

USO DE UN REACTOR DE PLACA PLANA (TiO₂/VIDRIO) PARA LA DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL POR FOTOCATÁLISIS SOLAR

Miriam Mirelle MORONES ESQUIVEL¹, Juan Candelario PANTOJA ESPINOZA²,
José Bernardo PROAL NÁJERA^{1*}, Isaías CHÁIREZ HERNÁNDEZ¹,
J. Natividad GURROLA REYES¹ y Manuel ÁVILA SANTOS³

¹ Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Durango, Instituto Politécnico Nacional. Calle Sigma 119, Fraccionamiento 20 de Noviembre II, Durango, México, C. P. 34220

² Universidad Tecnológica de Rodeo. Carretera Federal Panamericana, kilómetro 159.4, Rodeo, Durango, México, C. P. 35760

³ Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada- Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Calzada Legaria 694, Delegación Miguel Hidalgo, Ciudad de México, México, C. P. 11500

*Autor para correspondencia: joseproal@hotmail.com

(Recibido abril 2016; aceptado diciembre 2016)

Palabras clave: fotocátalisis heterogénea, método sol-gel, dinámica del reactor

RESUMEN

La degradación de compuestos orgánicos no biodegradables presentes en aguas residuales es un punto central de la fotocátalisis solar debido a su alta eficiencia y aceptables costos de operación. Se estudió la degradación de 2,5-diclorofenol (2,5-DCF) en solución acuosa con concentración inicial variable ($C_0 \leq 98$ mg/L), por fotólisis y fotocátalisis solar con un reactor de placa plana (1 m²) y vidrio impregnado con TiO₂ sintetizado por el método sol-gel. Se establecieron dos variables de respuesta, la demanda química de oxígeno y la concentración de 2,5-DCF determinada a 280 nm, por tres factores: ángulo de inclinación (20° y 26°), flujo (355 L/h y 407 L/h) y dos procesos (fotólisis y fotocátalisis). Lo anterior en condiciones de alta ($h\nu_{\text{prom}} = 847.4$ W/m²) y baja intensidad ($h\nu_{\text{prom}} = 453.6$ W/m²) de radiación solar, para lo cual se recirculó la solución acuosa sobre la placa de vidrio durante 60 min, bajo régimen laminar y con muestras cada 5 min. Se determinaron las constantes de velocidad K_1 (min⁻¹) y K_2 (mol/L)⁻¹ de orden primero y cero de reacción, respectivamente. Se consideraron elementos de la dinámica del reactor en la evaluación de la cinética química de reacciones fotocatalíticas. Se alcanzaron porcentajes de degradación de 2,5-DCF superiores al 98 % por fotocátalisis solar.

Key words: heterogeneous photocatalysis, sol-gel method, reactor dynamics

ABSTRACT

The interest in solar photocatalysis degradation of non-biodegradable organic compounds in wastewater has raised due to its high efficiency and acceptable operation costs. The degradation of an aqueous 2,5-Dichlorophenol (2,5-DCP) solution with variable initial concentration ($C_0 \leq 98$ mg/L) was performed by photolysis and solar photocatalysis, using a flat glass plate (1 m²) impregnated with TiO₂ synthesized by

the sol-gel method, on a solar photo reactor. Two response variables (chemical oxygen demand and the 2,5-DCP concentration determined at 280 nm) were established by using three factors: slope angle (20° and 26°), flow rate (355 and 407 L/h) and two processes (photolysis and photocatalysis). The latter at high ($h\nu_{\text{prom}} = 847.4 \text{ W/m}^2$) and low ($h\nu_{\text{prom}} = 453.6 \text{ W/m}^2$) solar radiation intensity. The aqueous 2,5-DCP solution was recirculated over the glass plate for 60 min at laminar flow rate, and samples of the aqueous solution were taken every 5 min to determine the variables. Rate constants $K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ and $K_2 \text{ (mol/L)}^{-1}$ of first and zero order reaction, respectively, were determined by considering elements originating on reactor dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics. Degradation percentages of 2,5-DCP over 98 % were achieved by solar photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

Varias industrias generan contaminantes orgánicos en sus aguas residuales sin lograr, en la mayoría de los casos, un tratamiento adecuado de sus efluentes debido a que los contaminantes suelen ser recalcitrantes y no biodegradables. Por lo anterior, es imprescindible la búsqueda de nuevos métodos que permitan restaurar las aguas contaminadas hasta una condición de reúso (UNESCO 2004, Rubiano et al. 2005).

Debido a los estrictos reglamentos de muchos países respecto al control de la calidad del agua (Vergara-Sánchez et al. 2012), de manera creciente se está recurriendo al uso de los llamados procesos de oxidación avanzada (POA). Entre estas tecnologías se encuentra la fotocatálisis heterogénea, la cual hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato (Esplugas et al. 2002). Si este catalizador es un semiconductor de banda ancha sensible a la luz, como el dióxido de titanio (TiO_2), se originan fotorreacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial líquido-sólido (Rincón et al. 2001, Di Paola et al. 2003, Moctezuma et al. 2003, Luna-Sánchez et al. 2013).

De manera general, el TiO_2 es el fotocatalizador con mayor aplicación en la fotocatálisis solar heterogénea (Malato et al. 2009, El-Gohary et al. 2009, Pantoja-Espinoza et al. 2015), debido a que es estable a la fotocorrosión, no es tóxico, su producción se estima de bajo costo y puede activarse con radiación ultravioleta ($\text{UV} < 400 \text{ nm}$) por acción solar (Ohno et al. 2001).

La fotocatálisis solar heterogénea puede llegar a ser altamente competitiva, posibilitando la degradación de compuestos como el fenol (Parra et al. 2003), compuestos organoclorados, como el diclorometano, el cloroformo o el pentaclorofenol (Thu et al. 2005), procedentes de plantas de policloruro de vinilo (PVC) o industrias madereras. Asimismo, el reporte sobre

la degradación de productos farmacéuticos que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos es amplio (Pérez-Estrada et al. 2005).

Se han desarrollado nuevas técnicas de síntesis de TiO_2 para llevar a cabo la inmovilización del soporte, como la de sol-gel (Horikoshi et al. 2002, Lee et al. 2004). En esta técnica el catalizador se genera a partir de un precursor como el isopropóxido de titanio (Alam y Cameron 2002, Tasbihi et al. 2007) o el cloruro de titanio (TiCl_3) (Djaoued et al. 2002), tetraisopropóxido de titanio (Sheng et al. 2008) o tetrabutóxido de titanio (TBT) (González-Burciaga 2013).

En la actualidad existe una tendencia a construir instalaciones basadas en colectores que capten la luz solar sin concentrarla (Badawy et al. 2009), debido a que los sistemas concentradores son costosos, utilizan sólo radiación directa y presentan bajas eficiencias ópticas y cuánticas. Además de ver reducida su eficiencia por factores asociados con la reflexión.

Freudenhammer et al. (1997) reportan resultados de un estudio piloto con reactores de cama fija y película delgada (TFFBR, por sus siglas en inglés) para el tratamiento de aguas de desecho de la industria textil.

Los reactores solares de placa plana utilizados en fotocatálisis heterogénea están recibiendo gran interés como una alternativa de aplicación debido a su bajo costo de manufactura y mantenimiento (Feitz et al. 2000). Sin embargo, el reto principal de estos reactores radica en contar con suficiente radiación solar que penetre y se distribuya sobre una gran superficie de contacto del fotocatalizador.

Los países con gran potencial de radiación solar a nivel mundial, como México, son aquellos que tienen una localización geográfica favorable en el cinturón solar del planeta, que presenta un promedio de irradiación solar anual mayor a 5.5 kWh/m^2 día y donde la radiación puede llegar cerca de los 6.5 kWh/m^2 día. Estas condiciones se presentan sobre todo en los estados del noroeste, como Durango

(Riveros-Rosas et al. 2010). Por ello, los estados de dicha región se convierten en potenciales usuarios de tecnologías que utilicen la radiación solar en el tratamiento de aguas residuales.

Si bien existe abundante información sobre la degradación de compuestos organoclorados presentes en agua utilizando TiO_2 como fotocatalizador, se desconoce aún aquella que estudia la dinámica del reactor en la degradación de 2,5-diclorofenol (2,5-DCF) por fotocátalisis solar heterogénea. El anterior es un componente que se encuentra en las aguas residuales de las fábricas de insecticidas, herbicidas y plaguicidas. Se considera una sustancia altamente tóxica para organismos acuáticos, cuyo coeficiente de reparto octanol/agua de 3.1 ocasiona una afinidad media por los tejidos grasos de los animales y que se dispersa fácilmente si se encuentra en forma de polvo (EPA 2001, HSDB 2009).

El objetivo de este trabajo consiste en demostrar que el uso de un reactor de placa plana, impregnada con TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, degrada por fotocátalisis solar al compuesto 2,5-DCF presente en solución acuosa. Con lo anterior, se logra cumplir con los niveles permisibles para descarga de efluentes en cuerpos de agua, que es de 320 mg/L de demanda química de oxígeno (DQO) para ríos, aguas costeras y suelos. Dichos límites están establecidos en la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua (SEMARNAT 2013).

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactor solar con placa plana de vidrio

Se construyó un reactor solar (Freudenhammer et al. 1997, Feitz et al. 2000) con base metálica y contenedor de plástico acrílico (**Fig. 1**), el cual soporta una placa plana de vidrio con un área de contacto de 1 m^2 ($1.25 \text{ m} \times 0.80 \text{ m}$). El brazo que soporta el contenedor de plástico acrílico es ajustable a diferentes pendientes, con ángulos entre 18° y 30° . En el caso del presente trabajo, la placa plana fue ajustada a dos diferentes pendientes experimentales (20° y 26°) respecto a la horizontal, las cuales se encuentran cercanas a la latitud de la ciudad de Durango, México ($24^\circ 01' 37'' \text{ N}$), con el propósito de captar la mayor cantidad de energía solar (Blanco 2005).

En la parte superior del reactor (**Fig. 1**) se observa un tubo distribuidor de policloruro de vinilo con orificios uniformemente separados (5 mm) para mantener un flujo constante (355 L/h y 407 L/h) y trabajar bajo un régimen laminar ($\text{Re} < 1000$). El agua es recogida al final de la placa por un sistema de

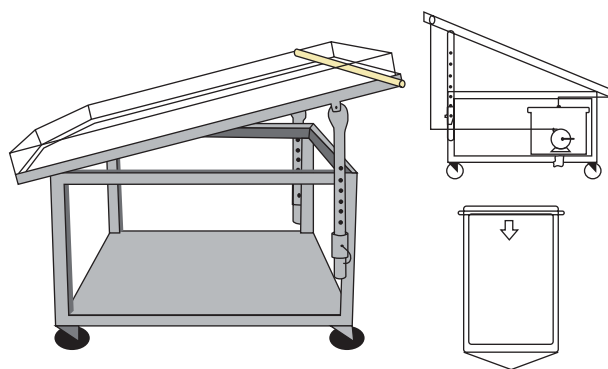


Fig. 1. Reactor prototipo con placa plana de vidrio y área de contacto de 1 m^2 , ajustable a diferentes ángulos de inclinación (18° a 30°) y tubo distribuidor de policloruro de vinilo

desagüe y es llevada a un tanque de almacenamiento donde nuevamente es impulsada por medio de una bomba sumergible (Biopro, modelo H-450, China).

Mediante pruebas de calibración se comprobó la adecuada y total cobertura laminar de la placa plana de vidrio sobre el reactor, produciendo una película fina de líquido ($\text{Re} < 1000$), de espesor menor a 1 mm. Para evitar desbordes por los extremos de la placa plana de vidrio se colocó una barrera de hule, inerte y sin adhesivo para evitar interferencia física o química con la reacción.

Obtención de TiO_2 por el método sol-gel

Método

Se utilizó una ruta modificada para producir soles cristalinos de TiO_2 (Sheng et al. 2008). La preparación del sol precursor sigue tres procesos: (1) una hidrólisis suficiente de tetrabutoóxido de titanio (TBT) con exceso de agua y un radio molar de TBT:etanol: H_2O de 1:1:110, (2) una peptización con ácido nítrico a una magnitud de pH de 1-2 y (3) una condensación del alcóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ a 100°C durante 4 h en un hornillo bajo condiciones hidrotérmicas y dejando el sol, posteriormente, en un desecador durante 24 h antes de ser impregnado en el soporte.

La reacción de síntesis del TiO_2 por el método de sol-gel modificado se llevó a cabo utilizando TBT como precursor (Fluka Analytical Sigma-Aldrich, CAS: 5593-70-4, India), alcohol etílico (EtOH) al 99 % (Fermont, CAS: 64-17-5, México) y agua destilada (Hycel, CAS: 7732-18-5, México), con una relación molar TBT:EtOH: H_2O de 1:1:110.

La preparación del sol se hizo por reacción de hidrólisis con agitación magnética (agitador Barnstead, modelo Nuova II, EUA), misma que se ajustó

durante la agitación, el valor de pH se mantuvo entre 1 y 2 con ácido nítrico (Merck, CAS: 7697-37-2, México) y se midió por medio de un potenciómetro (Hach, modelo Sension 156, EUA). El gel se obtuvo mediante reacción de condensación moderada del sol (Sheng et al. 2008, González-Burciaga 2013). En una mufla (Ney, modelo 2-525 Series II, EUA) se dejó durante 4 h a 100 °C y posteriormente, a temperatura ambiente (25°C) durante 24 h. Después se impregnaron 200 mL/m² de gel de TiO₂ sobre las placas de vidrio por el método de aspersión directa (Stintzing 2003) con un compresor (Oswald, motor Siemens tipo 1RF3-054-4YC31, México), a temperatura ambiente (25 °C).

Caracterización

Con objeto de observar las posibles diferencias cristalográficas del fotocatalizador en sus formas microestructurales características: anatasa y rutilo, se realizó un análisis cristalográfico por difracción de rayos X (DRX). El patrón de difracción de rayos X fue obtenido con un difractómetro Bruker D8 advance, a una longitud de onda Cu- α_1 = 1.5406 Å. Se midió en el intervalo angular 15° a 110° con un paso de 0.05° y un tiempo por punto de 2 s. Se usó la geometría Bragg-Brentano con un monocromador tipo Johansson en el haz primario y un detector LynxEye en el haz secundario. Por último, se determinó el tamaño de cristalita promedio a partir del patrón de difracción.

Con el fin de profundizar en la caracterización del catalizador de TiO₂ obtenido por sol-gel a partir del TBT como precursor, se obtuvo un espectro de absorbancia a temperatura ambiente del mismo con un espectrofotómetro UV-visible y esfera de integración Lambda 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometer (Perkin Elmer). Posteriormente, con el fin de determinar la apertura de banda de energía del semiconductor, se utilizó la función de Kubelka-Munk (López y Gómez 2012), que permite convertir las mediciones de reflectancia difusa en espectros equivalentes de absorbancia, empleando alúmina como referencia (Velasco-Arias 2013).

Descripción del experimento

Se llevaron a cabo experimentos de degradación de 2,5-DCF (Aldrich, CAS: 583-78-8, EUA) en solución acuosa a diferentes concentraciones iniciales ($C_0 \leq 98$ ppm) y magnitud de pH natural de dicha solución acuosa (pH₀ = 7.5), utilizando agua desionizada (MAPLA, CAS: 7732-18-5, México) para la preparación de la solución.

Se recircularon 2.5 L de solución acuosa de 2,5-DCF sobre la placa plana de vidrio del reactor solar

(fotólisis) o impregnada con TiO₂ (sol-gel), para el caso de la fotocatalisis solar. Durante 60 min se tomaron volúmenes de muestra de 3 mL cada 5 min, tanto en el recipiente de mezcla (tanque de almacenamiento) como al final de la placa del reactor, incluyendo el tiempo cero. El transcurso de la reacción se siguió mediante espectrofotometría UV-visible en un rango de 200 a 500 nm (Arellano-Cárdenas et al. 2007) en un espectrofotómetro (Hach, modelo DR5000, EUA).

Para determinar la concentración del compuesto se le dio seguimiento a la evolución de los picos característicos bajo la lectura de longitud de onda a 280 nm (Łabudzińska y Gorczyńska 1995, Uchida y Okuwaki 2003), para lo cual se realizó la correspondiente línea de calibración. Asimismo, se determinó la DQO mediante el método de digestión (Hach 2000) en un espectrofotómetro Hach, modelo DR2010, EUA. Los datos del volumen inicial y final de cada experimento se determinaron para conocer los niveles de evaporación del agua. Los ángulos de pendiente experimental de la placa de vidrio impregnada fueron 20° y 26° y las velocidades de flujo utilizadas bajo régimen laminar ($Re < 1000$), fueron 355 L/h y 407 L/h (Stintzing 2003).

Los datos de radiación horaria fueron proporcionados por la estación meteorológica de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente del estado de Durango (SRNyMA), equipada con un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA). Los experimentos se llevaron a cabo en días libres de nubosidad y de viento, bajo dos horarios establecidos (9:00 y 13:00 h), en condiciones de baja ($h\nu_{prom} = 453.6$ W/m²) y alta intensidad ($h\nu_{prom} = 847.4$ W/m²) de radiación solar.

Determinación de la cinética de oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa

Numerosos investigadores han demostrado que la cinética de reacción en la remoción de sustancias orgánicas por oxidación fotocatalítica puede ser descrita por la ecuación (1) de Langmuir-Hinshelwood (Turchi y Ollis 1989, Adamson y Gast 1997, Malato et al. 2009).

$$-dC/dt = K_1 C / (1 + K_2 C) \quad (1)$$

En donde C representa la concentración de la sustancia orgánica en medio acuoso y K_1 y K_2 son constantes de velocidad, las cuales dependen de diferentes factores físicos y químicos.

Sin embargo, cuando se utilizan reactores expuestos a una fuente de radiación por sólo una fracción de

tiempo, como en este trabajo (**Fig.1**), la velocidad de reacción aparente medida en el reservorio, dC/dt , no es igual a la velocidad de la reacción de oxidación fotocatalítica. Por tanto, es una expresión compuesta de elementos originados en la cinética química y en la dinámica del reactor (Davis y Hao 1991). Es por ello que en el presente trabajo la determinación de las constantes de velocidad de las reacciones de oxidación fotocatalítica (K_1 y K_2) de 2,5-DCF se realizó conforme a las ecuaciones del balance de masa en el recipiente y en la evaluación de la dinámica del reactor en el análisis cinético (Davis y Hao 1991, 1992). De acuerdo con estos autores el balance de masa apropiado para el recipiente en agitación continua, que en este trabajo corresponde al tanque de almacenamiento (TA) de la **figura 1**, está dado por la ecuación (2):

$$-V_1(dC_2/dt) = Q(C_2 - C_1) \quad (2)$$

En donde C_2 representa la concentración de la sustancia orgánica en TA y C_1 es la concentración de esa sustancia que entra en el recipiente (TA) después del tratamiento a través del reactor iluminado. El símbolo Q representa el flujo a través del fotoreactor y V_1 corresponde al volumen en TA.

En un trabajo posterior, Davis y Hao (1992) determinaron una expresión modificada, ecuación (3), con fundamento en las observaciones realizadas por Wolfrum y Turchi (1992), que acoplada a la ecuación (2) complementa el análisis del balance de masa en TA con base en la dinámica del reactor.

$$\ln\{[C_2(t) - \Theta_2 dC_2(t)/dt]/C_1(t)\} + K_2[C_2(t) - \Theta_2 dC_2(t)/dt - C_1(t)] = K_1(\Theta_2) \quad (3)$$

En donde Θ_2 , expresado en unidades de tiempo, corresponde al tiempo medio de residencia en el reactor, de acuerdo con la ecuación (4):

$$\Theta_2 = V_2/Q \quad (4)$$

En donde V_2 representa el volumen total del reactor iluminado y Q representa, como se indicó, el flujo experimental utilizado a través del fotoreactor.

Finalmente, en este trabajo, las ecuaciones (2) y (3) fueron ajustadas para encontrar las constantes de velocidad K_1 y K_2 , que determinan las velocidades iniciales de la oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa. Para ello se utilizó una interacción de Newton- Raphson y un programa no lineal de mínimos cuadrados (Stat Soft Inc. 2004). Para cada experimento se tomaron en consideración las

pendientes (20° y 26°) y los flujos (355 L/h y 407 L/h) en el reactor, tanto en condiciones de alta ($h\nu_{\text{prom}} = 847.4 \text{ W/m}^2$) como de baja ($h\nu_{\text{prom}} = 453.6 \text{ W/m}^2$) intensidad de radiación solar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis microestructural del fotocatalizador

La **figura 2** muestra el patrón de DRX para el fotocatalizador de TiO_2 , obtenido por el método sol-gel. En color rojo se muestran los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo con el método de Le Bail et al. (1988) y en azul la diferencia entre los patrones: el calculado y el experimental. Las barras verticales, en color verde, corresponden a las posiciones de Bragg de la fase anatasa (JCPDS 01-089-4921), que fue la única forma microestructural característica del fotocatalizador encontrada.

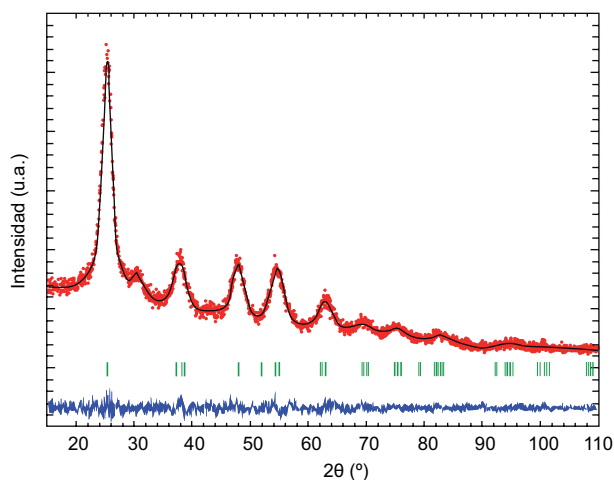


Fig. 2. Patrón de difracción de rayos X para el fotocatalizador de TiO_2 , obtenido por sol-gel a partir de tetrabutoóxido de titanio. Se muestran en rojo los puntos experimentales, en negro el patrón calculado de acuerdo al método de Le Bail y en azul la diferencia entre los patrones calculado y experimental. Las barras verticales verdes corresponden a las posiciones de Bragg de la fase anatasa (JCPDS 01-089-4921)

El patrón de difracción fue comparado con la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Se encontró una alta coincidencia con la ficha JCPDS 01-089-4921 (Legrand y Deville 1953), correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 . La presencia de esa fase cristalina fue confirmada al realizar un ajuste de perfil al patrón de difracción por el método de Le Bail et al. (1988). La aplicación

de dicho método fue llevada a cabo en el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal 1990).

El tamaño de cristalita promedio obtenido a partir del patrón de difracción fue calculado con la aproximación de amplitud integral aplicada al método de Warren-Averbach (1990) para tratamiento de efectos microestructurales, en el que se encontró un tamaño de cristalita de 4.45 nm.

El sistema fotocatalizador soporte mostró una película firme en la superficie, lo que sugiere una alta pureza obtenida para el TiO_2 por este método y que es congruente con lo reportado por otros autores (Yu et al. 2006, Sheng et al. 2008, González-Burciaga 2013). Dichos autores también observaron una excelente consistencia y ausencia total de desprendimiento de partículas de TiO_2 de la superficie, presentándose así, una mejor definición que la reportada por Su et al. (2010), quienes sintetizaron TiO_2 a partir de tetraisopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ como precursor, impregnándose sobre placas de acrílico.

La **figura 3** muestra, en color azul, el espectro de absorbancia del fotocatalizador de TiO_2 , obtenido por sol-gel a partir de TBT. El espectro muestra un comportamiento característico (absorbancia vs. longitud de onda) para los fotocatalizadores de TiO_2 , obtenidos por el método de sol-gel, sin considerar transiciones electrónicas (López y Gómez 2012).

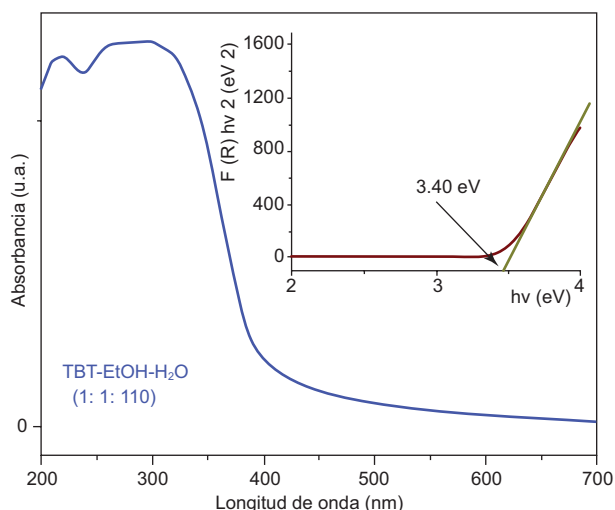


Fig. 3. Espectro de absorbancia del fotocatalizador de TiO_2 , obtenido por sol-gel a partir de tetrabutoóxido de titanio (TBT), con un radio molar de TBT:etanol:agua de 1:1:110. El espectro muestra, en color azul, un comportamiento característico para los fotocatalizadores de TiO_2 , obtenidos por el método de sol-gel, sin considerar transiciones electrónicas. En la figura 3 inserta, se muestra el valor de la apertura de banda de energía del semiconductor, obtenido por el método modificado de Kubelka-Munk, $F(R)hv^2$ (eV²) contra hv (eV)

En la **figura 3** inserta, se muestra la representación gráfica $[F(R)hv^2$ (eV²) vs. hv (eV)] del método modificado de Kubelka-Munk, que permitió determinar la apertura de banda de energía del semiconductor (Velasco-Arias 2013). Se ha demostrado que el uso de esa representación gráfica para el cálculo de la apertura de banda (E_g) es un método adecuado y particularmente preciso para TiO_2 obtenido por sol-gel (López y Gómez 2012).

Para el caso del fotocatalizador de TiO_2 obtenido en este trabajo por el método de sol-gel a partir de TBT, con un radio molar de TBT:etanol: H_2O de 1:1:110, se estimó un valor de apertura de banda de 3.40 eV, como se aprecia en la **figura 3** inserta. Este valor estuvo cercano al de 3.38 eV reportado por Sheng et al. (2008), al utilizar la ruta modificada de sol-gel para preparar un fotocatalizador de TiO_2 a partir de tetraisopropóxido de titanio (TIPT), bajo el mismo radio molar de TIPT:etanol: H_2O de 1:1:110.

Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa

En la **figura 4** se compara la variación de la DQO (mg/L) en función del tiempo, para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa, tanto por fotólisis como por fotocatálisis solar en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar. No obstante las marcadas diferencias experimentales, no se distinguieron variaciones notables en el transcurso de la reacción de degradación fotolítica en condiciones de alta (**Fig. 4a**) y de baja intensidad de radiación solar (**Fig. 4b**). Sin embargo, se muestra una ligera ventaja en la eficiencia promedio para el primer caso en todos los experimentos de fotólisis realizados.

Asimismo, se pueden apreciar las altas eficiencias obtenidas para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotocatálisis solar, tanto en condiciones de alta (**Fig. 4c**) como de baja intensidad de radiación solar (**Fig. 4d**). Estos resultados coinciden con otros reportes (Giménez et al. 1999, Bahnemann 2004), debido a la apropiada activación del fotocatalizador y, consecuentemente, a la producción de radicales OH^* que actúan en la oxidación de materia orgánica.

El **cuadro I** concentra, en forma de porcentaje, las eficiencias de degradación de 2,5-DCF en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar ($h\nu_{\text{prom}} = 847.4 \text{ W/m}^2$ y $h\nu_{\text{prom}} = 453.6 \text{ W/m}^2$). Como se observa, las eficiencias (%) de degradación de 2,5-DCF obtenidas por fotocatálisis solar para las dos variables de respuesta en condiciones de alta intensidad de radiación solar, son siempre superiores a las obtenidas a baja intensidad, lo que coincide con

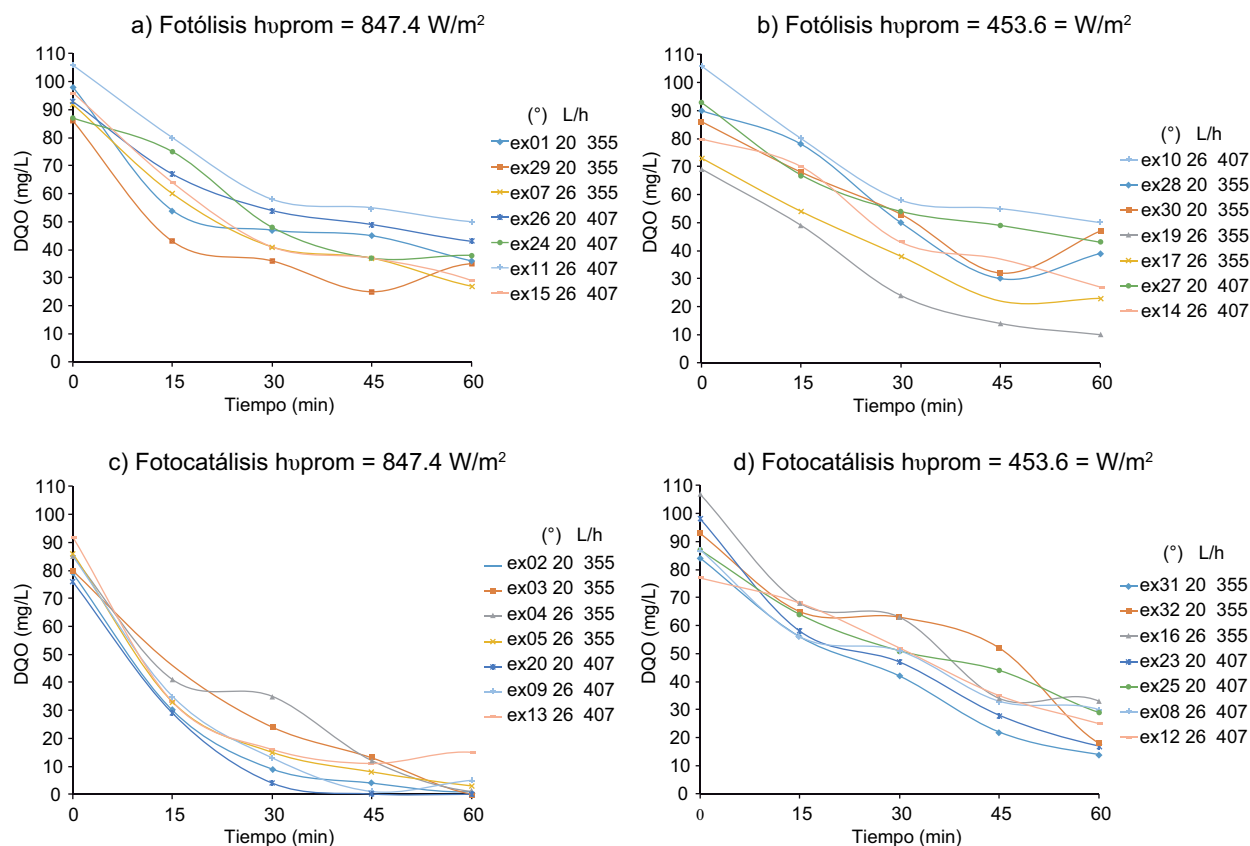


Fig. 4. Variación de la demanda química de oxígeno (DQO) durante 60 min de reacción, a distintos ángulos ($^{\circ}$) y flujos (L/h) en los distintos experimentos (ex) para: a) Fotólisis a alta intensidad de radiación solar, b) fotólisis a baja intensidad de radiación solar, c) fotocatalísis a alta intensidad de radiación solar y d) fotocatalísis a baja intensidad de radiación solar

CUADRO I. EFICIENCIAS DE DEGRADACIÓN (%) DE 2,5-DICLOROFENOL (2,5-DCF) EN SOLUCIÓN ACUOSA POR FOTÓLISIS Y POR FOTOCATÁLISIS SOLAR, EN CONDICIONES DE ALTA Y BAJA INTENSIDAD DE RADIACIÓN SOLAR

	Exp ⁱ	Fotólisis				Fotocatalísis			
		$h\nu$ (W/m ²)	[2,5-DCF] _i (mg/L)	DQO (%)	$\lambda=280$ nm (%)	$h\nu$ (W/m ²)	[2,5-DCF] _i (mg/L)	DQO (%)	$\lambda=280$ nm (%)
Baja radiación	20° 355	443	90.0	56.7 ^b	57.3 ^b	498	84.0	83.3 ^a	82.2 ^b
	20° 407	481	93.0	53.8 ^c	64.1 ^c	453	98.0	82.6 ^b	93.8 ^b
	26° 355	479	73.0	68.5 ^b	64.7 ^a	476	66.0	86.3 ^b	81.2 ^b
	26° 407	395	80.0	66.3 ^b	47.3 ^b	405	77.0	67.5 ^a	73.0 ^b
Alta radiación	20° 355	878	86.0	59.3 ^a	58.4 ^b	940	79.0	98.7 ^a	99.9 ^b
	20° 407	763	87.0	56.3 ^a	67.0 ^c	793	76.0	99.9 ^b	99.9 ^b
	26° 355	961	92.0	70.7 ^a	47.1 ^b	699	85.0	98.8 ^a	95.1 ^a
	26° 407	810	96.0	69.8 ^a	63.9 ^c	935	85.0	94.1 ^b	93.0 ^b

Expⁱ = experimentos realizados en distintas condiciones de pendiente y flujo del reactor, $h\nu$ = radiación solar, ($^{\circ}$) = pendiente de la superficie del reactor, [2,5-DCF]_i = concentración inicial de 2,5-diclorofenol, DQO = demanda química de oxígeno, λ = longitud de onda. Error estándar para ambas variables de respuesta ± 3.55

las teorías de máxima eficiencia de degradación de materia orgánica sobre TiO_2 por fotocátalisis solar heterogénea (Feitz et al. 2000, Zhao y Yang 2003).

Las eficiencias promedio de degradación superiores a 98 % para condiciones de alta radiación solar son similares a las reportadas por Ba-Abbad et al. (2010), quienes degradaron 2,4-DCF en solución acuosa (50 mg/L) por fotocátalisis solar sobre ZnO obtenido por el método sol-gel durante 60 min de reacción. Los porcentajes de degradación obtenidos en este trabajo mediante las dos variables de respuesta analizadas son similares entre sí y cumplen con los niveles permisibles para descarga de efluentes en cuerpos de agua establecidos por la Ley Federal de Derechos en Materia de Agua (SEMARNAT 2013).

Cinética de oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa

El **cuadro II** concentra los valores de las constantes de velocidad (K_1 y K_2) de la reacción de oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa. Así como el valor adimensional de $K_1\theta_2$ y la magnitud de θ_2 (expresada en unidades de tiempo), obtenidos de acuerdo con los parámetros experimentales de pendiente y flujo en el reactor utilizados y en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar.

Como se observa en el **cuadro II**, las constantes de velocidad K_1 y K_2 obtenidas en condiciones de alta intensidad de radiación solar ($h\nu_{\text{prom}} = 847.4 \text{ W/m}^2$), muestran siempre mayores magnitudes que las obtenidas a bajas intensidades de radiación solar

($h\nu_{\text{prom}} = 453.6 \text{ W/m}^2$) bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas de pendiente y flujo en el reactor. Estas condiciones también corresponden a los mayores porcentajes de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa (**Cuadro I**). Esto nos confirma que la intensidad de la radiación es un elemento fundamental en las reacciones de degradación de materia orgánica por fotocátalisis solar, toda vez que ésta se basa en la absorción directa o indirecta de la energía radiante, lo que influye de manera determinante en la generación de radicales OH^* (Bahnemann 2004, Malato 2009).

Las unidades de $K_1 (\text{min}^{-1})$ y $K_2 (\text{mol/L})^{-1}$ muestran el orden de la reacción seguida en el transcurso de la oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa. Concretamente, primer orden para K_1 y orden cero para K_2 (**Cuadro II**). Lo anterior se explica a partir de dos orientaciones que puede tomar la ecuación (1), de Langmuir-Hinshelwood (Davis y Hao 1991):

A) Para el primer caso: si consideramos que la concentración de la sustancia orgánica en medio acuoso (C) es baja, entonces la ecuación (1) se reduce a una reacción de primer orden:

$$K_2 C \Rightarrow 0 \text{ y por tanto;}$$

$$-dC/dt = K_1 C \quad (5)$$

De ahí que

$$\ln (C_2/C_1) = K_1 \theta_2 \quad (6)$$

CUADRO II. CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 2,5-DICLOROFENOL (2,5-DCF) EN SOLUCIÓN ACUOSA, CONFORME A LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES DE PENDIENTE Y FLUJO EN EL REACTOR UTILIZADOS Y EN CONDICIONES DE ALTA O BAJA INTENSIDAD DE RADIACIÓN SOLAR

	Q (°) (L/h)	θ_2 (min)	$h\nu$ (W/m ²)	K_1 (min ⁻¹)	K_2 (mol/L) ⁻¹	$K_1\theta_2$ (adimensional)
Baja radiación	20° 355	0.152	498	0.065	0.30×10^4	0.99×10^{-2}
	20° 407	0.132	453	0.078	0.31×10^4	1.03×10^{-2}
	26° 355	0.152	476	0.056	0.26×10^4	0.85×10^{-2}
	26° 407	0.132	405	0.049	0.19×10^4	0.64×10^{-2}
Alta radiación	20° 355	0.152	940	0.277	1.28×10^4	4.21×10^{-2}
	20° 407	0.132	793	0.244	0.98×10^4	3.22×10^{-2}
	26° 355	0.152	699	0.187	0.86×10^4	2.84×10^{-2}
	26° 407	0.132	935	0.171	0.69×10^4	2.25×10^{-2}

(°) = pendiente de la superficie del reactor, Q = flujo en el reactor, θ_2 = tiempo medio de residencia en el reactor, $h\nu$ = radiación solar, K_1 = constante de velocidad de primer orden, K_2 = constante de velocidad de orden cero, $K_1\theta_2$ = factor adimensional

Y consecuentemente:

$$-dC_2/dt = (1/\theta_1) C_2 [1 - \exp(-K_1 \theta_2)] = K_{app} C_2 \quad (7)$$

En donde K_{app} es la constante aparente de la reacción, que no es igual a la constante K_1 .

B) Para el segundo caso: si consideramos que la concentración de la sustancia orgánica en medio acuoso (C) es alta, entonces la ecuación (1) se reduce a una reacción de orden cero:

$$1 + K_2 C \Rightarrow K_2 C \text{ y por tanto:}$$

$$-dC/dt = K_1/K_2 \quad (8)$$

De ahí que

$$C_2 - C_1 = K_1 \theta_2/K_2 \quad (9)$$

Y consecuentemente:

$$-dC_2/dt = V_2 K_1/V_1 K_2 = K_{app} C_2 \quad (10)$$

Del análisis cinético realizado para los casos A y B, tomando en cuenta el tipo de reactor que se utiliza en el presente trabajo, resulta que el orden de reacción respecto a la concentración del compuesto orgánico está determinado en el intervalo de ambos órdenes de reacción (cero y uno). En este sentido, el orden (n) de la reacción de oxidación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa, $n = 1$ para K_1 y $n = 0$ para K_2 , se ajusta a lo reportado por Davis y Hao (1991) quienes señalan, con base en las ecuaciones antes analizadas (5) a (10), que a lo largo de esta transición del orden de reacción los cambios de velocidad son proporcionales a una magnitud que va desde $[1 - \exp(-K_1 \theta_2)]$ hasta K_1 .

Los valores del flujo experimental (Q) determinan a θ_2 (min) y consecuentemente al producto $K_1 \theta_2$ (adimensional), como puede observarse en el **cuadro II**. Lo anterior representa un factor fundamental en la determinación de las constantes K_1 y K_2 , como también puede inferirse de las ecuaciones (2), (3) y (4), lo que demuestra la importancia de trabajar siempre en este tipo de reactores, bajo un régimen laminar ($Re < 1000$).

El proceso global de degradación fotocatalítica en general no es muy sensible a la temperatura, ya que la energía de activación térmica es muy baja comparada con la energía de activación del TiO_2 . Como consecuencia, no es necesario incrementar la temperatura del sistema.

Sin embargo, la temperatura sí puede afectar la composición mediante transformaciones térmicas de los compuestos químicos en el agua. Leyva y Crispin (1998) desarrollaron experimentos con el fin de comparar la influencia de la temperatura en la degradación de fenol y 4-clorofenol, con diferentes catalizadores (TiO_2 , $BaTi_4O_9$ y hollandita). Al modificar la temperatura de $30^\circ C$ a $40^\circ C$, observaron incrementos de hasta 15 % y 17 % en el porcentaje de degradación de fenol y clorofenol, respectivamente.

CONCLUSIONES

El estudio de DRX del fotocatalizador de TiO_2 , obtenido por el método sol-gel a partir de TBT como precursor, confirma la presencia de anatasa como la única forma microestructural característica del fotocatalizador encontrada.

El espectro de absorción realizado al fotocatalizador de TiO_2 , muestra un comportamiento característico para los fotocatalizadores de TiO_2 obtenidos por el método de sol-gel sin considerar transiciones electrónicas.

La apertura de banda de energía del semiconductor de TiO_2 estimada fue de 3.40 eV, obtenido éste por el método de sol-gel a partir de TBT, con un radio molar de TBT:etanol: H_2O de 1:1:110.

Se alcanzaron eficiencias de degradación del 2,5-DCF superiores a 98 % para el caso de fotocátalisis solar con altos niveles de radiación solar.

La cinética de la reacción de oxidación fotocatalítica muestra constantes de velocidad K_1 (min^{-1}) de orden uno y K_2 (mol/L) $^{-1}$ de orden cero, respecto a la concentración de 2,5-DCF en solución acuosa.

Los valores de las constantes de velocidad K_1 y K_2 obtenidas en condiciones de alta intensidad de radiación solar ($h\nu_{prom} = 847.4 \text{ W/m}^2$), muestran siempre mayores magnitudes que las realizadas a bajas intensidades de radiación solar ($h\nu_{prom} = 453.6 \text{ W/m}^2$) bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas de pendiente y flujo en el reactor.

El presente estudio demuestra que la aplicación de la fotocátalisis solar heterogénea con un reactor solar de placa plana con vidrio como soporte, impregnado con TiO_2 sintetizado por el método sol-gel a partir de TBT, degrada el compuesto 2,5-DCF en solución acuosa con concentraciones $C_0 \leq 98 \text{ mg/L}$.

Los resultados de este trabajo sugieren el uso de procesos de oxidación avanzada y, particularmente, de la fotocátalisis solar heterogénea, en territorios caracterizados por una alta incidencia de radiación

solar. Los habitantes de dichos territorios pueden constituirse en potenciales usuarios de estas tecnologías en el tratamiento de sus aguas residuales.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo de las becas nacional y mixta, a la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales "Oriente" de la ciudad de Durango, México, así como a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo en los proyectos financiados: SIP20140859 y SIP20150153.

REFERENCIAS

- Adamson A. W. y Gast A. P. (1997). Physical chemistry of surfaces. John Wiley and Sons. Nueva York, EUA, 784 pp.
- Alam M. J. y Cameron D. C. (2002). Preparation and characterization of TiO₂ thin films by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 25 (2), 137-145. DOI: 10.1023/A:1019912312654
- Arellano-Cárdenas S., Gallardo-Velázquez T., Osorio-Revilla G. y López-Cortez M. S. (2007). Preparation of a porous clay heterostructure and study of its adsorption capacity of phenol and chlorinated phenols from aqueous solutions. *Water Environ. Res.* 79 (12), 1-8. DOI: 10.2175/106143007X220653
- Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S. y Sopian K. (2010). Solar photocatalytic degradation of environmental pollutants using ZnO prepared by sol-gel: 2,4-dichlorophenol as case study. *Int. J. of Thermal and Environmental Engineering* 1 (1), 37-42. DOI: 10.5383/ijtee.01.01.006
- Badawy M. I., Wahaab R. A. y El-Kalliny A.S. (2009). Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3), 567-574. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.023
- Bahnmann D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* 77 (5), 445-459. DOI: 10.1016/j.solener.2004.03.031
- Blanco J. (2005). Solar safe water. Toner, La Plata, Argentina, 300 pp.
- Davis A. P. y Hao O. J. (1991). Reactor dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics. *J. Catal.* 131 (1), 285-288. DOI:10.1016/0021-9517(91)90345-5
- Davis A. P. y Hao O. J. (1992). Reply to comments on "Reactor dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics". *J. Catal.* 136 (2), 629-630. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90096-Z
- Di Paola A., Augugliaro V., Palmisano L., Pantaleo G. y Savinov E. (2003). Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 155, 207-214. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00390-8
- Djaoued Y., Badilescu S., Ashrit P. V., Bersani D., Lottici P. P. y Brüning R. (2002). Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO₂ thin films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 24 (3), 247-254. DOI: 10.1023/A:1015305328932
- El-Gohary F. A., Badawy M. I., El-Khateeb M. A. y El-Kalliny A. S. (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *J. Hazard. Mater.* 162 (2-3), 1536-1541. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.098
- EPA (2001). EPA's Report 440/5-80-032. Ambient Water Quality Criteria for Chlorinated Phenols. Office of Water Regulations and Standards Criteria and Standards Division, United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C., EUA, 175 pp.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E. y Rodríguez M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36 (4), 1034-1042. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00301-3
- Feitz A. J., Boyden B. H. y Waite T. D. (2000). Evaluation of two solar pilot scale fixed bed photocatalytic reactors. *Water Res.* 34 (16), 3927-3932. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00153-6
- Freudenhammer H., Bahnmann D., Bousselmi L., Geissen S.U., Ghrabi A., Saleh F., Si-Salah A., Siemon V. y Vogelpohl A. (1997). Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Sci. Technol.* 35 (4), 149-156. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00020-6
- Giménez J., Curcó D. y Queral M.A. (1999). Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catal. Today* 54 (2-3), 229-243. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00185-6
- González-Burciaga L. A. (2013). Aplicación de fotocatalizadores de dióxido de titanio (TiO₂) en la degradación de materia orgánica presente en modelos de agua. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional – Unidad Durango. Instituto Politécnico Nacional, Durango, México, 107 pp.
- Hach (2000). Manual de análisis de agua; procedimientos fotométricos, procedimientos de titulación y procedimientos microbiológicos. Hach Company, Colorado, EUA, 220 pp.

- Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H. y Serpone N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 117-129.
DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00330-7
- HSDB (2009). National biomonitoring program. Biomonitoring Summary, 2,5-Dichlorophenol. Centers for Disease Control and Prevention. Hazardous Substances Data Bank. EUA [en línea]. http://www.cdc.gov/biomonitoring/25D_BiomonitoringSummary.html 06/05/2015
- Łabudzińska A. y Gorczyńska K. (1995). The UV difference spectra as a characteristic feature of phenols and aromatic amines. *J. Mol. Struct.* 349, 469-472.
- Le Bail A., Duroy H. y Fourquet J. L. (1988). Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull.* 23 (3), 447-452.
DOI: 10.1016/0025-5408(88)90019-0
- Lee J. M., Kim M. S. y Kim B. W. (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.* 38 (16), 3605-3613. DOI: 10.1016/j.watres.2004.05.015
- Legrand C. y Deville J. (1953). Sur les parametres cristallins du rutile et de l'anatase. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 236, 944-946.
- Leyva S. y Crispin I. (1998). Oxidación química de clorofenoles presentes en aguas mediante agentes oxidantes fuertes. *Información Tecnológica* 9 (6), 317-325.
- López R. y Gómez R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and comercial TiO₂: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (1), 1-7. DOI: 10.1007/s10971-011-2582-9
- Luna-Sánchez R. A., Zermeno-Reséndiz B. B., Moctezuma E., Contreras-Bermúdez R. E., Leyva E. y López-Barragán M. A. (2013). Fotodegradación de omeprazol en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12 (1), 85-95.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J. y Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. *Catal. Today* 147 (1), 1-59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018
- Moctezuma E., Zamarripa H. y Leyva E. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 19 (3), 117-125.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. y Matsumura M. (2001). Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J. Catal.* 203 (1), 82-86. DOI: 10.1006/jcat.2001.3316
- Pantoja-Espinoza J. C., Proal-Nájera J. B., García-Roig M., Cháirez-Hernández I. y Osorio-Revilla G. I. (2015). Eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales por fotólisis (UV) y por fotocatalisis (UV/TiO₂/SiO₂). Caso: depuradora de aguas de Salamanca, España. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14 (1), 119-135.
- Parra S., Olivero J., Pacheco L. y Pulgarin C. (2003). Structural properties and photoreactivity relationships of substituted phenols in TiO₂ suspensions. *Appl. Catal., B: Environ.* 43 (3), 293-301.
DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00324-7
- Pérez-Estrada L. A., Maldonado M. I., Gernjak W., Agüera A., Fernández-Alba A. R., Ballesteros M. y Malato S. (2005). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today* 101, 219-226.
DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.013
- Rincón A. G., Pulgarin C., Adler N. y Peringer P. (2001). Inactivation between *E. coli* inactivation and DBP-precursors- dihydroxybenzene isomers- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139, 233-241.
- Riveros-Rosas D., Herrera-Vázquez J., Pérez-Rábago C. A., Arancibia-Bulnes C. A., Vázquez-Montiel S., Sánchez-González M. y Estrada C. A. (2010). Optical design of a high radiative flux solar furnace for Mexico. *Solar Energy* 84, 792-800.
DOI: 10.1016/j.solener.2010.02.002
- Rodríguez-Carvajal J. (1990). Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Memorias. XV Congress of the IUCr. Satellite meeting on powder diffraction. Toulouse, Francia.* 16-19 julio, pp. 127.
- Rubiano C. M., Laguna W. A., Zapata C. E. y Marin J. M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente* 8 (1), 105-121.
- Stat Soft Inc. (2004). *Statistica (data analysis software system), version 7.* Tulsa, Ok 74104, EUA.
- SEMARNAT (2013). *Ley Federal de Derechos. Disposiciones aplicables en materia de aguas nacionales. Anexo 19 de la Resolución Miscelánea Fiscal para 2013.* Diario Oficial de la Federación, 28 de diciembre de 2012.
- Sheng Y., Liang L., Xu Y., Wu D. y Sun Y. (2008). Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route. *Opt. Mater.* 30 (8), 1310-1315.
DOI: 10.1016/j.optmat.2007.06.010
- Stintzing A. (2003). Solar photocatalytic treatment of textile wastewater at a pilot plant in Menzel Temime/Tunisia. Tesis de Licenciatura. Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal. Clausthal, Alemania, 139 pp.

- Su W., Wang S., Wang X., Fu X. y Weng J. (2010). Plasma pre-treatment and TiO₂ coating of PMMA for the improvement of antibacterial properties. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2), 465-469.
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.013
- Tasbihi M., Ngah C. R., Aziz N., Mansor A., Abdullah A. Z., Teong L. K. y Mohamed A. R. (2007). Lifetime and regeneration studies of various supported TiO₂ photocatalysts for the degradation of phenol under UV-C light in a batch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (26), 9006-9014. DOI: 10.1021/ie070284x
- Thu H. B., Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C. y Herrmann J. M. (2005). From the fundamentals of photocatalysis to its applications in environment protection and in solar purification of water in arid countries. *Res. Chem. Intermed.* 31 (4-6), 449-461.
DOI: 10.1163/1568567053956671
- Turchi C. S. y Ollis D. F. (1989). Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition. *J. Catal.* 119 (2), 483- 496.
DOI: 10.1016/0021-9517(89)90176-0
- Uchida M. y Okuwaki A. (2003). UV-Vis spectrophotometric determination of the dissociation constants for monochlorophenols in aqueous solution at elevated temperatures. *J. Solution Chem.* 32 (1), 19-39.
DOI: 10.1023/A:1022980614320
- UNESCO (2004). Water for people, water for life. World Water Assessment Programme. The United Nations World Water Development Report. [en línea]. <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556e.pdf> 27/08/2013
- Velasco-Arias D. (2013). Obtención de nanoestructuras hechas a base de Bismuto. Cerovalente, Bi₂O₃, Bi₂Mo₃O₁₂ y Bi₂Mo₂O₉. Tesis de Doctorado. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 264 pp.
- Vergara-Sánchez J., Pérez-Orozco J. P., Suárez-Parra R. y Hernández-Pérez I. (2012). Degradation of reactive red 120 azo dye in aqueous solutions using homogeneous/ heterogeneous iron systems. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11 (1), 121-131.
- Warren B. E. (1990). X-ray diffraction. Dover Publications, Nueva York, EUA, 400 pp.
- Wolfrum E. J. y Turchi C. S. (1992). Comments on "Reactor dynamics in the evaluation of photocatalytic oxidation kinetics". *J. Catal.* 136 (2), 626- 628.
DOI: 10.1016/0021-9517(92)90095-Y
- Yu H., Lee S. C., Yu J. y Ao C. H. (2006). Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 246 (1-2), 206-211.
DOI: 10.1016/j.molcata.2005.11.007
- Zhao J. y Yang X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38 (5), 645-654.
DOI: 10.1016/S0360-1323(02)00212-3