

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



“SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN
AVANZADA DE CLOROFENOLES”

TESIS

PRESENTA:

Diego Alejandro López Del Ángel

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. J. Guillermo Sandoval Robles

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Claudia E. Ramos Galván



Cd. Madero, Tamps; a **21 de Abril de 2015**

OFICIO No.: U1.215./15
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. DIEGO ALEJANDRO LÓPEZ DEL ANGEL
NO. DE CONTROL G06070157
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
SECRETARIO :	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
VOCAL :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR. SERGIO ROBLES ANDRADE
DIRECTOR DE TESIS	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS
PARA LA OXIDACIÓN AVANZADA DE CLOROFENOLES"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi patria y por mi bien"®


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S. E. P.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC "TLR" jar




Av. 1ª de Mayo y 5or Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C. P. 89440, Cd. Madero, Tam.,
Tel: (833) 3 57 48 20; Fax: (833) 3 57 48 20 Ext. 1002; Email: itcm@itcm.edu.mx,
Web: www.itcm.edu.mx



Índice

Resumen	vii
Abstract	viii
Introducción	1
Capítulo I marco teórico	
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 Dopamiento con tierras raras	4
1.2 Aguas residuales	6
1.2.1 Tipo de tratamiento de aguas	7
1.3 Procesos avanzados de oxidación	8
1.4 Fotocatálisis heterogénea	10
1.4.1 Desarrollo del proceso de la fotocatálisis heterogénea	12
1.5 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis con TiO ₂	14
1.5.1 Longitud de onda e intensidad de la luz	14
1.5.2 El catalizador	14
1.5.3 Efecto del oxígeno	15
1.5.4 Temperatura y pH	15
1.5.5 Concentración inicial del contaminante	15
1.5.6 Calidad del agua a tratar	16
1.5.7 Aditivos	16
1.6 Catalizadores semiconductores	17
1.7 Dióxido de titanio	20
1.8 Proceso sol-gel	22
1.9 Tierras raras	23
1.9.1 Aplicaciones de las tierras raras	23

1.10 Fenoles	24
1.11 Clorofenoles	25
1.11.1 Toxicidad y efectos en la salud humana	27
1.12 Tecnologías de las lámparas UV	28
1.12.1 Aplicaciones de la luz UV	30
Capítulo II Metodología	
2.1 Síntesis del TiO ₂	32
2.2 Síntesis del TiO ₂ dopado con tierras raras	33
2.3 Técnicas de caracterización	36
2.3.1 Análisis termogravimétricos	36
2.3.2 Espectroscopía infrarroja FTIR	37
2.3.3 Difracción de rayos X	37
2.3.4 Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia difusa)	38
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	38
2.3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica	39
Capítulo III Discusión de resultados	
3.1 Análisis térmicos	41
3.2 Espectroscopía infrarroja FTIR	43
3.3 Difracción de rayos X (DRX)	44
3.4 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	47
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	50
3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	52
3.7 Rayos X de energía dispersiva (EDS)	53
3.8 Actividad fotocatalítica	56
3.8.1 Actividad fotocatalítica de 4-clorofenol	56

3.8.2 Actividad fotocatalítica de 2,4.diclorofenol	60
Conclusiones	63
Bibliografía	65

Índice de tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Constituyentes del agua residual.	7
1.2	Tecnologías avanzadas de oxidación.	10
1.3	Aplicaciones de las tierras raras en la industria civil.	24
1.4	Aplicaciones de las tierras raras en la industria militar.	24
1.5.	Propiedades físicas del 4-clorofenol.	26
1.6	Propiedades físicas del 2,4-diclorofenol.	27
1.7	Compuestos fenólicos clasificados por la EPA.	28
2.1	Catalizadores sintetizados.	35
2.2	Cantidad en gramos pesados de tierras raras.	35
3.1	Tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados.	46
3.2	Longitud de onda y energía de banda prohibida de los catalizadores.	50

Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Irradiación del TiO ₂ con luz UV.	12
1.2	Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador.	12
1.3	Captura de los electrones y huecos por especies adsorbidas.	13
1.4	Bandas y distribución de electrones.	18
1.5	Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.	19
1.6	Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).	21
1.7	Espectro electromagnético.	30
2.1	Diagrama de flujo para la síntesis de TiO ₂ puro.	33
2.2	Diagrama de flujo para la síntesis de TiO ₂ dopada con tierras raras.	34
2.3	Sistema de reacción fotocatalítica.	36
3.1	Análisis termogravimétrico del Ti (OH) ₄ .	42
3.2	Análisis térmico diferencial del Ti (OH) ₄ .	42
3.3	Espectros de infrarrojo de los catalizadores.	43
3.4	Patrón de difracción de rayos X de los catalizadores.	45
3.5	Espectro de reflectancia difusa para el TiO ₂ .	47
3.6	Espectro de reflectancia difusa de catalizadores impregnados a 0.5% mol.	48
3.7	Espectro de reflectancia difusa de catalizadores impregnados a 0.1% mol.	48
3.8	Micrografía del TiO ₂ puro; a) 10000x, b) 200000x.	51
3.9	Micrografía del TiO ₂ -Sm/0.5%; a) 10000x, b) 200000x.	51

3.10	Micrografía del TiO ₂ -Gd/0.1%; a) 10000x, b) 200000x.	51
3.11	Micrografía TEM para TiO ₂	52
3.12	Micrografía TEM para TiO ₂ -Sm/0.5%	53
3.13	Micrografía TEM para TiO ₂ -Gd/0.1%	53
3.14	Análisis EDS para el catalizador TiO ₂ -Sm/0.5%	54
3.15	Análisis EDS para el catalizador TiO ₂ -Gd/0.1%	55
3.16	Evaluación fotocatalítica del 4-clorofenol a 30ppm	56
3.17	Degradación de 4-clorofenol (30ppm)	57
3.18	Evaluación fotocatalítica del 4-clorofenol a 30ppm	58
3.19	Perfil de degradación de 4- clorofenol (30ppm)	59
3.20	Evaluación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol a 30ppm	60
3.21	Perfil de degradación del 2,4-diclorofenol (30ppm)	61

Resumen

El agua es un recurso natural muy importante utilizado para diversas actividades, antiguas civilizaciones tenían conocimiento de la importancia de este recurso y procuraban instalarse cerca de ríos, lagos, lagunas, con el fin de desarrollar agricultura, ganadería, y otras actividades. Después de esto, con los años se comienzan a desarrollar actividades industriales, en donde el uso de agua fue de suma importancia para diversas operaciones unitarias y procesos que por mucho tiempo han funcionado hasta que el ser humano y organizaciones ambientales conocieron los daños al agua y establecieron reglas en cuanto a su administración, consumo y tratamiento.

Existen numerosos sistemas de purificación de agua, pero cuando estas técnicas no alcanzan los parámetros que las legislaciones demandan, se recurre a nuevas formas de purificación, la investigación y desarrollo comienza a jugar su papel dando alternativas de solución.

La presente investigación, se concentra específicamente en la oxidación de clorofenoles, debido a que son demasiado recalcitrantes a la degradación; por lo tanto se sintetizaron materiales catalíticos a base de TiO_2 mediante el método sol-gel y se modificaron con tierras raras (Pr, Eu, Gd y Sm); todas las fuentes de las tierras raras fueron nitradas. Los materiales se caracterizaron por análisis térmicos, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM). La actividad catalítica se evaluó mediante la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol y el 2,4-diclorofenol, llevándose a cabo en un reactor de vidrio agitado e irradiando luz UV, los resultados muestran que los materiales dopados promueven el descenso de la concentración del contaminante y que el dopamiento de tierras raras no permite el crecimiento del tamaño de partícula de TiO_2 (12 nm).

Abstract

Water is a very important natural resource used to many activities, old civilizations had the knowledge about the importance of this resource and they tried install to live close to rivers, lakes and lagoons, in order to develop agriculture, animal husbandry and others activities. After that, with the time, they started to develop industrial activities where the use of water was very important to carry out several unit operations and processes that for many time has worked until the human and environmental organizations they knew the water damages and established rules in its administration, consume and treatment.

There are several purification systems of water, but when these techniques do not achieve the parameters that the legal systems ask, it is necessary looking for new ways to purification, research and development starts playing their roll and giving solutions.

This research is specifically treats on the oxidation of chlorophenols, due to they are very recalcitrants to degradation; therefore TiO_2 catalytic materials were synthesized by sol-gel method and were modified with rare earths (Pr, Eu, Gd and Sm), all of them were nitrated sources. Prepared materials were characterized by thermal analyses, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy, transmittion electron microscopy. Catalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol; the reactions were carried out in a stirred glass reactor and irradiating UV light. The results show that the doped materials promote the decrease of the contaminant solution concentration and that the rare earths doped do not allow the growth of the particle size (12 nm).

Introducción

Actualmente, uno de los problemas más significativos es el tratamiento de aguas contaminadas. Esto no es una fácil tarea debido a la gran variedad de contaminantes presentes en dichos desechos.

Muchos tratamientos de aguas contaminadas confían en los sistemas biológicos ya que tienden a ser económicos y fácil de operar. Por ejemplo, algunas industrias combinan diferentes pasos de decantación, además de tratamientos biológicos aeróbicos y anaeróbicos; otras más, han desarrollado biocolumnas conteniendo lodos activados que es continuamente aireado para tratar sus aguas contaminadas. Otros tipos de tratamientos “naturales” de aguas contaminadas, se aprovechan de los procesos químicos, físicos y biológicos para eliminar los contaminantes del agua.

Los procesos biológicos tales como la actividad metabólica de bacterias y algas son factores clave en esos sistemas. La ozonización está siendo ampliamente usada para el tratamiento de aguas contaminadas; el ozono puede rápidamente reaccionar con contaminantes orgánicos e inorgánicos y muestra un fuerte efecto de esterilización y desinfección.^[1]

El agua contaminada por actividad humana e industrial puede tratarse por distintos métodos como los mencionados anteriormente; sin embargo, las exigencias de la sociedad aunado con los marcos legales cada día más estrictos para la descontaminación de aguas residuales, ha impulsado a desarrollar nuevos materiales para ser utilizados en los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), en particular la degradación fotocatalítica de clorofenoles.

En la utilización de los PAO's, se aprovechan sus características las cuales destacan en que son utilizados para remediación de aguas con contaminantes especiales, generalmente en pequeña y mediana escala, pueden ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos y permiten incluso la desinfección por

inactivación de bacterias y virus.^[2] Los PAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento de un proceso biológico, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

En este sentido, los PAO'S combinados con la radiación UV son considerados como una tecnología eficiente que posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas orgánicas que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

El atractivo de esta tecnología radica en su rentabilidad, fácil implementación y uso; la inversión requerida es mínima, en comparación con otras tecnologías. La radiación UV proveniente del sol o fuentes artificiales (lámparas UV), se usa para activar el catalizador (TiO_2) y con él destruir muchos de los contaminantes orgánicos presentes en efluentes líquidos.

Particularmente, la degradación fotosensibilizada con dióxido de titanio (TiO_2) está bien documentada en la literatura, así como las estrategias empleadas para mejorar la eficiencia de esta tecnología, son numerosos los estudios que reportan buenos resultados en la degradación de compuestos orgánicos.

Con la aplicación de la fotocatalisis heterogénea, en esta investigación se degradó el 4-clorofenol y el 2,4-diclorofenol, utilizando catalizadores de titania modificada y titania pura.

En los últimos años, ha habido una enorme cantidad de investigación y desarrollo en el área de procesos de purificación de agua mediante el uso de este proceso de oxidación, debido a su eficacia en la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos recalcitrantes, así como la posibilidad de utilizar la luz solar ó la luz visible.^[3]

En esta investigación, se busca superar las características fotocatalíticas del TiO_2 , por eso, se destaca el desarrollo de nuevos materiales a base de TiO_2 dopados

con tierras raras (Pr^{+3} , Sm^{+3} , Gd^{+3} y Eu^{+3}), con el objetivo de disminuir la energía de banda prohibida (E_g), disminuir el tamaño de partícula y aprovechar el potencial de la luz visible en la degradación de clorofenoles.

En este sentido, el dopaje con lantánidos podría ser presumiblemente ventajoso hacia un mayor aprovechamiento de la luz UV. Por lo tanto, se explorará en este trabajo dos aspectos, que podrían estar interrelacionados, en relación con el dopaje de los sistemas de TiO_2 con lantánidos: el desplazamiento de la absorción de luz hacia el visible, que podría mejorar la eficiencia en el aprovechamiento de luz UV durante el proceso fotocatalítico, la influencia de dicho dopaje sobre los fenómenos fotocatalíticos básicos (actividad superficial, tamaño de poro), en función del tipo de especie de lantánido presente en los fotocatalizadores. Además, como consecuencia de la modificación introducida mediante dopaje, se espera que se produzcan modificaciones en las fases de TiO_2 presentes y en las propiedades superficiales, que a su vez producirán cambios en las propiedades fotocatalíticas que favorezcan a la degradación de los clorofenoles.

1. Marco teórico

1.1 Antecedentes

En 1938 algunos investigadores estudiaron el fotoblanqueo de colorantes por TiO_2 , tanto en vacío como en oxígeno. Se informó que la absorción UV produce especies activas de oxígeno en el TiO_2 provocando el fotoblanqueo de colorantes. También se sabía que el este material en sí no cambia a través de la fotorreacción, aunque el término “fotocatalizador” no se utilizó para el TiO_2 en el informe, en su lugar fue llamado fotosensibilizador. [4]

Años más tarde en 1956 otros autores dispersaron polvos de TiO_2 en diversos disolventes orgánicos tales como alcoholes e hidrocarburos, seguidos por la irradiación UV con una lámpara de Hg. Ellos observaron la autooxidación de disolventes y la formación simultánea de H_2O_2 en condiciones ambientales.

Es interesante hacer notar que dichos autores ya habían comparado las actividades fotocatalíticas de diversos polvos de TiO_2 , concluyeron que la actividad de autooxidación de la anatasa es mucho mayor que la de rutilo. [5]

Por otra parte en 1960 se comenzó a investigar la fotoelectrólisis del agua, usando un electrodo semiconductor de TiO_2 (rutilo), debido a que posee un borde en la banda de valencia lo suficientemente positivo para oxidar agua en oxígeno. También es un material extremadamente estable incluso en presencia de soluciones acuosas de electrolitos, mucho más que otros tipos de semiconductores que han sido estudiados. La posibilidad de una fotoelectrólisis solar se demostró por primera vez en 1969. [6]

1.1.1 Dopamiento con tierras raras.

Mansoor y col [7], dan a conocer que en el año 2013 realizaron síntesis de TiO_2 dopado con Gd a diferentes relaciones molares (0.9, 1.8, 3.6 %mol), por el método

sol-gel. Los materiales mostraron excelente desempeño fotocatalítico al ser irradiados con luz UV. La actividad fotocatalítica se investigó en reacciones de fotodegradación del colorante rojo congo y fueron comparados con reacciones de fotodegradación del azul de metileno y negro de eriocromo. Los resultados revelaron que al incrementar la cantidad de Gd en el dopaje el desempeño fotocatalítico mejoraba notoriamente.

Huixian y col, mejoraron la actividad fotocatalítica utilizando nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con tierras raras (La^{3+} , Ce^{3+}) y heteropoliácidos; evaluando la degradación del azul de metileno, estos catalizadores mostraron mayor degradación que los catalizadores de TiO_2 puro. Los materiales co-dopados con tierras raras y heteropoliácidos no solo suprimen el crecimiento del cristal de TiO_2 sino que también previenen la transición de fase anatasa a rutilo. [8]

Hongquan y col, degradaron 4-clorofenol utilizando catalizadores TiO_2 tridopados con Sm, N, P. La actividad fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de vidrio con agitación y luz solar, los catalizadores fueron comparados con el catalizador comercial degussa P-25; se concluyó que el mejoramiento de la reacción de fotodegradación se debe a que gracias a la tierra rara la recombinación de pares hueco-electrones disminuye, esto ayuda a incrementar la absorción de la luz visible. [9]

Se encontró en el trabajo realizado por De la Cruz y col, que los catalizadores dopados con Sm^{+3} se sintetizaron mediante el proceso sol-gel a concentraciones de 0.3 y 0.5 % en peso, la actividad fotocatalítica se evaluó la con luz solar degradando Diuron, un herbicida común el cual es identificado como un importante contaminante de suelo y agua. La presencia de los iones trivalentes ayudó a reducir la fase anatasa a rutilo transformada durante la calcinación. Estos catalizadores mostraron una excelente respuesta a la luz visible, obteniendo resultados atractivos para la degradación de Diuron; estos materiales pueden ser la base para el desarrollo de aplicaciones industriales en el tratamiento de aguas contaminadas. [10]

Li y col. degradaron fotocatalíticamente benceno, tolueno, etilbenceno y o-xileno en fase gaseosa empleando $\text{TiO}_2\text{-La}^{+3}$ y $\text{TiO}_2\text{-Nd}^{+3}$, encontrando que el dopaje con iones de lantánidos mejoró notablemente la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles; el tamaño del cristal disminuyó significativamente el área específica y el volumen de poros aumentó por efecto del lantánido. Ellos reportaron que la mejora en la degradación se debió a una mayor capacidad de adsorción, separación de electrones hueco. [11]

1.2 Aguas residuales

La naturaleza procesa la contaminación que produce mediante procesos cíclicos (geoquímicos), pero actualmente le resultan insuficientes para procesar tanto la contaminación que es generada por las actividades del hombre, como la propia.

En todos los grandes centros urbanos, se generan grandes cantidades de aguas residuales como consecuencia del desarrollo de las actividades humanas, por lo que las principales fuentes de aguas residuales son la industria, la ganadería, la agricultura y las actividades domésticas, que se incrementan con el crecimiento de la población.

Por otra parte, en la mayoría de los países los sistemas de aguas residuales domésticas es el mismo para recibir las aguas pluviales. Lo cual provoca mayores problemas de contaminación, porque acelera la distribución de aguas residuales a lugares no previstos para ello.

Las aguas residuales en los países desarrollados, se tratan para eliminarles los componentes considerados peligrosos y para reducir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) antes de ser arrojados a los conductos de aguas negras.

Sin embargo, algunas industrias arrojan las aguas de desecho a los desagües sin ningún tratamiento previo y en la mayoría de los países subdesarrollados son pocas las industrias que le dan algún tratamiento antes de ser desechadas, lo que a nivel global hace que el problema de la generación de las aguas residuales aumente a medida que crecen los núcleos urbanos. [12]

Por su origen, las aguas residuales pueden clasificarse como:

- Domésticas o Municipales
- Industriales

Ambas son mezclas complejas que no pueden tratarse en forma genérica sin determinarse previamente su composición, presentan un aspecto turbio, de color gris, de olor a moho si son frescas, de color negro y de olor desagradable si no lo son.

El agua residual está compuesta principalmente de agua, que actúa como medio de transporte de una cantidad muy variada de elementos, como se puede observar en la tabla 1.1. [13]

Tabla 1.1 Constituyentes del agua residual.

Inorgánicos	Orgánicos	Biológicos
Sólidos suspendidos totales	Compuestos orgánicos biodegradables	Microorganismos degradadores no patógenos
Sólidos disueltos totales	Compuestos orgánicos no biodegradables o prioritarios	Microorganismos patógenos

1.2.1 Tipos de tratamiento de aguas

El proceso de tratamiento de aguas contaminadas se subdivide en 3 tipos de tratamientos estos son: primario, secundario y terciario.

Tratamiento primario: es el proceso que se usa para eliminar los sólidos de las aguas contaminadas, entre las operaciones que se utilizan en los tratamientos primarios de aguas contaminadas están: la filtración, la sedimentación, la flotación, la separación de aceites y la neutralización.

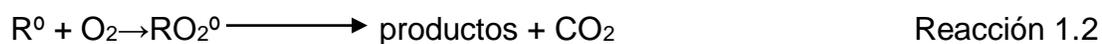
Tratamiento secundario: este proceso reduce la cantidad de materia orgánica por la acción de bacterias (disminuir la demanda bioquímica de oxígeno), entre las operaciones que se utilizan en el tratamiento secundario de las aguas contaminadas están: el proceso de lodos activados, la aireación u oxidación total, filtración por goteo y el tratamiento anaeróbico.

Tratamiento terciario: este proceso se usa para eliminar los productos químicos y contaminantes orgánicos recalcitrantes a la biodegradación como los iones fosfato, nitrato, plaguicidas, exceso de sales minerales, materia orgánica persistente, entre otros. Entre las operaciones que se utilizan en el tratamiento terciario de aguas contaminadas están: la microfiltración, la coagulación y precipitación, la adsorción por carbón activado, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la electrodiálisis, la cloración, la ozonización y los procesos avanzados de oxidación. ^[13] En el tratamiento terciario de aguas de desecho se pretende que sea lo más pura posible antes de ser arrojadas al medio ambiente.

1.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's)

Los procesos de avanzados de oxidación (PAO's) constituyen en el presente una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas,

con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Los PAO's pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet), altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E_g = 2.8 \text{ V}$), característica que los hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1.1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular, para formar peroxiradicales (reacción 1.2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos. [14, 15, 16]



Actualmente, la degradación fotocatalítica se ha estado estudiando a detalle, no solo para la degradación de clorofenoles sino para una gran variedad de contaminantes presentes en el agua.

Las ventajas de los PAO's son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos. [14, 18, 19]

La tabla 1.2, muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis. [17]

Tabla 1.2. Tecnologías avanzadas de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica- Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/ y supercrítica • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

1.4 Fotocatálisis heterogénea

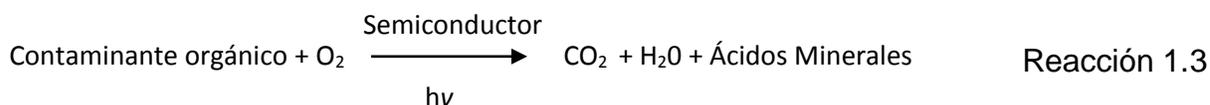
La fotocatalisis es un proceso promovido por energía de determinada longitud de onda, mediante la cual se excita a un material semiconductor transformándolo en conductor, en cuya superficie se desarrollan reacciones del tipo redox que promueven la generación de radicales libres muy reactivos; estos radicales reaccionan con las especies orgánicas que se encuentran a su alrededor, ocasionando la ruptura de los enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en compuestos menos complejos o mineralizando completamente en

CO₂ y H₂O. Este proceso emplea catalizadores heterogéneos como por ejemplo TiO₂ excitados con luz UV, y se aplica a la eliminación de trazas de compuestos orgánicos en concentraciones de decenas de ppm, por lo que, en algunos casos, podría ser un tratamiento final, para obtener agua potable. [20]

La fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al₂O₃, ZnO, Fe₂O₃ y TiO₂. Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en solución acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo. [14, 15, 19, 21, 22, 23]

Una de las aplicaciones de la fotocatalisis, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador.

En la fotocatalisis heterogénea, las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente). Este proceso de oxidación permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos según la reacción 1.3. [24]



1.4.1 Desarrollo del proceso de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis se basa en la irradiación con luz ultravioleta de la especie contaminante en presencia de un catalizador adecuado. Al irradiar un material semiconductor, como el dióxido de titanio, con luz de energía superior a la que separa sus bandas de conducción y valencia, se promueve una separación de cargas como se observa. (Figura 1.1).

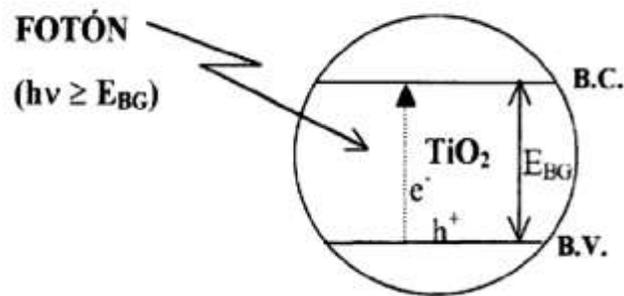


Figura 1.1 Irradiación del TiO_2 con luz UV. [24]

Los electrones, que han sido promovidos a la banda de conducción y los huecos formados en la banda de valencia, migran hacia la superficie del catalizador (Figura 1.2).

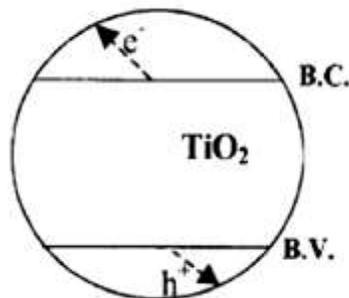


Figura 1.2 Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador.

La captura de los huecos y electrones por especies adsorbidas, genera radicales muy reactivos capaces de producir la oxidación de compuestos contaminantes, como podría ser el caso del fenol (Figura 1.3).

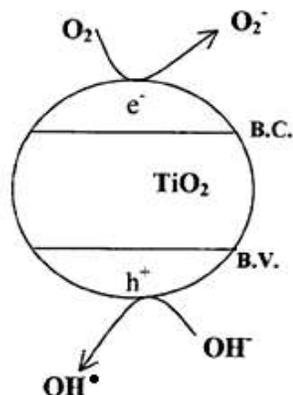


Figura 1.3 Captura de los electrones y huecos por especies adsorbidas.

Los radicales OH^\bullet producen la oxidación de los compuestos orgánicos y su degradación fotocatalítica obteniendo como productos finales de reacción CO_2 y H_2O .

A continuación, se muestran las reacciones que describen el mecanismo del proceso de oxidación/ reducción, utilizando TiO_2 como catalizador:





Reacción 1.9

1.5 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO_2

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación, se presentan los más importantes:

1.5.1 Longitud de onda e intensidad de la luz

El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden a la región ultravioleta del espectro electromagnético. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos, antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada. [14, 21, 22]

1.5.2 El catalizador

Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también

aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado. [14,22]

1.5.3 Efecto del oxígeno

Los huecos generados en la fotocatalisis, producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos.

La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea. [14, 22]

1.5.4 Temperatura y pH

La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes intervalos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO_2 , donde la superficie del óxido no está cargada. [14,16, 22]

1.5.5 Concentración inicial del contaminante

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir- Hinshenlwod donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la

fracción de superficie cubierta por el sustrato (véase ecuación 1.1).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -\left(\frac{kKC}{(1+KC)}\right) \quad \text{Ecuación (1.1)}$$

En la que k es la constante de velocidad de reacción; K es la constante de adsorción del compuesto y C la concentración inicial del mismo. Para disoluciones diluidas $KC \ll 1$, la reacción presenta una cinética de reacción de pseudoprimer orden. Para concentraciones elevadas, $KC \gg 1$, la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero.

Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados. ^[16]

1.5.6 Calidad del agua a tratar

La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgánica e inorgánica en el agua a tratar restan eficiencia a la oxidación fotocatalítica con TiO_2 . La turbidez interfiere en la interacción de la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de destoxificación. ^[14]

1.5.7 Aditivos

Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocátalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en la superficie del catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante.

Los oxidantes, necesarios para la degradación del contaminante, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el orden siguiente: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

1.6 Catalizadores semiconductores

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, formando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos “permitidos”. Entre las bandas, existen intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “**banda de energía prohibida**” o **gap**, la cual se puede apreciar en la figura 1.4.

El proceso fotocatalítico está cimentado en éstas bandas de energía “prohibida”, que son excitadas por la energía luminosa. Las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia. [25, 26]

Existen tantos niveles electrónicos como átomos en la red, la figura 1.4 explica el comportamiento de estas bandas, tanto en un conductor como en un semiconductor y el movimiento de electrones de una banda a otra.

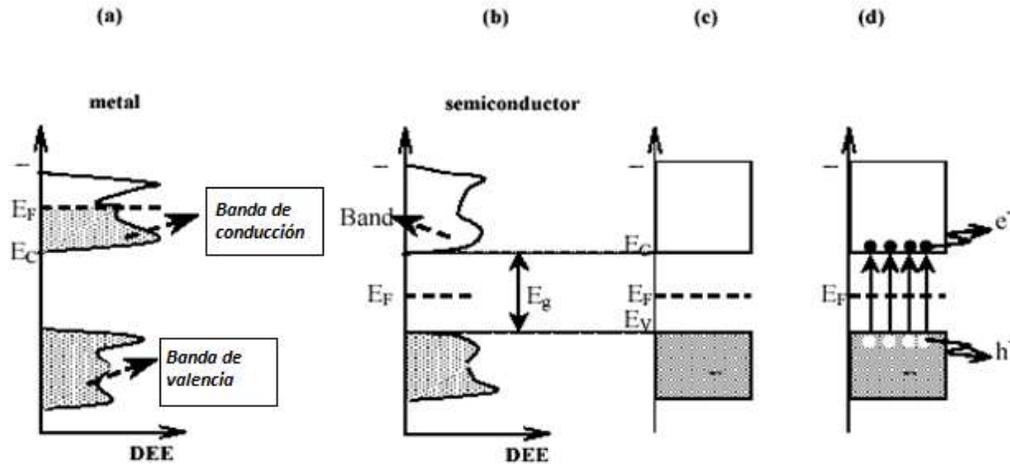


Figura 1.4 Bandas y distribución de electrones

En dicha figura 1.4 se muestran los siguientes tipos de bandas; (a) para un conductor metálico (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la banda de energía de Fermi. E_C es la energía de la banda de conducción, E_V es la energía de la banda de valencia, E_g es la energía de la banda prohibida (bandgap).

DEE densidad del estado de energía entre la BC y BV . Los electrones en exceso de átomos donadores, se ubican en estados localizados con energía, E_d (energía del electrón donador), próxima al fondo de la banda de conducción, ver figura 1.5.

Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción, en estos semiconductores de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones, (Figura 1.5).

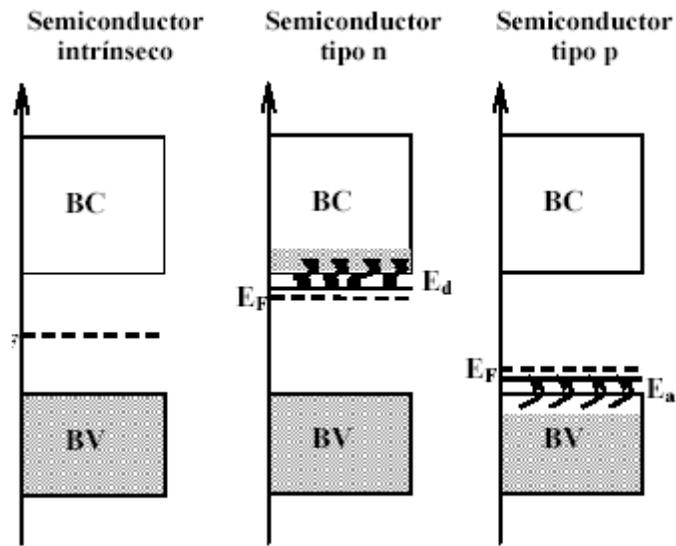


Figura 1.5 Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p.

Análogamente los átomos aceptores de huecos (O_2) deficitarios en electrones con respecto al material de base (TiO_2), generan niveles localizados vacíos de energía, estas bandas de energía se explican en la figura anterior, donde E_a (energía del hueco) está próxima a E_v . Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en B_v ; en estos semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

Los defectos en el material, tales como vacancias, también introducen estados localizados ionizados, tal es el caso de varios óxidos y calcogenuros, (ZnO , Fe_2O_3 , CdS y TiO_2) que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión.

Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas, alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor.

En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3, por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones y el material es un semiconductor tipo n.

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (fotoexcitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se producen un hueco en la banda de valencia, como se puede observar en la Figura 1.5. [25]

Los pares $e^-_{bc} - h^+_{bv}$ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiactiva) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiactiva). [25, 26]

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico, que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material.

Los portadores de carga atrapados en estados superficiales, pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre estas bases se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas. [25]

1.7 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio también conocido como anhídrido de titanio, anhídrido de ácido titánico, óxido titánico, blanco de titanio, titania y TiO_2 , tiene propiedades químicas superficiales excepcionales que se basan en la alta resistencia al ataque de

óxidos de azufre y su reductibilidad, por lo cual tiene la facilidad de intercambiar electrones. El TiO_2 se presenta en tres fases cristalinas las cuales son la anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal). [27] Por tratamiento térmico la anatasa se forma a temperaturas de 500°C , la cual a temperaturas mayores se transforma a rutilo ($600\text{-}900^\circ\text{C}$) y broquita (1300°C).

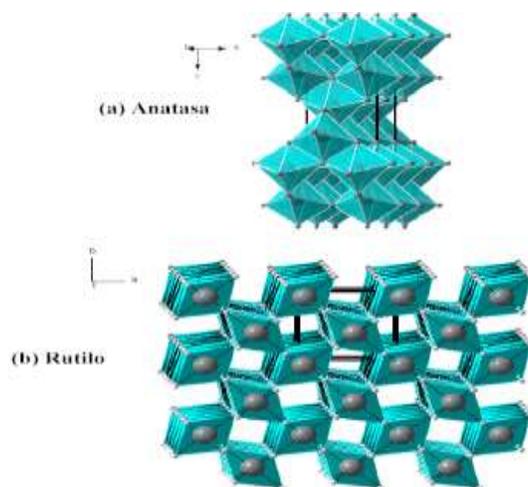


Figura 1.6 Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b). [27]

Las desventajas que presenta el TiO_2 en comparación con otros materiales empleados como catalizadores es su baja área específica, poca resistencia mecánica, es difícil de regenerar y tiene un alto costo por unidad de volumen.

El TiO_2 es un catalizador muy estable, pero debido a que su banda prohibida es grande ($E_g=3.2\text{ eV}$), esta es solo activa en la región ultravioleta ($<400\text{ nm}$) la cual es $<10\%$ de la intensidad solar: Sin embargo, se considera actualmente el catalizador más prometedor para la descontaminación fotocatalítica de aire y agua.

El TiO_2 se puede obtener a partir de tetracloruro de titanio por medio de la reacción de combustión con oxígeno o aire; preparándose directamente por la combinación de titanio y oxígeno; por preparación industrial de material espectroscópicamente puro mediante la disolución del titanio en solución amoniacal

al 90% de H₂O₂; por oxidación o hidrólisis de compuestos orgánicos de titanio, como el proceso sol-gel.

1.8 Proceso sol-gel

Este método implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación.

El proceso sol-gel proporciona una alternativa de preparación de los materiales, partiendo de un precursor molecular, se pueden obtener una cadena de óxido mediante reacciones de polimerización. Estas reacciones ocurren en solución y el término “sol-gel” se refiere a la preparación de óxidos inorgánicos por métodos químicos húmedos, independientemente de la forma del producto. Este proceso ofrece muchas ventajas comparado con métodos convencionales de síntesis de sólidos: [28]

- Mayor homogeneidad y alta pureza.
- Menores temperaturas de procesamiento.
- Menores tiempos de reacción.
- Distribución más uniforme de fases en sistemas multicomponentes.
- Fácil preparación de capas delgadas.
- Mejor control morfológico y de tamaño de partícula en la síntesis de polvos.
- Oportunidades de preparación de nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos.

1.9 Tierras raras

Se conoce mundialmente como *tierras raras*, también llamados *metales especiales*, un conjunto de 17 elementos químicos metálicos: el escandio (número atómico 21), el itrio (número atómico 39) y el llamado grupo de los *lantánidos* – lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio-, cuyos números atómicos están comprendidos entre 57 y 71. Aunque el escandio y el itrio no forman parte del grupo de los lantánidos del sistema periódico, se comportan físicamente de forma muy similar a éstos. Generalmente se comercializan en forma de polvo y como óxidos metálicos. Se extraen de unos 25 minerales que se encuentran en la naturaleza en cantidades no tan escasas. Sin embargo, el término “tierra rara” está justificado por la baja concentración en que se suelen encontrar y la consiguiente dificultad para localizarlos en proporciones que permitan su explotación comercial, la cual es compleja, costosa y agresiva con el medio ambiente. ^[29]

Estos elementos se clasifican de acuerdo a su peso atómico en:

- **Tierras raras ligeras (TRL):** (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio).
- **Tierras raras intermedias (TRI):** (samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio).
- **Tierras raras pesadas (TRP):** (holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio). ^[29]

1.9.1 Aplicaciones de las tierras raras

Además de ser usadas en reacciones fotocatalíticas como materiales impregnados en el TiO₂. El consumo de estos elementos se ha disparado en los últimos años, debido a un uso muy elevado en las nuevas tecnologías. Dos importantes industrias consumen las tierras raras, la civil (tabla 1.3) y la militar (tabla 1.4). ^[30]

Tabla 1.3 Aplicaciones de las tierras raras en la industria civil.

Producto	Tierras raras
Teléfonos celulares, tabletas electrónicas.	Disproso, neodimio, praseodimio, samario, terbio.
Discos duros para ordenadores.	Neodimio.
Pantallas de Televisión	Itrio, europio.
Turbinas eólicas.	Disproso, neodimio, praseodimio, terbio
Imanes para vehículos híbridos.	Disproso, lantano, neodimio, praseodimio.
Fibras ópticas.	Erbio, europio, terbio, itrio.
Catalizadores para automóviles.	Lantano, cerio.
Lámparas de eficiencia energética.	Europio, terbio, itrio.

Tabla 1.4 Aplicaciones de las tierras raras en la industria militar.

Producto	Tierra rara
Aleaciones para aviación.	Escandio.
Láseres de uso militar.	Neodimio, samario, disproso e lterbio.
Bombas inteligentes.	Samario.
Sonares.	Terbio.
Lentes de visión nocturna.	Lantano.
Fluorescencia en monitores.	Europio.
Sistemas de armas.	Itrio, europio, terbio
Amplificación de señales.	Neodimio, itrio, lantano, disproso, terbio

1.10 Fenoles

Los fenoles son compuestos orgánicos de fórmula general ArOH, donde Ar corresponde a un compuesto aromático que puede tener sustituyentes. Además,

difieren de los alcoholes en que tienen un grupo –OH directamente unido al anillo aromático. En general, los fenoles se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol, aunque ocasionalmente se les denomina como hidroxicompuestos.

Los fenoles resultan de reemplazar un hidrógeno del anillo aromático por un OH, el fenol no existe en estado libre, es decir se forma en la destilación seca de la hulla luego se destilan los aceites medios del alquitrán de hulla, por este método se obtiene poca cantidad, por este motivo se prepara sintéticamente a partir de la formación del ácido bencensulfónico.

El fenol es un sólido que se cristaliza como agujas incoloras de olor particular, su temperatura de fusión es de 38°C y su punto de ebullición de 181°C, es higroscópico, es decir absorbe mucha agua, se puede oxidar ante la luz adquiriendo una coloración rosada, es cáustico, es poco soluble en agua y mas soluble en éter y alcohol. Químicamente se comporta como ácido débil, produce por lo tanto iones hidrógeno al disociarse. Con respecto a las reacciones, hay de dos tipos, las que se relacionan con el grupo OH y aquellas en las que participa el anillo, por ejemplo las reacciones de formación de sales, formación de éteres, ésteres, halogenación, sulfonación y nitración.

1.11 Clorofenoles

Los clorofenoles son compuestos tóxicos, recalcitrantes a la biodegradación y peligrosos, normalmente presentes en el suelo, el agua y aguas residuales debido a su naturaleza no biodegradable. [31, 32, 33] Son utilizados como intermedios en la fabricación de resinas fenólicas, tintes, herbicidas, pesticidas y reguladores del crecimiento de plantas. [34]

Ciertos clorofenoles pueden ser empleados directamente como repelentes de insectos, fungidas, antisépticos y desinfectantes, y en la preservación de maderas.

Además, los clorofenoles también se generan de forma no deseada en los procesos de blanqueo de pasta y papel, cloración de aguas y en la incineración de residuos orgánicos y pueden ser producidos como consecuencia de la degradación de otras moléculas como los ácidos clorofenoxiacéticos y los clorobencenos. [35]

Todos los clorofenoles, con la excepción de 2-clorofenol, son sólidos a temperatura ambiente, y desprenden un típico olor a medicina, desagradable y persistente. Su eficacia, que se ve alterada por la posición de los átomos de cloro en la molécula, aumenta con el número de cloros sustituidos, incrementándose su toxicidad en un efluente acuoso. [36,37]

Concretamente el 4- clorofenol, molécula tipo en la que se centra este trabajo de investigación, también conocido como *p*-clorofenol o 4-hidroxiclorobenceno, tiene un desagradable y persistente olor. Es escasamente soluble en agua a temperatura ambiente, pero es muy soluble en etanol, éter, benceno y cloroformo. Se utiliza en la industria como materia prima para la fabricación de tintes y pigmentos, y como antiséptico. Sus propiedades físicas se detallan en la Tabla 1.5.

Por otra parte el 2,4-diclorofenol, también investigada en este trabajo, es un compuesto antropogénico es decir involucrada en contaminación ambiental, específicamente utilizado en la industria como precursor requerido para la síntesis de herbicidas, se ha determinado que es un contaminante importante de los cuerpos de agua y suelo. En la tabla 1.6 se describen sus propiedades físicas.

Tabla 1.5. Propiedades físicas del 4-clorofenol.

Punto de fusión (°C)	40.0 – 43.2
Punto de ebullición (°C)	217 - 219
Punto de inflamación (°C)	121
Densidad (g/L)	1.26
Solubilidad en agua (g/100 g) (20°C)	2.71 (25 °C)
Presión de Vapor (mm Hg)	0.0783

Tabla 1.6 Propiedades físicas del 2,4-diclorofenol

Punto de fusión (°C)	42 – 43
Punto de ebullición (°C)	209 - 210
Punto de inflamación (°C)	114
Densidad (g/L)	1.38
Solubilidad en agua (g/100 g) (20°C)	2.71 (25 °C)
Presión de Vapor (mm Hg)	0.1

1.11.1 Toxicidad y efectos en la salud humana

El fenol puede entrar al cuerpo a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos. Es fácilmente absorbido a través de la piel, o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado con el aire o el humo la cantidad de fenol que ingresa al cuerpo depende de la forma como esté presente y del tiempo de exposición. [38]

El hígado, los pulmones y la mucosa gastrointestinal constituyen los sitios más importantes del metabolismo fenólico, según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1994) [39, 40] su acción corrosiva mata las terminaciones nerviosas y causa necrosis muscular, disritmias, acidosis metabólica, hiperventilación, disnea, insuficiencia y lesiones renales, metahemoglobinemia, colapso cardiovascular y trastornos neurológicos. [40]

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas producidas añadiendo cloro al fenol, la mayoría de los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente. Tienen un fuerte sabor y olor a medicamento, es posible detectar el sabor de pequeñas cantidades de clorofenoles en agua, algunos clorofenoles se usan como pesticidas otros se usan como antisépticos.

Algunos trabajadores expuestos a pesticidas que contienen clorofenoles han desarrollado acné y lesiones leves al hígado. En estudios de laboratorio, animales

que recibieron altos niveles de clorofenoles en la comida o el agua manifestaron efectos al hígado y al sistema inmunitario. [41]

La siguiente tabla 1.7 muestra la variedad de compuestos orgánicos, que han sido clasificados, y calificados por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) por sus siglas en inglés, de acuerdo a su grado de toxicidad, asignando número de puesto y puntaje total basado en experimentaciones y diversos análisis por parte de dicha agencia.

Tabla 1.7 Compuestos fenólicos clasificados por la EPA. [42]

Puesto	Nombre del compuesto	Puntaje total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6-triclorofenol	780
115	2,4,5-triclorofenol	754
121	2,4-dinitrofenol	735
130	2,4-dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662
243	2,4-diclorofenol	507
245	2-clorofenol	493

1.12 Tecnología de las lámparas de UV

El término ultravioleta o luz “UV”, como usualmente se refiere, es uno de los medios probados para tratar aguas contaminadas. La luz ultravioleta es una radiación de energía del espectro electromagnético que cae entre la región de rayos X y la región visible (véase figura 1.7). La luz UV por sí misma cae dentro de los rangos de 200 nm (1 nm= 10⁻⁹m) a 390 nm. Como los niveles de energía aumentan

al disminuir la longitud de onda, los rayos X tienen más energía que los rayos UV y la luz UV tiene más energía que el espectro de luz visible. Al ser muy energética, la radiación ultravioleta puede romper enlaces químicos, haciendo a las moléculas excepcionalmente reactivas o ionizándolas, lo que cambia su comportamiento. Las quemaduras solares, por ejemplo, están causadas por los efectos perjudiciales de la radiación UV en las células de la piel, y pueden causar incluso cáncer de piel si la radiación daña las moléculas de ADN complejas en las células (la radiación UV es un mutágeno). El Sol emite una gran cantidad de radiación UV, lo que podría convertir rápidamente la tierra en un desierto estéril si no fuera porque, en su mayor parte, es absorbida por la capa de ozono de la atmósfera antes de alcanzar la superficie.

El espectro UV se divide en cuatro regiones:

- 1.- Ultravioleta - Vacío (VUV): Entre 100 y 200 nm
- 2.- Ultravioleta - Onda corta (UV-C): Entre 200 y 280 nm
- 3.- Ultravioleta - Onda media (UV-B): Entre 280 y 315 nm
- 4.- Ultravioleta - Onda larga (UV-A): Entre 315 y 400 nm

La temperatura es un factor determinante. La temperatura óptima de operación de una lámpara de UV debe ser cerca de 40°C. Los niveles de UV varían con las temperaturas excesivamente bajas. ^[43]

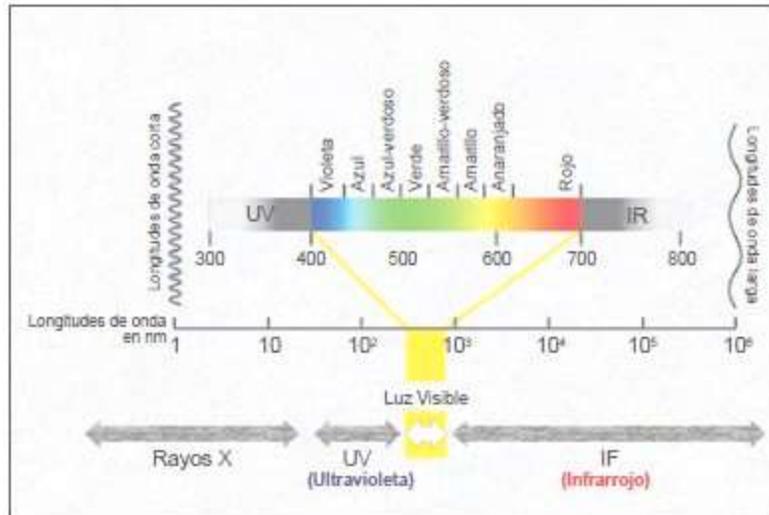


Figura 1.7 Espectro electromagnético.

1.12.1 Aplicaciones de la luz UV.

1.- Desinfección

- Líquidos: Agua, emulsiones, sal.
- Superficie: Empaquetado, transportadores, alimento, superficies de trabajo.
- Gases/aire: Limpieza de cuartos.

2.-Reacciones fotoquímicas

- Oxidación: Reducción de carbón orgánico total (TOC), destrucción ozono, separación del cloro.
- Catálisis: Separación de pesticidas, tratamiento de aguas residuales, recuperación del suelo.
- Desodorización: Aguas residuales y emisiones industriales.^[44]

En el proceso de la fotocatalisis, se utiliza la luz UV como fuente de energía para los catalizadores semiconductores en la degradación de compuestos orgánicos; en conclusión, estos procesos fotocatalíticos implican un futuro atractivo:

- Una destrucción total de contaminantes.
- Una oxidación completa de una gran variedad de contaminantes orgánicos.
- La posibilidad de utilizar energía solar para realizar reacciones de oxidación fotocatalítica.

2. Metodología

2.1 Síntesis del TiO₂

La síntesis del TiO₂ se llevó a cabo mediante el método sol-gel. Con el fin de obtener 6 gramos al final del proceso, para ello se utilizaron las relaciones molares de $\frac{\text{Alcohol}}{\text{Alcóxido}} = 9$, y $\frac{\text{agua}}{\text{Alcóxido}} = 6$.

Se pesó la cantidad del alcóxido (26.36 gramos) precursor del titanio (butóxido de titanio IV al 97% Aldrich) en una cámara en atmósfera inerte de N₂, debido a que esta sustancia reacciona fácilmente con la humedad del ambiente y puede llegar a precipitar. El alcóxido se mezcló con $\frac{3}{4}$ partes (37.59 gramos) del peso total del alcohol (1-butanol al 99% J.T. Baker) en un reactor de vidrio de 250 ml a 65°C durante 1 hora.

Una vez finalizada la etapa de homogenización, se llevó a cabo la hidrólisis adicionando gota a gota el resto del alcohol (12.53 gramos) y la cantidad total de agua destilada ($\frac{1}{4}$ alcohol + agua). Después de la hidrólisis, la mezcla (sol) se mantiene con reflujo en un baño de etilenglicol a 65°C durante 2 h.

Al concluir el reflujo, se dejó el gel en estado de añejamiento (reposo) a temperatura ambiente durante 72 h. La mezcla final se sometió a un secado en la estufa a temperatura de 100°C durante 24 h. Para la obtención del óxido de titanio, se calcinó el hidróxido de titanio en una mufla a 500°C utilizando una rampa de temperatura de 3°C/ min durante 5 h.

La figura 2.1 muestra detalladamente el diagrama de flujo que se utilizó para la elaboración del material puro, se puede observar las etapas en las cuales se está llevando a cabo los procesos sol y gel.

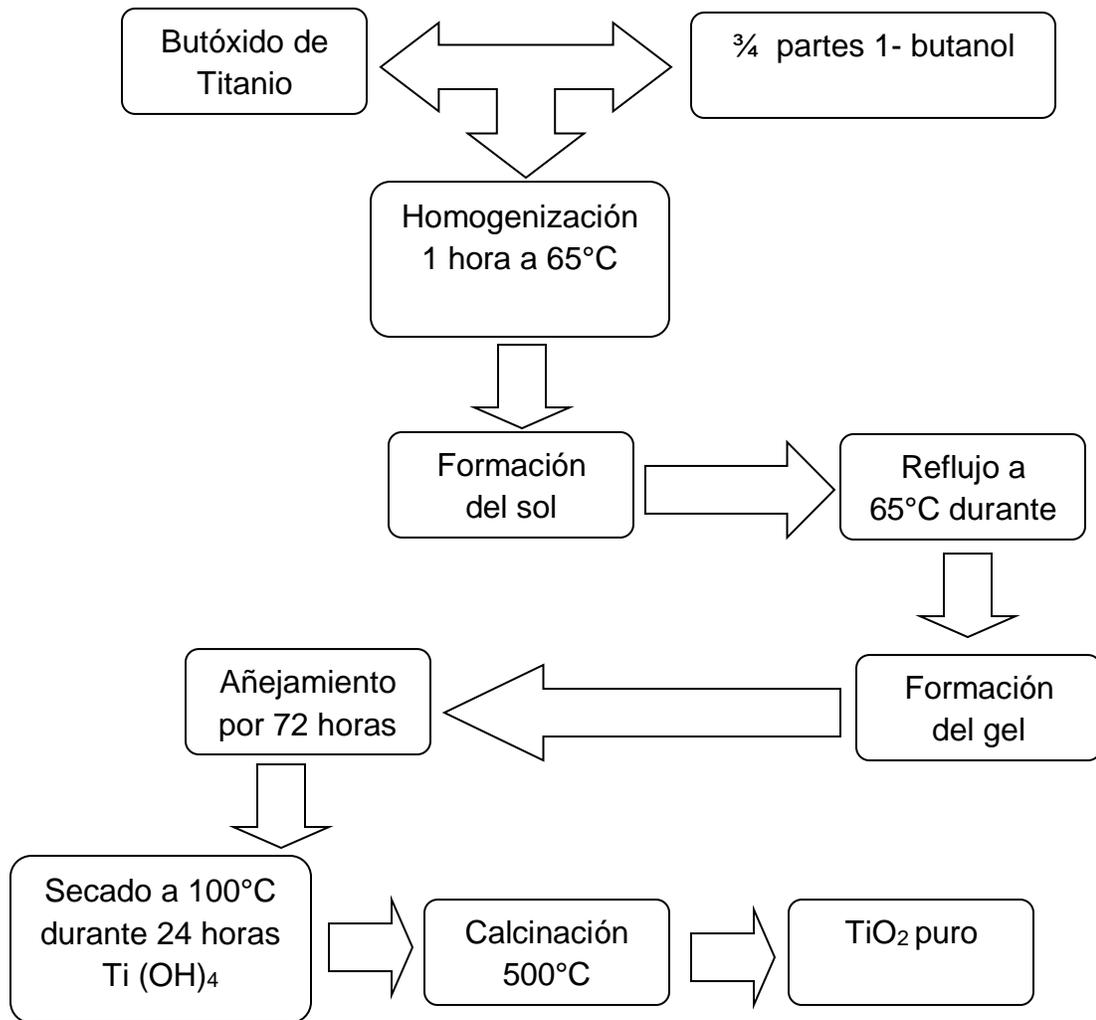


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la síntesis de TiO_2 puro.

2.2 Síntesis del TiO_2 dopado con tierras raras.

Para la preparación de los materiales dopados con tierras raras, se siguió el mismo procedimiento empleado para el TiO_2 puro, solo que el dopamiento se llevó a cabo después del secado del gel.

La figura 2.2 muestra el diagrama de flujo en el cual se explica brevemente la etapa en la cual se llevó a cabo el dopamiento de las tierras raras.

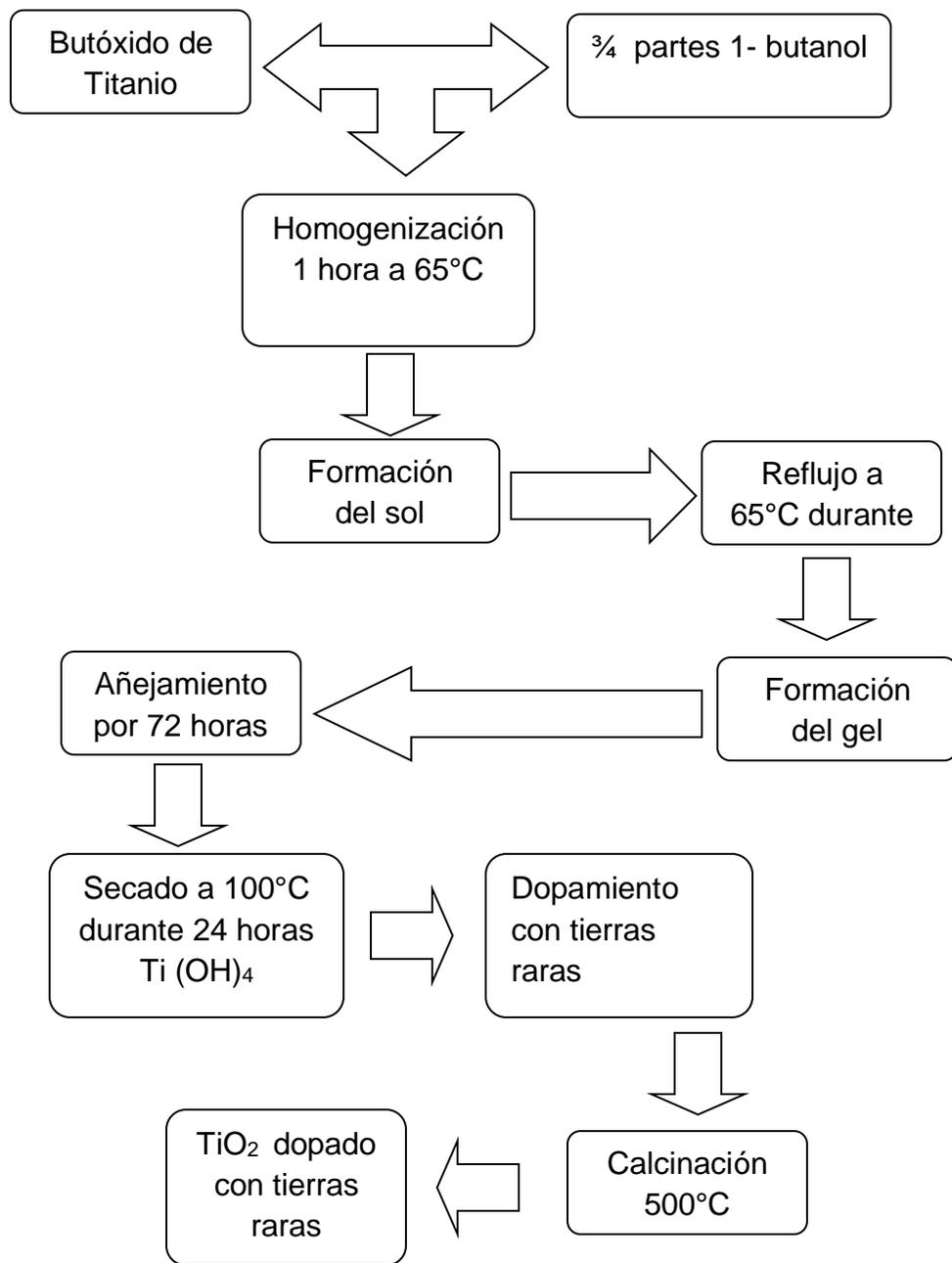


Figura 2.2 Diagrama de flujo para la síntesis de TiO₂ dopada con tierras raras.

La siguiente tabla (2.1) muestra los catalizadores sintetizados y las condiciones de su respectiva síntesis, siendo un total de 8 modificados y la titania pura.

Tabla 2.1 Catalizadores sintetizados.

Clave	Descripción
TiO ₂	Titania pura, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Pr/0.5%	Titania modificada con praseodimio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Eu/0.5%	Titania modificada con europio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Sm/0.5%	Titania modificada con samario al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Gd/0.5%	Titania modificada con gadolinio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Pr/0.1%	Titania modificada con praseodimio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Eu/0.1%	Titania modificada con europio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Sm/0.1%	Titania modificada con samario al 0.5% mol, calcinada a 500°C.
TiO ₂ -Gd/0.1%	Titania modificada con gadolinio al 0.5% mol, calcinada a 500°C.

La tabla 2.2 muestra la cantidad en gramos de tierra rara necesaria que se pesó para la síntesis de cada catalizador a diferentes concentraciones.

Los cristales de tierras raras se disolvieron en 50 ml de solución de 2-propanol y se agregó 6.87gramos de Ti (OH)₄; el dopamiento se llevó a cabo por agitación en un vaso de precipitado de 100 ml durante 2 horas a temperatura ambiente. Al finalizar la agitación se secó el material, por consecuencia el líquido residual se eliminó en estufa a 100°C durante 24 horas, después se calcinó en mufla a 500°C durante 5 horas con una rampa de temperatura de 3°C/min.

Tabla 2.2 Cantidad en gramos pesados de tierras raras.

Tierra rara	0.5% mol	0.1% mol
N ₃ O ₉ Pr.6H ₂ O (g)	0.164	0.0327
N ₃ O ₉ Eu.5H ₂ O (g)	0.161	0.0322
N ₃ O ₉ Gd.6H ₂ O (g)	0.170	0.0340
N ₃ O ₉ Sm.6H ₂ O (g)	0.168	0.0335

2.3 Técnicas de caracterización

Los materiales sintetizados a lo largo de esta investigación fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, el objetivo fue determinar sus principales propiedades fisicoquímicas y estructurales. Dichas caracterizaciones nos permitieron predecir, mediante la interpretación los resultados obtenidos, el desempeño de los catalizadores en las reacciones de degradación fotocatalítica de clorofenoles. Las técnicas de caracterización empleadas fueron; Análisis termogravimétricos (TGA), espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos x (DRX), espectroscopía Uv-Vis de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmitancia (TEM) y la actividad fotocatalítica.

2.3.1 Análisis termogravimétricos

Este tipo de análisis, permite determinar los cambios físicos y químicos de los materiales sólidos sintetizados en función de la temperatura aplicada, bajo una atmósfera de gas controlada.

Tanto el análisis térmico gravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD), miden los cambios de masa y energía de la muestra, en función de la temperatura o del tiempo. En el análisis termo diferencial, se mide la diferencia entre la muestra y un material inerte de referencia, mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas.

Estos métodos tienen gran aplicación en el control de calidad en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros, entre otros. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA, bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30ml/min y con una rampa de calentamiento de 3°C/min, comenzando de 25 hasta 550°C.

2.3.2 Espectroscopía infrarroja FTIR

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de los grupos funcionales de las moléculas presentes en el material. Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja, cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Para el análisis de las muestras preparadas se utilizó un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, se corrieron las muestras en un intervalo de longitud de onda de 400-400 cm^{-1} .

2.3.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos x para polvos, permitió verificar la cristalinidad de los materiales y evaluarla por comparación de las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas en muestras de referencia. La difracción de rayos X es una técnica analítica versátil y no destructiva, para la determinación cuantitativa de varias formas cristalinas conocidas como “fases”, presentes en muestras sólidas y polvos; la identificación de estas fases se logra mediante la comparación de la difracción de rayos x ó un difractograma obtenido de una muestra desconocida con una base de datos que contiene patrones de referencia para más de 70,000 fases.

Para la identificación de las fases cristalinas en las muestras de TiO_2 preparadas, se utilizó un difractómetro marca Siemens, el intervalo de ángulos 2θ de $20-70^\circ$, una intensidad de 40 mA, el potencial fue de 45 Kv y la velocidad del barrido fue de $0.02^\circ/\text{seg}$.

2.3.4 Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia difusa)

La espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Vis es una técnica la cual aporta información sobre la longitud de onda que logra activar al catalizador; además es posible determinar el ancho de banda prohibida presente en los catalizadores. Los espectros UV-Vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Los espectros de absorción del UV-Vis de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Varian Cary III Scan UV-VIS-NIR.

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se empleó la técnica instrumental SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) para determinar la morfología de los catalizadores. Esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con las muestras, que han sido previamente tratadas con el fin de hacerlas conductoras en caso de ser necesario. Dicho haz de electrones no atraviesa la muestra si no que explora su superficie, siguiendo una trayectoria a través de un vacío, impulsando por medio de un voltaje de aceleración, y cuando éste incide sobre una partícula sólida, ocurre la generación de señales a partir del material estudiado.

Solo se obtuvieron las micrografías de las muestras que presentaron mayor fotoactividad. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JSM 5800LV con emisión termoiónica convencional, filamento de tungsteno, detector de electrones secundarios para el análisis morfológico y electrones retro dispersados para el análisis topográfico y de fases. Las micrografías de morfología se obtuvieron a diferentes amplificaciones (10000, 50000, 100000, 200000X) con un voltaje aceleración de 10.0 kV.

2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con la microscopía electrónica de transmisión, puede realizarse análisis químico en diferentes niveles y obtener la distribución de la composición química en

la muestra desde un nivel micro hasta nanométrico, además obtener imágenes dimensionales en los niveles micrométrico y nanométrico.

Con esta técnica se pudo determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y posteriormente se correlacionó con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas y electrónicas en el nivel macroscópico.

2.3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para la oxidación fotocatalítica se utilizaron dos tipos de contaminantes, primeramente el 4-clorofenol y después el 2,4-diclorofenol; una vez establecidas todas las condiciones, las pruebas se realizaron en un reactor intermitente de vidrio con capacidad de 1 litro y con agitación magnética. Se puso en el reactor 500 ml de la solución contaminante a una concentración de 30 ppm y 0.5 g como carga del catalizador, siendo una relación de 1g/litro. Para activar el fotocatalizador se utilizó en el sistema una lámpara de luz UV de 25 W con una longitud de onda de 254 nm. Esta reacción se llevó a cabo en una cámara de espejos con el fin de retener el mayor tiempo posible la irradiación de la lámpara en la actividad fotocatalítica. La duración de la reacción fue por 6 horas, tomando alícuotas cada 30 minutos.

Para la obtención de resultados cuantitativos, fue necesario realizar una curva de calibración en el espectro Uv-Vis a diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20 y 30 ppm); una vez graficada la curva de calibración con la ecuación de la recta, con los datos de absorbancia fue posible determinar la concentración del contaminante antes, durante y al final de la fotoreacción. La figura 2.3 muestra detalladamente el equipo utilizado en la evaluación de la actividad fotocatalítica y todos los elementos utilizados en la evaluación.

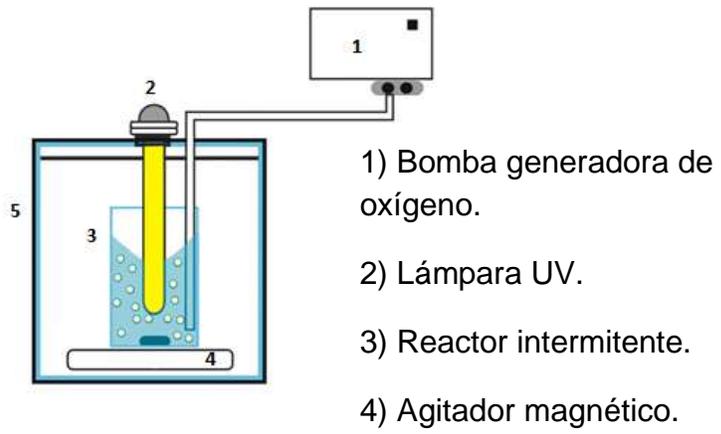


Figura 2.3 Sistema de reacción fotocatalítica.

3. Discusión de resultados

3.1 Análisis térmicos TGA y DTA

Los análisis térmicos se realizaron para el material puro $\text{Ti}(\text{OH})_4$, y las curvas obtenidas a partir de esta técnica brindan información como la pérdida de peso de la muestra y los cambios estructurales de la misma; es importante señalar que la utilización de esta técnica fue fundamental en la etapa de síntesis ya que gracias a la información obtenida del porcentaje de la pérdida de peso del $\text{Ti}(\text{OH})_4$, se obtuvieron los parámetros y las condiciones de la calcinación de la muestra así como la cantidad requerida para obtener al final del proceso 6 gramos de material puro y dopado, según cálculos teóricos.

En la figura 3.1 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) del $\text{Ti}(\text{OH})_4$ sometido a temperaturas inicial y final de 25 a 550°C, respectivamente. Al inicio se observa una pérdida de masa, que corresponde a un 5%, esto indica que la humedad del material se ha secado; también se aprecia una disminución del porcentaje de un 90% hasta un 80% de peso cuando la temperatura es de 250°C, Chan Soo ^[50], atribuye que a ese rango se lleva a cabo la descomposición de la materia orgánica. Luego el peso de la muestra sigue en descenso y en el rango de 300 a 400°C es posible que se esté llevando a cabo un cambio de fase en la estructura anatasa, para después obtener la estabilidad térmica a los 450°C. Autores como G. Colón ^[51] señalan la estabilidad térmica a partir de 500°C. Al finalizar el análisis se registró una pérdida de masa de un 27.25%.

La figura 3.2 presenta el análisis térmico diferencial (DTA); como su nombre lo indica, se mide la diferencia de la temperatura de la muestra y un material de referencia. A una temperatura de 250°C se aprecia un pico exotérmico que es atribuido a la combustión de solventes orgánicos presentes en la estructura del material $\text{Ti}(\text{OH})_4$, y alrededor de 400°C un pico ligeramente endotérmico, lo que

indica posibles reordenamientos de las estructuras y probable transformación de las fases cristalinas anatasa y rutilo, estos cambios son similares a los reportados por Leonardo González y col. [47]

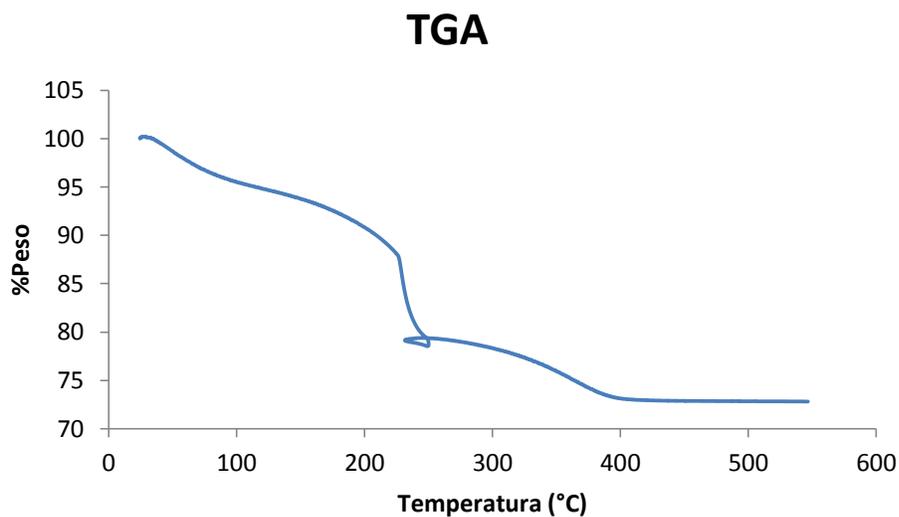


Figura 3.1 Análisis termogravimétrico del $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

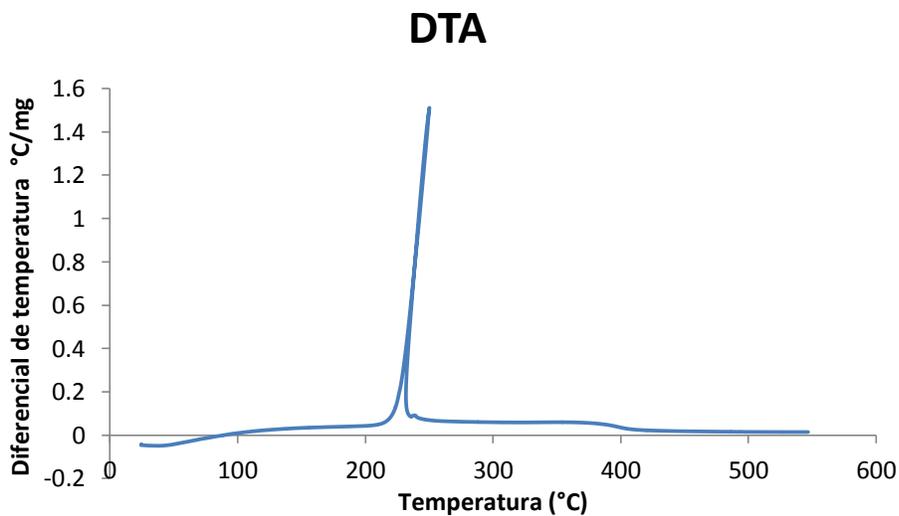


Figura 3.2 Análisis térmico diferencial del $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

3.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo aporta información sobre la identidad de las especies químicas adsorbidas y la forma que tienen en la superficie del catalizador.

La figura 3.3 muestra los espectros de absorción IR de los catalizadores dopados con tierras raras $\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$; se observa una señal en la banda a 1650 cm^{-1} , se puede atribuir a la molécula de agua absorbida. Según J.A Navio y colaboradores esta señal se localiza a 1640 cm^{-1} [45]. Todos los catalizadores presentan señales a $400\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ y son asignadas a vibraciones del enlace Ti-O, T. López y col. [51] reportan este tipo de señal a 1032 , 786 y 564 cm^{-1} . Además se puede apreciar el pequeño estiramiento a $3450\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$, Pengwei Huo [53] menciona que es debido a la presencia de grupos OH. La banda a $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estiramientos O-H de agua fisisorbida como detalla G. López y colaboradores. [28]

Este análisis es totalmente para especies orgánicas, es por ello que no se puede apreciar señales para las tierras raras que son especies inorgánicas.

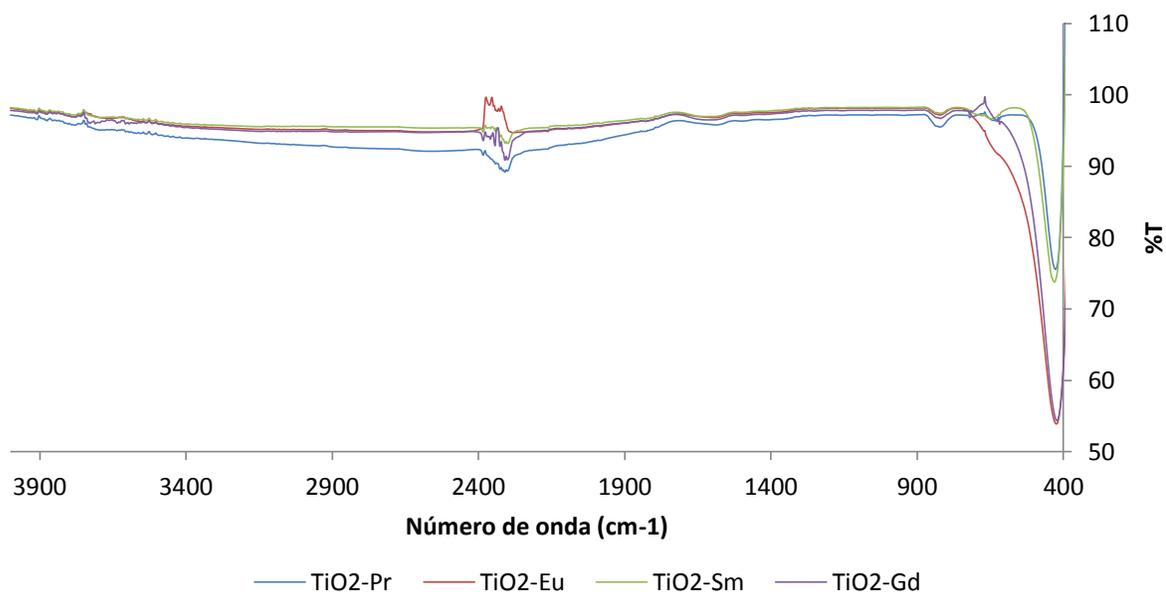


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo de los catalizadores.

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.4 se observa el patrón de difracción de rayos X del TiO_2 y el de los catalizadores preparados con tierras raras; todos los catalizadores exhiben picos característicos de la fase anatasa: 25.3, 37.8, 48.5, 54, 55.5, 62.5 y 68.9 grados en la escala 2θ , estos valores coinciden con los reportados por G. López ^[28], quien sintetizó por el método sol-gel y utilizó titania modificada con Pr a diferentes concentraciones.

También se puede apreciar que todos los fotocatalizadores presentan picos característicos de la fase rutilo, los cuales son: 36 y 44 grados en la escala 2θ . Xiaohong ^[54] menciona que materiales calcinados a partir de 400°C dan patrones de difracción relativos a la fase anatasa, y que los materiales calcinados por encima de los 500°C apenas comienzan a surgir picos relativos a la fase rutilo, también menciona que al incorporación de metales en TiO_2 impiden la condensación de las cadenas de espirales de los octaedros de la fase anatasa necesaria para formar la fase rutilo.

Según Huixian Shi y colaboradores ^[8], los materiales dopados con metales de transición no solo suprimen el crecimiento del cristal del TiO_2 sino que también previenen el cambio de transición de la fase anatasa a rutilo.

Para reforzar este suceso se puede observar en la figura 3.4 que los materiales modificados a 0.1% mol presentan un pico de intensidad con magnitud similar al material puro, esto quiere decir que su suprimiento fue ligeramente alterado al incorporar las tierras raras, por otra parte los materiales modificados a 0.5% presentan picos característicos con intensidad muy baja, aquí se cumple lo mencionado anteriormente por investigadores, mientras mayor se la concentración de dopante, menor crecimiento presentará el cristal.

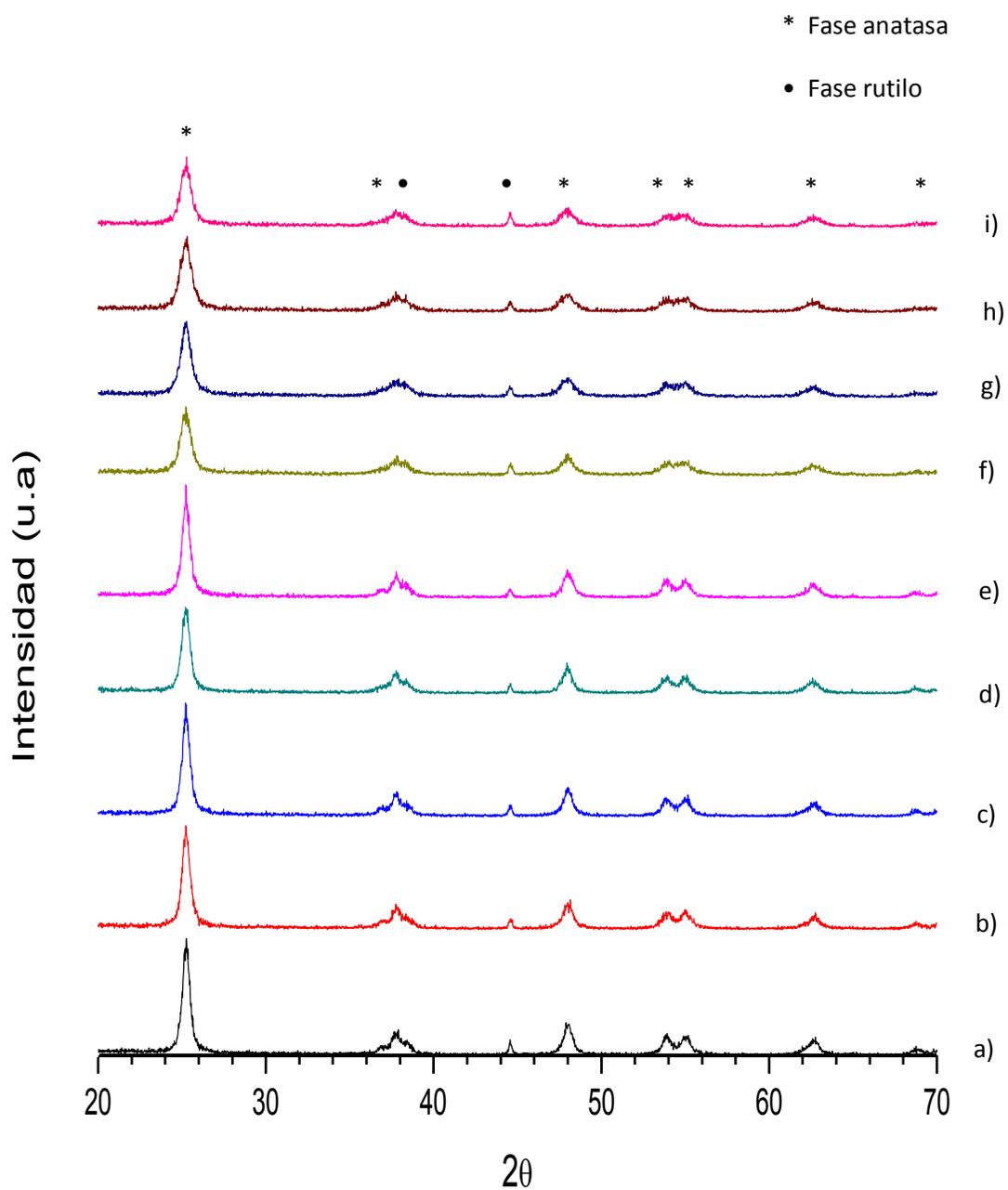


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X; a)TiO₂, b)TiO₂-Pr/0.1%, c)TiO₂-Eu/0.1%,
 d) TiO₂-Gd/0.1%, e)TiO₂-Sm/0.1%, f)TiO₂-Pr/0.5%, g) TiO₂-Eu/0.5%, h)TiO₂-Gd/0.5%,
 i)TiO₂-Sm/0.5%.

La tabla 3.1 muestra el tamaño del cristal determinado por medio de la ecuación de Scherrer (3.1) para cada catalizador.

$$D_p = k\lambda / (B\cos\theta) \quad \text{Ecuación (3.1)}$$

Donde D_p es el diámetro del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer la cual toma un valor de 0.94 y B es la anchura del pico más prolongado a la altura media, la cual se expresa en radianes.

El TiO_2 puro presentó un tamaño de cristal mayor de entre los demás catalizadores; se observa que los catalizadores preparados a 0.1% mol obtuvieron valores similares a el material puro, esto quiere decir que mientras más cantidad de metal es dopado menor es el crecimiento del cristal de los catalizadores. Mansoor y col ^[7], mencionan que el dopaje estabiliza la fase anatasa y promueve a disminuir el tamaño de partícula al incrementar la cantidad de dopante en sus catalizadores preparados por sol-gel; Johanna Reszczyńska ^[55] obtuvo un tamaño de partícula del material TiO_2 puro de 19 nm, y sus materiales dopados con tierras raras en el orden de entre 13 y 11 nm, también sintetizados por sol-gel.

Tabla 3.1 Tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Tamaño del cristal (nm)
TiO_2 puro	12
TiO_2 -Pr/0.1%	10
TiO_2 -Eu/0.1%	11
TiO_2 -Gd/0.1%	9
TiO_2 -Sm/0.1%	11
TiO_2 -Pr/0.5%	6
TiO_2 -Eu/0.5%	7
TiO_2 -Gd/0.5%	6
TiO_2 -Sm/0.5%	7

3.4 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Mediante el empleo de esta técnica de reflectancia difusa, es posible estimar el ancho de banda prohibida de cada catalizador, además de la longitud de onda de la radiación que logra activar al semiconductor. Es también un método alternativo

para estudiar la deficiencia estequiométrica y los defectos en el material, además de sus propiedades semiconductoras. [12]

En las figuras 3.5 se muestra el espectro de reflectancia difusa para el catalizador TiO_2 puro, se obtuvo la longitud de onda a la cual se activa el fotocatalizador trazando dos líneas tangentes a la curva, en la intersección de estas dos; también a partir de esta información se pudo calcular la energía de banda prohibida de cada catalizador.

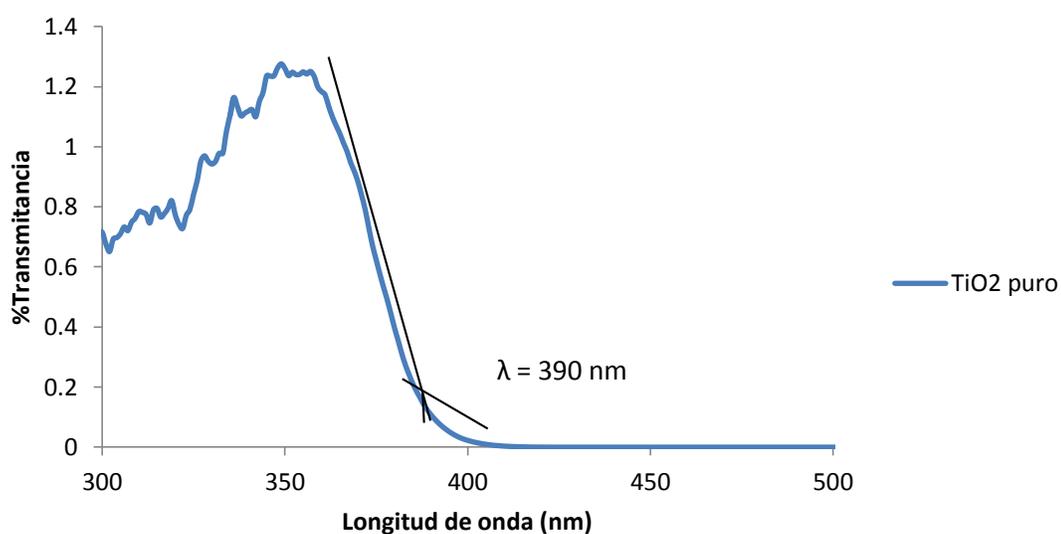


Figura 3.5 Espectro de reflectancia difusa para el TiO_2 .

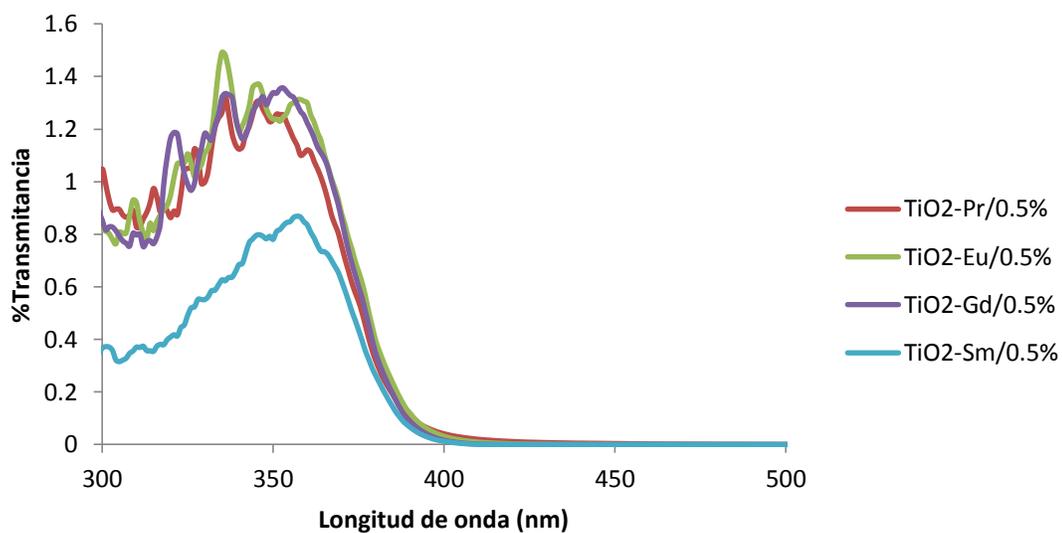


Figura 3.6 Espectro de reflectancia difusa de catalizadores impregnados a 0.5% mol.

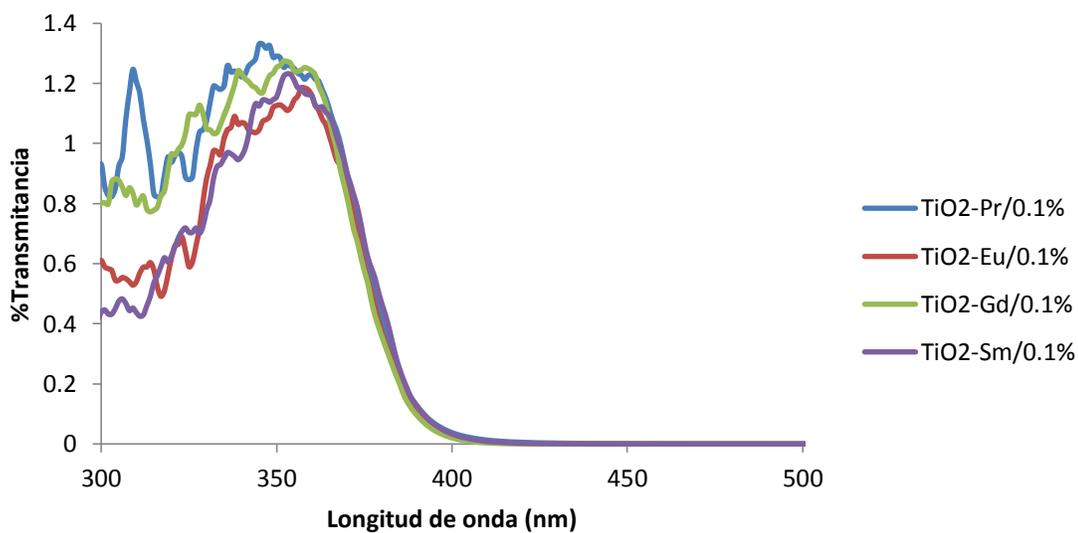


Figura 3.7 Espectro de reflectancia difusa de catalizadores impregnados a 0.1% mol.

Las figuras 3.6 y 3.7 muestran los espectros de reflectancia difusa para los materiales sintetizados a 0.5% y 0.1% mol. Con base en esta información proporcionada por las gráficas anteriores, se obtuvo la energía de banda prohibida en electrovolts (eV) de acuerdo a la ecuación expuesta por Ibáñez ^[46] y colaboradores:

$$E_g = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) eV \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En donde:

E_g = Energía de la banda prohibida en electrovolts (eV).

λ_g = Longitud de onda de la radiación (nm).

En la tabla 3.2 se observa el valor de la energía de banda prohibida, los valores de la E_g para los catalizadores sintetizados por el método sol-gel no parecen ser afectados de forma significativa con la introducción de tierras raras, no obstante se puede apreciar que los catalizadores dopados a una concentración de 0.5% mol poseen longitudes de onda ligeramente menores que TiO_2 puro, pero su energía de banda prohibida es mayor. Por el contrario los materiales sintetizados a 0.1% mol presentan longitudes de onda mayores o similares al TiO_2 pero la energía de banda prohibida es menor o igual. ^[56] M. Lam y col, obtuvieron valores similares de longitud de onda para TiO_2 preparado por sol-gel. ^[12] Comparando entre sí a los materiales dopados con tierras raras se aprecia que entre más cantidad sea dopada la longitud de onda disminuye, y la energía de banda prohibida aumenta, esto quiere decir que a menor concentración los materiales tienen un comportamiento similar al material usado como referencia.

Se ha reportado que la energía necesaria para la activación del TiO_2 se encuentra entre 3.02 y 3.23 (eV), que corresponde a la radiación UV de baja energía.

L. González Reyes y colaboradores reportaron que la energía de banda prohibida (E_g) para el TiO_2 con estructura anatasa pura es de 3.03 (eV). [47]

Tabla 3.2 Longitud de onda y energía de banda prohibida de los catalizadores

Catalizador	λ_g (nm)	E_g (eV)
TiO₂-puro	390	3.18
TiO₂-Pr/0.5%	389	3.19
TiO₂-Pr/0.1%	390	3.18
TiO₂-Eu/0.5%	388	3.20
TiO₂-Eu/0.1%	390	3.18
TiO₂-Gd/0.5%	386	3.21
TiO₂-Gd/0.1%	385	3.22
TiO₂-Sm/0.5%	390	3.18
TiO₂-Sm/0.1%	391	3.17

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 3.8 a) y 3.8 b) muestran las micrografías del TiO_2 tomadas por SEM en donde se aprecian partículas de formas esféricas de tamaño variable como consecuencia de la aplicación del método sol-gel en la síntesis y tienden a formar aglomerados de partículas semiesféricas, constituidas por partículas nanométricas. Para los materiales modificados con tierras raras, figuras 3.9 a) y b), 3.10 a) y b), se logran identificar una disminución en el tamaño de partícula, esto debido a la presencia de un lantánido. Estos resultados concuerdan con los de algunos investigadores quienes han reportado que hay una disminución en el tamaño de partícula, mientras mayor cantidad de tierra rara es impregnada, debido a que el dopamiento inhibe el crecimiento de los cristales de la estructura anatasa. Al presentarse este fenómeno se confirma que el dopamiento con tierra rara produce un menor tamaño de partícula, lo cual puede incrementar la actividad. [48]

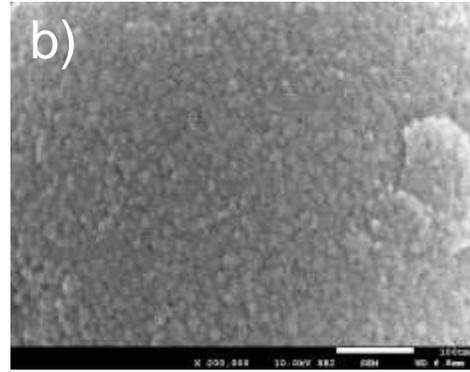
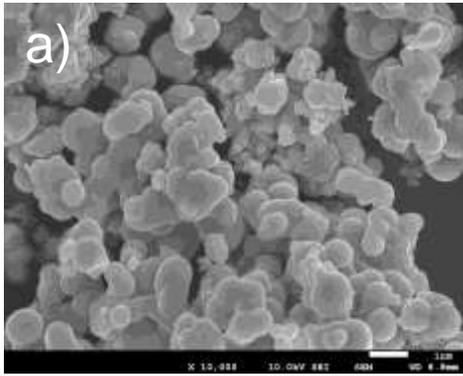


Figura 3.8 Micrografías del TiO₂ puro; a) 10000x, b) 200000x

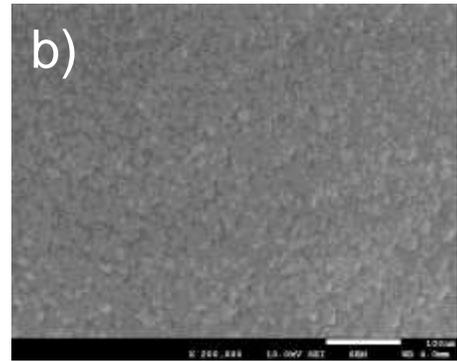
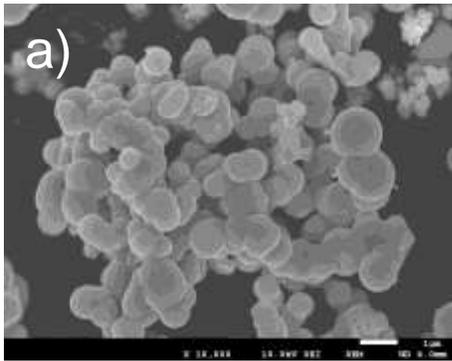


Figura 3.9 Micrografías del TiO₂-Sm/0.5%; a) 10000x, b) 200000x

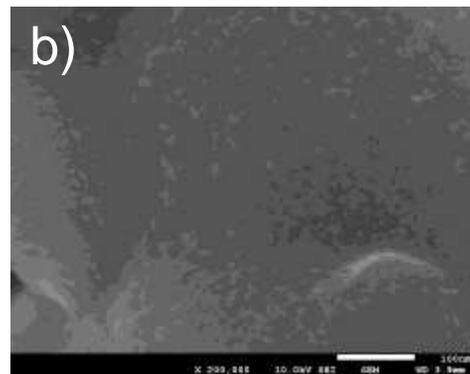
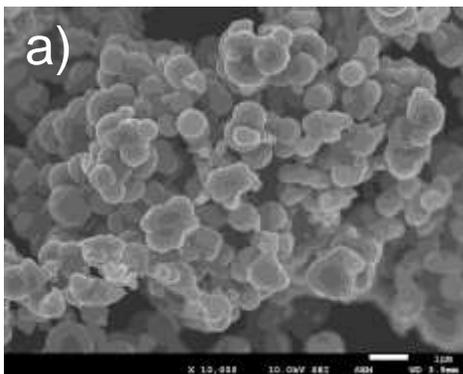


Figura 3.10 Micrografías del TiO₂-Gd/0.1%; a) 10000x, b) 200000x

3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante esta técnica de caracterización se pudo comprobar la morfología y la estructura cristalina de los materiales, para cada muestra se observan las mismas magnificaciones con el objeto de comparar entre ellas. La figura 3.11 muestra la micrografía del material puro TiO_2 , en las cuales la magnificación es a 20 nm, lo cual significa que el tamaño de partícula es aproximadamente ese valor; se refuerza y comprueba lo que se mencionó en la sección de microscopía electrónica de barrido (sección 3.5), es decir el crecimiento de la partícula inhibida por la impregnación de las tierras raras. La figura 3.12 es correspondiente al catalizador $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$, se observan las mismas características que el material puro y también el valor del tamaño de partícula se encuentra cercano a 20 nm. En la figura 3.13 se observa la presencia de puntos oscuros, según Kibombo H. y col. se atribuye a los poros o espacios en la estructura cristalina correspondiente al patrón de difracción de la fase anatasa. [49]

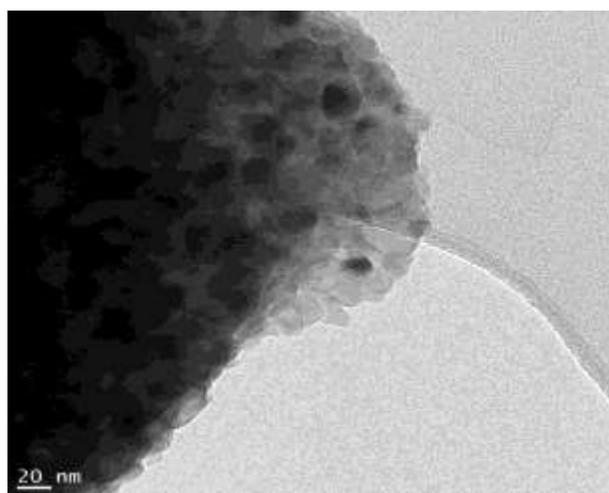


Figura 3.11 Micrografía TEM para TiO_2

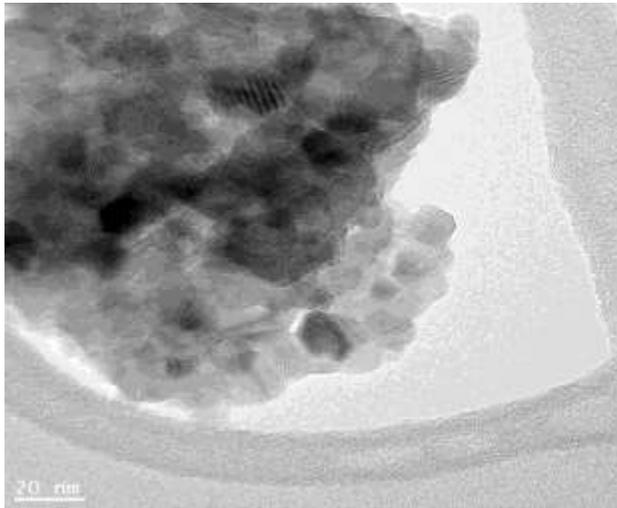


Figura 3.12 Micrografía TEM para $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$

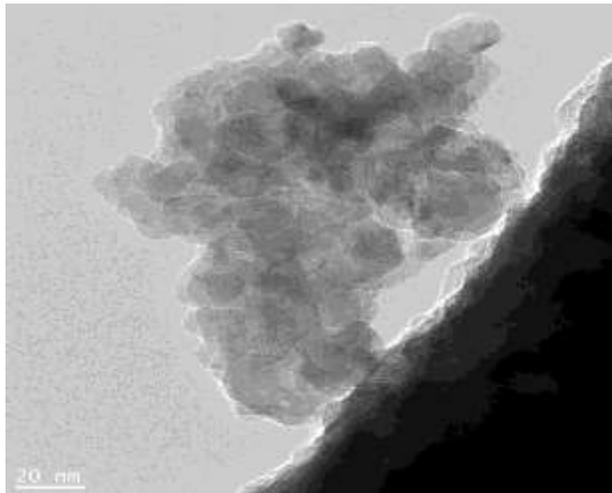


Figura 3.13 Micrografía TEM para $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$

3.7 Rayos X de energía dispersiva (EDS)

Mediante esta técnica, que se encuentra presente en el equipo TEM, se observó cualitativamente los elementos presentes en las muestras, esto con el fin de

concluir que el dopamiento se realizó correctamente; las figuras 3.14 y 3.15 demuestran lo anteriormente mencionado, con lo cual se espera corroborar en las pruebas de actividad fotocatalítica cuyos resultados se muestran más adelante en la sección (3.8).

En la figura 3.14 se observan los picos correspondientes al titanio, oxígeno, en pequeñas cantidades y no muy pronunciados se ven los picos de la tierra rara Sm.

Asimismo, se confirma la presencia de las tierras raras en el TiO_2 . Por otro lado, la figura 3.15 muestra también los picos de titanio, oxígeno, pero a pesar de que este catalizador fue dopado al 0.1% mol, lo cual corresponde que tiene muy poca cantidad de tierra rara, se logra apreciar los picos del Gd.

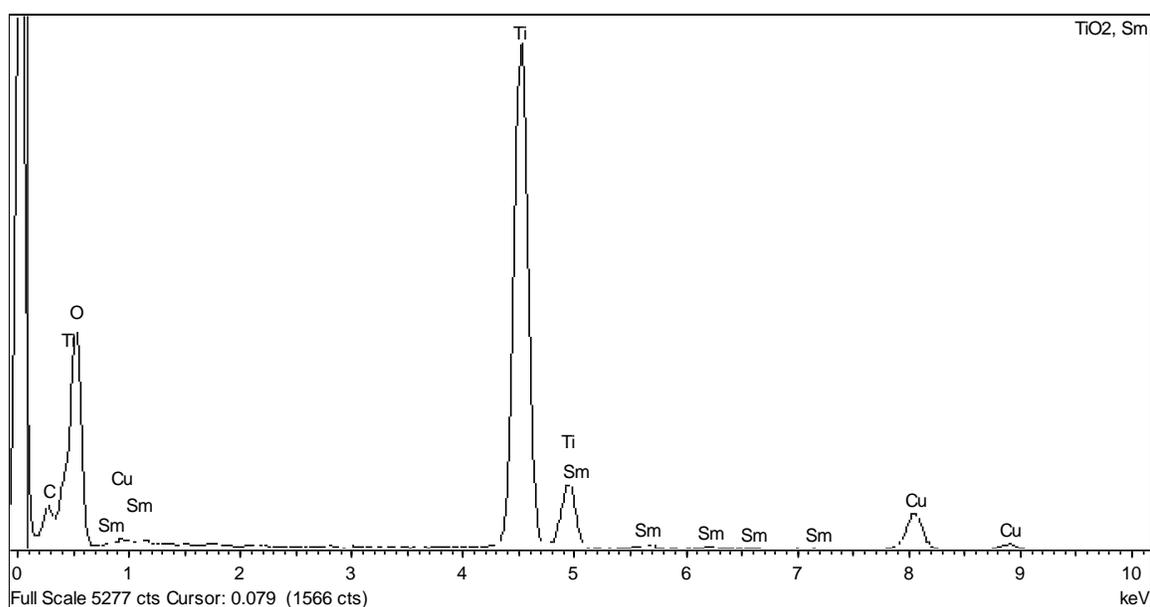


Figura 3.14 Análisis EDS para el catalizador TiO_2 -Sm/0.5%

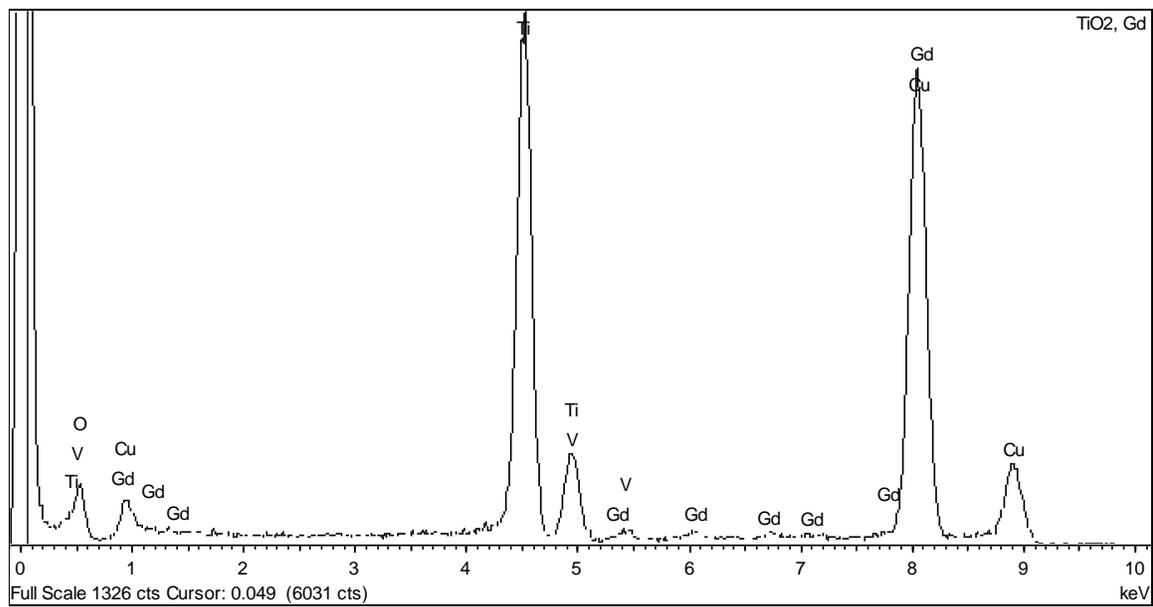


Figura 3.15 Análisis EDS para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$

3.8 Actividad fotocatalítica

3.8.1 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol

En el sistema de reacción se compararon los diferentes catalizadores, que fueron sintetizados de la misma manera pero dopados a diferentes concentraciones (0.5% y 0.1% mol) contra el TiO_2 puro. Todos los materiales dopados con tierras raras, incluso a diferentes concentraciones, resultaron superar al dióxido de titanio puro. Las condiciones de trabajo utilizadas se encuentran mencionadas en la sección 2.3.7

En la figura 3.16 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados a una concentración de 0.5% mol evaluados contra el TiO_2 puro; se observa el descenso de la concentración del contaminante (4-clorofenol) mientras se ejecuta la reacción, los materiales que fueron dopados con tierras raras al final de la reacción obtuvieron una concentración cercana a 0 ppm, mientras que el TiO_2 presentó una concentración de 12.11 ppm al término de la misma.

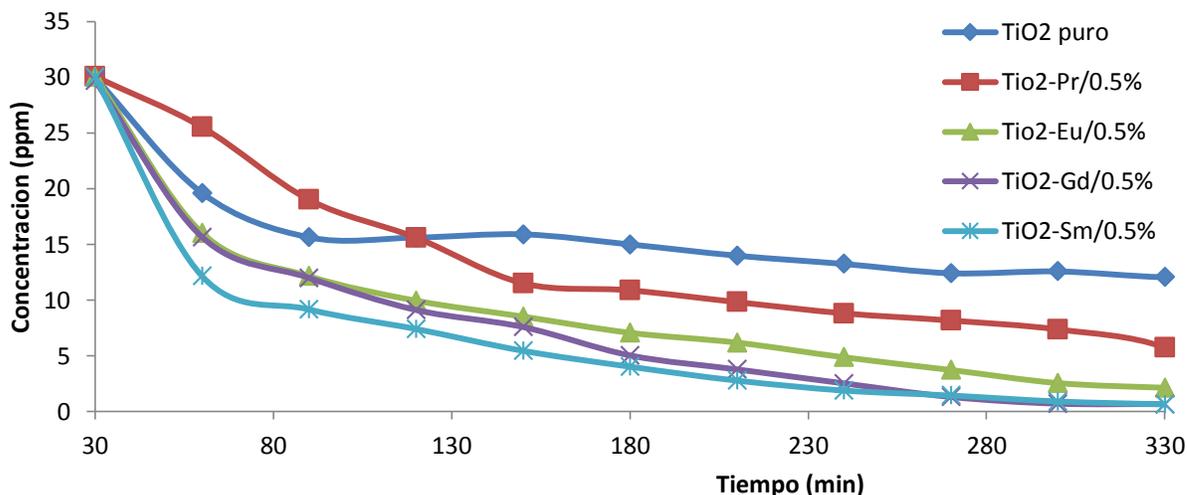


Figura 3.16 Evaluación fotocatalítica del 4-clorofenol a 30ppm

La figura 3.17 muestra el porcentaje de degradación durante la reacción, se puede observar que el TiO_2 puro en el minuto 270 aproximadamente ya no continua degradando, se percibe un comportamiento estable, al final degradó el contaminante un 59.61%. Por otro lado, en los perfiles de los materiales dopados se puede apreciar una degradación cercana al 99%; el catalizador que degradó mayor cantidad de contaminante 4-clorofenol fue el $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$, obteniendo un 98.71% de degradación final; los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.5\%$ obtuvieron 98.36 y 98.03%, respectivamente.

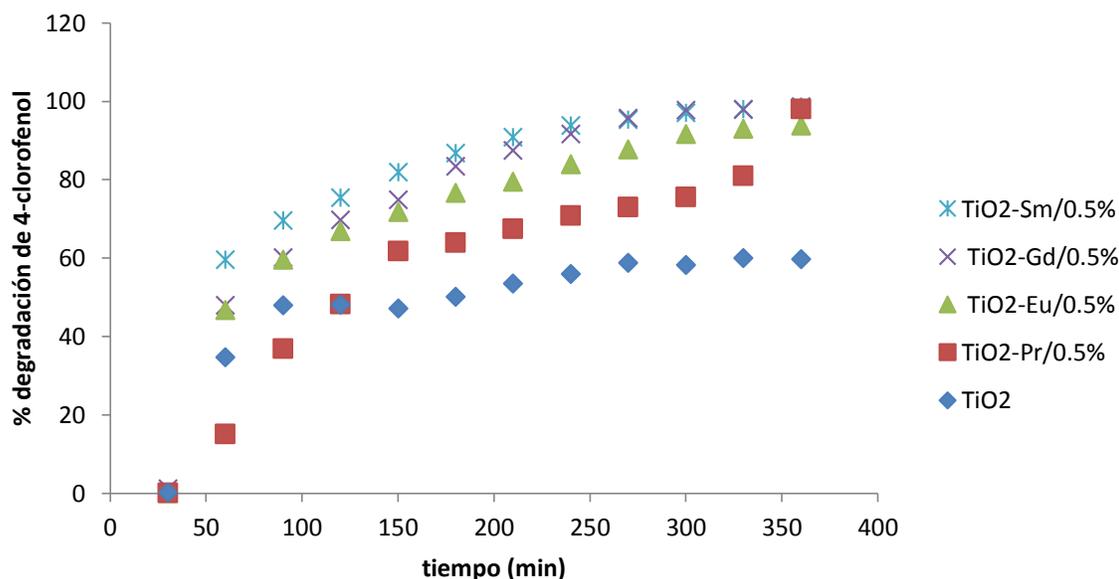


Figura 3.17 Degradación de 4-clorofenol (30ppm)

Los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados a una concentración de 0.1% mol de tierras raras, comparados contra el TiO_2 puro, se presentan a continuación en la figura 3.18, cuya gráfica nos brinda información del perfil de degradación del 4-clorofenol con dichos materiales de TiO_2 dopados.

Nuevamente, se observa que los materiales aún dopados a una concentración menor (0.1% mol) superan al TiO_2 puro; aunque las curvas indiquen valores muy

cercanos entre ellos, estos catalizadores no presentan un alto desempeño como los que fueron preparados a 0.5% mol. Aproximadamente a partir del minuto 270 de reacción las curvas para todos los materiales se comportan estables y no tienden a degradar más, excepto el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$, este sigue degradando hasta obtener un valor de la concentración cercano a 2 ppm.

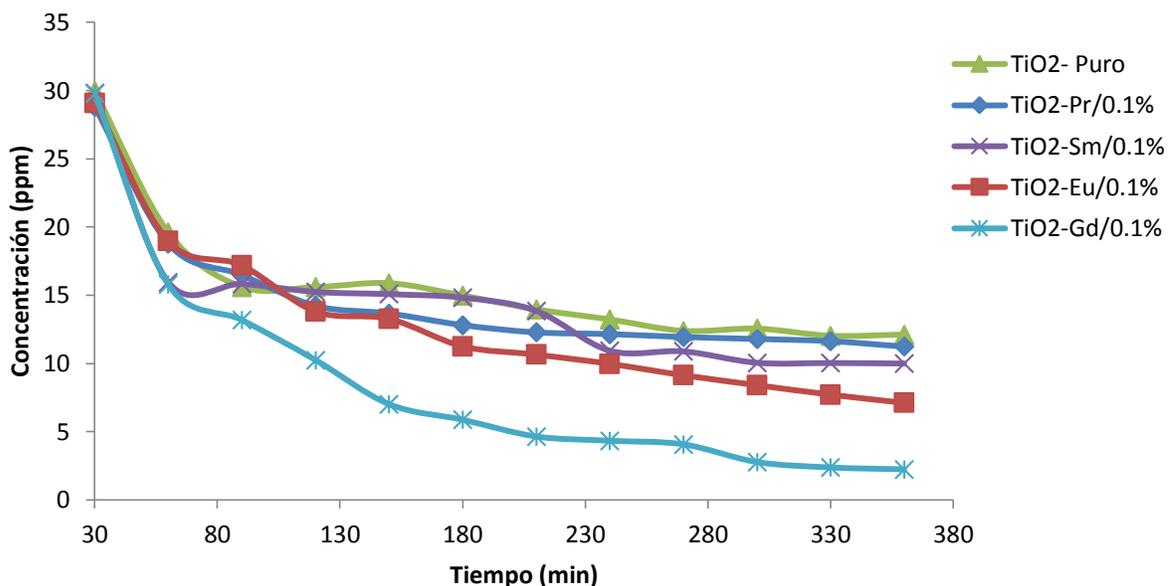


Figura 3.18 Evaluación fotocatalítica del 4-clorofenol a 30ppm

Después de 6 horas de reacción, el TiO_2 puro presenta al final un 59.16% de degradación total; los materiales $\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.1\%$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.1\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.1\%$, presentan un comportamiento en la tendencia de la curva y valores muy cercanos al material puro, obteniendo 62.55, 76.29 y 66.68%, respectivamente. En la figura 3.19 se observa que el mejor material fue el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$, obteniendo 92.52% de degradación, un valor muy por encima de los demás y comparado con el material de referencia se pudo observar que fue 18.49% superior; es claro que los materiales dopados con tierras raras mejoran las reacciones de degradación.

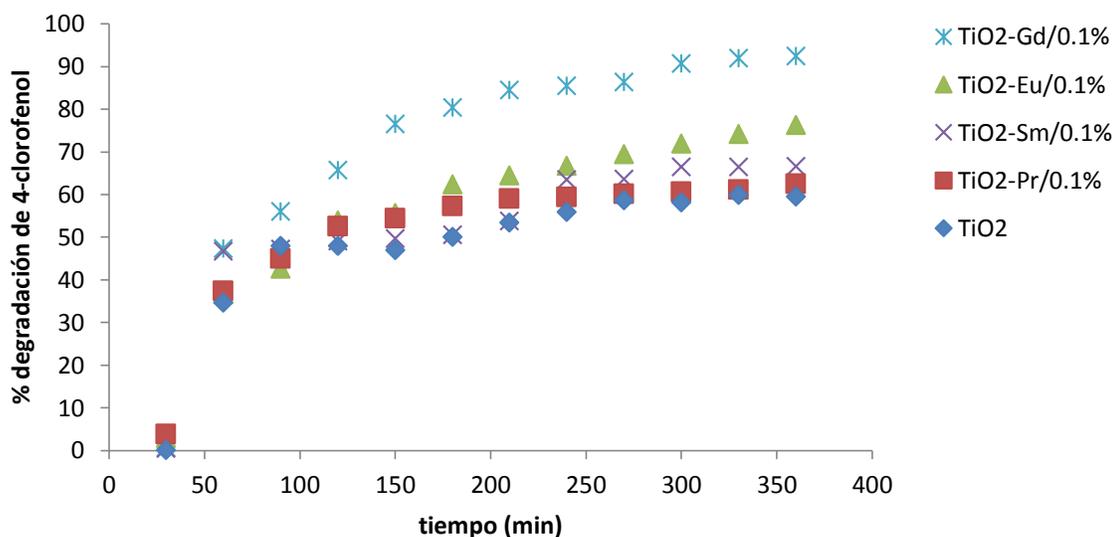


Figura 3.19 Perfil de degradación de 4- clorofenol (30ppm)

Los resultados en esta investigación coinciden con el trabajo de G. López ^[28] quien degradó 4-clorofenol con catalizadores modificados con Pr, concluyendo que la incorporación de tierras raras en la matriz del TiO₂ aumenta la actividad fotocatalítica, esto se debe a la transición de electrones 4f y 5d los cuales promueven la generación de pares electrón-hueco. ^[57,58]

Para la degradación de azul de metileno, Huixian ^[8] dopó La y Ce con TiO₂, obteniendo valores de 96 y 98% de degradación, respectivamente, la incorporación de tierras raras promueve la disminución de la concentración del contaminante, Dong Shuang-Shi y col. ^[59], degradaron naranja de metilo con catalizadores TiO₂ modificados con Er, con y sin irradiación de luz visible, durante 120 min, la reacción no irradiada degradó un 43.7% y los que se irradiaron 75.1, 82.1, 90.8 y 85% de contaminante, la irradiación fue necesaria para fotosensibilizar a los catalizadores.

Para el sistema con irradiación solar, D. de la cruz y col. ^[10], degradaron diuron utilizando Sm como dopante, sintetizado a diferentes concentraciones, concluyeron que los materiales a 0.3 y 0.5%, el dopaje con mejoró la reacción obteniendo valores

por encima del 80%. Los resultados de los trabajos antes mencionados coinciden con los de esta investigación; así como el dopamiento con tierras raras es importante, también la concentración del dopante, estos aditivos mejoran la actividad del TiO_2 y promueven a una mejor degradación de los contaminantes.

3.8.2 Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol

En la figura 3.20 se observa que los materiales tienen la misma tendencia de degradación, sin embargo, dichos materiales dopados a la concentración antes mencionada logran superar al material puro; se puede apreciar que a la mitad de la reacción todos los materiales logran degradar en un 50% el contaminante pasando de 30 ppm a 15 ppm. Para el TiO_2 la concentración al final de la reacción fue 6.72 ppm, mientras que para los materiales dopados $\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$ obtuvieron 6.31, 5.76, 5.62 y 4.17 ppm, respectivamente, el material que en este análisis comparativo superó las propiedades del TiO_2 y de los demás materiales, evidentemente fue el material dopado con Gd.

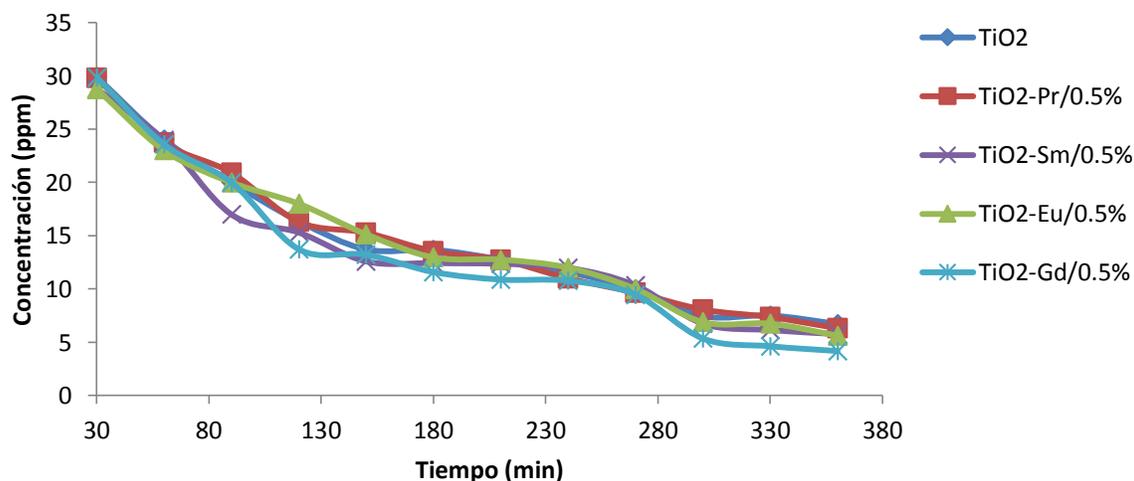


Figura 3.20 Evaluación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol a 30ppm

La figura 3.21 muestra el porcentaje de degradación antes, durante y al final de la reacción, se observa que alrededor del minuto 200 de la reacción los materiales TiO_2 dopados ya ha degradado el 50% del contaminante; al culminar las 6 horas de reacción el TiO_2 alcanza un porcentaje de degradación al final de la reacción de 77.5%, mientras que los materiales dopados con tierras raras lo superan totalmente pero por poca diferencia. Se puede observar que el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.5\%$ tiene un comportamiento muy similar al TiO_2 y al final de la reacción lo supera obteniendo un 78.9%, el $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$ alcanza un 80.78%, mientras que el $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.5\%$ un 81.2%; el material que lo supera hasta por 9 unidades es el $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$, teniendo el 86.6% de degradación final.

Haciendo una comparación de las reacciones de fotodegradación del contaminante 4-clorofenol contra las reacciones del 2,4-diclorofenol, se aprecian menores porcentajes de degradación para el 2,4-diclorofenol, esto puede ser debido a la complejidad de la molécula, por otro lado se puede apreciar un excelente desempeño del material TiO_2 puro en las reacciones de 2,4-diclorofenol.

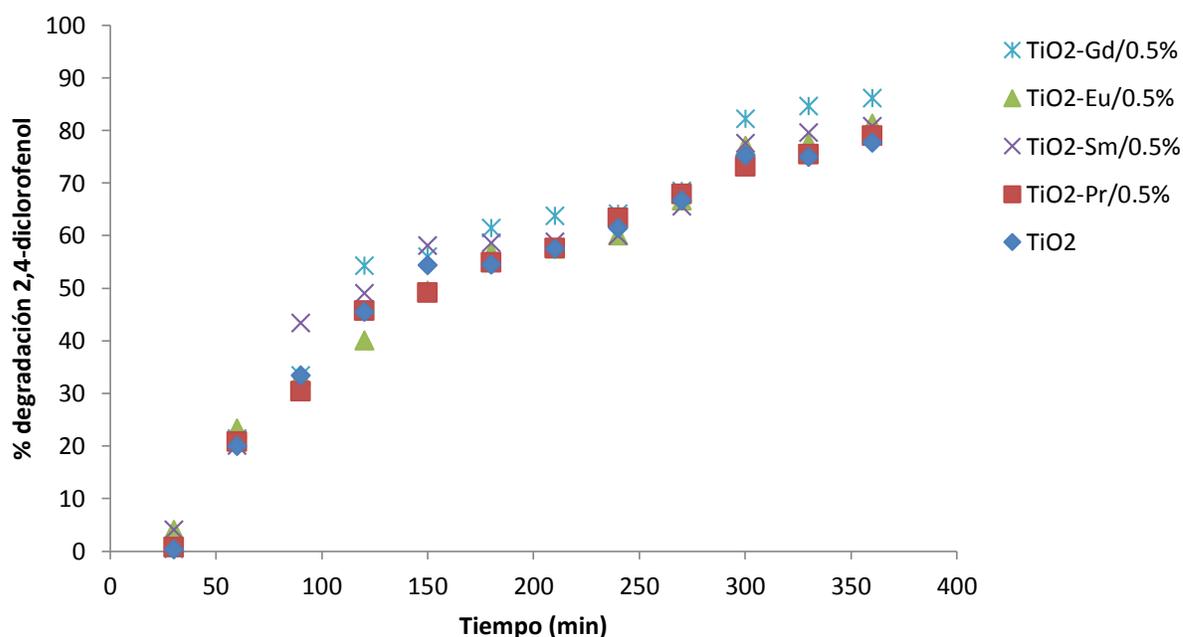


Figura 3.21 Perfil de degradación del 2,4-diclorofenol (30ppm)

Se obtuvieron mayores porcentajes de degradación en las pruebas fotocatalíticas del 4-clorofenol comparado contra 2,4-diclorofenol, esto se debe a la naturaleza y complejidad de la molécula de este último; aunque los compuestos clorados fueron sensibles a la degradación, la molécula 2,4-diclorofenol presenta cierta resistencia para la destrucción, la estructura de este compuesto clorado es importante en el proceso degradativo ya que al incrementar la cantidad de sustituyentes (átomos de cloro); aumenta la estabilidad del núcleo aromático por lo tanto aumenta la resistencia para degradarse.

El 4-clorofenol al ser un compuesto menos clorado, se degrada más fácilmente que el 2,4-diclorofenol, debido a que el grupo hidroxilo del fenol es un fuerte director orto para y en éste compuesto dichas posiciones están parcialmente ocupadas lo que favorece que la nube electrónica este cargada hacia un lado del núcleo y esa circunstancia ayude a que se pueda romper con relativa facilidad, además de que al separarse los átomos de cloro y reaccionar con los huecos (h^+) se convierten en radicales e incrementan el poder oxidante del proceso. Toda esta compleja situación hace que la reacción sea lenta y por ello tarde 6 horas la degradación. [25]

Conclusiones

Mediante el análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier para los materiales sintetizados, se observó una banda característica entre los 400- 450 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Ti-O, de esta manera se confirma cualitativamente la presencia de estos elementos en el catalizador, también se aprecian señales en la banda 1640 cm^{-1} correspondiente a material orgánico.

En el estudio de difracción de rayos X de los materiales se aprecia la estructura anatasa, dicha fase estuvo mayormente presente en los catalizadores; esto indica un buen signo ya que dicha estructura exhibe la más alta actividad fotocatalítica y su poder de reducción es más fuerte que las demás. Además el crecimiento del cristal en el caso de los materiales dopados a 0.5% es menor al crecimiento de los materiales dopados a 0.1%, esto quiere decir que a menor cantidad de tierra rara dopada el cristal tiende a comportarse como el TiO_2 ; esto pudo demostrarse en la determinación del tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados con ayuda de la ecuación de Scherrer.

La longitud de onda de los materiales y la energía de banda prohibida se obtuvieron realizando la espectroscopía UV de reflectancia difusa, todos los materiales obtuvieron valores de energía de banda prohibida cercanos al valor del TiO_2 puro, el valor reportado en literatura es de 3.2 eV. Los materiales sintetizados a 0.5% mostraron valores más altos de E_g , mientras que los materiales preparados a 0.1% fueron valores menores, además se encontró que el valor de la longitud de onda disminuye al aumentar la concentración de tierra rara dopante. Para todos los catalizadores se observa una fuerte absorción a 300nm, esto se atribuye a la excitación de electrones que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción.

El TiO_2 y los catalizadores $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$ fueron seleccionados para someterse a análisis morfológicos (SEM), se confirmó y encontró que el incremento de la cantidad de tierra rara dopada en el soporte inhibe el crecimiento del tamaño de la partícula del TiO_2 y la absorción de contaminante aumenta así como sus propiedades catalíticas.

El análisis EDS sirvió para confirmar que los materiales fueron dopados, observándose los elementos presentes mediante la pronunciación de los picos característicos de las tierras raras en los espectros mostrados (figuras 3.32 y 3.33); en donde se aprecian los picos del titanio y oxígeno y muy débilmente los picos de las tierras raras.

Los resultados de las reacciones de fotodegradación de los catalizadores de TiO_2 dopados con tierras raras (Pr, Eu, Gd, Sm), evaluadas en la oxidación del 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol resultan interesantes; gracias a la evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de los contaminantes mencionados anteriormente se lograron identificar los materiales con mejor desempeño y analizando el estudio comparativo se aprecia que todos ellos superaron a el TiO_2 puro, siendo evidente con tan solo observar los resultados al final de la reacción.

En el caso de las pruebas de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, al observar los resultados de dichas reacciones se encontró que los materiales dopados con tierras raras a una concentración de 0.5% mol, llegaron a degradar el contaminante por más del 98% ($\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$), siendo este último el de mejor resultado. Por otro lado, la evaluación fotocatalítica en el caso de los materiales sintetizados con una baja concentración de dopante ($\text{TiO}_2\text{-Pr}/0.1\%$, $\text{TiO}_2\text{-Eu}/0.1\%$, $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.1\%$) lograron degradar al contaminante 4-clorofenol hasta en un 70%, en cambio el $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$, logró degradar en un 92%.

Por otro lado, en las pruebas de oxidación del 2,4-diclorofenol los catalizadores degradaron este contaminante entre un 77 y 86%, siendo el $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$ el material con mayor porcentaje de degradación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Araña., J.A. Herrera Melián., J.M. Doña Rodríguez., O. González Díaz., A. Viera., J. Pérez Peña., P.M. Marrero Sosa., V. Espino Jiménez., TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater, Elsevier; *Catalysis Today* 2002, **76**, 279-289.
- [2] Degremont Company., *Water treatment handbook*, Editorial Lavoisier Publishing, 1991, **6**.
- [3] Saber Ahmed., M.G. Rasul., Wayde N. Martens., R. Brown., M.A. Hashib., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater, Elsevier; *Desalination, A review on current status and developments*, 2010, **261**, 3-18.
- [4] Goodeve C.F., Kitchener J. A., The mechanism of photosensitisation by solids, *Transactions of the Faraday Society*, 1938, **34**, 902-908.
- [5] Kato S., Mashio F., Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst, *Abtr. Book Annu. Meet. Chemical society of Japan*, 1956, **223**.
- [6] Fujishima A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, **238**, 37-38.
- [7] Mansoor Farbod., Marzieh Kajbafvala., Effect of nanoparticle surface modification on the adsorption-enhanced photocatalysis of Gd/TiO₂ nanocomposite, *powder technology*, 2013, **239**, 434-440.
- [8] Shi Huixian., Zhang Tian., An Taicheng., Li B., Wang Xia., Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO₂ particles co-doped by rare earths elements and heteropolyacids, Elsevier; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **380**, 121-127.

- [9] Hongquan Jiang., Qingyuan Wang., Shuying Zang., Jingshen Li., Qiaofeng Wang., Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation, Elsevier; hazardous materials 2013, **261**, 44-54.
- [10] D. de la Cruz, J. G. Torres., TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light, Catalysis Today 2011, **166**, 152–158.
- [11] Li F.B., Li X.Z., Ao C.H., Lee S.C., Hou M.F., Enhanced Photocatalytic degradation of VOCs using Ln³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification, Chemosphere, 2005, **59**, 787-800.
- [12] M. Lam., Degradación fotocatalítica de fenol y 2-nitrofenol empleando TiO₂ puro y TiO₂ dopado con CeO₂ y CoO, Tesis de Maestría, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tamaulipas, México, 2011, 3-4.
- [13] Herman, E. Hilleboe, M.D., Manual de Tratamiento de Aguas Negras, Ed. Limusa, Mexico, D.F, 1995, 15-20.
- [14] Gómez, L., Márquez L., Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada, Fotooxidación de vertidos químicos, Madrid, Ingeniería Química, 2000, **371**, 211-216.
- [15] Malato S., Maldonado M.I., Blanco J, Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar, Madrid, 2001, **189**.
- [16] Marin S., Juan M., Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ de los pesticidas malation y metomil en aguas, trabajo de grado de maestría en ingeniería ambiental, Universidad de Antioquia Facultad de Ingeniería, 2002, **96**.

[17] Doménech X., Jardim W. F., Litter M. I., Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, 2001.

[18] Liu G., Li X., Zhao J., Hidaka H., Serpone N., Photooxidation pathway of sulforhodamine-B dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation, Environ; Sci. Technol, 2000, **34**, 3982-3990.

[19] Gil Pavas E., Cabrera Limpas M., Jaramillo Jiménez S. A., Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol, Revista Universidad EAFIT. Medellín 2003, **131**, 60-75.

[20] García-Ochoa F., Santos A., Oxidación catalítica de compuestos fenólicos en aguas residuales, <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias2001/B2-275.pdf/>, 2001, 269-275.

[21] Vidal A., Trincado P., Jerez M., Blanco J., Malato S., Fernandez P., Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. Ing. Química. Madrid, 2001, **375**, 161-165.

[22] Garcés Giraldo., L F., Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar, Tesis de maestría, Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería Medellín, 2003.

[23] Jiang D., Zhao H., Zhang S., Jhon R., Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO₂ Film Electrodes; Photocatalytic oxidation of glucose. J. Phys. Chem. B 107, 2003, **46**, 12774-12780.

[24] Peiró Muñoz., Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos, Tesis Doctoral, Unidad de Química Física, Universidad Autónoma de Barcelona, 2003.

- [25] Grela M. A., Loeb B., Restrepo G.M., Lagorio m.g., San Román E., Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Los mecanismos de destrucción de contaminantes Orgánicos CYTED Cap. V, 2002, pág. 103-113.
- [26] Candal R. J., Bilmes S. A., Blesa M.A., Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Semiconductores con Capacidad Fotocatalítica, CYTED Cap. IV, pág. 80-96, 2002.
- [27] Van Santen R.A., Theoretical Heterogeneous Catalysis, World Scientific Pub. Co. Inc, 1991, 285-293.
- [28] G López., Efecto del praseodimio sobre las propiedades estructurales y morfológicas del dióxido de titanio, Cicat, Congreso Iberoamericano de catálisis, 2014, 352.
- [29] Sirvent Z., El mercado de las tierras raras: un mercado estratégico, Documento opinión, 2012, **72**.
- [30] De la Hoz M. Las tierras raras: elementos clave del siglo XXI, Conicet vol. 2. Instituto de Geociencias de Brasilia, 2012, **47**.
- [31] Horikoshi S., Tokunaga A., Watanabe N., Hidaka H., Serpone N., Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique, Photochem. Photobiol. A: Chem, 2006, **177**, 129-143.
- [32] Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Herrmann J.M., Comparision of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification water containing 4-chlorophenol, Appl. Catal. B: Environ 2003, **46**, 319-332.
- [33] Yue, B., Zhou, Y., Xu J., Wu, Z., Zhang, X., Jin S., Photocatalytic Degradation of Aqueous 4-Chorophenol by Silica- Immobilized Polyoxometalates, Environ. Sci Technol, 2002, **36**, 1325-1329.

- [34] Quin J., Zhang Q., Chuang K.T., Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, **29**, 115.
- [35] United States Environmental Protection Agency (U.S.E.P.A). Ambient water quality criteria for chlorinated phenols. EPA 440/5-80-032, 1980.
- [36] Ali M., Sreerishnan T.R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review, *advances in environmental research* 2001, **5**, 175.
- [37] Singh H.K., Saquib M., Haque M.M., Muneer M., Bahnemann D.W., Titanium dioxide mediated photocatalysis degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions, *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 2007, **264**, 66.
- [38] Gómez Martha Cecilia, Remoción de fenoles de las aguas de producción de los campos Trinidad y Barquerena, Trabajo dirigido de grado de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 1998.
- [39] Litter M., *Farmacología: experimental y Clínica*, **7**, 1986.
- [40] Arena J., *Poisoning, Toxicology, Symptoms, Treatment*, American lectures series, 1973, **3**.
- [41] http://www2.udec.cl/matpel/toxfaq_espanol/CLOROFENOLES.pdf
- [42] <http://www.epa.gov> Environmental Protection Agency.
- [43] Augugliaro Vincenzo., Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst, mechanistic aspects and FT-IR investigation, *Applied Catalyst B*, 1999, 15-27.
- [44] Porras G. R., Síntesis de soportes de In/TiO₂ y su caracterización por medio de pruebas fotocatalíticas, *revista de la academia de catálisis*, **vol. 5**, 2001.
- [45] Navio J. A., Cerrillos C., Real, C. *Surf. Interface Anual*. 1996, **24**, 355.

[46] Ibañez J. G., Solorza O., Gómez del Campo E. J., Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of Cds-thin films and estimation of their bond gapenergy, Chem. Educ, 1991, **68**, 872-875.

[47] Gonzalez Reyes L., Hernandez Pérez I., Robles Hernandez F. C., Rosales H. D., Arce-Estrada., Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of the kinetics among phase transformation and coarsening as a function of heat treatment conditions. J. Eur. Ceram, 2008, **8**, 1585-1594.

[48] Vaclav S., Snejana B., Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. M. Materials Chemistry and Physics, 2009, 217-226.

[49] Harrison S. Kibombo., Amanda S. Weberb., Chia-Ming Wua., Krishna Reddy Raghupathic., Ranjit T. Koodali, Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO₂ aerogelsupports for enhanced photocatalytic pollutant degradation, Photochemistry and photobiology, 2013, 49-58.

[50] Chan Soo., Koichi Nakaso., Bin Xia., Kikuo Okuyama., Manabo Shimada, A new observation on the phase transformation of TiO₂ nanoparticles produced by a CVD method, Aerosol Science and Technology, 2010, **39**, 2, 112.

[51] G Colón., M.C Hidalgo., J.A Navio, A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive, Catalysis today,2002, **76**, 91-101.

[52] López, T., Sánchez, E., Bosch, P., Meas Y. y Gómez, R. (1992). FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) Spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel. Mater. Chem. Phys. 32 (2), 141-152.

[53] Pengwei Huo., Ziyang Lu., Xinlin Liu., Xun Gao., Jianming Pan., Di Wu., Jun Ying., Huaming Li., Yungsheng Yan., Preparation molecular/ions imprinted photocatalysts of La^{3+} @ POPD/ TiO_2 /fly ash cenosphere: Preferential photodegradation of TCs antibiotics, Journal of chemical Engineering, 2012, 73-80, 198-199.

[54] Xiaohong Li., Haidong Zhang., Xuxu Zheng., ZHongyi Yin., Le Wei, Visible light responsive N-F-codoped TiO_2 photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol, Journal of environmental sciences, 2011, 23(11), 1919-1924.

[55] Johanna Reszczynska., Tomas Grzyb., Janusz W. Sobezak., Wojciech Lisowski., Maria Gazda., Bunsho Ohtani., Adriana Zaleska, Lanthanide co-doped TiO_2 : The effect of metal type and amount surface properties and photocatalytic activity, Applied surface science, 2014, 307, 333-345.

[56] M.Saif., S.M.K. Aboul-Fotouh., S.A. El-Molla., M.M. Ibrahim., L.F.M. Ismail, Evaluation of the photocatalytic activity of Ln^{3+} - TiO_2 nanomaterial using fluorescence technique for real wastewater treatment, Spectrochimica acta part a molecular and biomolecular spectroscopy, 2014, 128, 153-162.

[57] Chao Min Teh., Abdul Rahman Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solution: A review, Journal of alloys and compounds, 2011, 509, 1648-1660.

[58] An-Wu Xu., Yuan Gao., Han-Quin Liu., The preparation, characterization and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles, Journal of catalysis, 2002, 207, 151-157.

[59] Dong Shuang-Sni., Zhang Jian-bin., Gao Lin-Lin., Wang Yan-long., Zhou dan-dan, Preparation of spherical activated carbon-supported and Er³⁺:YAlO₃-doped TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light, Trans. Nonferrous met.soc. China, 2012, 22, 2477-2483.