	- 56.61	
	Σ	13.88	Σ	-11.52	Σ	12.73	
% EFECTO	36.40 %		30.21 %		33.38 %		

3.2.3. Degradación de 2,4-dinitroanilina

En las degradaciones de 2,4-dinitroanilina, se ajustó el pH de la solución antes de llevar a cabo la degradación y se midió al final de ésta, obteniendo valores cercanos a la neutralidad, originados por el contacto del catalizador con la solución.

Tabla 3.3. Resultados de los experimentos propuestos para la degradación de 2,4-dinitroanilina.

VARIABLE		CONDICIONES	% DEGRADADO	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Concentración inicial de la solución	20 ppm	200 mg ZnO, pH 7 365 nm, 1600 μW/cm ²	97.25	12.29 × 10 ⁻²	56.39
	30 ppm		76.02	5.69 × 10 ⁻³	121.81
	40 ppm		23.49	3.01 × 10 ⁻³	230.28
Long de onda	254 nm	20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO, 600 μW /cm ²	53.3	2.47 × 10 ⁻³	280.62
	302 nm		73.05	4.06 × 10 ⁻³	170.72
	365 nm		81.39	5.25 × 10 ⁻³	132.03
Intensidad de radiación	600 μW /cm ²	20 ppm, pH 3, 200 mg ZnO, 365 nm	81.39	5.25 × 10 ⁻³	132.03
	1600 μW /cm ²		97.80	1.239 × 10 ⁻²	55.94
	2000 μW /cm ²		98.80	1.435 × 10 ⁻²	48.30
Masa del catalizador	100 mg	20 ppm, pH 7, 365 nm, 1600 μW /cm ²	90.18	7.12 × 10 ⁻³	97.35
	150 mg		95.40	9.91 × 10 ⁻³	69.94
	200 mg		97.25	1.229 × 10 ⁻²	56.40
	250 mg		97.09	1.229 × 10 ⁻²	57.33
pH	3	220 ppm, 150mg ZnO 365 nm, 1600 μW /cm ²	96.51	1.103 × 10 ⁻²	62.84
	7		95.40	9.91 × 10 ⁻³	69.94
	10		80.83	5.08 × 10 ⁻³	136.45

Tabla 3.4. Resultados del diseño factorial en la degradación de 2,4-dinitroanilina.

EXPERIMENTO	MASA DEL CATALIZADOR		pH		INTENSIDAD DE RADIACIÓN		K	t _{1/2}
	Nivel	mg	Nivel	pH	Nivel	μW /cm ²	min ⁻¹	min
1	-	150	-	3	-	600	5.09 × 10 ⁻³	136.17
2	+	200	-	3	-	600	5.25 × 10 ⁻³	132.02
3	-	150	+	7	-	600	7.45 × 10 ⁻³	93.03
4	+	200	+	7	-	600	9.17 × 10 ⁻³	75.58
5	-	150	-	3	+	1600	1.103 × 10 ⁻²	62.84
6	+	200	-	3	+	1600	1.239 × 10 ⁻²	55.94
7	-	150	+	7	+	1600	9.91 × 10 ⁻³	69.94
8	+	200	+	7	+	1600	1.229 × 10 ⁻²	56.39
EFECTO DE LA VARIABLE	(+)	+9.78 × 10 ⁻³	(+)	+9.71 × 10 ⁻³	(+)	+1.141 × 10 ⁻²	SUMA DE EFECTOS	
	(-)	-8.37 × 10 ⁻³	(-)	-8.44 × 10 ⁻³	(-)	-6.74 × 10 ⁻³		
	Σ	1.41 × 10 ⁻³	Σ	1.27 × 10 ⁻³	Σ	4.67 × 10 ⁻³		7.35 × 10 ⁻³
% EFECTO	19.18 %		17.27 %		63.53 %			

De acuerdo a los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) mostrados en la tabla 3.3, se observa que la velocidad de la reacción de degradación fotocatalítica de 2,4-dinitroanilina se ve favorecida cuando se aumenta la longitud de onda, intensidad y masa del catalizador, así mismo se favorece al disminuir la concentración inicial de la solución. Estos resultados son sustentados por el análisis del diseño factorial mostrado en la tabla 3.4, donde los niveles altos de masa e intensidad de radiación influyen favorablemente en la reacción de degradación; siendo la intensidad de radiación, la variable de mayor influencia.

3.2.3.1. pH de la solución

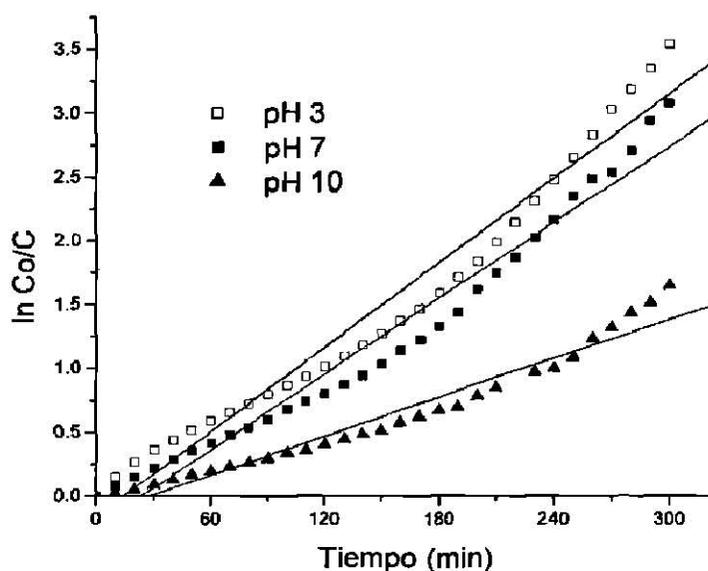


Figura 3.15. Degradación de 2,4-dinitroanilina a diferente pH. Condiciones: solución 20 ppm, 150 mg ZnO, radiación 365nm 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Según la figura 3.15, la degradación en solución ácida es favorecida ligeramente con respecto al pH neutro. Sin embargo, de acuerdo a los resultados producidos en el diseño factorial, el pH ácido mejora la reacción sólo cuando aumenta la intensidad de radiación aplicada. Probablemente, este

comportamiento se debe a la formación de especies oxidantes durante la reacción, producidas por la fotocorrosión del óxido de zinc y a cambios en la estructura de la amina cuando cambia el pH de la solución (figura 3.16).

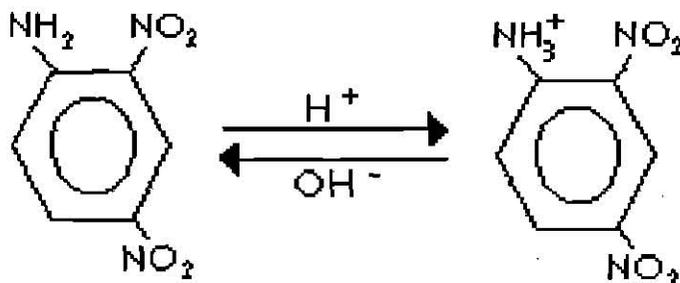


Figura 3.16. Equilibrio ácido-base de 2,4-dinitroanilina.

Para el caso de la degradación en pH básico, la actividad fotocatalítica disminuye considerablemente, esto debido probablemente a la mayor estabilidad de la amina aromática en medio básico. Trabajos previos sobre la degradación de éste compuesto orgánico con otros catalizadores (Hernández 2003), indican que el pH alcalino (pH=10) disminuye la velocidad de su descomposición fotocatalítica .

3.3. ACTIVIDAD DE ZnO CON RESPECTO A TiO₂

Las figuras 3.17 y 3.18, muestran los resultados de la degradación de 2,4-dinitroanilina y cianuro de potasio respectivamente bajo las siguientes condiciones: concentración inicial de la solución 20 ppm, 200 mg de catalizador, radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ y en el caso de 2,4-dinitroanilina la solución se ajustó a pH 3.

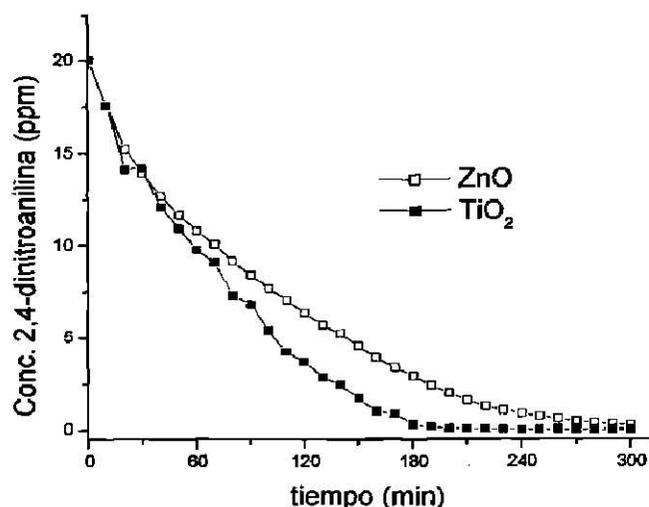


Figura 3.17. Degradación de 2,4-dinitroanilina con ZnO y TiO₂.

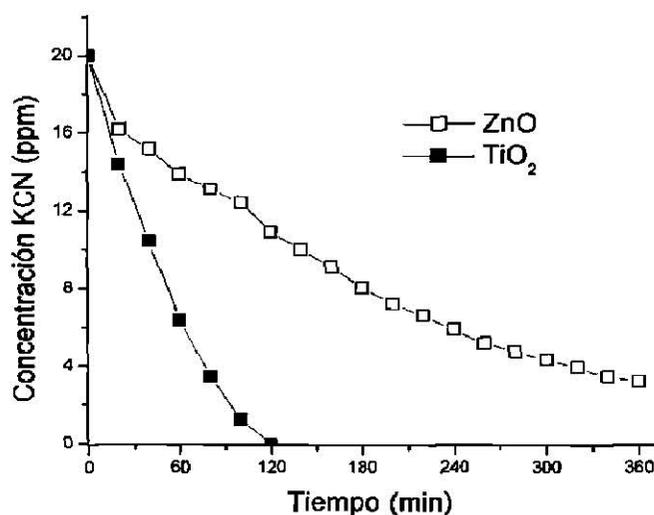


Figura 3.18. Degradación de KCN con ZnO y TiO₂.

Como lo demuestra la figura 3.18, titania presenta mejor actividad en la degradación de KCN, que el óxido de zinc y en un menor intervalo de tiempo. La diferencia en la actividad de estos catalizadores puede explicarse por sus características analizadas con anterioridad, en las cuales TiO₂ posee ventajas como: mayor área superficial y menor valor de E_g , aunque se ha reportado (Frank 1977_b) que la degradación de cianuros con ZnO presenta mejores resultados que con TiO₂ en otras condiciones de radiación.

El estudio de TiO_2 en este trabajo fue sólo usado como referencia, ya que es el semiconductor más estudiado en fotocatalisis hasta el momento y en un gran número de investigaciones se han analizado las variables y su efecto en la degradación de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos (Frank 1977_a y 1977_b, Pollema 1992, Augugliaro 1997 y 1999, López 2001_b).

Tabla 3.5. Comparación de actividades de ZnO y TiO_2

COMPUESTO A DEGRADAR	CATALIZADOR	CONDICIONES	% DEGRADADO
2,4-dinitroanilina	ZnO	Concentración inicial 20 ppm, pH 3, 200 mg de catalizador, radiación 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	98.8
	TiO_2		99.9
Cianuro de potasio	ZnO	Concentración inicial 20 ppm, pH 3, 200 mg de catalizador, radiación 365 nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	83.9
	TiO_2		99.9

Como lo indican los porcentajes de degradación de la tabla 3.5 y la figura 3.17, la actividad del ZnO en la degradación de 2,4 dinitroanilina, es muy semejante a la de TiO_2 ; sin embargo, las dificultades en el manejo de TiO_2 , la separación de éste sólido de la solución y la interferencia causada en las lecturas por espectroscopía UV-Vis, representan una notable desventaja.

3.4. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR ZnO

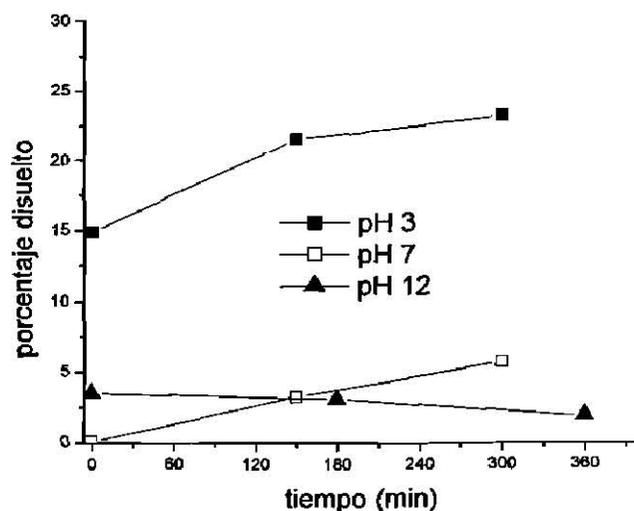


Figura 3.19. Solubilidad de ZnO en soluciones de diferente pH.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la gráfica 3.19, podemos observar que en solución alcalina, la solubilidad de ZnO es muy baja y no se ve afectada durante la reacción, esto ha sido descrito previamente por Frank y Bard (1977b) en la degradación de cianuros, cuando al exponer al catalizador en medio básico sin luz detectaron una cantidad mínima de Zn^{+2} , sin que ésta aumentara al irradiar la solución.

Sin embargo, el pH ácido favorece la solubilidad del óxido de zinc en la solución, observándose una tendencia a incrementar el porcentaje de catalizador disuelto conforme avanza la reacción fotocatalítica, del mismo modo, ocurre a pH 7 aunque en menor porcentaje. En una investigación realizada por Wang y col. (2004), la solubilidad del óxido de zinc se ve favorecida en soluciones ácidas, e incluso reportaron que desde pH 7.3 se produce Zn^{+2} por efecto de la fotocorrosión del catalizador. Por lo que se demuestra que el pH alcalino favorece la estabilidad del ZnO como catalizador.

3.5. REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR ZnO

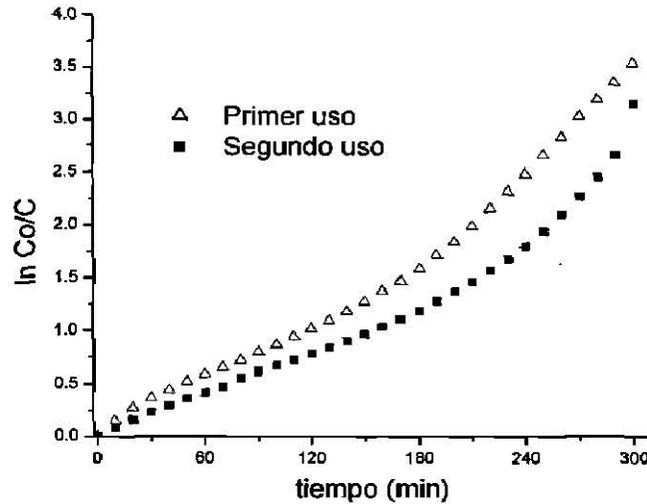


Figura 3.20. Reutilización de ZnO en la degradación de 2,4-dinitroanilina. Condiciones: 20 ppm, pH 3, 150 mg ZnO, radiación 365nm, 1600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

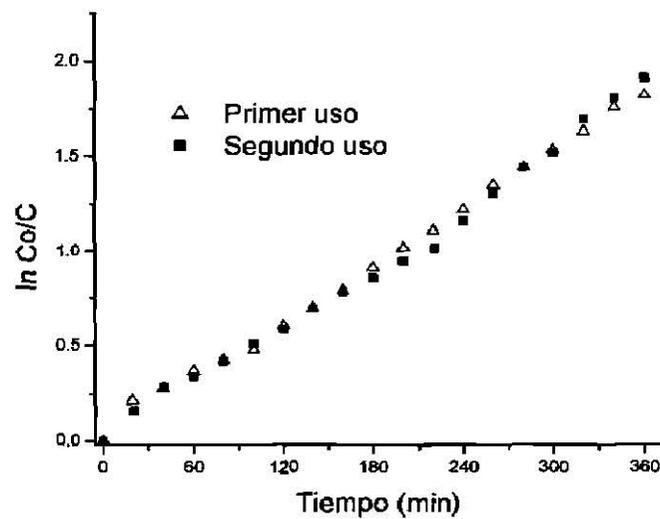


Figura 3.21. Reutilización de ZnO en la degradación de KCN. Condiciones: 20 ppm, 200 mg ZnO, radiación 365nm, 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

La reutilización del catalizador hace a la fotocatalisis un proceso económico. El empleo de semiconductores como el óxido de zinc facilita la separación de la solución por sus características físicas como tamaño y peso, a diferencia de titania coloidal cuya principal desventaja es la dificultad de recuperar todo el sólido usado después del proceso, como lo expresan Chiang (2002) y Ahmed (1995), además el polvo de titania puede contaminar el efluente que lo contiene.

Las figuras 3.20 y 3.21 muestran la actividad de ZnO al ser utilizado por segunda ocasión, con un coeficiente de variación de 16.86% para la descomposición de 2,4-dinitroanilina y 1.68% para KCN. Trabajos previos sobre la reutilización de fotocatalizadores (Ahmed 1995), no reportan variación cuando el catalizador TiO₂ soportado en SiO₂ es utilizado por segunda y tercera ocasión en la degradación de cianuros. En el caso de este trabajo, se observa un comportamiento similar con el ZnO a pesar de utilizarlo suspendido en la solución y no soportarlo en una matriz. Sin embargo, la variación en la degradación de 2,4-dinitroanilina sugiere una fuerte interacción del catalizador por la molécula orgánica, a pesar del tratamiento de separación.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- Las condiciones óptimas con las que se logró el mayor porcentaje de descomposición (98.80/%) de 2,4-dinitroanilina usando ZnO como catalizador, fueron las siguientes: 20 ppm como concentración inicial pH 3 de la solución, 200 mg de catalizador, radiación de 365 nm y una intensidad de 2000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Condiciones muy similares fueron las más óptimas en la degradación de cianuro de potasio a pH alcalino (83.9% de descomposición).
- A concentraciones de la solución relativamente bajas se favoreció la actividad fotocatalítica del ZnO. Del mismo modo ocurrió con el aumento de la longitud de onda, intensidad de radiación y masa del catalizador.
- De acuerdo al diseño factorial en la descomposición fotocatalítica de cianuros con ZnO, se encontró que la variable de mayor influencia es la masa del catalizador. Mientras que en la degradación de 2,4-dinitroanilina fue la intensidad de radiación con este mismo catalizador.
- La estabilidad que exhibe la molécula de 2,4-dinitroanilina a pH alcalino, reduce la velocidad de su degradación, por lo que la descomposición se vio favorecida cuando se trabajó a pH ácido.
- Se encontró que la actividad de ZnO es semejante a la del TiO_2 en la degradación de 2,4-dinitroanilina; a diferencia de la descomposición de cianuro de potasio en la cual, es mayor la actividad del dióxido de titanio.

Sin embargo, la recuperación y manejo de TiO_2 resultó muy complicada, lo que significa en términos prácticos y económicos una desventaja.

- Se usaron radiaciones de baja intensidad y cercanas a la región del visible; lo cual indica que la fotocatalisis heterogénea con ZnO puede llevarse a cabo eficientemente con luz solar sin añadir agentes químicos.

4.2. RECOMENDACIONES

- En este trabajo se estudió la degradación de un solo contaminante a la vez, por lo que se recomienda investigar mezclas de compuestos y su influencia en la velocidad de degradación.
- Es recomendable llevar a cabo más estudios sobre la reutilización del catalizador en la degradación de cianuros, ya que éste promete ser una excelente alternativa desde el punto de vista práctico, económico y técnico.
- Se recomienda el uso de una matriz sólida como sílice para soportar al óxido de zinc y así evitar su lixiviación durante el proceso fotocatalítico; además esto facilitaría el manejo y recuperación del catalizador.
- La actividad del ZnO puede mejorarse si se logra obtener éste compuesto con mayor área superficial y menor E_g , por lo que se recomienda sintetizar éste semiconductor por el método sol-gel para mejorar dichas características.

5. BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, Mohamed S.; Yosry A. Attia. Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water, *Journal of Non-Crystalline Solids* 186, 402-407 (1995)

Akcil, A.; A.G. Karahan ; H. Ciftci ; O. Sagdic. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas sp.*). *Minerals Engineering* 16, Number 7, 643 - 649 (2003)

Al-Ekabi, Hussain; Nick Serpone. 'Mechanistic implications in surface photochemistry' en: Serpone, Nick; Ezio Pellizetti *Photocatalysis fundamentals and applications*, Wiley 457-488 (1989)

Al-Rasheed, Radwan; David J. Whiteknights Cardin. Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 2. Effects of various photocatalytic materials. *Applied Catalysis, A: General* 246(1), 39-48 (2003)

Annachhatre, A. P.; A. Amornkaew. Toxicity and degradation of cyanide in batch methanogenesis. *Environmental Technology* 21, Number 2, 135-145 (2000)

Augugliaro, Vincenzo; L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero and E. Pelizzetti. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicological and Environmental Chemistry* 16, 89-109 (1988)

Augugliaro, Vincenzo; Vittorio Loddo, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano and María José López-Muñoz. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of Catalysis* 166, Issue 2, 272-283 (1997)

- Augugliaro, V.; J. Blanco Gálvez, J. Cáceres Vázquez, E. García López, V. Loddo, M. J. López Muñoz, S. Malato Rdz, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello and J. Soria Ruiz. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today* 54, Issues 2-3, 245-253 (1999)
- Babu, G. R. V.; O. K. Vijaya, V. L. Ross, J. H. Wolfram, K. D. Chapatwala. Cell-free extracts of *Pseudomonas putida* catalyzes the conversion of cyanides, cyanates, thiocyanates, formamide, and cyanide-containing mine waters into ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 45, Numbers 1-2, 273 - 277 (Marzo 1996)
- Blanco Gálvez, Julián; Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal. 'Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte' en: Blesa, Miguel A., Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. CYTED (2001)
- Blesa, Miguel A. 'Introducción' en: Blesa, Miguel A., Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea CYTED (2001)
- Bozzi, A.; I. Guasaquillo and J. Kiwi. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, Issue 3, 203-211 (Agosto 2004)
- Brunauer, S.; P. H. Emmett and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *American Chemical Society* 60, 309-319 (1938)

- Candal, Roberto J.; Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. 'Semiconductores con actividad fotocatalítica' en: Blesa, Miguel A., Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea CYTED (2001)
- Chiang, K.; R. Amal, T. Tran. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research* 6, 471-485 (2002)
- Ding, Z; G. Q. Lu and P. F. Greenfield. Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *Journal of Physical Chemical B* 104, No. 19, 4815-4820 (2000)
- Doménech, Xavier; Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. 'Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes' en: Blesa, Miguel A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea CYTED (2001)
- Dumestre, Alain; Therese Chone, Jean-Marie Portal, Mylene Gerard, and Jacques Bertelin. Cyanide degradation under alkaline conditions by a strain of *Fusarium solani* isolated from contaminated soils. *Applied and Environmental Microbiology* 63, No. 7, 2729-2734 (Julio 1997)
- Environmental Protection Agency U.S. Treatment of cyanide heap leaches and tailings, Technical Report, EPA 530-R-94-037, NTIS PB94-201837, (Septiembre 1994)
- Environmental Protection Agency U.S. Protocol for conducting environmental compliance audits for municipal facilities under U.S EPA's wastewater regulations. U.S. EPA Enforcement and Compliance Assurance (2221-A) EPA 300-B-00-016 (Diciembre 2000)

- Fox, Marye Anne and Maria T. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis, *Chemical Reviews* 93, Number 1, 341-357 (1993)
- Frank, Steven N. and Allen J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of American Chemical Society* 99 (1), 303-304 (1977_a)
- Frank, Steven N. and Allen J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Journal of Phys. Chem.* 81, Number 15 (1977_b).
- Gómez, R.; T. López, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sánchez, F. Tzompanzti, X. Bokhimí. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 193, 217-226 (2003)
- Gonçalves, M. M. M.; A. F. Pinto ; M. Granato. Biodegradation of free cyanide, thiocyanate and metal complexed cyanides in solutions with different compositions. *Environmental Technology* 19, Number 2, 133- 142 (1998)
- Gouvea, Carlos A. K.; Wypych, Fernando; Moraes, Sandra G.; Duran, Nelson; Nagata, Noemi; Peralta-Zamora, Patricio. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere* 40 (4), 433-440 (1999)
- Hernández-Alonso, María D.; Juan M. Coronado, A. Javier Maira, Javier Soria, Vittorio Loddo, Vincenzo Augugliaro. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. *Applied Catalysis B: environmental* 39, 257-267 (2002)

- Hernández, Aracely; L. Torres Martínez, T. López, E. Sánchez, F. Tzompantzi. Photocatalytic properties of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ Sol-gel. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2820-2824 (2002).
- Hernández Ramírez, Aracely. Síntesis del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ vía Sol-Gel, y estudio de sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Químicas, UANL (2003)
- Herrmann, Jean-Marie. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129 (1999)
- Hidaka, Hisao; Toshinobu Nakamura, Akira Ishizaka, Mamoru Tsuchiya and Jincui Zhao. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO_2 surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 66, Issue 3, 367-374 (1992)
- Hisanaga, Teruaki; Harada, Kenji; Tanaka, Keiichi; Masuda, Hitoshi, Mizu Shori Gijutsu. Photocatalytic degradation of trichloroethylene. *Mizu Shori Gijutsu* ISSN: 0026-7015. 29 (8), 483-487 (1988)
- Ismail, A.A.; I.A. Ibrahim, M.S. Ahmed, R.M. Mohamed, H. El-Shall. Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 445-451 (2004)
- Kamat, Prashant V.; Rebecca Huehn, and Roxana Nicolaescu. A "Sense and Shoot" Approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Journal of Phys. Chem. B* 106, 788-794 (2002)

- Kim, B. R., Podsiadlik, D. H., Kalis, E. M. Photochemical destruction of cyanide in landfill leachate. *Journal of Environmental Engineering* 124, Number 11, 1108-1113 (Noviembre 1998_a)
- Kim, Y-J.; T.I. Qureshi, K-S. Min. Application of advanced oxidation processes for the treatment of cyanide containing effluent. *Environmental Technology* 24, Number 10, 1269-1276 (Noviembre 1998_b)
- Lanza, Marcos R. V.; Lanza y Rodnei Bertazzoli. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 22-26 (2002)
- Lehninger, Albert L. *Bioquímica, las bases moleculares de la estructura y función celular*, Ediciones Omega S. A., ISBN 84 282 0211 7 (1977)
- López, Tessy; J. Hernandez-Ventura, R. Gómez, F. Tzompantzi, E. Sánchez, X. Bokhimi, A. García. Photodecomposition of 2,4-dinitroaniline on Li/TiO₂ and Rb/TiO₂ nanocrystallite sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 167, 101-107 (2001_a)
- López, Tessy; R. Gómez, E. Sánchez, F. Tzompantzi and L. Vera. Photocatalytic activity in the 2,4-dinitroaniline decomposition over TiO₂ sol-gel derived catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 22, 99-107 (2001_b)
- Mansilla, Hector D.; Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez. 'Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil' en: Blesa, Miguel A. *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea CYTED* (2001)
- Marci, Guisepppe; Vincenzo Augugliaro, Maria J. Lopez-Munoz, Cristina Martin, Leonardo Palmisano, Vicente Rives, Mario Schiavello, Richard J. D. Tilley y Anna

- Maria Venecia. Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. surface, bulk characterization, and 4-nitrophenol photodegradation in liquid-solid regime. *Journal of Phys. Chem. B* 105 (5), 1033-1040 (2001)
- Monteagudo, José M.; Lourdes Rodríguez , José Villaseñor. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, Issue 2, 117-125 (Febrero 2004)
- Motte, L.; C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon y M. P. Pileni. Synthesis of Cadmium Sulfide in Situ in Cadmium Bis (Ethyl-2-Hexyl) Sulfosuccinate Reverse Micelle: Polidispersity and Photochemical Reaction. *Langmuir* 8, 1049-1053 (1992)
- MSDS. Material Safety Data Sheet, Sigma-Aldrich (2004)
- Ögütveren, Ü. Bakır; E. Törü and S. Kopal. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Research* 33, Issue 8, 1851-1856 (Junio 1999)
- Ollis, David F.; Ezio Pelizzetti, Nick Serpone. 'Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification' en Serpone - Pelizzetti, *Photocatalysis*, WILEY (1989)
- Park, Sung; Dong-Woo Lee, Jae-Chun Lee. Photocatalytic Silver Recovery Using ZnO Nanopowders Synthesized by Modified Glycine- Nitrate Process. *Journal American Ceramic Society* 86 (9), 1508-12 (2003)

- Pollema, Cy. H.; James L. Hendrix, Emil B. Milosavljevic and Ljiljana Solujic, John H. Nelson. Photocatalytic oxidation of cyanide to nitrate at TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 66, Issue 2, 235- 244 (1992)
- Prousek, Josef; Velic, Dusan. Photocatalytic degradation of phenol by aqueous semiconductor dispersions. *Chemicke Listy*, 90 (11), 906-910 (1996)
- Prousek, Josef; Adriana Klcova. Photocatalytic degradation of hexamethylenetetramine in water using ZnO and methylene blue. *Vodni Hospodarstvi*, 46(1), p. 29-32 (1996)
- Prousek, Josef; Monika Slosarikova. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using aqueous semiconductor dispersions. *Vodni Hospodarstvi* 48(5), p. 113-115 (1998)
- Sánchez, Benigno; Ana Isabel Cardona, José Peral y Martha I. Litter. 'Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte' en: Blesa, Miguel A., *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea CYTED* (2001)
- Sclafani, A.; J. M. Herrmann. Comparison of the photoelectronic activities of various anatasa and rutilo forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *Journal of Phys. Chem.* 100, 13655-13661 (1996)
- Sharma, Virenderk; Wayne Rivera, Jeremy O. Smith and Brandon O'brien. Ferrate (VI) oxidation of aqueous cyanide. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2608-2613 (1998)
- Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77(1), 65-82 (2003)

- Sattler, Melanie L.; Howard M. Liljestränd. Method for predicting photocatalytic oxidation rates of organic compounds, *Journal of the Air and Waste Management Association* 53, 3-12 (Junio 2003)
- Skoog, Douglas A; F. James Holler, Timothy A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, 5° edición, McGraw Hill (2001)
- Socha, A.; E. Kusmierk ; E. Chrzescijanska. Electrochemical treatment of dilute cyanide solutions containing zinc complexes by oxidation at carbon felt (Sigratherm). *Journal of Applied Electrochemistry* 32, Number 4, 409-414 (2002)
- Stavart, A.; Lierde A.V. Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, Number 4, 469-474 (Abril 2001)
- Sun, Jing; Lian Gao and Qinghong Zhang. Synthezing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatase Titania Ananoparticles, *J. Am. Chem. Soc* 86 (10), 1677-82 (2003).
- Suri, Rominder P.S.; Junbiao Liu, David W. Hand, John C. Crittenden, David L. Perram, Michael E. Mullins. Hetetogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water environmental* 65, 665-673 (1993)
- Szpyrkowicz, Lidia; Francesco Zilio-Grandi, Santosh N. Kaul, and Anna M. Polcaro. Copper Electrodeposition and Oxidation of Complex Cyanide from Wastewater in an Electrochemical Reactor with a Ti/Pt Anode. *Ind. Eng. Chem. Res* 39 (7), p. 2132 -2139, (2000)

- Tanaka, Keiichi; Hisanaga, Teruaki; Harada, Kenji. Efficient photocatalytic degradation of chloral hydrate in aqueous semiconductor suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 48(1), 155-159 (1989)
- Tissot, P.; Fragniere, M. Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* 24, 509 (Junio 1994)
- Treviño Flores, Norma Nelly. Laboratorio de química orgánica IV "Estrategias de Optimización". Facultad de Ciencias Químicas UANL (2003).
- Vera Pérez, Leticia. Síntesis, caracterización y aplicación de catalizadores de TiO_2 , Fe_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tesis de Licenciatura, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (1999)

6. APÉNDICES

6.1. Apéndice A. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Con esta técnica se estudia el comportamiento de los sólidos en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético (200 - 800 nm), debido a que en esta región se presenta la transición fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción.

El valor de la banda de energía prohibida del semiconductor se calcula a partir de la ecuación 6.1, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción). A partir de los espectros UV-Vis, la E_g es calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$. La longitud de onda en nanómetros correspondiente a dicha extrapolación se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV)

$$(6.1) \quad \alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2}$$

La medición de E_g es un método de discriminación para el estudio *in situ* de las propiedades de los semiconductores. Así la determinación de la banda de energía prohibida por espectroscopía UV-Vis es un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica (Hernández 2002).

6.2. Apéndice B. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo esta basada en el cambio que una molécula sufre en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación y con esto, el campo eléctrico de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio de amplitud de la vibración molecular, teniendo como consecuencia la absorción de radiación (Skoog 2001).

6.3. Apéndice C. ANÁLISIS TEXTURAL

Debido a que en la fotocatalisis, el área superficial es importante por su influencia en la velocidad de reacción, se determinó el área superficial de los sólidos catalizadores por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se utiliza Nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción. El área superficial específica se obtiene a partir de la isoterma de adsorción y se calcula por el método BET considerando la ecuación (6.2):

$$(6.2) \quad \frac{1}{W((P_o/p) - 1))} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

Donde:

W = peso del gas adsorbido a la presión relativa (P/P_o).

W_m = peso de adsorbato en la monocapa de superficie cubierta.

C = constante de BET.

La constante de BET está relacionada con la energía de adsorción en la primer capa adsorbida y es un indicio de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato. El cálculo del área superficial requiere además del conocimiento del área de la molécula del adsorbato (Brunauer 1938, Hernández 2003).

6.4. Apéndice D. DISEÑO FACTORIAL

Un diseño de experimentos es un conjunto de pruebas o experimentos con las siguientes características:

- Dirigidos hacia un objetivo específico.
- Planeados con conocimientos previos.
- Incluyen todas las variables relevantes.
- Suficientes para detectar los efectos importantes y eliminar las variables triviales.
- Arreglados de tal forma que se obtiene la máxima información.

Estos métodos proporcionan un número apropiado de experimento para asegurar con un nivel de confianza predeterminado que los resultados obtenidos sean causados o provocados por los cambios programados en las variables y no por el azar.

El diseño de tipo factorial consiste en la elaboración de un programa de experimentos en base a la fórmula 2^n , donde n representa el número de variables que se incluirán en el proceso o la reacción y el valor resultante de la fórmula determina el número de pruebas a realizar. A cada variable se designan dos niveles uno alto y uno bajo (figura 7.1).

Experimento	X ₁	X ₂	Resultado
1	2	3	A
2	4	3	B
3	2	6	C
4	4	6	D

Figura 7.1. Ejemplo de un diseño factorial

El efecto de cada variable sobre el proceso se calcula por la diferencia del promedio de resultados del nivel alto menos el promedio de resultados del nivel bajo como se muestra en este ejemplo:

$$\text{Efecto de la variable } X_1 = (A + C)/2 - (B + D)/2$$

$$\text{Efecto de la variable } X_2 = (A + B)/2 - (C + D)/2$$

La interpretación de los resultados se guía por el efecto de cada variable, entre más alejado sea el valor de cero, el efecto positivo o negativo de cada variable será cada vez más significativo, por otra parte el efecto en porcentaje se obtiene considerando como un total la suma de los efectos de cada variable (Treviño 2003).

6.5. Apéndice E. ABSORCIÓN ATÓMICA

En la absorción atómica por flama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante el flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta una llama donde se produce la atomización. En el método de llama se llevan a cabo varios procesos, el primero es la desolvatación, en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido, luego la disociación de estas molécula produce un gas atómico. La mayoría de los átomos así formados se ionizan originando cationes y electrones. Las fuentes de radiación en este tipo de técnica es muy específica para cada elemento, por lo que se emplean comúnmente lámparas de cátodo hueco que contienen un metal cuyo espectro se desea obtener (Skoog 2001).

7. ANEXOS

7.1. Anexo A. CURVA DE CALIBRACIÓN DE 2,4-DINITROANILINA.

Se preparó una serie de estándares de 2,4-dinitroanilina (Aldrich) con concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L. Las absorbancias de éstos estándares fueron medidas en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 12 a una longitud de onda de 346 nm. La gráfica obtenida de la curva de calibración se muestra en la figura 8.1.

A partir de ésta gráfica se calculó la concentración de 2,4-dinitroanilina sin degradar, a través del tiempo, durante la reacción de descomposición fotocatalítica de este compuesto orgánico.

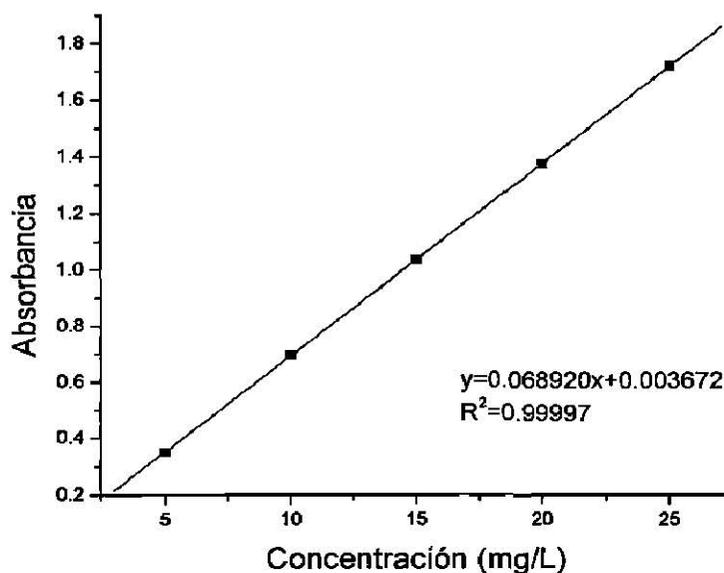


Figura 8.1. Curva de calibración 2,4-dinitroanilina.

7.2. Anexo B. CURVA DE CALIBRACIÓN CON ESTÁNDARES DE ZINC.

Se preparó una serie de estándares a partir de un estándar certificado de zinc de concentraciones 0.412, 0.629, 0.825, 1.031, 1.221 y 1.428 mg/L y sus absorbancias fueron medidas en un espectrómetro de absorción atómica GBC Avanta Ver a una longitud de onda de 231.9 nm, con una lámpara de cátodo hueco para zinc empleando el método por flama. Se utilizó una mezcla de gases aire-acetileno con un flujo para el combustible de 2 L/minuto y 10 L/minuto para el oxidante.

La gráfica obtenida de la curva de calibración se muestra en la figura 8.2. Esta gráfica fue utilizada para calcular la concentración de Zn^{+2} disuelto en la solución, proveniente del ZnO después de las reacciones de degradación.

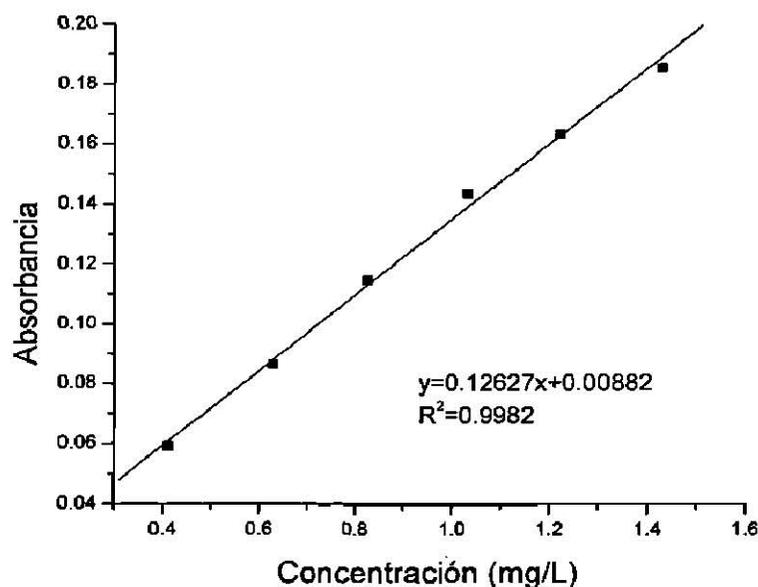


Figura 8.2. Curva de calibración de zinc.

