

UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS



Degradación de disruptores endocrinos mediante fotocatalisis heterogénea soportada en un microrreactor de flujo continuo

TESIS

Para obtener el título de
Maestra en Ciencias Químicas

Presenta

L.C.Q. Dulce Concepción Hernández Octavo

Directora

Dra. Nelda Xanath Martínez Galero

Centro de Investigaciones Científicas

Instituto de Química Aplicada

Universidad del Papaloapan

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, 2023



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP-MCQ/2023/048
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 17 de marzo de 2023

M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA
 VICE-RECTOR ACADÉMICO
 UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas del **C. Dulce Concepción Hernández Octavo**, con numero de **Matricula 19130010**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título **“Degradación de disruptores endocrinos mediante fotocatalisis heterogénea soportada en un microrreactor de flujo continuo”**, para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez	Universidad del Papaloapan	Presidente
Dra. Roció Meza Gordillo	Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez	Vocal
Dra. Nelda Xanath Martínez Galero	Universidad del Papaloapan	Secretario
Dr. Miguel Ángel García Muñoz	Universidad del Papaloapan	Primer suplente
Dr. Oscar Abelardo Rodríguez Marroquín	Universidad del Papaloapan	Segundo suplente

Agradezco su atención y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.



Atentamente
terra uberrima, mens aperta
 Bœu Lo-tama, chí jí jú

Dr. José Abad Zavaleta

Jefe de la División de Estudios de Posgrado



- C.c.p.- Dulce Concepción Hernández Octavo - Estudiante
- C.c.p. Dra Nelda Xanath Martínez Galero – Director de tesis.
- C.c.p. Dra. Karla Viridiana Castro Cerritos – Coordinadora de la Maestría en Ciencias Químicas
- C.c.p. M. E. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa del Departamento de Servicios Escolares.
- C.c.p. Archivo

17-Mar-23
 Reabi
 Karla Castro
 Yocela Castro

CAMPUS TUXTEPEC
 C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
 C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
 Tel. 01(287)8759240



CAMPUS LOMA BONITA
 Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
 C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
 Tel. 01(281)8729230

Reabi
 M30 17, 2023.

Reabi
 Octavo
 17.03.23



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP-MCQ/2023/049
ASUNTO	Jurado de examen de grado

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, a 17 de marzo de 2023

C. DULCE CONCEPCIÓN HERNÁNDEZ OCTAVO
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de **Maestra en Ciencias Químicas** estará integrado por los siguientes investigadores.

Dra. Laura Patricia Rivas Vázquez	Universidad del Papaloapan	Presidente
Dra. Rocío Meza Gordillo	Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez	Vocal
Dra. Nelda Xanath Martínez Galero	Universidad del Papaloapan	Secretario
Dr. Miguel Ángel García Muñoz	Universidad del Papaloapan	Primer suplente
Dr. Oscar Abelardo Rodríguez Marroquín	Universidad del Papaloapan	Segundo suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente
terra uberrima, mens aperta
Bøu Lo-tama, chí jí jú


Dr. José Abad Zavaleta
Jefe de la División de Estudios
de Posgrado




M. en C. Héctor López Arjona
Vice-Rector Académico
Vo. Bo.



C.c.p. Archivo

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230

Agradecimientos

A mis abuelos, quienes me ha enseñado a salir adelante, a quienes agradezco por todo lo que tengo y lo que soy, porque sin ustedes no sé qué sería de mí.

A mis hermanas, a quienes amo profundamente y que son mi motor para salir adelante día con día.

A mi tía Paty, por ser un ejemplo para mí y estar presente en todos los momentos difíciles.

A mi asesora, por su gran apoyo en todo momento, por ser una gran mentora y maestra. Gracias por siempre extender su mano con ayuda en los momentos de escasez, por no perderme de vista cuando la vida me comió y no perder de vista la meta. Gracias por todo.

A mi madrina Anabel, por estar presente en esta etapa y por ser una ficha esencia en mi proceso de titulación. ¡Te quiero mucho!

A mis maestros de clases, quienes nunca dudaron en compartir su conocimiento. Gracias por tantas enseñanzas.

A mis amigas Saribel, Cecilia y Adriana, quienes nunca me dejaron sola, gracias por alentarme en los momentos difíciles, por alegrarme los días y sacarme tantas carcajadas. Siempre cuidare y valorare esta gran amistad. ¡Las quiero mucho!

A la Universidad del Papaloapan *campus* Tuxtepec, por permitirme tener la oportunidad de estudiar y darme las herramientas para luchar por un mejor futuro, por todo el conocimiento y enseñanzas. Estoy y siempre estaré agradecida y orgullosa de mi alma mater.

ÍNDICE

Contenido	Pág.
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE GRÁFICAS	x
ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Procesos de oxidación avanzada	3
2.2 Fotocatálisis heterogénea	15
2.3 Modelo de Langmuir-Hinshelwood	23
2.4 Microrreactores	30
2.5 Disruptores endocrinos	38
2.6 Degradación de moléculas modelo mediante fotocatálisis con TiO ₂	39
3. JUSTIFICACIÓN	43
4. HIPÓTESIS	44
5. OBJETIVOS	45
Objetivos específicos	45
6. METODOLOGÍA	46
6.1 Reactivos y equipo	46
6.2 Microrreactor de flujo continuo	47
6.3 Parámetros de operación en el proceso de degradación	48
6.4 Diseño experimental de la degradación mediante fotocatálisis con TiO ₂ soportado	48
6.5 Degradación de los contaminantes	49
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
7.1 Microreactor de flujo continuo empacado con TiO ₂	50
7.2 Degradación de cloruro de metiltionina	53
7.2 Degradación del bisfenol A	62
7.3 Cálculo de las constantes de velocidad aparentes y tiempo de vida media	69
8. CONCLUSIONES	70
9. BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

Núm.		Pág.
Figura 1	Bandas de estados electrónicos para un semiconductor [29].	16
Figura 2	Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea utilizando TiO ₂ .	18
Figura 3	Interfaz semiconductor-disolvente seccionada en la zona de carga, capa de Helmholtz y de Gouy Chapman [42].	24
Figura 4	Modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular de los disruptores endocrinos (DE) en la superficie del TiO ₂ .	26
Figura 5	Fracción de superficie con moléculas del disruptor endocrino (adsorción de DE, θ_A y la fracción de superficie libre del DE ($1 - \theta_A$)) [44].	27
Figura 6	Configuración básica de un microrreactor de flujo continuo. a) entrada de reactivos 1 y 2, b) el chip con microcanales, c) línea de producto y d) la línea de residuos [48].	30
Figura 7	Tipos de flujo en reactores químicos.	31
Figura 8	Flujo hidrodinámico en reactores tubulares tipo pistón.	32
Figura 9	Estructura química del furfural y el cloruro de metiltionina.	35
Figura 10	Síntesis en dos pasos de TiO ₂ soportado en Ti: oxidación anódica del sustrato de titanio y posterior tratamiento hidrotermal.	36
Figura 11	Degradación fotocatalítica del cloruro de metiltionina (4 ppm) en función del tiempo de residencia: 2LT-sol: 2 capas de TiO ₂ ; 1LT-sol: 1 capa de TiO ₂ ; 1LP25: 1 capa de Degussa P-25 y 1LTsig: 1 capa de mezcla T-sol y P-25.	37
Figura 12	Estructuras químicas de algunos disruptores endocrinos [67].	39
Figura 13	Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del BPA [68].	41
Figura 14	Microrreactor de flujo continuo con control de Q y T .	48
Figura 15	Reactor de flujo continuo con TiO ₂ inmovilizado.	51
Figura 16	Valores individuales del ERD del AM.	53
Figura 17	Diagrama de Pareto al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora, donde $A = pH$, $B = T$, $C = Q$, $D = [H_2O_2]$.	54
Figura 18	Efectos principales de los factores pH , T , Q y $[H_2O_2]$ (medias ajustadas).	55
Figura 19	Superficie de respuesta del ERD del AM a los tiempos $t_{0.25h}$ y t_{1h}	62
Figura 20	Experimento 4, degradación del BPA a pH 4.	63
Figura 21	Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del ERD del BPA al tiempo t_{2h} .	63
Figura 22	Efectos principales individuales (medias ajustadas).	64

Figura 23	Espectro de absorción del BPA a los tiempos t_{0h} y $t_{0.25h}$	68
Figura 24	Superficie de respuesta del ERD del BPA al tiempo t_{2h}	69
Figura 25	Espectros de absorción del cloruro de metiltionina (AM) a pH 4 y diversas concentraciones.	79
Figura 26	Curva de calibración del AM a pH 4 en mg/L (ppm).	79
Figura 27	Espectros de absorción del cloruro de metiltionina (AM) a pH 10 y diversas concentraciones.	80
Figura 28	Curva de calibración del AM a pH 10 en mg/L (ppm).	80
Figura 29	Espectros de absorción de los experimentos 1-8 del AM a pH 4.	81
Figura 30	Espectros de absorción de los experimentos 9-16 del AM a pH 10.	82
Figura 31	Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto al pH .	84
Figura 32	Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto a T .	86
Figura 33	Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto al Q .	88
Figura 34	Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto al H_2O_2 .	89
Figura 35	Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.	91
Figura 36	Efectos principales del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.	92
Figura 37	Espectros de absorción del bisfenol A (BPA) a pH 4 y diversas concentraciones.	94
Figura 38	Curva de calibración del BPA a pH 4 en mg/L (ppm).	94
Figura 39	Espectros de absorción del bisfenol A (BPA) a pH 10 y diversas concentraciones.	95
Figura 40	Curva de calibración del BPA a pH 10 en mg/L (ppm).	95
Figura 41	Espectros de absorción de los experimentos 1-8 del BPA a pH 4.	97
Figura 42	Espectros de absorción de los experimentos 9-16 del BPA a pH 10.	98
Figura 43	Espectro de absorción del BPA al tiempo $t_{0.25h}$ horas.	101

LISTA DE TABLAS

Núm.		Pág.
Tabla 1	Potencial de oxidación de distintas especies oxidantes [10].	4
Tabla 2	Clasificación de procesos de oxidación avanzada.	5
Tabla 3	Ventajas y desventajas de los POA.	5
Tabla 4	Comparación de reacciones de Fenton catalizadas homogéneas y heterogéneas [16].	8
Tabla 5	Intervalo de frecuencia de ultrasonido.	10
Tabla 6	Comparación de parámetros en un proceso de síntesis de ácido acético por lotes y flujo continuo.	33
Tabla 7	Estructura, longitud de onda de seguimiento y masa molar de los compuestos orgánicos utilizados.	47
Tabla 8	Constantes y variables dependientes e independientes de la reacción de degradación.	48
Tabla 9	Factores y niveles del diseño experimental*.	49
Tabla 10	Concentración inicial de los contaminantes.	49
Tabla 11	ERD _{max} del AM correspondientes al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas	54
Tabla 12	Efecto del $[H_2O_2]$ en la degradación de AM a pH 10. Constantes: $[AM]_0$, $t_{0.25h}$ horas.	59
Tabla 13	Efecto del $[H_2O_2]$ en la degradación de AM a pH 4. Constantes: $[AM]_0$, t_{1h} hora.	59
Tabla 14	Efecto del H_2O_2 en el ERD del AM al tiempo $t_{0.25h}$	60
Tabla 15	Efecto del H_2O_2 en el ERD del AM al tiempo t_{1h}	60
Tabla 16	Optimización de la respuesta para AM a los tiempos $t_{0.25h}$ y t_{1h}	61
Tabla 17	Efecto de la $[H_2O_2]$ en la degradación de BPA al tiempo t_{2h} horas.	66
Tabla 18	Efecto del pH en la degradación del BPA.	67
Tabla 19	Optimización de la respuesta al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{2h} horas.	68
Tabla 20	Constantes de velocidad de reacción aparentes y tiempos de vida media en la degradación del $[AM]_0$ y $[BPA]_0$.	69
Tabla 21	Curva patrón de AM pH 4.	79
Tabla 22	Curva patrón de AM pH 10.	80
Tabla 23	Efecto del pH en el ERD del AM a pH 4 y 10.	83
Tabla 24	Efecto de la temperatura en el ERD del AM a pH 4 y 10.	85
Tabla 25	Efecto del caudal en el ERD del AM a pH 4 y 10.	86
Tabla 26	Efecto del H_2O_2 en el ERD del AM a pH 4 y 10.	88
Tabla 27	Análisis de varianza de la degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.	90
Tabla 28	Optimización de la respuesta del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas	92
Tabla 29	Curva patrón de BPA pH 4.	94

Tabla 30	Curva patrón de BPA <i>pH</i> 10.	95
Tabla 31	Efecto del potencial de hidrógeno en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a <i>pH</i> 4 y 10	98
Tabla 32	Efecto de la temperatura en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a <i>pH</i> 4 y 10.	99
Tabla 33	Efecto del caudal en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a <i>pH</i> 4 y 10.	99
Tabla 34	Efecto del peróxido de hidrógeno en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a <i>pH</i> 4 y 10.	100
Tabla 35	Análisis de varianza del BPA al tiempo t_{2h}	100
Tabla 36	Optimización de la respuesta del BPA al tiempo $t_{0,25h}$ y t_{2h}	101

LISTA DE GRÁFICAS

Núm.		Pág.
Gráfica 1	Interacción de dos factores $pH-T$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	56
Gráfica 2	Interacción de dos factores $pH-T$ para el ERD al tiempo t_{1h}	56
Gráfica 3	Interacción de dos factores $pH-Q$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	56
Gráfica 4	Interacción de dos factores $pH-Q$ para el ERD al tiempo t_{1h}	56
Gráfica 5	Interacción de dos factores $pH-H_2O_2$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	56
Gráfica 6	Interacción de dos factores $pH-H_2O_2$ para el ERD al tiempo t_{1h}	56
Gráfica 7	Interacción de dos factores $T-Q$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	57
Gráfica 8	Interacción de dos factores $T-Q$ para el ERD al tiempo t_{1h}	57
Gráfica 9	Interacción de dos factores $T-H_2O_2$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	57
Gráfica 10	Interacción de dos factores $T-H_2O_2$ para el ERD al tiempo t_{1h}	57
Gráfica 11	Interacción de dos factores $Q-H_2O_2$ para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$	57
Gráfica 12	Interacción de dos factores $Q-H_2O_2$ para el ERD al tiempo t_{1h}	57
Gráfica 13	Interacción de $pH-T$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65
Gráfica 14	Interacción de $pH-Q$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65
Gráfica 15	Interacción de $pH-H_2O_2$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65
Gráfica 16	Interacción de $T-Q$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65
Gráfica 17	Interacción de $T-H_2O_2$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65
Gráfica 18	Interacción de $Q-H_2O_2$ para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}	65

ABREVIATURAS

AM	Cloruro de metiltionina (azul de metileno)
BC	Banda de conducción
BP	Banda prohibida (<i>gap</i>)
BV	Banda de valencia
BPA	Bisfenol A
CE	Contaminantes emergentes
DE	Disruptores endocrinos
ERD	Eficiencia de la reacción de degradación
E_f	Energía de Fermi
eV	Electronvoltio
e^-	Electrón
h^+	Hueco
K_L	Constante de Langmuir
k	Constante de velocidad de reacción
k_{app}	Constante de velocidad de reacción aparente
λ	Longitud de onda
LED	Diodos emisores de luz (<i>light-emitting diode</i>)
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
PFA	Sustancias de perfluoroalquilo y polifluoroalquilo
pH	Potencial de hidrógeno
PPCP	Productos para el cuidado personal
POA	Procesos de oxidación avanzada
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
Q	Caudal
r	Velocidad de reacción
T	Temperatura
TiO₂	Dióxido de titanio
UV-VIS	Ultravioleta visible
λ	Longitud de onda
μM	Concentración micromolar
μRFC	Microrreactor de flujo continuo
ν	Frecuencia
θ_A	Superficie del catalizador quimiadsorbida por el contaminante A

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada conocidos como POA, son procesos físicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de contaminantes, e involucran la generación *in situ* de especies reactivas de oxígeno con baja selectividad, tal como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3) y radicales aniónicos, proporcionando vías de mineralización completa a CO_2 , H_2O , así como iones de sales inorgánicas [1].

Los microrreactores o los reactores miniaturizados, permiten un transporte de masa eficiente incluso en condiciones de flujo laminar. En general, los microrreactores tienen uno o varios canales donde suceden las reacciones. La dimensión de esos canales va desde decenas hasta unos cientos de micrómetros de ancho. Debido a la reducida trayectoria de la difusión, desde el seno de la disolución acuosa del contaminante hasta la capa de catalizador, se reducen las limitaciones de transporte de masa; lo que supera, con mucho, uno de los principales inconvenientes de la inmovilización del catalizador [2, 3].

Por otra parte, los disruptores endocrinos son compuestos químicos capaces de mimetizar hormonas y alterar el funcionamiento de los organismos expuestos. En los últimos diez años se han detectado más de un millón de compuestos con esta capacidad disruptora. Dentro de esta lista se encuentran: benzofenonas, bisfenoles, ftalatos, hormonas sintéticas, parabenos, pesticidas, perfluoroalcoxicanos, retardantes de llama, etc. Estos compuestos se encuentran en muchos productos de uso cotidiano. Por ejemplo, se han encontrado ftalatos en juguetes, perfumes o productos cosméticos; parabenos en cosméticos o aditivos alimentarios; bisfenoles en botellas y recipientes de plástico para almacenar alimentos; y retardantes de llama en productos electrónicos y muebles. Debido a su persistencia, la exposición a disruptores endocrinos es extendida y continua. Estudios en diversas poblaciones de mamíferos han llegado a detectar algunos de estos compuestos químicos en más del 95% de muestras biológicas [4].

El presente proyecto de trabajo propone la degradación de dos moléculas modelo: un colorante y un disruptor endocrino utilizando un microrreactor de flujo continuo mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 soportado como catalizador y diodos emisores de luz como promotores de la fotocatalisis. En la primera parte, se obtuvieron los tiempos de

residencia característicos del microrreactor tubular utilizado, las cinéticas de la oxidación considerando las variables de proceso para ambas moléculas modelo. En esas condiciones se obtuvieron las constantes de velocidad de degradación aparentes de los contaminantes. En la segunda parte se obtuvieron los mapas de superficie respuesta de los tiempos de degradación y eficiencia de reacción.

2. ANTECEDENTES

Los contaminantes que se acumulan en cuerpos de agua natural y potable pueden causar efectos graves al medio ambiente y a los organismos vivos. La fotocatalisis es una opción prometedora para degradar dichos contaminantes, sin embargo, en este procedimiento es necesario inmovilizar al fotocatalizador para evitar la formación de lodos y procedimientos adicionales para la separación del catalizador. Entre varios tipos de reactores, el uso de microrreactores en fotocatalisis ha demostrado ser una opción que presenta grandes ventajas con respecto a los procesos en macroescala. Sin embargo, hay pocos trabajos publicados sobre los microrreactores con fotocatalizadores soportados donde se describan las condiciones locales y cuantitativas de los fenómenos relevantes en ellos [4].

Los métodos tradicionales de descontaminación basados en la separación física y la oxidación biológica no son eficaces para degradar por completo tales contaminantes, especialmente los microcontaminantes no biodegradables [5, 6].

Las tecnologías de purificación química como la cloración y la ozonización tienen un alto costo operativo y se ha demostrado que, mediante la cloración, por ejemplo, se generan contaminantes secundarios tóxicos que terminan contaminando aún más el ecosistema [7]. La filtración por membrana, como la nanofiltración y la ósmosis inversa, pueden lograr un gran porcentaje de eliminación de microcontaminantes con altos requisitos de energía. En comparación, la fotocatalisis, un proceso de oxidación avanzada conocido como POA, se considera una tecnología de descontaminación innovadora, capaz de degradar los contaminantes hasta cierto punto. En particular, la fotocatalisis heterogénea basada en materiales semiconductores, ha probado ser eficiente en el tratamiento de agua [7]. De todos los materiales semiconductores utilizados en la fotocatalisis heterogénea, el TiO_2 ha sido el más estudiado debido a su bajo costo, baja toxicidad, alta estabilidad química y alta actividad catalítica [8].

2.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada aplican tecnologías innovadoras en el tratamiento de agua, son capaces de degradar contaminantes xenobióticos o recalcitrantes mediante la generación de radicales altamente reactivos y transformar a los contaminantes en productos finales no peligrosos y amigables con el medio ambiente, tal como la formación de CO_2 , H_2O y otros productos inorgánicos.

En general, los POA se realizan en tres etapas de oxidación. La primera etapa implica la formación de oxidantes fuertes como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), la segunda, consiste en la reacción de estos oxidantes con los contaminantes orgánicos presentes en el agua, y la tercera y en la última etapa, se lleva a cabo la oxidación de los contaminantes orgánicos hasta la mineralización total [9].

Cuando la concentración de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es suficiente, es posible lograr la mineralización completa de los contaminantes en condiciones de presión y temperatura ambiente. Este radical puede generarse a partir de agentes oxidantes como: O_3 , H_2O_2 , radiación UV, compuestos oxidantes y catalizadores.

La tabla 1 presenta los potenciales de oxidación de distintas especies químicas y muestra que el poder de oxidación del radical $\cdot\text{OH}$ es únicamente superado por el del flúor molecular y el anión fluoruro [10].

Tabla 1. Potencial de oxidación de distintas especies oxidantes [10].

Núm.	Especie oxidante	Potencial de oxidación E° (V, 25°C)
1	F^-	+3.03
2	F_2 (g)	+2.90
3	OH^\cdot	+2.80
4	O^\cdot	+2.42
5	O_3	+2.07
6	H_2O_2	+1.78
7	HO_2^\cdot	+1.70
8	HClO	+1.49
9	MnO_4^-	+1.51
10	Cl_2	+1.36
11	O_2	+1.23
12	H_2O	-0.83

Los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales libres orgánicos ($\cdot\text{R}$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un radical peroxilo, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes [9].

Una forma de clasificar a los POA puede ser mediante los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos fotoquímicos requieren de irradiación (UV, UV-Vis), mientras que los procesos no fotoquímicos requieren compuestos oxidantes (Tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de procesos de oxidación avanzada.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Fenton	Foto-Fenton
Ozonación	Fotólisis
Sonólisis	Fotocatálisis
Microondas	
Radiólisis	
Plasma no térmico	
Oxidación de agua supercrítica	
Oxidación electroquímica	
Oxidación catalítica de peróxido húmedo	

Cualquier contaminante orgánico, que sea reactivo con el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), puede ser tratado mediante POA. Estos incluyen: hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etc.), fenoles, hidrocarburos clorados, tintes, pesticidas, fármacos, explosivos, y muchos más [11]. La tabla 3 presenta algunas ventajas y desventajas de los POA.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los POA.

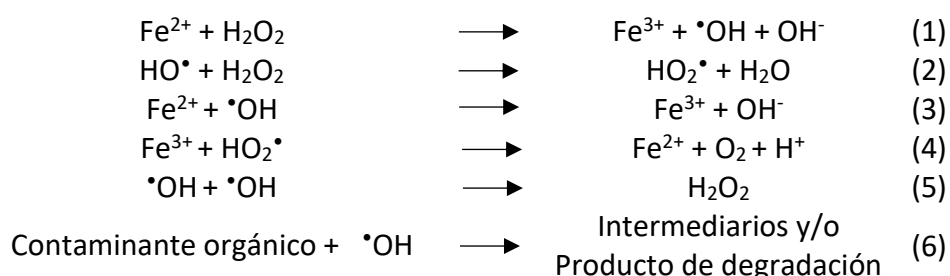
Ventajas	Desventajas
Puede generar la mineralización completa de contaminantes (formación de CO_2 , H_2O y iones)	No todos los procesos pueden aplicarse a las necesidades industriales
Puede ser utilizado para el tratamiento de contaminantes orgánicos resistentes a otros tratamientos, como procesos biológicos	Mayores costos de capital de inversión y operativos en comparación con los métodos convencionales
Permitir la conversión de compuestos recalcitrantes y contaminantes refractarios sometidos a sistemas de biodegradación	
Se puede utilizar en combinación con otros procesos	En algunos casos se requiere el control de la concentración del agente oxidante y la corrección del pH
Poseen un fuerte poder oxidante con velocidades de reacción altas	
Formación mínima de subproductos	Las limitaciones del proceso también están relacionadas con los cambios de pH, como la agregación de partículas y la modificación de las propiedades superficiales de los catalizadores utilizados en los procesos heterogéneos
No concentra los residuos para su posterior tratamiento con métodos de membranas	
No produce materiales que requieran tratamiento adicional en muchos casos, consumen menos energía	

2.1.1 Procesos no fotoquímicos

Proceso Fenton

Existen diferentes tipos de procesos Fenton, como, por ejemplo, foto-Fenton, electro-Fenton, foto-electro-Fenton, sono-Fenton, sono-foto-Fenton, sono-electro-Fenton, Fenton homogéneo y heterogéneo, Fenton híbrido y procesos tipo Fenton.

La reacción de Fenton fue publicada por primera vez por Henry J. Fenton en 1894 y se describe como el potencial oxidativo mejorado del H_2O_2 , cuando se usa hierro (Fe) como catalizador en condiciones ácidas [12]. Las reacciones involucradas en los procesos de Fenton son:



Las reacciones de tipo Fenton son reacciones en las que otros metales, como el cobalto y el cobre, se utilizan en un estado de oxidación bajo.



El proceso Fenton muestra una alta eficiencia en la descomposición de colorantes azoicos y bajo consumo de energía eléctrica en comparación con el proceso foto-Fenton. En 2010 Matilainen y Sillanpa emplearon los procesos Fenton y foto-Fenton para la eliminación de colorantes azoicos presentes en el agua potable. Ambos tintes fueron completamente decolorados por los dos procesos. Pero, el proceso de Fenton mostró una alta eficiencia de decoloración y bajo consumo de energía eléctrica en comparación del proceso foto-Fenton [13].

Proceso electro-Fenton

La oxidación anódica y la electrooxidación indirecta se emplean para lograr la mineralización de contaminantes orgánicos tóxicos y biorrefractarios. En la oxidación anódica, los contaminantes se mineralizan mediante reacciones directas de transferencia de electrones o la acción de radicales hidroxilo formados en la superficie del electrodo. La oxidación anódica se lleva a cabo en el compartimento del ánodo de la celda dividida, donde la disolución acuosa contaminada se trata con un ánodo. En estas condiciones, la mayoría de los

contaminantes no llegan a la mineralización total. En cambio, en el proceso electro-Fenton, los contaminantes son destruidos por la acción del reactivo de Fenton junto con la oxidación anódica en la superficie del ánodo. El proceso electro-Fenton lleva a cabo la generación electroquímica *in situ* de H_2O_2 , que se descompone fácilmente para producir radicales hidroxilo en un medio acuoso catalizado por iones de hierro [14].

Procesos sono-Fenton y sono-electro-Fenton

En la actualidad, el ultrasonido también se ha utilizado para la degradación de contaminantes químicos. El ultrasonido es una onda sonora mecánica con una frecuencia mayor que el límite superior de la audición humana, es decir aproximadamente 20 kHz. La aplicación de una onda de ultrasonido crea ciclos de expansión y compresión. El ciclo de expansión puede resultar en cavitación acústica. Antes de la implosión, las cavidades oscilan de tamaño, siguiendo los ciclos de expansión y compresión de la onda de ultrasonido. Cuando estas burbujas de cavitación implosionan, se pueden alcanzar valores altos de presión atmosférica y temperatura. En estas condiciones, los compuestos orgánicos se descomponen por escisión pirolítica directa o por los radicales hidroxilo formados en la pirólisis.

El proceso Fenton y la sonólisis se pueden combinar. Estos métodos aprovechan las ventajas tanto del ultrasonido como del reactivo de Fenton; que puede mejorar la degradación de contaminantes orgánicos. El peróxido de hidrógeno se produce nuevamente por recombinación de radicales hidroxilo, pero mediante la aplicación de luz ultravioleta la cantidad de radicales hidroxilo aumenta nuevamente. El complejo intermediario formado debido a la reacción de Fe^{3+} con H_2O_2 durante la reacción de Fenton podría reducirse a Fe^{2+} por sonólisis y fotólisis [15].

Procesos heterógenos de Fenton

Las principales desventajas asociadas con los procesos Fenton homogéneos incluyen la formación de grandes cantidades de lodos que contienen metales al final del proceso, lo que impone un efecto perjudicial sobre el medio ambiente y la pérdida de una gran cantidad de metales catalíticos (Tabla 4). Debido a estas dificultades, se han realizado diversos estudios para utilizar soportes sólidos para las especies de hierro activas. Para estos se requiere que los materiales exhiban una alta actividad catalítica, estabilidad; y el metal no debe perderse por lixiviación. También se han realizado estudios para llevar a cabo la inmovilización de

especies de hierro en diferentes soportes sólidos o el uso de óxidos de hierro insolubles como goethita, magnetita y hematita para simplificar la separación del hierro. Este proceso se denomina reacción de Fenton heterogénea. El proceso de Fenton heterogéneo resulta ser atractivo y práctico, debido a que no requiere la etapa de separación de lodos; por lo que reduce el costo de operación [16].

Tabla 4. Comparación de reacciones de Fenton catalizadas homogéneas y heterogéneas [16].

Fenómenos	Fenton homogéneo	Fenton heterogéneo
Fase	Misma fase que los reactivos	Fases sólido-líquido
Mecanismo	Solo proceso de degradación	Procesos duales de absorción física y desorción además de reacción química
pH	Rango estrecho de pH ácido	Amplio intervalo de pH
Tratamiento con lodos	Gran cantidad de precipitados como lodo de hidróxido férrico	Se forma un mínimo de hidróxido férrico
Pérdida de catalizador	Alto	Limitado
Recuperación del catalizador	Consumo excesivo de dinero y tiempo	Fácil

Ozonación

El ozono (O_3) es un oxidante poderoso que se ha utilizado ampliamente en varios procesos, tales como el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, desinfección de agua potable, síntesis química, alimentos y bebidas, agricultura, control de la contaminación del aire, medicina y aplicaciones dentales.

La ozonación es una técnica utilizada para el tratamiento de aguas residuales para la desinfección de efluentes, control de olores, eliminación de color, oxidación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El poder oxidativo del ozono se debe en gran parte a la generación de radicales hidroxilo. Existen diversas formas de mejorar la generación de radicales hidroxilo en el tratamiento de aguas residuales a base de ozono, incluida la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV y catalizadores metálicos. La ozonación logra oxidar numerosos compuestos orgánicos presentes en el agua, por ejemplo, productos farmacéuticos y de cuidado personal, disolventes, pesticidas y surfactantes [17].

Ozonólisis catalítica

En el tratamiento de aguas residuales se han utilizado varios procesos de ozonólisis catalítica homogéneos y heterogéneos. Diversos iones de metales de transición como el cobalto (II), níquel (II), cobre (II), hierro (II), manganeso (II), paladio y zinc (II) mejoran la degradación de contaminantes en el agua en presencia de ozono.

La generación de radical hidroxilo a través de la oxidación directa del ion cobalto (II) con ozono sugirió considerar a la ozonización catalítica como un POA.



Además de los iones metálicos disueltos, se encontró que varios óxidos metálicos, como el óxido de cobre (II) (CuO), el dióxido de manganeso (MnO₂), el dióxido de titanio (TiO₂) y el óxido de hierro (III) (Fe₂O₃), actúan como catalizadores heterogéneos en la descomposición del ozono. Este tipo de POA basado en ozono es aplicado en el tratamiento de aguas residuales, especialmente para aguas residuales industriales y lixiviados que contienen altas concentraciones de contaminantes orgánicos recalcitrantes [18].

Ozono/peróxido de hidrógeno

La combinación de O₃/H₂O₂ es probablemente el POA basado en ozono mejor estudiado y mejor implementado para el tratamiento de agua potable y aguas residuales. El proceso O₃/H₂O₂ fue estudiado ampliamente en 1982 por Staehelin y Hoigné. A una baja concentración de peróxido de hidrógeno (10⁻⁵ a 10⁻⁴ M), la descomposición del ozono en el agua se acelera y, como resultado, aumenta la concentración de radicales hidroxilo. Dado que la constante de velocidad de reacción para esta reacción es muy grande (del orden de 10⁶ M/s), el ozono se descompone muy rápidamente en presencia de peróxido de hidrógeno, y los contaminantes susceptibles de reaccionar con los radicales hidroxilo, pueden degradarse [19].

Sonólisis

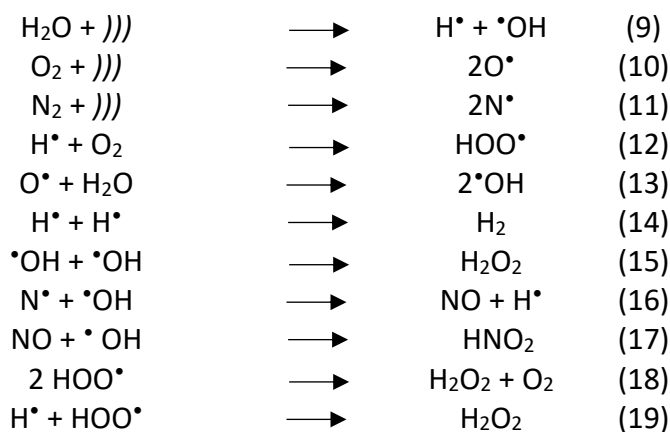
El ultrasonido se divide en tres regiones según la frecuencia: baja, alta y muy alta (Tabla 5). Las frecuencias de ultrasonido bajas y altas se utilizan en procesos químicos, mientras que las frecuencias muy altas se aplican en diagnóstico médico.

Cuando las ondas de ultrasonido (“”))”) de alta intensidad interactúan con los gases disueltos en un medio líquido, se promueve la cavitación acústica, es decir: la formación, el crecimiento y el colapso implosivo de burbujas. Las ondas de ultrasonido consisten en ciclos de compresión y expansión. Durante la expansión, las ondas que tienen la intensidad suficiente para superar las fuerzas moleculares del líquido generan burbujas. Estas burbujas absorben continuamente energía de los ciclos de ultrasonido de compresión y expansión alternos. Así, las burbujas crecen por difusión de vapor o gas del medio líquido, hasta que alcanzan un tamaño crítico y luego colapsan [20].

Tabla 5. Intervalo de frecuencia de ultrasonido.

Intervalo de frecuencia (kHz)	Nombre
20-100	Baja frecuencia
200-1000	Alta frecuencia
5000-10,000	Frecuencia muy alta

El colapso de la burbuja actúa como un "punto caliente" localizado en condiciones singulares de temperatura (~5000 K), presión (~1000 atm) y un tiempo de vida corto. Por tanto, se producen procesos químicos que involucran ruptura de enlaces; por ejemplo, la ruptura de moléculas de agua y gases, por ello el procedimiento es denominado sonoquímica. El agua se descompone en un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo (Ecuación 9). El oxígeno y el nitrógeno producen especies atómicas (Ecuaciones 10 y 11) y las sustancias orgánicas volátiles del sistema se pirolizan. Además, se producen algunas reacciones de radicales libres (Ecuaciones 12 a 19).



El proceso sonoquímico se organiza en un sistema de tres zonas. La zona uno involucra el volumen de la solución, la zona dos está conformada por la interfaz de la burbuja de cavitación y por último la zona tres la cual se encuentra en el interior de la burbuja. Las sustancias hidrofílicas parten de la disolución, los compuestos hidrófobos no volátiles se acumulan en la zona interfacial, mientras que las sustancias volátiles entran en la burbuja de cavitación. Así, dependiendo de la naturaleza de un contaminante se puede determinar su ruta de degradación en el proceso sonoquímico [20].

Microondas

Las microondas forman parte de las radiaciones electromagnéticas y sus frecuencias varían entre 300 MHz a 30 GHz. La química de las microondas se basa en el hecho de que todos los minerales, compuestos, disolventes o reactivos, pueden absorber la radiación de microondas y producir calor. En la mayoría de las aplicaciones comerciales, científicas y médicas se utilizan hornos de microondas con una frecuencia de 2.45 GHz [21].

La interacción de diferentes compuestos mediante microondas se basa en dos mecanismos específicos: interacciones dipolo y conducción iónica. Ambas reacciones requieren un acoplamiento eficaz entre los compuestos objetivo y un campo eléctrico relacionado con las microondas oscilantes. Las interacciones dipolares surgen para moléculas polares. Al pasar microondas a través de moléculas polares, ambos extremos polares de estas moléculas comienzan a reorientarse y se alinean constantemente con un campo magnético. Esta rotación molecular conduce a interacciones intermoleculares cada vez mayores, lo que resulta en un aumento de la temperatura. Siempre que una molécula sea más polar, el acoplamiento con la radiación de microondas será relativamente mejor. La conducción de iones es similar a las interacciones polares y tiene poca diferencia entre ellas. Los iones son partículas cargadas dispersas en disoluciones y podrían acoplarse con un campo eléctrico relacionado con las microondas y aumentar su dimensión de movimiento para elevar la temperatura. Por lo tanto, se espera que la concentración de iones tenga un efecto notable sobre la eficiencia del calentamiento por microondas.

Durante los últimos años, el uso de técnicas con microondas se ha utilizado de manera individual y asistida con otros catalizadores. Las microondas generalmente aumentan la velocidad de reacción de otros POA y por esta razón, se aplican microondas en combinación con oxidaciones como MW/UV/TiO₂, MW/UV y MW/UV/H₂O₂ [21].

Las microondas pueden descomponer el H₂O₂ generando radicales hidroxilo ([•]OH). Las siguientes reacciones representan la descomposición de H₂O₂ bajo microondas:

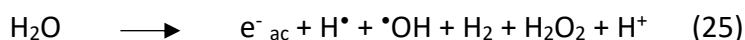


Diversos estudios describen que la eficiencia de las microondas/H₂O₂ se ve afectada por muchos factores como la intensidad, el pH, la concentración de contaminantes, la concentración de H₂O₂ y los receptores de radicales.

Radiólisis

La radiación ionizante es una técnica aplicada a la descomposición de los contaminantes orgánicos en aguas residuales, y se basa en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición del agua a tratar con un haz de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se puede usar rayos γ , rayos X o aceleradores de haz de electrones.

Cuando el haz de electrones se introduce en el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H₂O, y se generan especies reactivas:



Las tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua. Los electrones en el agua (e^-_{ac}) y los H^{\bullet} son reductores fuertes que atacan a la materia orgánica por mecanismos diferentes. De este proceso, el $\text{}^{\bullet}\text{OH}$ y el H₂O₂ son las especies que actúan como oxidantes.

El método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en aguas subterráneas, potables, residuales y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos halogenados como los bifenilos policlorados, difícilmente oxidables y atacables por $\text{}^{\bullet}\text{OH}$. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor peso molecular. El método no genera residuos, lodos u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas. Por otra parte, si las dosis de radiación son bajas, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y semivolátiles resistentes. El

proceso requiere alto consumo eléctrico, no es efectivo económicamente para concentraciones altas de contaminantes y, por lo tanto, es un método relativamente caro [22].

Plasma no térmico

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). El plasma puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía; la energía de los electrones en el plasma es de unos 10 eV, lo que equivale a temperaturas elevadas. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas, como O, \cdot OH, N, H, NH, CH, O₃, O₂, los propios electrones de plasma, etc. La presencia de estas especies permite la aplicación del método para llevar a cabo la remoción de SO_x y NO_x de gases de escape, descomposición de hidrocarburos alifáticos, tratamiento de gases de salida industriales y de incineradores, tratamiento de COVs en suelos y aguas subterráneas, etc. La técnica no genera subproductos tóxicos, como dioxinas o furanos, opera a presiones y temperaturas cercanas al ambiente, no requiere combustible (minimiza residuos secundarios), y puede eliminar simultáneamente compuestos orgánicos peligrosos y emisiones del tipo SO_x/NO_x, además no requiere la presencia de catalizadores. Existen instalaciones a gran escala en Europa que usan generadores de plasma de distintos tipos: de barrera dieléctrica, corona pulsada, de lecho electrificado empaquetado, haces de electrones, etc [23].

2.1.2 Procesos fotoquímicos

La fotoquímica es una rama de la química que estudia las interacciones entre la materia a nivel atómico y molecular, y alguna radiación del espectro electromagnético, así como los cambios que induce esta interacción. La fotoquímica se encuentra en la intersección de la química y la física, es decir, al considerar procesos fotoquímicos es necesario tener en cuenta fenómenos físicos que no necesariamente implican cambios químicos, por ejemplo, la absorción y emisión de luz, los procesos de transferencia electrónica, los efectos de la temperatura y la presión. Si bien el estudio formal de la fotoquímica inició desde principios del siglo XX para explicar fenómenos como la fotosíntesis, los procesos relacionados con la visión y el fototropismo, fue hasta la mitad de ese siglo que se inició el desarrollo de instrumentación analítica y la comercialización de fuentes de radiación ultravioleta [24].

Fotólisis

El uso de la fotólisis en el tratamiento de agua contaminada se basa en la irradiación del efluente con energía a longitudes de onda entre 170 a 230 nm, la cual corresponde a la región del ultravioleta del espectro electromagnético. De tal forma que los compuestos químicos, al ser irradiados, absorben energía provocando cambios en sus estados electrónicos y, derivado de este proceso, la fotólisis. Cuanto más baja sea la longitud de onda de la radiación, mayor energía se absorbe y mayor es la eficiencia en la degradación de los contaminantes [25].

Fotocatálisis

La oxidación fotocatalítica promueve la destrucción de los contaminantes mediante el uso de radiación ultravioleta. La principal variación viene dada por el uso de catalizadores con el propósito de incrementar la formación de radicales hidroxilo, los cuales posteriormente oxidarán los contaminantes químicos. Los catalizadores pueden ser sales de hierro, generalmente cloruros, fluoruros y bromuros, o bien, en el caso de la fotocatalisis heterogénea, óxidos semiconductores como TiO_2 , Al_2O_3 y ZnO . Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesario la activación del catalizador mediante radiación ultravioleta a longitudes de onda (λ) específicas. De esta forma, por cada fotón con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Así, se generan oxidantes en medio acuoso, como el radical $\cdot\text{OH}$, que reacciona en diversas fases de oxidación de la materia orgánica hasta simplificarlos a CO_2 y algunos iones como Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Estos procesos son conocidos como mineralización total. Además, se genera un proceso de desinfección con efectividad superior al 99.9 % en eliminación de bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico. El tratamiento de fotocatalisis es, por tanto, adecuado para desinfección de agua potable, residual o de proceso industrial. Además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces complejos, puede usarse como pretratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir la DQO en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con métodos convencionales [26]. Las reacciones mediante fotocatalisis se pueden realizar en medio homogéneo o heterogéneo dependiendo si la reacción sucede en una o dos fases.

Fotocatálisis homogénea

Un ejemplo de fotocatalisis homogénea es la reacción de foto-Fenton que consiste en la descomposición del H_2O_2 a partir de un catalizador como es el Fe^{2+} , donde a partir de la radiación luminosa se consigue mineralizar el contaminante en la mayoría de los casos y con menor tiempo comparado con el proceso Fenton. En estas condiciones, la fotólisis de compuestos de Fe^{3+} , permiten la regeneración de la forma reducida del catalizador favoreciendo el ciclo catalítico. La energía lumínica necesaria para tener buenos resultados en la reacción de foto-Fenton es de UV de alta energía (UVA), longitudes de onda entre 100 y 280 nm [27].

2.2 Fotocatálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimisorberse sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial sustrato-catalizador que será el causante de la disminución de la energía de activación. La adsorción física es solamente importante en la catálisis heterogénea en algunos casos muy particulares, como en la recombinación de radicales.

La fotocatalisis heterogénea, por su parte, está relacionada a los POA debido a la capacidad que tiene un óxido semiconductor para adsorber fotones a partir de una fuente de luz y propiciar el fenómeno de adsorción de especies químicas reactivas simultáneamente y generar radicales hidroxilo a partir de moléculas de agua.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de electrones, también llamada transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor bajo una fuente de luz y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor-disolución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la disolución como del lado del semiconductor [28].

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos metálicos, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El traslape de los orbitales atómicos se extiende por toda la red, resultando entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre estas bandas de energía, existe una zona límite en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina banda *gap*, banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado material dieléctrico o aislante, y si es cercana o igual a cero, el material tiene características de un metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor [29]. En la fotocatalisis, como en la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el intervalo de energía de la banda prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, HOMO, y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). La posición de la energía de Fermi (EF), con respecto a las BV y BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes (Figura 1).

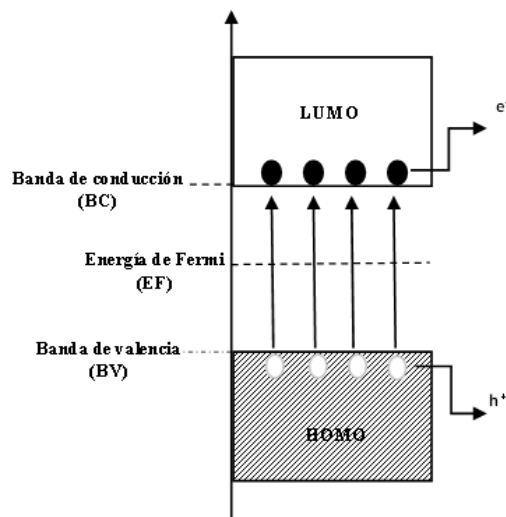


Figura 1. Bandas de estados electrónicos para un semiconductor [29].

Para los metales, EF se encuentra dentro de la BC mientras que, para semiconductores y aislantes, la energía EF cae en la región de banda prohibida. La diferencia entre un

semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda prohibida o energía del *gap* (BP). Para los semiconductores, la BP es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar ya sea térmicamente, con luz o con descargas eléctricas, los electrones de la BV a la BC. Al aumentar la temperatura, algunos electrones son excitados de la BV a la BC produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de electrones en la BC y de huecos en la BV.

Dióxido de titanio

En la naturaleza existen varias formas de TiO₂, la brookita, que tiene un arreglo cristalino ortorrómbico; la anatasa, que tiene arreglo cristalino tetragonal; y el rutilo, cuyo arreglo es octaédrico. Tanto el rutilo como la anatasa son producidos a gran escala de forma industrial y se utilizan como catalizadores.

El TiO₂ es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante, económico y además posee un *gap* de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de longitud de onda λ de 387 nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. El rutilo y anatasa, son las formas cristalinas más efectivas en tratamientos de aguas residuales. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Las energías de la banda prohibida son de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante, los procesos oxidativos son similares. Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles, es común el uso de una fuente particular de TiO₂, como el denominado Degussa P-25 el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica [30].

2.2.1 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz ultravioleta y un catalizador, este último puede encontrarse en la misma fase que la reacción (catálisis homogénea) o en fase distinta (fotocatálisis heterogénea). Durante este proceso se presentan reacciones de oxidación y reducción, los POA aprovechan las oxidaciones a los contaminantes hasta lograr que estos compuestos orgánicos alcancen la mineralización total al transformarse en CO₂, H₂O y sales inorgánicas [31].

La fotocatalisis heterogénea es utilizada en los POA debido a la capacidad que tiene un óxido semiconductor para adsorber fotones y especies químicas reactivas simultáneamente y generar radicales hidroxilo. Para lograrlo, primero, el semiconductor debe ser activado por una excitación fotónica proveniente de una fuente de luz ultravioleta artificial o proveniente del sol como fuente natural. De esta forma, por cada fotón emitido por la fuente con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y como consecuencia se generan los pares hueco-electrón (h^+ - e^-), electrones libres en la BC y foto-huecos en la BV. Los electrones y huecos generados pueden migrar a la superficie del fotocatalizador para participar en reacciones redox con sustratos adsorbidos. Esto se encuentra, sin embargo, en competencia con la recombinación de electrones y huecos en el interior o en la superficie del fotocatalizador en un tiempo muy corto, liberando energía en forma de calor o fotones (Figura 2).

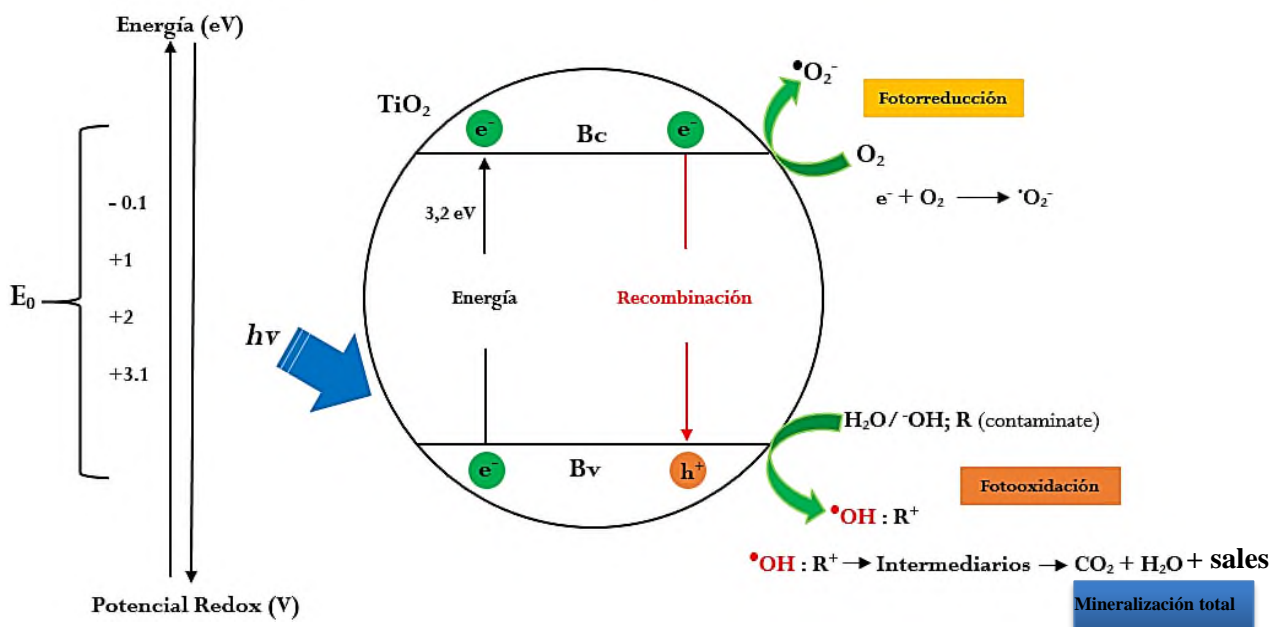
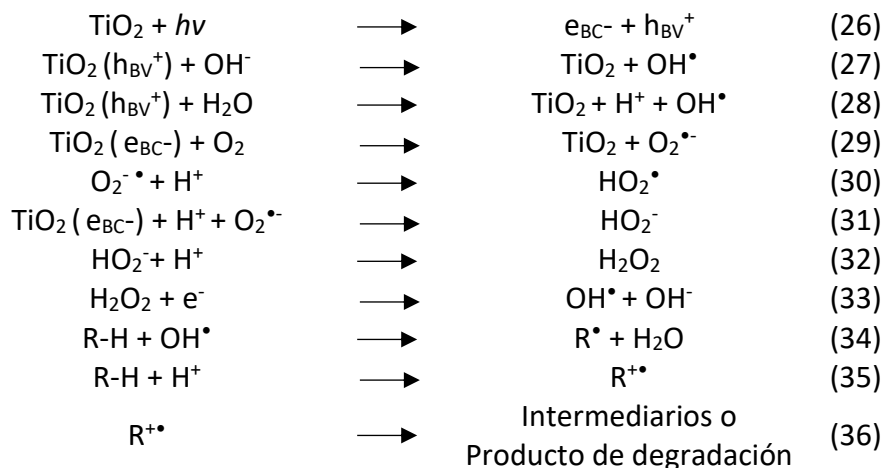


Figura 2. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 .

La fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 como catalizador, consiste básicamente en la producción de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) por medio de la activación del TiO_2 por acción de la luz UV. Los electrones en la BC interactúan con el oxígeno molecular (O_2) disuelto para

formar el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en su reacción con agua, el H_2O_2 a su vez genera radicales $\bullet OH$.



La técnica convencional utilizada en el tratamiento de agua contaminada es la cloración. Esta presenta algunos inconvenientes en su aplicación debido a la generación de subproductos de degradación de naturaleza cancerígena, esto es, la formación de compuestos organoclorados. Por este motivo, se han dedicado importantes esfuerzos al desarrollo de los denominados procesos de oxidación avanzada (POA). Entre los diversos POA, destaca la fotocatalísis heterogénea con TiO_2 , por ser una tecnología limpia que se realiza en condiciones de operación a presión atmosférica y temperatura ambiente, utilizando el oxígeno del aire como oxidante. Este proceso permite, además, la utilización de luz solar como fuente de energía. Cuando el TiO_2 , se encuentra en suspensión en una disolución acuosa y es irradiado con luz UVA, se producen reacciones de oxidación, generando radicales hidroxilo así como otras especies oxidantes responsables de la oxidación de los contaminantes. Una alternativa a la reacción con el TiO_2 suspendido, es inmovilizar al catalizador en un soporte sólido eliminando la necesidad de su separación posterior al tratamiento de agua contaminada. La fotocatalísis heterogénea con TiO_2 soportado ofrece eficiencias menores debido a que presenta menor área superficial de catalizador expuesta a la luz y a las moléculas a eliminar, así como a las limitaciones en la transferencia de materia [32]. La aparición de nuevas líneas de investigación basadas en la incorporación de iluminación LED en el diseño de reactores fotocatalíticos, ha mejorado los costos de operación del proceso de descontaminación fotocatalítica, impulsando su aplicación comercial.

Algunos parámetros de operación que influyen cuantitativamente en la fotocatalisis heterogénea son:

Efecto de la concentración del TiO₂

El TiO₂ se utiliza a menudo en suspensión y la velocidad de fotomineralización aumenta con la concentración de catalizador. La concentración del catalizador también depende de la geometría y condiciones de trabajo del fotorreactor dado que deberá estar diseñado para que todas las partículas de TiO₂, es decir, toda la superficie expuesta, estén totalmente iluminadas. Cuando la concentración de catalizador es muy alta, la turbidez impide la penetración de luz en el reactor. Debe encontrarse una masa de catalizador óptima para evitar el exceso de catalizador y asegurar la absorción de fotones [33].

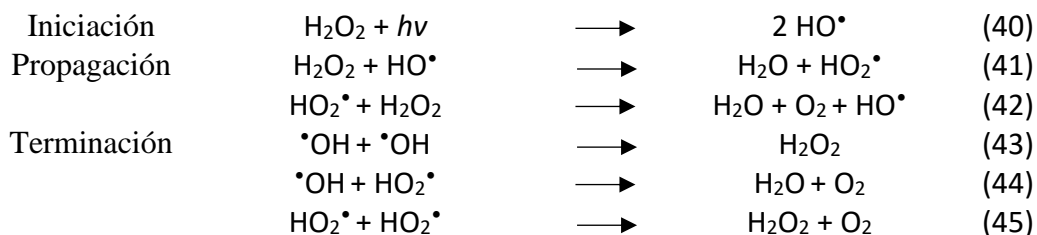
Efecto del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es un líquido inestable que se descompone en oxígeno y agua con liberación de calor. Este reactivo presenta como gran inconveniente su baja estabilidad. La velocidad de descomposición del H₂O₂ aumenta con la temperatura de operación y el pH del medio; siendo inestable en condiciones alcalinas superiores a pH=11. La mejor estabilidad del H₂O₂ se ha observado en disoluciones en medio ácido y temperatura ambiente o inferiores [34].

El H₂O₂ es un ácido débil que se ioniza según la reacción (37). En medio alcalino, el peróxido de hidrógeno sigue la reacción (38) hasta la formación del ión perhidroxilo, OOH⁻, especie que reacciona sobre los grupos cromóforos de los compuestos orgánicos contaminantes del agua. Pero en condiciones de elevada alcalinidad, el H₂O₂ puede descomponerse según la reacción (39).



En los POA la concentración de H₂O₂ debe ser alta para generar una concentración suficientemente de radicales hidroxilo para efectuar la descomposición y mineralización de contaminantes orgánico objetivo. Este sistema genera tres mecanismos de reacción para la producción y recombinación de [•]OH.



El H_2O_2 tiene propiedades redox ambivalentes que dependen también de pH. En condiciones ácidas incrementa la capacidad oxidante, mientras que en condiciones básicas favorece la capacidad reductora. En condiciones ácidas el H_2O_2 es un oxidante tan fuerte como el Cl_2 , ClO_2 y KMnO_4 (Tabla 1).

Efecto de la temperatura

En casi todas las reacciones homogéneas, una mayor temperatura implica una mayor velocidad de reacción. A una mayor temperatura la energía cinética de las moléculas se incrementa, por lo que aumentará la probabilidad de que las colisiones en el proceso reactivo sean productivas [35].

Un factor importante que contribuye significativamente en la degradación fotocatalítica de tintes y compuestos orgánicos es la temperatura. En los procesos fotocatalíticos con TiO_2 funcionan muy bien a temperatura ambiente. El intervalo de temperatura óptimo para lograr la activación es entre 8 y 40° C. El efecto de la temperatura no es profundo si la reacción bajo observación tiene una pequeña fluctuación; Sin embargo, si la temperatura aumenta por encima de los 80 ° C se vuelve desfavorable la adsorción de los reactivos y dificultando la actividad catalítica y la energía de activación aparente se vuelve negativa. Por otro lado, si la temperatura disminuye por debajo de los 8° C, la energía de activación aparente aumenta, limitando la adsorción del producto al catalizador.

Efecto del potencial de hidrógeno

Las reacciones de degradación fotocatalítica son sensibles al pH de la mezcla de reacción. El pH de la disolución es uno de los factores más importantes para determinar la degradación de los contaminantes en presencia del fotocatalizador. El punto isoelectrico del TiO_2 se encuentra alrededor de pH 7. Por encima o por debajo de este valor, la superficie del catalizador permanecerá cargada positivamente en medio ácido y cargada negativamente en medio básico [36].

La dependencia de la velocidad de reacción se debe a que el pH controla la adsorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador y, por lo tanto, las reacciones de degradación dependen del estado de ionización y también de la carga superficial del fotocatalizador y el compuesto contaminante.

Valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación. Un análisis detallado del pH óptimo no solo incluye su incidencia sobre el sustrato inicial sino también la incidencia que tiene el mismo sobre el resto de los compuestos intermediarios generados en la degradación.

Efecto del oxígeno disuelto

El oxígeno es necesario para la mineralización completa del contaminante y no debe competir con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador, éste disminuye la recombinación del electrón-hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo $O_2^{\cdot-}$. La concentración de oxígeno afecta directamente la velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en el agua [37].

Efecto de la concentración del contaminante

La tasa de fotodegradación de los contaminantes depende de su concentración inicial y de la de formación de radicales hidroxilo OH^{\bullet} en la superficie del catalizador.

El uso de altas concentraciones de un contaminante disminuye la actividad fotocatalítica del catalizador, lo cual se debe a la inhibición de la reacción entre las moléculas de contaminante y el radical OH^{\bullet} , ya que se adsorben más moléculas en la superficie del catalizador lo que reduce la formación de radicales hidroxilo OH^{\bullet} . Estas reacciones ocurren en una interfaz sólido-líquido.

El efecto de la concentración del contaminante se describe mediante una cinética de pseudo primer orden, la cual se expresa en términos del modelo de Langmuir-Hinshelwood [38]

Efecto de la presión

El desarrollo de microsistemas químicamente compatibles que pueden operar en condiciones de proceso expandidas tales como altas presiones y altas temperaturas. La química de flujo es particularmente útil para la intensificación de procesos a través de temperaturas y/o presiones más altas, en comparación con las tecnologías de reactores convencionales o por lotes. Cuando se intensifica el proceso, se puede aumentar el rendimiento del proceso y/o se puede reducir el tiempo de procesamiento. Los reactores continuos permiten operar altas

presiones y temperaturas, generando un mayor rendimiento y un tiempo de procesamiento reducido debido a que las reacciones se pueden desarrollar a una mayor velocidad [39].

Efecto de la fuente de luz

En la fotocatalisis, la fuente de energía debe producir los fotones necesarios para generar el par electrón-hueco, proporcionando a los electrones de la banda de valencia (BV), energía de la banda prohibida (BP) para alcanzar la banda de conducción (BC). La radiación para la fotocatalisis con TiO₂ requiere longitudes de onda inferiores a los 400 nm, longitud de onda alcanzable por radiación solar y artificialmente mediante lámparas UV [40].

Diodos emisores de luz

Los diodos emisores de luz (LED) son dispositivos hechos de semiconductores que emiten luz en un espectro estrecho que es producido por una forma de electroluminiscencia. Ofrece numerosas ventajas sobre fuentes de luz clásicas como las lámparas incandescentes y de gas, entre ellas: su bajo costo de inversión, de operación, mayor tiempo de vida, poca producción del calor y una buena linealidad de la intensidad luminosa emitida.

El tiempo de vida útil de las lámparas LED es de 100,000 horas aproximadamente, 1000 % mayor a las lámparas UV de mercurio. Como resultado de los desarrollos en tecnología semiconductor de estado sólido, ahora existe un gran potencial para el uso de LED en el intervalo del ultravioleta y visible como fuente de luz para aplicaciones fotocatalíticas en tecnologías de remediación ambiental. Los LED ultravioleta (UV LED) se emplean principalmente para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos presentes en el aire y el agua [41].

2.3 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

El contacto entre el catalizador y un analito en una disolución induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la disolución acuosa como del sólido. Un modelo aceptado para representar la interfaz catalizador-disolución es el modelo de tres capas esquematizado en la figura 3. Sobre el catalizador se forma una capa conocida como capa de Helmholtz ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en disolución. El intervalo de distancia de la región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la disolución y sus límites abarcan entre el catalizador y el plano externo de Helmholtz, que es la distancia mínima de

acercamiento de iones adsorbidos a la superficie. Las cargas opuestas en el catalizador (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz, sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del catalizador. En el catalizador la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial que se extiende dentro del catalizador y su extensión dependerá tanto del par redox en disolución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del analito [42].

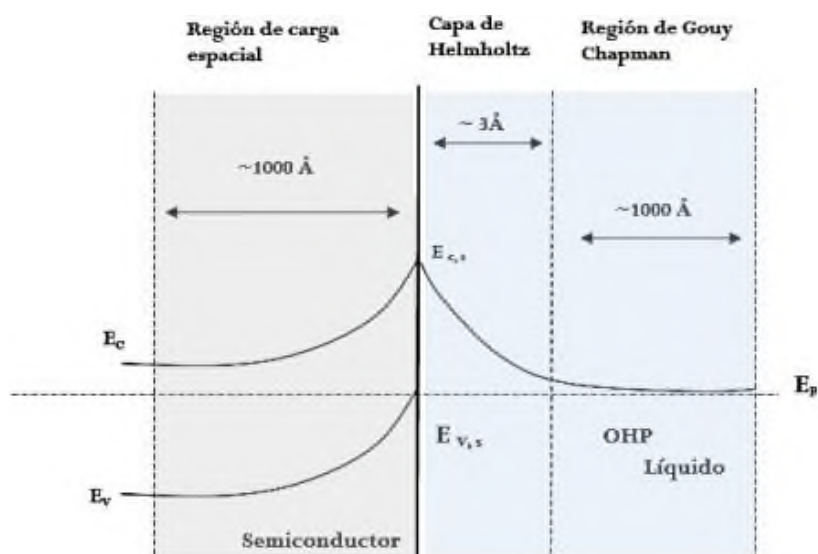


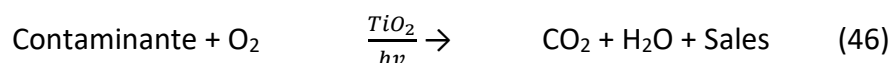
Figura 3. Interfaz semiconductor-disolvente seccionada en la zona de carga, capa de Helmholtz y de Gouy Chapman [42].

En contacto con aguas contaminadas, la interferencia más importante que la adsorción de las moléculas neutras, es la adsorción de iones disueltos ya que serían, por su carga, los primeros en interactuar con los sitios hidroxilados del TiO_2 mediante quimisorción disociativa con agua en la región divisora del catalizador.

La energía del fotón es absorbida por el fotocatalizador y como consecuencia se generan los pares hueco-electrón ($e^- - h^+$), electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. El TiO_2 absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380 \text{ nm}$) generando pares electrón- hueco, como se indica en la ecuación 26.



Espontáneamente y de forma simultánea ocurre la adsorción de los reactivos que, de acuerdo con su potencial redox, se produce la transferencia de fotón-hueco hacia la molécula donadora (corresponde a transferencia de electrones desde la molécula donadora de e^- hacia el semiconductor) o electrones hacia la molécula aceptora. Luego cada ion reacciona para formar productos intermediarios hasta los productos finales o mineralización, la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie en la interfaz líquido-sólido o gas-sólido. La degradación y mineralización de los compuestos orgánicos contaminantes ocurre según la reacción global (Ecuación 46):



El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando A. Fujishima y K. Honda descubrieron que, al exponer este óxido a luz visible, podía producir la disociación fotocatalítica del agua. El interés en el tema ha crecido de forma considerable, lo que se evidencia en el gran número de investigaciones en fotocatalisis y en la cantidad de citas del trabajo pionero de Honda. La influencia de la concentración inicial de un contaminante en la velocidad de reacción de degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este ha sido modificado para adecuarse a reacciones que ocurren en interfaces sólido-líquido.

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es el modelo principal para explicar las reacciones que suceden en la superficie del catalizador [43]. Se considera que una reacción de superficie ocurre en cinco etapas consecutivas:

- a. Difusión de las moléculas de reactivo a la superficie
- b. Adsorción sobre la superficie
- c. Reacción sobre la superficie (formación de productos)
- d. Desorción de los productos
- e. Difusión de los productos no adsorbidos lejos de la superficie.

El modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular está descrito por el mecanismo esquematizado en la figura 4, el cual describe las 5 etapas partiendo del disruptor

endocrino (DE) en el seno del líquido, hasta la desorción del producto de reacción esquematizado como intermediario.

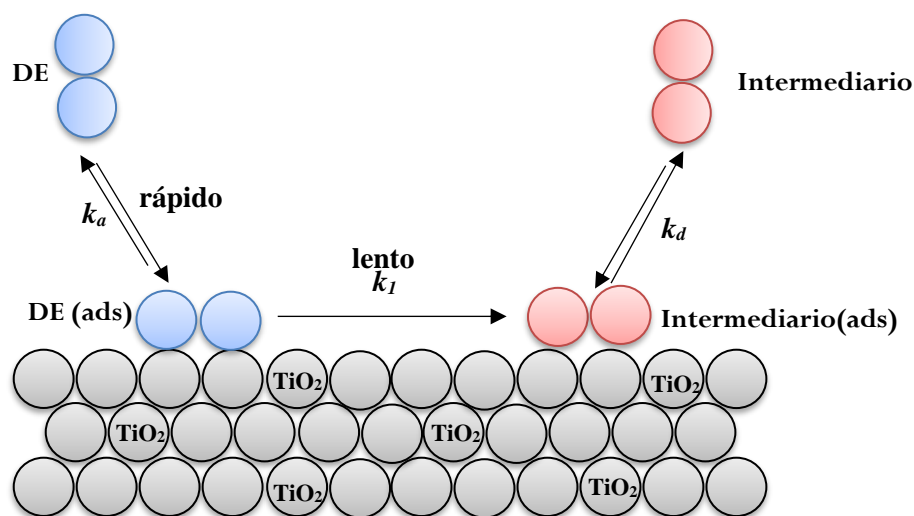
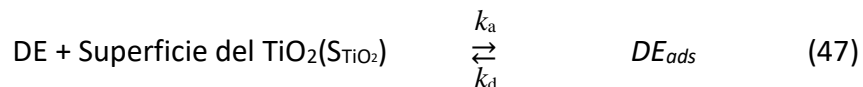
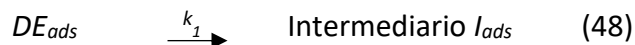


Figura 4. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular de los disruptores endocrinos (DE) en la superficie del TiO₂.

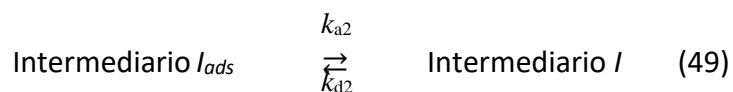
El proceso de adsorción y desorción del DE en la superficie del catalizador queda descrito por la ecuación 47:



Este proceso es el paso rápido de la catálisis heterogénea. Donde k_a y k_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente. Posteriormente, una vez adsorbido el contaminante DE en el TiO₂, reacciona el DE_{ads} para ser transformado en el intermediario adsorbido I_{ads} (Ecuación 48).



Donde k_1 es la constante de velocidad intrínseca de la reacción catalizada y corresponde al paso lento de la reacción. Una vez transformado el DE_{ads} en el intermediario I_{ads} (Ecuación 49), el nuevo compuesto formado I_{ads} se desorbe para ser liberado en la capa de Helmholtz y luego en la región de Gouy Chapman en un intermediario de la reacción I . Este paso también corresponde a una etapa rápida de la reacción.



Una vez realizado esta reacción, el intermediario I , nuevamente recorre el mismo proceso hasta alcanzar la mineralización total al formar CO_2 , agua y otros compuestos.

Para una velocidad de reacción de primer orden, la ecuación de velocidad de reacción queda como sigue (Ecuación 50):

$$\text{Velocidad de reacción del } DE_{ads} = -r_{DE_{ads}} = k_1 [DE_{ads}] \quad (50)$$

Donde k_1 es la velocidad de reacción del DE_{ads} en la superficie del TiO_2 con los fotohuecos (h_{BV}^+).

Si θ_A es la fracción de superficie cubierta por moléculas del DE_{ads} , $(1-\theta_A)$ es la fracción de superficie libre del DE y $[S]$ la concentración de sitios superficiales del TiO_2 libres (Figura 5), entonces la concentración de DE adsorbida, $[DE_{ads}]$, es proporcional a los sitios de superficie libres $[S]$ y la ecuación de velocidad puede expresarse como las ecuaciones 51 y 52:

$$[DE_{ads}] = [S]\theta_A \quad (51)$$

$$\text{Velocidad de reacción del } DE_{ads} \quad -r_{DE_{ads}} = k_1 [DE_{ads}] = k_1 [S]\theta_A \quad (52)$$

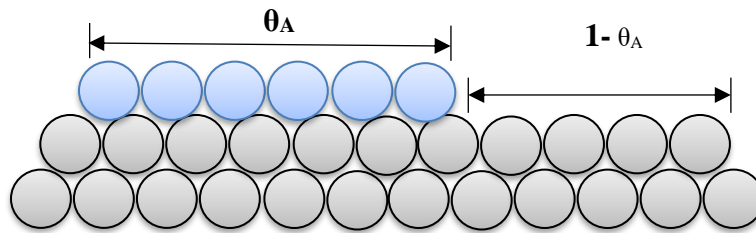


Figura 5. Fracción de superficie con moléculas del disruptor endocrino (adsorción de DE, θ_A) y la fracción de superficie libre del DE ($1-\theta_A$) [44].

Además, cuando el proceso de adsorción y desorción alcanzan un equilibrio (Ecuación 50), es decir, cuando la velocidad de adsorción ($-r_{DE_{ads}}=k_a [DE][S](1-\theta_A)$) es igual a la velocidad de desorción ($r_{des}=k_d[S] \theta_A$) (Ecuación 54).

$$\frac{k_a}{k_d} = K_L \quad (53)$$

$$k_a[DE][S](1-\theta_A) = k_d [S] \theta_A \quad (54)$$

Donde K_L es la constante de sorción del DE o constante de Langmuir, k_a es la constante de velocidad de adsorción y k_d la constante de velocidad de desorción. Reordenando términos tenemos la ecuación 55 y 56:

$$\frac{q_A}{1 - q_A} = \frac{k_a}{k_d} [DE] = K_L [DE] \quad (55)$$

$$\theta_A = \frac{K_L [DE]}{1 + K_L [DE]} \quad (56)$$

Sustituyendo θ_A de la ecuación 56 en la ecuación 52 obtenemos la ecuación 57, que es conocida como isoterma de Langmuir, quedando la expresión de velocidad de primer orden (Ecuación 57 y 58):

$$\text{Velocidad de reacción del DE}_{(ads)} \quad -r_{DE(ads)} = k_1 [S] \theta_A \quad (57)$$

$$-r_{DE(ads)} = \frac{k_1 [S] K_L [DE]}{1 + K_L [DE]} \quad (58)$$

El modelo cinético descrito en la ecuación 57, es uno de los modelos más utilizados para obtener la dependencia entre la concentración de la molécula modelo y la fotooxidación con TiO_2 . La constante de velocidad de reacción intrínseca k_1 puede ser obtenida a partir de las constantes de velocidad observadas k_{app} de la ecuación general de reacción de primer orden:

$$-r_{DE} = k_1 K_L [DE] = k_{app} [DE] \quad (59)$$

Cálculo de las constantes de velocidad de reacción aparentes e intrínsecas y el porcentaje de eficiencia de degradación

Cálculo de la constante de velocidad aparente de acuerdo con el orden de reacción.

Cero	Primer	Segundo
$r = -\frac{d[DE]}{dt} = k[DE]^0$	$r = -\frac{d[DE]}{dt} = k[DE]^1$	$r = -\frac{d[DE]}{dt} = k[DE]^2$
$-\frac{d[DE]}{dt} = k_0$	$-\frac{d[DE]}{dt} = k[DE]^1$	$-\frac{d[DE]}{dt} = k[DE]^2$
$-d[DE] = k_0 dt$	$-\frac{d[DE]}{[DE]} = k dt$	$-\frac{d[DE]}{[DE]^2} = k dt$

Integrando

$$[DE]_0 - [DE] = k_0 t \qquad \ln \frac{[DE]_t}{[DE]_0} = -kt \qquad \frac{1}{[DE]_0} - \frac{1}{[DE]_t} = k t$$

Despejando

$$k_{0app} = \frac{1}{t} \{[DE]_0 - [DE]\} \qquad k_{1app} = \frac{1}{t} \ln \frac{[DE]_0}{[DE]_t} \qquad k_{2app} = \frac{1}{t} \frac{1}{[DE]_0} - \frac{1}{[DE]_t}$$

Puesto que no es posible predecir ecuaciones de velocidad intrínseca de manera directa es necesario determinarlas a partir de datos experimentales. Estos datos consisten en mediciones de la velocidad total de reacción, la primera parte del problema radica en obtener la ecuación para la velocidad intrínseca a partir de datos de velocidad total puesto que los reactores de laboratorio son pequeños y relativamente económicos, existe gran variabilidad en su diseño. La construcción y las condiciones de operación pueden seleccionarse de manera que se reduzca o se eliminen las diferencias entre las velocidades total e intrínseca, con lo cual es posible obtener ecuaciones para la velocidad intrínseca en base a datos experimentales.

Después de establecer la ecuación de velocidad en un centro catalítico, se tiene que utilizar nuevamente la relación entre las velocidades total y velocidad intrínseca, esta vez para obtener una velocidad total para un intervalo de condiciones de operación. Esta información es necesaria para diseñar un reactor a escala piloto o comercial [45].

La eficiencia de la reacción de degradación (ERD) del DE en el sistema fotocatalítico se determinará de la siguiente manera:

$$ERD = \left[\frac{(C_{DE_0} - C_{DE_t})}{C_{DE_0}} \right] \times 100 \qquad (60)$$

Donde C_{DE_0} es la concentración del DE inicial y C_{DE_t} es la concentración al tiempo t . La influencia de la concentración inicial de un contaminante en la velocidad de reacción de degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood ya mencionado.

2.4 Microrreactores

La tecnología de microrreactores es caracterizada principalmente por la miniaturización, es decir, operan a escalas reducidas del orden de microlitros y emplean microtecnología de precisión en su fabricación. Su importancia radica en el alto potencial para optimizar reacciones químicas convencionales al combinar las ventajas que ofrece el procesamiento en continuo con la microescala [46, 47].

Los microrreactores pueden ser diseñados para aplicaciones específicas. Su construcción básica está compuesta por un chip del tamaño en una escala de centímetros, con canales de diámetro micrométrico (10-1000 μm) que son grabados en placas sólidas conectadas a entradas de reserva de reactivos y salida de productos y desechos [48]. Un ejemplo de este tipo de arreglo se puede apreciar en la figura 6.

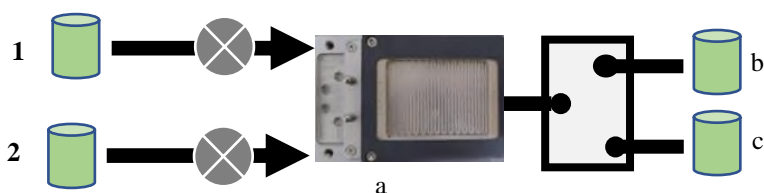


Figura 6. Configuración básica de un microrreactor de flujo continuo. a) entrada de reactivos 1 y 2, b) el chip con microcanales, c) línea de producto y d) la línea de residuos [48].

Los materiales empleados en la fabricación de microrreactores son variados, el silicón es un material utilizado en la fabricación de microrreactores, sin embargo, para algunas aplicaciones resulta inconveniente por lo que es combinado con metales para aumentar su utilidad. El polidimetilsiloxano (PDMS) es uno de los sustratos usados en la construcción de microrreactores [46].

Obtener un buen rendimiento y selectividad al momento de efectuar reacciones depende de la transferencia de calor y masa, por lo que estos parámetros necesitan ser controlados estrictamente. El flujo de los componentes en un sistema de reacción es otro parámetro que debe ser tomado en cuenta de forma rigurosa por lo que es necesario identificar los tipos de flujo que existen y así poder predecir el régimen que define al sistema que se pretende estudiar. Esto puede ser evitado por el uso de microrreactores en los cuales se pueden homogeneizar las partes completamente debido a la relación tamaño-superficie, dando como

resultado un flujo de tipo laminar, optimizando directamente el transporte de calor y masa en el sistema. Existen dos tipos de regímenes de flujo: flujo laminar y flujo turbulento [46].

El régimen flujo laminar es observado si las fuerzas de viscosidad de un fluido son muy grandes en comparación con las fuerzas de inercia de una corriente que fluye en el interior de un reactor tubular con dimensiones muy pequeñas (Figura 7a), lo que ocasiona que las partículas del fluido se desplacen paralelamente a las paredes de las tuberías del reactor siguiendo una trayectoria definida y uniforme a lo largo del caudal [49].

La mayoría de los procesos de reacción por lotes requieren de agitación continua. El flujo turbulento se presenta si las fuerzas viscosas son débiles con relación a las fuerzas de inercia (Figura 7b). Al aumentar el gradiente de velocidad en la agitación del medio, se incrementa el intercambio de momento molecular entre las partículas del flujo, la viscosidad pierde su efecto, las partículas líquidas tienden a rotar de forma violenta y descontrolada, a seguir trayectorias desordenadas e irregulares, chocar entre sí y aumentar la temperatura en el sistema. Este comportamiento da lugar a un mezclado no uniforme de los reactivos y ocasiona que ciertas partes del sistema queden sin reaccionar.

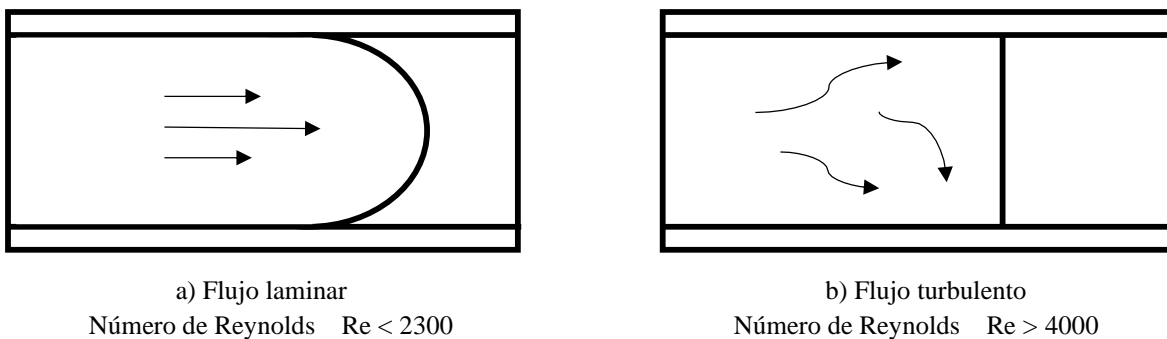


Figura 7. Tipos de flujo en reactores químicos.

El número de Reynolds representa la relación de las fuerzas de viscosidad con las fuerzas de inercia, permite clasificar el régimen de flujo y está expresado en unidades adimensionales. Para un número de Reynolds menor a 2300 la corriente de flujo presenta un régimen laminar como el que se ilustra en la figura 7a, mientras que para números de Reynolds por arriba de 4000 unidades se observa un régimen turbulento ilustrado en la figura 7b. La zona en que las corrientes de flujo se encuentran entre 2300 y 4000 se denomina de transición [49].

El control de fluidos en microrreactores puede ser manipulado con dos tipos de técnicas: mediante bombas de flujo hidrodinámico y empleando bombas de flujo electrocinético. Las bombas de flujo hidrodinámico o de flujo impulsado por pistones, operan ejerciendo una diferencia de presión desde la entrada por bombeado con jeringas, hacia la salida abierta del canal en condiciones atmosféricas. La resistencia al flujo se incrementa al reducir el tamaño del canal, con lo que se obtienen velocidades bajas en el medio, de esta manera se forma un perfil de flujo parabólico en el que, tal como se aprecia en la figura 8, la velocidad del flujo al inicio en (a) es igual para el sistema y en (b) la velocidad al centro es mayor que en las cercanías a las paredes al igual que en (c) al final del canal [46].

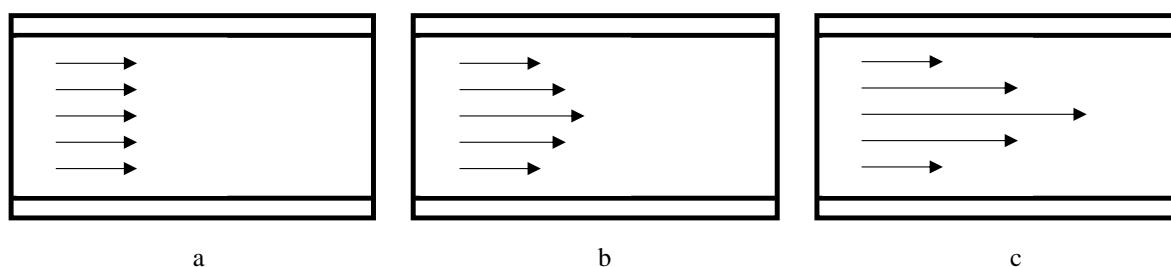


Figura 8. Flujo hidrodinámico en reactores tubulares tipo pistón.

Los factores que afectan la velocidad de un flujo tienen que ver con las características del fluido, la distancia recorrida a lo largo del sistema, el tipo de tuberías, la presión del sistema, el uso de bombas y válvulas, además de la temperatura. La velocidad del flujo aumenta al disminuirse el área recorrida por el flujo, por ejemplo, al emplear canales en los que el diámetro de la tubería se encuentra en escala micrométrica.

En los microrreactores de flujo continuo, la estequiometría de la reacción se ve influenciada por la concentración de reactivos y su relación con la velocidad del flujo, mientras que en las reacciones por lotes se define como la concentración de los reactivos y su relación volumétrica [50].

Una variable que es controlada efectivamente en sistemas microrreactores de flujo continuo es el tiempo de residencia (t_{res}), definido como el intervalo de tiempo que permanece la mezcla de reacción en una zona activa del reactor de flujo continuo, expresado como $t_{res} = \frac{V}{Q}$, donde V es el volumen del reactor y Q el caudal. Es un parámetro de suma importancia en la química de flujo con influencia en la velocidad de la reacción, en la conversión de productos

y optimización de la selectividad. Está determinado por la velocidad de flujo y el volumen del reactor [50].

La correlación existente entre la velocidad de flujo y el tiempo de residencia es indicador de la cantidad de producto que se formará en un tiempo establecido. Para apreciar las ventajas de la química de flujo, la tabla 6 muestra la comparación de algunos parámetros involucrados en la oxidación de etanol para la obtención de ácido acético, con el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, efectuada tanto en un proceso industrial por lotes como en un proceso de flujo continuo, en el que observa que es posible obtener la misma selectividad de producto final disminuyendo el tiempo de residencia, aumentando el rendimiento en un menor volumen del medio y con el manejo de presión variable [50].

Tabla 6. Comparación de parámetros en un proceso de síntesis de ácido acético por lotes y flujo continuo.

Parámetro (unidad)	Proceso	
	Reactor de tanque agitado (Lotes)	Microrreactor de flujo pistón (Flujo continuo)
Tiempo de residencia (s)	1760	3
Conversión (%)	30-90	>99
Selectividad (%)	>99	>99
Volumen (cm ³)	2900	3
Presión (bar)	1	3-5
Caudal (Q) (cm ³ /s)	1.8125	1

El caudal es otro parámetro característico de los sistemas de flujo continuo. Es definido como la rapidez con la que un fluido pasa a través de un sistema en un tiempo dado y puede expresarse como rapidez de flujo de volumen (Q), rapidez de flujo de peso (W) y rapidez de flujo de masa (M), cada una por una unidad de tiempo, siendo el más usado Q , expresado como $Q = Av$; donde A es el área de contacto en los canales del reactor o microrreactor y (v) la velocidad promedio del fluido. También puede expresarse como el cambio del volumen de los reactivos con respecto al tiempo que permanece en el reactor $Q = \frac{dV}{dt}$.

Las reacciones que involucran rutas termodinámicas y cinéticas son especialmente sensibles a cambios de temperatura. La temperatura es una variable que, si no es controlada adecuadamente, puede producir desde reacciones lentas hasta accidentes debidos a derrames o explosiones en casos extremos. Existen microrreactores diseñados para efectuar en condiciones seguras, reacciones exotérmicas a temperatura ambiente o con enfriamiento,

además del manejo de reactivos peligrosos e intermediarios altamente reactivos. Estos sistemas permiten operar de manera efectiva las condiciones térmicas demandadas en el modo de reacción por lotes para que la transformación química conduzca directamente al producto fijado y permita obtener altos rendimientos con tiempos mínimos de residencia en el sistema [50].

Es común en reacciones por lotes utilizar reactores fotocatalíticos basados en TiO_2 , donde las nanopartículas se encuentran dispersas en la fase líquida (es decir, reactores de tres fases o reacciones en suspensión). Sin embargo, en este caso y para la reutilización del catalizador, debe eliminarse el agua después de que la reacción de degradación ha terminado, por ejemplo, mediante filtración. Este paso adicional agrega complejidad y costo al proceso general, por ello, la inmovilización del catalizador mediante un soporte como revestimiento, puede evitar este último paso. El TiO_2 se ha soportado en varios sustratos, incluidos portaobjetos de vidrio, nanofibras, polímeros y membranas cerámicas, y se ha utilizado para la descontaminación del agua en reactores por lotes, o de flujo continuo [4]. Sin embargo, hay tres limitaciones obvias de los reactores de flujo continuo con fotocatalizadores inmovilizados:

- 1) el transporte de masa externo puede limitar la cinética general de la reacción, especialmente en condiciones de flujo laminar a un caudal bajo, ya que la difusión del reactivo desde el seno del fluido a la capa del catalizador puede no ser suficientemente rápida
- 2) la resistencia al transporte de masa interna dentro de la capa del catalizador depende del grosor de la capa y también puede ser significativa
- 3) la transmisión de fotones también depende del grosor de la capa y puede disminuir drásticamente debido, por ejemplo, a la difracción en la capa porosa, que puede comprometer la eficiencia de utilización de la luz

Los microrreactores permiten un transporte de masa eficiente incluso en condiciones de flujo laminar. En general, los microrreactores tienen uno o varios canales desde decenas hasta unos cientos de micrómetros de ancho. Debido a la reducida trayectoria de la difusión, desde el seno de la disolución acuosa del contaminante hasta la capa de catalizador, se reducen las

limitaciones de transporte externo de masa; lo que supera, con mucho, uno de los principales inconvenientes de la inmovilización del catalizador [51].

Los microrreactores de flujo continuo con TiO₂ soportado para el tratamiento fotocatalítico de agua. A continuación, se presenta una breve revisión sobre las principales reacciones de fotocatalisis heterogénea soportada, que fueron optimizadas en microrreactores de flujo continuo, desde inicios del año 2008 hasta 2020.

Catalizadores no soportados

En la heterocatálisis no soportada, el catalizador se encuentra suspendido en la mezcla de reacción, mientras que, en la catálisis soportada, el catalizador es inmovilizado en la superficie de un sólido a través del cual fluirán los reactivos. De este modo se ha logrado degradar al furfural y al cloruro de metiltionina (Figura 9) con dióxido de titanio no soportado en un fotoreactor mediante diferentes procesos de oxidación avanzada, siendo las condiciones de reacción aplicando UV y H₂O₂ las que demostraron ser altamente eficientes en la descomposición furfural en un 90.4% después de 110 minutos de reacción [52], mientras que del colorante se ha logrado una degradación del 100% después de una hora de tratamiento [53].

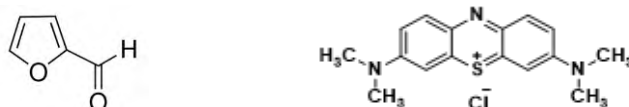


Figura 9. Estructura química del furfural y cloruro de metiltionina.

Otros trabajos han utilizado la fotocatalisis heterogénea no soportada logrando el 100% de decoloración de disoluciones de algunos colorantes en tiempos de 120 min [54].

2.4.1 Microrreactores con óxido de titanio soportado

Krivec y colaboradores (2013), realizaron la fabricación de un microrreactor de flujo continuo en un soporte de titanio con TiO₂ inmovilizado en el interior de los microcanales [55]. En dicho trabajo, la película del TiO₂ fue sintetizada mediante una técnica de dos pasos. El primer paso consistió en la síntesis de nanotubos de dióxido de titanio a temperatura ambiente en una celda electroquímica de dos electrodos a 60 V por 3 horas. El segundo paso fue un tratamiento hidrotermal en el cual se realizó mediante un recubrimiento de los nanotubos de dióxido de titanio con una mezcla de nanopartículas de TiO₂ (Figura 10).

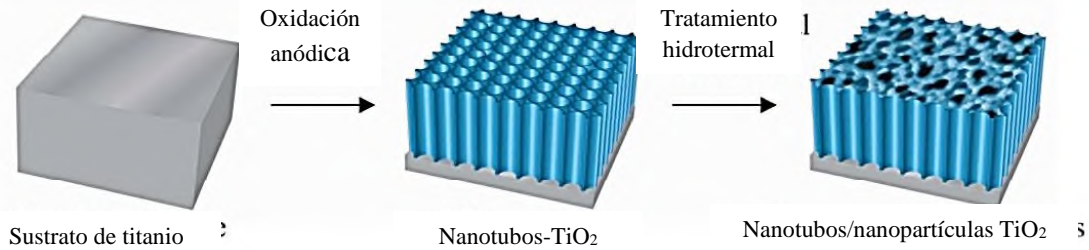


Figura 10. Esquemática de la síntesis de dos pasos de TiO_2 soportado en Ti: oxidación anódica del sustrato de titanio y posterior tratamiento hidrotermal.

Para medir la eficiencia del catalizador soportado se propuso la degradación de la molécula de cafeína a diversas concentraciones de 25, 10,5, 2.5 mgL^{-1} , con un caudal de 100, 80, 60, 40, 30, 20 $\mu\text{L min}^{-1}$. Como resultado se obtuvo un 60% de actividad inicial después de un uso extensivo durante un período prolongado de tiempo de 6 meses en los cuales se realizaron 3600 ciclos. La disminución en la eficiencia se debe a la disolución del dióxido de titanio superficial de nanopartículas [55].

Claes y colaboradores (2019), sobre diferentes reactores para el tratamiento fotocatalítico de agua con TiO_2 . De los reactores utilizados, el microrreactor demostró un rendimiento superior en la cinética de reacción en comparación con los reactores continuos y discontinuos de tanque agitado convencionales (CSTR). Sin embargo, para cumplir con los requisitos de las aplicaciones prácticas con respecto al rendimiento, se necesita una estrategia adecuada para escalar o realizar arreglos en serie de los sistemas basados en microcanales [56].

Nanopelículas de TiO_2 sobre sustratos poliméricos

Por otra parte, en 2019, Maleki y colaboradores realizaron una investigación acerca de la actividad catalítica del TiO_2 sintetizado (100% anatasa) y una mezcla comercial (52% anatasa) y TiO_2 - P25 (80% anatasa) los cuales fueron soportados mediante inyección de tinta sobre un sustrato polimérico en un microrreactor de flujo continuo. Para medir la eficiencia de degradación y la actividad fotocatalítica del catalizador soportado se utilizó el azul de metileno como molécula modelo [57]. Maleki y colaboradores concluyeron que el aumento de las capas de TiO_2 mejoran la actividad de la reacción de fotodegradación del contaminante, esto es debido al aumento de sitios catalíticos activos. Sin embargo, la actividad de TiO_2 sintetizado (100% anatasa) es menor que TiO_2 - P25 (80% anatasa) en la reacción de degradación, atribuyendo esto a la disminución de la cristalinidad por la calcinación.

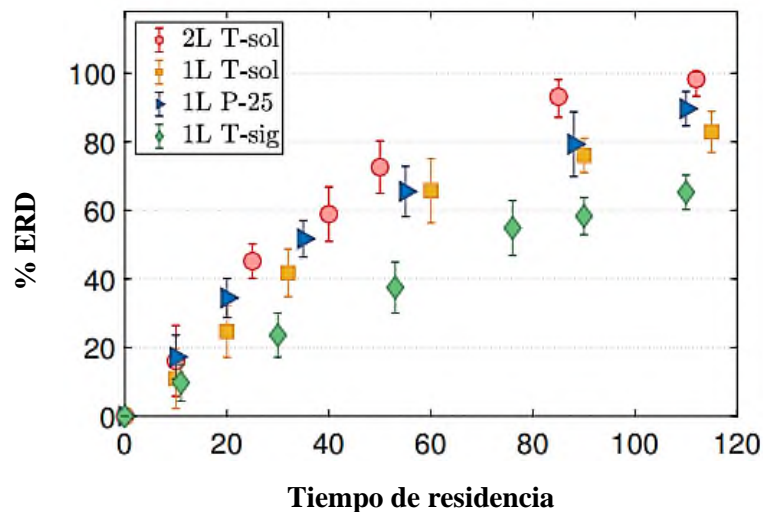


Figura 11. Degradación fotocatalítica del azul de metileno (4 ppm) en función del tiempo de residencia y capas de TiO₂. 2LT-sol: 2 capas de TiO₂; 1LT-sol: 1 capa de TiO₂; 1LP25: 1 capa de Degussa P-25 y 1LTsig: 1 capa de mezcla T-sol y P-25 [57].

Zhan y colaboradores (2020) realizaron la degradación fotocatalítica del colorante rodamina B (RhB) en un reactor tipo batch y un reactor de flujo continuo, ambos con dióxido de titanio soportado en cerámica mediante inyección de tinta [58]. Inicialmente se realizó la degradación del colorante en un reactor tipo batch con el fin de ajustar los parámetros experimentales y posteriormente realizar la degradación en un reactor de flujo continuo. Para el reactor tipo batch, la concentración inicial del colorante fue de 3, 6, 12, 15 g m⁻³ y la concentración del catalizador fue de 0.09 mg con un espesor de 110 nm por cada capa soportada. El sustrato con TiO₂ soportado se sumergió 3 mm por debajo de la solución del contaminante y para asegurar la adsorción del tinte en la superficie del catalizador la reacción se agitó a 200 rpm durante 60 segundos en completa oscuridad. Posteriormente, la mezcla de reacción fue irradiada por una lámpara halógena de luz UV (365 nm) manteniendo una temperatura de 23 °C. Como resultado, se obtuvo un mayor porcentaje de degradación al utilizar una concentración del colorante de 3 y 15 g m⁻³ y 3 capas del catalizador con un espesor de 990 nm. Una vez establecidos los parámetros experimentales, se realizó la degradación del colorante RhB en un microrreactor de flujo continuo. En este caso, se utilizaron diferentes valores de caudal de 0.05, 0.1 y 0.2 mL min⁻¹ y como fuente de luz una lámpara LED UV (365 nm) variando la intensidad luminosa de 0,5 y 1,5 mW cm⁻². Para asegurar la adsorción del tinte en la superficie del catalizador la solución se mantuvo

fluyendo a $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ durante 60 minutos. El seguimiento de la reacción de degradación se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro UV-vis a 554 nm.

Zhan y colaboradores concluyen que al llevar a cabo la reacción con la mínima concentración del contaminante 3 g m^{-3} , un caudal de 0.05 mL min^{-1} y una intensidad luminosa de 1.5 mW cm^{-2} se obtuvo el mayor porcentaje de degradación del 71% en 3 horas. Al utilizar la mayor concentración del colorante de 15 g m^{-3} , un caudal de 0.2 mL min^{-1} y una intensidad luminosa de 0.5 mW cm^{-2} se obtuvo el menor porcentaje de degradación del 12% en 3 horas de reacción [58].

En el caso de la molécula modelo de cloruro de metiltionina conocida también como azul de metileno (AM) las mejores condiciones con TiO_2 soportado lograron la degradación del 99.9% del AM con más de 24 h de reacción [59, 60]. Del mismo modo, con el fotocatalizador soportado se ha logrado degradar a la molécula modelo bisfenol A (BPA) al 98% en 6 h de reacción [61-65].

2.5 Disruptores endocrinos

La variedad de productos químicos etiquetados como contaminantes emergentes (CE) genera una variedad de preocupaciones para diversas organizaciones como la Organización Mundial de la Salud, la Unión Europea, el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), La Agencia de Protección Medioambiental o el Programa Internacional de seguridad Química, además de la comunidad científica. Desde 1972, se comenzaron a estudiar los compuestos emergentes como PFA, PPCP y bloqueadores endocrinos debido a que su uso en los tiempos modernos ha incrementado drásticamente. La importancia de establecer metodologías analíticas capaces de determinar estos compuestos de tan diversa composición química en diferentes tipos de muestras como son aire, agua, suelos, alimentos, animales, entre otros, sin olvidar los fluidos humanos [66].

Los disruptores endocrinos (DE) han sido definidos por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) como *sustancias exógenas que causan efectos adversos a la salud en un organismo intacto o en su prole*, por lo que, en consecuencia, produce trastornos en la función hormonal, esto es, cambios en la función endocrina.

Los DE intervienen en las acciones de las hormonas naturales, alteran el equilibrio hormonal y pueden alterar la fisiología a lo largo de la vida de un individuo, desde el desarrollo fetal hasta la edad adulta. Algunos DE pueden producir cambios epigenéticos, modificaciones en la expresión de los genes que se pueden transmitir a los descendientes, dando lugar a la generación de diversos tipos de cáncer en las nuevas generaciones, incluso la mutagénesis, carcinogénesis y teratogénesis [67].

A la fecha, han sido descritos en la literatura una considerable cantidad de sustancias químicas que producen estos efectos adversos, entre ellas se encuentran las hormonas sintéticas, compuestos fenólicos, pesticidas, plastificantes como bisfenol A (BPA) y sus análogos estructurales (bisfenol B, C, D, F), compuestos que se encuentran como contaminantes en el medio ambiente producto de las actividades antropogénicas industriales, agricultura y escorrentías de aguas residuales (Figura 12) [67].

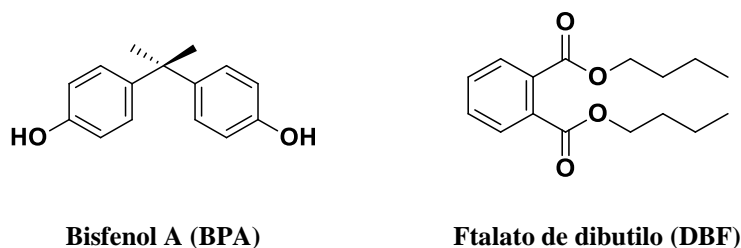


Figura 12. Estructuras químicas de algunos disruptores endocrinos [67].

2.6 Degradación de moléculas modelo mediante fotocatalisis con TiO₂

Bisfenol A

El bisfenol A (BPA) es el componente básico del policarbonato plástico, polímero utilizado por sus características (transparente, gran rigidez y resistencia, aislante térmico) en una gran variedad de áreas como: recipientes de alimentos, juguetes, invernaderos, paneles solares, materiales de oficina, electrónica, seguridad, piezas de automóviles, moldes para pastelería, entre otros. Entre sus desventajas, como material es su poca calidad de compuesto inerte y susceptibilidad a la hidrólisis. En numerosos estudios, se ha identificado y cuantificado la presencia de BPA filtrado en biberones de policarbonato y en botellas de agua reutilizable. Otros contenedores de policarbonato son destinados a ser utilizados como contenedores de

alimentos reutilizables, artículos de contacto con alimentos como películas de estiramiento de cloruro de polivinilo, y algunas de papel y cartón utilizados como contenedores de alimentos, han sido examinados por su contenido de BPA. Las latas de comida metálica son protegidas contra la oxidación y la corrosión mediante la aplicación de resinas epóxicas como revestimientos internos. Cuando hay una polimerización incompleta, el BPA residual se lixivia de la resina epóxica y tiene el potencial de contaminar alimentos almacenados.

Una revisión de la degradación de BPA publicada en 2018, en donde utilizan dióxido de titanio, zinc, plata, carbono y bismuto como fotocatalizadores muestra que los tiempos de degradación en el caso de TiO_2 suspendido varían entre 1 y 48 h [68]. Para el menor tiempo de degradación, la reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de 250 mL con una suspensión de 0.5 g/L de TiO_2 irradiada con 16 lámparas UV de $\lambda=365$ nm. Los parámetros del proceso fueron: la concentración de BPA inicial (20 ppm), la concentración del TiO_2 , el pH inicial (7) y la temperatura (25 °C). Los resultados indicaron que el 97% del BPA inicial se degradó después de 1 h de irradiación. El cromatograma de HPLC-UV (275 nm) de la disolución de BPA a los 30 minutos de irradiación UV, mostró que existía BPA sin reaccionar y algunos productos intermediarios en la mineralización del BPA, como ácido acético, p-hidroquinona, p-hidroxiacetofenona, p-hidroxibenzaldehído, y 4-hidroxifenil-2-propanol [68]. Se ha observado que la degradación del BPA se logra a través de la oxidación directa por los huecos de la banda de valencia (BV) y también debido a la oxidación con el $\bullet\text{OH}$ (Figura 13). Éstos dependen principalmente del fotocatalizador involucrado en el proceso. Los radicales $\bullet\text{OH}$ son los principales oxidantes que degradan el BPA. Se ha descrito la degradación mediante el ataque del radical $\bullet\text{OH}$ a las posiciones C4 o C4' de alta densidad electrónica en el grupo fenilo del BPA, generando los intermediarios radicales 4-isopropilfenilo e hidroquinona. Después de una hidroxilación adicional con radicales $\bullet\text{OH}$, los radicales 4-isopropilfenilo se convierten en 4-(2-hidroxiopropan-2-il) fenol. Después de una deshidratación, esto producirá el p-isopropenilfenol. Un ataque adicional con radicales $\bullet\text{OH}$ produce el ácido 4-hidroxibenzoico y el 4-hidroxibenzaldehído. Se supone que todos los intermediarios aromáticos se oxidan aún más mediante reacciones de ruptura del anillo en ácidos orgánicos (como el ácido fórmico, el ácido acético y el etanal), llegando a la mineralización completa por la formación de H_2O y del gas CO_2 . La ruta de degradación se muestra en la figura 13.

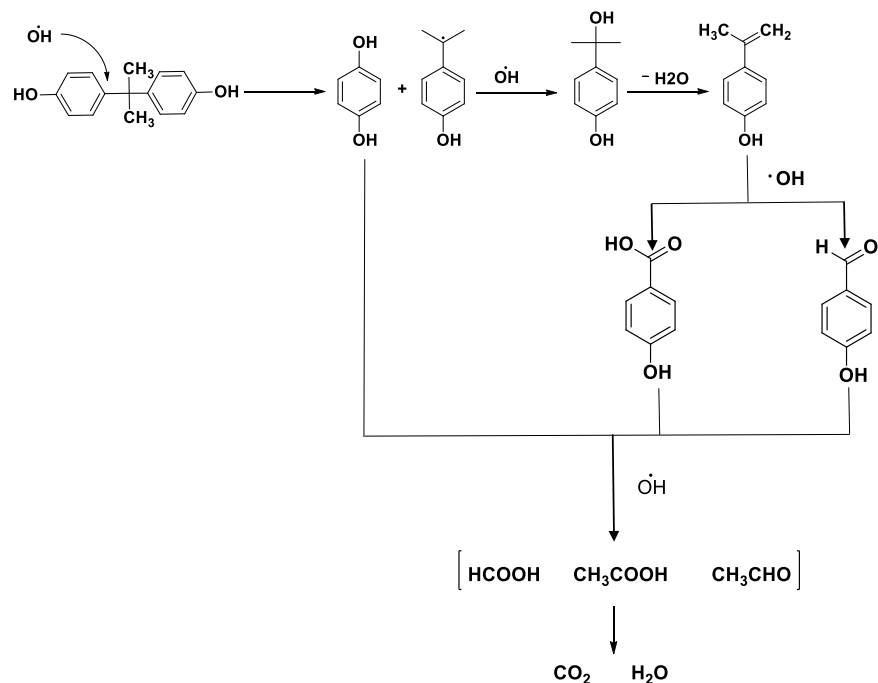


Figura 13. Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica del BPA [68].

Para el caso de la degradación de BPA en TiO_2 soportado, los tiempos igualmente varían entre 1 y 48 h. Para el tiempo de degradación más corto, la reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio de 2 L con TiO_2 inmovilizado en PTFE e irradiado con una lámpara UV de $\lambda=300$ nm. La concentración de BPA inicial (90 ppm). Los resultados indicaron que el 98% del BPA inicial se degradó después de 1 h de irradiación [68].

Azul de metileno

El azul de metileno (AM) es un colorante que tiene un amplio uso en la industria, como tintes para el cabello, forma parte de colorantes para papel, algodones, lanas y pieles de animales. De este colorante, se ha determinado que en materia sanitaria la exposición a elevadas concentraciones causa aumento del ritmo cardiaco, vómitos, mareos, la cianosis y la necrosis de tejido expuesto, además la mayor parte de los colorantes son mutágenos o cancerígenos lo que convierte a este tipo de compuestos en un problema de salud pública, en este sentido, se utiliza como molécula modelo al cloruro de metiltionina comúnmente conocida como azul de metileno, el estudio de esta molécula puede extenderse en buena medida a compuestos que contienen grupos azo, como fertilizantes y plaguicidas, ya que es este grupo el que genera el mayor grado de toxicidad. La coloración que presentan las aguas residuales es un indicador de la contaminación de la misma a causa de azocompuestos tales como las tintas (azul de metileno, rojo Congo, naranja de metilo, etc), la coloración es notoria incluso con una

concentración de 0.5 ppm en el medio acuoso, por lo que la descarga de estas aguas residuales en el ecosistema es una fuente dramática de contaminación y perturbación de la vida acuática impidiendo el paso de luz para que se realicen los procesos microbiológicos necesarios para el equilibrio de los ecosistemas [69].

3. JUSTIFICACIÓN

Los CE se han convertido en un riesgo para la salud pública en todo el planeta. El bisfenol A y el ftalato de dibutilo, por ejemplo, son disruptores endocrinos capaces de causar desequilibrios en el sistema hormonal a concentraciones muy bajas. El consumo de alimentos y bebidas contaminados por exposición a materiales que contienen estas sustancias, tales como el recubrimiento de latas o recipientes hechos con polímeros de muy diversa clase.

Por ello, la importancia en la búsqueda de alternativas que conduzcan a la mineralización total de este tipo particular de contaminantes.

La fotocatalisis mediante TiO_2 soportado es una opción para degradar CE ya que se evita la recuperación del semiconductor. Los microrreactores han probado sus ventajas en los procesos de degradación intensiva, sin embargo, aún falta entender las condiciones locales y fenómenos relevantes de los sistemas particulares. El uso de microrreactores de flujo pistón utilizando condiciones optimizadas de procesos de oxidación avanzada con óxido de titanio soportado y luz UV-LED es una alternativa a la descontaminación continua de grandes cantidades de agua.

En este proyecto se evaluaron parámetros operacionales en la degradación de azul de metileno y bisfenol como moléculas modelo en microrreactores y TiO_2 como catalizador, y una vez obtenidos, se utilizaron para degradar ftalato de dibutilo, un contaminante emergente de importancia en salud pública.

4. HIPÓTESIS

El uso de microrreactores de flujo continuo utilizando condiciones optimizadas de procesos de oxidación avanzada con óxido de titanio soportado y luz UV-LED es una alternativa a la descontaminación continua. Es posible mejorar la ERD o los tiempos de degradación para las moléculas modelo AM (ERD 99.9%) y BPA (ERD 98%) en medio soportado. Para dichas ERD los tiempos de reacción han sido 6 y 24 horas, respectivamente [59-65].

5. OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener parámetros operacionales en la degradación de dos moléculas modelo: cloruro de metiltionina (AM) y bisfenol A (BPA) en un microrreactor de flujo continuo mediante fotocatalisis heterogénea con óxido de titanio soportado y diodos emisores de luz ultravioleta.

Objetivos específicos

- a) Obtener parámetros operacionales como eficiencia de degradación y tiempos característicos, a partir de condiciones experimentales como caudal, temperatura, concentración de especies oxidantes y potencial de hidrógeno en la degradación de dos moléculas modelo como cloruro de metiltionina y el bisfenol A con TiO_2 soportado y UV-LED en un microrreactor de flujo continuo.
- b) Optimizar las variables de proceso mediante un diseño de experimentos tipo 2^k .
- c) Determinar las constantes de velocidad de reacción aparentes (k_{app}) de cada molécula modelo k_{AM} y k_{BPA} bajo las mejores condiciones de operación.

6. METODOLOGÍA

6.1 Reactivos y equipo

El dióxido de titanio comercial Degussa P25 tiene el 75% de anatasa y 25% de rutilo, con un área superficial específica de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 21 nm, es el TiO_2 estándar en aplicaciones medioambientales para fotocatalisis. El TiO_2 fue soportado en silicona. El método para soporte se realizó como se describe en la literatura. El peróxido de hidrógeno H_2O_2 utilizado fue una disolución al 30% v/v marca J. T. Baker. Para todas las disoluciones amortiguadoras, suspensiones y medios de reacción, se utilizó agua destilada, desionizada y hervida. Para ello se utilizó una destiladora marca Felisa modelo FE-393 y una desionizadora con un sistema de dos cartuchos marca Barnstead modelo B-pure con resistividad de $1.0 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, COT menor a 5 ppb y libre de partículas con diámetro menor a $0.22 \mu\text{m}$. Otros reactivos utilizados fueron disoluciones de NaOH, HCl 0.1 N estandarizadas con biftalato de potasio como patrón primario grado analítico Sigma-Aldrich.

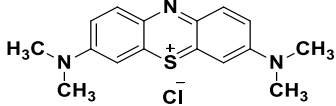
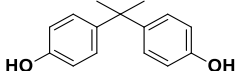
La fuente de luz utilizada fue una lámpara de luz LED de 42 diodos de emisión de luz UV a longitud de onda de 365-405 nm y potencia de 80 W.

El ajuste del pH fue realizado con un potenciómetro de mesa marca Oakton modelo 510, equipado con un electrodo de vidrio y calibrado con disoluciones amortiguadoras estándar comerciales de pH 4 y 10. El seguimiento de las reacciones y las curvas de calibración se realizaron en un espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible, modelo Lambda, marca Perkin-Elmer.

Se evaluaron dos moléculas modelo: a) cloruro de metiltionina (azul de metileno, AM), marca Meyer, grado industrial y; b) un disruptor endocrino bisfenol A (BPA). El bisfenol A grado reactivo con 99% de pureza, marca Aldrich.

Las estructuras y masa molar de cada uno de los contaminantes utilizados se muestran en la tabla 7, siendo la longitud de onda de seguimiento de la reacción de degradación de 664 nm para AM y de 276 nm para BPA.

Tabla 7. Estructura, longitud de onda de seguimiento y masa molar de los compuestos orgánicos utilizados.

Núm.	Nombre (común)	Estructura	λ (nm)	Masa molar (g/mol)
1	Cloruro de metiltionina (Azul de metileno)		664	319.85
2	4,4'-(propano-2,2-diil)difenol (Bisfenol A)		276	228.15

6.2 Microrreactor de flujo continuo

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un microrreactor tubular de flujo continuo modelo Asia, marca Syrris. El microrreactor de borosilicato tiene una longitud de 10 cm y un diámetro interno de 10 mm, siendo el volumen total del reactor sin el soporte de 7.054 cm³. El volumen del empaque de silicona con TiO₂ soportado fue de 6.56 cm³, 9 mm de diámetro externo y 10 cm de largo (área superficial de 29.55 cm²). El volumen total del reactor empacado fue de 0.494 cm³, quedando una relación *área superficial / volumen de reacción* de 59.82 cm⁻¹, mientras que la tubería del sistema de flujo ocupó un volumen de 0.973 cm³. Cabe mencionar que los microrreactores se caracterizan por presentar una relación área superficial/volumen elevada. En un canal típico el ancho puede ser de 100 μ m con una longitud de 2000 μ m (2 mm). De este modo, se puede reducir la resistencia a la transferencia de masa, resistencia presente siempre en reactores más grandes. Como consecuencia, las reacciones catalizadas en la superficie se pueden facilitar en gran medida debido a que pueden llevarse a cabo isotérmicamente. Estas características brindan la oportunidad para que los microrreactores se utilicen para estudiar la cinética intrínseca de las reacciones.

El control de temperatura del microrreactor se realizó mediante la unidad de calentamiento Peltier por conducción de la marca Syrris modelo Asia. El control del flujo continuo se realizó mediante una bomba peristáltica, marca ISMATEC con flujos desde 1 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ hasta 13 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$. La disolución fue irradiada a través de una ventana de cristal de borosilicato del reactor tubular por una fuente de luz UV LED de 80 Watts, 750 lúmenes y 418 pie-candela. La intensidad de la irradiación de la lámpara fue medida por un luxómetro marca Control Company.

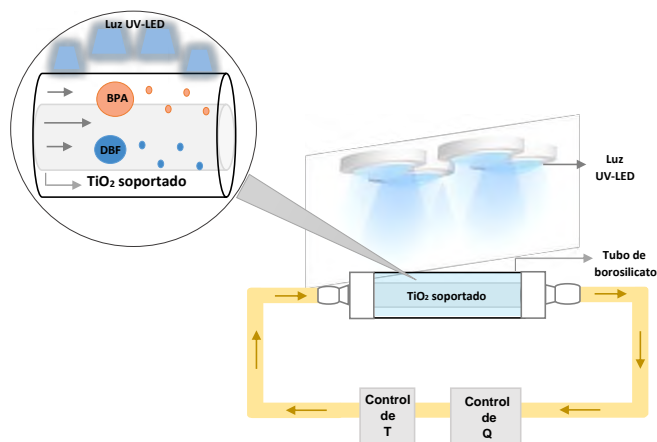


Figura 14. Microrreactor de flujo continuo con control de Q y T .

6.3 Parámetros de operación en el proceso de degradación

El proceso de degradación de contaminantes emergentes propuesto por el diseño de experimentos, constó de cuatro variables de operación o variables independientes: potencial de hidrógeno (pH), temperatura (T), velocidad de flujo (Q) y la concentración del H_2O_2 . La concentración inicial de cada contaminante fue la misma en todos los experimentos. Las variables dependientes o variables respuesta fueron: el tiempo de degradación (t), pH_{final} constante de velocidad aparente (k_{app}) y la eficiencia de la reacción de degradación (ERD). Todos los valores implicados en la reacción se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Constantes y variables dependientes e independientes de la reacción de degradación.

Variables independientes				Variables dependientes	Constantes
pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ (ppm)		
4	20	1	0	<ul style="list-style-type: none"> Tiempo de degradación (t) pH_{final} Constante de velocidad aparente (k_{app}) Eficiencia de la reacción de degradación (ERD) 	<ul style="list-style-type: none"> Fuente de energía (UV LED) Concentración inicial $[CE]_0$
10	40	10	2		

6.4 Diseño experimental de la degradación mediante fotocatalisis con TiO_2 soportado

El diseño de experimentos utilizado fue un diseño factorial tipo 2^k , con 4 factores y dos niveles: la variable x_1 , el potencial de hidrógeno (pH , niveles de 4 y 10); la variable x_2 , la temperatura (T , 20 °C en su valor mínimo y 40 °C en su máximo); la variable x_3 , el caudal (Q , 1 $\frac{mL}{min}$ en su valor mínimo y 10 $\frac{mL}{min}$ el máximo); la variable x_4 , el peróxido de hidrógeno ($[H_2O_2]$, 0 ppm en su valor mínimo y 2 ppm en su valor máximo). El número de experimentos

realizados fue 16, esto es 2^4 para cada variable de salida (Tabla 9). Los resultados del diseño factorial fueron analizados utilizando el software estadístico MINITAB 18.

Tabla 9. Factores y niveles del diseño experimental*.

Experimento	Factores			
	x_1	x_2	x_3	x_4
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ (ppm)
1	4 (-1)	20 (-1)	1.0 (-1)	0 (-1)
2	4 (-1)	20 (-1)	1.0 (-1)	2 (+1)
3	4 (-1)	20 (-1)	10.0 (+1)	0 (-1)
4	4 (-1)	20 (-1)	10.0 (+1)	2 (+1)
5	4 (-1)	40 (+1)	1.0 (-1)	0 (-1)
6	4 (-1)	40 (+1)	1.0 (-1)	2 (+1)
7	4 (-1)	40 (+1)	10.0 (+1)	0 (-1)
8	4 (-1)	40 (+1)	10.0 (+1)	2 (+1)
9	10 (+1)	20 (-1)	1.0 (-1)	0 (-1)
10	10 (+1)	20 (-1)	1.0 (-1)	2 (+1)
11	10 (+1)	20 (-1)	10.0 (+1)	0 (-1)
12	10 (+1)	20 (-1)	10.0 (+1)	2 (+1)
13	10 (+1)	40 (+1)	1.0 (-1)	0 (-1)
14	10 (+1)	40 (+1)	1.0 (-1)	2 (+1)
15	10 (+1)	40 (+1)	10.0 (+1)	0 (-1)
16	10 (+1)	40 (+1)	10.0 (+1)	2 (+1)

*Constantes $[AM]_0$ y la fuente de luz (LED-UVA).

6.5 Degradación de los contaminantes

Todos los experimentos fueron realizados mediante el siguiente procedimiento: la degradación de los contaminantes de concentración inicial conocida (Tabla 10) se llevó a cabo en un microrreactor tubular de flujo continuo. El microrreactor fue empacado con TiO_2 soportado sobre un polímero de silicona. Una vez ajustados los parámetros experimentales (pH , T , H_2O_2 , Q) se expuso la disolución a la fuente de luz UV LED para iniciar la reacción. Por último, en experimentos independientes a tiempos de exposición de 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 horas se analizó el cambio en la concentración de la muestra con respecto a la concentración inicial en un espectrofotómetro de ultravioleta-visible.

Tabla 10. Concentración inicial de los contaminantes.

Contaminantes	[μM]
Cloruro de metiltionina (AM)	31.2
Bisfenol A (BPA)	430

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de oxidación avanzada (POA) propuesto para la degradación de las moléculas modelo, cloruro de metilitionina (AM) y bisfenol A (BPA) fue la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 soportado y luz UVA-LED realizada en un microrreactor de flujo continuo (μRFC).

7.1 Microreactor de flujo continuo empacado con TiO_2

Para llevar a cabo los experimentos fotocatalíticos en modo de flujo continuo se utilizó un microreactor vertical de flujo pistón que permitió utilizar el catalizador inmovilizado sobre un soporte polimérico de silicona. El reactor consiste en una columna cilíndrica de borosilicato que se emplea originalmente como columna de reacción empacada. La estructura del reactor consta de 3 piezas de ensamblaje hermético: el reactor, propiamente dicho, es un cilindro de borosilicato de 10 cm de largo y 10 mm de diámetro interno, y los sellos de entrada y salida del reactor con reducciones de 10/1.42 mm en la parte inferior y superior respectivamente. El catalizador soportado de 0.5 mm de espesor, sobre un polímero de silicona de 8.0 mm de diámetro, se colocó en posición paralela a la entrada de flujo y se mantuvo fijo y vertical debido a los filtros en los sellos de la columna del reactor. Las zonas de sujeción de la columna del reactor inhabilitan una zona de la superficie del catalizador a la que no accede la luz, factor que se tuvo en cuenta en los cálculos experimentales. De este modo, la mezcla de reacción, dirigida por la bomba peristáltica, debió ascender por el reactor de forma homogénea, sin generar caminos preferenciales para mantener una película fina de 500 μm de líquido sobre el catalizador (Figura 15).

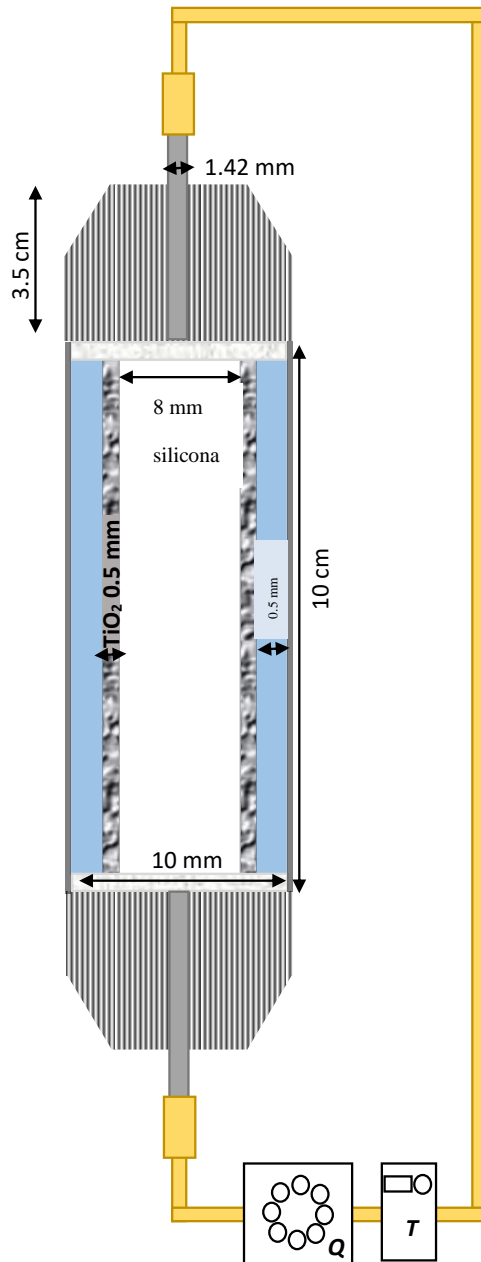


Figura 15. Reactor de flujo continuo con TiO_2 inmovilizado.

Los reductores de PTFE de los extremos del reactor permitieron el cierre hermético. El caudal Q fue controlado a través de una bomba peristáltica de dos canales y 12 rodillos para mantener el flujo constante de la disolución del contaminante hacia la parte inferior del reactor a través de un tubo de PTFE de 1.42 mm de diámetro interno y 30.97 cm de largo ($V_{\text{tubería}}=0.973 \text{ cm}^3$) a un caudal prefijado ($0.3 < Q < 15 \text{ cm}^3/\text{min}$). De este modo, la mezcla de reacción fue transferida al reactor relleno de la columna y siguiendo un

perfil de flujo plano hasta alcanzar la parte superior del reactor. Para asegurar la baja resistencia a la transferencia de masa, se cuidó que el grosor de la película de la disolución del contaminante (0.5 mm), fuera lo suficientemente pequeño y manejable. Además, la relación entre la superficie del catalizador (S_{TiO_2}) y el volumen de reactor ($V_{reactor}$): $S_{TiO_2}/V_{reactor}$ fue del orden de $5.982 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, esto es, el sistema se encontró en el intervalo de reactores microfluídicos.

$$\text{Diámetro del soporte polimérico} = DSP = 0.8 \text{ cm} \quad (62)$$

$$\text{Película TiO}_2 \text{ sobre polímero} = F_{TiO_2} = 0.05 \text{ cm} \quad (63)$$

$$\text{Altura soporte con TiO}_2 = h_{SP} = 10 \text{ cm} \quad (64)$$

Superficie de polímero cubierta por $TiO_2 = S_{TiO_2}$

$$S_{TiO_2} = (\pi) (DSP + 2 F_{TiO_2}) (h_{DSP+F_{TiO_2}}) + 2\pi (1/2(DSP + 2 F_{TiO_2}))^2 \quad (65)$$

$$S_{TiO_2} = \pi(0.9)(10) \text{ cm}^2 + 2\pi(0.45)^2 \text{ cm}^2 = 28.27 \text{ cm}^2 + 1.27 \text{ cm}^2 \quad (66)$$

$$S_{TiO_2} = 29.54 \text{ cm}^2$$

Volumen de la columna de reactor vacío

$$\text{Diámetro carcasa del reactor} = DCR = 1.0 \text{ cm} \quad (67)$$

$$\text{Altura carcasa del reactor} = h_{DCR} = 10.0 \text{ cm} \quad (68)$$

$$V_{carcasa reactor} = (\pi) (DCR/2)^2 (h_{DCR}) \quad (69)$$

$$V_{carcasa reactor} = (\pi) (0.47 \text{ cm})^2 (10) = 7.054 \text{ cm}^3 \quad (70)$$

Volumen de polímero cubierto por TiO_2

$$V_{soporte de TiO_2} = (\pi) (0.45)^2 (10) = 6.36 \text{ cm}^3 \quad (71)$$

$$V_{reactor} = V_{carcasa reactor} - V_{soporte TiO_2} = 7.054 \text{ cm}^3 - 6.36 \text{ cm}^3 = 0.694 \text{ cm}^3 \quad (72)$$

$$\frac{S_{TiO_2}}{V_{reactor}} = \left(\frac{29.54 \text{ cm}^2}{0.694 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10000 \text{ cm}^2} \right) \left(\frac{1 \times 10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} \right) = 4.26 \times 10^3 \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \quad (73)$$

Una vez alcanzada la parte superior del reactor de flujo continuo, la reacción se dejó fluir en recirculación de forma continua en una tubería de 1 mm de diámetro externo. A tiempos determinados, el volumen total de reacción fue analizado en un espectrómetro UV-Vis mediante barrido de longitud de onda λ .

7.2 Degradación de cloruro de metiltionina

La reacción de degradación fotocatalítica se llevó a cabo irradiando el μ RFC con una lámpara de luz UVA con 42 LEDs y 80 W. En cada experimento, se colocó la lámpara UV a una distancia de 10 cm del μ RFC, mientras se inyectaba una disolución de concentración inicial de 31.2 μ M del cloruro de metiltionina (AM) mediante una bomba peristáltica a través del μ RFC a dos caudales Q . El efecto de las condiciones POA a tiempos de degradación establecidos, fueron analizados mediante espectrofotometría de UV-Vis.

Para encontrar las condiciones óptimas de degradación del AM se han evaluados los efectos principales y de interacción de las variables independientes: pH , T , Q y la concentración de H_2O_2 en el ERD. El DoE constó de 16 experimentos independientes (Tabla 9) para cada uno de los tiempos de reacción característicos $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas, esto es 96 experimentos para cada contaminante.

Tiempos de reacción característicos en la degradación del AM

Los tiempos de reacción se establecieron de acuerdo con un análisis bibliográfico, siendo como máximo un tiempo de reacción de t_{4h} horas con el fin de que los resultados fueran comparables con la literatura [62] y un tiempo mínimo de reacción de $t_{0.25h}$ horas.

En la figura 16 se muestran los valores individuales de la ERD de AM y en la tabla 11 se muestran los ERD máximos a los tiempos $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas. El ERD máximo obtenido a las $t_{0.25h}$ horas y $t_{0.5h}$ horas fue del 94.3% para ambos tiempos de reacción, siendo este mayor al descrito en la literatura [62] en donde se obtuvo un ERD del 90.3 % a las $t_{4.5h}$ horas. En una hora de reacción, esto es, al tiempo t_{1h} se alcanzó una ERD del 98.2 % mientras que en la literatura a las 24 h de tratamiento alcanzó un 99.9 % [66]. En este trabajo de tesis a los tiempos de reacción t_{2h} , t_{3h} y t_{4h} horas se logró obtener una ERD del 100 %.

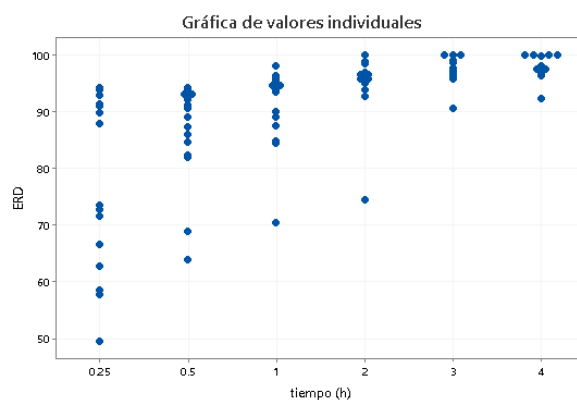


Figura 16. Valores individuales de la ERD del AM.

Tabla 11. ERD_{max} del AM correspondientes al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

t (h)	ERD_{max}
0.25	94.3
0.5	94.3
1	98.2
2	100
3	100
4	100

A continuación, se realiza un análisis estadístico de los tiempos de reacción $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora con la finalidad de observar los efectos de las variables de operación pH , T , Q y $[H_2O_2]$ sobre el ERD. Los gráficos del análisis estadístico de los tiempos $t_{0.5h}$, t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas se encuentran en el anexo I.

Factores que contribuyen en la reacción de degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$ y t_{1h}

De acuerdo con el diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 17) al tiempo $t_{0.25h}$ horas todos los factores son estadísticamente significativos, pero el término con mayor efecto estandarizado es el pH , lo que significa que la variación de la respuesta (ERD) depende, en mayor medida, del cambio del nivel del pH.

En el caso del t_{1h} horas, todos los factores son estadísticamente significativos, siendo los factores con mayor efecto estandarizado son el Q y pH , además se indica que la interacción entre factores $T^*Q^*[H_2O_2]$ y T^*Q tienen un efecto estadísticamente no significativo.

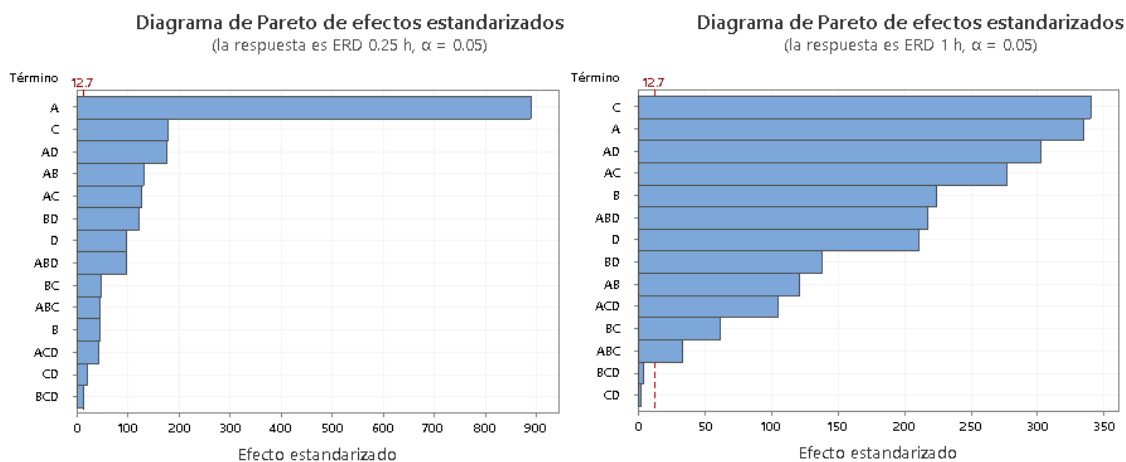


Figura 17. Diagrama de Pareto al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora, donde $A = pH$, $B = T$, $C = Q$, $D = [H_2O_2]$.

La figura 18 muestra los efectos principales de mayor influencia sobre la variable de respuesta ERD a los tiempos de reacción $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora (Figura 18).

A los 15 minutos de reacción ($t_{0.25h}$), el factor del pH muestra un gran efecto en el cambio de ERD de 30%, esto es, a pH 4 el ERD es de 64% y a pH 10 el valor medio de ERD es de 94%.

Los factores T y Q , muestran un incremento del 5% sobre el valor de las medias ajustadas, lo que significa que aumenta de un 75 a un 80%. Para este mismo tiempo de reacción, el valor de $[H_2O_2]$ máximo tiene un impacto negativo en la ERD disminuyendo de un 80 a un 75%.

Con el paso del tiempo t_{1h} hora el pH sigue mostrando un impacto significativo sobre la degradación del AM; al aumentar el intervalo de pH de 4 a 10, el valor de la media de ERD incrementa solo el 6 %, esto es, a pH 4 el ERD es de 88% y a pH 10 el valor medio de ERD es de 94%. Con respecto al Q , se observa un impacto significativo al incrementar el flujo de 1.0 a 10.0 mL/min, logrando un aumento del 7% sobre el valor de la media de ERD (a $Q = 1.0$ mL/min el ERD es 88% y a $Q = 10.0$ mL/min el ERD es del 95%). Sin embargo, la T y $[H_2O_2]$ muestran un impacto negativo al utilizar niveles altos correspondientes a estos parámetros (Figura 18). Al incrementar la T de 20 a 40°C el ERD disminuye 3.5 %, siendo que a T de 20 °C el ERD es igual a 93% y a T 40°C el ERD es igual a 89.5%.

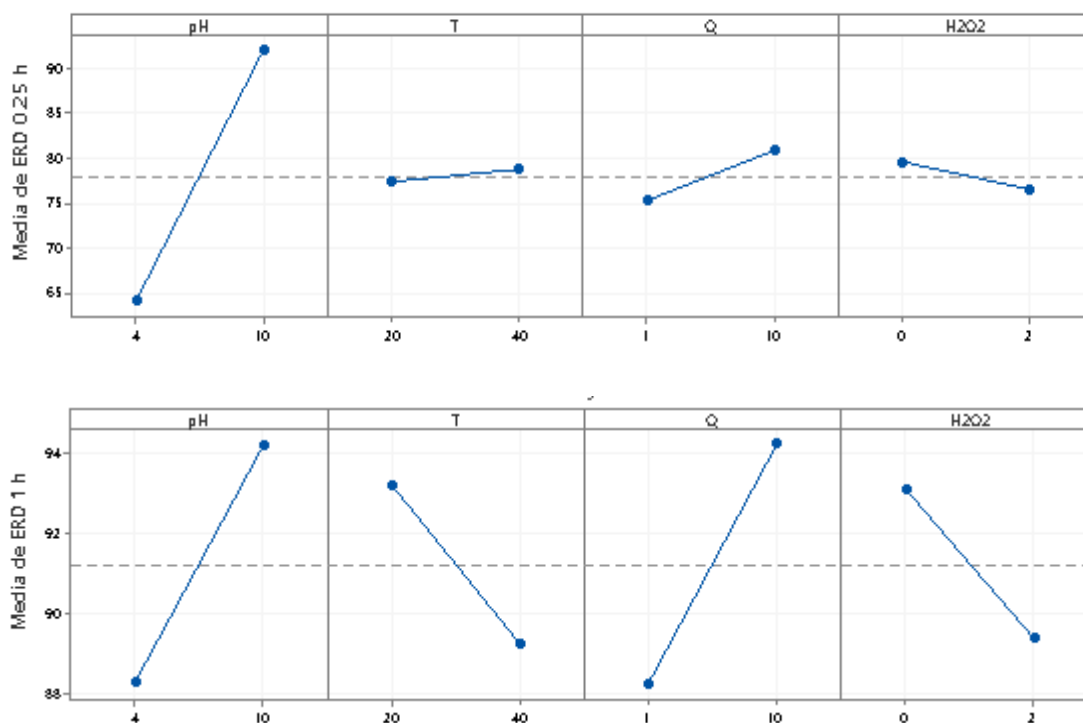
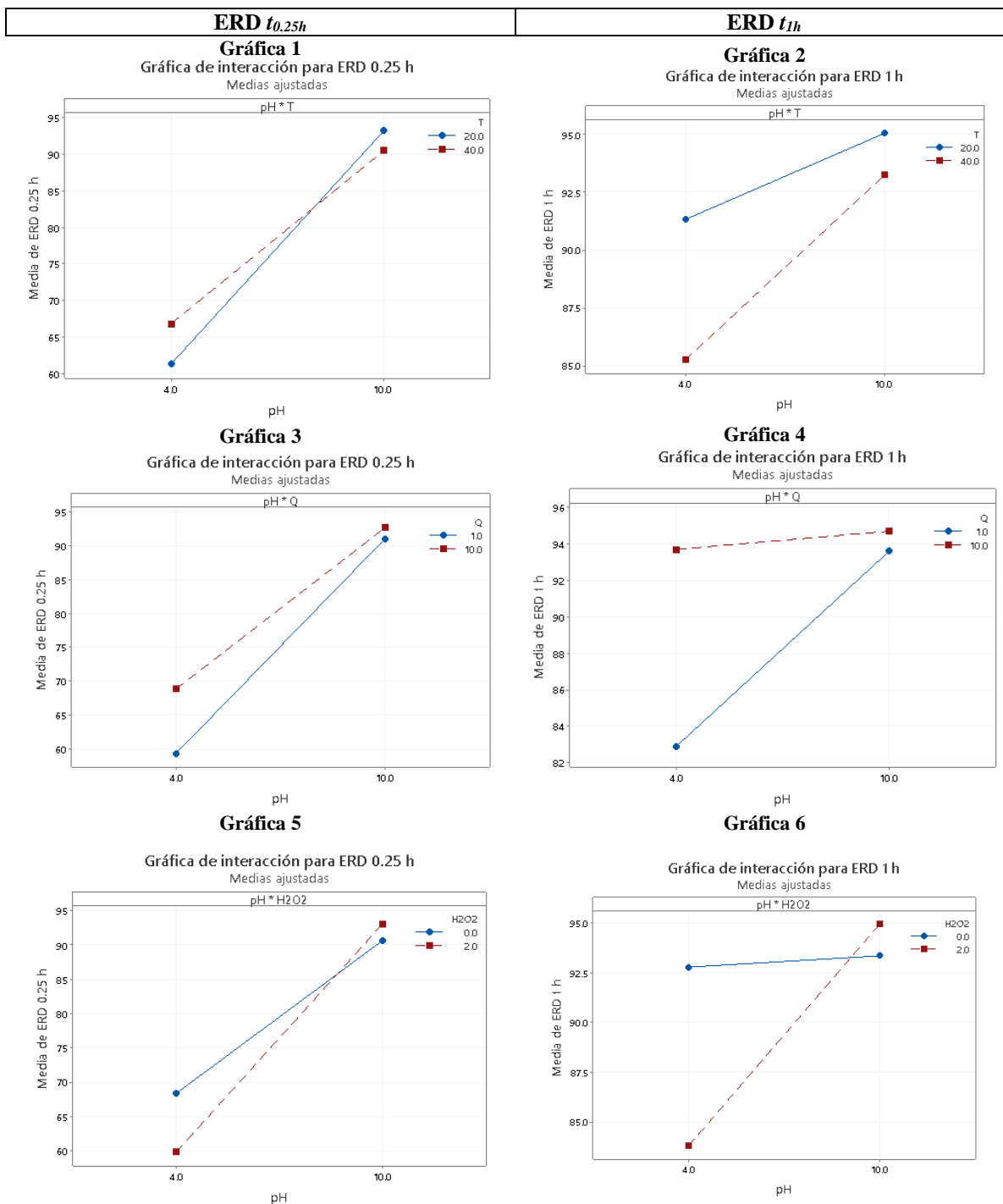


Figura 18. Efectos principales de pH , T , Q y $[H_2O_2]$ (medias ajustadas) en la ERD a 0.25 y 1 h de reacción.

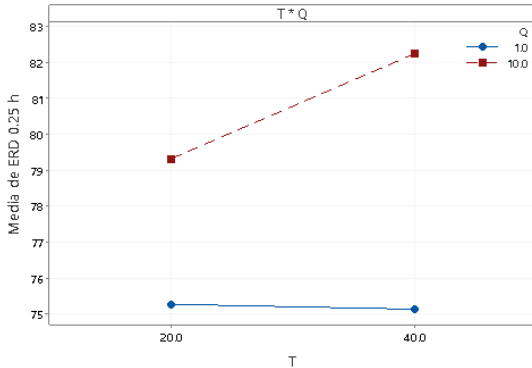
A continuación, se muestran las gráficas de interacción para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$ hora y t_{1h} hora (Gráficas 1-12). Generalmente, en los experimentos DoE se indica que hay un efecto de interacción sobre la variable de respuesta, en este caso ERD, cuando el efecto de un factor

depende del nivel en que se encuentra el otro. Cuando existe interacción las líneas obtenidas tienen una pendiente muy diferente, y si no hay interacción las líneas tienen pendientes similares, que son aproximadamente paralelas. En las gráficas de 1 a 12, sería el caso de las interacciones entre el pH y peróxido y la temperatura con peróxido.

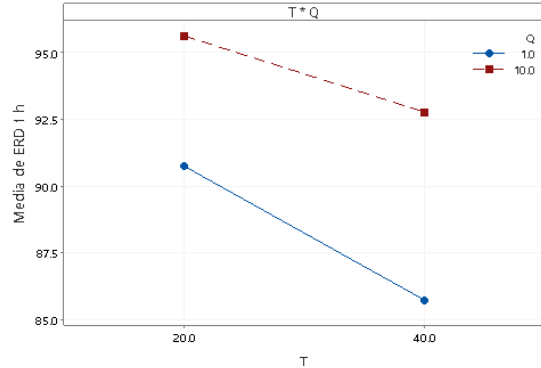
Gráficas 1-12. Interacción de dos factores para el ERD al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora.



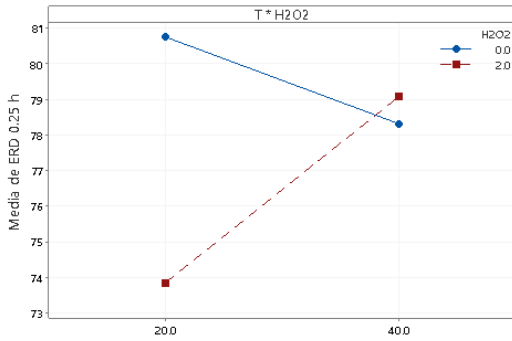
Gráfica 7
Gráfica de interacción para ERD 0.25 h
Medias ajustadas



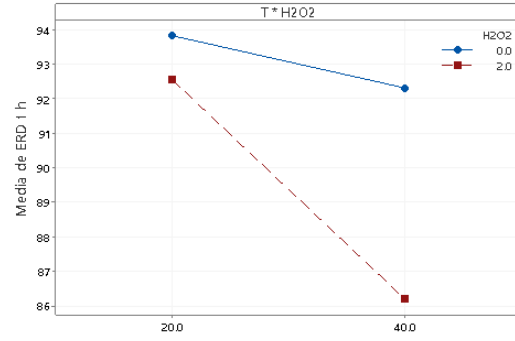
Gráfica 8
Gráfica de interacción para ERD 1 h
Medias ajustadas



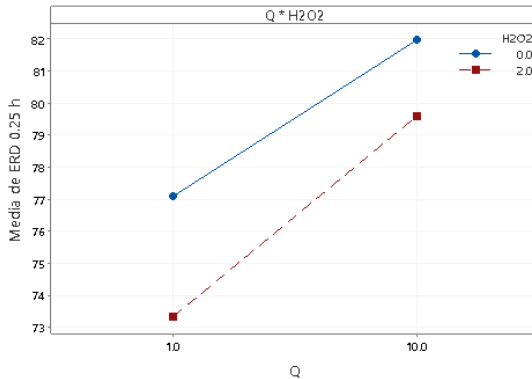
Gráfica 9
Gráfica de interacción para ERD 0.25 h
Medias ajustadas



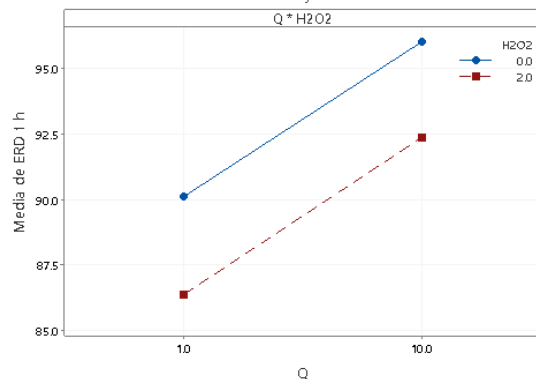
Gráfica 10
Gráfica de interacción para ERD 1 h
Medias ajustadas



Gráfica 11
Gráfica de interacción para ERD 0.25 h
Medias ajustadas



Gráfica 12
Gráfica de interacción para ERD 1 h
Medias ajustadas



La interacción $pH * T$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas, se aprecia que si el factor T cambia su valor de 20 a 40 °C la variable de respuesta ERD (media ajustada) aumenta de forma similar para ambos niveles del factor pH . En cuanto al tiempo t_{1h} hora, si el factor T a 20 °C cambia de pH 4 a 10 el ERD incrementa un 3.5 % aproximadamente. Pero al incrementar la T a 40 °C el ERD incrementa un 7.5 % mostrando mayor interacción.

En cuanto a la interacción $pH * Q$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas, el factor del Q cuando es igual a 1 mL/min incrementa un 30% en la variable respuesta al pasar de pH 4 a 10. Al incrementar el valor del Q , el ERD incrementa solo un 20 %. Al tiempo t_{1h} hora, se puede observar que si el pH se incrementa de 4 a 10 cuando $Q = 1$ mL/min, la respuesta ERD se incrementa un 11 %; pero si $Q = 10$ mL/min, la respuesta se incrementa solo un 1 %.

Con respecto a la interacción $pH * H_2O_2$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas, cuando la $[H_2O_2] = 0$ ppm la respuesta ERD incrementa un 21 % al aumentar el pH . Al incrementar la $[H_2O_2]$ a 2 ppm el ERD fue de un 34 %. Con el paso del tiempo t_{1h} hora, al incrementar el pH cuando la $[H_2O_2] = 0$ ppm, el ERD tiene un aumento del 0.5 %. En cambio, al utilizar una $[H_2O_2] = 2$ ppm, el ERD aumenta un 13 %.

La interacción $T * Q$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas, cuando $Q = 1$ mL/min y aumenta la temperatura el ERD decrece 0.5 %. Sin embargo, cuando $Q = 10$ mL/min el ERD aumenta un 3 %. Al tiempo t_{1h} hora, se observa una disminución del ERD con ambos valores de Q al aumentar la temperatura.

Al interaccionar $T * H_2O_2$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas, cuando la $[H_2O_2] = 0$ ppm la variable ERD disminuye un 3 % conforme aumenta la T . Al aumentar la $[H_2O_2]$ un 2 ppm el ERD aumenta un 5 % proporcional a la T . Con respecto al tiempo t_{1h} hora, se observa que el valor de ERD es mayor a T de 20 °C, pero disminuye al pasar a los 40 °C. El ERD disminuye un 2 % cuando la $[H_2O_2] = 0$ ppm y un 6.5 % cuando la $[H_2O_2] = 2$ ppm.

Al evaluar la interacción $Q * H_2O_2$ al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora se ve que, si el factor Q se aumenta, la respuesta ERD prácticamente no cambia en ambos niveles de H_2O_2 .

Efecto de las variables independientes en la degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$ y t_{1h}

A continuación, se evalúan los efectos de las variables independientes: pH , T , Q y la concentración de H_2O_2 en el ERD de la molécula modelo cloruro de metiltionina (AM) al tiempo de reacción $t_{0.25h}$.

Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$

El efecto del peróxido de hidrógeno en la degradación del AM (31.2 μ M) en presencia de TiO_2 soportado y de luz LED UVA, se muestra en los experimentos **1** al **8** para el tiempo de reacción 0.25 horas y del **9** al **16** para el tiempo de reacción t_{1h} hora (Tablas 12 y 13). En estas tablas se muestran las condiciones de reacción para cada uno de los experimentos

considerando las variables: pH , T , Q y la $[H_2O_2]$. También se presenta la variable de respuesta: porcentaje de la eficiencia de la degradación (EDR).

Para mejorar la actividad de degradación fotocatalítica al tiempo $t_{0.25h}$ horas, se requiere aumentar la concentración de radicales hidroxilo. Esto es posible al agregar diversas concentraciones de H_2O_2 . Los resultados demuestran que la mejora en el ERD del colorante AM al tiempo $t_{0.25h}$ horas tiene lugar después de la adición de 2 ppm de H_2O_2 en los experimentos **2, 4, 6 y 8**.

En el experimento **4**, se obtuvo el mayor porcentaje de degradación el cual fue de 94.3 % bajo las siguientes condiciones: $pH = 10$, $T = 20$ °C, $Q = 10$ mL/min y 2 ppm de H_2O_2 .

Tabla 12. Efecto del $[H_2O_2]$ en la degradación de AM a pH 10. Constantes: $[AM]_0$, $t_{0.25h}$

Experimento	Variables independientes				Variable respuesta
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD 0.25 h
1	10	20	1.0	0	91.1
2	10	20	1.0	2	93.9
3	10	20	10.0	0	93.8
4	10	20	10.0	2	94.3
5	10	40	1.0	0	88.0
6	10	40	1.0	2	91.4
7	10	40	10.0	0	89.9
8	10	40	10.0	2	92.9

La mejora en el ERD por adición de H_2O_2 aumenta la concentración del radical hidroxilo ya que inhibe la recombinación $e^- - h^+$ según las siguientes ecuaciones:



En cambio, a tiempos de reacción de 1 hora cuando la cantidad de H_2O_2 se incrementa a 2 ppm, no hubo una mejora adicional en la actividad fotocatalítica con respecto al tiempo (experimentos **10, 12, 14, 16**). Siendo el experimento **15**, en el cual se obtuvo el mayor ERD del 98.2 % bajo las siguientes condiciones: $pH = 4$, $T = 40$ °C, $Q = 10$ y 0 ppm de H_2O_2 .

Tabla 13. Efecto del $[H_2O_2]$ en la degradación de AM a pH 4. Constantes: $[AM]_0$, t_{1h}

Experimento	Variables independientes				Variable respuesta
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD t_{1h}
9	4	20	1.0	0	89.1
10	4	20	1.0	2	84.4
11	4	20	10.0	0	96.3
12	4	20	10.0	2	95.5
13	4	40	1.0	0	87.54
14	4	40	1.0	2	70.5
15	4	40	10.0	0	98.2
16	4	40	10.0	2	84.8

Efecto del potencial de hidrógeno (*pH*)

De acuerdo con la literatura, el *pH* de la disolución es, con mucho, el principal factor que influye en la velocidad del proceso fotocatalítico, debido a múltiples factores como el estado de ionización de la superficie de TiO₂.

Por lo tanto, la superficie de TiO₂ está cargada positivamente en medios ácidos, mientras que está cargado negativamente en medio alcalino.

El efecto del potencial de hidrógeno se muestra en la tabla 14 para el tiempo *t*_{0.25h} horas y en la tabla 15 para el tiempo *t*_{1h} hora. En ellas se presenta la variable de salida (EDR), resultado de la degradación del AM bajo las distintas condiciones POA. Como se muestra en la tabla 14, a tiempos de reacción de *t*_{0.25h} horas el ERD incrementa un 36.6 % al pasar de *pH* 4 a 10 bajo las mismas condiciones de reacción.

Tabla 14. Comparación del efecto del *pH* en el ERD del AM al tiempo *t*_{0.25 h}.

Experimentos comparados	Variables independientes				Variable respuesta
	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Q</i> (mL/min)	[H ₂ O ₂] ppm	ERD <i>t</i> _{0.25h}
4 vs 12	10	20	10.0	2	94.3 %
	4	20	10.0	2	57.7 %

Mientras que al tiempo de reacción de *t*_{1h} hora (Tabla 15) el descenso en el *pH* dio como resultado una incremento en el porcentaje de degradación. Esto puede deberse a una mayor adsorción del colorante AM en la superficie del catalizador.

Tabla 15. Efecto del *pH* en el ERD del AM al tiempo *t*_{1h}.

Experimentos comparados	Variables independientes				Variable respuesta
	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Q</i> (mL/min)	[H ₂ O ₂] ppm	ERD <i>t</i> _{1h}
7 vs 15	10	40	10.0	0	99.1 % acumulado (84.8% del 5.7% restante a los 0.25 h)
	4	40	10.0	0	99.2 % acumulado (98.2% del 42.3% restante a los 0.25 h)

Las condiciones óptimas de degradación en este estudio fueron determinadas aplicando un diseño factorial 2^{*k*}, con cuatro factores y dos niveles. La respuesta (*y*) refleja el porcentaje de eficiencia de degradación (ERD) del AM. Los factores (*x*_{*i*}), y sus rangos y niveles, se resumen

en la tabla 9. La relación entre la ERD y los diferentes factores queda establecida en las ecuaciones **78** y **79**. Los coeficientes fueron determinados mediante Minitab@:

$$\begin{aligned} \text{ERD } t_{0.25h} = & 54.955 + 3.8913 \text{ pH} - 0.27203 T - 0.2813 Q - 25.950 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.011956 \text{ pH}^*T + 0.06597 \text{ pH}^*Q \quad (78) \\ & + 2.7226 \text{ pH}^*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.049838 T^*Q + 0.52101 T^*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.2840 Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 0.005394 \text{ pH}^*T^*Q - 0.050937 \text{ pH}^*T^*[\text{H}_2\text{O}_2] - 0.05069 \text{ pH}^*Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.004931 T^*Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] + e \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ERD } t_{1h} = & 85.497 + 1.1949 \text{ pH} - 0.03342 T + 0.5975 Q + 6.1622 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.016218 \text{ pH}^*T - 0.04694 \text{ pH}^*Q \quad (79) \\ & - 0.65134 \text{ pH}^*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.028046 T^*Q - 0.56121 T^*[\text{H}_2\text{O}_2] + 0.50991 Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 0.002157 \text{ pH}^*T^*Q + 0.063625 \text{ pH}^*T^*[\text{H}_2\text{O}_2] - 0.068241 \text{ pH}^*Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] - 0.000917 T^*Q^*[\text{H}_2\text{O}_2] + e \end{aligned}$$

A partir de **78** y **79**, se realizó la optimización de la respuesta en la degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora (Tabla 16).

Tabla 16. Optimización de la respuesta para AM a los tiempos $t_{0.25h}$ y t_{1h} .

Variable	Valor optimizado	ERD $t_{0.25h}$	Valor optimizado	ERD t_{1h}
pH	10	94.3 %	4	98.2 %
T (°C)	20		40	
Q (mL/min)	10		10	
[H ₂ O ₂] ppm	2		0	

Como se puede observar, cuando hay un incremento en la temperatura, el pH disminuye, de igual forma una disminución de la temperatura implica un aumento en el pH. La causa de que se afecte el pH del agua por la temperatura es que cuando aumenta la temperatura, las moléculas tienden a separarse en sus elementos: hidrógeno y oxígeno. Al aumentar la proporción de moléculas descompuestas se produce más hidrógeno, lo cual por supuesto aumenta a su vez el potencial de hidrógeno pH.

En la figura 19, se muestran las gráficas de superficie del ERD con los valores optimizados para AM al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{1h} hora.

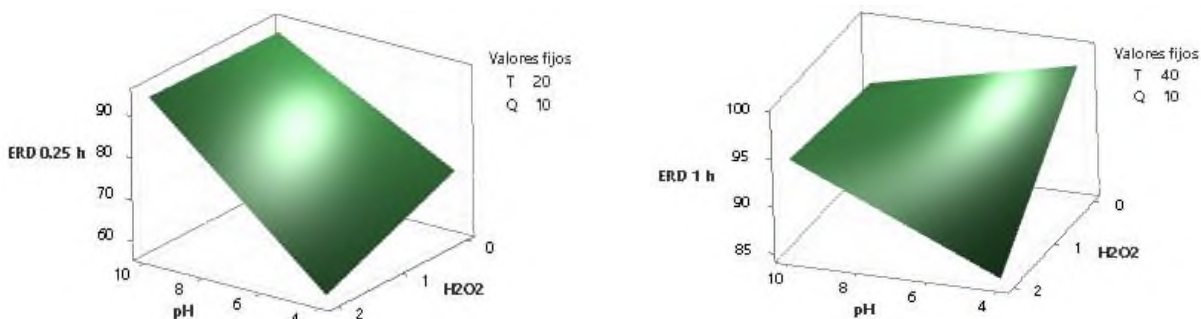


Figura 19. Superficie de respuesta del ERD de AM a los tiempos $t_{0.25h}$ y t_{1h}

7.2 Degradación del bisfenol A

La reacción de degradación fotocatalítica del BPA se llevó a cabo siguiendo el DoE aplicado en la degradación de la molécula modelo AM. La concentración inicial de la disolución de BPA fue de $430 \mu\text{M}$. Para encontrar las condiciones óptimas de degradación del BPA se han evaluado los efectos principales y de interacción de las variables independientes: pH , T , Q y la concentración de H_2O_2 en el ERD. El DoE constó de 16 experimentos independientes (Tabla 9) para los tiempos de reacción característicos $t_{0.25h}$, t_{2h} , t_{4h} , t_{6h} , t_{12h} , t_{24h} en horas.

Tiempo de reacción en la degradación del BPA

Los tiempos de reacción se establecieron de acuerdo con un análisis bibliográfico, siendo como máximo un tiempo de reacción de 24 horas y un tiempo mínimo de reacción de $t_{0.25h}$ horas con el fin de que los resultados fueran comparables con la literatura [65].

De acuerdo con los espectros de absorción obtenidos a partir del análisis de los 16 experimentos independientes a los tiempos de reacción t_{4h} , t_{6h} , t_{12h} y t_{24h} en horas se observa un incremento en los valores de la absorbancia con respecto al tiempo de reacción en la región de 250 a 270 nm, como ejemplo se muestra el experimento 4 (Figura 20). Lo cual puede indicar que a tiempos de reacción t_{4h} , t_{6h} , t_{12h} y t_{24h} en horas se lleva a cabo la formación de intermediarios de reacción [71]. Según las condiciones de reacción se ha propuesto la formación de intermediarios como: 4-isopropilfenol, 4- hidroxibenzaldehído, hidroquinona, hidroxiacetofenona, o algunos ácidos carboxílicos como ácido acético y ácido fórmico. Esto implica una disminución en el ERD del BPA, debido a que estas nuevas moléculas generan una competencia por los sitios activos del catalizador y hacen que la reacción sea más lenta. Sin embargo, a tiempos de reacción más cortos como el tiempo t_{2h} horas no se muestra tal

comportamiento, por el contrario, disminuye el valor de la absorbancia en diferentes niveles de acuerdo con las condiciones de reacción.

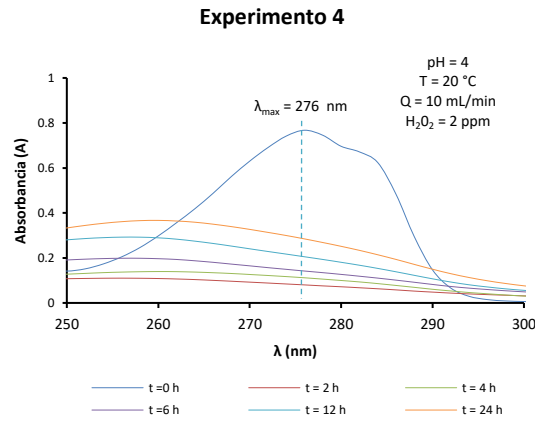


Figura 20. Experimento 4, degradación del BPA a pH 4.

A continuación, se realiza un análisis estadístico al tiempo de reacción t_{2h} horas con la finalidad de observar los efectos de las variables de operación pH , T , Q y $[H_2O_2]$ sobre el ERD. Los gráficos del análisis estadístico de los tiempos t_{4h} , t_{6h} , t_{12h} y t_{24h} en horas se encuentran en el anexo II.

Análisis estadístico de la reacción de degradación del BPA al tiempo t_{2h} horas

De acuerdo con el diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 21) de la degradación del BPA al tiempo t_{2h} , se observa que las variables, de manera individual o en interacción, tiene un efecto significativo sobre el proceso de degradación del BPA. Siendo el factor D correspondiente a la $[H_2O_2]$ quien logra tener un mayor porcentaje y efecto estandarizado sobre la degradación del BPA (Figura 22).

$$\mathbf{A} = pH, \mathbf{B} = T, \mathbf{C} = Q, \mathbf{D} = [H_2O_2].$$

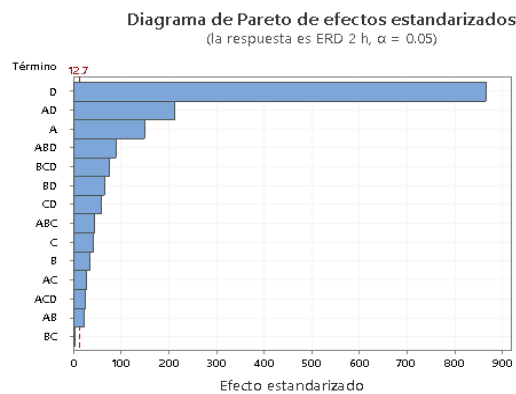


Figura 21. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del ERD del BPA al tiempo t_{2h} .

Por otra parte, la gráfica de efectos principales individuales con medias ajustadas (Figura 22) confirma que la $[H_2O_2]$ tiene mayor efecto en la degradación en comparación con las demás variables. Mostrando un ERD del 60 % sobre el valor de la media al aumentar la $[H_2O_2]$ de 0 a 2 ppm. Mientras tanto, al incrementar el valor del pH de 4 a 10 se tienen un aumento del ERD del 15 % sobre el valor de la media. Por otra parte, se aprecia que, si el factor T y Q aumentan, la variable de respuesta ERD (media ajustada) aumenta de forma similar para ambos niveles de estos factores. El aumento del ERD fue aproximadamente del 5 % sobre el valor de la media. En conclusión, se recomienda trabajar a niveles altos de cada variable.

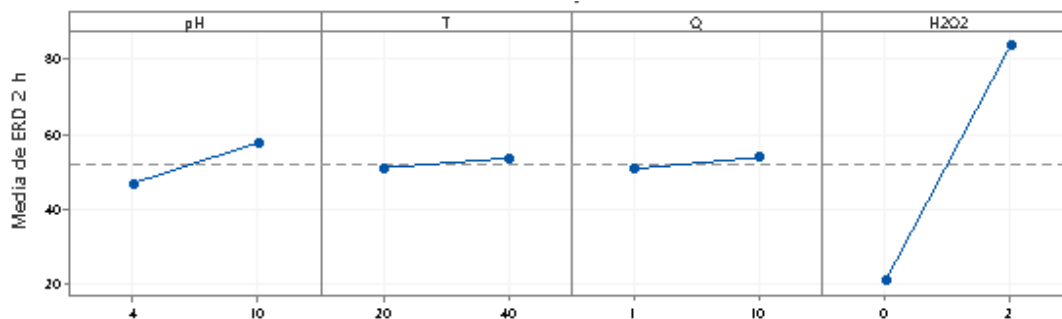
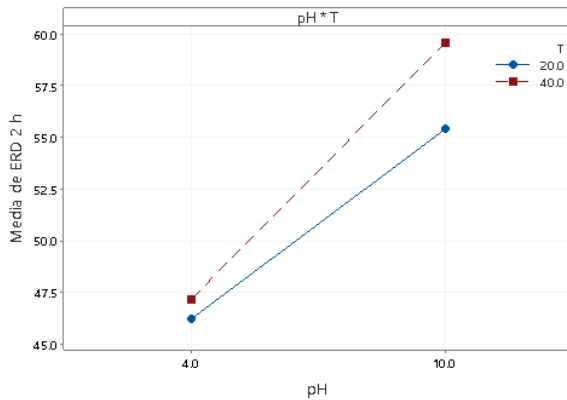


Figura 22. Efectos principales individuales (medias ajustadas) en la ERD de BPA a 2h

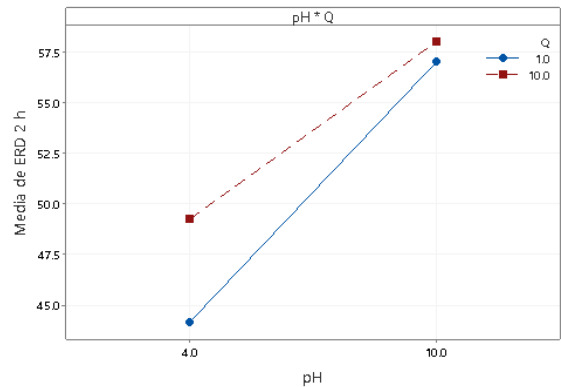
Las gráficas 13-18 muestran la interacción entre dos variables. Iniciando con la interacción $pH*T$, se pudo observar que al incrementar el valor del pH a una temperatura de 20 °C el ERD incrementa un 8.5 % sobre el valor de la media. Pero al incrementar la T a 40 °C el ERD muestra un incremento del 12.5 %. Con respecto a la interacción $pH*Q$, la variable de respuesta ERD aumenta con respecto al pH . Cuando $Q=1$ mL/min el ERD incrementa un 13.5 % y en el caso de $Q=10$ mL/min el ERD incrementa un 7.5 % sobre el valor de la media.

Gráficas 13-18. Interacción de dos factores para el ERD de BPA al tiempo t_{2h}

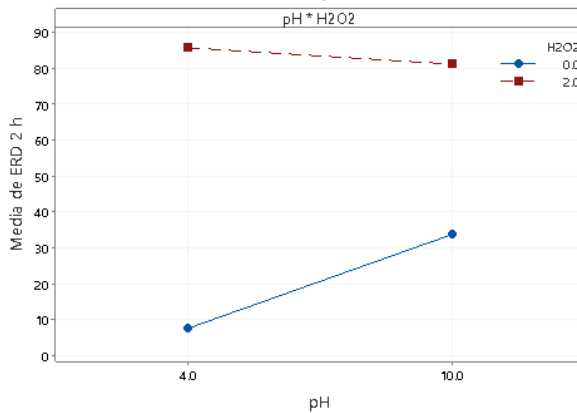
Gráfica 13



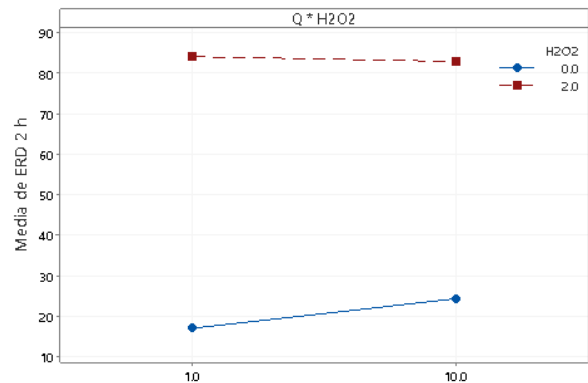
Gráfica 14



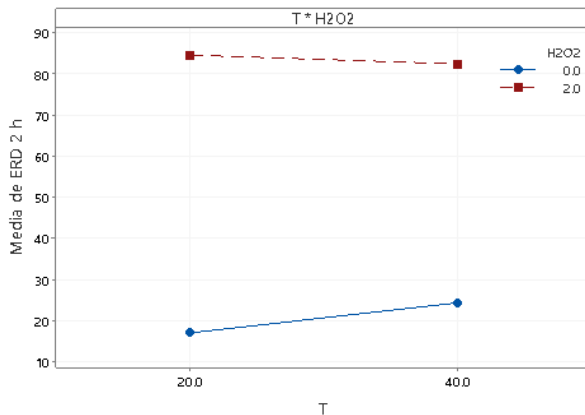
Gráfica 15



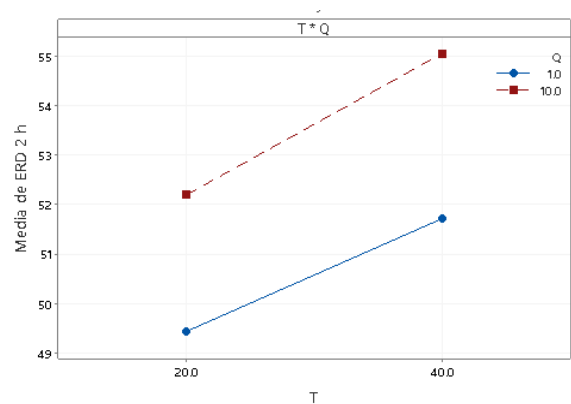
Gráfica 16



Gráfica 17



Gráfica 18



En las interacciones $pH * H_2O_2$, $Q * H_2O_2$ y $T * H_2O_2$, se aprecia que, si el valor del pH cambia de 4 a 10, el Q de 1 a 10 mL/min y la T de 20 a 40 °C cuando la $[H_2O_2] = 0$ ppm, la respuesta del ERD también se incrementa; pero si $[H_2O_2] = 2$ ppm, la respuesta decrece. En otras palabras, el factor $[H_2O_2]$ tiene un efecto positivo o negativo sobre el ERD, dependiendo del nivel del pH , Q y T . Por último, la interacción $T * Q$, se aprecia que, si el factor pH cambia su

valor de 4 a 10, la variable de respuesta ERD aumenta de forma similar para ambos niveles del factor Q .

Efecto de las variables independientes en la degradación del BPA al tiempo t_{2h}

A continuación, se evalúan los efectos de las variables independientes: pH , T , Q y la concentración de H_2O_2 en el ERD de la molécula modelo bisfenol A (BPA) al tiempo de reacción t_{2h} horas.

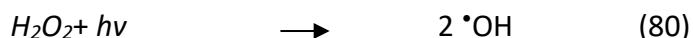
Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno [H_2O_2]

Para evaluar la degradación del BPA (430 μM) a pH 4, se añadió H_2O_2 en dos concentraciones 0-2 ppm. Como se muestra en la tabla 17, se logra un ERD significativamente mayor con la adición de 2 ppm de H_2O_2 en comparación con ninguna adición. En los experimentos 3-4, se observa que la eliminación de BPA aumentó del 2.59 % al 91.4 % a las 2 horas de reacción, con un incremento en la concentración inicial de H_2O_2 de 0 a 2 ppm. La diferencia en el ERD para estos dos experimentos fue del 88.81 %.

Tabla 17. Efecto de la [H_2O_2] en la degradación de BPA al tiempo t_{2h} horas.

Experimento	Variables independientes				Variable respuesta
	pH	T ($^{\circ}C$)	Q (mL/min)	[H_2O_2] ppm	ERD t_{2h}
1	4	20	1.0	0	0.44
2	4	20	1.0	2	90.42
3	4	20	10.0	0	2.59
4	4	20	10.0	2	91.4
5	4	40	1.0	0	3.5
6	4	40	1.0	2	82.22
7	4	40	10.0	0	23.83
8	4	40	10.0	2	79.12

Los radicales hidroxilo (OH), que son altamente oxidantes, pueden generarse durante el proceso H_2O_2/UV . Cuando se somete H_2O_2 a radiación UVA, se producen dos radicales $\cdot OH$ a través de la ecuación (80) [72]. A medida que aumenta la cantidad de H_2O_2 , aumenta la tasa de formación de radicales $\cdot OH$ y aumenta la tasa de degradación de BPA.



Efecto del potencial de hidrógeno (pH)

El pH de la solución tiene un profundo efecto en el proceso de oxidación. La degradación de BPA fue máxima a $pH=4$ con un ERD del 91.4 % (Tabla 18). Sin embargo, a $pH=10$ el ERD

fue menor, dando como resultado un ERD del 81.75 %. La disminución en la degradación del BPA con un aumento en el pH se puede explicar basándose en los dos procesos en competencia: la producción de radicales hidroxilo y la eliminación de radicales hidroxilo.

Un *pH* alcalino es favorable para la generación de iones de hidróperóxido que puede mejorar la formación de radicales HO•. El anión hidróperóxido (HO₂⁻) tiene una mayor velocidad de reacción con los radicales HO• (100 veces más rápido) que con el peróxido de hidrógeno. También puede actuar como secuestrante de radicales HO• y provocar la descomposición de H₂O₂ [73]. El H₂O₂ se descompone en el rango de *pH* neutro a básico produciendo moléculas de oxígeno. Por lo tanto, el H₂O₂ pierde sus características como oxidante en un ambiente neutro a básico (Ecuación 81-84).



Tabla 18. Efecto del *pH* en la degradación del BPA.

Experimento	Variables independientes				Variable respuesta
	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Q</i> (mL/min)	[H ₂ O ₂] ppm	ERD 1 h
4 VS 12	4	20	10.0	2	91.4 %
	10	20	10.0	2	81.75 %

Las condiciones óptimas de degradación en este estudio fueron determinadas aplicando un diseño factorial 2^k, con cuatro factores y dos niveles. La respuesta (*y*) refleja el ERD del BPA al tiempo *t*_{2h} horas. La relación entre la respuesta y los diferentes factores a 2 horas de reacción se describe mediante la ecuación 85. Los coeficientes fueron determinados por Minitab:

$$\begin{aligned} \text{ERD } t_{2h} = & -23.470 + 5.6245 \text{ pH} + 0.1166 T - 2.6106 Q + 74.348 [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.01505 \text{ pH} \cdot T + 0.21343 \text{ pH} \cdot Q & (85) \\ & - 6.1918 \text{ pH} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.14816 T \cdot Q - 0.6558 T \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.8653 Q \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 0.011991 \text{ pH} \cdot T \cdot Q + 0.10792 \text{ pH} \cdot T \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.07056 \text{ pH} \cdot Q \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 0.061028 T \cdot Q \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned}$$

La optimización de la respuesta para los experimentos realizados al tiempo *t*_{2h} horas (Tabla 19) el mayor ERD obtenido fue del 91.4 % bajo las siguientes condiciones de operación: *pH* = 4, *T* = 20 °C, *Q* = 10 mL/min y 2 ppm de H₂O₂.

La información sobre el efecto de la temperatura sobre la reactividad fotocatalítica del BPA en agua con TiO₂ fue muy escasa en la literatura. Sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con los estudiados por Kaneco et al. [74] y Machado et al. [75]. Desde el punto de vista de aplicación y ahorro energético, el sistema de fotodegradación debe realizarse a temperatura ambiente.

Bajo las condiciones de reacción a las que se obtuvo el mayor ERD del BPA se realizó un último experimento con un tiempo de reacción de $t_{0.25h}$ horas (Figura 23). Resultando que con menor tiempo de reacción se obtuvo el mayor ERD el cual fue de 99.3 %. Esto se debe a que con el paso del tiempo se forman intermediarios de reacción y al igual un cambio en el pH a lo largo de la reacción lo que conlleva a un aumento y desplazamiento de la absorbancia.

En la tabla 19, se muestran las condiciones óptimas de degradación del BPA al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{2h} horas.

Tabla 19. Optimización de la respuesta al tiempo $t_{0.25h}$ horas y t_{2h} horas.

Variable	Valor optimizado	ERD $t_{0.25h}$	ERD t_{2h}
pH	4	99.3 %	99.94 % acumulado (91.4 del 0.7% restante a los 0.25 h)
T (°C)	20		
Q (mL/min)	10		
$[H_2O_2]$ ppm	2		

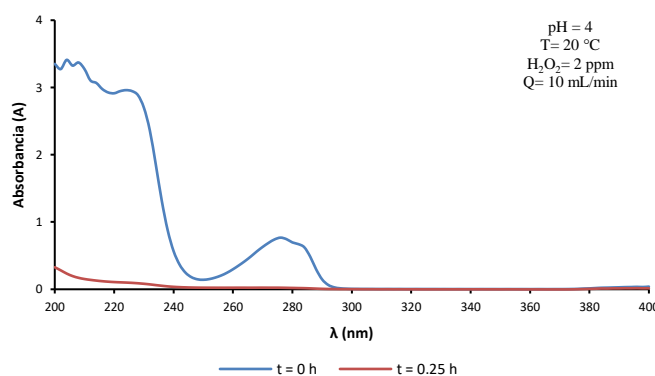


Figura 23. Espectro de absorción del BPA a los tiempos t_{0h} y $t_{0.25h}$

A continuación, se muestra la gráfica de superficie de respuesta la cual indica el mayor ERD al interaccionar dos variables bajo las condiciones de reacción obtenidas al realizar la optimización de la respuesta a las 2 h de reacción.

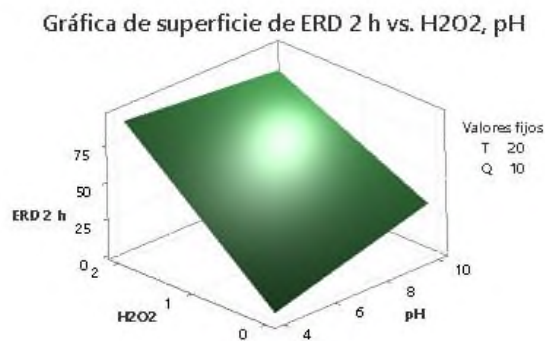


Figura 24. Superficie de respuesta del ERD de BPA al tiempo t_{2h}

7.3 Cálculo de las constantes de velocidad aparentes y tiempo de vida media

El valor de la constante de velocidad de reacción observadas o “aparentes” k_{app} se obtuvieron como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$r = -\frac{d[AM]}{dt} = k[AM] \quad r = -\frac{d[BPA]}{dt} = k[BPA] \quad (86)$$

En el anexo I y II se muestran todos los espectros de absorción de los experimentos de degradación del AM y el BPA.

Tabla 20. Constantes de velocidad de reacción aparentes y tiempos de vida media en la degradación del $[AM]_0$ y $[BPA]_0$.

Contaminante	Variables de control					Variables respuesta		
	t (h)	pH	T (°C)	Q (mL/min)	[H ₂ O ₂] ppm	ERD	k_{app}	$t_{1/2}$ (min)
AM	0.25	10	20	10	2	94.3	$1.23 \times 10^{-6} \mu\text{Ms}^{-1}$	10.2
	1	4	40	10	0	99.2	$1.11 \times 10^{-3} \mu\text{Ms}^{-1}$	
BPA	0.25	4	20	10	2	99.3	$5.48 \times 10^{-3} \mu\text{Ms}^{-1}$	37.8
	2	4	20	10	2	99.9	$3.3 \times 10^{-4} \mu\text{Ms}^{-1}$	

8. CONCLUSIONES

En este estudio, fueron evaluados los efectos de las condiciones de operación (pH , T , Q , $[H_2O_2]$) en la degradación de contaminantes emergentes mediante un microrreactor de flujo continuo con TiO_2 soportado. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos se concluye que el uso de un microrreactor de flujo continuo con TiO_2 soportado es un método adecuado para llevar a cabo la degradación de AM y BPA por las observaciones siguientes:

- Las condiciones de reacción lograron reducir el tiempo de degradación de AM de 6h a 1h y para BPA de 24h a 2h.
- Se alcanzó el 100% de degradación para AM en 2h y el 99.9 % en 2h para BPA.
- En 15 minutos se logró degradar el 99.3%. del BPA con fotocatalizador soportado. En la literatura está registrada una degradación del 98% en 6 h con TiO_2 en suspensión.

Los parámetros operacionales óptimos para la degradación de BPA fueron: $pH = 4$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 1\text{ mL/min}$ y $[H_2O_2] = 2\text{ ppm}$.

- En el caso de AM, a los 15 minutos de tratamiento se logró una ERD de 94 % y del 100% a las 2h de reacción. En la literatura se ha descrito la degradación del 98% en 4h.

Los parámetros operacionales óptimos para la degradación de AM fueron: $pH=10$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $Q=10\text{ mL/min}$ y $[H_2O_2] = 2\text{ ppm}$.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Boczkaj G., Fernandes A. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*. **2017**, 320, 608-633. Doi: 10.1016/j.cej.2017.03.084
- [2] Gerven T. V., Mul G., Moulijn J., Stankiewicz A. A review of intensification of photocatalytic processes. *Chemical Engineering and Processing*. **2007**, 46, 781-789. Doi: 10.1016/j.cep.2007.05.012
- [3] Claes T., Dilissen A., Leblebici E. M., Gerven V. T. Translucent packed bed structures for high throughput photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*. **2019**, 361, 725-735. Doi: 10.1016/j.cej.2018.12.107
- [4] Álvarez-Ruiz R., Picó Y. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. **2020**, 1-19. Doi: 10.1016/j.teac.2020.e00082
- [5] Holkar C. R., Jadhav J. A., Pinjari V. D., Mahamuni M. N., Pandit B. A. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 182, 351-366. Doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090
- [6] Piaskowski K., Świdorska-Dąbrowska R., Zarzycki K. P. Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical, Chemical, and Biological Processes. *Journal of AOAC International*. **2018**, 101, 1371-1384. Doi: 10.5740/jaoacint.18-0051
- [7] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*. **2010**, 44, 2997-3027. Doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039
- [8] Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*. **2007**, 107, 2891-2959. Doi:10.1021/cr0500535
- [9] Monge B. S., Silva A. M. T., Bengoa C. Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. *Cyted*. **2014**, 1-60.
- [10] Parsons S., Williams M. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *IWA*. **2004**, 4, 1-6.
- [11] Kaneko M., Okura I. Photocatalysis Science and Technology. *Springer*. **2003**.
- [12] Goi A., Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*. **2002**, 46, 913-922. Doi: 10.1016/S0045-6535(01)00203-X

- [13] Matilainen A., Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. **2010**, 80, 351-365. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067
- [14] Nurhayati E., Yang H., Chen C., Liu C., Juang Y., Huang C., Hu C. C. Electro-photocatalytic Fenton Decolorization of Orange G Using Mesoporous TiO₂/stainless Steel Mesh Photo-Electrode Prepared by the Sol-Gel Dip-Coating Method. *International Journal of electrochemical scienc.* **2016**, 11, 3615-3632. Doi: 10.20964/110346
- [15] Siddique M., Farooq R., Price G. J. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2014**, 21, 1206-1212. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.12.016
- [16] Yang B., Tian Z., Zhang L., Guo Y., Yan S. Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/reduced graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*. **2015**, 5, 101-111. Doi: 10.1016/j.jwpe.2015.01.006
- [17] Beltran J. F. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. *Lewis publishers*. **2005**. 7-26.
- [18] Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied catalysis B: Environmental*. **2010**, 99, 27-42. Doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.033
- [19] Staehelin J., Holgné. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*. **1982**, 16, 676-681. Doi: 10.1021/es00104a009
- [20] Babu, S.G., Ashokkumar, M., Neppolian. The role of ultrasound on advanced oxidation processes. *Topics in Current Chemistry*. **2016**. 374, 1-32. Doi: 10.1007/s41061-016-0072-9
- [21] Chavoshani A., Amin M. M., Asgari G., Seidmohammadi A., Hashemi M. Microwave/Hydrogen Peroxide Processes. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Springer*. **2018**. 215-251. Doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00008-5
- [22] Trojanowicz M., Bobrowski K., Szreder T., Bojanowska C. A. Gamma-ray, X-ray and Electron Beam Based Processes. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Springer*. **2018**. 257-331. Doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00009-7
- [23] Wardenier A., Liu Z., Nikiforov A., Stijn W.H., Hulle V., Leys C. Micropollutant elimination by O₃, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. *Chemosphere*. **2019**. 1-29. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.033
- [24] Alahiane S., Qourzal S., Ouardi M. E., Abaamrane A. Factors influencing the photocatalytic degradation of reactive yellow 145 by TiO₂-coated non-woven fibers. *American Journal of Analytical Chemistry*. **2014**, 5, 445-454. Doi: 10.4236/ajac.2014.58053

- [25] Ali A. M., Muhammad A., Shafeeq A., Asghar H. M. A., Hussain S. N., Sattar H. Doped metal oxide (ZnO) and photocatalysis: a review. *Journal of the Pakistan Institute of Chemical Engineers*. **2012**, 40, 11-19.
- [26] Rakshit A., Meenakshi S. S., Surbhi B., Suresh C. A. Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Springer*.**2018**. 135-165. Doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
- [27] Pelizzetti E., Serpone N. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis. *Mathematical and Physical Sciences*. **1986**.
- [28] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*. **2010**, 261, 3-18. Doi: 10.1016/j.desal.2010.04.062
- [29] Chan, S.H.S., Wu, T.Y., Juan, J.C., Teh, C.Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photo catalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **2011**, 86, 1130-1158. Doi: 10.1002/jctb.2636
- [30] Li Z., Cong S., Xu Y. Brookite vs Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water. *American Chemical Society Catalysis*. **2014**, 4, 3273–3280. Doi: /10.1021/cs500785z
- [31] Das R. Application photocatalysis for treatment of industrial waste water—a short review. *Chicago Public Library*. **2014**. 1, 1-17. Doi:10.4236/oalib.1100713
- [32] Chen H., Wang J., Wang H., Yang F., Zhou J. N., Fu J. Preparation of stellerite loading titanium dioxide photocatalyst and its catalytic performance on methyl orange. *Journal of Nanomaterials*. **2015**. 1-6. Doi:10.1155/2015/701589
- [33] Gaya U. I., Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **2008**, 9, 1-12. Doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [34] García C. M., Brizard A., Arévalo P. R., Sánchez R. N. Estudio cinético de la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones de extrema alcalinidad. *Tecnología y desarrollo*. **2004**, 2, 4-7.
- [35] Tsai W. T., Lee M. K., Su T. Y., Chang Y. M. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 168, 269-275. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.034

- [36] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2001**, 31, 145-157. Doi: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9
- [37] Teseng D. H., Juang L. C., Huang H. H. Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension. *International Journal of Photoenergy*. **2012**. 1-10. Doi: 10.1155/2012/328526
- [38] Kansal S. K., Singh M., Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, 141, 581-590. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.035
- [39] Tanimu A., Jaenicke S., Alhooshani K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. *Chemical Engineering Journal*. **2017**. 1-100. Doi: 10.1016/j.cej.2017.06.161
- [40] Yu L., Achari G., Langford C. H. LED-Based Photocatalytic Treatment of Pesticides and Chlorophenols. *Journal of Environmental Engineering*. **2013**, 139, 1146-1151. Doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000730
- [41] Chatterjee D., Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. **2005**. 6, 186-205. Doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001
- [42] Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids. *Wiley*. **1999**.
- [43] Kumar V., K., Porkodi K., Rocha F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*. **2008**, 9, 82-84. Doi: 10.1016/j.catcom.2007.05.019
- [44] Becker C. From Langmuir to Ertl: The “Nobel” History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. **2018**. 99-106. Doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13527-9
- [45] Levenspiel O. Chemical reaction engineering. *Wiley*. **1998**. 369-402.
- [46] Mason B. P., Price K. E., Steinbacher J. L., Bogdan A. R., McQuade D. T. Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology. *Chemical Reviews*. **2007**, 107, 2300-2318. Doi: 10.1021/cr050944c

- [47] Zhang X., Stefanick S., Villani F. J. Application of microreactor technology in process development. *Organic Process Research & Development*. **2004**, 8, 455-460. Doi: 10.1021/op034193x
- [48] Fletcher P. D. I., Haswell S. J., Pombo-Villar E., Warrington B. H., Watts, P., Wong S. Y. F., Zhang X. Micro reactors: principles and applications in organic synthesis. *Tetrahedron*. **2002**, 58, 4735-4757.
- [49] Mott R.L., Mecánica de fluidos aplicada. *Pearson*, **1996**. 4, 1-41.
- [50] Wegner J., Ceylan S., Kirschning A. Ten key issues in modern flow chemistry. *Chemical Communications*. **2011**, 47, 4583-4592. Doi: 10.1039/c0cc05060a
- [51] Jakobsen H. A. Chemical Reaction Engineering. *Chemical Reactor Modeling*, **2014**, 789-807. Doi: 10.1007/978-3-319-05092-8_6
- [52] Borghei M. S., Hosseini N. S. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 139, 482-488. Doi: 10.1016/j.cej.2007.08.020
- [53] Tayade J. R., Natarajan S. T., Bajaj C. H. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2009**, 48, 10262-10267. Doi: 10.1021/ie9012437
- [54] Tlatempa-Tapia T., Trull J., Romeral L. In situ Decolorization Monitoring of Textile Dyes for an Optimized UV-LED/TiO₂ Reactor. *Catalysts*. **2019**, 9, 2-19. Doi:10.3390/catal9080669
- [55] Krivec M., Zagar K., Suhadolnik L., Draž G. A Highly Efficient TiO₂-based Microreactor for Photocatalytic Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*. **2013**, 18, 9088-9094. Doi: 10.1021/am402389t
- [56] Claes T., Dilissen A., Leblebici M. E., Gerven V. T. Translucent packed bed structures for high throughput photocatalytic reactors. *Chemical Engineering Journal*., **2019**, 361, 725–735. Doi: 10.1016/j.cej.2018.12.107
- [57] Maleki H., Bertola V. TiO₂ Nanofilms on Polymeric Substrates for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *ACS Applied Nano Materials*., **2019**, 2, 7237–7244. Doi:10.1021/acsanm.9b01723
- [58] Zhan X., Yan C., Zhang Y., Rinke G., Rabsch G., Klumpp M., Schäferc A.I., Dittmeyer R. Investigation of the reaction kinetics of photocatalytic pollutant degradation under defined conditions with inkjet-printed TiO₂ films – from batch to a novel continuous-flow microreactor. *Reaction Chemistry & Engineering*. **2020**, 5, 1-13. Doi:10.1039/d0re00238k
- [59] Zainal Z., Hui L. K., Hussein M. Z., Taufiq-Yap H. Y., Abdullah H. A., Ramli I. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. *Journal of Hazardous Materials*. **2005**. 125,113–120. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.013
- [60] Lindstrom H. High Surface Area Dióxido de titanio Photocatalytic Microfluidic Reactors. *Wiley InterScience*. **2007**, 53, 695-701. Doi: 10.1002/aic.11096

- [61] Nakashima T., Ohko, Y. D A., Fujishima A. Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2002**, 151, 207–212. Doi: 10.1016/S1010-6030(02)00139-9
- [62] Lee J. M., Kim M. S., Kim B. W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Research*. **2004**, 38, 3605–3613. Doi: 10.1016/j.watres.2004.05.015
- [63] Wang R., Ren D., Xia S., Zhang Y., Zhao J. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO₂ and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR). *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 169, 926-932. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.036
- [64] Daskalaki V. M., Frontistis Z.; Mantzavinos D., Katsaounis, A. Solar light-induced degradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on Ti. *Catalysis Today*. **2011**, 161, 110-114. Doi: 10.1016/j.cattod.2010.09.018
- [65] Timmerhuis N. A. B., Wood J. A., Lammertink R. G. H. Connecting experimental degradation kinetics to theoretical models for photocatalytic reactors: the influence of mass transport limitation. *Chemical Engineering Sciences*. **2021**, 245,2-10. Doi: 10.1016/j.ces.2021.116835
- [66] Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literatura. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. **2011**, 214, 442-448. Doi: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002
- [67] Bergman Å., Heindel J. J., Jobling S., Kidd K. A., Zoeller T. R. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals. *World Health Organization*. **2012**. 1-29.
- [68] Tsalbouris A., Kalogiouri P. N., Kabir A., Furton G. K., Samanido F. V. Bisphenol A migration to alcoholic and non-alcoholic beverages – An improved molecular imprinted solid phase extraction method prior to detection with HPLC-DAD. *Microchemical Journal*. **2021**, 162, 1-24. Doi: 10.1016/j.microc.2020.105846
- [69] Chanu A. L., Singha J. W., Singhb J. K., Devia N. K. Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Solution Using Manganese Doped ZnO Nanoparticles. *Results in Physics*. **2019**, 12, 1230–1237. Doi: 10.1016/j.rinp.2018.12.089
- [70] Hernández O. D. C. *Degradación de colorantes mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio y diodos emisores de luz* [Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas, Universidad del Papaloapan]. *Biblioteca UNPA*. **2019**.
- [71] Liu Z., Wardenier N., Hosseinzadeh S., Verheust Y., Buyck P. J., Chys M, Nikiforov A., Leys C., Hulle V. S. Degradation of bisphenol A by combining ozone with UV and H₂O₂ in aqueous solutions: mechanism and optimization. *Technologies and Environmental Policy*. **2018**, 20, 2109-2118. Doi: 10.1007/s10098-018-1595-2
- [72] Kang Y. M., Kim K. T., Kim K. M., Zoh D. K. Greenhouse gas emissions from advanced oxidation processes in the degradation of bisphenol A: a comparative study of the

H₂O₂/UV, TiO₂ /UV, and ozonation processes. *Environmental Science and Pollution Research*. **2019**, 1-10. Doi:10.1007/s11356-020-07807-3

[73] Sharma J., Mishra I., Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems. *Journal Environmental management*. **2015**, 156, 266–275. Doi: 10.1016/j.jenvman.2015.03.048

[74] Kaneco S., Rahman M.A., Suzuki T., Katsumata H., Ohta K., Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of photochemistry and photobiology a chemistry*. **2004**, 163, 419–424. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.012

[75] Machado A.E.H., Miranda J.A., Freitas R.F., Duarte E.T.F.M., Ferreira L.F., Albuquerque Y.D.T., Ruggiero R., Sattler C., Oliveira L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology a chemistry*. **2003**, 155, 231–241. Doi: 10.1016/S1010-6030(02)00393-3

ANEXOS

Anexo I

Curva de calibración del cloruro de metiltionina a pH 4 y 10.

La concentración máxima del cloruro de metiltionina (AM) a degradar se determinó considerando las limitaciones de la Ley de Beer, ya que solo es aplicable a disoluciones diluídas, esto es, concentraciones menores a 1×10^{-2} M. El intervalo de concentraciones para realizar la curva de calibración se seleccionó de tal manera que el valor de la absorbancia se encontrara entre 0.08 y 1.0.

Por ello, la concentración seleccionada como inicial en la degradación del cloruro de metiltionina $[AM]_0$, fue de 3.12×10^{-2} mM (10 ppm). Para esta concentración se pesaron 0.002 g de AM y se diluyeron en 100 mL de agua destilada, desionizada y hervida. El pH se midió con un potenciómetro y se ajustó por adición de NaOH para $pH= 10$ y de H_2SO_4 para $pH= 4$. La curva patrón del cloruro de metiltionina (AM) a pH 4 y 10 se muestra en la figura 27 y 29, donde la absorbancia tuvo una respuesta lineal en función de la concentración del colorante. Esta disolución fue considerada la disolución madre o disolución patrón de la cual se obtuvieron las diluciones pertinentes para tener 10 puntos en la curva patrón. El volumen total para cada punto fue de 25 mL. Las lecturas de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro UV-Visible con longitud variable de 100 a 1100 nm. La longitud de onda seleccionada fue de 663.1 nm correspondiente al máximo de absorbancia del color azul. El coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para la curva de calibración a pH 4 fue de 0.9882, mientras que para la curva de calibración a pH 10 el r^2 obtenido fue de 0.9931. Las ecuaciones de correlación lineal correspondientes son:

A pH 4:

$$\text{Absorbancia} = 0.1524 [AM] + 0.0192$$

A pH 10:

$$\text{Absorbancia} = 0.1512 [AM] - 0.0256$$

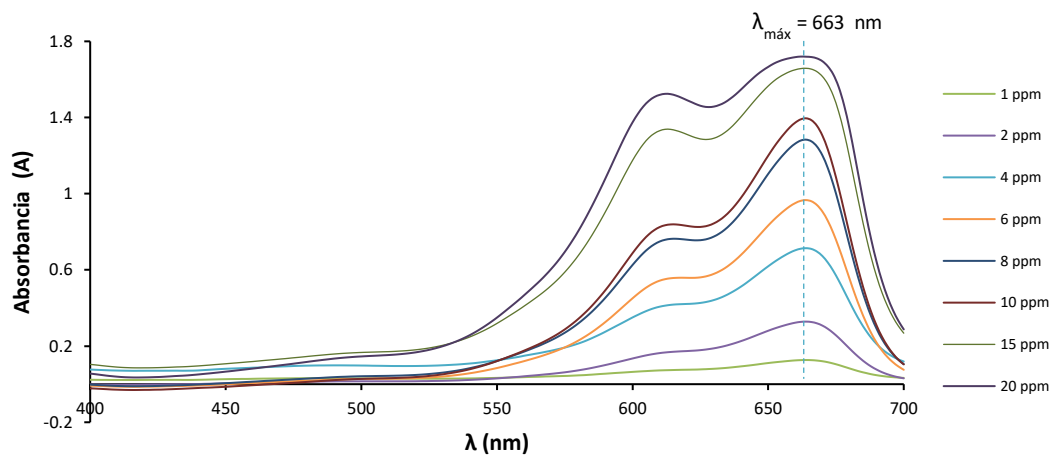


Figura 25. Espectros de absorción del cloruro de metilitionina (AM) a pH 4 y diversas concentraciones.

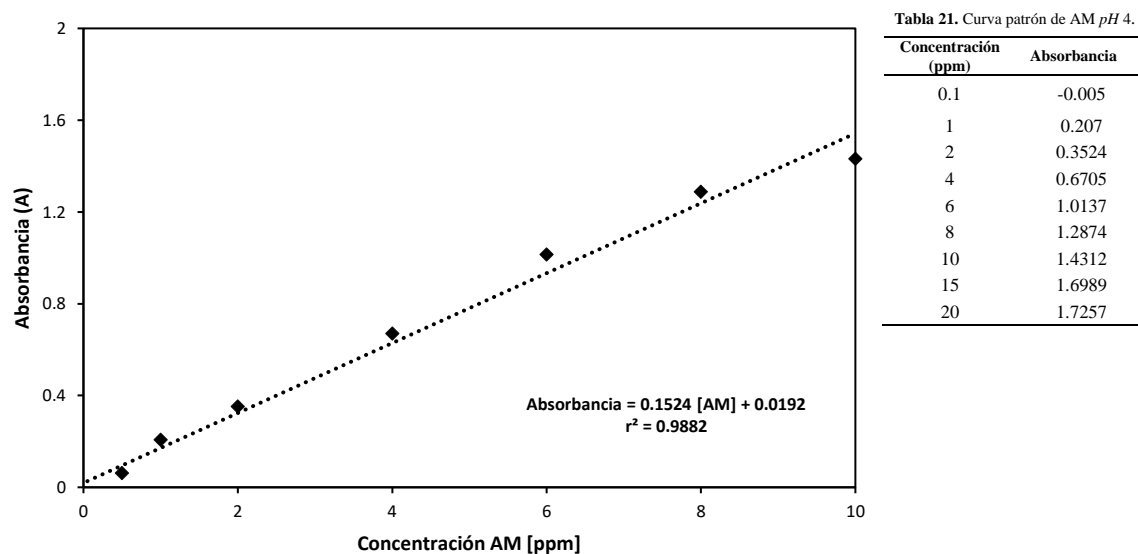


Figura 26. Curva de calibración del AM a pH 4 en mg/L (ppm).

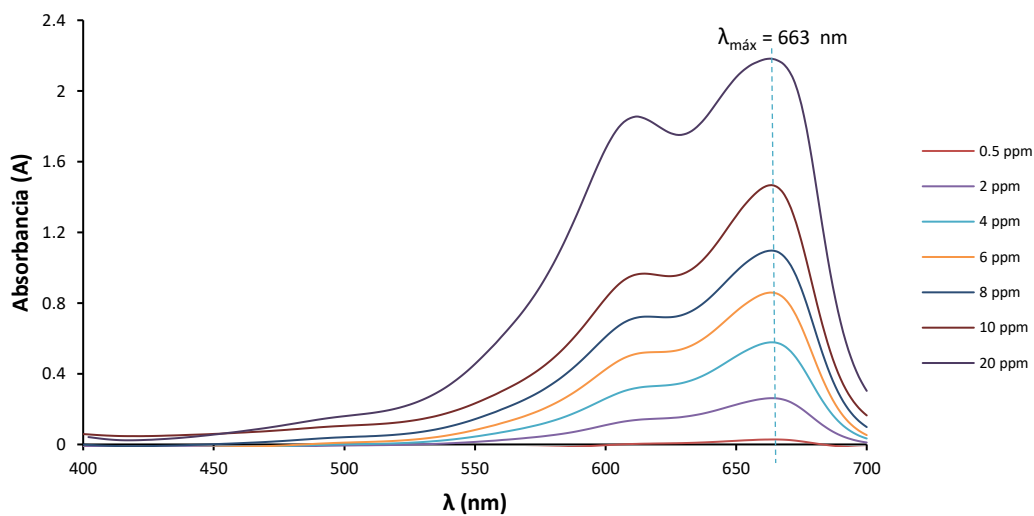


Figura 27. Espectros de absorción del cloruro de metilionina (AM) a *pH* 10 y diversas concentraciones.

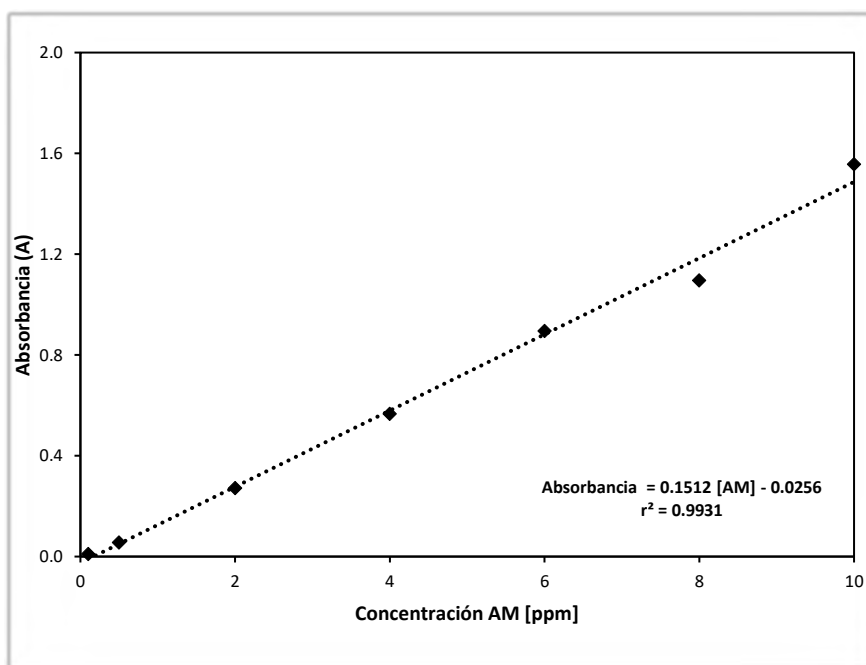


Tabla 22. Curva patrón de AM *pH* 10.

Concentración n (ppm)	Absorbancia
0.5	0.06
2	0.27
4	0.57
6	0.90
8	1.10
10	1.56
20	1.94

Figura 28 Curva de calibración del AM a *pH* 10 en mg/L (ppm).

Experimentos 1-8 a pH 4, variables: Q , T y $[H_2O_2]$.

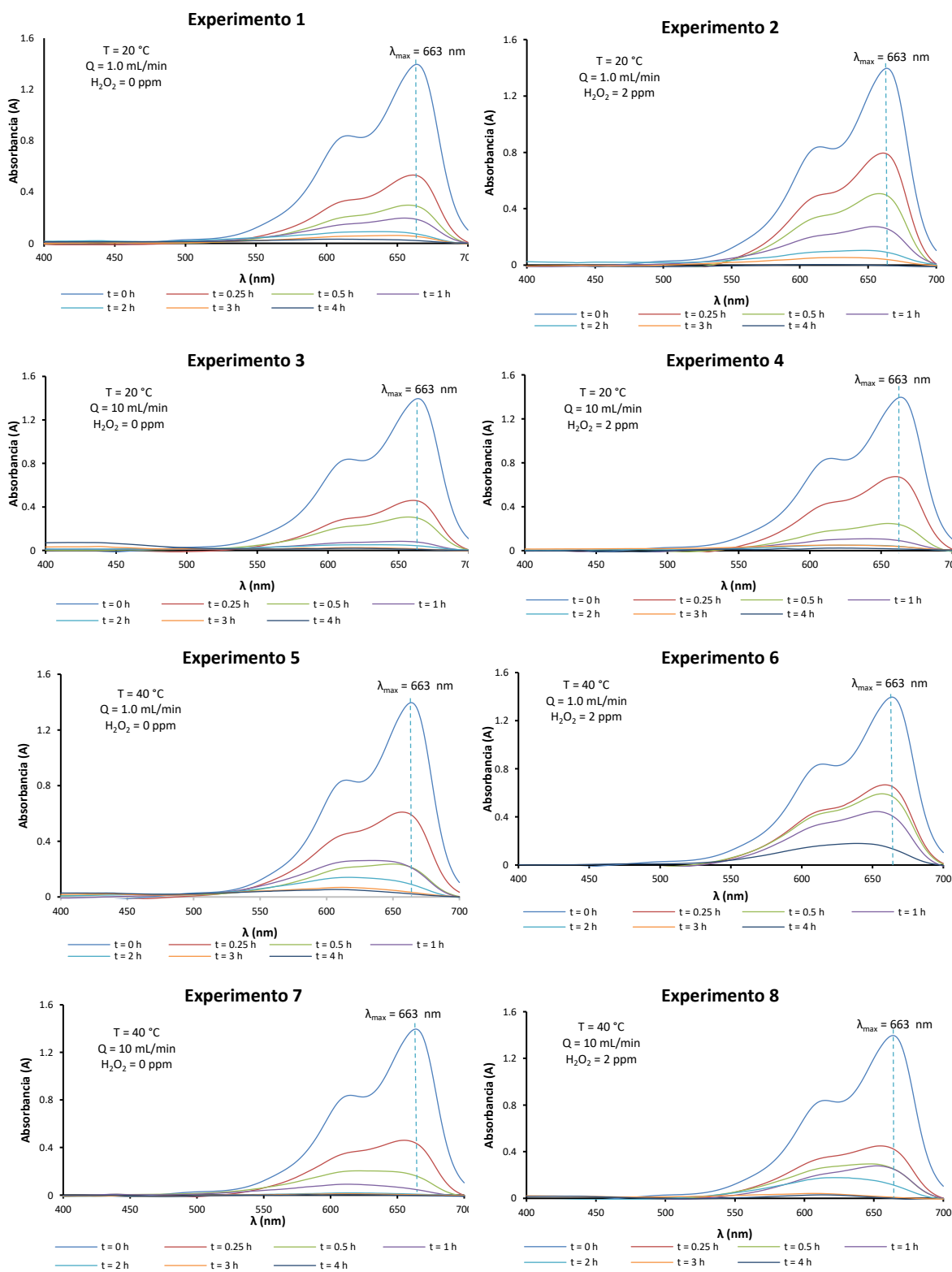


Figura 29. Espectros de absorción de los experimentos 1-8 del AM a pH 4.

Experimentos 9-16 a pH 10, variables: Q , T y $[H_2O_2]$.

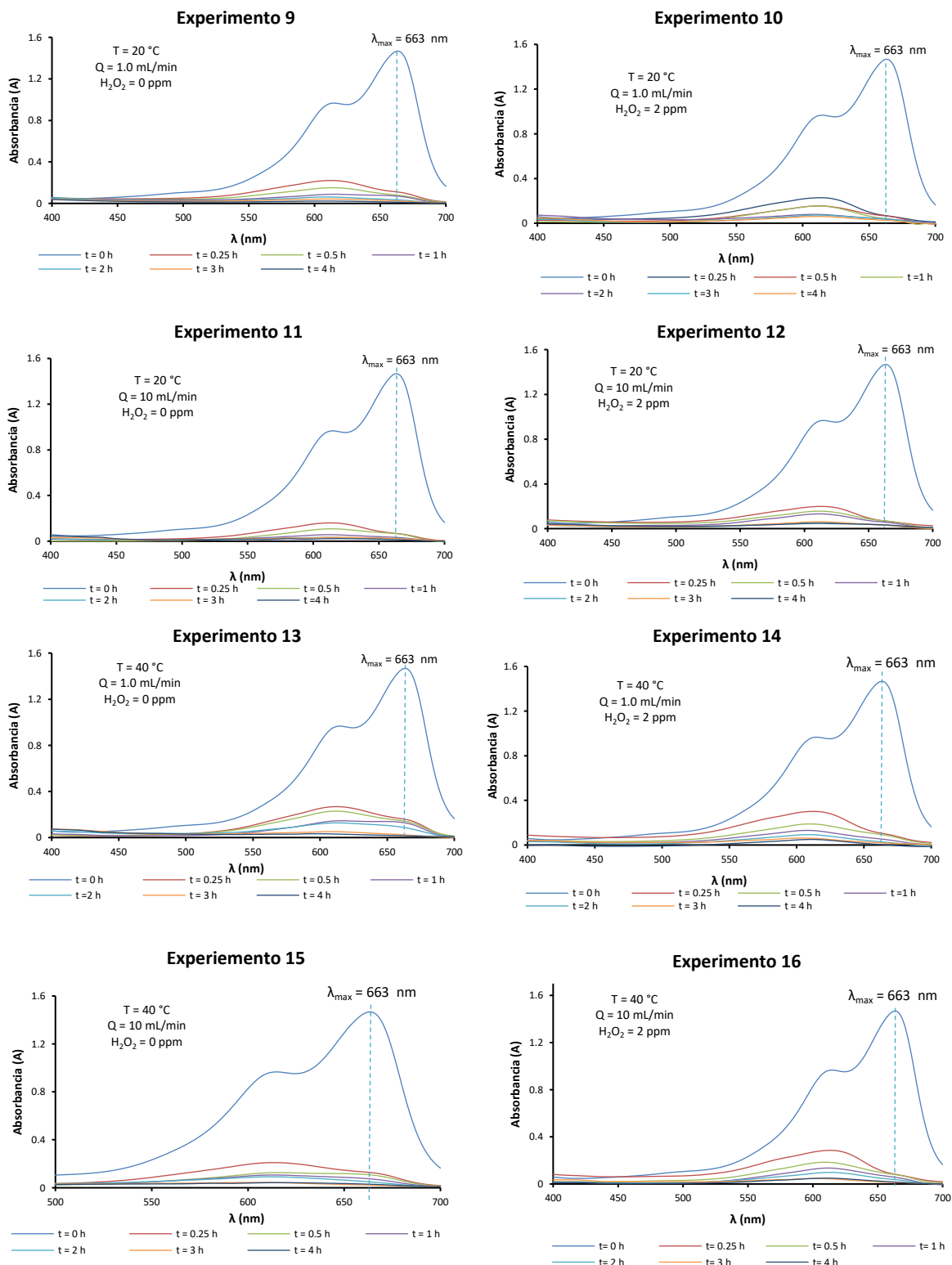


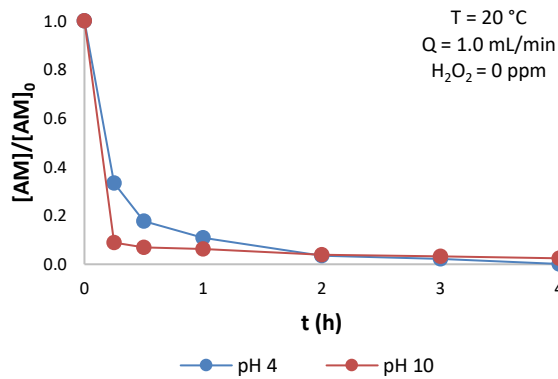
Figura 30. Espectros de absorción de los experimentos 9-16 del AM a pH 10.

Efecto del *pH* en la degradación del cloruro de metiltionina

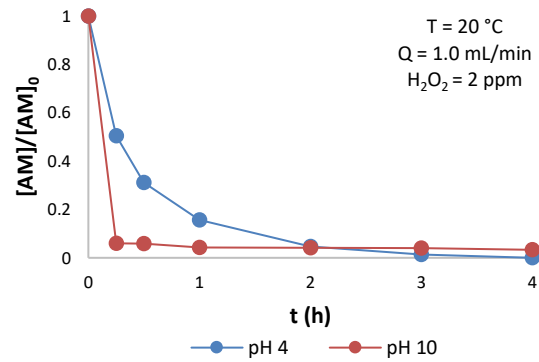
Tabla 23. Efecto del *pH* en el ERD del AM a *pH* 4 y 10.

No. Exp.	Variables de control				Variable de salida					
	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Q</i> (mL/min)	[H ₂ O ₂] ppm	ERD <i>t</i> _{0.25h}	ERD <i>t</i> _{0.5h}	ERD <i>t</i> _{1h}	ERD <i>t</i> _{2h}	ERD <i>t</i> _{3h}	ERD <i>t</i> _{4h}
1	4	20	1	0	66.6	82.3	89.1	96.5	97.8	99.9
9	10	20	1	0	91.1	93.1	93.8	96.1	96.7	97.5
2	4	20	1	2	49.5	68.9	84.4	95.3	98.7	100.0
10	10	20	1	2	93.9	94.1	95.7	95.9	95.9	96.7
3	4	20	10	0	71.5	81.9	96.3	98.5	100.0	100.0
11	10	20	10	0	93.8	94.0	96.1	96.9	97.0	97.4
4	4	20	10	2	57.7	86.0	95.5	98.8	99.0	100.0
12	10	20	10	2	94.3	94.3	94.6	96.3	96.3	96.3
5	4	40	1	0	62.65	87.34	87.54	95.37	99.06	99.81
13	10	40	1	0	88.0	89.1	90.0	92.7	96.8	97.3
6	4	40	1	2	58.5	63.9	70.5	74.5	90.7	92.4
14	10	40	1	2	91.4	92.2	94.9	96.5	97.1	98.1
7	4	40	10	0	72.7	90.7	98.2	100.0	100.0	100.0
15	10	40	10	0	89.9	91.2	93.5	95.1	96.9	97.0
8	4	40	10	2	73.5	84.6	84.8	93.8	100.0	100.0
16	10	40	10	2	92.9	93.1	94.6	95.9	97.5	97.5

Experimento 1 vs 9



Experimento 2 vs 10



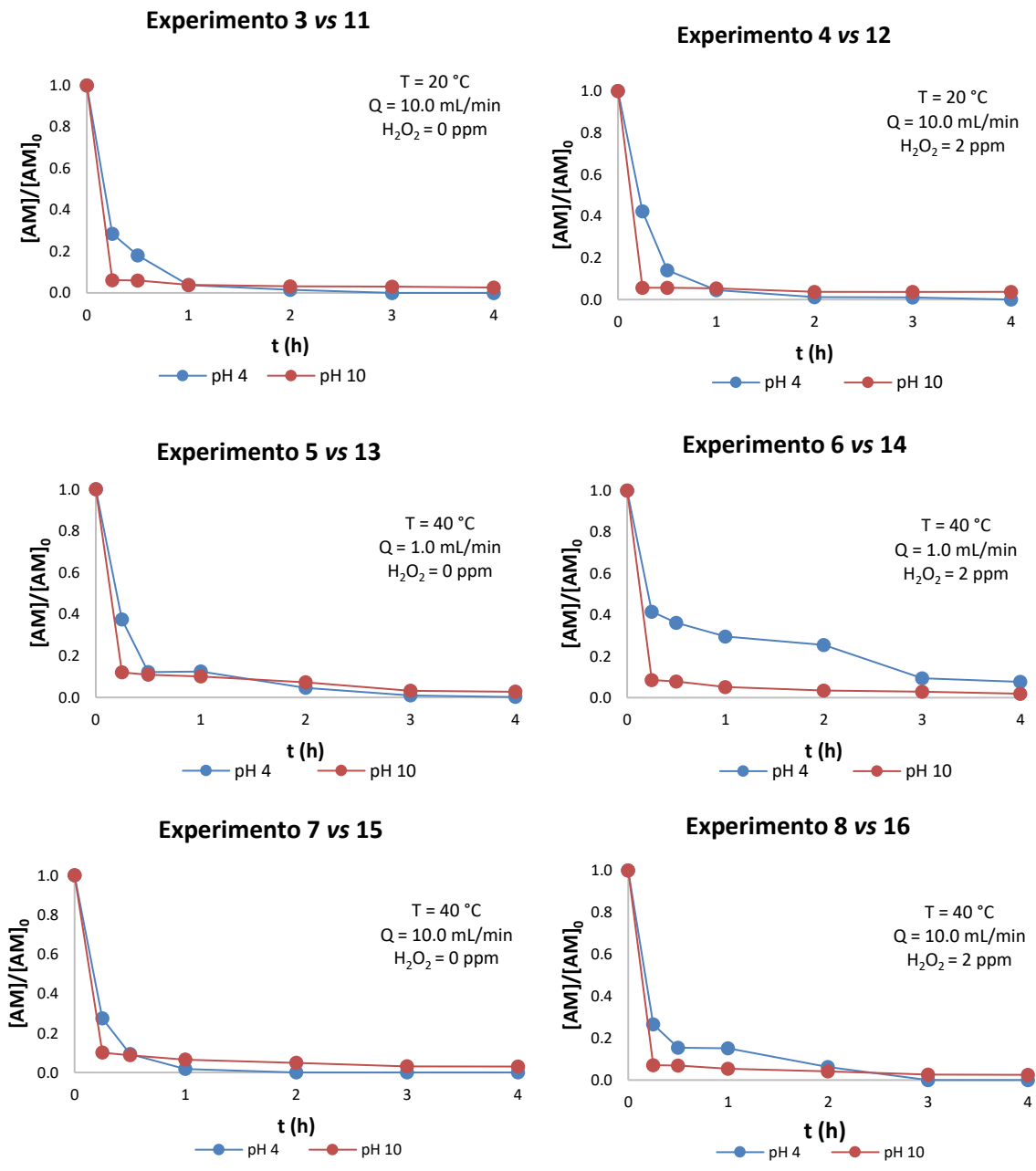


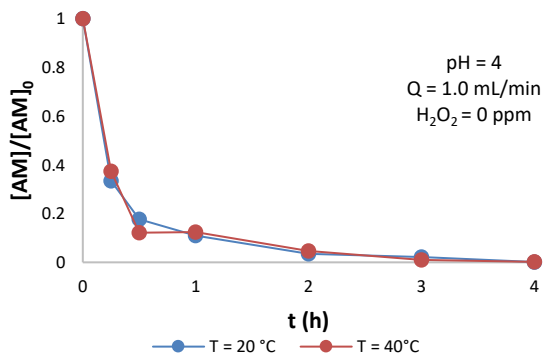
Figura 31. Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto al pH .

Efecto de la T en la degradación del cloruro de metil tionina.

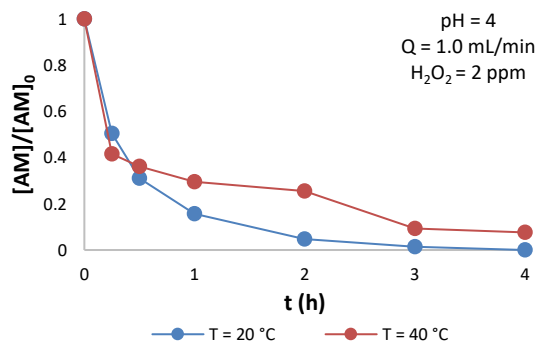
Tabla 24. Efecto de la temperatura en el ERD del AM a pH 4 y 10.

No. Exp.	Variables de control				Variable de salida					
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD $t_{0.25h}$	ERD $t_{0.5h}$	ERD t_{1h}	ERD t_{2h}	ERD t_{3h}	ERD t_{4h}
1	4	20	1	0	66.6	82.3	89.1	96.5	97.8	99.9
5	4	40	1	0	62.65	87.34	87.54	95.37	99.06	99.81
2	4	20	1	2	49.5	68.9	84.4	95.3	98.7	100.0
6	4	40	1	2	58.5	63.9	70.5	74.5	90.7	92.4
3	4	20	10	0	71.5	81.9	96.3	98.5	100.0	100.0
7	4	40	10	0	72.7	90.7	98.2	100.0	100.0	100.0
4	4	20	10	2	57.7	86.0	95.5	98.8	99.0	100.0
8	4	40	10	2	73.5	84.6	84.8	93.8	100.0	100.0
9	10	20	1	0	91.1	93.1	93.8	96.1	96.7	97.5
13	10	40	1	0	88.0	89.1	90.0	92.7	96.8	97.3
10	10	20	1	2	93.9	94.1	95.7	95.9	95.9	96.7
14	10	40	1	2	91.4	92.2	94.9	96.5	97.1	98.1
11	10	20	10	0	93.8	94.0	96.1	96.9	97.0	97.4
15	10	40	10	0	89.9	91.2	93.5	95.1	96.9	97.0
12	10	20	10	2	94.3	94.3	94.6	96.3	96.3	96.3
16	10	40	10	2	92.9	93.1	94.6	95.9	97.5	97.5

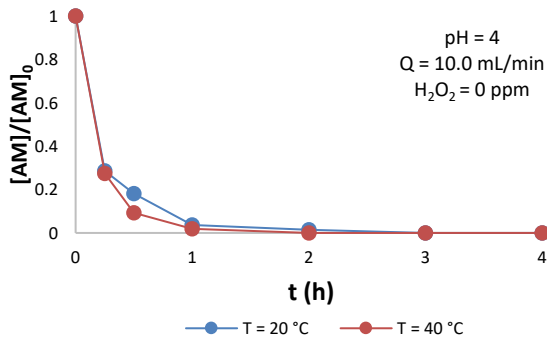
Experimento 1 vs 5



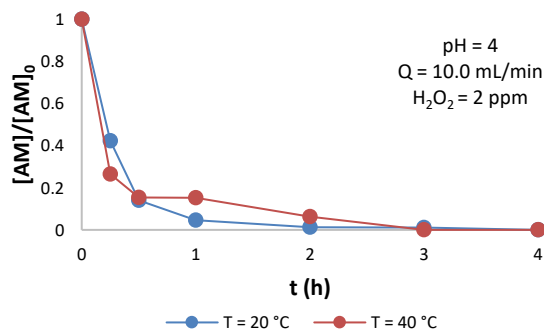
Experimento 2 vs 6



Experimento 3 vs 7



Experimento 4 vs 8



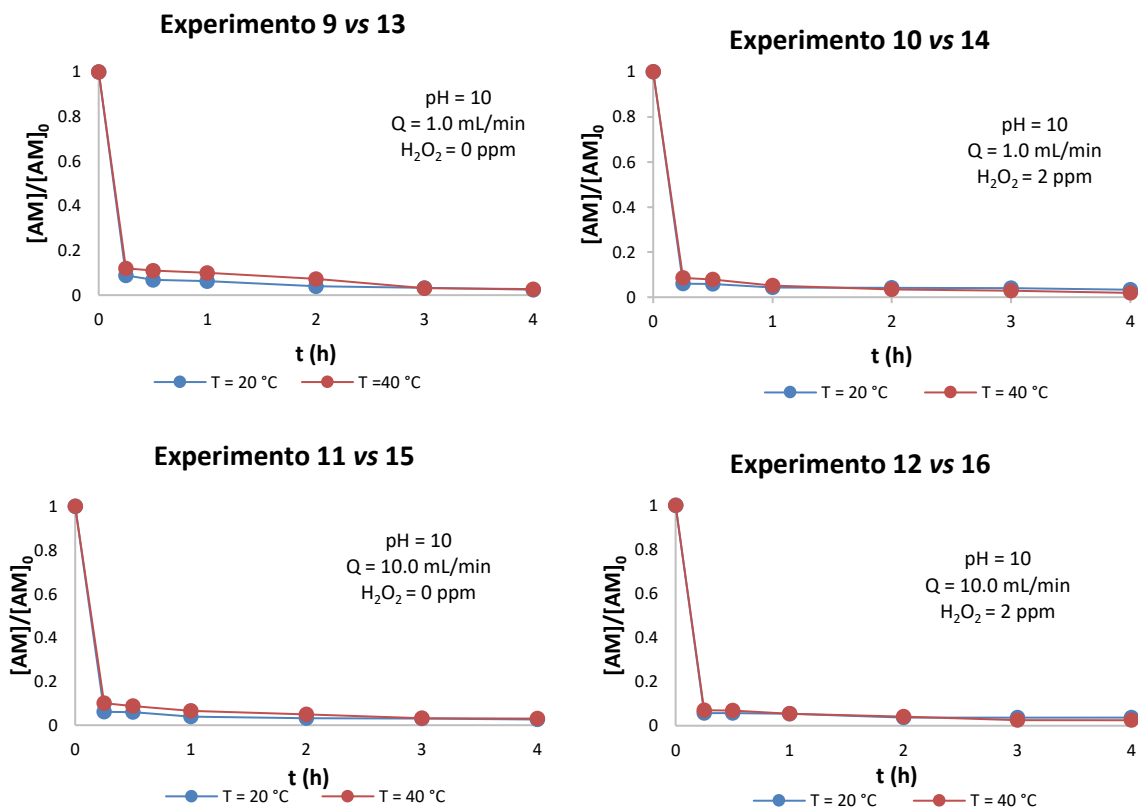


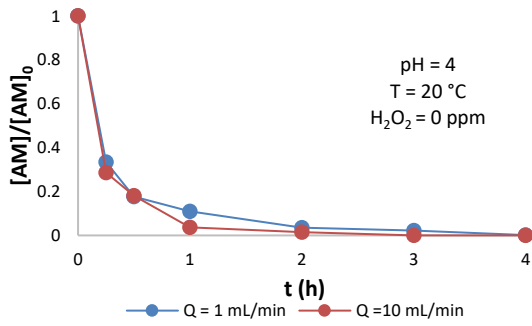
Figura 32. Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto a la T .

Efecto del Q en la degradación del cloruro de metiltionina.

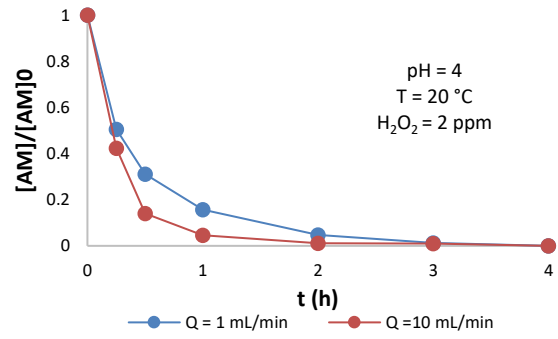
Tabla 25. Efecto del caudal en el ERD del AM a pH 4 y 10.

No. Exp.	Variables de control				Variable de salida					
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD $t_{0.25h}$	ERD $t_{0.5h}$	ERD t_{1h}	ERD t_{2h}	ERD t_{3h}	ERD t_{4h}
1	4	20	1	0	66.6	82.3	89.1	96.5	97.8	99.9
3	4	20	10	0	71.5	81.9	96.3	98.5	100.0	100.0
2	4	20	1	2	49.5	68.9	84.4	95.3	98.7	100.0
4	4	20	10	2	57.7	86.0	95.5	98.8	99.0	100.0
5	4	40	1	0	62.65	87.34	87.54	95.37	99.06	99.81
7	4	40	10	0	72.7	90.7	98.2	100.0	100.0	100.0
6	4	40	1	2	58.5	63.9	70.5	74.5	90.7	92.4
8	4	40	10	2	73.5	84.6	84.8	93.8	100.0	100.0
9	10	20	1	0	91.1	93.1	93.8	96.1	96.7	97.5
11	10	20	10	0	93.8	94.0	96.1	96.9	97.0	97.4
10	10	20	1	2	93.9	94.1	95.7	95.9	95.9	96.7
12	10	20	10	2	94.3	94.3	94.6	96.3	96.3	96.3
13	10	40	1	0	88.0	89.1	90.0	92.7	96.8	97.3
15	10	40	10	0	89.9	91.2	93.5	95.1	96.9	97.0
14	10	40	1	2	91.4	92.2	94.9	96.5	97.1	98.1
16	10	40	10	2	92.9	93.1	94.6	95.9	97.5	97.5

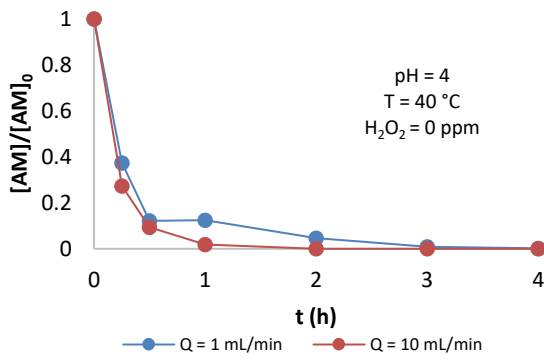
Experimento 1 vs 3



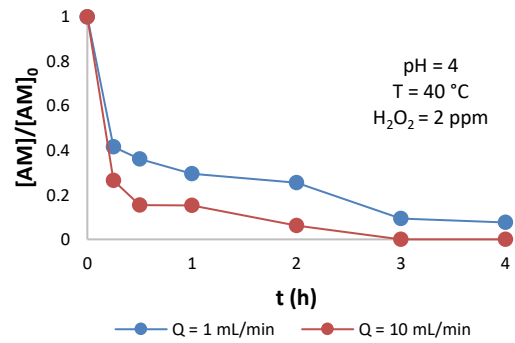
Experimento 2 vs 4



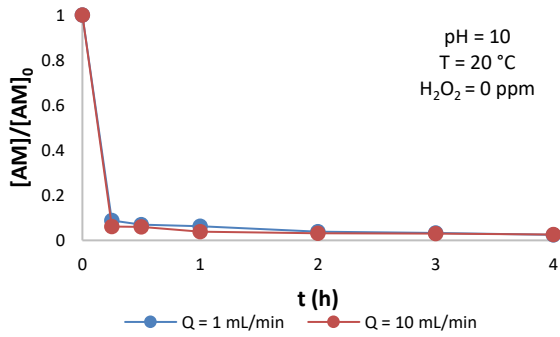
Experimento 5 vs 7



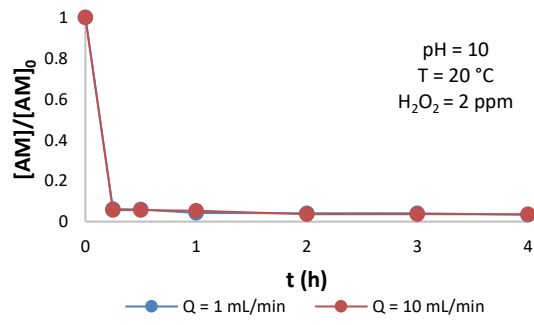
Experimento 6 vs 8



Experimento 9 vs 11



Experimento 10 vs 12



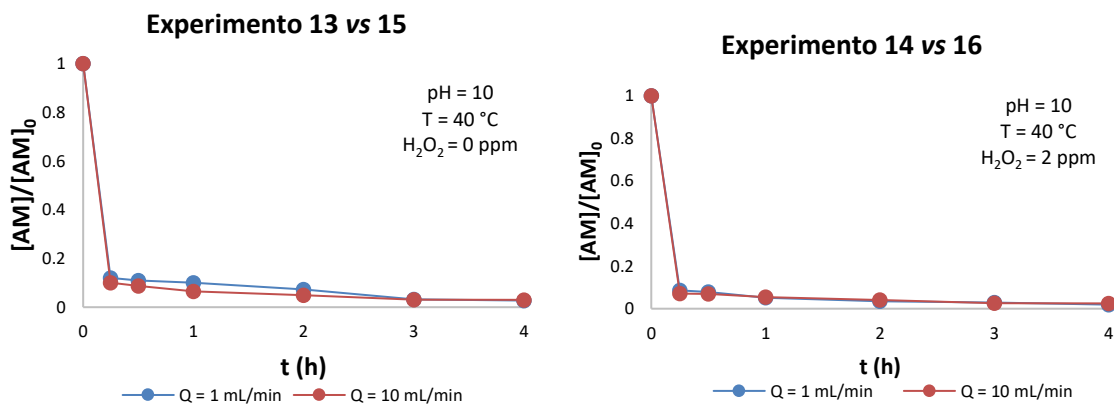


Figura 33. Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto al Q .

Efecto del H_2O_2 en la degradación del cloruro de metiltionina.

Tabla 26 Efecto del H_2O_2 en el ERD del AM a pH 4 y 10.

No. Exp.	Variables de control				Variable de salida					
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD $t_{0.25h}$	ERD $t_{0.5h}$	ERD t_{1h}	ERD t_{2h}	ERD t_{3h}	ERD t_{4h}
1	4	20	1	0	66.6	82.3	89.1	96.5	97.8	99.9
2	4	20	1	2	49.5	68.9	84.4	95.3	98.7	100.0
3	4	20	10	0	71.5	81.9	96.3	98.5	100.0	100.0
4	4	20	10	2	57.7	86.0	95.5	98.8	99.0	100.0
5	4	40	1	0	62.65	87.34	87.54	95.37	99.06	99.81
6	4	40	1	2	58.5	63.9	70.5	74.5	90.7	92.4
7	4	40	10	0	72.7	90.7	98.2	100.0	100.0	100.0
8	4	40	10	2	73.5	84.6	84.8	93.8	100.0	100.0
9	10	20	1	0	91.1	93.1	93.8	96.1	96.7	97.5
10	10	20	1	2	93.9	94.1	95.7	95.9	95.9	96.7
11	10	20	10	0	93.8	94.0	96.1	96.9	97.0	97.4
12	10	20	10	2	94.3	94.3	94.6	96.3	96.3	96.3
13	10	40	1	0	88.0	89.1	90.0	92.7	96.8	97.3
14	10	40	1	2	91.4	92.2	94.9	96.5	97.1	98.1
15	10	40	10	0	89.9	91.2	93.5	95.1	96.9	97.0
16	10	40	10	2	92.9	93.1	94.6	95.9	97.5	97.5

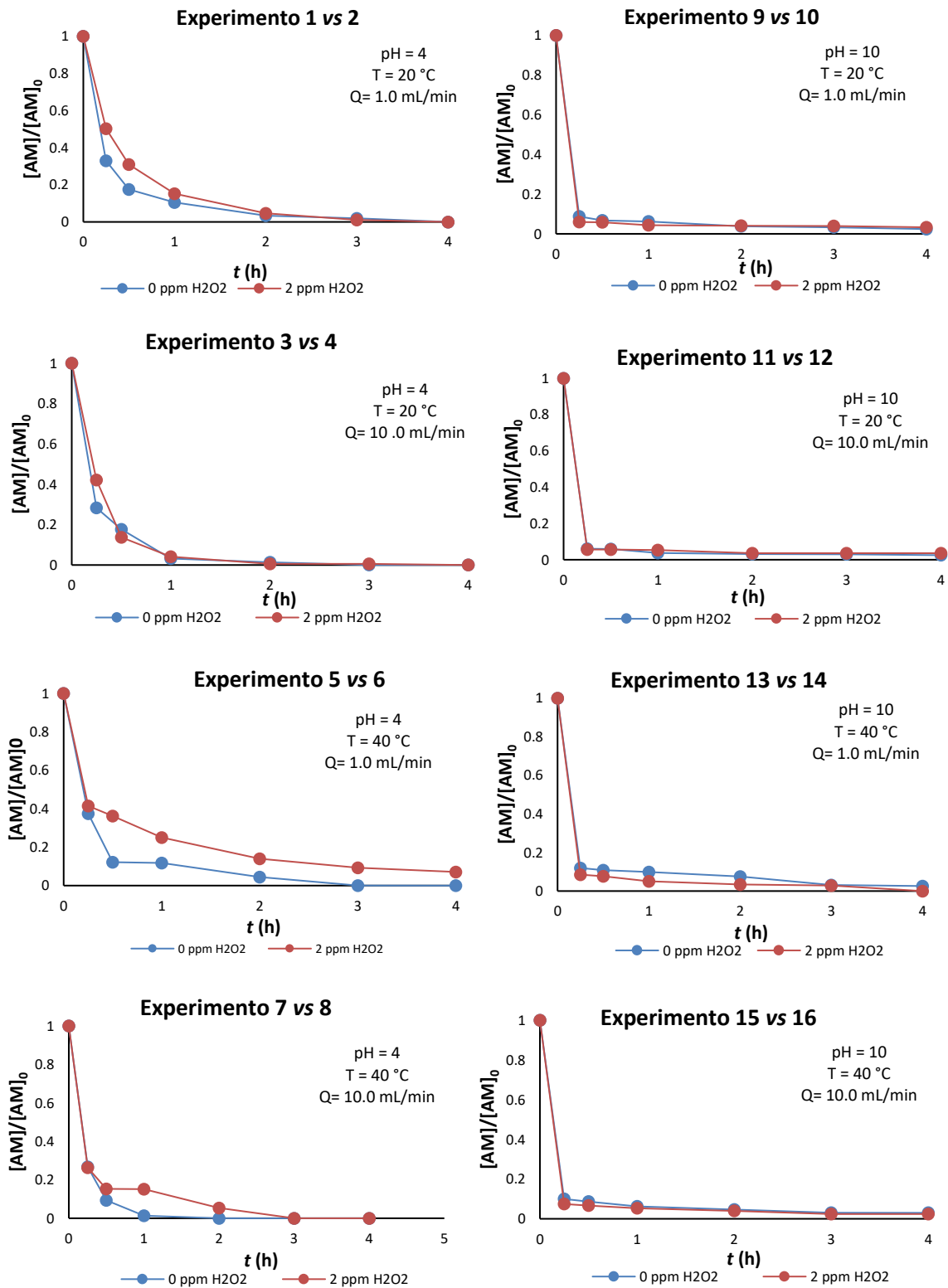


Figura 34. Comportamiento de la variación de la concentración de $[AM]/[AM]_0$ con respecto a H_2O_2 .

Análisis estadístico de la degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

Análisis de varianza

Tabla 27. Análisis de varianza de la degradación del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

Variable	Valor p					
	$t_{0.25h}$	$t_{0.5h}$	t_{1h}	t_{2h}	t_{3h}	t_{4h}
<i>pH</i>	0.001	0.002	0.002	0.570	0.470	0.308
<i>T</i>	0.014	0.087	0.003	0.304	0.796	0.587
<i>Q</i>	0.004	0.005	0.002	0.288	0.398	0.546
H_2O_2	0.006	0.007	0.003	0.368	0.533	0.483
Interacciones de 2 términos	0.007	0.009	0.004	0.487	0.736	0.642
<i>pH*T</i>	0.005	0.012	0.005	0.418	0.567	0.420
<i>pH*Q</i>	0.005	0.006	0.002	0.342	0.456	0.433
<i>pH* H₂O₂</i>	0.004	0.005	0.002	0.293	0.578	0.536
<i>T*Q</i>	0.013	0.023	0.010	0.441	0.591	0.509
<i>T* H₂O₂</i>	0.005	0.013	0.005	0.413	0.664	0.668
<i>Q* H₂O₂</i>	0.029	0.007	0.249	0.567	0.619	0.536
Interacciones de 3 términos	0.013	0.012	0.006	0.500	0.675	0.566
<i>pH*T*Q</i>	0.014	0.040	0.019	0.461	0.575	0.476
<i>pH*T* H₂O₂</i>	0.007	0.009	0.003	0.295	0.482	0.389
<i>pH*Q* H₂O₂</i>	0.015	0.006	0.006	0.432	0.655	0.483
<i>T*Q* H₂O₂</i>	0.045	0.303	0.133	0.624	0.488	0.500

Ecuación de regresión

$$\text{ERD } t_{0.25h} = 54.955 + 3.8913 \text{ pH} - 0.27203 \text{ T} - 0.2813 \text{ Q} - 25.950 \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.011956 \text{ pH*T} + 0.06597 \text{ pH*Q} + 2.7226 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.049838 \text{ T*Q} + 0.52101 \text{ T*H}_2\text{O}_2 + 0.2840 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.005394 \text{ pH*T*Q} - 0.050937 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.05069 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 + 0.004931 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

$$\text{ERD } t_{0.5h} = 64.78 + 3.235 \text{ pH} + 0.5230 \text{ T} - 0.7481 \text{ Q} - 4.076 \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.07296 \text{ pH*T} + 0.07148 \text{ pH*Q} + 0.3537 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.03037 \text{ T*Q} - 0.4535 \text{ T*H}_2\text{O}_2 + 1.643 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.002370 \text{ pH*T*Q} + 0.05074 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.1654 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 + 0.000185 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 - 0.000157 \text{ pH*T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

$$\text{ERD } t_{1h} = 85.497 + 1.1949 \text{ pH} - 0.03342 \text{ T} + 0.5975 \text{ Q} + 6.1622 \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.016218 \text{ pH*T} - 0.04694 \text{ pH*Q} - 0.65134 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.028046 \text{ T*Q} - 0.56121 \text{ T*H}_2\text{O}_2 + 0.50991 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.002157 \text{ pH*T*Q} + 0.063625 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.068241 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 - 0.000917 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

$$\text{ERD } t_{2h} = 104.9 - 0.89 \text{ pH} - 0.280 \text{ T} - 1.59 \text{ Q} + 9.52 \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.0222 \text{ pH*T} + 0.216 \text{ pH*Q} - 0.81 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.0695 \text{ T*Q} - 0.671 \text{ T*H}_2\text{O}_2 + 0.371 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.00825 \text{ pH*T*Q} + 0.0658 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.0906 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 + 0.0147 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

$$\text{ERD } t_{3h} = 101.28 - 0.70 \text{ pH} - 0.067 \text{ T} - 0.37 \text{ Q} + 4.84 \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.0150 \text{ pH*T} + 0.085 \text{ pH*Q} - 0.348 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.0217 \text{ T*Q} - 0.272 \text{ T*H}_2\text{O}_2 - 0.144 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.00368 \text{ pH*T*Q} + 0.0222 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.0281 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 + 0.0145 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

$$\text{ERD } t_{4h} = 105.54 - 0.957 \text{ pH} - 0.136 \text{ T} - 0.736 \text{ Q} + 3.82 \text{ H}_2\text{O}_2 + 0.0185 \text{ pH*T} + 0.106 \text{ pH*Q} - 0.328 \text{ pH*H}_2\text{O}_2 + 0.0259 \text{ T*Q} - 0.240 \text{ T*H}_2\text{O}_2 + 0.037 \text{ Q*H}_2\text{O}_2 - 0.00375 \text{ pH*T*Q} + 0.0223 \text{ pH*T*H}_2\text{O}_2 - 0.0366 \text{ pH*Q*H}_2\text{O}_2 + 0.0104 \text{ T*Q*H}_2\text{O}_2 + e$$

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

$$A = pH, B = T, C = Q, D = [H_2O_2].$$

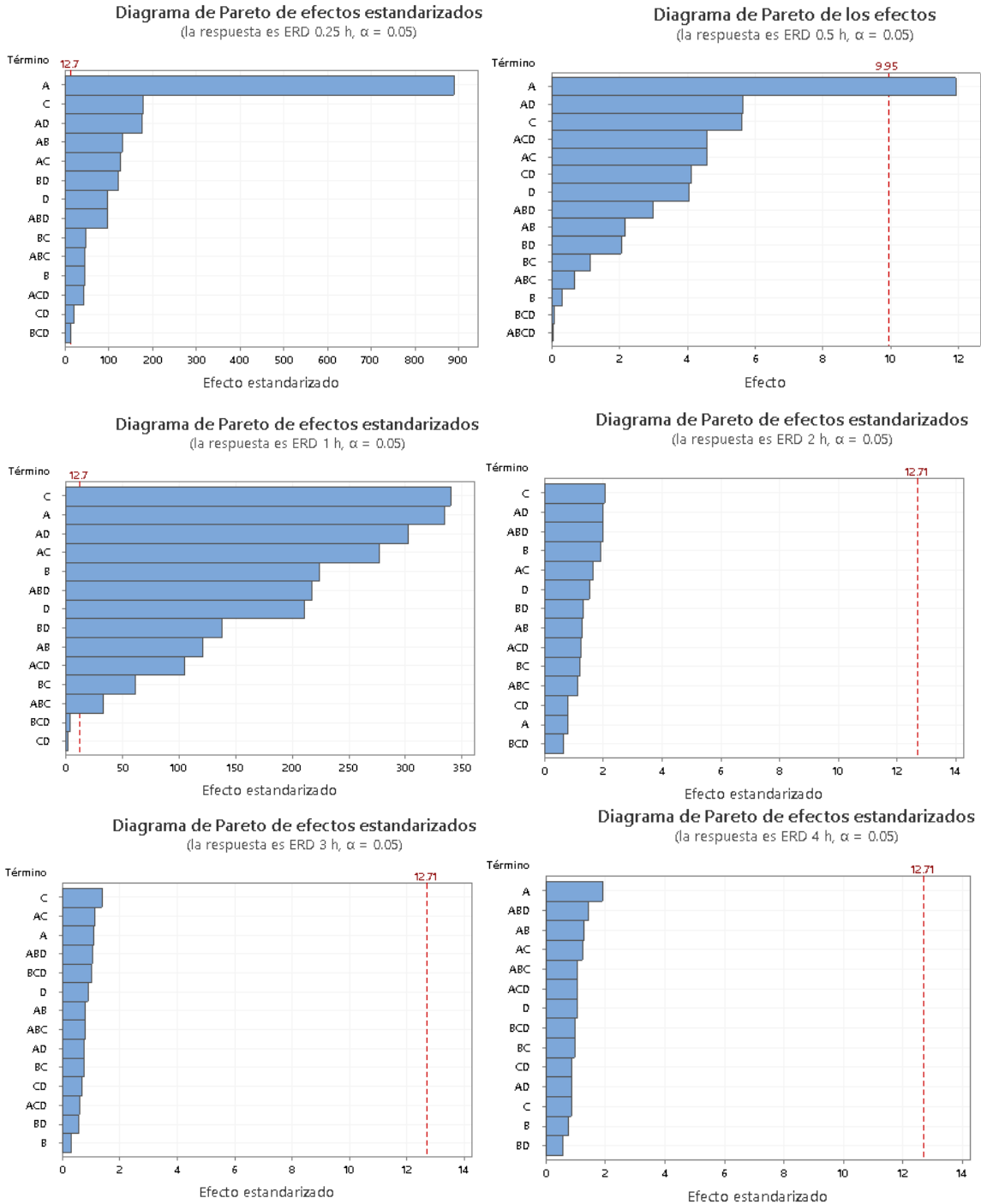


Figura 35. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

Graficas de efectos principales (medias ajustadas)

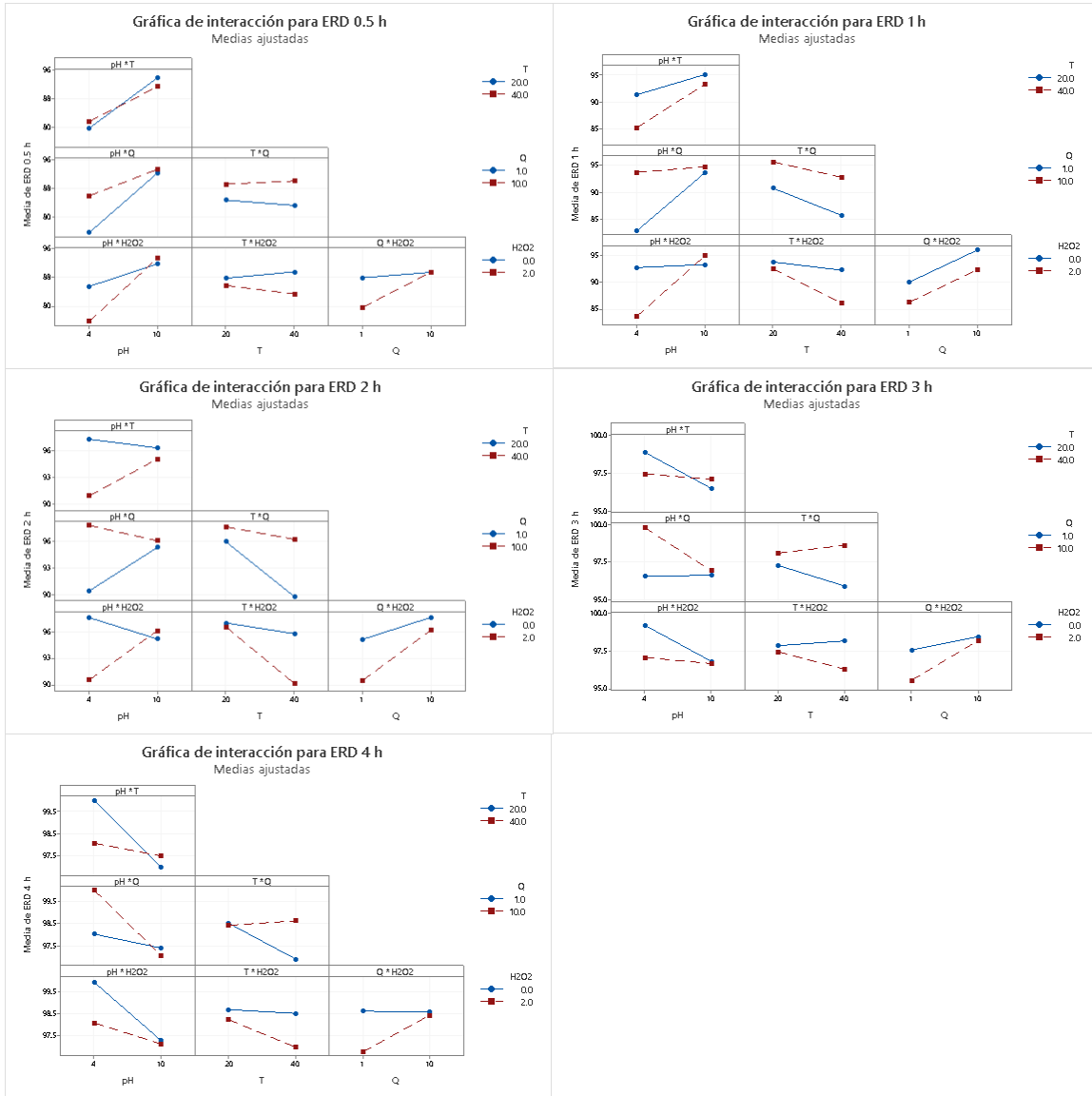


Figura 36. Efectos principales del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

Optimización de la respuesta

Tabla 28. Optimización de la respuesta del AM al tiempo $t_{0.25h}$, $t_{0.5h}$, t_{1h} , t_{2h} , t_{3h} , t_{4h} en horas.

Tiempo (h)	pH	T (°C)	Q (mL/min)	[H ₂ O ₂] (ppm)	ERD
0.25	10	20	10.0	2	94.3
0.5	10	20	10.0	2	94.3
1	4	40	10.0	0	99.2
2	4	40	10.0	0	100
3	4	40	10.0	0	100
4	4	40	10.0	0	100

Anexo II

Curva de calibración del bisfenol A (BPA) a *pH* 4 y 10.

La concentración máxima del bisfenol A (BPA) a degradar fue de 0.43 mM (100 ppm). Para esta concentración se pesaron 0.01 g de BPA y se diluyeron en 100 mL de agua destilada, desionizada y hervida. El pH se midió con un potenciómetro y se ajustó por adición de NaOH para *pH*= 10 y de H₂SO₄ para *pH*= 4. La curva patrón del BPA a *pH* 4 y 10 se muestra en la figura 39 y 41, donde la absorbancia tuvo una respuesta lineal en función de la concentración del colorante. Esta disolución fue considerada la disolución madre o disolución patrón de la cual se obtuvieron las diluciones pertinentes para realizar la curva patrón. El volumen total para cada punto fue de 25 mL. Las lecturas de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro UV-Visible con longitud variable de 100 a 1100 nm. La longitud de onda seleccionada fue de 273 nm correspondiente al máximo de absorbancia del BPA. El coeficiente de correlación lineal (r^2) obtenido para la curva de calibración a *pH* 4 fue de 0.9953, mientras que para la curva de calibración a *pH* 10 el r^2 obtenido fue de 0.996. Las ecuaciones de correlación lineal correspondientes son:

A *pH* 4:

$$\text{Absorbancia} = 0.0072[\text{BPA}] + 0.0182$$

A *pH* 10:

$$\text{Absorbancia} = 0.0111 [\text{BPA}] + 0.0048$$

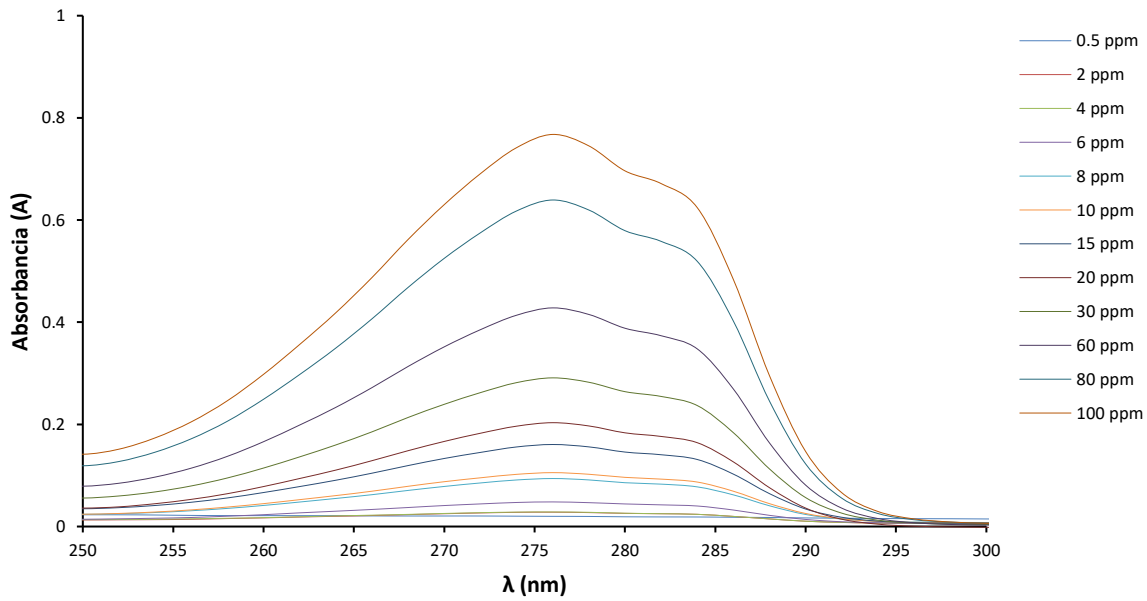


Figura 37. Espectros de absorción del bisfenol A (BPA) a pH 4 y diversas concentraciones.

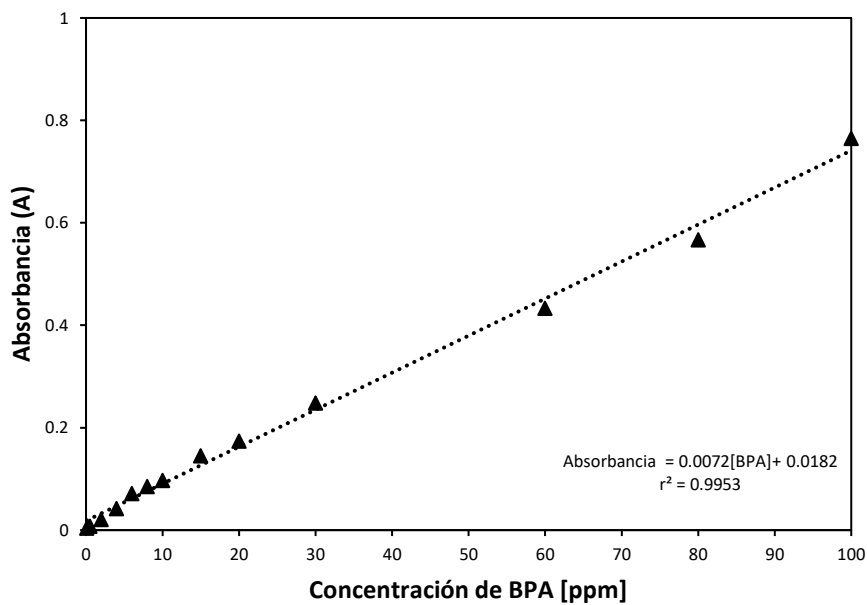


Tabla 29. Curva patrón de BPA pH 4.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0.1	0.0039
0.5	0.0079
2	0.0212
4	0.0423
6	0.0718
8	0.0853
10	0.0972
15	0.1452
20	0.1738
30	0.2484
60	0.4332
80	0.5673
100	0.7654

Figura 38. Curva de calibración del BPA a pH 4 en mg/L (ppm).

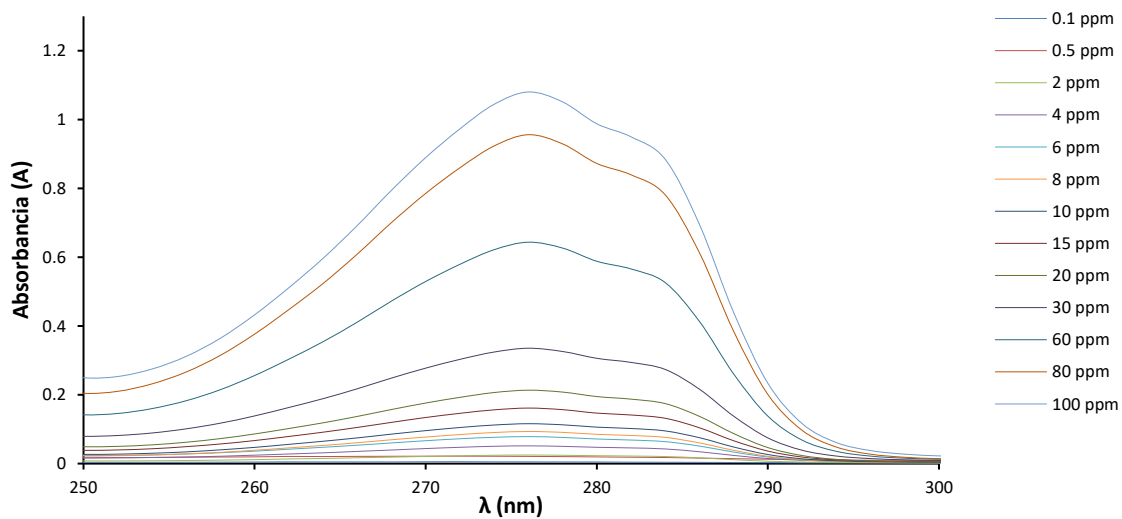


Figura 39. Espectros de absorción del bisfenol A (BPA) a pH 10 y diversas concentraciones.

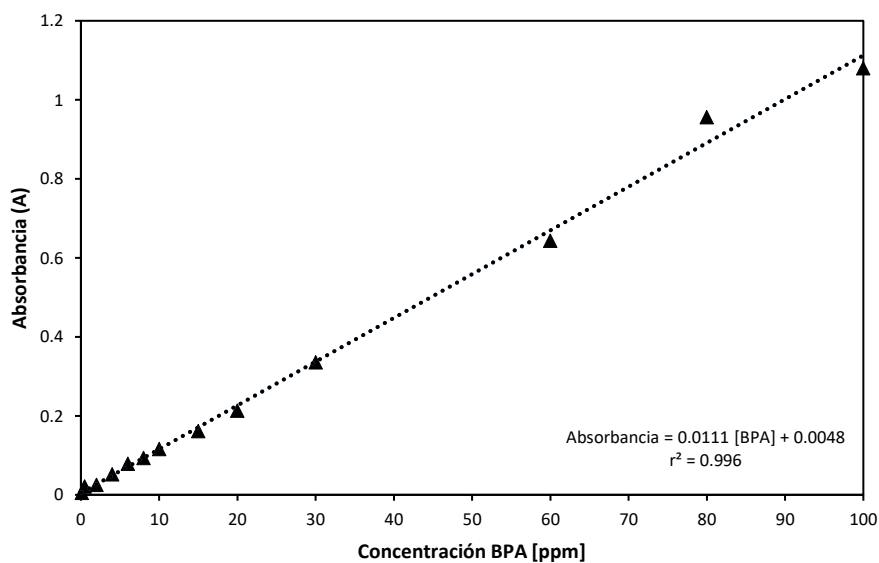
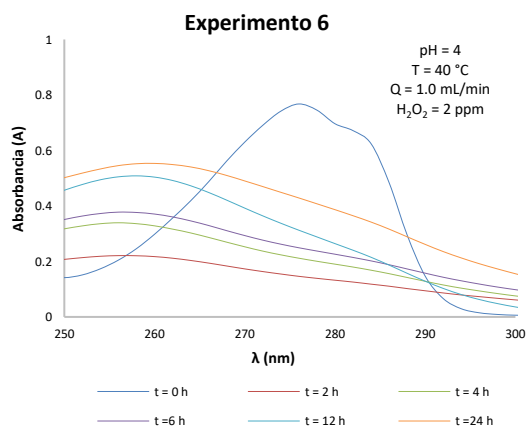
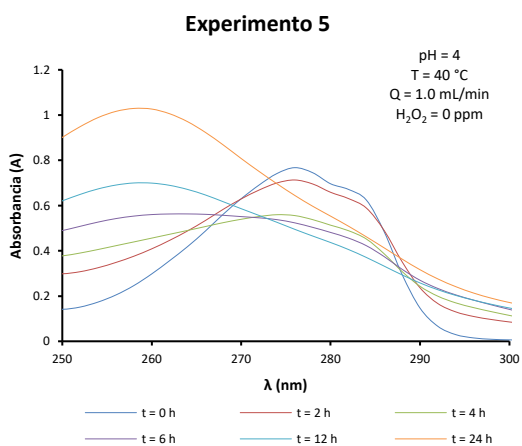
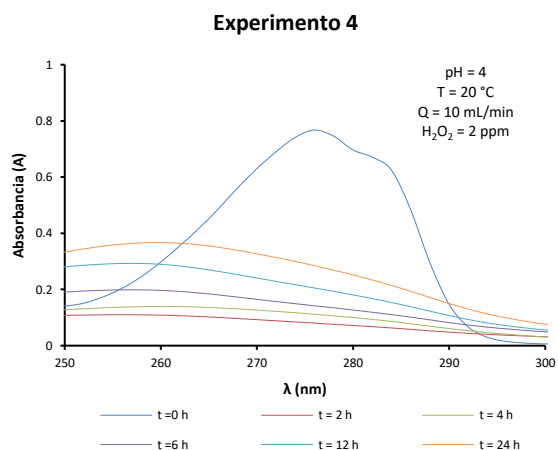
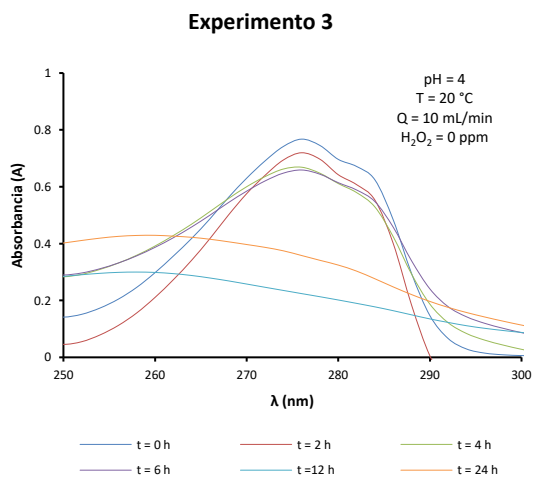
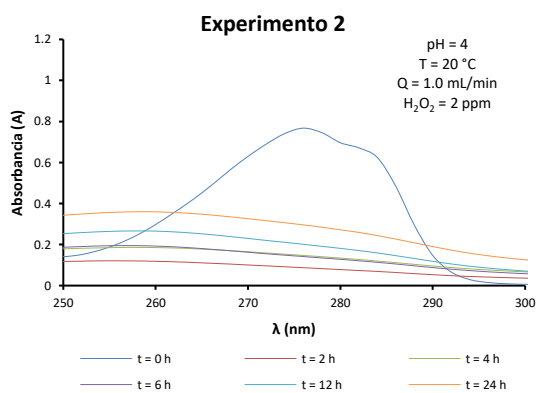
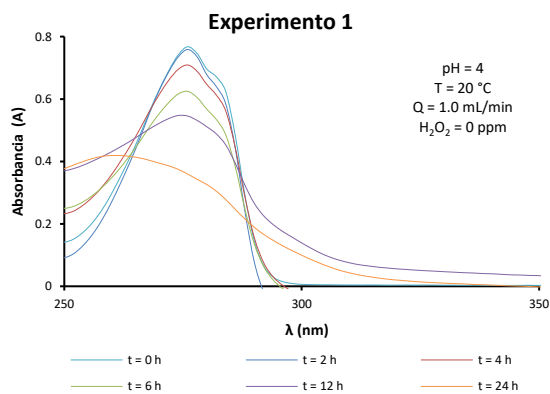


Tabla 30. Curva patrón de BPA pH 10.

Concentración (ppm)	Absorbancia
0.1	0.0051
0.5	0.0209
2	0.02498
4	0.05157
6	0.07846
8	0.093299
10	0.11593
15	0.16134
20	0.21333
30	0.33531
60	0.64349
80	0.95584
100	1.08004

Figura 40. Curva de calibración del BPA a pH 10 en mg/L (ppm).

Experimentos 1-8 a pH 4, variables: Q , T , $[H_2O_2]$



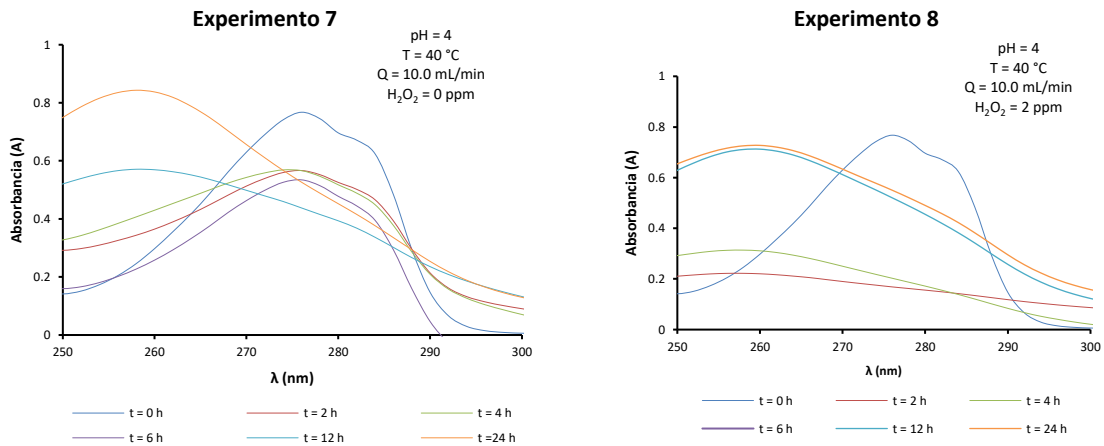
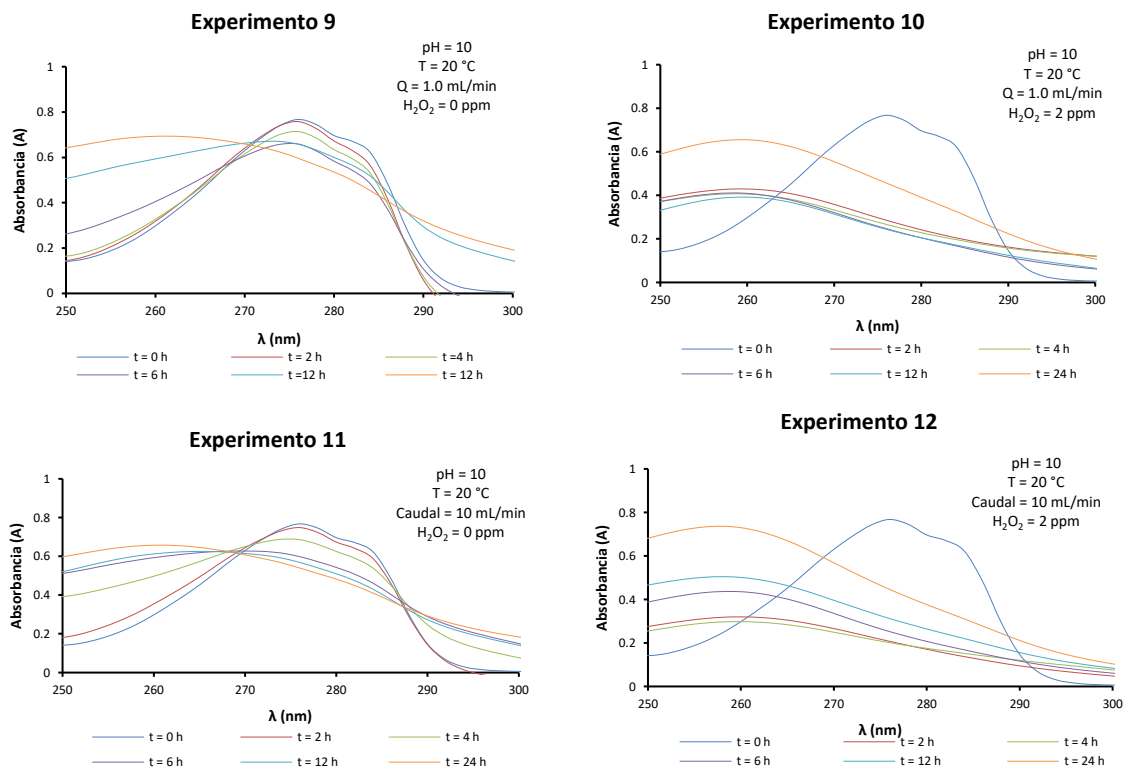


Figura 41. Espectros de absorción de los experimentos 1-8 del BPA a pH 4.

Experimentos 9-16 a pH 10, variables: Q , T , $[H_2O_2]$.



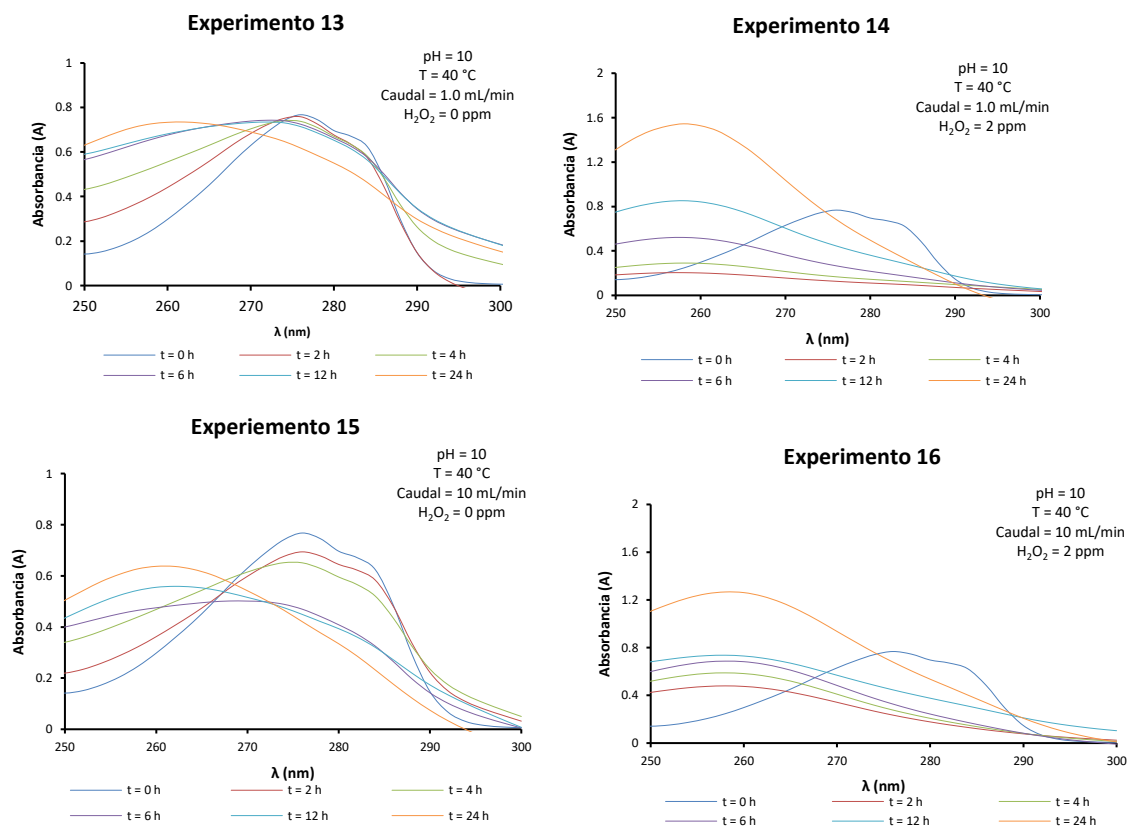


Figura 42. Espectros de absorción de los experimentos 9-16 del BPA a pH 10.

Efecto del pH en la degradación BPA.

Tabla 31. Efecto del potencial de hidrógeno en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a pH 4 y 10.

No. Exp	Variables de control				Variable de salida
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD t_{2h}
1	4	20	1	0	0.44
9	10	20	1	0	32.15
2	4	20	1	2	90.42
10	10	20	1	2	74.72
3	4	20	10	0	2.59
11	10	20	10	0	33.02
4	4	20	10	2	91.4
12	10	20	10	2	81.75
5	4	40	1	0	3.5
13	10	40	1	0	32.11
6	4	40	1	2	82.22
14	10	40	1	2	89.03
7	4	40	10	0	23.83
15	10	40	10	0	37.92
8	4	40	10	2	79.12
16	10	40	10	2	79.32

Efecto de la T en la degradación BPA.

Tabla 32. Efecto de la temperatura en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a pH 4 y 10.

No. Exp	Variables de control			Variable de salida	
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD t_{2h}
1	4	20	1	0	0.44
5	4	40	1	0	3.5
2	4	20	1	2	90.42
6	4	40	1	2	82.22
3	4	20	10	0	2.59
7	4	40	10	0	23.83
4	4	20	10	2	91.4
8	4	40	10	2	79.12
9	10	20	1	0	32.15
13	10	40	1	0	32.11
10	10	20	1	2	74.72
14	10	40	1	2	89.03
11	10	20	10	0	33.02
15	10	40	10	0	37.92
12	10	20	10	2	81.75
16	10	40	10	2	79.32

Efecto del Q en la degradación del BPA.

Tabla 33. Efecto del caudal en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a pH 4 y 10.

No. Exp	Variables de control			Variable de salida	
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD t_{2h}
1	4	20	1	0	0.44
3	4	20	10	0	2.59
2	4	20	1	2	90.42
4	4	20	10	2	91.4
5	4	40	1	0	3.5
7	4	40	10	0	23.83
6	4	40	1	2	82.22
8	4	40	10	2	79.12
9	10	20	1	0	32.15
11	10	20	10	0	33.02
10	10	20	1	2	74.72
12	10	20	10	2	81.75
13	10	40	1	0	32.11
15	10	40	10	0	37.92
14	10	40	1	2	89.03
16	10	40	10	2	79.32

Efecto del H_2O_2 en la degradación del BPA.

Tabla 34. Efecto del peróxido de hidrógeno en el ERD del BPA a las t_{2h} horas a pH 4 y 10.

No. Exp	Variables de control				Variable de salida
	pH	T (°C)	Q (mL/min)	$[H_2O_2]$ ppm	ERD t_{2h}
1	4	20	1	0	0.44
2	4	20	1	2	90.42
3	4	20	10	0	2.59
4	4	20	10	2	91.4
5	4	40	1	0	3.5
6	4	40	1	2	82.22
7	4	40	10	0	23.83
8	4	40	10	2	79.12
9	10	20	1	0	32.15
10	10	20	1	2	74.72
11	10	20	10	0	33.02
12	10	20	10	2	81.75
13	10	40	1	0	32.11
14	10	40	1	2	89.03
15	10	40	10	0	37.92
16	10	40	10	2	79.32

Análisis estadístico de la degradación del BPA al tiempo t_2 horas.

Análisis de varianza

Tabla 35. Análisis de varianza del BPA a las t_{2h} horas.

Fuente	Valor p
pH	0.004
T	0.018
Q	0.015
H_2O_2	0.001
Interacciones de 2 términos	0.008
pH*T	0.029
pH*Q	0.023
pH* H_2O_2	0.003
T*Q	0.157
T* H_2O_2	0.010
Q* H_2O_2	0.011
Interacciones de 3 términos	0.012
pH*T*Q	0.014
pH*T* H_2O_2	0.007
pH*Q* H_2O_2	0.024
T*Q* H_2O_2	0.008

Ecuación de regresión

$$\begin{aligned} \text{ERD } t_{2h} = & -23.470 + 5.6245 \text{ pH} + 0.1166 T - 2.6106 Q + 74.348 \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.01505 \text{ pH} \cdot T + 0.21343 \text{ pH} \cdot Q \\ & - 6.1918 \text{ pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 0.14816 T \cdot Q - 0.6558 T \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 0.8653 Q \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \\ & - 0.011991 \text{ pH} \cdot T \cdot Q + 0.10792 \text{ pH} \cdot T \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 0.07056 \text{ pH} \cdot Q \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 0.061028 T \cdot Q \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

Degradación del BPA al tiempo $t_{0.25}$ horas.

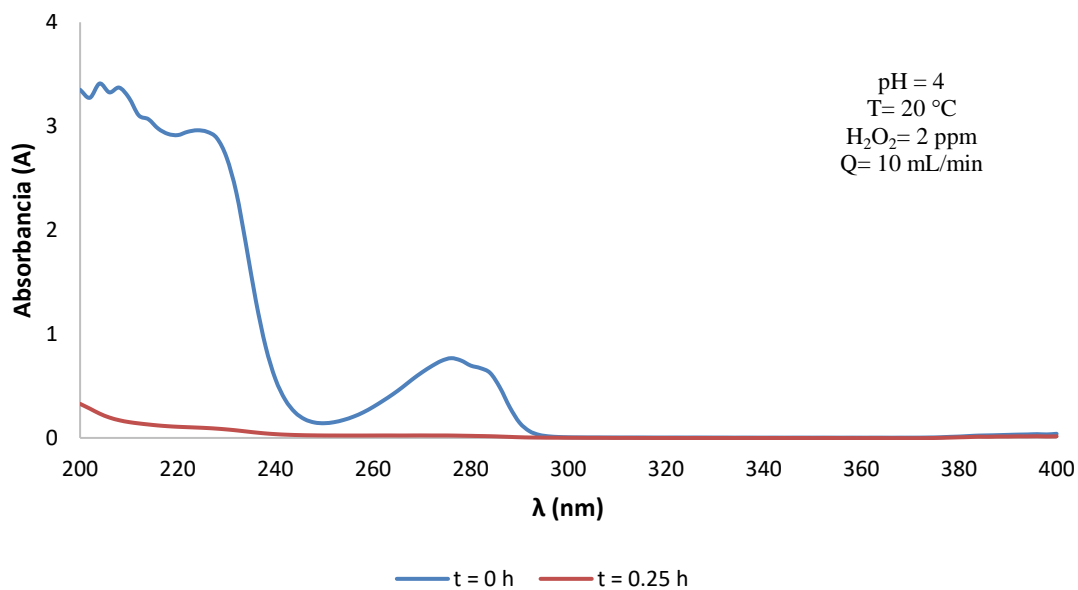


Figura 43. Espectro de absorción del BPA al tiempo $t_{0.25h}$ horas.

Tabla 36. Optimización de la respuesta del BPA al tiempo $t_{0.25h}$ y t_{2h}

Tiempo (h)	pH	T (°C)	Q (mL/min)	[H ₂ O ₂] (ppm)	ERD
0.25	4	20	10.0	2	99.3
2	4	20	10.0	2	99.9