



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE UN COMPOSITO DE TiO_2 :
C (ACTIVADO) EN LA DEGRADACIÓN DE *P*-NITROFENOL EN
SOLUCIÓN ACUOSA”**

Trabajo de titulación

Tipo: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL

AUTOR: LEONARDO FABIO MEDINA ÑUSTE

TUTOR: ING. CARLOS MEDINA

RIOBAMBA-ECUADOR

2018

©2018, Leonardo Fabio Medina Ñuste

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

El tribunal de la Unidad de Titulación certifica que el trabajo de investigación: “Actividad fotocatalítica de un composito de TiO₂: C(activado) en la degradación de *p*-Nitrofenol en solución acuosa”, de responsabilidad del señor Leonardo Fabio Medina Ñuste, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros de la Unidad de Titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Julio Cesar Idrovo N.

PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Ing. Carlos Alcívar Medina S.

**DIRECTOR DEL TRABAJO DE
TITULACIÓN**

Dr. Wilian Marcelo Bravo M.

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Yo, Leonardo Fabio Medina Ñuste soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación y el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Leonardo Fabio Medina Ñuste

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Leonardo Fabio Medina Ñuste, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 09 de julio de 2018

Leonardo Fabio Medina Ñuste
175777329-4

DEDICATORIA

A mis padres Javier Medina Villalobos y María Liesbe Ñuste, que creyeron en mí en cada momento y me brindaron su apoyo incondicional. A Ecuador, un país que me recibió con los brazos abiertos y me brindó muchas oportunidades.

Leonardo

AGRADECIMIENTO

El sincero agradecimiento a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por darme la formación necesaria, una profesión y la oportunidad de servir a la sociedad y al país.

Al Ing. Carlos Medina tutor del trabajo, por su permanente asesoramiento, competencia y apoyo en la realización de este trabajo de titulación y por la buena amistad establecida.

Al Dr. Wilian Bravo asesor del trabajo, por su ayuda constante, competencia y apoyo importante en la realización de este trabajo de titulación, quien fue la primera persona con la que se desarrolló la idea de investigación y aportó con su conocimiento y buen humor a iniciar y culminar este trabajo de investigación.

Al Lic. Fausto Tapia por el apoyo brindado en su laboratorio y por su importante guía en el uso de equipos para los análisis necesarios.

Leonardo

TABLA DE CONTENIDO

	Páginas
RESUMEN.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I	
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1. Antecedentes de la Investigación	5
1.2. Bases Teóricas	10
1.2.1. Contaminación	10
1.2.1.1. Contaminación Hídrica.....	10
1.2.1.2. Contaminación del Agua por Nitrofenoles.....	10
1.2.2. Efectos del p-nitrofenol en la Salud	11
1.2.3. Técnicas de Descontaminación del Agua.....	11
1.2.3.1. Tratamientos Electroquímicos	11
1.2.4. Procesos de Oxidación Avanzada	12
1.2.4.1. Ventajas de su Aplicación	12
1.2.5. Fotocatálisis.....	13
1.2.5.1. Fotocatálisis Homogénea	14
1.2.5.2. Fotocatálisis Heterogénea	14
1.2.6. Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio	15
1.2.6.1. Dióxido de Titanio como Fotocatalizador.....	15
1.2.6.2. Dióxido de Titanio	15
1.2.7. Soporte del Fotocatalizador.....	17
1.2.7.1. Carbón Activado	17
1.2.7.2. Química Superficial del Carbón Activado	18
1.2.8. Carbón Activado como Soporte del Fotocatalizador	18
1.2.9. Peróxido de Hidrogeno	19
1.2.10. Métodos de Síntesis de Compósitos de Dióxido de Titanio	20
1.2.10.1. Método Hidrotermal	20
1.2.10.2. Método Sol-Gel	20

1.2.11. Técnicas de Caracterización de los Compósitos	21
1.2.11.1. <i>Difracción de rayos X</i>	21
1.2.11.2. <i>Espectrofotometría de Absorción Atómica</i>	21
1.2.11.3. <i>Índice o Numero de Yodo</i>	22
1.2.11.4. <i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	22
1.2.12. Curvas de Calibración en los Métodos Analíticos	23

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA	25
2.1. <i>Síntesis de los compositos fotocatalizadores de TiO₂ y carbón activado.</i>	25
2.2. Caracterización fisicoquímica de los compositos de TiO₂ y carbón activo	26
2.2.1. <i>Caracterización mineralógica mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.</i>	26
2.2.2. <i>Caracterización física mediante microscopía electrónica de barrido</i>	27
2.3. Elaboración de una curva de calibración con <i>p</i>-nitrofenol	27
2.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica de cada composito de TiO₂:C(Activado) y de sus componentes individuales	29
2.5. Análisis y discusión de resultados	30
2.5.1. <i>Evaluación estadística y comparativa de la oxidación fotocatalítica de cada composito en la degradación de <i>p</i>-nitrofenol en solución acuosa</i>	30
2.5.2. <i>Comparación de la acción fotocatalítica de cada composito frente a la acción individual de sus variables</i>	37

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 Elaboración de los compositos	39
3.2. Caracterización de los compositos	40
3.3. Actividad Fotocatalítica del composito	42
3.4. Degradación de <i>p</i>-nitrofenol	45

CONCLUSIONES	51
---------------------------	-----------

RECOMENDACIONES	52
------------------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Concentración de <i>p</i> -nitrofenol en efluentes industriales	5
Tabla 2-1:	Tabla de Toxicidades del <i>p</i> -nitrofenol.....	6
Tabla 3-1:	Biodegradabilidad del <i>p</i> -nitrofenol en función de la relación DBO5/DQO.	6
Tabla 4-1:	Biodegradabilidad en función de la relación DBO5/TOC.....	7
Tabla 5-1:	Proceso de reacción del TiO ₂ al ser excitado por la luz UV.	9
Tabla 6-1:	Potencial de óxido-reducción de algunos agentes oxidantes	13
Tabla 7-1:	Propiedades físicas del TiO ₂	16
Tabla 1-2:	Valores utilizados para la elaboración de cada composito fotocatalizador.	26
Tabla 2-2:	Prueba de Efectos Inter-Sujetos.....	31
Tabla 3-2:	Prueba de Tukey entre el valor de la absorbancia y el tiempo	32
Tabla 1-3:	Variables Controladas en las Pruebas de Degradación de <i>p</i> -nitrofenol.	43
Tabla 2-3:	Valores de las pruebas de degradación Fotocatalítica de <i>p</i> -nitrofenol en función del tiempo.	44
Tabla 3-3:	Porcentaje de degradación de <i>p</i> -nitrofenol.	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1:	Proceso de Fotocatálisis Heterogénea.....	7
Figura 2-1:	Tratamiento Electroquímico del Agua.....	12
Figura 3-1:	Mecanismo simplificado de la activación de un semiconductor que actúa como fotocatalizador.....	14
Figura 4-1:	Estructura geométrica molecular para cada forma de cristalización del dióxido de titanio (de izquierda a derecha: anatasa, rutilo y brookita)	16
Figura 5-1:	Tamaño de poros en el carbón activado	18
Figura 6-1:	Curva Cinéticas Comparativas de Carbón Activado, obtenidas para la adsorción del <i>p</i> -nitrofenol.	19
Figura 7-1:	Esquema de la difracción de un arreglo periódico de átomos según la ley ecuación de Bragg	21
Figura 8-1:	Esquema de la atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente	22
Figura 9-1:	Curva de Calibración	23
Figura 10-1:	Ecuaciones para determinación de expresiones matemáticas de la curva de calibración.....	24
Figura 1-2:	Diluciones del analito de concentración conocida y en serie	28
Figura 2-2:	Señal vs concentración de analito.....	28
Figura 3-2:	Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz UV artificial	29
Figura 4-2:	Relación entre la Absorbancia y la agitación.....	33
Figura 5-2:	Relación entre la Absorbancia y la Adición de Catalizador	34
Figura 6-2:	Relación entre la Absorbancia y el Porcentaje de Impregnación de TiO ₂	35
Figura 7-2:	Relación entre la Absorbancia y el Tipo de Carbón Activado.....	36
Figura 8-2:	Relación entre la Absorbancia y el Pre-Tratamiento al CA con H ₂ O ₂	37
Figura 1-3:	Análisis EDS.....	39
Figura 2-3:	Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en escamas al 1%.	40
Figura 3-3:	Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en escamas al 5%.	41
Figura 4-3:	Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en polvo al 5%.	41

Figura 5-3: Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en polvo al 1%	42
Figura 6-3: Cinética de Degradación del <i>p</i> -nitrofenol.....	45
Figura 7-3: Curva de Calibración del <i>p</i> -nitrofenol.	46
Figura 8-3: Espectro IR de la Solución Inicial de <i>p</i> -nitrofenol.....	48
Figura 9-3: Espectro IR del sobrenadante tratado con el Composito de Carbón Activado en Polvo.....	48
Figura 10-3: Espectro IR del precipitado, tratado con el Composito de Carbón Activado en Polvo.....	49
Figura 11-3: Espectro IR del sobrenadante, tratado con el Carbón Activado en Polvo Virgen.....	49
Figura 12-3: Espectro IR del precipitado, tratado con el Carbón Activado en Polvo Virgen.....	50
Figura 13-3: Espectro IR del sobrenadante, tratado con el Composito de Carbón Activado en Escamas.....	50

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A: Base de Datos utilizado en el Análisis Estadístico

Anexo B: Lecturas de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS)

Anexo C: Imágenes de los compositos sintetizados, visualizadas a través del SEM

Anexo D: Informe de Ensayo CESTTA. Análisis de DQO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<i>p</i>-nitrofenol	Para Nitrofenol
TiO₂	Dióxido de Titanio
UV	Ultravioleta
ppm	Concentración en partes por millón
ppb	Concentración en partes por billón
mL	mililitros
g	gramos
min	minutos
H₂O₂	Peróxido de Hidrógeno
HO•	Grupo Hidroxilo
IR	Infrarrojo
°C	Grados centígrados
LD	Dosis Letal
C(activado)	Carbón Activado
µg	Microgramos
nm	Nanómetros
DBO₅	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
COT	Carbono Orgánico Total
rpm	Revoluciones por Minuto
CA	Carbón Activado
SPSS	Producto de Estadística y Solución de Servicio

RESUMEN

Los nitrofenoles en los efluentes, constituyen una problemática ambiental causada principalmente por las descargas industriales que carecen de un adecuado manejo y disposición final. Las actividades agrícolas que aplican altos niveles de insumos a sus cultivos, favorecen la contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Los organismos de control ambiental actualmente son más rigurosos en sus normativas en cuanto a los límites permisibles de descarga de contaminantes al ambiente, por lo cual se debe optar por el uso de alternativas más eficientes en el tratamiento de efluentes contaminados tales como los procesos de oxidación avanzada, que a diferencia de los tratamientos convencionales no logran degradar todo tipo de contaminantes; conocidos como persistentes. Basado en los procesos de oxidación avanzada, la combinación de Carbón activado/Dióxido de Titanio/Peróxido de Hidrógeno/Ultravioleta muestra una alta eficiencia en la remoción de *p*-nitrofenol en una solución acuosa concentrada, utilizando una lámpara ultravioleta artificial, en un tiempo medio de 20 min. Además, constituye una alternativa para la recuperación del Dióxido de Titanio (TiO₂), que dado su diminuto tamaño de partícula al suspenderse en el agua se convierte en una partícula difícil de remover de la solución tratada. El fotocatalizador se ha soportado sobre dos tipos de carbón (polvo y escamas) dando mejores resultados los compositos soportados sobre carbón activado en polvo, pues soportado en Carbón Activado (CA) en escamas se presenta una remoción más tardía. Se concluye que el grupo de compositos que más eficiencia tuvo en la degradación del *p*-nitrofenol en solución acuosa, fueron aquellos cuyo soporte fue el carbón activado en polvo, independientemente de la concentración de impregnación del semiconductor, con una eficiencia del 96.5% en todos los casos. Se recomienda intentar la síntesis del composito por el método sol-gel con la intención de analizar la posibilidad de aumentar la cantidad de óxido adherido en soporte del composito.

Palabras clave: <CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES>, <BIOTECNOLOGÍA>, <DIÓXIDO DE TITANIO>, <*p*-NITROFENOL>, <FOTOCATÁLISIS>, <CARBÓN ACTIVADO>, <RADIACIÓN UV-VISIBLE>.

ABSTRACT

The nitrophenols in the effluents constitute an environmental problem caused mainly by the industrial discharges that lack a proper management and final disposal. Agricultural activities that apply high levels of inputs to their crops, favor the contamination of surface and underground waters. The environmental control agencies are currently more rigorous in their regulations regarding the permissible limits of discharge of pollutants into the environment, which is why one should opt for the use of more efficient alternatives in the treatment of contaminated effluents such as advanced oxidation processes,, which unlike conventional treatments fail to degrade all types of pollutants; known as persistent. Based on the advanced oxidation processes, the combination of CA / TiO₂ / H₂O₂ / UV shows a high efficiency in the removal of p-Nitrophenol in a concentrated aqueous solution, using an artificial UV lamp, in an average time of 20 min. In addition, it constitutes an alternative for the recovery of TiO₂, which, given its tiny particle size, when suspended in water, becomes a particle difficult to remove from the treated solution. The photocatalyst has been supported on two types of coal (dust and scales) giving better results to the composites supported on activated carbon dust, since it is supported in CA in scales, a later removal is presented. It is concluded that the group of composites that had the most efficiency in the degradation of p-Nitrophenol in aqueous solution, were those whose support was activated carbon dust, regardless of the concentration of the impregnation of the semiconductor, with an efficiency of 96.5% in all cases. It is recommended to try the synthesis of the composition by the sol-gel method with the intention of analyzing the possibility of increasing the amount of oxide adhered on the composite's support.

Keywords: <EXACT AND NATURAL SCIENCES>, <BIOTECHNOLOGY>, <TITANIUM DIOXIDE, <p-NITROPHENOL>, <PHOTOCATALYSIS>, ACTIVATED CARBON », <UV-VISIBLE RADIATION>.

INTRODUCCIÓN

Identificación del Problema

El crecimiento poblacional global y además el desarrollo de la industria, tecnología y agricultura; han generado consecuencias que afectan principalmente al medio ambiente (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010). Alrededor de cuatro mil millones de personas a nivel mundial tienen un abastecimiento mínimo al agua apta para el consumo humano; adicionalmente, existen millones de personas que consumen aguas contaminadas, lo que ocasiona graves problemas de salud. Ante esta problemática, el tratamiento de aguas residuales se ha transformado en un punto crítico que exige la reducción de la contaminación ambiental y consecuentemente la disminución del impacto en la vida de los seres humanos (Malato, Fernandez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009). Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), se ha hecho el hallazgo de *p*-nitrofenol, procedente de la degradación del Paratión a través del sistema renal, pues es utilizado en la producción agrícola y posteriormente consumido por la mayoría de personas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry & U.S. Public Health Service, 1992), creando de esta manera un medio de transporte biológico para el contaminante.

La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) considera al *p*-nitrofenol como uno de los once compuestos contaminantes fenólicos prioritarios. La comunidad Europea (CE) establece, como concentración máxima admisible (MAC) de fenoles en agua de consumo humana, 0.1µg/L en contenido individual y 0.5µg/L en contenido total (Silva Vargas, 2000).

El nitrofenol y sus derivados constituyen compuestos perjudiciales que han sido ampliamente dispersos en el ambiente a través de industrias productoras de herbicidas, fungicidas, explosivos y plásticos. Estos compuestos no son de fácil degradación y los tratamientos a efluentes contaminados con este tipo de material, no puede ser tratados ni degradados con métodos tradicionales o convencionales (Borras, Berzoy, Mostany, & Scharifker, 2006).

Según el New Jersey Department Of Health And Senior Services (NJDHSS), puntualizan que las aguas contaminadas con *p*-nitrofenol, deban ser tratadas y descontaminadas, pues la exposición a éste puede causar ciertos efectos agudos sobre la salud. (NJDHSS, 2004)

Los límites de exposición ocupacional (TLV) y (MAK) para el *p*-nitrofenol no se encuentran aún establecidos. Sin embargo, ésta sustancia nociva puede aumentar su nivel de exposición, al tener

la capacidad de ser absorbida por la piel. (Ministerio de Empleo y Seguridad social., Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 1994)

El ingreso al cuerpo del *p*-nitrofenol a través del sistema respiratorio, puede causar irritación de las paredes nasales, tráquea y pulmones; provocando tos y falta de aire. A niveles altos de exposición interfieren con el transporte de oxígeno en la sangre, provocando jaqueca, falta de aire e hipoxia general. A niveles aún más elevados dificulta la capacidad respiratoria generando colapso o muerte (NJDHSS, 2004).

Respecto a la información toxicológica del *p*-nitrofenol, el LD50 oral en ratas es 250 mg/kg, compuesto investigado como tumorígeno y mutagénico. Y en peces LD50/96-horas se encuentra entre 10 y 100mg/l (Suastes Torales, 2009).

Las presiones que ejercen la economía y el crecimiento de la población han sido determinantes en el estado de la calidad del ambiente, por cuanto se ha visto en la necesidad de satisfacer la creciente demanda de alimento y de productos para las diferentes necesidades humanas, que obligan a incrementar la agricultura y por ende utilizar diversos compuestos sintéticos para garantizar la alimentación mundial y compuesto que también son utilizados en ciertas industrias o provienen como residuos de éstas; dentro de estos aparecen entonces los plaguicidas y como uno de los compuestos base para los plaguicidas, el *p*-nitrofenol, un compuesto de una toxicidad elevada que puede ser descargado hacia los efluentes y a su vez entrar en contacto con los habitantes y animales en general, poniendo en riesgo la salud pública y el ambiente. (ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD, 2005)

Justificación de la Investigación

Algunos elementos pueden contaminar naturalmente el agua y antropológicamente, se introducen sustancias provenientes de todas las actividades humanas tales como la explotación petrolera, la producción de solventes, la agricultura, entre otros. Las actividades agrícolas que aplican altos niveles de insumos a sus cultivos, favorecen la contaminación de aguas superficiales y subterráneas con materiales contaminantes como el Paratión que posteriormente se transforma en *p*-nitrofenol. (Monge & Brenes, 2016)

La importancia de esta investigación está en tratar de mejorar la calidad de aguas contaminadas con *p*-nitrofenol, provenientes de algunos efluentes industriales; evitando que sean descargadas directamente al ambiente, y que puedan ocasionar daños irreparables o severos al medio.

Gracias a los procesos de oxidación avanzada se logra completar en mayor grado de eficiencia tratamientos de degradación convencional que no cuentan con la capacidad de remover compuestos más persistentes. Además, fomentar el uso de materiales que no representen un problema a futuro para el ambiente, altamente eficientes y disminuyendo el riesgo del uso de determinados químicos en la sociedad actual (Huang et al., 2011).

La fotocatalisis heterogénea a través de su efecto degradativo sobre compuestos tóxicos en efluentes residuales, concentra el efecto oxidante, logrando destruir cadenas de difícil degradación como la aromáticas, gracias a la acción activante de la energía radiante en los sólidos con características semiconductoras como el Dióxido de Titanio TiO_2 (Xavier Domènech, Wilson F Jardim, 2001). Una vez tratadas las aguas contaminadas con el catalizador, separar y recuperar el TiO_2 de la solución degradada se vuelve una tarea difícil, dado que su tamaño de partícula es muy pequeña (Huang et al., 2011). *“Por esta razón, el TiO_2 es soportado sobre carbón activado, con la intención de formar un composito (TiO_2 : carbón activado) en el que se aprovechan las ventajas de cada uno de sus componentes y así crear un efecto sinérgico que puede incrementar la actividad catalítica del material”* (Carpio et al., 2005), y por ende facilitar su recuperación, brindando mejores condiciones para ejecutar un tratamiento más efectivo en la tarea de degradar compuestos altamente contaminantes.

En cuanto a la factibilidad técnica para desarrollar esta investigación se cuenta con el acceso a laboratorios de la Facultad de Ciencias y Facultad de Mecánica, donde podemos hacer uso de equipos y materiales altamente eficientes y especializados, permitiendo un desarrollo profesional a la investigación. Respecto a los materiales a ser investigados, es factible su adquisición en nuestro medio.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la actividad fotocatalítica de un composito de TiO_2 : C(activado) en la degradación de *p*-nitrofenol en solución acuosa, utilizando un fotoreactor con una fuente de radiación Ultravioleta.

Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar compositos de $\text{TiO}_2:\text{C}(\text{Activado})$ con diferente relación de concentración en peso.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los compositos para de la gradación de *p*-nitrofenol en solución acuosa, considerando condiciones de agitación y radiación UV.
- Comparar la eficiencia de la actividad fotocatalítica de los compositos y sus componentes individuales.

Hipótesis de la Investigación

La actividad fotocatalítica de un composito de $\text{TiO}_2:\text{C}(\text{Activado})$ es capaz de producir una degradación total del *p*-nitrofenol en solución acuosa.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes de la Investigación

Los compuestos fenólicos son perjudiciales para el ambiente y los seres vivos en general. Producidos por varias industrias que los descargan hacia los efluentes.(Alcaraz, 2009), por lo que es necesario la eliminación de estos compuestos antes de ser descargados al ambiente, utilizando procesos más eficientes que completen su degradación.

A los nitrofenoles se los clasifica como sustancias peligrosas. No existe información sobre efectos nocivos en humanos, pero, si en animales, demostrando alteraciones en la sangre con efectos dañinos muy elevados(Ernesto, 2009).

En la Tabla 1-1, se muestra la concentración de *p*-nitrofenol producidos por algunas industrias, posteriormente vertidos como efluentes industriales.

Tabla 1-1: Concentración de *p*-nitrofenol en efluentes industriales

Industrias	Concentración de P-Nitrofenol ug L ⁻¹ (ppb)
Productos químicos orgánicos / plásticos	<190
Textil	<10
Acabado de metales	<10

Fuente: (Alcaraz, 2009)

Tabla 2-1: Tabla de Toxicidades del *p*-nitrofenol

Compuesto	Toxicidad
P-Nitrofenol	LC50= 0.056 ^a
	LC50= 0.092 ^a
P-Nitrofenol	20 mg L ⁻¹ CE (I) 50-48h ^b
P-Nitrofenol	EC50 = 64 mg L ⁻¹

a *Daphnia*.

b Concentración que mata el 50% de *Daphnia magna* en 48 horas

Fuente: (Ernesto, 2009)

En la Tabla 2-1, se muestran los valores límite de concentración que soporta un microorganismo al entrar en contacto con el *p*-nitrofenol, es decir, la dosis letal a la cual un determinado químico ocasiona la muerte a la mitad de la población de un grupo de organismos de prueba. El LD50 es capaz de medir el potencial que provoca un químico o material a corto plazo.

Tabla 3-1: Biodegradabilidad del *p*-nitrofenol en función de la relación DBO₅/DQO.

Concentración (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO
139	215	14	0.07
2000	3400	170	0.05

Fuente: (Ernesto, 2009)

La Tabla 3-1, nos muestra la relación que existe en la degradación del *p*-nitrofenol, tomando en cuenta la Demanda Biológica y la Demanda Química de Oxígeno, como medidas que influyen en la degradación de dicho contaminante.

Tabla 4-1: Biodegradabilidad de nitrofenoles en función de la relación DBO5/TOC.

Compuesto	Concentración (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /TOC
2-nitrofenol	200	81	4	0.05
P-Nitrofenol	200	120	4	0.03

Fuente: (Ernesto, 2009)

La Tabla 4-1, nos muestra la relación que existe en la degradación del *p*-nitrofenol, tomando en cuenta la Demanda Biológica y el Carbono Orgánico Total.

Para dar solución a esta problemática, se opta por la utilización de Técnicas de Oxidación Avanzada. Pues el hombre ha visto la necesidad de preservar el medio ambiente en el que vive, al darse cuenta de los efectos dañinos que tienen estas sustancias sobre los diferentes ecosistemas (Guarín Llanes & Mera Benavides, 2011). Aportando de esta manera en la preservación del medio ambiente, mejorando la calidad de las aguas.

Los procesos de oxidación avanzada son el resultado de una foto-aceleración de la reacción de un catalizador, excitado por la absorción de la luz; también por la aparición de pares de electrón-hueco. La especie reducible adquiere los electrones excitados, mientras el catalizador recepta electrones de la especie oxidable, ocupando los huecos (e⁻ h⁺); haciendo que el flujo de electrones sea nulo, por lo tanto, el catalizador no se altera. (Guarín Llanes & Mera Benavides, 2011)

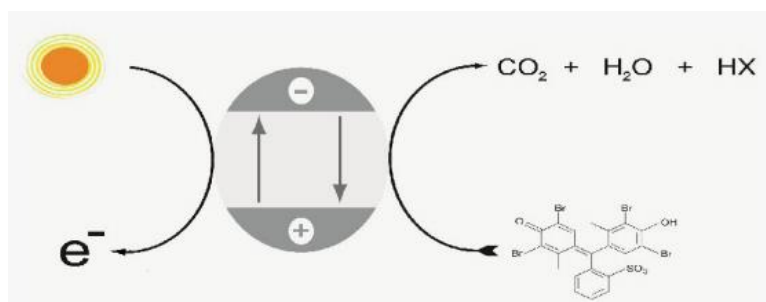


Figura 1-1: Proceso de Fotocatalisis Heterogénea

Fuente: (Guarín Llanes & Mera Benavides, 2011)

La fotocatalisis se combina con la fotoquímica, siendo las dos partes esenciales para alcanzar la foto-aceleración de la reacción. Si hablamos, específicamente de la fotocatalisis heterogénea emplea materiales sólidos semiconductores en una solución acuosa o gaseosa; algunos de estos

materiales son: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . El material con mayor aplicabilidad y más usado es el TiO_2 en fase anatasa pues presenta una actividad catalítica mayor, no tiene toxicidad, de fácil acceso, no es costoso y es estable en el agua (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2004).

Al exponer el TiO_2 a una radiación con una longitud de onda menor a 400nm, se obtiene una actividad de foto-degradación por parte del semiconductor; lo que permite una reacción de excitación, provocando la aparición de radicales hidroxilo, que ataca los compuestos contaminantes en las aguas a ser tratadas (Garcés Giraldo et al., 2004).

A pesar de que actualmente existen algunos tratamientos convencionales para las aguas residuales, industriales, entre otros, tales como la oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio; estos resultan ser inadecuados en el tratamiento de contaminantes de difícil degradación, y por consiguiente el grado de pureza requerido por las normas no alcanza los valores establecidos (Xavier Domènech, Wilson F Jardim, 2001).

Entre los diferentes fotocatalizadores, el TiO_2 , es un material semiconductor que presenta una elevada estabilidad química de acuerdo a las condiciones del medio y al ser irradiado con luz UV, absorbe una importante cantidad de energía las cuales generan transiciones electromagnéticas, dando como resultado una reacción de oxidación que permite degradar muchos compuestos orgánicos promovidas gracias al ataque de los radicales hidroxilos ($\text{HO}\bullet$) generados (Bodson et al., 2014).

Cuando se irradia al TiO_2 , un electrón de la banda de valencia (BV) se promueve a la llamada banda de conducción (BC) dejando un espacio a la banda de valencia denominado “hueco” (h_{BV}^+) (ecuación 1). Los huecos reaccionan con el agua o a su vez pueden reaccionar con grupos hidroxilo para formar radicales hidroxilo a lo largo de la superficie del TiO_2 (ecuaciones 2 y 3); estos grupos hidroxilo son los que atacan la materia orgánica (R) absorbida en el catalizador hasta finalmente obtener como producto de la reacción CO_2 y H_2O (ecuación 4). Los electrones pertenecientes a la banda conducción (e_{BC}) reaccionan de igual manera con el oxígeno disuelto en el agua, formando así radicales superóxido (ecuación 5) que reacciona a su vez con el agua, generando así aún más radicales hidroxilo (López et al., 2011). Se debe tomar en cuenta en esta reacción al grupo nitro con el que cuenta el *p*-nitrofenol, en la reacción de catálisis se produce una hidrogenación del grupo nitro a amino. Se espera que los compuestos nitrogenados se mineralicen a gas N_2 , iones amonio o aminas, pero esto depende de la ruta de degradación y las características propias que tiene la estructura donde se encuentra el N.

A continuación, en la Tabla 5-1, se muestran los productos de reacción después del tratamiento fotocatalítico con TiO_2 y H_2O_2 como principales reactantes de la ecuación.

Tabla 5-1: Proceso de reacción del TiO_2 al ser excitado por la luz UV.

Reactante	Reacción	Producto	Ecuación
$\text{TiO}_2 + h\nu$	\rightarrow	$\text{TiO}_2[\text{e}_{\text{BC}}^- + \text{h}_{\text{BV}}^+]$	(1)
$\text{h}_{\text{BV}}^+ + \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$	(2)
$\text{h}_{\text{BV}}^+ + \text{HO}\cdot$	\rightarrow	$\text{HO}\cdot + \text{e}^-$	(3)
$\text{h}_{\text{BV}}^+ + \text{R} \rightarrow \text{R}^+ + \text{e}^- + \text{HO}\cdot$	$\rightarrow\rightarrow$	$x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$	(4)
$\text{e}_{\text{BC}}^- + \text{O}_2$	\rightarrow	$\text{O}_2^{\cdot -}$	(5)
$-\text{NO}_3$	\rightarrow	$\text{N}_2/\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	(6)

Fuente: Medina, L. 2018.

Existen varios aspectos que justifican la aplicación de este tipo de tratamientos para efluentes contaminados: *“La oxidación de las sustancias orgánicas tóxicas hasta CO_2 es completa a temperatura ambiente; el proceso es capaz de destruir sustancias peligrosas como dioxinas, bifenilos, policlorados, pesticidas, diferentes tipos de aromáticos, etc; las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso; el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera; el catalizador TiO_2 es económico, inocuo, puede reutilizarse y la energía necesaria puede ser obtenida directamente del sol”* (López et al., 2011).

El *p*-nitrofenol fue seleccionado como un contaminante representativo de los compuestos no volátiles. Además, es de fácil determinación analítica y sus características químicas son similares a las de otros compuestos tóxicos presentes en las aguas industriales como el fenol. Según el artículo técnico para tratamiento de aguas industriales mediante cavitación hidrodinámica, el *p*-nitrofenol es susceptible a la oxidación de los radicales hidroxilo (Benito & Arrojo, n.d.).

Además, hay que considerar que, dependiendo de los territorios, existen normativas que regulan los niveles de descargas y concentración de contaminantes en las descargas y en los ecosistemas. Existen algunas normativas más estrictas en los niveles de concentración de contaminantes presentes en aguas residuales o industriales previo a la descarga al efluente, y otras que son un poco más flexibles; en este caso, de acuerdo a la normativa Ecuatoriana, según el ACUERDO MINISTERIAL No. 028 SUSTITÚYESE EL LIBRO VI DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA ANEXO 1: NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE

DESCARGA DE EFLUENTES AL RECURSO AGUA, TABLA 12, el límite máximo permisible de compuestos fenólicos descargado a un cuerpo de agua dulce en general es de 0,2 mg/L.

1.2. Bases Teóricas

1.2.1. Contaminación

La contaminación es la incorporación de sustancias ajenas al medio que tiende a tener consecuencias tóxicas y perjudiciales para el hombre y los ecosistemas (Bermúdez, 2010).

La contaminación causa daños a las características químicas físicas y biológicas del agua afectando principalmente la salud humana y de los seres vivos además afecta procesos industriales y económicos (Atilio de la Orden, n.d.).

Según la OMS (Organización Mundial de la Salud), el agua está contaminada “*cuando su composición se haya alterado de modo que no reúne las condiciones necesarias para el uso al que se la hubiera destinado, en su estado natural*”. En los cauces de agua los microorganismos depuran el agua de manera natural cuando la concentración de contaminantes no es excesiva este proceso el llamado autodepuración del agua (Bermúdez, 2010).

1.2.1.1. Contaminación Hídrica

La contaminación de las fuentes hídricas se entiende por la incorporación de materiales o sustancias que alteran la composición normal del agua y perjudican su uso en las diferentes actividades y procesos naturales o procesos industriales (Bermúdez, 2010).

Cuando el agua está contaminada presenta alteraciones físicas, químicas, biológicas y ecológicas. Dentro de las alteraciones físicas se encuentra la temperatura, el color, la densidad, las suspensiones, la radioactividad, entre otros; las alteraciones químicas como: sustancias disueltas, composición, entre otros; biológicas porque los microorganismos no cumplen las funciones en el ambiente y ecológicas porque no se le puede dar el uso al cual se encuentra destinada (García Rodríguez, 2010)

1.2.1.2. Contaminación del Agua por Nitrofenoles

Los nitrofenoles son compuestos tóxicos que se han introducido al medio ambiente a través de descargas a los cauces naturales provenientes de industrias, agricultura o bien por tratamientos ineficientes. Los nitrofenoles se utilizan para elaborar explosivos, fármacos, pesticidas, colorantes y conservantes de madera. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha calificado al 2-nitrofenol, *p*-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol; como sustancias químicas contaminantes de eliminación prioritaria. “*En Argentina, la Ley Nacional de Residuos*

Peligrosos (24051/92) y su decreto reglamentario (Decreto 831/93) establecen como nivel guía para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial un máximo de 0,2 µg L-1 de nitrofenoles” (Gemini et al., 2016).

1.2.2. Efectos del p-nitrofenol en la Salud

El ingreso al cuerpo del *p*-nitrofenol a través del sistema respiratorio, puede causar irritación de las paredes nasales, tráquea y pulmones; provocando tos y falta de aire, a través de una sensación de ardor y debilidad. Si es ingerido, provoca daños a lo largo del tracto digestivo, desde la garganta hasta el intestino. Si entra en contacto con nuestra piel u ojos, es absorbido fácilmente provocando irritación. A niveles altos de exposición interfieren con el transporte de oxígeno en la sangre, provocando jaqueca, falta de aire e hipoxia general. A niveles aún más elevados, dificultad respiratoria, colapso o muerte. El etanol potencia sus efectos.(NJDHSS, 2004); (Ruiz Muñoz, 2010);(Gómez Bachiller, 2011).

1.2.3. Técnicas de Descontaminación del Agua

De acuerdo a (Fuentes Jouannet, 2013), se pueden tomar en cuenta los siguientes tratamientos, los cuales son los más utilizados actualmente:

- T. Químicos: precipitación, absorción, desinfección.
- T. Físicos: sedimentación, flotación, filtración, transferencia de gas.
- T. Biológicos: uso de organismos vivos para descomponer contaminantes.
- T. Electroquímicos: electrolisis directa e indirecta.

1.2.3.1. Tratamientos Electroquímicos

Proceso Anódico

La electrólisis directa anódica es producida cuando se oxida los compuestos orgánicos o inorgánicos a través de una transferencia de electrones sobre la superficie de un electrodo o produciendo un oxidante in situ (Vázquez, 2015).

Proceso Catódico

Éste tratamiento, es utilizado principalmente para la reducción de metales tóxicos presentes aguas residuales. Algunos procesos industriales pueden llegar a generar hasta 100.000 mg/L, cuyos valores son muy elevados respecto a las normas ambientales que exigen de 0.05 a 5 mg/L. La importancia de este proceso, es que, a través de éste se obtiene una reducción significativa de metales (Vázquez, 2015).

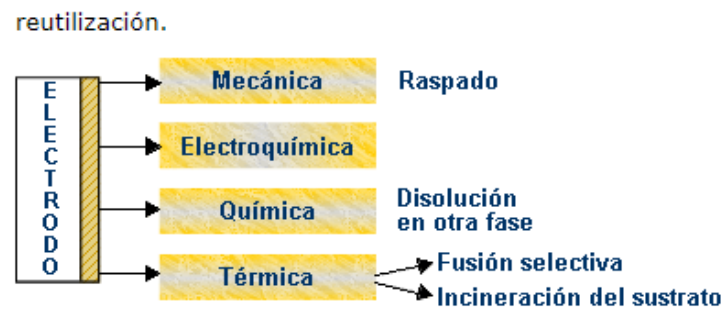


Figura 2-1: Tratamiento Electroquímico del Agua

Fuente: (Vázquez, 2015).

1.2.4. Procesos de Oxidación Avanzada

Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), son tecnología de tratamiento de aguas muy poco explotadas hasta el momento. Producen a través de un proceso fotoquímico, cambios sustanciales en la estructura química de un contaminante. En cambio, los PAOs son procesos que generan especies transitorias muy oxidantes como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$); una de las formas de producirlo es por medio de un efecto fotoquímico generando una especie radical de potente efectividad para oxidar materia orgánica (Domènech, Jardim, & Litter, n.d.).

1.2.4.1. Ventajas de su Aplicación

- *Compatibilidad ambiental:* Reduciendo la toxicidad de un compuesto químicamente nocivo para el ambiente incluso eliminarlo por completo además los compuestos utilizados no representan un problema a futuro.
- *Versatilidad:* Con un solo proceso se pueden eliminar varios compuestos tóxicos a la vez.
- *Eficiencia de energía:* La energía puede ser tomada únicamente de la luz solar.

- *Seguridad:* El compuesto activo se genera el momento de la activación lumínica sin necesidad de almacenamiento pues se genera casi siempre en el mismo sitio de tratamiento (Vázquez, 2015).

1.2.5. *Fotocatálisis*

Al igual que la temperatura ocasiona colisiones moleculares en una reacción química, la energía radiante puede hacer que este efecto también se produzca. La fotoquímica se basa en el concepto de que la excitación de un átomo por la absorción determinada de energía radiante, es capaz de activar una molécula para producir una importante reacción química (Alfredo, 2015).

Como se puede mencionar anteriormente, la fotocatalisis consiste en la activación de una sustancia capaz de reaccionar químicamente al entrar en contacto con la luz; para producir un agente oxidante como el radical hidroxilo (HO•). La capacidad oxidativa del radical hidroxilo, se puede ver en la Tabla 6-1, donde su potencial redox se encuentre por encima de especies oxidantes conocidas como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Xavier Domènech, Wilson F Jardim, 2001)

Tabla 6-1: Potencial de óxido-reducción de algunos agentes oxidantes

Especie	E0 (V, 25 C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

Fuente: (Xavier Domènech, Wilson F Jardim, 2001)

De acuerdo con la naturaleza del catalizador respecto al medio en el que actúa, se clasifica a la fotocatalisis en homogénea y heterogénea.

1.2.5.1. Fotocatálisis Homogénea

Es el proceso fotocatalítico en el que tanto las especies reaccionantes como el fotocatalizador están en la misma fase, por ejemplo, cuando se trata de tratamiento de aguas, el fotocatalizador se encuentra disuelto en el efluente.

1.2.5.2. Fotocatálisis Heterogénea

Esta clasificación de la fotocatalisis corresponde al proceso en el cual las especies reactivas y el fotocatalizador se encuentran en fases diferentes. Su aplicación al tratamiento de aguas usualmente se enfoca en la utilización de un fotocatalizador sólido. El radical hidroxilo es producido mediante procesos fotoquímicos, mismos que se fundamentan en la absorción de energía radiante por parte de un sólido que tiene la naturaleza de ser un material semiconductor (Xavier Domènech, Wilson F Jardim, 2001).

Cuando se irradia al TiO_2 , se produce una reacción con las moléculas de agua en la solución lo que permite la formación de grupos hidroxilo que reaccionan fuertemente en la oxidación de la materia orgánica presente en la solución que se está tratando. (López et al., 2011). La Figura 3-1, indica el mecanismo a través del cual el semiconductor es activado por acción de la radiación.

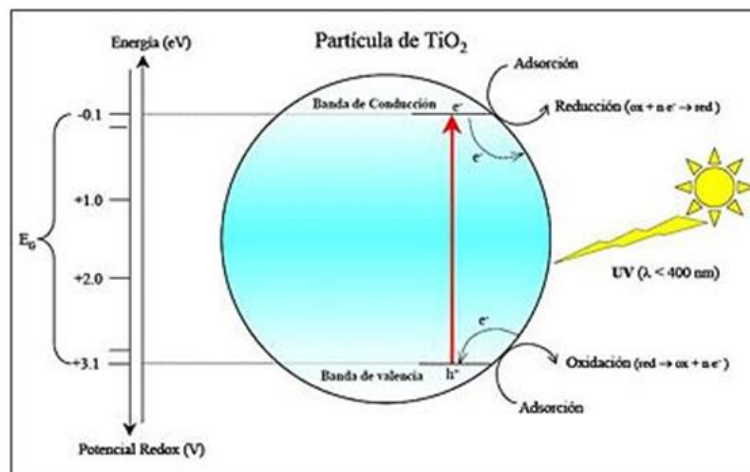


Figura 3-1: Mecanismo simplificado de la activación de un semiconductor que actúa como fotocatalizador

Fuente: (Shan, Ghazi, & Rashid, 2010)

1.2.6. Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio

1.2.6.1. Dióxido de Titanio como Fotocatalizador

Gracias al desarrollo tecnológico en la actualidad, existen nuevos mecanismos que permiten el tratamiento de aguas, a través de los procesos de oxidación avanzada que complementan aún más los distintos tratamientos convencionales. Hablando específicamente del dióxido de titanio, el cual es un material sólido con capacidades y características semiconductoras, de fácil acceso muy utilizado en la fotocatálisis heterogénea (Alfredo, 2015).

Dentro de la reacción total de activación de semiconductor TiO_2 , el radical $\text{HO}\cdot$ es la principal especie oxidante, la cual a través de estudios de ha determinado su capacidad fotocatalítica sobre la mayoría de compuestos. Para el caso del TiO_2 , en su forma cristalina anatasa, es sometida a radiación con una longitud de onda inferior de 400nm, que finalmente llegar la producción de radicales hidroxilo como se ha mencionado anteriormente. Dichos radicales producen la mineralización total de un gran número de sustancias orgánicas (Garcés Giraldo et al., 2004).

Algunas ventajas que tiene el TiO_2 es su capacidad de reaccionar a temperatura ambiente, no se producen intermedios de reacción, el producto final de la degradación es CO_2 y H_2O , es de bajo costo y rendimiento (Li Puma, Bono, Krishnaiah, & Collin, 2008).

Como desventaja se tiene, que la remoción posterior al tratamiento es complicada, gracias al diminuto tamaño de partícula que tiene el TiO_2 . Por esta razón, se estudia la manera de obtener una inmovilización de este material sobre un soporte que no interfiera en el proceso y permita su posterior recuperación (Shan et al., 2010). *“Algunos de estos materiales pueden ser: vidrio, metales, materiales cerámicos, polímeros, fibras, zeolita, alúmina, carbón activado, entre otros. La idea de que se pueda crear un material compuesto es mantener las características fotocatalíticas del TiO_2 sobre un soporte que permita su fácil separación del efluente luego del tratamiento”* (Murillo, 2015).

1.2.6.2. Dióxido de Titanio

Se usa especialmente en fase anatasa como fotocatalizador gracias a sus propiedades ópticas, bajo costo, es estable y de baja toxicidad. Su banda prohibida es ($\sim 3\text{eV}$), su fórmula es TiO_2

es una sustancia de coloración blanca, sólido, inorgánico y es insoluble en agua (Ochoa, Ortegón, Enrique, & Páez, 2010).

Algunas de las propiedades físicas del TiO_2 en la Tabla 7-1.

Tabla 7-1: Propiedades físicas del TiO_2

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	79,90
Densidad (g/cm^3)	4,26
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1 640
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	< 3 000

Fuente: (Murillo, 2015)

De acuerdo a su estructura cristalina, el dióxido de titanio presenta tres tipos diferentes: rutilo (tetragonal), anatasa (octaédrica) y brokita (ortorrómbica). El rutilo es la fase que mayor estabilidad presenta termodinámicamente, es por esto que es la forma más común en la naturaleza; pero la fase que mayor actividad fotocatalítica presenta es la fase anatasa y es la que se utiliza mayormente en la investigación. En la figura 4-1, se pueden observar la disposición estructuras de las tres fases que presenta el TiO_2 (Ochoa et al., 2010); (Murillo, 2015).

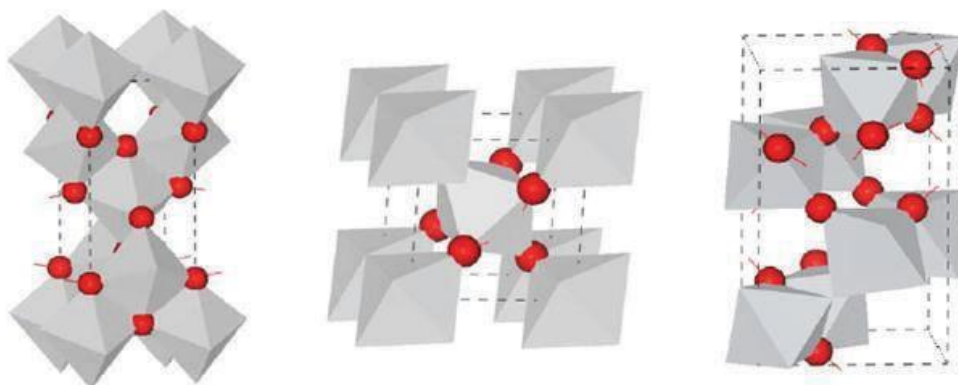


Figura 4-1: Estructura geométrica molecular para cada forma de cristalización del dióxido de titanio (de izquierda a derecha: anatasa, rutilo y brookita)

Fuente: (Murillo, 2015)

1.2.7. Soporte del Fotocatalizador

a. Vidrio

El borosilicato comúnmente conocido como vidrio pyrex, puede ser utilizado como soporte donde inmovilizar el dióxido de titanio; gracias a sus características importantes como transparencia y resistencia al Calor, es que este material ha sido utilizado en diferentes investigaciones (Murillo, 2015).

b. Polímeros

Los polímeros como el polietilentereftalato puede ser impregnado con dióxido de titanio y utilizado en el tratamiento de aguas de consumo (Murillo, 2015).

c. Materiales adsorbentes

Los materiales más importantes para ser utilizados con óxidos semiconductores como el dióxido de titanio, son todos aquellos que cuentan con una gran capacidad de absorción, y además, con una amplia superficie de contacto; es el caso de materiales como la zeolita, la silica gel o el carbón activado (Esquivel Merino, 2011).

El carbón activo es un material muy poroso, además, cumple con la función de tener una superficie de contacto muy grande; es por esto, que cumple con las características importantes para poder ser usado como material soporte en procesos fotoquímicos. Sinérgicamente, facilita la degradación de contaminantes por su capacidad de absorción, permitiendo de esta manera la interacción del fotocatalizador con el contaminante (Shan et al., 2010).

1.2.7.1. Carbón Activado

El carbón activado es un sólido poroso y amorfo que se deriva de materiales carbonosos de origen mineral como el carbón y la turba, o a su vez de origen vegetal como la madera y las cáscaras de nuez. Por lo general el carbón activado se obtiene a partir de dos etapas, una de ellas la pirólisis y la otra es la activación. En la pirólisis de la materia orgánica, se necesita una atmósfera inerte, donde se elimina de forma gaseosa los elementos de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Mientras que, el carbono se agrupa en una red de estructuras aromáticas de forma plana.

En la carbonización, los poros se llenan con alquitrán durante la primera etapa. En la segunda etapa, la etapa de activación que puede ser con vapor de agua o dióxido de carbono y química cuando se utilizan sustancias como cloruro de zinc ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potasio (KOH) entre otros; la materia prima carbonizada se convierte en una estructura porosa distribuida al azar. Se clasifica al carbón activado de acuerdo al tamaño del poro como se muestra en la Figura 5-1. Macroporos, cuando los poros tienen un tamaño mayor a 50 nm, mesoporos de 2 a 50 nm y microporos menor a 2 nm. El área específica que puede tener un carbón activado está entre 500 y 3 000 m^2/g (Alfredo, 2015); (Prías Barragán, Rojas González, Echeverry Montoya, Fonthal, & Ariza Calderón, 2011).

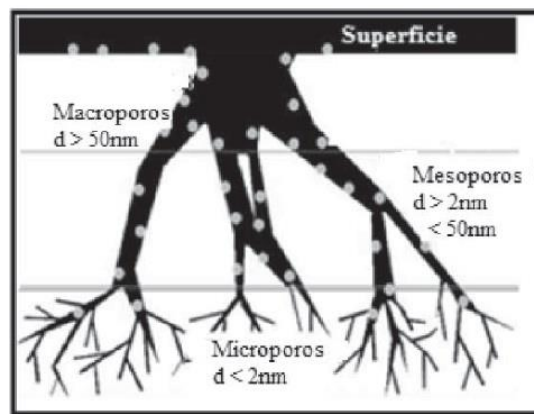


Figura 5-1: Tamaño de poros en el carbón activado

Fuente: (Prías Barragán et al., 2011)

1.2.7.2. *Química Superficial del Carbón Activado*

La capacidad de adsorción del carbón activado, puede ser modificada para desarrollar una selectividad. A través de la técnica de oxidación de su superficie con peróxido de hidrógeno, se consigue una estructura hidrofílica, gracias a la adición de grupos oxigenados (Estupiñan, Giraldo, & Moreno-Piraján, 2014).

1.2.8. *Carbón Activado como Soporte del Fotocatalizador*

Según (Aylas Orejón, Picasso Escobar, & Sun Kou, 2016), demostró que el carbón activado es capaz de absorber *p*-nitrofenol, alcanzando una estabilidad en aproximadamente

3 horas como se muestra en la figura 6-1 por lo que la impregnación de dióxido de titanio sobre el carbón activo puede causar un efecto sinérgico al contar con la capacidad del carbón activo de absorber el contaminante en cuestión, de esa manera el dióxido de titanio pueda oxidar el *p*-nitrofenol.

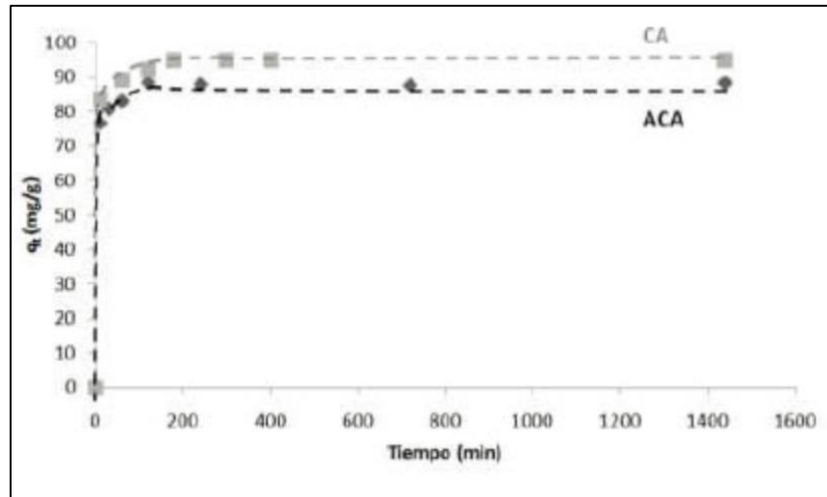


Figura 6-1: Curva Cinéticas Comparativas de Carbón Activado, obtenidas para la adsorción del *p*-nitrofenol.

Fuente: (Aylas Orejón et al., 2016)

1.2.9. Peróxido de Hidrogeno

Es un compuesto altamente oxidante. Ha sido utilizado en tratamiento de aguas para remover materia orgánica principalmente. Es capaz de producir radicales hidroxilo, para atacar compuestos orgánicos complejos, haciéndolos más fácil de degradar por otros tratamientos, reduciendo su toxicidad e incluso permitiendo su biodegradación. Añadir peróxido al tratamiento que aplican procesos de oxidación avanzada, acelera la producción de radicales hidroxilo, lo que permite una mayor rapidez en el tratamiento, de esta forma favorecer el aumento en la eficiencia de degradación de los compuestos (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008); (Gómez Bachiller, 2011); (Ruiz Muñoz, 2010).

1.2.10. Métodos de Síntesis de Compositos de Dióxido de Titanio

Existen principalmente dos mecanismos que permiten la impregnación del dióxido de titanio sobre la superficie porosa de carbón activado. En primer lugar, a partir de la síntesis de dióxido de titanio utilizando como precursor el tetrabutóxido de titanio ($\text{Ti}((\text{OCH}_2)(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3))_4$) (método sol-gel) y la segunda es a partir de la impregnación directa con dióxido de titanio comercial (Li Puma et al., 2008); (Murillo, 2015).

1.2.10.1. Método Hidrotermal

El método hidrotermal, como medio de reacción es necesario utilizar un disolvente acuoso, generalmente se aplica para la síntesis de materiales nanométricos como el dióxido de titanio. Una de las ventajas es que se puede controlar la morfología y la estructura cristalina deseada (Murillo, 2015).

1.2.10.2. Método Sol-Gel

El método sol-gel es un proceso relativamente versátil para fabricar materiales cerámicos a partir de un coloide, reacción de hidrólisis y un material precursor. Las películas son soportadas en láminas delgadas en el mismo proceso de síntesis del óxido (Murillo, 2015).

1.2.10.3. Impregnación Directa

Para este método no se necesita emplear algún precursor, pues se utiliza el dióxido de titanio comercial de manera directa en la impregnación. Además, la técnica está fundamentada en un tratamiento térmico para mejorar la actividad fotocatalítica, que juega un papel muy importante en la degradación de diversos compuestos. El mecanismo de síntesis se fundamenta en la mezcla del óxido con el soporte, en este caso el carbón activado; en una suspensión que posteriormente se lleva a secado y es ahí donde se inmoviliza el óxido sobre el soporte (Shan et al., 2010).

1.2.11. Técnicas de Caracterización de los Compositos

1.2.11.1. Difracción de rayos X

A través del análisis de difracción de rayos X (XRD), se logra caracterizar la estructura cristalina del compuesto, determinando de esta manera la disposición y espacio entre los átomos. El mecanismo de análisis XRD, se lo analiza a través de la incidencia y difracción del Rayo x sobre la muestra determinada y por la variación del ángulo; estos rayos se acumulan permitiendo la formación de unos picos llamados picos de Bragg, tal como se muestra en la Figura 7-1. Gracias a esto se puede identificar la organización de la estructura cristalina (Alfredo, 2015).

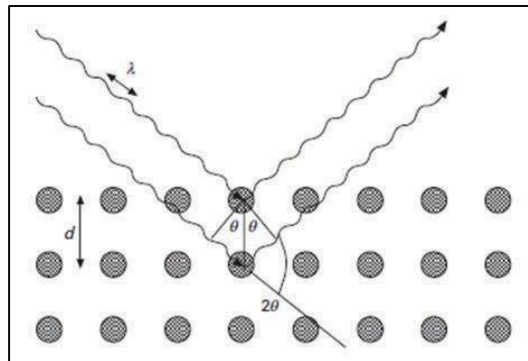


Figura 7-1: Esquema de la difracción de un arreglo periódico de átomos según la ley ecuación de Bragg

Fuente: (Murillo, 2015)

1.2.11.2. Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Espectrofotometría de Absorción Atómica (ICP), es una técnica donde se determina la concentración de elementos de una muestra; pudiendo cuantificar más de 60 elementos de la tabla periódica en un rango muy amplio de concentración, determinando desde trazas hasta concentraciones elevadas. Su mecanismo de lectura se basa en la atomización de la muestra, que pasa por una llama, permitiendo conocer la cantidad de elementos de la muestra (Murillo, 2015); (Skoog, Holler, & Niemann, 2001). Esta técnica de absorción se fundamenta en la ley de Beer, que se muestra en la Figura 8-1.

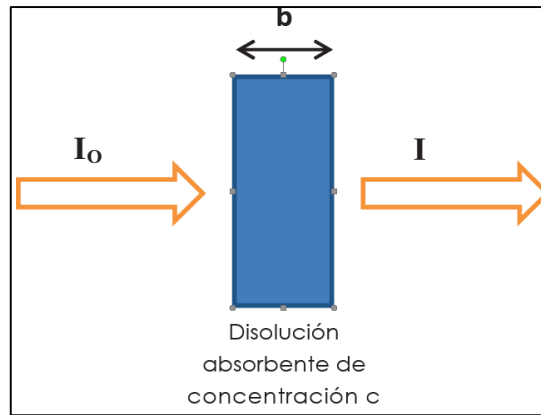


Figura 8-1: Esquema de la atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente

Fuente; (Murillo, 2015)

1.2.11.3. Índice o Numero de Yodo

Índice que me da una aproximación del área superficial de un carbón activado. Capacidad que tienen los carbones activados de absorber moléculas no polares de diámetro pequeño; de esta manera el área superficial se relaciona directamente con los valores de absorción de yodo. Se expresa en miligramos de yodo absorbidos por gramo de carbón activado (mg/g), es un método relativamente sencillo, rápido, económico y requiere el equipo más básico de laboratorio; a diferencia del Análisis Brunauer, Emmet y Teller (BET), absorción de nitrógeno gaseoso N_2 , que requiere tiempo y equipo y material costoso. Los valores obtenidos con el método de Adsorción de Yodo, son aproximadamente iguales a los del análisis BET (Ramirez, 2009); (Sarmiento, Sánchez, García, Rincón, & Benítez, 2004).

1.2.11.4. Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un equipo que tiene la capacidad de proveer información muy detallada de la superficie de un material gracias a un haz de electrones que chocan contra la muestra y a través de detectores especializados se visualiza y recolecta la información disponible. Con esto se logra conseguir alta resolución en las imágenes, muy superiores a las de los instrumentos ópticos convencionales.

En función de los detectores disponibles, se cuenta con Detectores de Electrones Secundarios (SE), Detector de Electrones Retrodispersados (BSE), Detector de Rayos X (EDS y WDS), Detector de Electrones Retrodispersados (BSED); Dentro de esta podemos encontrar detectores de rayos x el cual recibe la señal de Rayos x procedente de cada uno de los puntos de la superficie de la muestra irradiada por el haz de electrones. La energía de cada Rayo x es característica y

específica para cada elemento que puede recavar información analítica cualitativa y cuantitativa de la superficie de la muestra (Camarena Valenzuela & La Cruz Ccanto, 2017).

1.2.12. Curvas de Calibración en los Métodos Analíticos

Es un procedimiento analítico de gran utilidad para análisis cuantitativo de la concentración de un analito a través de un gráfico de señales. Tomando en cuenta un modelo de parámetros que permita determinar la linealidad de una curva para posteriormente extrapolar las señales del analito en estudio realizando la comparación y equipos apropiados.

La fase de calibración analítica se efectúa mediante un modelo de línea recta que radica en hallar la recta de calibrado que mejor se ajuste a un orden de “n” puntos experimentales, donde cada punto se haya definido por una variable “x” (variable independiente, habitualmente concentración del analito de interés) y una variable “y” (variable dependiente, habitualmente respuesta instrumental). La recta de calibrado está definida por una ordenada al origen (b) y una pendiente (m), mediante la ecuación $y = mx + b$.

Gráficamente se representa como:

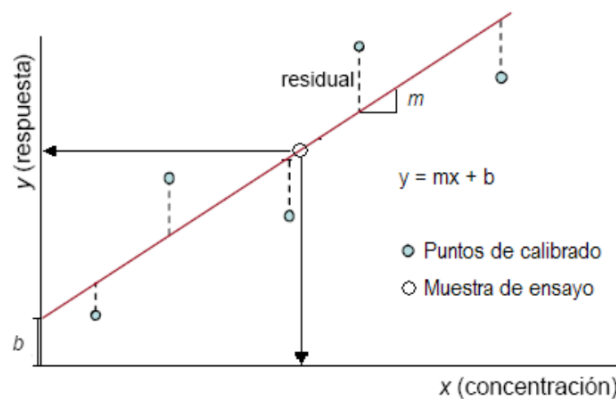


Figura 9-1: Curva de Calibración

Fuente: (Dosal & Villanueva Marzo, 2008).

El método más usado para calcular las expresiones matemáticas (pendiente (m), ordenada al origen (b) y coeficiente de determinación (r^2)), es el método de mínimos cuadrados a través de las siguientes ecuaciones:

PENDIENTE	$m = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$
ORDENADA AL ORIGEN	$b = \frac{\sum y - m \sum x}{n}$
COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN	$r^2 = \frac{(n \sum xy - \sum x \sum y)^2}{(n \sum x^2 - (\sum x)^2)(n \sum y^2 - (\sum y)^2)}$

Figura 10-1: Ecuaciones para determinación de expresiones matemáticas de la curva de calibración.

Fuente: (Dosal & Villanueva Marzo, 2008).

Cabe mencionar que en la práctica, para la construcción de una curva de calibración de algún analito, se recurre a la lectura de estándares de disoluciones, los cuales poseen una concentración conocida de analito (Dosal & Villanueva Marzo, 2008).

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de los compositos fotocatalizadores de TiO₂ y carbón activado.

Se realizó la síntesis y caracterización de materiales compositos utilizando como soporte el carbón activado y como fotocatalizador el TiO₂.

Para la síntesis del material composito, se utilizó la técnica de impregnación directa de TiO₂ comercial sobre el soporte, como material soporte se utilizó dos tipos de carbón activado, en escamas de grado técnico y otro en polvo de grado analítico. Mediante esta técnica, se obtuvieron cuatro compositos por cada tipo de carbón, variando la cantidad de TiO₂ añadido en la impregnación en 1 y 5 mg por cada 100 mg de Carbón Activado; y además, una parte del carbón activado fue sometido a pre -tratamiento de H₂O₂ a concentración elevada, oxidando las paredes del carbón con la finalidad de determinar un incremento en la adhesión del fotocatalizador sobre el soporte pre-tratado.

Detallando el proceso, las etapas de síntesis son las siguientes:

En un vaso de precipitación se agregó agua destilada y TiO₂ comercial, variando la cantidad agregada para la impregnación, cuyos valores se manejaron con la relación 5gTiO₂ por cada 100g de carbón activado. Para formar una suspensión se recurrió a la agitación magnética. El volumen de agua añadido fue de 5mL por cada gramo de carbón activado.

Pasado 10 minutos, se añade el carbón activado paulatinamente y se incrementa la temperatura de la plancha de agitación hasta el punto de ebullición con la finalidad de evaporar el agua y obtener una fase semisólida. En este punto se agita y mantiene la temperatura hasta reducir tres partes del líquido.

La fase semisólida se llevó a una estufa de secado durante 24 horas a 105°C y posteriormente se somete a calcinación en una mufla a 450°C por 2 horas para activar la fase anatasa del TiO₂ adherido al soporte - carbón activado.

Luego de la calcinación y enfriado el composito, se hacen lavados con agua destilada para eliminar el exceso de TiO₂ que no se haya adherido al soporte y llevamos a secado en la estufa por 24 horas a 105 °C.

Se sometió cada tipo de carbón activado a pre-tratamiento con 500mL de H₂O₂ a una concentración de 110V durante un periodo de 18 horas, con la intención de oxidar la superficie del soporte y hacerlo más afín al TiO₂. Posteriormente, se seca en la estufa durante 24 horas a 105°C y se continua con la preparación de los compositos. Con los cuales de prepararon 2 compositos por cada tipo de carbón.

Tabla 1-2: Valores utilizados para la elaboración de cada composito fotocatalizador.

Composito	Cantidad de TiO ₂ (g)	Cantidad de CA (g)	Volumen de H ₂ O (mL)	Nomenclatura
Composito 1	8	160	0	CAESP5%
Composito 2	1,6	160	0	CAESP1%
Composito 3	5	100	0	CAPSP5%
Composito 4	1	100	0	CAPSP1%
Composito 5	8	160	800	CAECP5%
Composito 6	1,6	160	800	CAECP1%
Composito 7	5	100	500	CAPCP5%
Composito 8	1	100	500	CAPCP1%

Fuente: Medina, L. 2018

2.2. Caracterización fisicoquímica de los compositos de TiO₂ y carbón activo

2.2.1. Caracterización mineralógica mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X

En cuanto a la caracterización de los materiales compositos, se utilizaron técnicas de análisis como la Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X y Microscopia de Electrónica de Barrido.

Una vez concluida la etapa de síntesis de los compositos, se procede a analizar en el Microscopio Electrónico de Barrido Marca Jeol Modelo JSM-IT 100, de la Facultad de Mecánica. Se realizó un total de 4 análisis de EDS, con el objetivo de determinar la diferencia en adhesión-concentración del TiO₂ sobre el soporte de carbón activado que fue sometido a pre-tratamiento con H₂O₂ y con el carbón activado que no se sometió a dicho pre-tratamiento. Para poder obtener las lecturas, las muestras fueron montadas sobre un porta muestras, fijadas con Copper Tape, un tipo de cinta conductora que facilita la señal respuesta al equipo.

2.2.2. Caracterización física mediante microscopía electrónica de barrido

De la misma manera, en el Microscopio Electrónico de Barrido Marca Jeol Modelo JSM-IT 100, de la Facultad de Mecánica; se tomaron las imágenes de la superficie de cada uno de los compositos $\text{TiO}_2\text{:C}$ (Activado). Además, se hicieron lecturas del carbón en escamas y del carbón en polvo, para poder comparar su porosidad, forma y estructura. Pues dependiendo de la porosidad y superficie de contacto de los dos tipos de carbón activado, se espera la mayor capacidad de adhesión del TiO_2 sobre las paredes de los mismos.

2.3. Elaboración de una curva de calibración con *p*-nitrofenol

Con objetivo de obtener datos más específicos de las concentraciones de contaminante *p*-nitrofenol en los ensayos de degradación, se elaboró una curva de calibración con valores de concentración conocidos de soluciones de *p*-nitrofenol.

A través de la construcción de la curva de calibración con disoluciones seriadas de *p*-nitrofenol conocidos como estándares, se elaboró una curva de calibración con un error de apenas el 5%. Para ello se dispuso de 5 estándares con concentraciones de 50, 100, 150, 200 y 250 mg/L, basado en la existencia de una relación proporcional entre la concentración y la respuesta esperada. Partiendo de una solución madre de 500 mg/L de *p*-nitrofenol.

Para la preparación de la solución madre, se partió del compuesto puro de *p*-nitrofenol grado analítico Marca Zigma, diluyendo con la ayuda de un sonicador Marca Branson 2510, una cantidad de 5 g de *p*-nitrofenol por cada 100mL de agua destilada, obteniendo así una solución con una concentración de 5000 mg/L y llevando posteriormente a 500mg/L a través de dilución. Con las concentraciones y lecturas de absorbancia en el Espectrometro de UV-Visible marca Thermo Scientific TM, modelo Biomate 3S del Laboratorio del Grupo de Investigación para el Desarrollo del Ambiente y Cambio Climático, se elaboró una curva de calibración con un error de 2.5%, la cual fue utilizada en la determinación de la degradación de los compositos fotocatalizadores.



Figura 11-2: Diluciones del analito de concentración conocida y en serie

Fuente: Medina, L. 2018

Para la elaboración de la curva, se emplea la relación concentración-señal de respuesta y se llevan a un gráfico calculando la recta que mejor se ajusta a los datos a través del método de mínimos cuadrados, con la ayuda de Programa VISIONlite™ Spectrophotometer Software, especializado en la lectura, medición y exportación de datos que permiten la creación de gráficos y tablas del Espectrometro Thermo Scientific™. De esta forma se obtiene la pendiente (b) y la ordenada (a) en el origen que definen la recta. Además, los datos fueron llevados al Excel para la constatación de los datos y graficar nuevamente la curva y los valores obtenidos en el proceso de lectura.

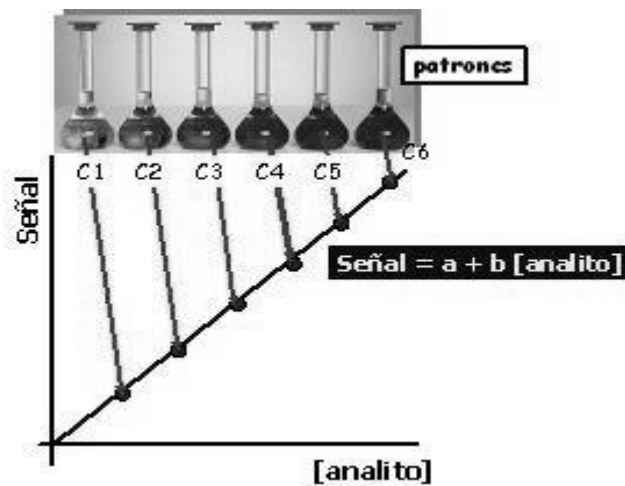


Figura 12-2: Señal vs concentración de analito.

Fuente: (Dosal & Villanueva Marzo, 2008).

2.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica de cada compuesto de TiO₂:C(Activado) y de sus componentes individuales

Posterior en la obtención y caracterización de los composites fotocatalizadores, se evaluó la capacidad foto-oxidativa de cada uno de los composites frente al contaminante *p*-nitrofenol en presencia de luz UV; y la acción oxidante de los componentes individuales del composite.

Para evaluar los composites sintetizados como fotocatalizadores, se realizaron pruebas de oxidación de soluciones de *p*-nitrofenol con concentraciones iniciales de 250 mg/L. A través de un sistema de fotocatalisis heterogénea con la selección aleatoria de los composites y los factores, se designaron 27 ensayos o experimentos, variando el tratamiento en presencia o ausencia de agitación y añadiendo o no catalizador; además de la activación del composite con una fuente de luz UV.

El volumen de solución tratada por ensayo fue de 600 mL y la relación de composite empleado fue 2.5 g composite por litro solución, es decir, que en cada prueba se emplearon 1.5 g de composite.

Las pruebas se efectuaron en un reactor que consistió en un vaso de precipitación con capacidad de un litro.

La luz UV artificial empleada fue una lámpara UV de 9 W, la cual se ubicó en la parte superior del recipiente, anclada a un soporte universal y pinza, que actuó directamente sobre el composite a una distancia aproximada de 0.5cm de la solución, tal como se muestra en la Figura 3-2. Además, el vaso reactor que contenía la solución a tratar, se ubicó sobre una plancha de agitación y de acuerdo al caso de sometía a agitación magnética las soluciones.



Figura 13-2: Esquema del reactor fotocatalítico empleado para las pruebas con luz UV artificial

Fuente: Medina, L. 2018

La evaluación de la oxidación del *p*-nitrofenol en función del tiempo se realizó mediante la medición de alícuotas provenientes de la solución en tratamiento en intervalos de 5, 10, 20, 40 y 80min.

Adicionalmente para cada muestra evaluada se realizaron pruebas con y sin agitación, con y sin catalizador de H₂O₂ añadido para determinar su influencia en la aceleración de la reacción en el tratamiento fotocatalítico.

Además, se comparó la acción de los compositos obtenidos con la acción individual de sus componentes, es decir se hicieron pruebas con TiO₂ comercial grado analítico y carbón activado virgen (en escamas y en polvo). De este modo, se pudo evaluar el comportamiento del composito en la oxidación del *p*-nitrofenol frente a la acción del carbón activado y del TiO₂ por separado.

2.5. Análisis y discusión de resultados

Con los resultados obtenidos, se analizó estadísticamente los datos para determinar el composito más eficiente en el tratamiento de soluciones de *p*-nitrofenol y su posible acción degradativa frente a otros contaminantes presentes en aguas de vertidos industriales.

Para determinar estadísticamente la influencia de cada una de las variables sobre el tratamiento foto catalítico del contaminante, se tomaron en cuenta al momento de hacer las pruebas de degradación del *p*-nitrofenol en solución acuosa, factores como la presencia o ausencia de agitación, adición de catalizador, tipo de carbón activado utilizado como soporte, entre otros. Se ha realizado un análisis estadístico en el Programa SPSS de acuerdo a una base de datos con la información recopilada durante los ensayos de degradación. En el Anexo A se puede visualizar la base de datos.

2.5.1. Evaluación estadística y comparativa de la oxidación fotocatalítica de cada composito en la degradación de *p*-nitrofenol en solución acuosa

Con ayuda de software especializado, se procede a realizar las pruebas estadísticas que ayudaran a determinar la influencia que tiene cada una de las variables y factores y el resultado final de las pruebas de degradación de *p*-nitrofenol en solución acuosa.

Tabla 2-2: Prueba de Efectos Inter-Sujetos**Pruebas de los efectos inter-sujetos**

Variable dependiente: ABSORBANCIA

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Modelo corregido	61,019 ^a	23	2,653	2,292	,002
Intersección	457,605	1	457,605	395,397	,000
AGITACION	9,094	1	9,094	7,858	,006
AD.CATALI	3,901	1	3,901	3,371	,069
TIEMPO	31,535	5	6,307	5,450	,000
AGITACION * AD.CATALI	4,487	1	4,487	3,877	,051
AGITACION * TIEMPO	1,890	5	,378	,327	,896
AD.CATALI * TIEMPO	,850	5	,170	,147	,981
AGITACION * AD.CATALI * TIEMPO	1,127	5	,225	,195	,964
Error	159,711	138	1,157		
Total	745,487	162			
Total corregida	220,730	161			

a. R cuadrado = ,276 (R cuadrado corregida = ,156)

Fuente: Medina, L. 2018

H_0 =No existe relación entre la Absorbancia y el tiempo de tratamiento para degradar *p*-nitrofenol en solución acuosa

H_1 = Existe relación entre la Absorbancia y el tiempo de tratamiento para degradar *p*-nitrofenol en solución acuosa

La Tabla 2-2 muestra que el análisis de las variables presenta una significancia menor a 0.005 en el factor tiempo, por lo que se desecha la hipótesis nula, lo que nos indica que el tiempo de tratamiento influye en la degradación del *p*-nitrofenol, resultado que presenta una importante lógica pues dependiendo el composito, existieron ensayos que a los 80min la concentración de *p*-nitrofenol era casi cero.

Tabla 3-2: Prueba de Tukey entre el valor de la absorbancia y el tiempo

Comparaciones múltiples

ABSORBANCIA

DHS de Tukey

(I)TIEMPO	(J)TIEMPO	Diferencia de medias (I-J)	Error t _{íp.}	Sig.	Intervalo de confianza 95%	
					Límite inferior	Límite superior
5	0	-1,279742*	0,2927935	0	-2,125965	-0,433518
	10	0,070776	0,2927935	1	-0,775447	0,917
	20	0,115436	0,2927935	0,999	-0,730787	0,961659
	40	0,170565	0,2927935	0,992	-0,675658	1,016788
	80	0,325964	0,2927935	0,875	-0,520259	1,172187
10	0	-1,350518*	0,2927935	0	-2,196741	-0,504294
	5	-0,070776	0,2927935	1	-0,917	0,775447
	20	0,04466	0,2927935	1	-0,801564	0,890883
	40	0,099789	0,2927935	0,999	-0,746434	0,946012
	80	0,255188	0,2927935	0,953	-0,591036	1,101411
20	0	-1,395178*	0,2927935	0	-2,241401	-0,548954
	5	-0,115436	0,2927935	0,999	-0,961659	0,730787
	10	-0,04466	0,2927935	1	-0,890883	0,801564
	40	0,055129	0,2927935	1	-0,791094	0,901352
	80	0,210528	0,2927935	0,979	-0,635695	1,056751
40	0	-1,450307*	0,2927935	0	-2,29653	-0,604083
	5	-0,170565	0,2927935	0,992	-1,016788	0,675658
	10	-0,099789	0,2927935	0,999	-0,946012	0,746434
	20	-0,055129	0,2927935	1	-0,901352	0,791094
	80	0,155399	0,2927935	0,995	-0,690824	1,001622
80	0	-1,605706*	0,2927935	0	-2,451929	-0,759482
	5	-0,325964	0,2927935	0,875	-1,172187	0,520259
	10	-0,255188	0,2927935	0,953	-1,101411	0,591036
	20	-0,210528	0,2927935	0,979	-1,056751	0,635695
	40	-0,155399	0,2927935	0,995	-1,001622	0,690824

Basadas en las medias observadas.

El término de error es la media cuadrática(Error) = 1,157.

*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0,05.

Fuente: Medina, L. 2018

H_0 =No existe diferencia en la degradación de *p*-nitrofenol de acuerdo al tiempo en que dura el tratamiento.

H_1 = Existe diferencia en la degradación de *p*-nitrofenol de acuerdo al tiempo en que dura el tratamiento.

Al realizar la prueba de Tukey se puede observar claramente que la significancia entre la absorbancia y el tiempo de tratamiento es mayor a 0.005 en todos los casos a partir de los 5 minutos, por lo que se acepta la hipótesis nula entre estas dos variables, es decir hay relación o similitud entre ambos.

Además, con la intención de recabar más información acerca de la influencia de los factores, se realizó una prueba entre factores con el valor de la absorbancia media. La figura 4-2, nos muestra como la agitación incide en la degradación del contaminante.

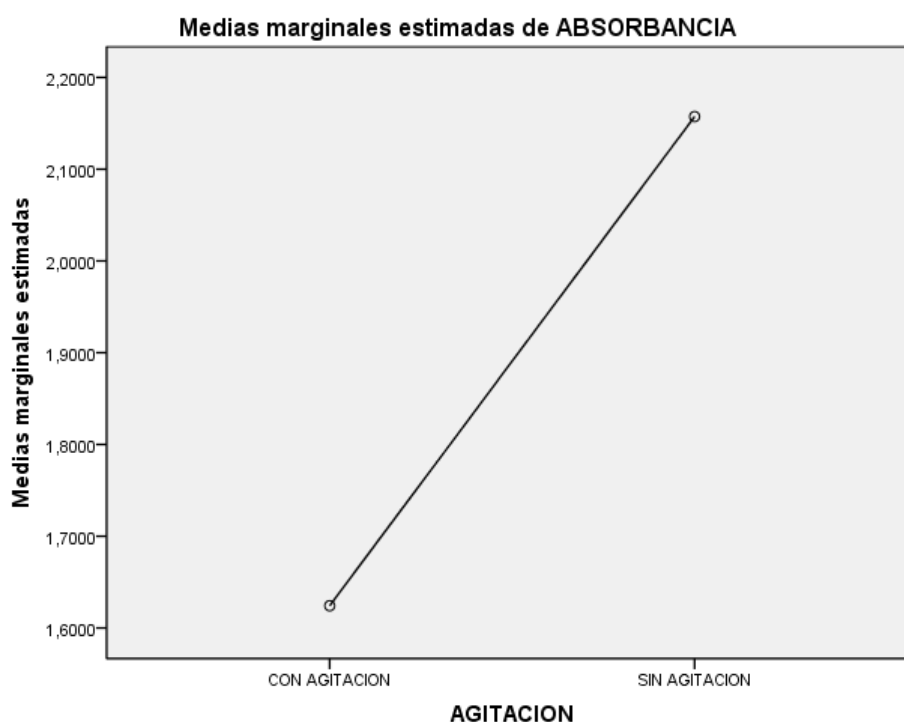


Figura 14-2: Relación entre la Absorbancia y la agitación

Fuente: Medina, L. 2018

El grafico nos enseña que, con la presencia de agitación, se han obtenido mejores resultados en cuanto a la degradación del contaminante, lo que contrasta enormemente con las pruebas en las

cuales se recurrió a mantener la solución estática o sin agitación. Al agitarse la solución, el composito puede entrar más fácilmente en contacto con el contaminante y a su vez con la luz UV que es la encargada de producir la excitación del semiconductor que se encuentra adherido al soporte de carbón activado, dando lugar mejores resultados en el tratamiento.

La figura 5-2, nos muestra la comparación de la influencia que presenta la adición del catalizador en la degradación de contaminante.

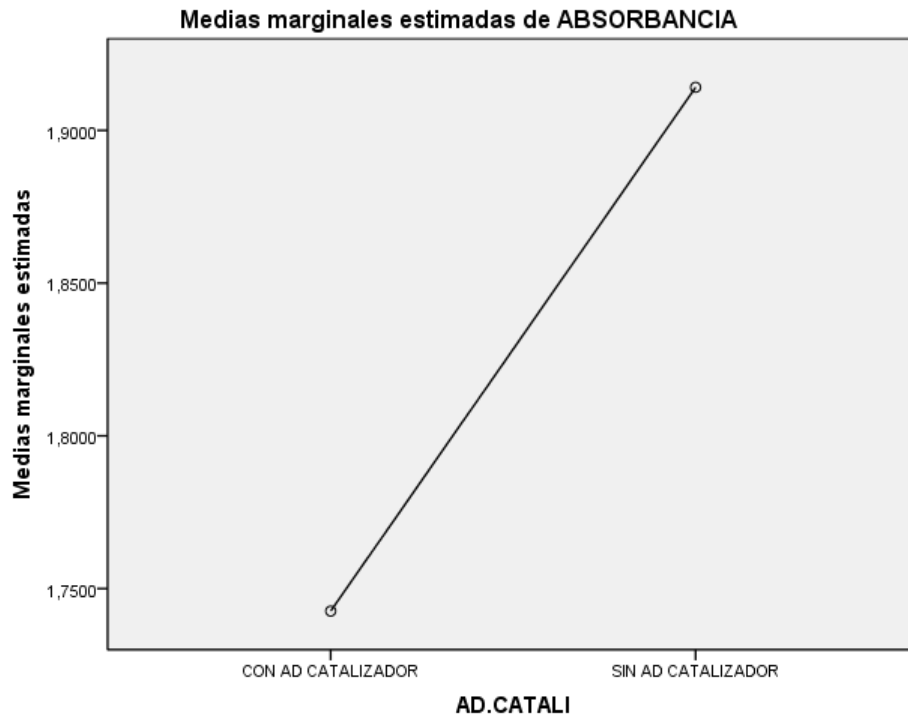


Figura 15-2: Relación entre la Absorbancia y la Adición de Catalizador

Fuente: Medina, L. 2018

Como podemos observar, del mismo modo que en el caso de la agitación, la adición de catalizador provoca una mayor degradación del contaminante, esto sucede pues al añadir el catalizador, conseguimos acelerar la reacción en la producción de radicales $\text{HO}\bullet$, los cuales van a atacar más rápidamente el contaminante.

La figura 6-2, hace referencia al porcentaje de TiO_2 impregnado en el soporte. Para la síntesis de los compositos, se utilizaron dos concentraciones únicamente entre el 1% y el 5%. Sin embargo, estadísticamente se hizo el análisis con los componentes individuales, es decir al 0% de impregnación (carbón virgen) y al 100% (TiO_2 únicamente).

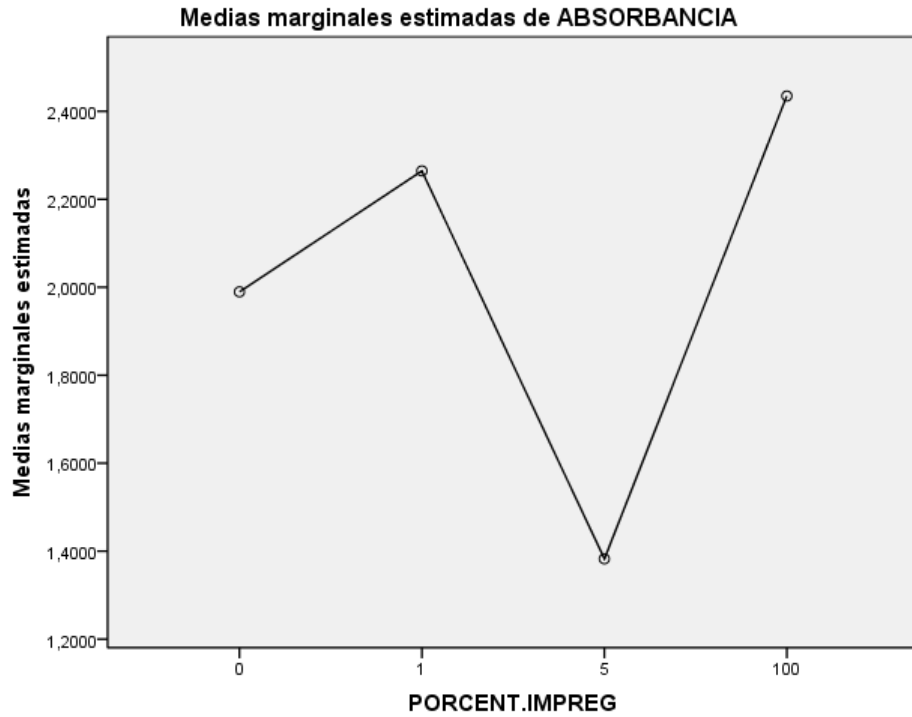


Figura 16-2: Relación entre la Absorbancia y el Porcentaje de Impregnación de TiO_2 .

Fuente: Medina, L. 2018

El grafico nos enseña, que el valor más óptimo a utilizar en la degradación del *p*-nitrofenol, son los compositos sintetizados con un porcentaje de impregnación del 5%, es decir, existe mayor cantidad adherida al soporte lo cual ejerce una mayor oportunidad de degradación del contaminante antes de la saturación del composito.

La figura 7-2, hace mención al tipo de carbón activado que dio mejores resultados en las pruebas de degradación.

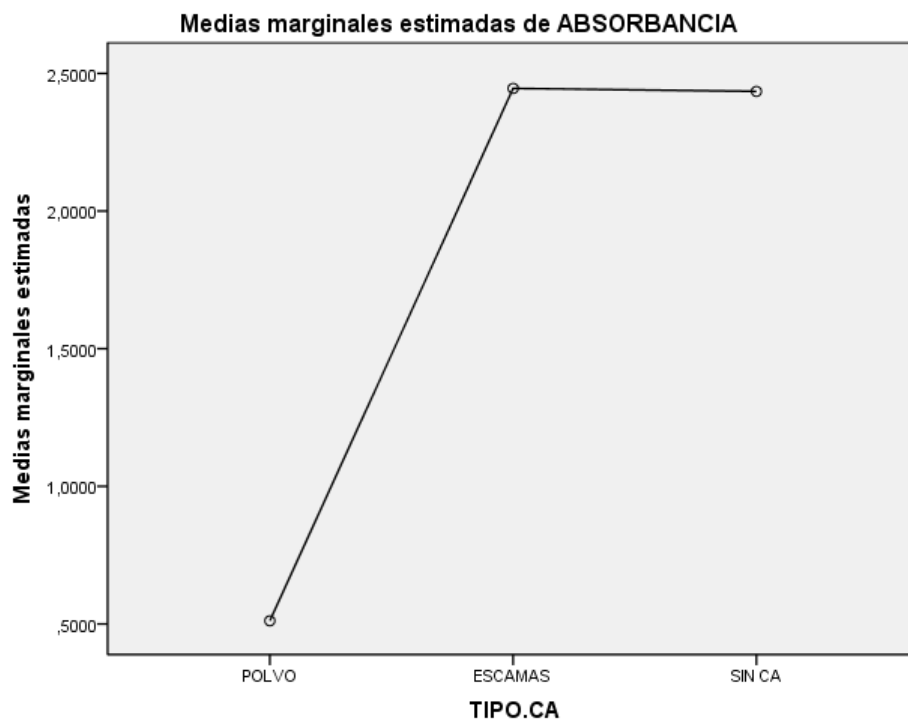


Figura 17-2: Relación entre la Absorbancia y el Tipo de Carbón Activado.

Fuente: Medina, L. 2018

En cuanto al tipo de carbón activado más viable en la síntesis de los composites, el gráfico indica que los valores más eficientes son aquellos cuyo soporte es el carbón activado en polvo, esto es debido, a que el carbón activado en polvo posee una gran cantidad de poros capaces de retener en su interior el contaminante que es en este caso en *p*-nitrofenol y con ayuda de la activación de TiO₂ con la luz UV, atacar directamente el contaminante desde su interior.

La figura 8-2, nos muestra la relación que existe entre la eficiencia del pre-tratamiento con H₂O₂ al cual fueron sometidos una parte de los carbones previo a la impregnación con el semiconductor.

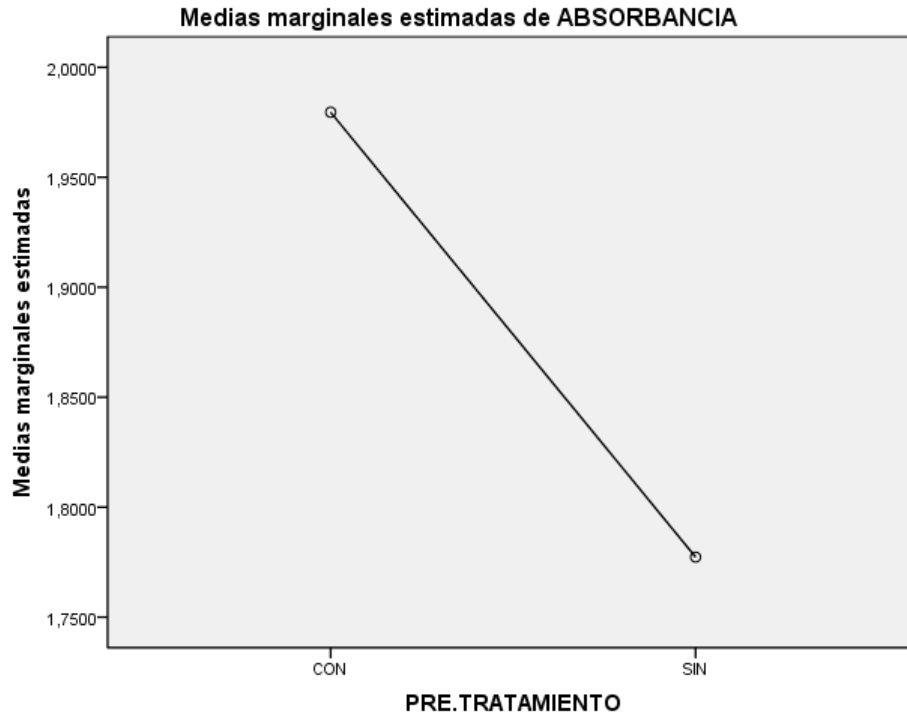


Figura 18-2: Relación entre la Absorbancia y el Pre-Tratamiento al CA con H₂O₂.

Fuente: Medina, L. 2018

El gráfico nos indica, que, en las pruebas realizadas, el pre-tratamiento de oxidación de las paredes del soporte (CA), no aporta mayormente en la degradación del contaminante pues la media de degradación evidencia una mejor remoción del *p*-nitrofenol en aquellos ensayos cuyo composito fotocatalizador no fue sometido a dicho pre-tratamiento.

2.5.2. Comparación de la acción fotocatalítica de cada composito frente a la acción individual de sus variables

En función del análisis estadístico hecho en la sección anterior, se procede a deducir el composito ideal en la degradación de *p*-nitrofenol en solución acuosa. La figura 4-2 nos dice que se debe mantener condiciones de agitación; la figura 5-2, indica que se debe acelerar la reacción de degradación del contaminante con adición del catalizador H₂O₂; la figura 6-2, que la mejor opción es sintetizar el composito fotocatalizador al 5% de impregnación; la figura 7-2, asegura que el tipo de carbón activado que se debe utilizar es el carbón activado en polvo y finalmente se debe evitar someter el carbón activado a pre-tratamiento oxidativo con H₂O₂. Combinando todos estos factores, se estima que la remoción de *p*-nitrofenol en solución acuosa puede ser degradada casi

en su totalidad, inclusive manteniendo concentraciones elevadas como las que se mantuvieron en las pruebas de degradación de esta investigación.

Además, se realizó un análisis de DQO con el objetivo de corroborar la mineralización del contaminante en la solución. Se tomaron muestras del mejor resultado según espectrometría UV-Visible para cada composito según el tipo de soporte (carbón en polvo o en escamas) y de la solución inicial de la solución de *p*-nitrofenol. En el Anexo D se encuentran los análisis realizados en el Laboratorio CESTTA, los cuales nos indican que la muestra tomada de la solución tratada con el composito de carbón activado en polvo cuyos resultados según el análisis espectrométrico presenta una eliminación del 96.57%, refleja un valor de DQO menor a 30 mg/L respecto a los 372 mg/L de la solución inicial; comprobando de esta manera que la mineralización de la solución fue altamente eficiente para los tratamientos realizados en este ensayo. La solución tratada con el composito de carbón activado en escamas, presenta un valor de DQO de 370 mg/L, valores que nos indican una baja mineralización del contaminante para este tratamiento.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Elaboración de los compositos

Se sintetizó un total de 8 compositos fotocatalizadores con TiO_2 y Carbón Activado por el método de impregnación directa con TiO_2 comercial. Posteriormente se caracterizaron los compositos para evaluar la actividad fotocatalítica de cada uno.

Con la intención de mejorar la impregnación del semiconductor sobre el soporte, se sometió una parte de carbón activado a pre-tratamiento de H_2O_2 110V, y para verificar la eficiencia se hicieron análisis EDS en el Microscopio Electrónico de Barrido. La figura 1-3, muestra la concentración en masa de Ti presente en dos muestras de compositos con diferente tratamiento inicial.

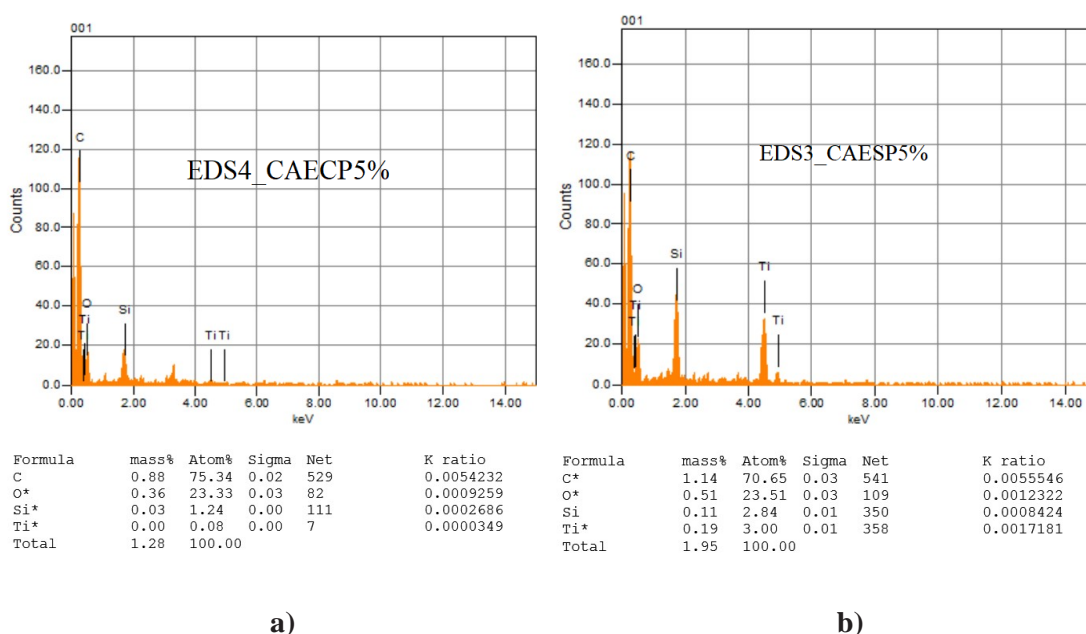


Figura 19-3: Análisis EDS

Fuente: Medina, L. 2018

En la Anexo B, se muestran las lecturas de EDS realizadas, donde podemos observar la diferencia de concentración de los compositos cuyo soporte se sometió a pre-tratamiento y aquellos que se impregnó directamente. Se puede determinar que los compositos sometidos a pre-tratamiento, presentan una menor cantidad de TiO_2 adheridos al soporte. La Figura 1-3a, corresponde a la lectura de EDS para el composito cuyo soporte fue sometido a pre-tratamiento con H_2O_2 110V y la Figura 1-3b, el composito cuyo soporte no fue expuesto a pre-tratamiento; lo que corresponde directamente con el análisis estadístico al indicar que los tratamientos más efectivos fueron aquellos, los cuales no se sometió el composito a pre-tratamiento, como se presenta en la figura 8-2.

Finalmente, se realizó la comparación de la eficiencia de cada uno de los compositos fotocatalizadores con los mejores resultados obtenidos en la evaluación de la actividad fotocatalítica.

3.2. Caracterización de los compositos

En la Figura 2-3, se muestra las imágenes tomadas a los compositos sintetizados con carbón activado en escamas, sometidos a una misma concentración de TiO_2 y posterior a la síntesis fueron analizados con la técnica SEM. En la Figura 2-3a, el carbón activado fue sometido a pre-tratamiento con peróxido de hidrogeno, y se puede evidenciar una menor cantidad de dióxido de titanio adherido al soporte. La figura 2-3b, corresponde al composito cuyo soporte no se sometió al pre-tratamiento.

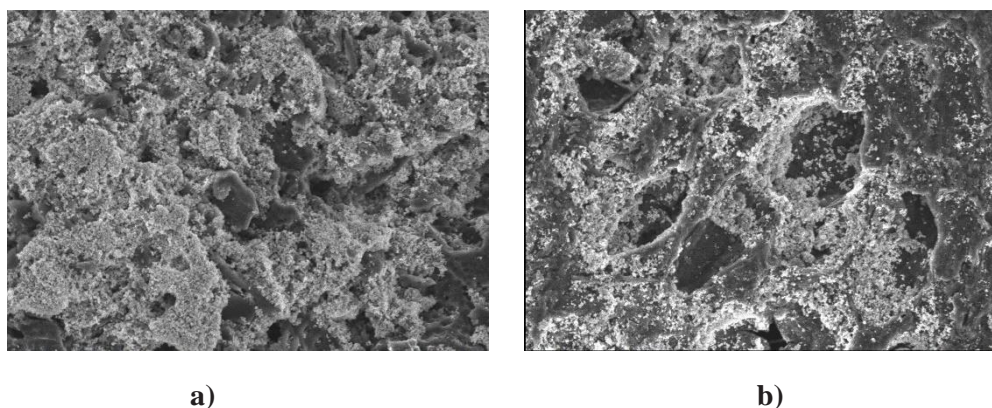
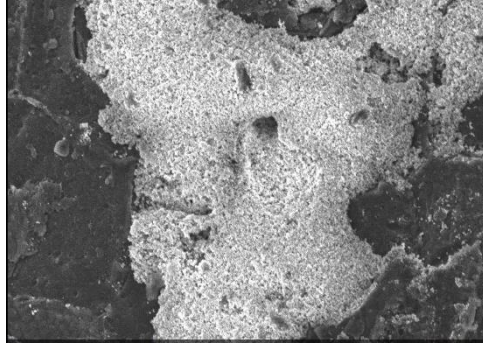


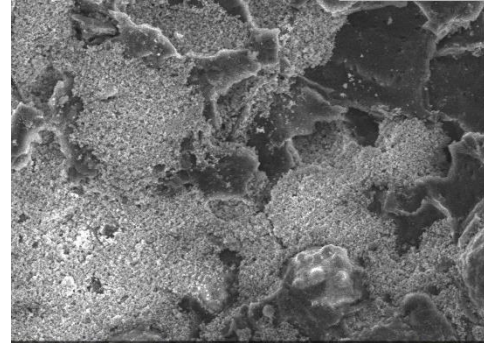
Figura 20-3: Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en escamas al 1%.

Fuente: Medina, L. 2018

Además, en la Figura 3-3, se muestran las imágenes de los composites impregnados con mayor concentración de TiO_2 . De igual manera, la Figura 3-3a, corresponde al composite cuyo soporte fue sometido a pre-tratamiento y la Figura 3-3b, corresponde al composite cuyo soporte no fue sometido al pre-tratamiento.



a)

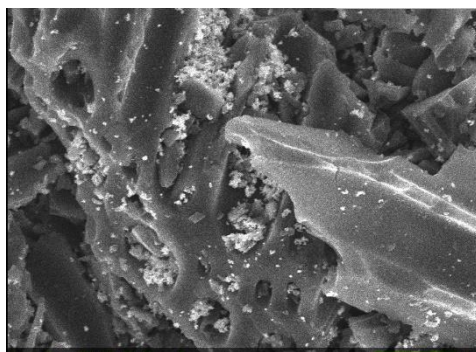


b)

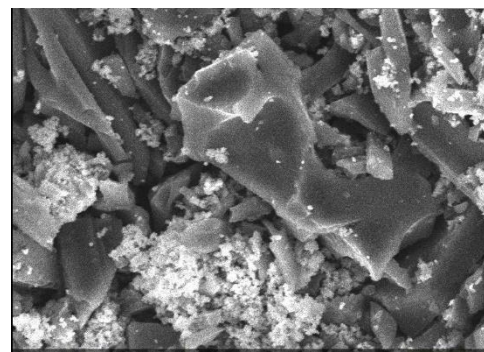
Figura 3-3: Dióxido de titanio impregnado en los composites de carbón activado en escamas al 5%.

Fuente: Medina, L. 2018

Los composites sintetizados con carbón activado en polvo muestran una mayor superficie de contacto gracias a su porosidad. No obstante, se puede apreciar una diferencia significativa en el tamaño de los poros y por ende de la cantidad de TiO_2 adherido. En la Figura 4-3 se muestra las imágenes tomadas a los composites de carbón activado el polvo con concentración de dióxido de titanio al 5%. La Figura 4-3a, corresponde al composite cuyo soporte fue sometido a pre-tratamiento. La Figura 4-3b, corresponde al composite cuyo soporte no fue sometido a pre-tratamiento.



a)



b)

Figura 4-3: Dióxido de titanio impregnado en los composites de carbón activado en polvo al 5%.

Fuente: Medina, L. 2018

Los compositos con carbón activado en polvo al 1%, respecto a los compositos con carbón activado en polvo al 5%, evidencian una menor impregnación de TiO_2 como se muestra en la Figura 5-3. La figura 5-3a, corresponde al composito cuyo soporte fue sometido a pre-tratamiento y la figura 5-3b, corresponde al composito cuyo carbón activado no se sometió al pre-tratamiento.

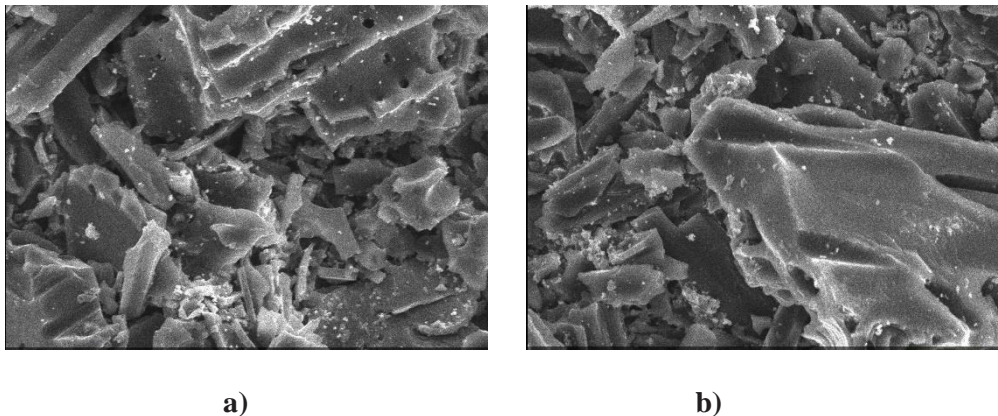


Figura 5-3: Dióxido de titanio impregnado en los compositos de carbón activado en polvo al 1%.

Fuente: Medina, L. 2018

Se pudo apreciar una mayor impregnación en los compositos al 5%. Al saturar el carbón con una concentración más elevada de TiO_2 se obtendrá mayor impregnación en el soporte, pero también se desperdicia una considerable cantidad de TiO_2 , pues éste no se adhiere en su totalidad al soporte y al momento de hacer el lavado con agua destilada, el exceso es eliminado. Además, el pre-tratamiento no aporta positivamente en la adhesión del TiO_2 sobre la pared del soporte, el contrario limita la cantidad adherida reduciendo su contenido de catalizador en el composito.

En el Anexo C, se encuentran las imágenes de cada composito visualizado con el Microscopio Electrónico de Barrido.

3.3. Actividad Fotocatalítica del composito

Con cada composito se realizó pruebas de degradación del *p*-nitrofenol, en presencia de luz UV, evaluando la eficiencia en la degradación del contaminante con presencia o ausencia de agitación; variando también la adición de catalizador o H_2O_2 10V como se muestra en la Tabla 1-3.

Tabla 8-3: Variables Controladas en las Pruebas de Degradación de *p*-nitrofenol.

TIPO DE	AGITACIÓN	CATALIZADOR
COMPOSITO		
CAPSP5%	Si	Si
CAPSP5%	Si	No
CAESP1%	No	Si
CAESP5%	No	No
CAECP5%	No	Si
C(A) POLVO	No	Si
C(A) ESCAMAS	Si	Si
C(A) ESCAMAS	Si	No
TIO2 ACTIVAD	No	Si

Fuente: Medina, L. 2018

La Tabla 2-3, nos muestra los valores obtenidos de concentración de *p*-nitrofenol de acuerdo al tiempo de tratamiento. De manera individual se muestran los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de cada composito sintetizado a diferentes concentraciones y variando los diferentes factores tomados en cuenta en el DCA.

Tabla 9-3: Valores de las pruebas de degradación Fotocatalítica de *p*-nitrofenol en función del tiempo.

Tiempo (min)	Concentración (mg.L ⁻¹)					
	0	5	10	20	40	80
CAPSP5%^a	256,90	27,65	21,53	18,47	16,28	8,81
CAPSP5%^b	256,90	30,01	22,49	21,22	20,46	10,92
CAESP1%^c	256,90	197,29	190,61	184,43	179,36	162,63
CAESP5%^d	256,90	222,28	211,86	208,70	202,99	200,29
CAECP5%^e	256,90	174,61	165,76	155,60	143,77	127,27
C(A) POLVO¹	256,90	11,88	8,53	6,99	4,42	2,72
C(A) ESCAMAS²	256,90	245,60	238,65	233,41	229,58	223,00
C(A) ESCAMAS³	256,90	252,20	245,33	242,95	234,12	168,22
TIO₂⁴	256,90	220,26	206,80	199,87	192,92	182,63

^a Con Agitación - Con Catalizador; ^b Con Agitación-Sin Catalizador; ^c Sin Agitación-Con Catalizador; ^d Sin Agitación-Sin Catalizador; ^e Sin Agitación-Con Catalizador.

¹ Sin Agitación-Con Catalizador; ² Con Agitación - Con Catalizador; ³ Con Agitación-Sin Catalizador; ⁴ Sin Agitación-con Catalizador

Fuente: Medina, L. 2018

3.4. Evaluación de la Degradación de *p*-nitrofenol

En las pruebas de degradación del *p*-nitrofenol se controló la variable respuesta, en este caso la absorbancia, de las diferentes alícuotas tomadas en los tiempos establecidos para cada ensayo. La Figura 6-3, muestra un gráfico de líneas donde podemos observar la disminución de la concentración del *p*-nitrofenol en el tiempo.

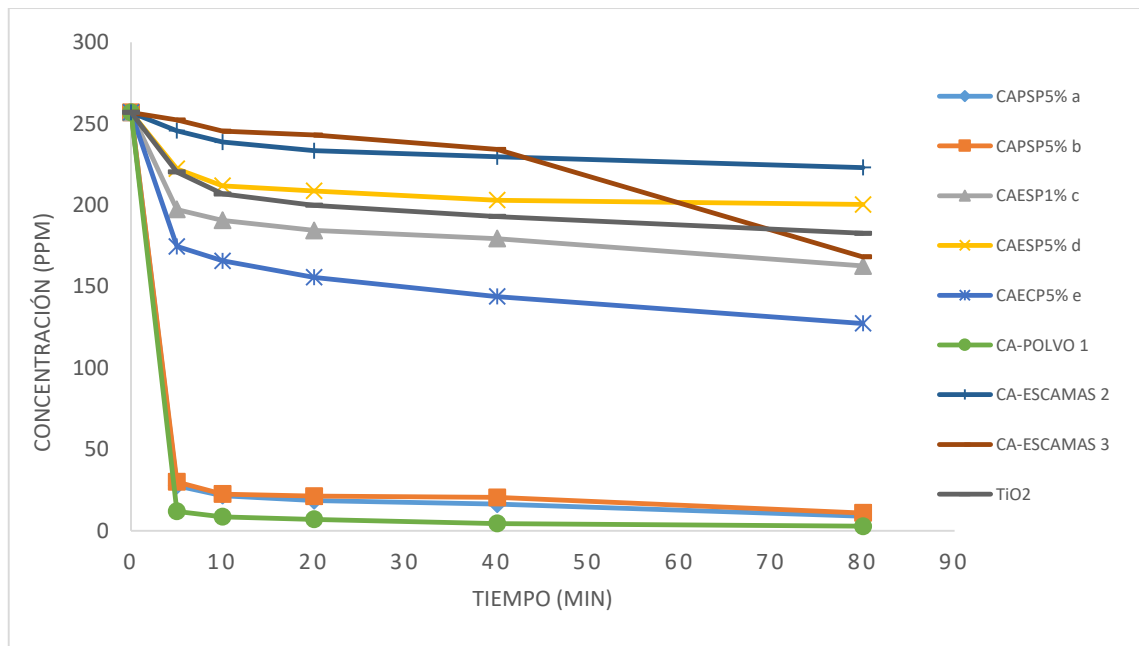


Figura 6-3: Cinética de Degradación del *p*-nitrofenol.

Fuente: Medina, L. 2018

Las líneas de los compositos de carbón en polvo mantienen una similitud con la línea del carbón en polvo como componente individual, que muestra una tendencia a la absorción del *p*-nitrofenol por parte del carbón activado en polvo; removiendo drásticamente el *p*-nitrofenol de la solución. Mientras que los compositos con carbón en escamas, muestran una disminución mucho menor del contaminante en el tiempo establecido.

Para todos los casos, en los primeros 5 minutos de tratamiento se consiguió la mayor parte de remoción del contaminante, mientras que a los demás tiempos se mantiene una tendencia de velocidad uniforme. Esto puede deberse a que el carbón activado por ser un material adsorbente, retiene en su superficie cierta cantidad inicial de *p*-nitrofenol, que sería removida por métodos no fotocatalíticos, sino más bien por la acción individual del carbón activado,

cuyas propiedades lo hacen apto para la adsorción de contaminantes y cuyos valores se asemejan a los valores obtenidos en las pruebas de tratamiento únicamente con carbón activado sin impregnación de TiO₂.

Los valores de concentración presentados en la Tabla 2-3, fueron hallados a través de la ecuación de pendiente obtenida en la curva de calibración elaborada con concentraciones conocidas de 50, 100, 150, 200 y 250 mg/L de *p*-nitrofenol. Posteriormente se hicieron las respectivas lecturas en el Espectrofotómetro UV-Visible. En la Figura 7-3, se puede observar la curva de calibrado, la cual tiene un coeficiente de correlación $R^2 = 0,95$, con lo cual el error es del 5%.

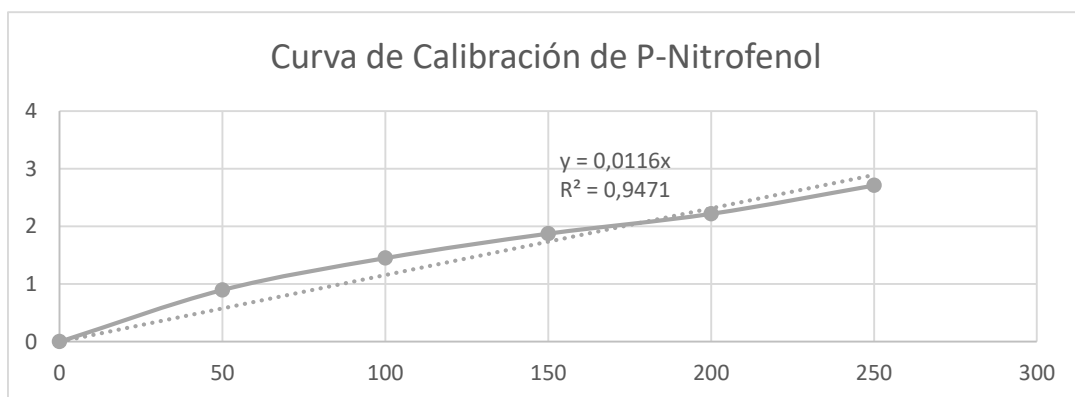


Figura 7-3: Curva de Calibración del *p*-nitrofenol.

Fuente: Medina, L. 2018

Los resultados del estudio se presentan de acuerdo a 6 factores: agitación, adición de catalizador, tiempo, porcentaje de impregnación de TiO₂, tipo de carbón activado y pre-tratamiento oxidativo al soporte. Estos factores influyen en la eficiencia de los diferentes ensayos de degradación. Para cada tipo de composito se realizó las pruebas de degradación a una misma concentración de *p*-nitrofenol, donde se comprobó que el CA en polvo, tiene un efecto absorbente muy efectivo en la remoción del *p*-nitrofenol y que luego de analizar el composito post tratamiento, el *p*-nitrofenol no solo fue retenido sino degradado. Los porcentajes de degradación de cada composito se muestran en la tabla 3-3.

Tabla 10-3: Porcentaje de degradación de *p*-nitrofenol.

Tiempo (min)	Porcentaje de degradación de <i>p</i> -nitrofenol (%)					
	0	5	10	20	40	80
CAPSP5% ^a	0,00	89,24	91,62	92,81	93,66	96,57
CAPSP5% ^b	0,00	88,32	91,25	91,74	92,03	95,75
CAESP1% ^c	0,00	23,20	25,80	28,21	30,18	36,69
CAESP5% ^d	0,00	13,48	17,53	18,76	20,99	22,04
CAECP5% ^e	0,00	32,03	35,47	39,43	44,03	50,46
C(A) POLVO ¹	0,00	95,38	96,68	97,28	98,28	98,94
C(A) ESCAMAS ²	0,00	4,40	7,10	9,14	10,63	13,19
C(A) ESCAMAS ³	0,00	1,83	4,50	5,43	8,87	34,52
TIO ₂ ⁴	0,00	14,26	19,50	22,20	24,91	28,91

^a Con Agitación - Con Catalizador; ^b Con Agitación-Sin Catalizador; ^c Sin Agitación-Con Catalizador; ^d Sin Agitación-Sin Catalizador; ^e Sin Agitación-Con Catalizador.

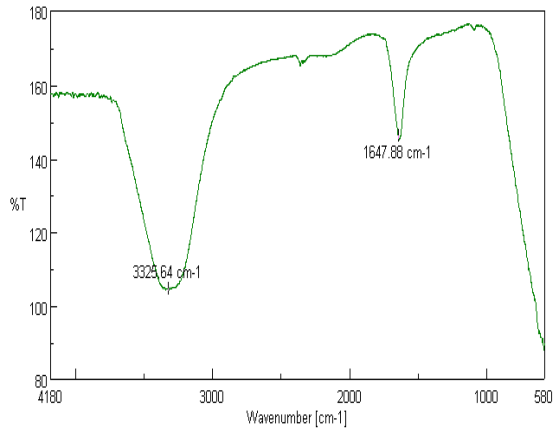
¹ Sin Agitación-Con Catalizador; ² Con Agitación - Con Catalizador; ³ Con Agitación-Sin Catalizador; ⁴ Sin Agitación-con Catalizador

Fuente: Medina, L. 2018

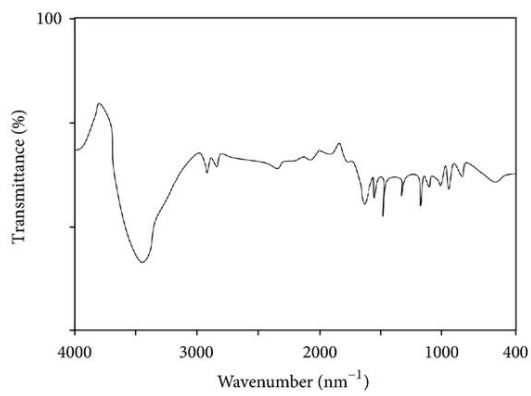
La tabla 3-3, nos muestra que efectivamente los porcentajes de remoción del *p*-nitrofenol de la solución acuosa, presentan una eficiencia en al menos un 96,6% para el caso de los compositos foto-catalizadores, el carbón en polvo virgen presenta un porcentaje de remoción de 98,9%, pero para el caso del carbón como componente individual, lo que hace es retener el contaminante es sus poros y no producir una degradación del contaminante.

Con la intención de verificar si el carbón únicamente retiene el contaminante o lo degrada, se hicieron pruebas en el Espectrofotómetro de Infrarrojo Marca Jasco Modelo FT/IR-4100, para determinar los grupos funcionales presentes en la fase líquida y sólida luego del tratamiento.

Para la realización de los análisis en el espectrofotómetro IR, las muestras fueron previamente centrifugadas en una centrifuga HERMLE Z206A, a 6000 rpm, donde el precipitado se llevó a secado en una estufa a 60°C durante 24. En la Figura 8-3a, se muestra los picos característicos del *p*-nitrofenol utilizado en esta investigación, mientras que la figura 8-3b, muestra los picos característicos del *p*-nitrofenol sobre un copolimero, utilizado en la investigación de (Kalbende, Tarase, & Zade, 2013), lo que nos indica que estos picos son muy similares a los encontrados bibliográficamente; además, estos picos son comparados con lecturas de los sobrenadantes y precipitados de muestras post tratamiento. Asimismo, se hizo una lectura al precipitado de carbón en polvo virgen, es decir, del ensayo con carbón en polvo como componente individual cuya grafica del análisis IR se muestra en la Figura 10.



a)



b)

Figura 8-3: Espectro IR de la Solución Inicial de *p*-nitrofenol.

Fuente: Medina, L. 2018

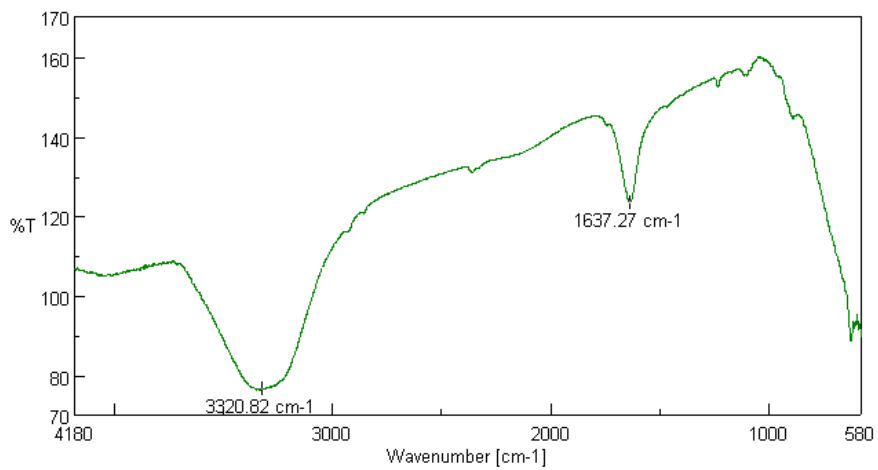


Figura 9-3. Espectro IR del sobrenadante tratado con el Composito de Carbón Activado en Polvo

Fuente: Medina, L. 2018

Como podemos observar, los espectros del sobrenadante y de la solución de *p*-nitrofenol muestran similitud en ciertos picos de respuesta del equipo. Lo que me demuestra que en el sobrenadante hay presencia aún de *p*-nitrofenol.

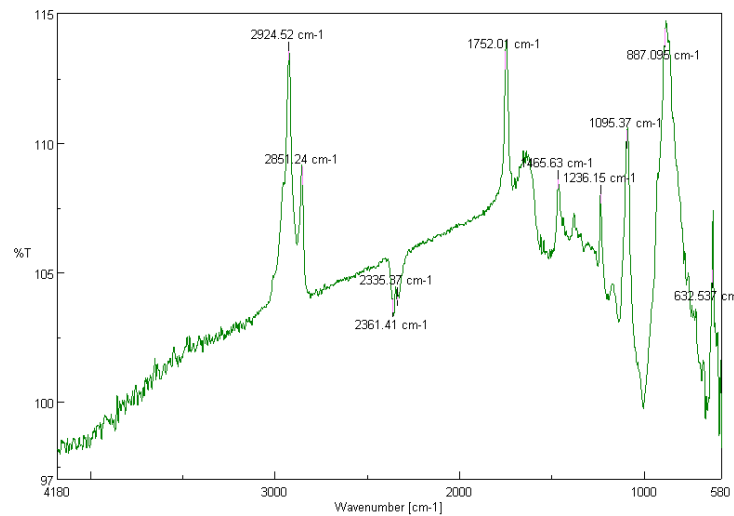


Figura 10-3. Espectro IR del precipitado, tratado con el Composito de Carbón Activado en Polvo

Fuente: Medina, L. 2018

Lo que podemos observar con ayuda de los gráficos, es que el composito de carbón en polvo no presenta una similitud importante con el gráfico de picos del *p*-nitrofenol y sobrenadante, lo que nos puede indicar que inicialmente el carbón activado por su capacidad absorbente retiene el contaminante, pero que posteriormente la acción oxidante del TiO₂ adherido a las paredes del soporte y la acción de la luz UV, degradan en su interior el contaminante en cuestión.

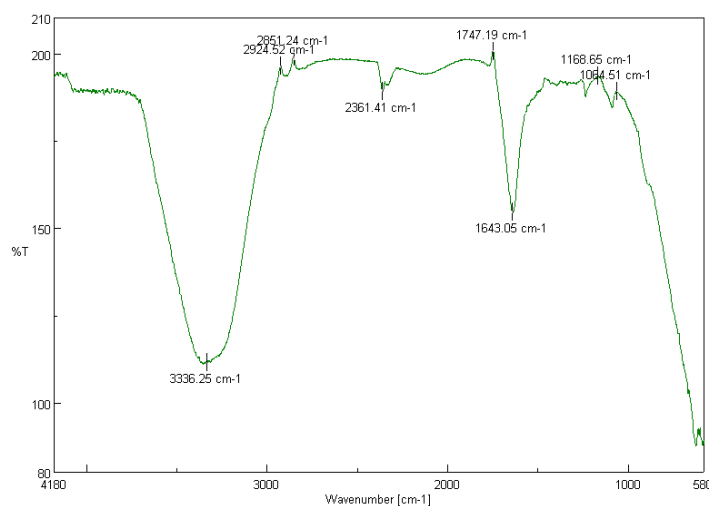


Figura 11-3. Espectro IR del sobrenadante, tratado con el Carbón Activado en Polvo Virgen

Fuente: Medina, L. 2018

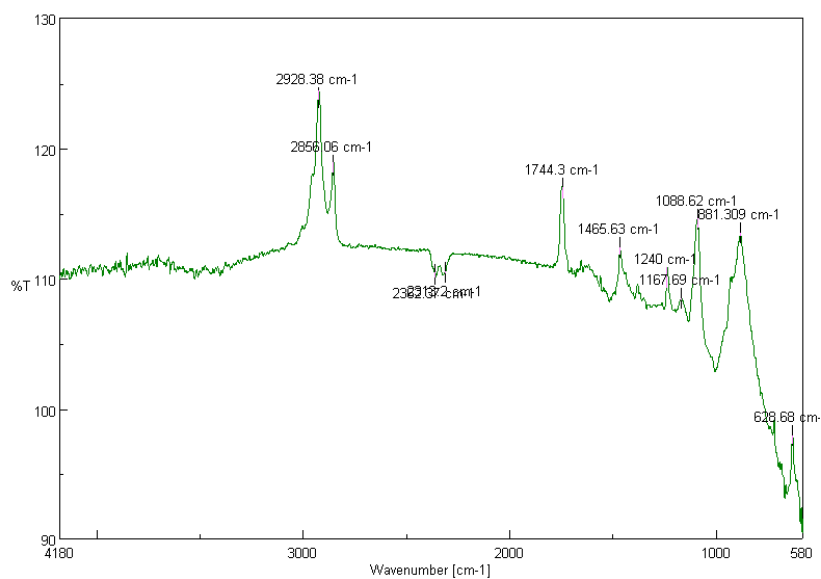


Figura 12-3. Espectro IR del precipitado, tratado con el Carbón Activado en Polvo Virgen

Fuente: Medina, L. 2018

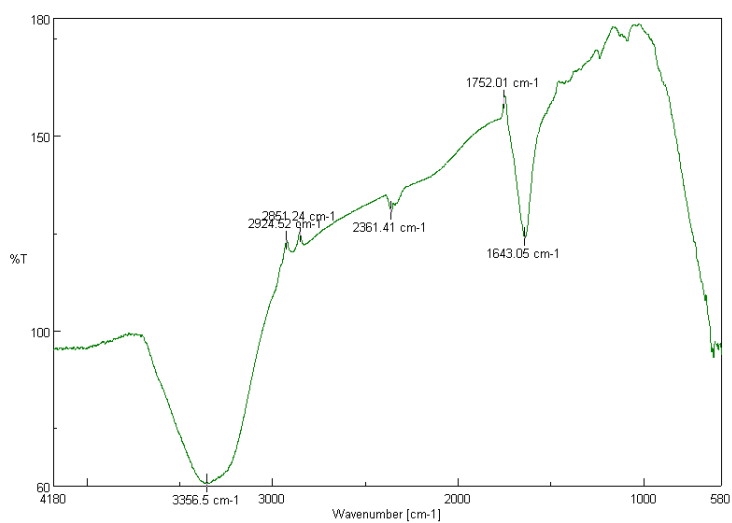


Figura 13-3. Espectro IR del sobrenadante, tratado con el Composito de Carbón Activado en Escamas

Fuente: Medina, L. 2018

CONCLUSIONES

- El grupo de compositos que más eficiencia tuvo en la degradación del *p*-nitrofenol en solución acuosa, fueron aquellos cuyo soporte fue el carbón activado en polvo, independientemente de la concentración de impregnación del semiconductor, con una eficiencia del 96.5% en todos los casos.
- Los compositos sintetizados con carbón activado sometido a un proceso de pre-tratamiento oxidativo con H₂O₂, presentaron una menor concentración de TiO₂ adherido en las paredes del soporte.
- El composito sintetizado según la relación 5 g TiO₂/100 g CA en escamas presentó una remoción máxima del 50.5% del *p*-nitrofenol en las pruebas de fotocatalisis en condiciones de reposo en un tiempo de 80 minutos de tratamiento y con la ayuda de agente oxidante que aceleraba la reacción; mientras que el composito sintetizado según la relación 5 g TiO₂/100 g CA en escamas que no se aceleró la reacción, presentó apenas una remoción del 36.7%.
- En todos los casos, para poder hacer las lecturas de absorbancia, se recurrió a la centrifugación de las muestras, pues las partículas suspendidas en la muestra, interfieren en el paso del haz de luz del Espectrofotómetro y por ende en el valor real de la absorbancia. El análisis estadístico en el software estadístico SPSS, indica que la agitación tiene un efecto positivo en la degradación de la concentración de *p*-nitrofenol en la solución acuosa; del mismo modo, el porcentaje de composición del 5% y la adición de catalizador, utilizando como soporte el carbón activado en polvo sin someter a pre-tratamiento de H₂O₂. Todos estos factores juntos representan las mejores variables para ser usadas en el proceso de fotocatalisis del contaminante en estudio.
- Los análisis realizados a los compositos post tratamiento, mantienen que el TiO₂ adherido, no sufrió desprendimiento en los ensayos de tratamiento, por lo que resulta una opción viable para la recuperación del TiO₂ presente en el composito fotocatalizador y que se puede volver a reutilizar el mismo composito para un siguiente tratamiento de degradación.

RECOMENDACIONES

- Intentar la síntesis del composito por el método sol-gel con la intención de analizar la posibilidad de aumentar la cantidad de óxido adherido en soporte del composito.
- Controlar la velocidad de la agitación en la etapa de impregnación del dióxido de titanio en el carbón activado en escamas para evitar la ruptura del mismo.
- Una vez completada la etapa de impregnación en la síntesis de los compositos, hacer un lavado exhaustivo, para evitar el desprendimiento del TiO_2 en el momento del tratamiento.
- En la etapa de tratamiento, evitar una agitación muy violenta para los compositos en escamas para no romper el carbón activado.
- Realizar los ensayos de exposición de luz UV en una cámara que evite la salida de la luz UV, con objetivo de evitar daño ocular principalmente.
- Actualmente se está investigando la posibilidad de inhibir microorganismos patógenos en aguas residuales. Esta investigación podría ser tomada en cuenta en futuras investigaciones sobre el tema.
- En función de los resultados, se puede investigar la degradación de contaminantes de acuerdo a los resultados del composito ideal en la degradación de nitroaromaticos.
- Debido a que muchas investigaciones prueban la efectividad de los fotocatalizadores aplicando luz solar natural, esta investigación podría ser tomada en cuenta para realizar dichos experimentos.

BIBLIOGRAFÍA

- Alcaraz Fallas, J. M. (2009). *Paranitrofenol en el ambiente*. Obtenido de Repositorio de la Universidad Politecnica de Cartagena:
<http://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/1775/pfm67.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Arroyave Rojas, J. A., Garcés Giraldo, L. F., & Cruz Castellanos, A. F. (2007). *Fotodegradación de las aguas residuales con pesticida mertect en la industria bananera empleando fotocatalisis con dióxido de titanio y lámpara de luz ultravioleta*. LaSallista de la Investigación, 7.
- Asamblea Constituyente. (2008). *Asamblea Constituyente*. Recuperado el 22 de 02 de 2017, de Asamblea Constituyente:
http://www.asambleanacional.gov.ec/documentos/constitucion_de_bolsillo.pdf
- Asencio, A., & Fuentes, A. (2013). *Clasificación de los métodos de trataiemento de aguas residuales*. Obtenido de Clasificación de los Métodos de Trataiemento de Aguas Residuales: <https://prezi.com/b7nwgqswsv8zr/clasificacion-de-los-metodos-de-tratamiento-de-aguas-residuales/>
- ATSDR. (2016). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Recuperado el 18 de 06 de 2016, de Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs69.html
- ATSDR. (2016). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. Obtenido de Biotransformacion del P-nitrofenol: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.html
- Bautista Suárez, L. (2011). *Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Veracruz.
- C. Yoon., S. C. (2001). *Catalytic wet air oxidation of p-nitrophenol (pnp) aqueous solution using multi-component heterogeneous catalysts*. En E. Simon, *Problemática medioambiental de los fenoles sustituidos (I)* (págs. 229-236). Madrid: Water Science Technology.
- Carpio, E. Z. (2005). Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A*. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 293–298). Quito: Chemical.
- Castellanos, K. (2009). *Investigación y Turismo*. Recuperado el 18 de 08 de 2016, de Investigación y Turismo: <http://karlcastellanos.blogspot.com/2009/09/investigaciones-importantes-en-ecuador.html>

- Concetta Tomei., M. C. (2003). *4-nitrophenol biodegradation in sequencing batch reactor: kinetic study and effect of filling time*. En E. Simon, *Problemática medioambiental de los fenoles sustituidos (I)* (págs. 375-384). Madrid: Water Reseach.
- Chong, M. N. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 2997–3027). Quito: Water Research.
- Domènech, X. J. (2014). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 3-26). Quito.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2012). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. Obtenido de Revista Lasallista de Investigacion:
<http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/195/1/083-92%20La%20fotocat%20C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf>
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2012). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamientode aguas residuales*. Obtenido de Sistema de Información Científica Redalyc: <http://www.redalyc.org/html/695/69511013/>
- Guarin Yanez, C. Y., & Mera Benavides, C. A. (2011). *Fotocatalis heterogenea con Tio2*. Obtenido de SciELO Colombia- Scientific Electronic Library Online:
<http://www.scielo.org.co/pdf/rrium/v10n19/v10n19a08.pdf>
- Haro, R. (2014). *Tratamiento de aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada*. Obtenido de Tratamiento de Aguas Residuales mediante procesos de oxidación avanzada: [http://www.monografias.com/trabajos99/tratamiento-aguas-residuales-procesos-oxidacion-avanzada.shtml](http://www.monografias.com/trabajos99/tratamiento-aguas-residuales-procesos-oxidacion-avanzada/tratamiento-aguas-residuales-procesos-oxidacion-avanzada.shtml)
- Howard, P. (1989). *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemical. Volume I Large production and priority pollutants*. Michigan, USA: Lewis Publishers.
- Huang, D. M. (2011). *Preparation and characterization of high-surface-area tio2/activated carbon by low-temperature impregnation. separation and purification technology*. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 9–15). Quito.
- Kalaivani, G. J. (2016). *TiO2 (rutile) embedded inulin—A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue*. *ScienceDirect*, 17.
- L. F. Garcés, y. G. (2005). *Cinetica de degradación y mineralización de contaminante naranja reactivo 84 en agua*. *Revista Lasallista de Investigación*, Vol 2 No 2, 21-25.

- Li Puma, G. B. (2008). *Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition*. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 209-219). Quito: Journal of Hazardous Materials.
- Malato, S. F.-I. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. En H. MURILLO ROMERO, *Obtención de un compósito de dióxido de titanio y carbón activado aplicado a la oxidación fotocatalítica del ión cianuro* (págs. 1-59). Quito: Catalysis Today.
- Ministerio de Empleo y Seguridad social., Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (1994). Obtenido de Ficha Técnica del P-nitrofenol:
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0066.pdf>
- Montesano, G. (2014). *Biocomposite materials*. Obtenido de Biocomposite materials:
<http://www.homexyou.com/design/biocomposite-materials/>
- MURILLO ROMERO, H. (2015). *Escuela Politécnica Nacional*. Obtenido de Repositorio Digital: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/9253/3/CD-6119.pdf>
- Neto Orellana, C. R., & Orellana Ulloa, V. P. (2011). *Aplicación del quitosano como promotor de floculación para disminuir la carga contaminante*. Cuenca.
- NJDHSS. (2004). *NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES*. Obtenido de *Hoja informativa sobre sustancias peligrosas*:
<http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1390sp.pdf>
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez Páez, J. (2010). *Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema*. Obtenido de Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia:
http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-62302010000200003&script=sci_arttext&tlng=en
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez Páez, J. E. (2010). *Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema*. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Antioquia*, 12.
- Petit, K., Colina, J., Yegres, F., & Moran, H. (2013). *Biodegradación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) por hongos aislados de aguas contaminadas con petróleo, podredumbre blanca, y acíbar de Aloe vera*. *Química Viva*, 17.
- REDU. (2015). *Red Ecuatoriana de Universidades para Investigacion y Postgrados*. Recuperado el 22 de 02 de 2017, de Red Ecuatoriana de Universidades para Investigacion y Postgrados: <http://www.redu.edu.ec/images/PLAN-ESTRATEGICO-REDU-CORREGIDO.pdf>
- Sabry, R. S., Al-Haidarie, Y. K., & Kudhier, M. A. (2016). *Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles*. *CrossMark*, 8.

- Sakka, S. (1994). The Current State of Sol-Gel Technology. *Journal of sol-gel science and technology*, 13.
- Simon, E. (2009). *El agua de Madrid*. Obtenido de Red Madrileña de Tratamientos Avanzados para Aguas Residuales con Contaminantes no Biodegradables : <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2009/02/20/113222>
- Solís Segura, L. M., & López Arriaga, J. A. (2003). *Principios básicos de contaminación ambiental*. México: Dirección de Vinculación Investigación - Sociedad.
- Suastes Torales, R. (2009). *Reactivos química meyer*. Obtenido de Hoja de Datos de Seguridad del P-nitrofenol: http://www.reactivosmeyer.com.mx/pdf/reactivos/hds_1845.pdf
- Randall., P. K. (1980). *Detoxification of specific organic substances by wet oxidation*. En E. Simon, *Problemática medioambiental de los fenoles sustituidos (I)* (pág. 2117). Madrid: Journal of Water Pollution Control Federation.
- Vásquez, M. V. (19 de 06 de 2015). *Métodos electroquímicos de tratamiento de contaminantes*. Obtenido de Métodos electroquímicos de tratamiento de contaminantes: <http://aprendeonline.udea.edu.co/lms/ocw/mod/page/view.php?id=287>
- Villamarín Villena, K. X., & Villamarín Villena, J. A. (04 de 2017). *Degradación de Fenoles presentes en las descargas de aguas residuales de la Refinería de Shushufindi mediante fotodegradación utilizando óxido de titanio adherido electroquímicamente para su descontaminación*. Riobamba. Recuperado el 15 de 05 de 2017, de Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.
- Y. Hsu., H. Y. (2004). *The enhancement of de biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization*. En E. Simon, *Problemática medioambiental de los fenoles sustituidos (I)* (págs. 149-158). Madrid: Chemosphere.

