

# *Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso*

Recibido para evaluación: 07 de Septiembre de 2004

Aceptación: 09 de Junio de 2005

Recibido versión final: 21 de Abril de 2005

Claudia Marcela Rubiano H.<sup>1</sup>

William Alejandro Laguna C.<sup>2</sup>

Carmen Elena Zapata S.<sup>3</sup>

Juan Miguel Marin S.<sup>4</sup>

## RESUMEN

Los fenoles son compuestos orgánicos recalcitrantes y de toxicidad considerable, los cuales se encuentran generalmente en aguas residuales de industrias petroquímicas, papeleras, de producción de pesticidas y herbicidas, entre otras. Convencionalmente estos compuestos son tratados por: adsorción, electroquímica, biodegradación o incineración, sin lograr una remoción óptima, por lo que se hace necesario el estudio de técnicas más eficientes. La fotocatálisis heterogénea es una de ellas, la cual se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor, con el fin de degradar los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales, inocuos para el medio ambiente.

Actualmente los estudios buscan valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso photocatalítico. Estos son: pH, temperatura, intensidad de radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, aditivos y la cinética de reacción, la cual juega un papel muy importante en la aplicación real del proceso. La tendencia de la fotocatálisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, principalmente en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelos, y en aplicaciones de autolimpieza de superficies.

**PALABRAS CLAVE:** Fotodegradación, Fenoles, Fotocatálisis Heterogénea, Tratamiento de Aguas.

## ABSTRACT

Phenols are recalcitrant and quite-toxic organic compounds, which are generally in wastewaters from some industries, such as petrochemical, paper mills, chemical industries of production of pesticides and herbicides, among others. Conventionally these compounds are treated with some treatment, such as electrochemistry, biodegradation or incineration, in which ones it is not achieved an optimal removal of phenols. Due to this becomes necessary the study of more efficient techniques. Heterogeneous Photocatalysis belongs one to them, which one is based on a catalytic reaction that involves the absorption of light on a semiconductor, with the purpose of degrading the organic pollutants to dioxide of carbon, water and mineral acids, these ones innocuous for the environment.

At the moment, studies look for to optimize the values for the different parameters that affect the photocatalytic process. These are: pH, temperature, radiation intensity, reactor design, nature and concentration of the pollutant, preservatives, and kinetics of the reaction. This last one plays a very important role in the real application of the process. The tendency of the photocatalysis is focused to the development of useful prototypes in the industry, mainly in decontamination treatments of air, water, or soils, and in self-cleaning surface application.

**KEY WORDS:** Photodegradation, Phenols, Heterogeneous Photocatalysis, Water Treatment.

1. Ing. Petróleos. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

cmrubian@unalmed.edu.co

2. Ing. Químico. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.

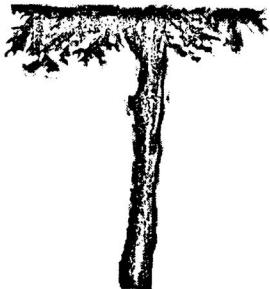
walaguna@unalmed.edu.co

3. Ing. Petróleos Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín Msc. Water Environment

cezapata@unalmed.edu.co

4. Ing. Químico Universidad de Antioquia MSC Ingeniería Ambiental Ph. D en Chemical Sciences.

## 1. INTRODUCCIÓN



El avance en las investigaciones sobre el efecto de los contaminantes en las formas de vida y su incidencia en los ecosistemas, sumado a la demanda de la sociedad por aguas de mejor calidad, se han materializado en regulaciones cada vez más estrictas frente a la disposición de los contaminantes en fuentes de agua. En las últimas tres décadas, la legislación ambiental mundial se ha centrado en exigir la protección de los cuerpos de agua dulce, dada la escasez de la misma.

Dentro de los contaminantes hídricos, los fenoles constituyen un contaminante indeseable (OMS, 1994), pues éstos le confieren al agua características organolépticas desagradables y nocivas para la salud humana, entre otros problemas (Calabrese, 1976; Arena, 1973). Por ello la legislación mundial, y particularmente la Legislación Colombiana, es bastante estricta con las concentraciones permitidas de dicho contaminante en las aguas vertidas (Gómez, 1998). En cuanto a los vertimientos líquidos, el artículo 74 - decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 reglamenta que la concentración para el control de la carga en el caso de los compuestos fenólicos, fenol, es de 0.2 mg/L, pero se deben tener en cuenta los usos asignados al recurso, dado que se aplicará el valor más restrictivo. En el caso de las aguas potables, el valor es de 0.002 mg/L.

Con el fin de cumplir con dicha reglamentación y preservar los recursos naturales, las industrias colombianas utilizan, generalmente, para la remoción de fenoles dos procesos: la biodegradación y la oxidación química tradicional, sin que con éstos se logre un nivel óptimo de remoción (Alzate, 2000; Forero, 2001; Gil, 1998; Guarín, 1997; Hoyos, B. 2003; Monterroza, 2000). En consecuencia, se hace necesaria la búsqueda de métodos de eliminación de compuestos químicos más eficientes. Una de las técnicas estudiadas actualmente para la remoción de fenoles es la fotocatálisis heterogénea, la cual ha sido estudiada desde 1976, pero sólo hasta mediados de los años 80 se plantea la posibilidad de aplicar estos procesos al tratamiento de aguas contaminadas (Cyted, 2003; Peiró, A. M. 2003).

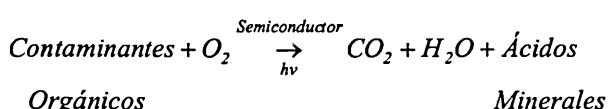
Se ha encontrado que la fotocatálisis heterogénea puede aplicarse principalmente cuando: *i)* la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos cientos de ppm, *ii)* los contaminantes no son biodegradables, *iii)* se requiere degradar mezclas complejas, pues se aprovecha su característica de escasa o nula selectividad y, *iv)* en general si los métodos convencionales son insuficientes o costosos.

Este artículo es el resultado de una revisión bibliográfica de la remoción de fenoles mediante fotocatálisis heterogénea, hecha con el fin de desarrollar posteriormente investigaciones prácticas conjuntamente entre el laboratorio de fisicoquímica aplicada de la Universidad de Antioquia y el Instituto de Estudios Ambientales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

## 2. FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

La Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Entre ellas se encuentra la fotocatálisis, la cual hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato. Si éste es un semiconductor de banda ancha sensible a la luz, sobre el cual se originan fotoreacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial (líquido-sólido o gas-sólido), se denomina a la tecnología fotocatálisis heterogénea (Rincon, 2001; Di Paola, 2003; Esplugas, 2002).

La fotocatálisis heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción global siguiente (Herrmann, 1999; Alberici, 1997):



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) en las partículas de semiconductor. Cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor,  $E_g$ , incide sobre éste, se promueve un  $e^-$  de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un  $h^+$  en la primera. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor, asimismo se desplazan los huecos fotogenerados.

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de éste, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad, cuyo mecanismo se describe en la Figura 1.

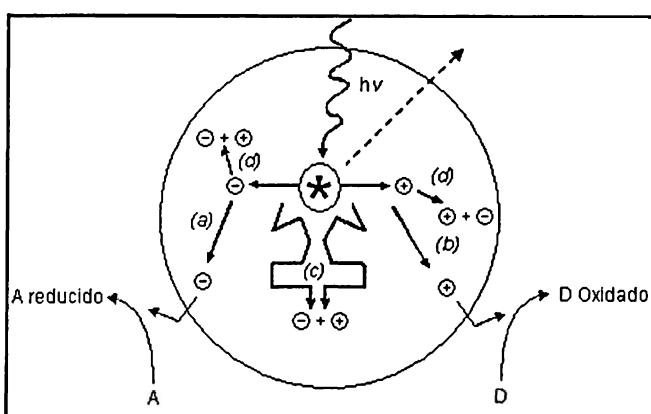
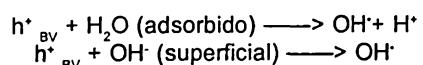


Figura 1.  
Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor - electrolito bajo iluminación.

Los pares  $e^- - h^+$  deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d). La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Cyted, 2003).

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical  $\text{OH}^\cdot$  dando lugar a la formación del radical  $\text{OH}^\cdot$ , que posteriormente oxidará al contaminante de la siguiente forma:



Al mismo tiempo, los  $e^-$  generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente  $\text{O}_2$ , aunque se pueden agregar otras especies como el peróxido para favorecer esta reacción y con esto, la eficiencia global del proceso (Peiró, 2003).

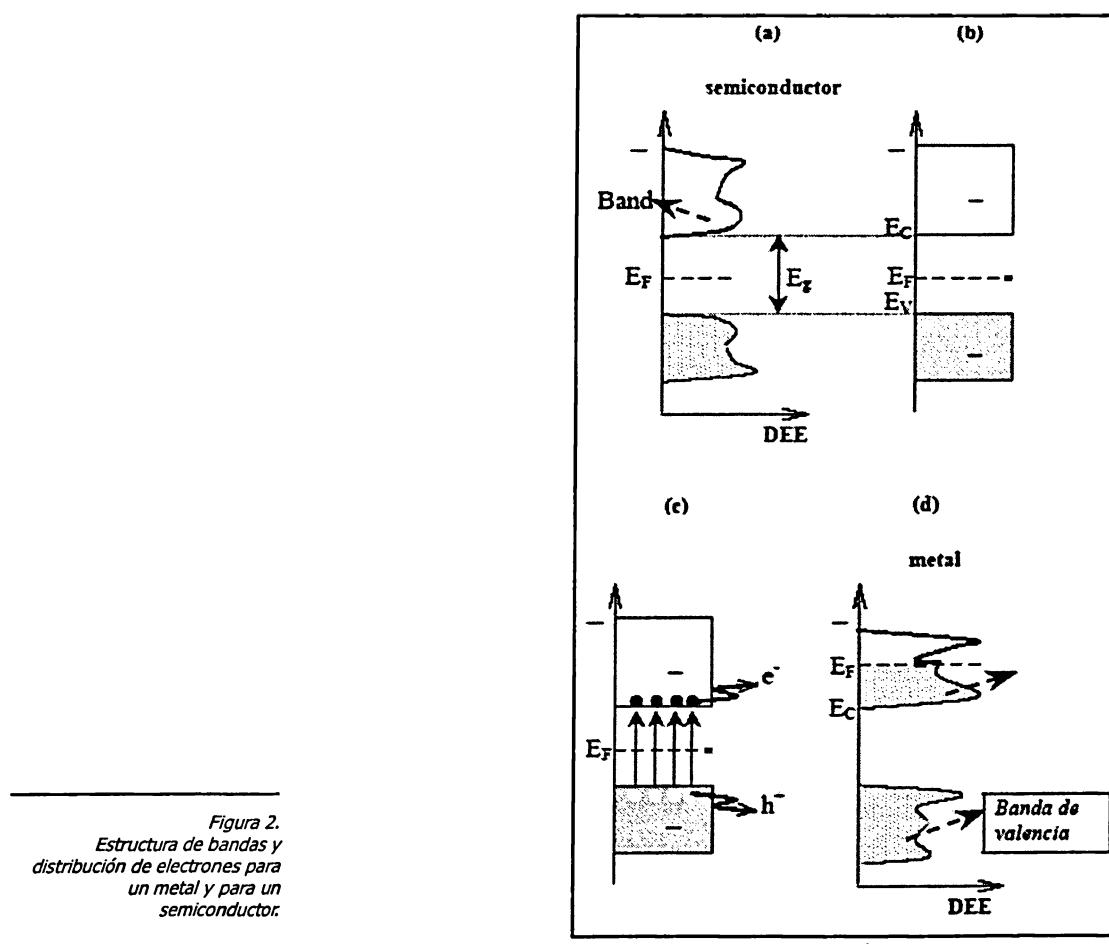
## 2.1. Semiconductores

Los semiconductores de interés en fotocatálisis son sólidos (generalmente óxidos), en los cuales el solapamiento de los orbitales atómicos se extiende formando una red atómica tridimensional, resultando 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" o band gap. Para fines de la fotocatálisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV) de menor

energía, y la banda de conducción (BC) de mayor energía (Fujishima, 2000).

En el estado fundamental, y a 0 K, los  $e^-$  ocupan estados electrónicos (dos  $e^-$  con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, denominada energía de Fermi  $E_F$ , quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la Figura 2.  $E_F$  coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones (b). A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve  $e^-$  a niveles por encima de  $E_F$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_b T$  ( $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura), como consecuencia, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_b T$ .

La posición de la  $E_F$  con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción (d) mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida (a). La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida  $E_g$ . Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción, generando el par electrón hueco (c). (Cyted, 2003).



Algunos semiconductores que pueden ser usados como fotocatalizadores son:  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ , entre otros. De ellos el más utilizado para aplicaciones ambientales es el Dióxido de Titanio  $TiO_2$ , dado que es biológica y químicamente inerte, económico y resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Además, oxida tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones photocatalíticas y no agota su fotoactividad tras una única utilización (Alberci, 1993; Ding, 2000).

El  $\text{TiO}_2$  sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3,02 y 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo únicamente puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de luz solar, la cual corresponde a la región ultravioleta con  $\lambda < 400 \text{ nm}$  (Peiró, 2001).



### 3. MONTAJES EXPERIMENTALES

Para llegar a la mineralización completa de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermediarios, para los cuales resulta también importante demostrar su eliminación, y poder así verificar la eficiencia del proceso fotocatalítico. Esto se logra utilizando técnicas avanzadas de medición. (Iolli, 2003; Loddo, 1999; Leyva, 1998; Salaices, 2004). Entre las más importantes, empleadas en los diferentes trabajos de investigación estudiados, se encuentran:

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra y permite seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Además, la relación DBO/DQO permite evaluar la posibilidad de aplicar un tratamiento biológico al efluente.

El seguimiento del proceso mediante Carbono Orgánico Total (COT) es importante dado que los valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes o intermediarios de mayor persistencia y toxicidad. La determinación del COT es fundamental para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

La Cromatografía, líquida o de gases, es el método más usado en los estudios de laboratorio para la degradación de contaminantes puesto que logra simultáneamente separar, identificar y cuantificar las especies presentes en una mezcla a un tiempo determinado.

Otras técnicas utilizadas, dependiendo de los objetivos específicos de cada investigación son: la Espectrofotometría de Fluorescencia Ultravioleta (UVF), la Espectroscopia de Masas (MS), la Difracción de Rayos X (XRD) y la Microscopía de Rastreo de Electrones (SEM) (Ahmed, 2001; Yu-Hsiang, 2001)

En las diferentes investigaciones se utiliza el  $\text{TiO}_2$  P25 de la compañía Degussa, para tener un punto de referencia común con el cual comparar sus resultados, dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del semiconductor utilizado e incluso de su método de síntesis. Igualmente, éste catalizador es usado como patrón en la búsqueda de semiconductores más eficientes.

Otro factor importante es la homogenización de la mezcla (agua contaminada/catalizador/aditivos). Generalmente la mezcla se agita en ausencia de luz antes de la irradiación. Si el catalizador está suspendido en la solución estudiada, es importante retirarlo mediante filtración (con una membrana de miliporo de 0.45 mm) o centrifugación antes de los análisis (Nogueira, 1999; Pandiyar, 2002; Salaices, M 2004).

### 4. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de fotocatalisis, por lo tanto resultan determinantes en la eficiencia del mismo. A continuación se presentan los resultados obtenidos en algunas de las investigaciones más recientes.

#### 4.1. pH

Los estudios muestran que el pH tiene una notable incidencia en la degradación del compuesto orgánico, pudiéndose lograr mediante su manipulación, una mayor velocidad de reacción y un

mayor porcentaje de degradación, entre otras modificaciones al sistema.

En general el pH inicial de las soluciones en los diferentes estudios es ajustado mediante el uso de NaOH, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ó HNO<sub>3</sub> entre otros.

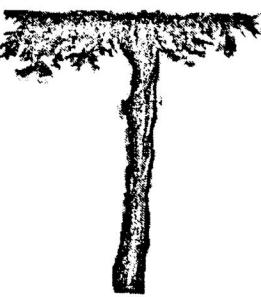
Se ha encontrado que se logra mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, específicamente, en valores de pH que se encuentren cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del catalizador pH<sub>pzc</sub>, el cual es una característica del catalizador que es importante conocer (Pandiyan, 2002). En particular, se ha demostrado que la degradación de los nitrofenoles, se acelera en medio ácido. Para el fenol y algunos derivados como el Catecol, Guayacol y 2-Clorofenol, las investigaciones coinciden en que a un pH = 3 se logra un porcentaje de degradación elevado sobre TiO<sub>2</sub> (Leyva, 1998).

Por otra parte, los resultados obtenidos al elevar el pH por encima de 9, muestran menores conversiones del contaminante y la coagulación de la suspensión de TiO<sub>2</sub>, lo que dificulta su posterior separación por filtrado. Lo anterior se atribuye a que a elevados valores de pH, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa, lo que dificulta la adsorción de muchos intermediarios aromáticos hidroxilados ya que, probablemente, a ese pH dichos compuestos existen como especies aniónicas (Pandiyan, 2002)

Salaices et al. (2004) desarrollaron un modelo de reacción en series-paralelo para describir la degradación de fenol. Los cambios en el pH modificaron la importancia relativa de algunas etapas específicas de estos modelos, llevando a que en algunos casos, no se detectaran algunos de los intermediarios propuestos en el esquema general, como sucedió con el o-Dihidroxibenceno al cambiar el pH de 7 a 4. En general, observaron que un incremento en el pH reduce significativamente los parámetros cinéticos (Salaices, 2004).

#### 4.2. Catalizador

Sobre la superficie del semiconductor se da inicio al proceso fotocatalítico en si, lo que hace necesario estudiar en detalle los diferentes aspectos relacionados con éste (composición, estructura, superficie activa, modo de fabricación, entre otros) para poder encontrar sus características óptimas en un sistema en particular (Ksibi, 2003; Kang, 1999; Dingwang, 1999).



En fotocatálisis heterogénea el catalizador más utilizado es el TiO<sub>2</sub> (Pelizzetti, 1995; Loddo, 1999). Las investigaciones se han centrado en evaluar los cambios en sus propiedades al realizar modificaciones a su estructura. Una de ellas puede ser el dopado con otro metal. Se realizaron comparaciones entre el TiO<sub>2</sub> (anatasa) de Aldrich con el TiO<sub>2</sub>-Ag preparado por un método térmico, en la degradación de fenol y algunos derivados clorados, con y en ausencia de luz, obteniendo una mayor tasa de remoción con el TiO<sub>2</sub>-Ag en todos los casos (Alberci, 1993). Resultados similares se obtuvieron al depositar CdS sobre TiO<sub>2</sub> para degradar 4-Clorofenol, Hidroquinona y Benzoquinona, probablemente debido al menor valor para el nivel inferior de la banda de conducción del CdS (0.5eV < TiO<sub>2</sub>), por lo que se fotosensibiliza el TiO<sub>2</sub> mediante la inyección directa de e<sup>-</sup> de la banda de conducción del dopante, contribuyendo además a reducir la recombinación del par e<sup>-</sup> h<sup>+</sup> luego de la fotoexcitación (Kang, 1999).

En otro estudio se investigó la influencia que tiene el tipo de precursor alcóxido utilizado al preparar el catalizador por el método de sol-gel. Se muestra que en la pirólisis de los alcoholes empleados se producen las especies carbonáceas incrustadas en la matriz de TiO<sub>2</sub> (coke residual), las cuales, según se observó, son responsables de la fotosensibilización del catalizador, permitiéndole operar en la región visible ( $\lambda > 380\text{nm}$ ), donde el precursor ejerció una influencia más notoria en su rendimiento. Los estudios realizados en la región UV no mostraron variaciones significativas en los espectros de reflectancia difusa de los diferentes catalizadores, lo que indica que se mantiene el principio básico de formación del par e<sup>-</sup> h<sup>+</sup> sobre el bandgap del TiO<sub>2</sub> (Lettmann, 2001).

Se ha comparado al TiO<sub>2</sub> Degussa P25 ( $A_{\text{sup}}=55\text{m}^2/\text{g}$ ), con catalizadores preparados en el laboratorio como el Tetratitanato de Bario ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ) y del tipo Hollandita de fórmula general

$\text{Ba}_{3x}\text{Li}_{2x+4y}\text{Ti}_{8-2x-y}\text{O}_{16}$  ( $A_{\text{sup}}=0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Para el estudio se preparan cuatro catalizadores de este último tipo, con  $x$  de 0.34 a 0.36 y, y de 0.08 a 0.12. Se sigue la degradación catalítica del fenol y 4-clorofenol con luz visible y UV sobre estos catalizadores a temperaturas de 30 y 40°C. En todos los casos el  $\text{TiO}_2$  produjo los mayores porcentajes de degradación (del orden de 37%), exhibiendo los otros catalizadores, porcentajes de degradación similares (alrededor de 6%). Esta diferencia se atribuye a las impurezas que se presentan en cada catalizador reveladas en sus espectros de difracción (XRD). Además se observó que dichos catalizadores solo eran activados ligeramente por la luz UV, constituyendo su mayor aplicación en la región visible (Leyva, 1998).



Salaices et al. (2004), han comparado el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 con el del tipo Hombikat UV-100 ( $A_{\text{sup}}=352 \text{ m}^2/\text{g}$ ), para la degradación del fenol a un pH inicial de 7. Se observó que ambos catalizadores desarrollaban una tasa de fotodegradación inicial similar, como evidencia de sus eficiencias cuánticas. Sin embargo, cuando las tasas iniciales son relacionadas con el peso del catalizador (Degussa P25 0.87 g de catalizador y Hombikat UV-100 1.71 g), Degussa P-25 aparece dos veces más activo. Esta diferencia se debe a las diferentes características de aglomeración de los catalizadores, con diferentes coeficientes de extinción asociados (Salaices, 2004).

Respecto a la forma de uso del catalizador, se han realizado estudios para la fotocatálisis de  $\text{TiO}_2$  suspendido y soportado. Cabe anotar que no se ha podido llegar a un acuerdo en cuanto a la dosis de catalizador óptima a utilizar cuando el catalizador se encuentra suspendido, ya que los valores reportados en la literatura varían desde 0.15 a 2.5 para el Degussa P25 (Dingwang, 1999; Prakash, 2002).

Dingwang (1999), plantea un modelo matemático para la degradación de fenol, 4-Clorofenol y 4-Nitrofenol, sobre  $\text{TiO}_2$  suspendido, en un reactor semi-batch de platos circulares con introducción tangencial del líquido. Se pudo apreciar que la dosis de catalizador óptima aumenta con la intensidad de luz incidente y que esta a su vez es una variable importante para definir la altura del reactor. Aún así, en la práctica se acostumbra a usar el catalizador en dosis más altas que la óptima con el fin de contrarrestar otros efectos diferentes a los relacionados con la absorción de radiación.

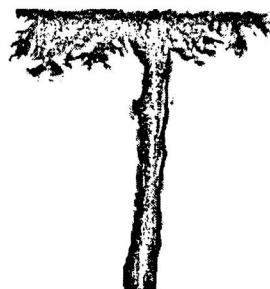
En los sistemas que trabajan con el  $\text{TiO}_2$  soportado, el parámetro a determinar es el espesor óptimo de la capa de catalizador. El área interfacial es proporcional al espesor del catalizador cuando la capa es porosa, lo que lleva a que la oxidación catalítica se favorezca con el aumento de este último. Sin embargo, la resistencia interna a la transferencia de masa para las especies orgánicas y las fotogeneradas (par  $e^- - h^+$ ), también se incrementa con el espesor, lo que aumenta la posibilidad de recombinación del par y reduce la eficiencia de degradación (Dingwang, 1999).

#### 4.3. Contaminante

La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. Para los compuestos fenólicos, se han propuesto diversos mecanismos y, para el fenol en particular, se han detectado intermediarios diferentes en cada caso debido principalmente a variaciones en las condiciones del medio de reacción. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados (Santos, 2002; Rideh, 1997; Tatti, 1991)

Estudios llevados a cabo en mezclas de fenol con algunos clorofenoles en ausencia de luz, han permitido demostrar que entre mayor número de sustituyentes tenga la molécula, mayor adsorción tendrá sobre la superficie del catalizador. Como consecuencia, en las primeras etapas de la fotocatálisis, cuando el catalizador tiene todos sus sitios activos disponibles, se registran mayores velocidades de remoción para los fenoles con mayor número de cloros en su estructura, como puede verificarse experimentalmente para compuestos como el 2-Clorofenol, 4-Clorofenol, 2,4-Diclorofenol, 2,4,6-Triclorofenol y el Pentaclorofenol (Serrano, 1999; Yu, 1997).

No obstante, a medida que transcurre el tiempo de operación los sitios disponibles del catalizador van disminuyendo, lo que convierte las buenas características de adsorción de los



clorofenoles en una desventaja en términos de velocidad y porcentaje de degradación final, por lo que los más sustituidos registrarán los menores valores de estas variables (Rideh, 1997)

Similarmente se ha estudiado la degradación de nitrofenoles de hasta tres sustituyentes, y de hidroxifenoles como la Hidroquinona y el Resorcinol, intermediarios comunes en la degradación del fenol, para los cuales se ha determinado la constante de Hamet (Santos, 2002) (San, 2002). El valor de esta constante traduce el efecto electrónico de los diferentes sustituyentes en el anillo aromático y ha demostrado ser el descriptor más adecuado de la susceptibilidad de una sustancia para ser degradada por fotocatálisis. Un valor positivo indica un grupo electrón-retirado mientras un valor negativo indica un grupo electrón-donado. Según se ha observado, el valor de esta constante aumenta proporcionalmente con los sustituyentes del nitrofenol. La Hidroquinona presentó un comportamiento particular, ya que teniendo dos grupos fuertemente activadores, no es el más reactivo entre los compuestos estudiados (Pandian, 2002; István, 1999). A. Rincon et al (2001), reportan que la baja velocidad de descomposición de la hidroquinona podría relacionarse a un efecto tautomérico ceto-enólico oxido-reductivo. Debido a esto, la oxidación de la hydroquinona a la benzoquinona, por huecos fotogenerados ( $h^+$ ) que se forman en la banda de valencia del semiconductor, puede seguir la captura de un  $e^-$  en la banda de conducción por la benzoquinona, dando lugar a una reacción de recombinación.

Para estudiar la influencia del sustituyente del fenol sobre su cinética de degradación, se preparó una mezcla de fenol con Guayacol, 2-Clorofenol y Catecol. La formación de la mayor parte de los intermediarios corresponde a la reacción de los radicales  $OH^\bullet$  con los anillos aromáticos. Igualmente, se detectaron moléculas formadas a partir del acoplamiento directo de dos radicales fenoxi. En dicho trabajo se proponen esquemas de reacción para la degradación de los compuestos iniciales, que involucran los intermediarios detectados. Mediante el seguimiento con COT se comprobó la degradación de todos los compuestos de la mezcla, así como sus intermediarios. Mediante el seguimiento de las concentraciones con HPLC se notó que cada uno de los compuestos de la mezcla seguía una cinética de degradación del tipo L-H competitiva. Este ajuste cinético fue bueno para todos los compuestos, excepto para el fenol, lo que indicaría que la adsorción del fenol sobre el catalizador se altera significativamente por la presencia de los demás compuestos en el medio de reacción (Peiró, 2001).

En la literatura se ha prestado especial atención a la determinación de la ruta de degradación del fenol, encontrándose diferentes caminos propuestos, según el tipo de intermediarios detectados (Axelsson, 2001). Salaices, 2004, identificó las especies: para - dihidroxibenceno, orto - dihidroxibenceno, 1,2,4 - trihidroxibenceno y 1,4 - benzoquinona, como los principales intermediarios del mecanismo y propone como especies posiblemente formadas con el rompimiento del anillo aromático: ácido mucónico, ácido maleico, ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acético. Resultados similares fueron obtenidos para la degradación del fenol sobre un catalizador de Cobre, en donde coinciden casi todas las especies mencionadas, pero varía el mecanismo de reacción (Santos, 2002).

#### 4.4. Temperatura

En general, el proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación térmica ( $kT = 0.026 \text{ eV}$ ), es muy baja comparada con la energía de activación del  $TiO_2$  ( $3.2 \text{ eV}$ ) por lo que su contribución al proceso de generación del par  $e^- - h^+$ , es muy poca. Como consecuencia de esto, no es necesario suministrar calor al sistema reactivo, característica que hace atractivos a los procesos fotocatalíticos para su utilización en el tratamiento de aguas contaminadas (Barbara, 1995; Christoskova, 2001)

Sin embargo, los cambios en la temperatura pueden afectar la composición del medio de reacción mediante transformaciones térmicas de las especies químicas presentes. Leyva et al. 1998, desarrollaron experimentos con el fin de comparar la influencia de la temperatura en la degradación de fenol y 4-clorofenol, usando los diferentes catalizadores ( $TiO_2$ ,  $BaTi_4O_9$  y Hollandita). Al modificar la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ , se observaron incrementos de hasta 15% y 17% en el porcentaje de degradación del fenol y clorofenol respectivamente. En otro estudio, donde se siguió

la degradación del clorofenol en el tiempo, se hizo variar la temperatura de 15 a 65 °C y se observó una disminución en la concentración final en un 12%. Se estimó que tomando como base una energía de activación de 6.23 kJ/mol, se requeriría un incremento de 103°C para poder duplicar la velocidad de reacción, con la indeseable consecuencia de disminuir la constante de equilibrio de adsorción (Rideh, 1997).

#### 4.5. Radiación

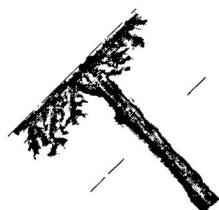
La radiación es la fuente de energía para iniciar el proceso fotocatalítico. Su estudio permitirá establecer el valor adecuado de la longitud de onda a trabajar y la potencia emisiva con que se debe irradiar la solución para procurar un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada (Barbara, 1995).

Alberci-Jardim (1993), estudian la eficiencia de degradación como función del número de lámparas usadas en el fotorreactor. Se utilizaron 3 lámparas de mercurio de alta presión, cada una de 125 W. Se encuentra que el porcentaje de fenol removido muestra una dependencia directa con la intensidad de la luz, dado que el porcentaje de éste es significativamente menor para 125 W y similar para 250 W y 375 W. Sin embargo, la relación de potencia por masa removida de contaminante es de 1.70, 1.69 y 2.15 kW por gramo de fenol respectivamente, mostrando una mayor eficiencia energética para una potencia de 250 W.

Barbara et al. (1995) trabajaron con 2 reactores de membrana Photoperm 30% en peso de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado, en experimentos a escala piloto: i) Módulo WP (2,5 L), lámpara de Hg de baja presión (Input Power 80 W), de luz monocromática, con una sola membrana en acero inoxidable de 2540  $\text{cm}^2$  de área superficial geométrica iluminada y, ii) Módulo WW (20 L), lámpara de Hg de Alta presión de luz policromática (Input Power 2kW), de tres capas de membrana fotocatalítica con 11000  $\text{cm}^2$  de área superficial geométrica iluminada.

Se estudia la influencia de la intensidad de la radiación trabajando solo con el módulo WW, y se observa que a bajos flux radiactivos I (flujo por unidad de área) la velocidad de reacción varía directamente proporcional, mientras que a altos flux radiactivos, la variación se da proporcional a  $I^{1/2}$ . Se observó un valor umbral para I, a 300 W, por debajo del cual la influencia sobre la velocidad de reacción disminuye, lo que se atribuye a disipación de la energía UV en la estructura polimérica de las membranas. Por otra parte, a altas I, se da una saturación óptica del semiconductor, por lo que después de cierto valor, la velocidad de reacción permanecerá invariable aunque se incremente el flux radiactivo (Barbara, 1995).

Leyva et al (1998) encuentran que el fenol se degrada fácilmente en la presencia de  $\text{TiO}_2$  (0.2 g) iluminado por luz UV, puesto que luego de 24 horas de reacción con luz visible el porcentaje de remoción es de 38.5%, mientras que para solo 6 horas de exposición de luz UV la remoción es de 32.2%. Otros catalizadores (Tetratitanato de Bario, Hollandita I, II, III y IV) eran activados ligeramente por la luz UV. El 4-Clorofenol, presenta un comportamiento más significativo que el del fenol, dado que la remoción aumenta de 35.7% luego de 24 horas de exposición a la luz visible, a 40.7% luego de 6 horas de exposición a la luz UV.



#### 4.6. Fotoreactor

Los reactores fotocatalíticos pueden ser operados principalmente de las siguientes formas: i) el fotocatalizador puede estar inmovilizado, sobre un soporte fijo tal como fibra de vidrio, o en la pared del reactor y, ii) estar disperso en la fase acuosa. Los fotoreactores son generalmente cilindros con la lámpara coaxialmente ubicada en el centro o, de placas planas con la lámpara ubicada a una distancia fija sobre la superficie (Horikoshi, 2002; Alemany, 1997; Gun, 2003; Molinari, 2000; Puma, 2003).

Los reactores fotocatalíticos pueden manejar altas tasas de flujo, lo cual permite un mejor contacto contaminante - partículas de fotocatalizador (Yue, 1997).

Algunos requisitos para los fotoreactores con el catalizador disperso en el agua residual son:

- Una apropiada fuente de fotones.
- Una óptima geometría y configuración del reactor para la eficiente interacción de los fotones con las partículas de photocatalizador.
- La hidrodinámica del reactor debe ser compatible con la potencia y re-utilización del photocatalizador.
- Si se introduce oxígeno o aire dentro del reactor, la fase gas debe estar bien dispersa para permitir una transferencia de masa eficiente.

En principio, la constante cinética de la reacción  $k$ , debería ser la misma independiente de donde se lleve a cabo la reacción photocatalítica. No sucede lo mismo con la concentración de cargas en el semiconductor, que dependerá del flujo de fotones absorbidos por el catalizador. Este flujo fotónico dependerá de múltiples factores, pero principalmente de la naturaleza de la fuente de radiación, la geometría del sistema, fuente de radiación-reactor y, las características ópticas del medio de reacción.

Barbara et al (1995) estudian la velocidad de reacción en función de la concentración de fenol inicial para dos reactores de membrana, obteniéndose un buen ajuste a la cinética de Langmuir, por lo que fue posible obtener valores de los coeficientes cinéticos  $k$  y  $K$ , los cuales al compararse para ambos tipos de reactor, permitieron observar una eficiencia 22 veces mayor para el reactor de baja presión (WP) respecto al de alta presión (WW) a altas concentraciones, ventaja que aunque se redujo a 8 veces en la zona de bajas concentraciones, sigue siendo considerable y energéticamente favorable.

Los experimentos realizados aumentando la relación área/longitud de la membrana, permitieron confirmar la importancia de este parámetro en el diseño del fotorreactor, ya que la velocidad de reacción está fuertemente influenciada por el valor que éste tome. Además se hizo variar el flujo para tres concentraciones de fenol fijas, lo que permitió observar 2 zonas donde la velocidad de reacción permaneció constante, siendo menor el valor de ésta en la zona de flujos bajos. La zona de transición de la velocidad de reacción baja a la alta, se atribuye al cambio en el régimen de flujo de laminar a turbulento.

Se observó que el factor de ganancia de las membranas aumentó con la concentración de fenol, lo que se atribuye a las buenas características de las membranas microporosas utilizadas. Dichas membranas permiten una alta permeación del flux y una renovación eficiente de la superficie, siempre y cuando el flujo sea suficientemente alto, de tal forma que tanto las especies fotoproducidas como las presentes en las inmediaciones de la membrana, puedan recibir un suministro apropiado de sustrato para reaccionar y mejorar el proceso difusivo limitante de la velocidad de reacción.

#### 4.7. Aditivos

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso, ya sea inhibiéndola, como en el caso de los cloruros, sulfatos y fosfatos (también nitratos y percloratos en menor medida) los cuales compiten con el contaminante por los espacios disponibles en el catalizador o, favoreciendo la velocidad de degradación como sucede con agentes oxidantes tales como el oxígeno, el peróxido y el ión persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), siendo el  $O_2$  el más empleado por ser más económico y de fácil consecución, aún cuando los otros tienen una mayor influencia en la velocidad de la reacción photocatalítica (Chun, 2000).

La presencia de un agente oxidante es necesaria para remover los e· fotogenerados para la continuación de la oxidación photocatalítica de los compuestos orgánicos. De lo contrario, los fotones acumulados en la partícula de catalizador se recombinarían con los huecos, que son los iniciadores de la reacción photocatalítica. Alberci et al (1993), encontraron que la descomposición del fenol sobre  $TiO_2$  en soluciones no aireadas, fue mucho más lenta comparada con las aireadas.



Dingwang et al. (1999) observaron que la actividad catalítica estuvo casi totalmente suprimida en la ausencia de O<sub>2</sub> y que la concentración de estado estable de éste tiene un efecto profundo en la velocidad de fotodescomposición del contaminante. Además, condujeron una serie de experimentos variando la razón de concentraciones O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, y confirmaron que fue casi nula la degradación del contaminante al suministrar solamente N<sub>2</sub> y fue aumentando conforme se incrementaba esta razón. Propusieron la siguiente ecuación para evaluar la influencia del oxígeno disuelto en el coeficiente cinético de degradación:

$$k_{obs} = \frac{kK_{O_2}P_{O_2}}{1 + K_{O_2}P_{O_2}}$$

Siendo K<sub>O<sub>2</sub></sub> considerada como la constante de adsorción del oxígeno disuelto sobre TiO<sub>2</sub>, y k un parámetro dependiente de las condiciones experimentales

Se ha estudiado el efecto de las especies transportadoras de carga (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ag<sup>+</sup>) en la cinética de descomposición del fenol. Los resultados de los experimentos se ajustaron al modelo L-H, tanto para la adsorción del fenol como del O<sub>2</sub>, aunque la variación en la concentración de este último, ejerció una mayor influencia sobre la velocidad de reacción, lo que permite afirmar que el O<sub>2</sub> se adsorbe con más fuerza a la superficie del catalizador (Malato, 2000).

Se hacen experimentos adicionando Ag<sup>+</sup> (eficiente receptor de e<sup>-</sup>), para aclarar el papel del O<sub>2</sub>, en dos efectos que se le atribuyen: receptor de e<sup>-</sup> y posible reacción con los radicales formados. Se encuentra que el O<sub>2</sub> sólo funciona como un agente receptor de electrones, pues fue posible fotodegradar el fenol en ausencia de éste, cuando se le reemplazó por el ión Ag<sup>+</sup> e incluso superado en cuanto a la velocidad de reacción. De lo anterior se concluye que el fenol se degrada principalmente por vía transferencia electrónica directa con los huecos h<sup>+</sup> fotogenerados, teniendo mayor afinidad por éstos que el H<sub>2</sub>O o el ión OH<sup>-</sup> (Dingwang, 1999)

Estudiando el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la velocidad de reacción, se observa que con éste se obtienen mayores velocidades de degradación que con el O<sub>2</sub>, ya que cumple eficientemente con dos funciones: acceptor de electrones y capturador de huecos, siguiendo una cinética de orden 0 en su velocidad de fototransformación. La presencia de fenol disminuye la pendiente de esta velocidad debido a que compite con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por los radicales OH<sup>•</sup> y por los huecos fotogenerados (István, 1999).

Por otra parte, para investigar el papel que cumple el O<sub>2</sub> en la fotocatálisis de 3,4-diclorofenol sobre TiO<sub>2</sub> usando luz UV, se parte de la suposición que el contaminante se degrada sólo mediante dos mecanismos: i) reacción directa con el radical hidroxilo o, ii) por reducción con un e<sup>-</sup> generado en un sitio defectuoso en la superficie del catalizador (reacción de declorinación). Se comprobó que más que disminuir la recombinación del par e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>, el O<sub>2</sub> tiene dos importantes funciones: acceptor de un átomo de hidrógeno (deshidroxilación) en el mecanismo de reacción directa con el radical hidroxilo, e inhibidor de la reacción de declorinación, al adsorberse sobre los sitios defectuosos, Ti<sup>3+</sup>, de la superficie del TiO<sub>2</sub>. Además se encuentra que manipulando la concentración de O<sub>2</sub>, se puede definir la predominancia de uno u otro mecanismo, siendo preferible promover el de la reacción con el OH<sup>•</sup>, lo que se logra elevando la concentración de O<sub>2</sub>. La declorinación tiene la desventaja de ser menos eficiente y de llevar a la formación de HCl (Rota, 1996).

## 5. VENTAJAS

La Fotocatálisis presenta algunas ventajas comparativas, frente a las técnicas convencionales usadas para la descontaminación de aguas, entre ellas se encuentran:

- Facilidad para el tratamiento de mezclas de compuestos (no selectividad).
- Tiempos cortos para la remoción.
- Obtención de efluentes de óptima calidad (mineralización completa).
- Bajos costos de operación.

- Menor consumo de energía.
- Mejor adaptación a diferentes condiciones de operación.
- Transforma químicamente el contaminante, no sólo lo cambia de fase.
- El proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura.

## 6. APLICACIONES Y TENDENCIAS

La fotocatálisis heterogénea se encuentra en un nivel preindustrial, pues sólo se han construido algunas plantas pilotos en el mundo. Un buen ejemplo es la Planta Solar Almería (PSA), para el tratamiento de pesticidas, en la provincia española de Almería (Feitz, 2000; Herrmann, 1999; Blanco, 1996; Minero, 1995; Giménez, 1999).

Algunos estudios demuestran la eficiencia de la fotocatálisis heterogénea, en la remoción de la fracción soluble en agua (WSF) de petróleo crudo en agua salada, lo cual disminuiría los impactos ambientales causados por derrames de petróleo en el mar. También se ha demostrado que la fotocatálisis transforma algunas sustancias orgánicas no-biodegradables a formas biodegradables, sirviendo así como tratamiento previo al tratamiento biológico en efluentes altamente contaminados. Igualmente, la fotocatálisis ha sido estudiada como una técnica alternativa en la limpieza *in situ* de suelos superficiales contaminados con pesticidas y herbicidas (Higarashi, 2000).

Otras aplicaciones recientes, desarrolladas por compañías japonesas, son: i) la descontaminación de ambientes a través de la utilización de filtros impregnados con  $TiO_2$ , que son iluminados y capaces de degradar sustancias causantes de mal olor (Nogueira, 1999), ii) pinturas de esterilización fotocatalítica para revestimientos antibactericidas y auto-limpiantes de paredes, en centros quirúrgicos (Nogueira, 1999), iii) vidrios y espejos antiempañantes (Nogueira, 1999), iv) lámparas auto-limpiables para iluminación de túneles (Fujishima, 2000) y, v) tratamiento de tumores cancerosos, hasta ahora solo estudiado en animales (Sakai, 2000).

Las investigaciones actuales apuntan a la aplicación de la fotocatálisis a escala industrial, por lo cual los estudios particulares buscan:

- Modelos matemáticos que tengan en cuenta inconvenientes como el efecto de dispersión de la luz (efecto pantalla) y que puedan aplicarse fácilmente al diseño del fotorreactor y al escalado (Kari, 2002).
- Un método técnica y económicamente viable para la recuperación y reutilización del catalizador a escala industrial. A nivel de laboratorio la filtración es 100% eficiente usando membranas de 0.45im (Salaices, 2004; Nogueira, 1999).
- Aumentar la eficiencia del photocatalizador, ya que incluso el más utilizado hasta el momento,  $TiO_2$ , presenta un bajo rendimiento cuántico (< 5%) que conlleva a una rápida recombinación entre los  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados. La disminución de la recombinación se ha conseguido de diversas maneras: i) mediante iluminación periódica controlada, ii) a través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente, iii) dopando el  $TiO_2$  con metales como Ag, Au, Cu, Fe, Pt y, iv) mediante el uso de materiales mixtos (composites), como  $TiO_2/SnO_2$  o  $TiO_2/ZnO$  (Peiró, 2001).
- Modificar los catalizadores ampliando su espectro de absorción con el fin de aprovechar la radiación visible. Una posibilidad es la fotosensibilización con especies inorgánicas, como el cloruro de platino IV o, el Nitrógeno.

Existe un área de investigación que estudia la combinación de la fotocatálisis con otras técnicas, ya que aunque la fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser adecuada para la destrucción de un amplio número de compuestos, en algunos casos la completa mineralización se alcanza muy lentamente y la eficiencia de los procesos, en términos de consumo de energía, sólo presenta ventajas para efluentes muy diluidos (Peiró, 2003).

Múltiples estudios muestran un efecto sinérgico en la combinación de la fotocatálisis heterogénea con otros procesos avanzados de oxidación, todos ellos en la generación de especies

radicales capaces de oxidar la materia orgánica (Ollis, 2000). Las microondas y los ultrasonidos (Peiró, 2003), también se utilizan de manera conjunta con la fotocatálisis.

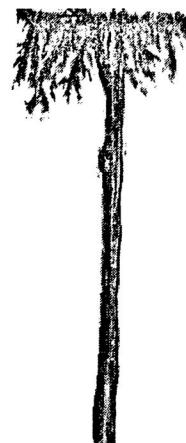
## 7. CONCLUSIONES

La fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser una tecnología viable para la remoción de fenoles.

Se ha encontrado que los parámetros de mayor importancia dada su influencia en el proceso fotocatalítico, son los siguientes:

1. Las condiciones de pH del medio acuoso, tienen una marcada influencia en la velocidad y el porcentaje de degradación final de los fenoles, los mayores resultados se obtuvieron con un pH ácido.
2. Las propiedades del semiconductor son relevantes, dado que es allí donde se da inicio al proceso fotocatalítico. El catalizador más empleado, el TiO<sub>2</sub>, ha mostrado un buen desempeño a nivel de laboratorio pero se hace necesario mejorar sus propiedades de absorción de luz visible y su actividad fotocatalítica para posteriores desarrollos a escala industrial.
3. Los compuestos fenólicos obedecen a una cinética del tipo L-H en la reacción de degradación. Los mecanismos de reacción se encuentran bien estudiados en la literatura al igual que el efecto de los sustituyentes en la velocidad del mismo.
4. La temperatura no es determinante en la reacción de fotocatálisis puesto que los fenómenos térmicos tienen un efecto mínimo en la generación del par e-h<sup>+</sup>, por lo tanto, no se requiere suministrar calor al sistema reactivo.
5. En general, la irradiación con luz ultravioleta permite obtener mayores porcentajes de degradación en un tiempo menor que con luz visible. Sin embargo, dada la abundancia de la luz solar en el medio ambiente, se deben buscar sistemas fotocatalíticos que logren su mayor aprovechamiento. Es importante conocer el intervalo de intensidad de radiación en el cual se va trabajar, dado que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta el flux radiactivo, hasta alcanzar un punto máximo, a partir del cual permanecerá invariable, por lo que suministros posteriores de radiación, serán desaprovechados.
6. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor, tales como la geometría, la óptica, distribución de la luz, tipo de flujo, entre otros, influyen sobre el resultado final de la reacción. El diseño de fotoreactores es apreciablemente más complejo que el de reactores térmicos, especialmente cuando el absorbador de luz constituye una de las fases de un sistema heterogéneo, como ocurre en una suspensión acuosa de dióxido de titanio.
7. Es necesario el uso de un agente oxidante en la reacción fotocatalítica. Por diversas razones, el O<sub>2</sub> ha sido el más utilizado, y se ha encontrado que en algunos casos, también reacciona con los intermediarios formados en el proceso. Otros agentes oxidantes como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, aunque de más difícil adquisición, proveen una notable mejoría en la degradación de los fenoles.

Teniendo en cuenta los avances de las investigaciones en el laboratorio y los logros alcanzados a escala piloto, los esfuerzos deben dirigirse ahora a la aplicación industrial de esta tecnología, mediante el diseño de sistemas que permitan alcanzar porcentajes de remoción de fenoles adecuados buscando la continua optimización del proceso.

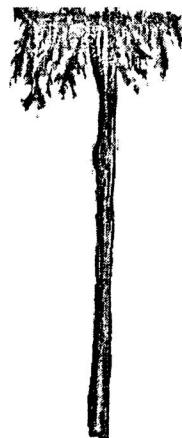


## 8. BIBLIOGRAFIA

- Ahmed, S.; Kemp, T. J. y Unwin, P. R., 2001. Photomineralisation Kinetics of Aqueous Chlorophenols at a Supported TiO<sub>2</sub> Surface Studied by the Channel-flow Method with Electrochemical Detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 69-78.
- Alberici, R. M., Jardim, W. F., Nogueira, R. F. P., Mendes, M. A. y Aberlin, M. N., 1999. Photocatalytic Degradation of Phenol and Trichloroethylene: On-line and Real-Time Via Membrana Introduction Mass Spectrometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1754-1758.

- Alberici, R. M., Jardim, W. F. y Nogueira, R. F. P., 1997. Heterogeneous Photocatalysis: An Emerging Technology for Remediation of VOC Contaminated Environments. Ciencia e cultura Jurnal of the Brazilian Association for the Advancement of Science. Vol 49 (1/2), 14-24.
- Alemany, L. J., Bafares, M. A., Pardo, E., Martin F., Galán-F, M. y Blasco, J. M., 1997. Photodegradation of Phenol in Water Using Silica-supported Titania Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 13, 289-297.
- Alzate, R. A. y Botero, C. A., 2000. Algunas Técnicas usadas en el Tratamiento de Aguas Residuales Fenólicas. Revista Departamento de Ciencias Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Junio, 20-29.
- Arena, J., 1973. Poisoning, Toxicology, Symptoms, Treatments 3ra Ed., American lectures series.
- Axelsson, A. K. y Dunnea, L. J., 2001. Mechanism of Photocatalytic Oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO<sub>2</sub> Semiconductor Surfaces. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 144, 205-213.
- Barbara, B., Cavicchioli, A. y otros, 1995. Pilot-Plant-Scale Photodegradation of Phenol in Aqueous Solution by Photocatalytic Membranes Inmobilizing Titanium Dioxide. Chemosphere Vol 30 N. 10, 1861-1874.
- Blanco, J., Malato S. y Richter, C., 1996. Solar Detoxification Plant for a Hazardous Plastic Bottle Recycling Plant in El Ejido: Feasibility Study. CIEMAT - Plataforma Solar de Almería (PSA). 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies. Köln, Germany. October 6-11.
- Calabrese, A.I. y Astolfi, E. A., 1976. Toxicología, Kapelusz (Argentina).
- Chen, J., Eberlein, L. y otros, 2002. Pathways of Phenol and Benzene Photooxidation Using TiO<sub>2</sub> Supported on a Zeolite. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148, 183-189.
- Christoskova, St. G., Stoyanova, M. y Georgieva, M., 2001. Low-temperature Iron-modified Cobalt Oxide System Part I. Preparation and Characterisation. Applied Catalysis A: General 208, 235-242.
- Chun, H., Yizhong, W. y otros, 2000. I. Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis. Chemosphere 41, 1205-1209.
- Decreto 1594 del 26 de Junio de 1984 de la Legislación Colombiana. Disponible en: [www.minambiente.gov.co](http://www.minambiente.gov.co)
- Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G. y Savinov, E., 2003. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Nitrophenols. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155, 207-214.
- Ding, Z., Lu, G. Q. y Greenfield, P. F., 2000. Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. J. Phys. Chem. B, 104, 4815-4820.
- Dingwang, C. y Ajay, K. R., 1999. Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. Applied Catalysis B: Environmental 23, 143-157.
- Dreisbach, R., 1980. Hanbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment, Lange Medical Publications. Estados Unidos.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras S., Pascual E. y Rodríguez, M., 2002. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Barcelona. Water Research 36, 1034-1042,
- Feitz, A. J., Boyden, B. H. y Waite, T. D., 2000. Evaluation Of Two Solar Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors. Wat. Res. Vol. 34 No. 16, 3927-3932.
- Forero, J.E. y Duque J.J., 2001. Ozone for phenol treatment in industrial wastewater, CTyF, 2, 2, Dic
- Francis A. Phenols; parte de: Organic Chemistry 5th ed. by, On-Line Learning Center, University of Calgary. Documento disponible en: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey5th/Ch24/ch24-1.html>
- Fujishima, A. y Rao, T. N., 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. Jounald of Photochemistry and Photobiology C: Photochemestry Reviews 1, 1-21.

- Fujishima, A.. Rao, T. N. y Tryk D. A.. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21.
- Garcia J. y Diez F., 1989. Métodos Alternativos para el tratamiento de efluentes fenólicos industriales. *Ingeniería Química Madrid*. pp151-157.
- Gil, L. H.. 1998. Degradación biológica del fenol por lodos activados: respuesta del sistema al incremento de carga. *DYNA Revista Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín*, N.125, 36-40, Julio.
- Giménez, J., Curcó, D. y Queral, M.A., 1999. Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up. *Catalysis Today* 54, 229-243.
- Gómez M. C., 1998. Remoción de Fenoles de las Aguas de Producción de los Campos Trinidad y Barquerena [Trabajo Dirigido de Grado]. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Guarin, L. M., 1997. Estudio Cinético de la Degradación de Fenol por Oxidación Química con Peróxido de Hidrógeno Catalizada con Luz Ultravioleta. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Gun, D. L., Soon, K. J. y Yeon, J- J., 2003. Photocatalytic Decomposition of 4-Nitrophenol Over Titanium Silicalite (TS-1) Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 239, 197-208.
- Herrmann J. M., 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- Higarashi, M. M. y Jardim, W. F., 2000. Photocatalytics Treatment of Pesticide-Contaminated Soil using Solar Light and Titanium Dioxide.
- Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H. y Serpone N., 2002. Photodecomposition of a Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized Fiberglass Cloth. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 117-129.
- Hoyos, B., 2003. Recuperación de fenol de aguas residuales industriales por tratamiento con NaCl. *DYNA Revista Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín*, N.139, 25-34, Julio.
- Iolli, R. L. y Jardim, W. F., 2003. Photochemical Transformations of Water-Soluble Fraction (WSF) of Crude oil in Marina Waters. A Comparison Between Photolysis and Accelerated Degradation with TiO<sub>2</sub> using GC-MS and UVF. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 155, 243-252.
- István, I. y András, D., 1999. Investigation of the Photodecomposition of Phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. II. Effect of Charge-Trapping Species on Product Distribution. *Applied Catalysis A: General* 180, 35-45.
- Kang, M. G., Han H.E. y otros, 1999. Enhanced Photodecomposition of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution by deposition of CdS on TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 125, 119-125.
- Kari, P. y Mika, S., 2002. Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: a Review. *Chemosphere* 48, 1047-1060.
- Ksibi, M., Zemzemia, A, y otros, 2003. Photocatalytic Degradability of Substituted Phenols Over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159, 61-70.
- Lettmann, C., Knut, H. y otros, 2001. Visible Light Photodegradation of 4-chlorophenol with a Coke-containing Titanium Dioxide Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 32, 215-227.
- Leyva, E., Moctezuma, E. y otros, 1998. Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by BaO-Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Catalysis Today* 40, 367-376.
- Litter, M., 1986. Farmacología: experimental y Clínica, 7ed, Ateneo.Argentina.
- Loddo, V., Giuseppe, M. y otros, 1999. Preparation and Characterisation of TiO<sub>2</sub> (anatase) Supported on TiO<sub>2</sub> (rutile) Catalysts Employed for 4-nitrophenol Photodegradation in Aqueous Medium and Comparison with TiO<sub>2</sub> (anatase) Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 29-45.
- Loddo, V., Marcí, G.; Martín, C., Palmisano, L., Rives, V. y Sclafani, A., 1999. Preparation and



- Characterisation of TiO<sub>2</sub> (anatase) Supported on TiO<sub>2</sub> (rutile) Catalysts Employed for 4-nitrophenol Photodegradation in Aqueous Medium and Comparison with TiO<sub>2</sub> (anatase) Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, 29-45.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P. y Campos, A., 2000. Optimising Solar Photocatalytic Mineralisation of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species; Application to the Recycling of Pesticide Containers. *Applied Catalysis B: Environmental* 28, 163-174.
- Minero, C., 1995. A Rigorous Kinetic Approach to Model Primary Oxidative Steps of Photocatalytic Degradations. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 421-430,
- Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Paola, A. D., Loddo, V., Palmisano, L. y Schiavello, M., 2000. Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification. *Catalysis Today* 55, 71-78.
- Monterroza, Á. D., 2000. Desfenolización de Aguas Residuales por vía Electroquímica. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Morrison R., 1990. Química Orgánica. Addison –Wesley. México.
- Nogueira, R. F. P. y Jardim, W.F., 1999. Solar Photodegradation of Water Contaminants using Potassium Ferrioxalate. *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol 4 No 1, 01-04.
- Nogueira, R. y Jardim, W., 1999. Solar Photodegradation of Water Contaminants using Potassium Ferrioxalate. *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol 4 No 1, 01-04.
- Ollis, D. F., Pelicetti, E. y Serpone, N., 2000. Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification. *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, 609.
- OMS, 1994. Phenol, IPCS Environmental Health Criteria, No 161.
- Ortiz, G. L., 2000. Degradación de Fenoles Mediante Fermentación Anaerobia en dos Etapas. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Pandiyar, T. y Rivas, O. M., 2002. Comparison of Methods for the Photochemical Degradation of Chlorophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146, 149-155.
- Peiró, A. M., 2003. Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: Eliminación Fotocatalítica de Contaminantes Fenólicos – Preparación de Fotocatalizadores Mediante Procesos Químicos Suaves. Tesis Doctoral, Unitat de Química Física, WA. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Peiró, A. M., Ayllón, J. A., y otros, 2001. TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Phenol and Ortho-substituted Phenolic Compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 359–373.
- Pelizzetti, E., 1995. Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38, 453-457.
- Prakash, D., Vaidya, V. y Mahajani, V., 2002. Insight Into Heterogeneous Catalytic Wet Oxidation of Phenol Over a Ru/TiO<sub>2</sub> Catalyst. *Chemical Engineering Journal* 87, 403-416.
- Puma, G. L. y Yue, P L., 2003. Modelling and Design of thin-film Slurry Photocatalytic Reactors for Water Purification. *Chemical Engineering Science* 58, 2269-2281.
- Ramírez, J. C., 1993. Eliminación de Fenoles en Aguas Residuales por Adsorción en Carbón Activado. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Ramiro A., Introducción a la Química Orgánica, Documento disponible en: <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/grupofun/alcohol/alcohol.htm>
- Rideh, L., Wehrer, A., y otros, 1997. Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4712- 4718.
- Rincon, A. G., 2001. *Journal of Photochemical and Photobiological A: Chem.* 139, 233-241.
- Rota, F., Cavassi M. y otros, 1996. Mathematical Modeling of Photomineralization of Phenols in Aqueous Solution, by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide. *Chemosphere* Vol 33 No 11, 2159-2173.
- Sakai, H. y Baba, R., 2000. 1995. Selective Killing of a Single Cancerous T24 Cell with TiO<sub>2</sub> Semiconducting Microelectrode Under Irradiation. *Chemical Letter*, 185-186.
- Salaices, M., Serrano, B. y otros, 2004. Photocatalytic Conversión of Phenolic Compounds in

- Slurry Reactors. Chemical Engineering Science 59, 3-15.
- San, N., Hatipoglu, A., Koçtürk, G. y Çýnar, Z., 2002. Photocatalytic Degradation of 4-nitrophenol in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions: Theoretical Prediction of the Intermediates. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 146, 189-197.
- Santos, A., Yustos, P. y otros, 2002. Route of the Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Phase. Applied Catalysis B: Environmental 39, 97-113.
- Sarria, V. M. y Torres, R. A., 2000. Nuevos Sistemas Fotoquímicos y Electroquímicos Aplicados al Tratamiento de Aguas. Memorias Curso Sistemas Fotoquímicos y Electroquímicos Aplicados al Tratamiento de Aguas. Universidad de Antioquia, Medellín,
- Serna, B. L., 2002. Recuperación de Fenol de Aguas Residuales por Tratamiento con NaCl. Trabajo Dirigido de Grado. WA: Universidad Nacional de Colombia, Medellín,
- Serrano, B. y Lasa H., 1999. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling. Chemical Engineering Science 54, 3063-3069.
- Tatti, L., Niego, D., Rota, F., Bruzzi, P., Moroni, A. y Bellobono, I., 1991. Mathematical Modelling Of Pilot-Plant Photomineralization Of Chlorophenols In Aqueous Solution, By Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide. Chemosphere Vol. 34 No. 1, 41-49.
- Toxicidad de compuestos orgánicos. Documento disponible en: <http://www.epa.gov>. Environmental Protection Agency.
- Universidad Autónoma de Madrid. Alquilarenos, fenoles y anilinas; parte de: La Química Orgánica Transparente, Disponible en: [http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia\\_red/qo/l14/fenol0.html](http://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l14/fenol0.html)
- Yu, I., Skurlatov, L. S., Ernestova, E.V., Vichutinskaya, D.P., Samsonov, I.V., Semenova, I.Y., Rod'ko, V.O., Shvidky, R.I., y Pervunina, T.J. K., 1997. Photochemical Transformation of Polychlorinated Phenols. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 107, 207-213.
- Yue, P. L., 1997. Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment. Wat. Sci. Tech. Vol 35 No 4, 192-196.
- Yu-Hsiang Hsien, Chi-Fu Chang, y otros, 2001. Photodegradation of Aromatic Pollutants in Water Over TiO<sub>2</sub> Supported on Molecular Sieves. Applied Catalysis B: Environmental 31, 241-249.



