



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

---

**FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN AGUAS RESIDUALES  
UTILIZANDO ZnO CON IMPUREZAS DE METALES DE  
TRANSICIÓN COMO CATALIZADOR**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA**

**LUIS ISRAEL FERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

**DIRECTOR**

**FORTINO BAÑUELOS ROMERO**

**ABRIL 2022**

**PUEBLA, PUE.**



# INDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBELMA.</b> ....	7
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	7
<b>OBJETIVO</b> .....	8
<b>HIPOTESIS</b> .....	8
<b>CAPITULO I</b> .....	9
<b>ANTECEDENTES</b> .....	9
<b>1.2 Balance hídrico en México</b> .....	10
<b>UNIDAD II</b> .....	13
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	13
<b>2.1 Procesos Avanzados de Oxidación (POAS).</b> .....	13
<b>2.2 Procesos de Oxidación Avanzadas (POA)</b> .....	14
<b>2.3 Fenton y Foto-Fenton</b> .....	15
<b>2.4 Fotocatálisis</b> .....	15
<b>2.4.1 Fotocatalizador:</b> .....	16
<b>2.4.2 Oxidante:</b> .....	17
<b>2.4.3 Radiación electromagnética:</b> .....	17
<b>2.5 Fotocatálisis homogénea</b> .....	19
<b>2.6 Fotocatálisis heterogénea</b> .....	19
<b>2.7 Características del Fenol</b> .....	19
<b>2.7.1 Características y propiedades físicas del Fenol</b> .....	19
<b>2.7.2 Efectos sobre la salud humana y el medio ambiente.</b> .....	20
<b>2.8 Tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales</b> .....	20
<b>2.9 Contaminantes emergentes</b> .....	21
<b>2.10 Tipos de contaminantes emergentes en el agua.</b> .....	21
<b>UNIDAD III</b> .....	23
<b>METODOLOGÍA</b> .....	23

<b>3.1 Reactivos</b> .....	23
<b>3.2 Preparación del reactivo de <math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2</math></b> .....	24
<b>3.3 Preparación del soporte</b> .....	24
<b>3.4 Preparación de los Fotocatalizadores.</b> .....	25
<b>3.5 Sistemas de reacción foto catalítico.</b> .....	25
<b>3.6 Caracterización de fotocatalizadores y evaluación de la actividad fotocatalítica.</b> .....	26
Espectroscopia de absorción UV-Visible.....	26
<b>UNIDAD IV</b> .....	28
<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	28
<b>6.1 Determinación del fenol</b> .....	28
<b>6.2 Actividad foto catalítica en oscuridad</b> .....	29
<b>6.3 Determinación de la actividad foto catalítica del fenol en el soporte de <math>\text{ZnO}</math>...</b>	30
<b>6.4 Actividad foto catalítica del fenol en catalizadores de <math>3\%\text{Cu}/\text{ZnO}</math>.....</b>	31
<b>6.5 Actividad foto catalítica del fenol en catalizadores de <math>3\%\text{Fe}/\text{ZnO}</math>.</b> .....	33
<b>6.6 Determinación de los subproductos del fenol.</b> .....	33
<b>6.7 Efecto térmico sobre el catalizador de <math>\text{ZnO}</math>.</b> .....	34
<b>6.8 Efecto debido a la concentración de Cobre</b> .....	35
<b>Conclusiones.</b> .....	36
<b>Bibliografía</b> .....	37

## Agradecimientos

*En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor el Dr. Fortino Bañuelos Romero, quien con sus conocimientos y apoyo me guio a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaba, nunca me abandonó y estuvo en todo momento motivándome y apoyándome.*

*También quiero agradecer al Instituto de Ciencias, por brindarme todos los recursos y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación. No hubiese podido arribar a estos resultados de no haber sido por su incondicional ayuda.*

*También agradecer a la Facultad de Ingeniería Química por su apoyo, a mi Colegio de Ingeniería Ambiental, por todos los buenos profesores que conocí y lo mucho que aprendí de ellos.*

*Y como no, agradecer a quiénes hicieron de la Universidad mi mejor etapa, mis amigos, a Esmeralda por siempre estar, a Yarizeth por siempre motivarme, Oriana por ser mi gurú en esta vida llamada ingeniería, a Carlos por siempre ser directo y a Mario por ser ese amigo con el que podía contar. Gracias por su amistad incondicional.*

*Por último, quiero agradecer a mi familia, mi papá, mi mamá, mi hermano, por apoyarme aun cuando mis ánimos decaían, esta etapa tuvo sus complicaciones, pero ellos estuvieron ahí para mí, en especial, quiero mencionar a mi hermana Fernanda, que siempre estuvo ahí para darme palabras de apoyo y un abrazo reconfortante, por ser mi apoyo en todo momento, ¡te amo hermana!*

## INTRODUCCIÓN

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBELMA.**

Cada vez la contaminación ambiental genera mayor preocupación en el mundo ocasionando por la actividad humana con procesos que tiene gran cantidad de compuestos recalcitrantes ocasionando daños para el ser humano y los ecosistemas.

El fenol y compuestos fenólicos derivados existe en un amplio campo de la industria textil y farmacéutica, teniendo la presencia de estos compuestos en aproximadamente el 73.3% en las aguas residuales, cerca del 0.4% en el suelo y sedimentos acuáticos.

La presencia del fenol en el aire es detectable a partir de 40 partes por billón de (PPB), en el agua se pueden encontrar concentraciones de 1 a 8 partes por millón, además de que el fenol es inflamable y rápidamente puede ser evaporado cuando está en contacto con el suelo.

En cuanto al servicio doméstico e industrial se utilizan desinfectantes, fungicidas, germicidas y conservadores, además la cloración de aguas puede producir derivados fenólicos como el cloro fenol que se caracterizan por ser olorosos y producir mal sabor siendo carcinogénicos.

Durante los procesos en la degradación de los fenoles en el tratamiento del agua se incluyen la supercloración, dióxido de cloro o cloramina, ozonización y adsorción mediante carbón activado. Para poder prevenir daños a los ecosistemas es necesario eliminar de forma adecuada a los fenoles para evitar riesgo a la salud, para esto se utilizan diversos procesos para la eliminación de los fenoles y sus derivados. Por tal razón en los últimos años han surgido diversas con tecnología sustentable y una normatividad cada vez más estricta aplicada a los procesos industriales y biológicos, con la finalidad de remediar las aguas residuales.

## **JUSTIFICACIÓN**

En los últimos años se ha incrementado la presencia de compuestos fenólicos en aguas residuales siendo altamente tóxicos para el ser humano y el ecosistema. Si estos compuestos no son tratados, pueden llegar a estar en el agua hasta 88 días, tiempo suficiente para evaporarse y poder ocasionar daño a la vida acuática, otro aspecto importante a tener en cuenta que incrementa son los compuestos clorados que incrementan su toxicidad y baja concentración debido al número de sustituyentes que incorporan, estos sustituyentes se encuentran en la lista de sustancias prioritarias que tiene registrada la Unión Europea (Directiva 2000/60/CE).

La exposición en tiempos prolongados al fenol y sus derivados produce efectos crónicos como son convulsiones, dolor de cabeza, mareos, vómitos, pérdida del apetito, debilidad, puede provocar la muerte. Por estas razones queremos contribuir a su eliminación y contribuir con nuevas investigaciones para mejorar la vida del ser humano.

## **OBJETIVO**

Degradación del Fenol utilizando la técnica fotocatalítica, dicha técnica será capaz de eliminar el fenol en aguas residuales, puesto que se encuentra catalogado como un contaminante emergente. Se utilizará ZnO como soporte se introducirán impurezas de metales de transición, utilizando O<sub>2</sub> atmosférico y radiación UV como fuente radiante de energía, el proceso en conjunto, será capaz de desmineralizar al fenol.

## **HIPOTESIS**

Mediante un proceso fotocatalítico propuesto, utilizando oxígeno atmosférico y radiación UV como fuente de energía y mediante la presencia de un catalizador con impureza de metales de transición se llevará a cabo la degradación del fenol en menor tiempo debido al efecto metálico.

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES

Debido a la actividad humana y al crecimiento exponencial de la población, La disponibilidad de agua está disminuyendo constantemente. La población mundial ha aumentado de 2 mil millones en 1950 a una población actual de 7,4 mil millones; teniendo prácticamente la misma disponibilidad de agua, la disponibilidad mundial de agua per cápita tiene una relación inversa, disminuye en un factor superior a 3 durante este período. Sin embargo, hay dos razones por las que esta conclusión no es global. En primer lugar, la distribución del aumento de la población no es uniforme; por ejemplo: el crecimiento urbano es significativamente diferente en áreas de Asia y África en comparación con Europa y Australia y, en segundo lugar, en muchas regiones del mundo, son insostenibles. El agua subterránea en las llanuras altas de los Estados Unidos y en el norte de la India está sobre utilizada. Las Organización de la Naciones Unidas 2016 señala que tres de cada cuatro empleos en todo el mundo dependen del agua (ONU Agua, 2016). Existen numerosas áreas, como la agricultura, la producción de energía, las aplicaciones industriales, la pesca y la salud, que involucran al agua, lo que ilustra la dependencia social del agua. [28].

Por tal motivo es importante conocer el ciclo hidrológico de la tierra que vincula las interacciones entre la atmósfera, la litosfera, la biosfera y la antroposfera, y también se ve profundamente afectado por las actividades humanas y el desarrollo socioeconómico. Con los rápidos cambios recientes en el clima y el uso de la tierra, el ciclo global del agua está experimentando altos niveles de variabilidad espacial y temporal, lo que ha dado lugar a numerosos problemas relacionados con el agua que plantean desafíos para la seguridad hídrica humana.

Por lo tanto, obtener una mejor comprensión del ciclo hidrológico y los recursos hídricos se ha convertido en una preocupación clave para la investigación ambiental y de recursos naturales. [7].

## 1.2 Balance hídrico en México

La disponibilidad del agua utilizada en actividades productivas y para el abasto público es proveniente de las precipitaciones, en algunos casos provienen de los ríos y mantos acuíferos, si a esto volúmenes se resta la pérdida debido a la evaporación y por vías fluviales. Al final este recuento de entradas y salidas del sistema es conocido como balance hídrico. El cálculo más reciente del balance hídrico en México Destaca que recibe un volumen anual de 1449 Km<sup>3</sup> de agua procedente de las precipitaciones de estas el 70% regresa a la atmosfera debido a la evapotranspiración.

Además del agua que captan debido a las precipitaciones, México recibe 48 km<sup>3</sup> por importaciones de los ríos en las fronteras norte y sur, también se exporta 0.43 km<sup>3</sup> del río Bravo hacia los Estados Unidos, según acuerdo del tratado y Distribución de Aguas internacionales del año 1944. México tiene una disponibilidad anual de agua de 451.6 km<sup>3</sup> (Conagua, 2016; Figura 1). De este volumen el 80% corresponde a los escurrimientos superficiales nacionales (359.04 km<sup>3</sup> en 2017) y el 20% (92.5 km<sup>3</sup>) se debe a la recarga de los mantos acuíferos.

Figura 6.3 Balance de agua en México, 2017



Figura 1 Ecurrimientos superficiales



$$\text{DMA} = R - \text{DNC} - \text{VEAS}$$

$$\text{DMA} = 360.7 - 61.2 - 278.832300$$

$$\text{DMA} = 20.667700 \text{ hm}^3 / \text{año.}$$

El resultado indica se cuenta con un volumen disponible de 20,667,700 m<sup>3</sup> anuales con este resultado se puede otorgar nuevas concesiones para la explotación de este manto acuífero [6].

## UNIDAD II

### INTRODUCCIÓN

#### 2.1 Procesos Avanzados de Oxidación (POAS).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) Tienen gran importancia debido al aprovechamiento y a la alta reactividad de los radicales hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ ) dichos agentes oxidantes son muy importantes durante la degradación de la materia orgánica y no se deberán confundirse con el ion hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ).

Los POA en procesos con materia orgánica utilizando radicales ( $\text{OH}\cdot$ ) hasta convertirlos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o en compuestos menos peligrosos.

En los tratamientos convencionales de aguas residuales, se utilizan los tratamientos primarios y secundarios.

El tratamiento primario es utilizado para remover partículas sólidas y materia orgánica que se encuentra en suspensión.

Los tratamientos secundarios son utilizados para remover la materia orgánica y nutrientes disueltos en solución o suspensión.

El tratamiento terciario se emplea para eliminar contaminantes remanentes como son metales pesados, patógenos, turbiedad, nitrógeno y fósforo entre otros.

Los Procesos de Oxidación avanzada son muy diferentes a los procesos convencionales, son aprovechados para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, cuando los procesos convencionales no son efectivos.

Los que utilizan los procesos POA son los contaminantes emergentes recalcitrantes, como son los fármacos, cosméticos herbicidas, fertilizantes, aditivos de la industria textil, etc.

Existen los POA se encuentran la ozonización, procesos foto-fenton, fotocátalisis oxidación electroquímica, entre otros, se caracterizan por tener una fuente radiante la cual puede ser en la región visible o ultravioleta (UV), en combinación con un agente oxidante, como es el oxígeno o peróxido de hidrógeno.

Los POA tienen la ventaja de transformar químicamente a los contaminantes siendo muy efectivos en la eliminación de contaminantes orgánicos refractarios y mejora las características organolépticas e inocuidad en el tratamiento de aguas residuales, La ventaja principal de los procesos oxidativos consiste en el potencial de oxidación de los diferentes oxidantes como se muestra en la tabla 1. Estos atacan directamente a los contaminantes afectando la estructura química hasta desmineralizarlos por completo.

La Tabla 1 muestra el potencial de oxidación de diferentes oxidantes comparados con el electrodo estándar de hidrógeno.

*Tabla 1 Potencial de oxidación de diferentes oxidantes*

Oxidante	E° (V)
Fluór	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno	2.42
Ozono	2.42
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipoclorítico	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Los oxidantes más utilizados en los procesos oxidativos, son cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, permanganatos y ozono, ya sea por su acción para la desinfección de patógenos o por la oxidación de contaminantes [10].

## **2.2 Procesos de Oxidación Avanzadas (POA)**

En los últimos años se han realizados investigaciones debido a la alternativa y eficiencia que tienen los POA, estos se caracterizan por tener una alta reactividad

debido a la presencia de radicales OH, siendo altamente oxidantes en la eliminación de materia orgánica utilizando fuentes de radiación visible o ultravioleta en combinado con oxígeno, peróxido de hidrogeno u ozono en presencia de sales metálicas, llevándose a cabo le desmineralización del contaminantes produciendo dióxido de carbono y agua. Los procesos mas utilizados son: Fenton, Foto-fenton, fotocatalisis [4].

### **2.3 Fenton y Foto-Fenton**

Las nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales están relacionadas en una reacción propuesta por Henry J. H. En 1899 en principio se planteó para la oxidación del acido tartárico sin embargo ahora es conocida como proceso Fenton. Basado en la combinación de oxidante utilizando peróxido de hidrogeno y  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  en presencia de un catalizador forma radicales OH.

El uso de radiación electromagnética ocasiona el incremento en la degradación de contaminantes es atribuido a la foto reducción de iones de Fe conocido el proceso como Foto-Fenton

### **2.4 Fotocatalisis**

La fotocatalisis es el proceso que trata de simular a la fotosíntesis natural de las plantas, utiliza radiación electromagnética, un medio oxidante que bien puedes ser oxigeno o peróxido de hidrogeno, puede eliminar contaminantes en la atmósfera, mediante el proceso de oxidación se pueden eliminar,  $SO_x$ , COVs.

El fotocatalizador es un material semiconductor muchas veces dopado con sales metálicas, Al recibir radiación solar o artificial se excitan los electrones que se encuentran en la banda de valencia, llevándose acabo transiciones de los electrones a la banda de conducción, este proceso es conocido como generación del par electrón hueco,

En la superficie del semiconductor se generan reacciones de oxido-reducción debido a la radiación electromagnética UV-Visible y con la presencia de un agente

oxidante como el oxígeno dando lugar a reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos figura 2.1.

Las reacciones de oxidación y reducción son responsables de convertir a la energía solar en energía química acelerando la velocidad de la reacción.

A través de la fotocatalisis es posible eliminar varios contaminantes en zonas urbanas, como son: NOx, SOx, COV's, CO, Etc. Los primeros estudios realizados para la eliminación de contaminantes utilizando materiales foto catalíticos fueron realizados por Teicher et al (1971 – 1985). [16][18].

El fotocatalizador puede estar presente en forma de suspensión o inmovilizado sobre algún soporte, esto permite evitar la separación y su reutilización [15][21].

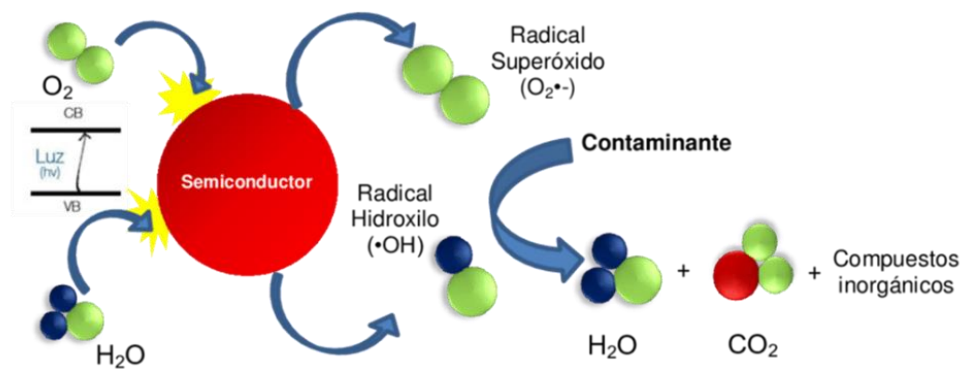


Figura 2.1 Esquema de la fotocatalisis

En los procesos foto catalítico es necesario definir los siguientes conceptos:

#### 2.4.1 Fotocatalizador:

Es en un material semiconductor de banda ancha capaz de comportarse como conductor o aislante se convierte en conductor cuando sus electrones de valencia son excitados con energía igual o superior a su Bangap óptico, generando pares de electrón-hueco acelerar la velocidad de la reaccione de oxidación, capaz de mineralizar y neutralizar contaminantes. Existe una gran variedad de

semiconductores la figura B muestra el bangap óptico de varios semiconductores algunos son oxidativos, otros reductores y algunos son ambos oxido-reductores.

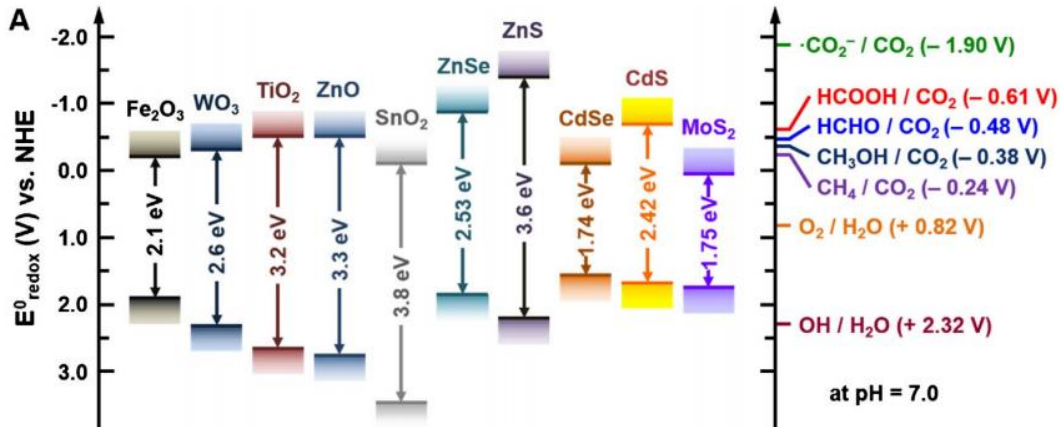


Figura. 2.2 Energías de banda, potenciales de valencia y bandas de conducción de varios óxidos metálicos y semiconductores compuestos, y potenciales redox a pH = 7 de sustancias químicas seleccionadas que podrían producirse durante la conversión de  $\text{CO}_2$

#### 2.4.2 Oxidante:

Durante los procesos Avanzadas de Oxidación es importante la presencia de reductores, como son el peróxido de oxígeno o el oxígeno, estos se reducen ganando electrones, formando al ion superóxido, son vitales para el mecanismo de eliminación de contaminantes, por lo tanto, las reacciones de POA están en exceso de oxígeno.

#### 2.4.3 Radiación electromagnética:

De la radiación total que emite el sol hacia la tierra el 5% corresponde a la radiación electromagnética Ultravioleta ver figura X. Otra manera de obtener fuentes de energía es por medio de instalaciones lumínicas que emiten radiación artificial en la región Ultravioleta o visible acelerando la reacción química en la fotocatalisis. El espectro solar total del sol se muestra en la figura 2.3. [27] [10].

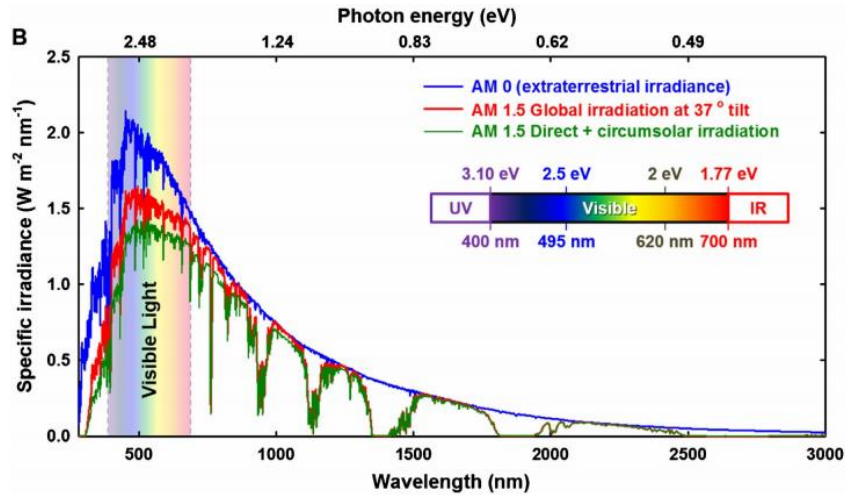


Figura 2.3 espectro solar total que llega a la superficie de la tierra

La radiación electromagnética es importante y de acuerdo con el potencial redox en algunos semiconductores es necesaria esta radiación electromagnética para disociar el agua. Es posible mejorar la actividad foto catalítica utilizando semiconductores con esquema Z ó mecanismo de dos pasos como se muestra en la figura 2.4. La energía electromagnética requerida de los fotones en cada fotocatalizador es menor en comparación con el sistema de división de agua de un solo paso. La evolución de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> tiene lugar por separado [10].

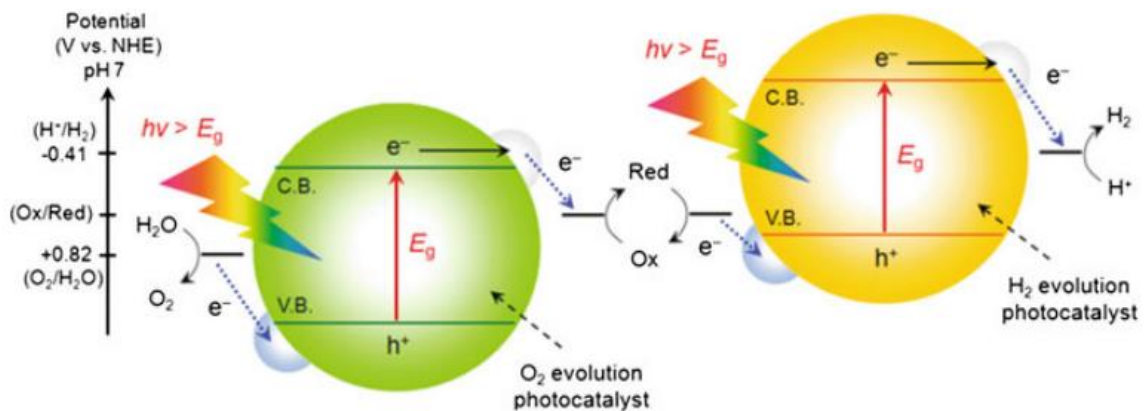


Figura 2.4 Diagrama esquemático de energía de la división del agua foto catalizada mediante un esquema Z

## **2.5 Fotocatálisis homogénea**

La fotocatalisis homogénea es proceso en la cual los fotocatalizadores y los reactivos se encuentran en la misma fase [1].

Este proceso se caracteriza por que el ion de Fe(II) se oxida a Fe(III) en presencia de peróxido de hidrógeno formando radicales hidroxilos, en presencia de una fuente de radiación UV-Vis incrementa el potencial de oxidación debido a la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II), produciendo radicales hidroxilo, para la oxidación de contaminantes orgánicos [18],[21].

## **2.6 Fotocatálisis heterogénea**

Es un proceso de oxidación avanzada en el cual los semiconductores que se irradian se encuentran en diferente fase con respecto a los reactivos.

## **2.7 Características del Fenol**

Los fenoles y los derivados fenólicos son compuestos orgánicos aromáticos formados por el grupo funcional hidroxilo (OH<sup>-</sup>). Debido a su débil acidez del grupo fenólico, estas sustancias son agrupadas junto a los ácidos carboxílicos y a los taninos.

El fenol puro es sólido cristalino de color blanquecino.[17]

### **2.7.1 Características y propiedades físicas del Fenol**

- Fórmula química: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH
- Masa molar: 94,1 g/mol
- Punto de ebullición: 182°C
- Punto de fusión: 43°C
- Densidad relativa = 1,06 g/ml
- Solubilidad en agua (g/100 ml): 7

### 2.7.2 Efectos sobre la salud humana y el medio ambiente.

Los fenoles son absorbidos rápidamente por inhalación del vapor, contacto con la piel y por ingestión, a 20°C se alcanzan concentraciones que pueden ser nocivas en el ambiente. provoca alteraciones en el sistema nervioso central, el riñón y el corazón, problemas respiratorios, convulsiones e incluso la muerte.

es una sustancia peligrosa para los organismos acuáticos, está clasificada como un Compuesto Orgánico Volátil (VOC) y contribuye a la formación de ozono troposférico.

La presencia de fenoles en el medio ambiente es de origen natural y antropogénico, en especial de origen agrícola e industrial. Los fenoles introducidos en el agua se diluyen en de las corrientes. Además, los fenoles se adsorben en las partículas suspendidas y precipitarse posteriormente [17] [9].

### 2.8 Tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales

Diversas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas residuales entre los que se encuentra la fotocatalisis que es capaz de descontaminar diversos contaminantes orgánicos que aparecen disueltos en agua también se incluyen los pesticidas, detergentes, materia orgánica, etc.

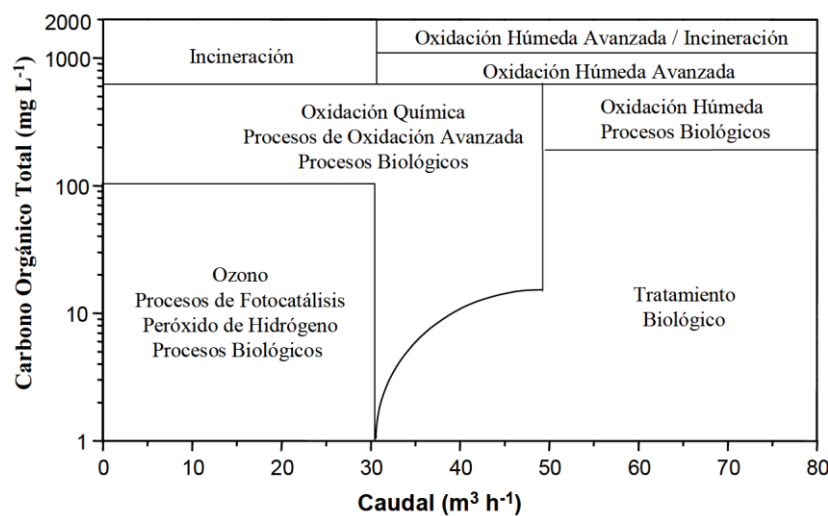


Figura. 2.5 Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua residuales, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

[19] [22][25].

## **2.9 Contaminantes emergentes**

Durante las últimas décadas, la comunidad científica ha realizado investigaciones a cerca de los contaminantes emergentes, de estos compuestos se sabe relativamente poco o nada y el impacto que pueda tener en los distintos ecosistemas ambientales. [9].

De acuerdo con las revisiones bibliográficas realizadas en los últimos años, entre los contaminantes emergentes que demandan mayor atención debido a la escasez de datos ambientales, eco toxicológicos y de métodos para su análisis, se encuentran:

- retardantes de llama bromados
- cloroalcanos
- pesticidas polares
- compuestos perfluorados
- fármacos
- drogas
- metabolitos y/o productos de degradación [9].

## **2.10 Tipos de contaminantes emergentes en el agua.**

### **Pesticidas o plaguicidas.**

Los pesticidas son mezclas de sustancias para prevenir, destruir o mitigar plagas. Debido a la regulación, se han estudiado y en consecuencia, se conoce su presencia tiene un razonable conocimiento sobre su presencia en el medio acuático. la preocupación se centra en los metabolitos, que han sido ignorados y pueden ser más tóxicos que los compuestos de los cuales se generan.

Estudios han demostrado que los metabolitos de plaguicidas han sido detectados en aguas subterráneas en concentraciones altas.

En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica a los plaguicidas, de acuerdo con su peligrosidad o grado de toxicidad, definida como la capacidad del

plaguicida a producir un daño agudo en la salud debido a las exposiciones, en un período de tiempo relativamente corto (tabla 2). [4].

Tabla 2 Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con su toxicidad

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

### **Productos farmacéuticos.**

Los fármacos en el medio acuático son una preocupación, la principal fuente de contaminación es debido a excreciones humanas, Además una amplia gama de productos farmacéuticos son detectados en aguas superficiales y subterráneas, Los residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por diferentes rutas: las plantas de tratamiento de aguas residuales actúan como forma de ingresar ya que no son retenidos en sus procesos, además, muchos residuos farmacéuticos son descargados directamente al ecosistema. Entre los fármacos que son más encontrados son ibuprofeno, diclofenaco, carbamazepina o el ácido clofibrato en las aguas potables. De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de los fármacos, sus metabolitos, productos de degradación, y características de los suelos, se puede alcanzar a las aguas subterráneas y contaminar acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo o bien se pueden acumular y afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica.

**UNIDAD III**  
**METODOLOGÍA**

**3.1 Reactivos**

Los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3 Reactivos para la preparación de fotocatalizadores

<b>Reactivos</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Marca</b>
Óxido de zinc	ZnO	Meyer
Nitrato de cobre	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	A partir de desechos
Nitrato de Hierro II	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9 H <sub>2</sub> O	Meyer

Para el estudio en la degradación del Fenol a 50 ppm se utilizó el proceso de Fotocatálisis.

Tabla 3.1

Reactivos	Fórmula Molecular	Suministrador
Oxigeno atmosférico	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Bomba de pecera

### 3.2 Preparación del reactivo de $Cu(NO_3)_2$

Para preparar la sal metálica de  $Cu(NO_3)_2$ , se obtuvo cobre de desecho proveniente de la instalación de una estufa de gas, estos se cortaron en pequeños trozos y se introdujeron en una solución de ácido nítrico hasta la saturación, dentro de una campana de extracción, posteriormente se evaporó el exceso de ácido nítrico en una parrilla de calentamiento, hasta obtener el  $Cu(NO_3)_2$  en forma de cristal, como se muestra en la figura 14.

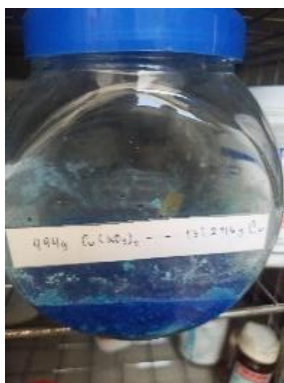


Figura 3.1 Nitrato de cobre  $Cu(NO_3)_2$  obtenido a partir de cobre de desecho.

### 3.3 Preparación del soporte

Durante la preparación del soporte se utiliza el método de impregnación a humedad incipiente. Este método es empleado debido a la gran reproducibilidad de los fotocatalizadores en condiciones similares, en primer lugar, se acondiciona el soporte de ZnO comercial marca Mayer, es necesario conocer el volumen de impregnación adicionando lentamente agua hasta cubrir el catalizador en polvo, para ello se utilizó  $30 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el ZnO.

Se utiliza una parrilla con agitación manteniendo la temperatura constante en 80°C hasta la evaporación del agua, seguido de la calcinación a 500°C en una mufla Thermo Scientific Thermolyne, con flujo de aire atmosférico para mejorar la activación del soporte.

### **3.4 Preparación de los Fotocatalizadores.**

Durante la preparación de los fotocatalizadores de Fe soportados en ZnO se obtuvieron por el método de impregnación a humedad incipiente tradicional, en primer lugar, se acondiciona el soporte de ZnO, para ello se agrega agua hasta cubrir, posteriormente se depositó la sal metálica muy lentamente en forma de nitrato, sobre el soporte de ZnO, en una la parrilla eléctrica con agitación se evaporó la solución líquida a 80°C, posteriormente se introdujo en la mufla en presencia de aire atmosférico a 500°C se calcino durante 4 horas. Este proceso se repitió para los catalizadores de Cu.

### **3.5 Sistemas de reacción foto catalítico.**

Las pruebas foto catalíticas se llevaron a cabo utilizando un reactor tipo batch de vidrio como se muestra en la ilustración 15, el cual se cargó con 200 mL fenol con una concentración de 50 ppm y 200 mg de fotocatalizador. La mezcla de fenol y catalizador fue agitada previamente por 30 minutos. Durante toda la reacción foto catalítica, se utilizó un flujo de aire atmosférico como fuente de oxígeno, este se introducido al reactor mediante una bomba de aire de pecera, se reguló la entrada de aire con un flujo de 100 mL por minuto como fuente de oxígeno. El reactor se mantuvo en agitación constante y en oscuridad dentro de un gabinete, para evitar que la difusión de la luz interfiera en el resultado. El reactor es irradiado con una lámpara de mercurio de alta presión marca Pen Ray UVP, que emite una longitud de onda de 254 nm con una intensidad de 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , la cual fue colocada dentro de un tubo de cuarzo y sumergida en el centro del reactor. Para seguir la degradación del contaminante se tomaron muestras de 3 mL durante las siguientes

horas: 1h, 2h, 3h, 4h, 5h y 6 h, las cual fue filtrada mediante un filtro para jeringas con poro de 0.45 micras marca Whatman como se muestra en la ilustración 18.

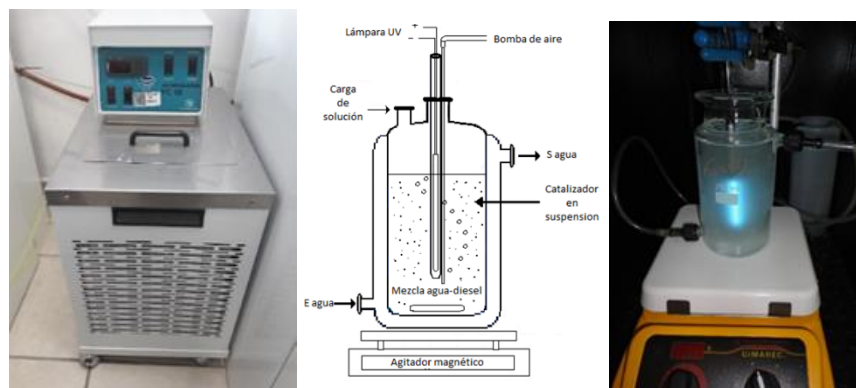


Figura 2.2 Imagen de cómo sería el reactor propuesto

Figura 3.3 fotografía del reactor foto catalítico

Figura 3.4 Recirculador para mantener a 25°C durante toda la reacción.



Figura 3.5 filtro para jeringas con poro de 0.45 micras marca Whatman utilizado para filtrar las muestras de la reacción foto catalítica.

### 3.6 Caracterización de fotocatalizadores y evaluación de la actividad fotocatalítica.

Espectroscopia de absorción UV-Visible.

Esta técnica de espectroscopia de absorción Uv-Vis consiste en la medición de la radiación de la energía absorbida por un sistema de acuerdo con la longitud de onda de la radiación electromagnética. Dicha técnica espectroscópica UV-Vis es indispensable, económica, robusta, fácil, rápida e indispensable para la caracterización en el estudio de las nanopartículas metálicas o semiconductoras, permite determinar los espectros de absorción mediante la metodología de Reflectancia difusa, con el fin de calcular los valores de banda prohibida (Ban-gap

ópticos) de materiales intrínsecos o extrínsecos [65]. A partir de los espectros mediante la extrapolación lineal del espectro de reflectancia difusa con el eje X, es tomado el valor y mediante la ecuación de Planck es posible determinar la energía de banda prohibida. Esta energía determina la región del espectro electromagnético que es capaz de activar al fotocatalizador y deducir si es posible que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción. La técnica UV-Visible es empleada para monitorear la cinética de la reacción de los contaminantes y observar la evolución de estos con respecto del tiempo de la reacción foto catalítica.

Para la determinación del Band Gap en los semiconductores sintetizados, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis modelo 2450 Shimadzu equipado con una esfera de integración ISR-2200 con soportes para materiales líquidos, coloides, polvos y películas.



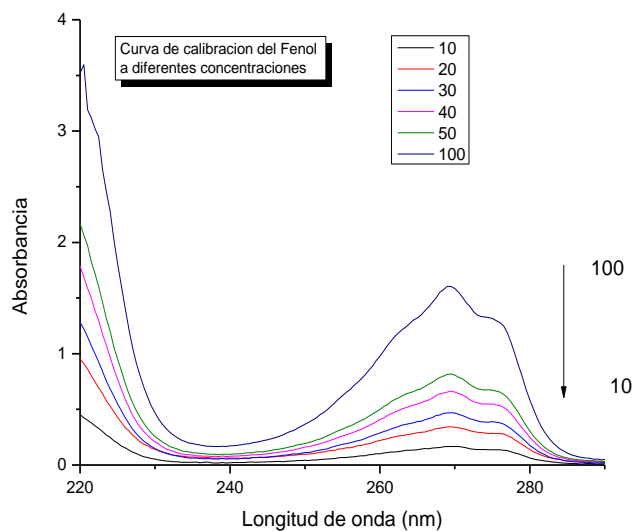
*Figura 3.6 espectrofotómetro UV-Vis modelo 2450 Shimadzu*

## **UNIDAD IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

#### **6.1 Determinación del fenol**

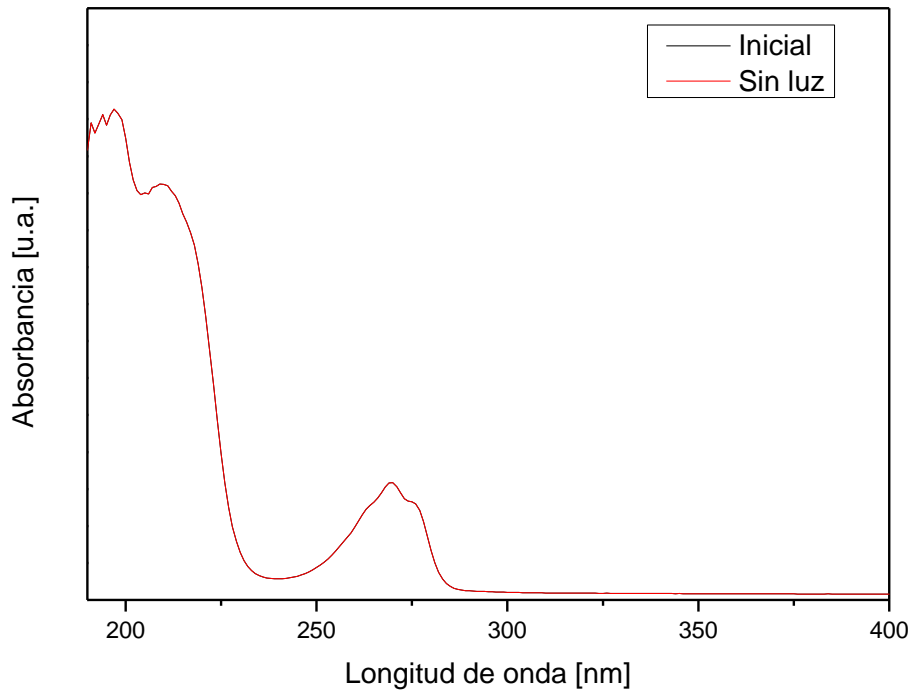
Para determinación las bandas de absorción del fenol se realizaron una serie de disoluciones a diferentes concentraciones de fenol, las cuales se prepararon de la siguiente manera 10, 20, 30, 40, 50 y 100 ppm. Fueron medidas en un espectro fotómetro UV-Vis como se muestra en la gráfica, encontrando que el pico de absorción máximo para el fenol se encuentra en 269 nm.



Gráfica 4.1 Curva de calibración del Fenol

## 6.2 Actividad foto catalítica en oscuridad

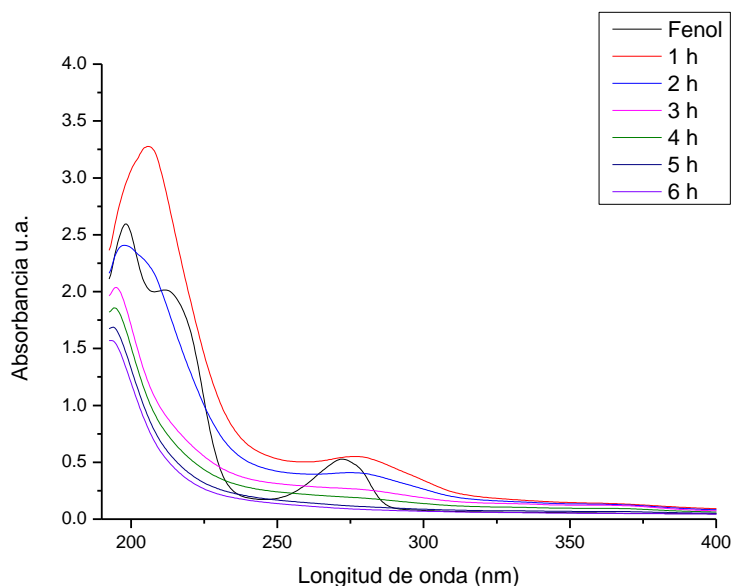
La gráfica 4.2 muestra que, en oscuridad, es decir, sin radiación electromagnética y en presencia de oxígeno, con 200 mL de fenol a 50 ppm, se observa que no se lleva a cabo ninguna degradación del fenol, la reacción se mantuvo durante 6 horas.



*Gráfica 4.2 actividad foto catalítica de 50 ppm de fenol durante 6 horas en ausencia de luz.*

### **6.3 Determinación de la actividad foto catalítica del fenol en el soporte de ZnO.**

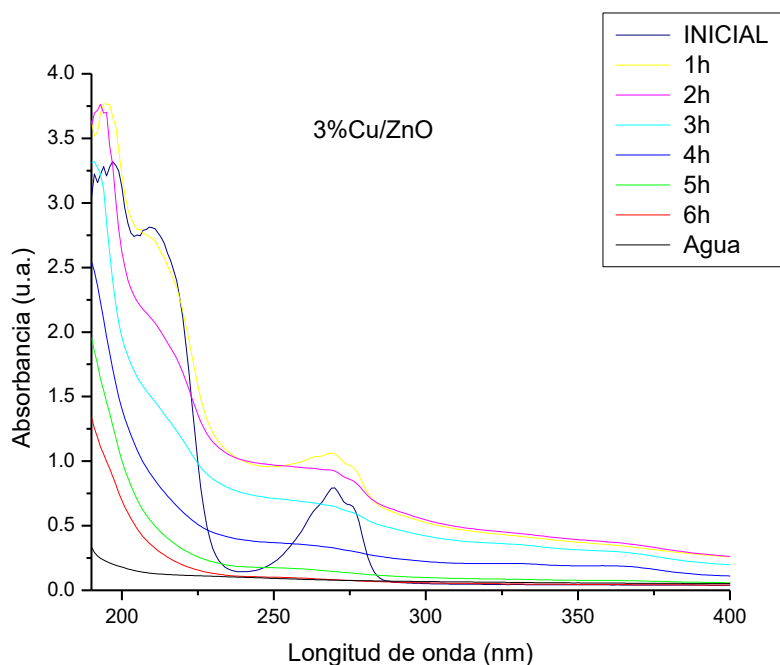
Para medir la actividad foto catalítica del fenol en el soporte de ZnO se utiliza el sistema de reacción foto catalítico, el sistema de reacción se llevó a cabo utilizando una solución 200 mL de fenol con una concentración de 50 ppm en presencia de radiación ultravioleta y oxígeno atmosférico como fuente oxidante, el reactor se mantuvo en agitación a 25 °C, se realizó el muestreo con 3 mL de la solución del reactor, la cual fue filtrada mediante un filtro para jeringas con un poro de 0.45 micras marca Whatman, posterior mente se obtuvieron los espectros en un espectrofotómetro UV-Vis, los cuales se muestran en la gráfica observándose la degradación del fenol en 6 horas.



*Gráfica 4.3 Actividad foto catalítica del ZnO en la degradación de 50 ppm de fenol*

#### **6.4 Actividad foto catalítica del fenol en catalizadores de 3%Cu/ZnO.**

Para medir la actividad foto catalítica del fenol se utilizó el sistema de reacción foto catalítica, se llevó a cabo utilizando una solución 200 mL de fenol con una concentración de 50 en presencia de radiación ultravioleta y oxígeno atmosférico como fuente oxidante, el reactor se mantuvo en agitación y se tomó una muestra de 3 mL la cual fue filtrada mediante un filtro con un poro de 45 micras y posteriormente se obtuvieron los espectros en un espectrofotómetro UV-Vis, los cuales se muestran en la gráfica.

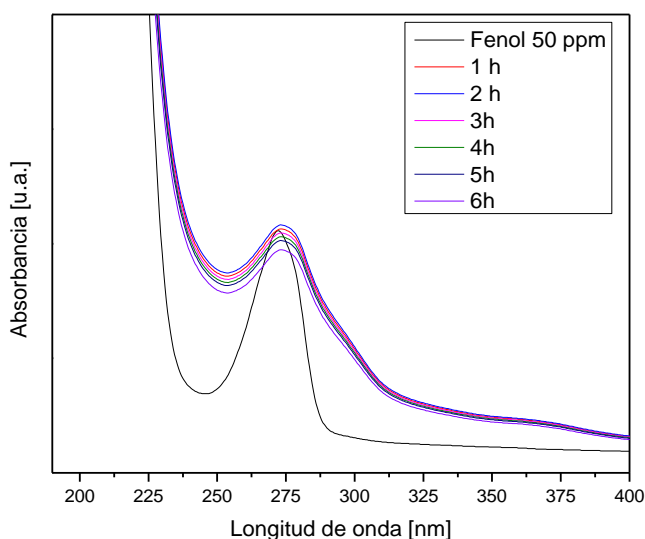


Gráfica 4.4 muestra los espectros de absorción UV-Vis del catalizador 3%Cu/ZnO en 6 horas de reacción fotocatalítica.

En la gráfica se observa que en las primeras dos horas de reacción, las gráficas incrementan el máximo de absorción, esto se puede atribuir a la formación de subproductos como son el resorcinol, hidroquinona, pyrogallol, por tal razón en los dos primeros espectros podemos observar que la formación de estos subproductos ocasiona que los espectros aparezca en la parte superior del espectro inicial que es de 50 ppm, sin embargo, podemos observar que a partir de la tercera hora de degradación, estos subproductos se empiecen a degradarse, ocasionando que el espectro de la 3 hora aparece abajo del espectro inicial de 50 ppm y sigue descendiendo hasta la sexta hora, demostrando que el fotocatalizador de Cobre es buenos para degradar al fenol y sus subproductos. Se agrega el espectro del agua pura para notar la eficacia en la degradación del fenol.

## 6.5 Actividad foto catalítica del fenol en catalizadores de 3%Fe/ZnO.

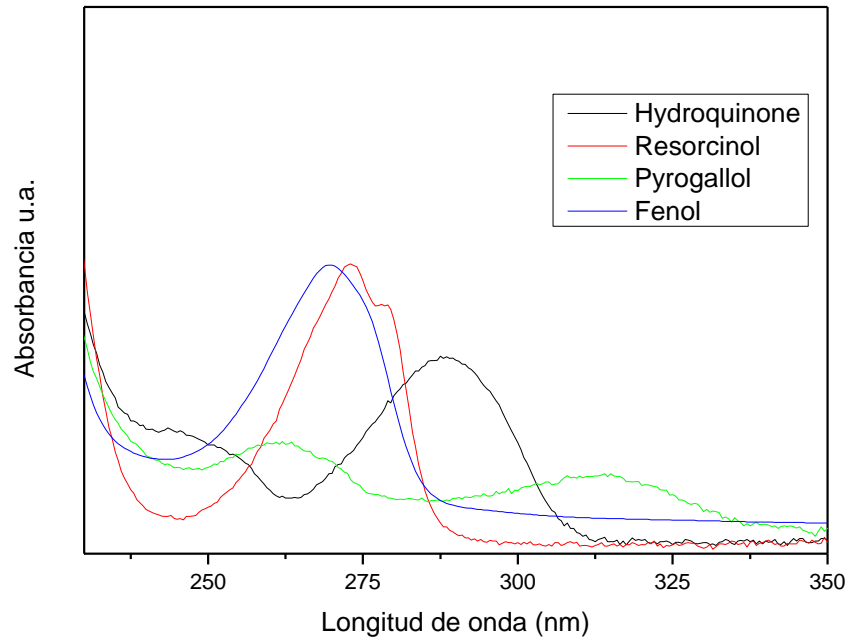
Para medir la actividad foto catalítica del fenol en el catalizador de 3%Fe/ZnO se utilizó el sistema de reacción foto catalítica, como se muestra en la figura X, en las mismas condiciones que el catalizador dopado con cobre. Observando que el catalizador prácticamente no muestra actividad foto catalítica esto es debido a que el fotocatalizador se disgregó y el catalizador dejó de ser activo para la degradación del Fenol. Como se muestra en la gráfica.



*Gráfica 4.5 muestran los espectros de absorción UV-Vis del catalizador 3%/ZnO a diferentes duraciones de 6 h de reacción.*

## 6.6 Determinación de los subproductos del fenol.

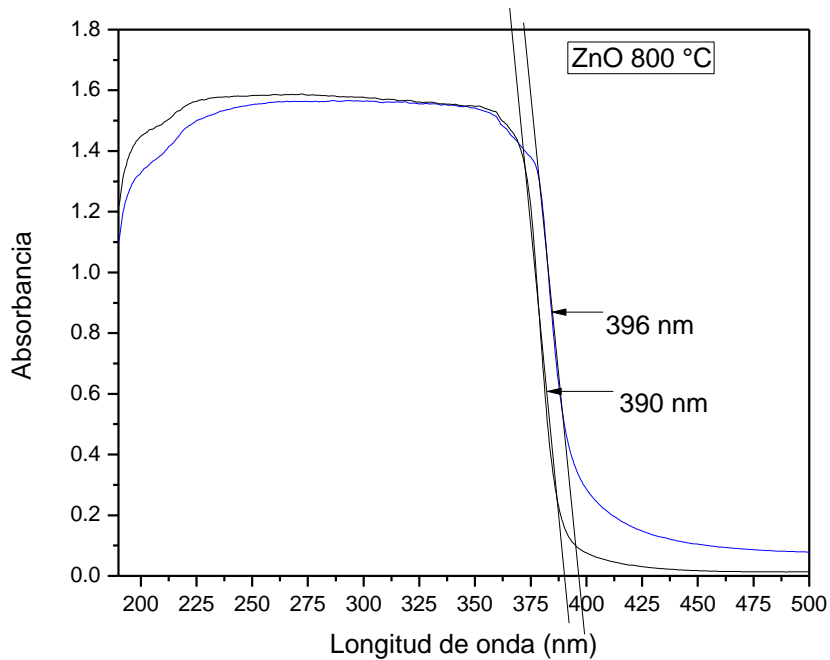
En la gráfica se muestran los subproductos que se forman durante la degradación del fenol, dichos productos son los que están formados por resorcinol, hidroquinona, pyrogallol.



*Gráfica 4.6 Subproductos formados durante la degradación del fenol*

### 6.7 Efecto térmico sobre el catalizador de ZnO.

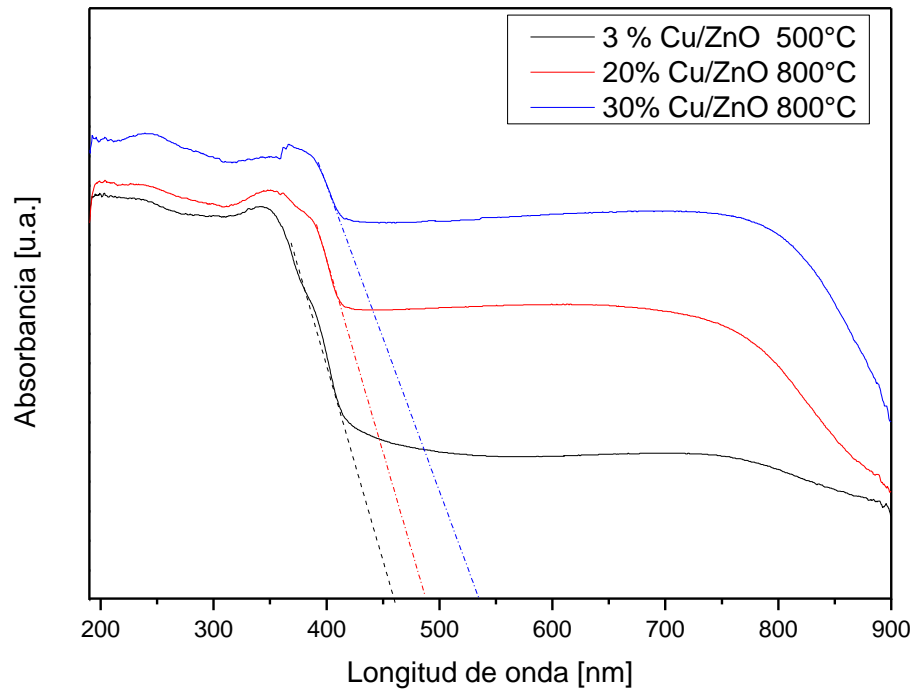
La gráfica muestra como el bangap se recorre de 390 a 396 nm debido a la calcinación, teniendo un efecto térmico que favorece a la reacción para la transición de electrones de menor energía.



Gráfica 4.7 Fotocatalizador de ZnO fresco y calcinado a 1000 °C

### 6.8 Efecto debido a la concentración de Cobre

Debido a la concentración de cobre podemos observar en la figura T que existe un corrimiento del bangap óptico para el catalizador de Cu/ZnO debido a la mayor concentración de cobre y al incremento de la temperatura, también es posible observar que al incrementar la concentración de cobre y teniendo la misma temperatura podemos tener un corrimiento hacia menores longitudes, con lo que podemos decir que tenemos un efecto debido a la temperatura y a las concentración, unos de los inconvenientes tanto de incrementar la temperatura y la concentración de cobre es la dureza del material, esto ocasiona que las nanopartículas se aglomeren y pierda área superficial, pero por otro lado la dureza ocasiona que no se desintegre el catalizador.



Gráfica 4.8 Espectro de absorción UV- Vis a diferente concentración y temperatura.

## Conclusiones.

1. En ausencia del catalizador no se observa cambio en la concentración del fenol, es decir el oxígeno y la radiación electromagnética no pueden llevar a cabo la degradación del fenol.
2. El catalizador de ZnO degrada al fenol, pero no por completo en 6 horas.
3. Al incluir al catalizador de 3% Cu/ZnO se lleva a cabo la reacción foto catalítica degradando al fenol en 6 horas
4. Con el catalizador de 3% Fe/ZnO no fue posible degradar al fenol debido a que se disgrega perdiendo la actividad foto catalítica.
5. Es posible prepara un catalizador de Fe, con mayor concentración de Fe y a mayor temperatura de calcinación, para evitar la disgregación del catalizador 3% Fe/ZnO.

## **Bibliografía**

- [1]. A. Fujishima et al., "Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup," International Journal of Hydrogen Energy.
- [2]. Alaa Mohamed, W. S. Photodegradation of phenol using composite nanofibers under visible light irradiation. European Polymer Journal.
- [3]. Bravo, J.J., Giraldo, S.A., Centeno, A. y Páez Mozo, E. Catalizadores para purificación de aguas industriales que contengan compuestos resistentes a la biodegradación. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander.
- [4]. Brewster, R. Q.; McEwen, W.E. Química Orgánica. Edición Revolucionaria (Cuarta Edición 1963).
- [5]. Chen, Liu. Jiangfeng, P. Liu, and B. u, "Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO catalysts," Adv. Chem. Eng. Sci.
- [6]. Conagua. Estadísticas del Agua en México. Edición 2017. Conagua. México. 2017. SINA, Conagua. Precipitación nacional. Disponible en: <http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=precipitacion&ver=reporte&orden=2&n=nacional>.
- [7]. Dawen Yang, Y. Y. (2021). Hydrological cycle and water resources in a changing world: A review. Geography and sustainability. (Alaa Mohamed, 2019).
- [8]. F. Huang, . Wang, J. Wu, and X. L , "Titanium Dioxide Nanomaterials : Basics and Design , Synthesis and Applications in Solar Energy Utilization Techniques," in Solar Collectors and Panels, Theory and Applications, R. Manyala, Ed. InTech.
- [9]. Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ.

[10]. GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid.

[11]. HINCAPIÉ P., Margarita y MARIN S., Juan M. Reacciones de fenton y fotofento en la Descontaminación de aguas residuales. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín.

[12]. Hincapié Pérez, Margarita y Sepúlveda Marín, Juan M. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín.

[13]. Ingtao Bi, Q. T. Simultaneous decontamination of multi-pollutants: A promising approach for water remediation. Chemosphere.

[14]. J. Blanco et al., "Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea," en Diseño de Reactores para fotocatalisis, evaluación comparativa de las distintas opciones, M. Blesa, ed., Mar del Plata: Red CYTED VIII-G, 2001.

[15]. J. Blanco et al., "Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogénea: estado del arte," en Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, M. Blesa, ed, Mar del Plata: Red CYTED VIII-G, 2001.

[16]. J. odríguez. J. andal, J. Solis, W. Estrada, and. Blesa, "El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones," in Solar Safe Water.

[17]. Kefeli, V.I., Kalevitch, M.V, Borsari, B. Phenolic cycle in plants and environment. Journal of Cell and Molecular Biology .

[18]. Laplaza, A., Hernando Castro, S. "La fotocatalisis en los materiales de construcción base cemento: fundamentos, métodos de medida y ejemplos de aplicación. Revista técnica Cemento Hormigón.

- [19]. M. D. Hernández-Ionso, F. Fresno, S. Suárez, and J. Maldonado, "Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: challenges and opportunities," *Energy Environ.*
- [20]. Malato, S., P. Fernández-Ibañez, M.I. Maldonado, J. Blanco y W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*.
- [21]. Mosteo, R; Lalinde, N; Ormad María, P; Ovelleiro, J.L. "Depuración de efluentes vinícolas mediante tratamientos Fotofenton en fase heterogénea y lodos activos" Universidad de Zaragoza.
- [22]. N. Daneshvar, D. Salari, and A. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*
- [23]. PNUMA. *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial. GEO4 Medio ambiente para el desarrollo.* PNUMA. Dinamarca. 2007.
- [24]. S. Morrison and T. Freund, "chemical role of Holes and Electrons in ZnO Photocatalysis," *J. Chem. Phys.*
- [25]. S. Li, Z. Li, J. Zhang, and J. Liu, "Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> and ZnO in the presence of manganese dioxides," *Catal. Commun.*
- [26]. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan, "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.
- [27]. VIDAL, A. et al. *Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas.* En: *Ingeniería Química.* Madrid.

[28]. Venkat Lakshmi, J. F. (2018). A comparative study of available water in the major river basins of the world. *Journal of Hydrology*.