

Foto-Degradación de Fenol sobre Catalizadores de TiO_2 y Mo/TiO_2 . La Metodología de Superficie de Respuesta como Herramienta de Optimización

Sandra M. López-Zamora^(1a), Edison GilPavas⁽²⁾, Miguel Á. Gómez-García^(1a), Izabela Dobrosz-Gómez^(1b)

(1) Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, (a) Departamento de Ingeniería Química, (b) Departamento de Física y Química, PRISMA: Cra. 27 64 – 60, A. A. 127, Manizales-Colombia (e-mail: smlopezz@unal.edu.co, idobrosz-gomez@unal.edu.co, magomez@unal.edu.co)

(2) Universidad EAFIT, Departamento de Ingeniería de Procesos. GIPAB: Cr 49 #7 sur 50, Medellín-Colombia (e-mail: egil@eafit.edu.co)

Recibido Dic. 16, 2013; Aceptado Feb. 26, 2014; Versión final recibida Abr. 17, 2014

Resumen

En este trabajo se empleó la metodología de superficie de respuesta como herramienta para la optimización del proceso de foto-degradación de fenol sobre TiO_2 y 2% wt Mo/TiO_2 . Se determinó, utilizando un diseño experimental factorial, el efecto de los siguientes parámetros de operación: concentración inicial de fenol (C_i), carga de catalizador (Cat) y pH en términos de la constante aparente de reacción y el porcentaje de degradación. Para el TiO_2 , las condiciones de operación óptimas fueron: $C_i=10$ ppm, Cat=0.7g/L y pH=8, independiente de la fuente de radiación. Para 2% wt Mo/TiO_2 , las condiciones óptimas dependen fuertemente del recurso de luz aplicado. Resultados comparables con TiO_2 se obtuvieron empleando radiación UV. En la luz visible, las condiciones óptimas fueron las siguientes: $C_i=10$ ppm, Cat=0.1 g/L, pH=3.6 y el catalizador a base de Mo demostró ser mucho más activo. A estas condiciones, la carga de 2% wt Mo/TiO_2 fue 7 veces menor que la requerida con TiO_2 .

Palabras clave: fenol, foto-degradación, TiO_2 , Mo/TiO_2 , diseño experimental, optimización

Phenol Photo-Degradation over TiO_2 and Mo/TiO_2 Catalysts. The Response Surface Methodology as Optimization Tool

Abstract

In this work, the response surface methodology was applied as a tool for the optimization of the operational conditions of phenol photo-degradation over TiO_2 and 2% wt Mo/TiO_2 catalysts. A multifactorial experimental design was proposed, including the following variables: phenol initial concentration (C_i), catalyst loading (Cat) and pH. The apparent reaction rate constant and the percentage of phenol degradation were chosen as the response variables. When TiO_2 was used as catalyst, the following optimal operational conditions were found: $C_i=10$ ppm, Cat=0.7g/L and pH=8 for both UV and visible light. For 2% wt Mo/TiO_2 catalyst, the optimal operating conditions strongly depended on the applied radiation source. Thus, under UV radiation: $C_i=10$ ppm, Cat=0.7 g/L and pH=8 were found as the optimum conditions. Using visible light, and the following optimized conditions, $C_i=10$ ppm, Cat=0.1 g/L, pH =3.6, the Mo containing catalyst showed to be the most efficient. Under these conditions, the amount of 2% wt. Mo/TiO_2 was 7 times lower than that of unsupported TiO_2 .

Keywords: phenol, photo-degradation, TiO_2 , Mo/TiO_2 , experimental design, optimization

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas residuales es reconocido en el mundo como un enfoque estratégico en la gestión sostenible del agua. Sin embargo, de acuerdo a la ANDESCO (Asociación Nacional de Empresas de Servicios Públicos y Comunicaciones), en Colombia sólo son tratadas el 30% de las aguas residuales. El fenol es uno de los contaminantes primarios (perjudicial para los organismos aun a bajas concentraciones), recalcitrante y tóxico. Es introducido al medio acuático a través de varias actividades antropogénicas: producción de resinas, herbicidas, productos farmacéuticos, colorantes, pinturas, etc., dando al agua un olor y sabor indeseables (Grabowska, Reszczyńska y Zaleska, 2012). Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales (p.e., precipitación, adsorción con carbón activado, intercambio iónico, etc.) son usualmente efectivos en la remoción de fenol. Sin embargo, éstos transfieren el contaminante de un medio a otro, por lo tanto, se requiere un tratamiento o deposición adicional. La foto-catálisis heterogénea ofrece la ventaja de destruir el contaminante mediante la degradación o transformación en sustancias menos perjudiciales. El TiO₂ es considerado un catalizador casi ideal debido a su: (i) alta eficiencia en la conversión de energía solar, (ii) alta actividad, (iii) inercia y estabilidad biológica y química y (iv) disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, su foto-actividad bajo luz visible no es eficiente ya que solo entre el 3 y el 5% del espectro solar se encuentra en el intervalo UV. Adicionalmente, los electrones y huecos foto-inducidos en su superficie, importantes para alta foto-actividad, tienden a recombinarse. De esta forma, el dopaje con metales de transición ha sido propuesto como alternativa para extender la absorción de luz en el TiO₂ a la región visible (Grabowska, Reszczyńska y Zaleska, 2012). En nuestro trabajo previo (López-Zamora *et al.*, 2013), varios metales de transición (Co, Cu, Fe, Mo) fueron analizados como posibles dopantes. Así, el sistema catalítico 2% wt Mo/TiO₂ fue seleccionado como el más promisorio para la foto-degradación de fenol.

De esta forma, en esta investigación, se optimizan las condiciones de foto-degradación de fenol utilizando el sistema 2% wt Mo/TiO₂ mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) (GilPavas *et al.*, 2009). Se determinó el efecto de los siguientes parámetros de operación: concentración inicial de fenol (C_i), carga de catalizador (Cat) y pH en términos de la constante aparente de reacción (K_{app}) y el porcentaje de degradación (%DEG). Con el fin de entender el desempeño foto-catalítico del catalizador a base de Mo y su función en la degradación de fenol, la optimización de las condiciones de operación usando TiO₂ no soportado también fue desarrollada. El estudio mediante MSR implicó los siguientes pasos: (1) Implementación estadística del diseño de experimentos; (2) Estimación de los coeficientes de un modelo matemático utilizando técnicas de análisis de regresión; (3) Predicción de la respuesta y (4) Verificación del modelo. Se utilizó como herramienta un diseño del tipo Box-Behnken (DBB) para la programación de cada uno de los ensayos experimentales y la optimización de las condiciones de reacción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de la muestra

El catalizador de 2% wt Mo/TiO₂ se preparó por el método de impregnación húmeda (Perego y Villa, 1997). La cantidad deseada de molibdato de amonio 4-hidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O) se disolvió en agua desionizada y luego se agregó TiO₂ comercial (Degussa, P25). Después de agitar a temperatura ambiente por 24 h, el solvente se evaporó por calentamiento a 75°C bajo presión reducida (100 mbar). Los precursores catalíticos preparados se secaron en un horno a 100 °C por 12h y se calcinaron a 500 °C por 6 h con una rampa de 1 °C.min⁻¹ (valores seleccionados de estudios de TG-DTA-MS, no presentados aquí).

Diseño experimental

La metodología MSR se eligió para definir las condiciones óptimas de operación del proceso foto-catalítico. Se definió un diseño experimental factorial fraccionado del tipo 2ⁿ⁻¹, con dos niveles, con el fin de evaluar la influencia de los siguientes parámetros operacionales: concentración inicial de fenol (C_i), carga de catalizador (Cat) y pH. En la Tabla 1 se muestran los factores evaluados y los dos niveles elegidos para el diseño experimental.

Tabla 1: Factores experimentales y variables de respuesta para los estudios de foto-degradación de fenol

Factores Experimentales			
		Mínimo	Máximo
Concentración inicial de fenol (ppm)	C_i	10	50
Carga de catalizador (g/L)	Cat	0.1	0.7
pH	pH	1	8

El análisis estadístico se basó en el análisis de varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto, el gráfico de superficie de respuesta y los coeficientes de variación, con el fin de determinar el efecto de cada uno de los factores analizados sobre la degradación de fenol. Se realizaron 15 experimentos de manera aleatoria para evitar algún error sistemático. Las variables fueron codificadas de acuerdo a la ecuación (1) (Montgomery, 2005).

$$X_i = \frac{(x_i - x_{pc})}{\Delta x_i} \quad (1)$$

Donde; X_i es el nivel codificado, x_i es el valor real, x_{pc} es el valor real del punto central y Δx_i es el valor del cambio de la variable entre nivel. Los datos fueron ajustados a un modelo polinómico de segundo orden. El modelo empleado en la superficie de respuesta fue el siguiente:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_1^3 \beta_i X_i + \sum_1^3 \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_1^3 \sum_1^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

Donde; β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} , son los coeficientes de regresión para los términos intercepto, lineal, cuadrático e interacciones, respectivamente y X_i y X_j son las variables independientes. La calidad de este modelo y su poder de predicción, están relacionados con el coeficiente de variación, R^2 . Las respuestas fijadas como objetivo en esta reacción fueron la constante aparente de reacción (K_{app}) y el porcentaje de degradación (%DEG). La programación de los experimentos y análisis estadístico de los datos se realizó con ayuda del software estadístico Statgraphics 5.1 y MatLab®(Matworks, 2012).

Pruebas foto-catalíticas

Las pruebas foto-catalíticas se llevaron a cabo en un reactor batch pyrex cilíndrico, con capacidad de 120 mL de solución acuosa de fenol (10-50 ppm) y catalizador TiO₂ o 2% wt Mo/TiO₂. El pH se ajustó con soluciones diluidas(1M) de H₂SO₄ o NaOH, de acuerdo a las condiciones requeridas. Se burbujeó aire continuamente a la solución agitada (10 mL/s). La suspensión se agitó constantemente por 30 min en la oscuridad antes de la irradiación. Posteriormente, se introdujo al reactor una lámpara (Black light F6T5 BL $\lambda = 365$ nm o Day light F6T5 BL $\lambda > 400$ nm). La reacción se llevó a cabo con luz por 2h a temperatura ambiente (25°C). Se tomaron muestras de 1 mL en intervalos de 15 o 30 min. La evolución de la concentración de fenol se siguió por cromatografía líquida (HPLC). Un HPLC-UV, AGILENT, empleando los siguientes parámetros: fase móvil: acetonitrilo-agua-ácido acético (36-60-4), flujo: 0.8 mL/min, lámpara: tungsteno-deuterio, columna: ECLIPSEXDB-C18-5 mm, y tiempo de retención: 10 min.

Procedimiento de ajuste de datos

Inicialmente, se propuso un modelo cinético del tipo Langmuir-Hinshelwood para describir este tipo de reacciones (Naeem y Ouyang, 2010). Éste asume adsorción rápida, reversible de un reactante en la superficie de catalizador antes de la reacción (Khraisheh *et al.*, 2012). Así, la velocidad de reacción viene dada por la ecuación (3):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (3)$$

Donde, r es la velocidad de reacción, C es la concentración de fenol, k_r y K son la velocidad de reacción y la constante de adsorción, respectivamente. Cuando la concentración del contaminante es muy baja, menor que 100 ppm, el término KC es despreciable y usando $K_{app}=K_rK$, la velocidad aparente de reacción se convierte en una reacción de pseudo-primer orden (Ray, Lalman y Biswas, 2009; Froment, Bischoff y De Wilde, 2011; Kar *et al.*, 2013). En consecuencia, el proceso de degradación de fenol empleando TiO₂ o 2% wt Mo/TiO₂ puede ser representado con la ecuación (4) (Devi, Murthy y Kumar, 2009; Gomanthi *et al.*, 2009; Tryba *et al.*, 2006; Ghasemi *et al.*, 2009; Barakat *et al.*, 2005).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = K_{app} t \quad (4)$$

Finalmente, la constante aparente de reacción (K_{app}) se calculó con la pendiente de la línea recta del $-\ln(C/C_i)$ versus t .

RESULTADOS Y DISCUSION*Foto-degradación de fenol bajo radiación UV*

Para el sistema TiO₂-UV, los resultados del ajuste cinético, obtenido para las 15 pruebas diseñadas, se resumen en la Tabla 2. Se observa que el mejor resultado se obtuvo bajo las condiciones de operación del ensayo 5. La Tabla 3 presenta el ANOVA para estos experimentos. Los factores más relevantes para la degradación de fenol fueron: la concentración inicial de fenol (B) y la carga de catalizador (A). Estos factores se caracterizan por tener un valor P menor a 0.05 (Tabla 3), correspondiente a la línea vertical interior en el diagrama de Pareto (Fig. 1) y presentan un efecto significativo en la degradación de fenol con TiO₂, con un intervalo de confianza del 95% (GilPavas *et al.*, 2009). A mayor concentración inicial de fenol, se requiere mayor tiempo de irradiación para obtener foto-degradación completa. Sin embargo, una concentración excesiva de fenol satura la superficie del TiO₂ y puede producir la desactivación del catalizador. En el caso del efecto de la carga del catalizador, la actividad foto-catalítica incrementa a medida que la carga aumenta, hasta que se alcanza un valor óptimo (0.7 g/L). Los resultados experimentales fueron ajustados con la ecuación (4).

Tabla 2: Resultados del DBB para la degradación de fenol bajo radiación UV

Ensayo	Cat	C _i	pH	TiO ₂		2% wt Mo/TiO ₂	
				% deg (120 min)	K_{app}	% deg (120 min)	K_{app}
1	0,4	30	4,5	27,8	$2,99 \cdot 10^{-3} \pm 3,29 \cdot 10^{-4}$	37,9	$4,95 \cdot 10^{-3} \pm 1,95 \cdot 10^{-4}$
2	0,1	30	8	19,6	$2,66 \cdot 10^{-3} \pm 2,57 \cdot 10^{-4}$	16,1	$1,81 \cdot 10^{-3} \pm 8,28 \cdot 10^{-5}$
3	0,7	50	4,5	32,2	$4,16 \cdot 10^{-3} \pm 9,54 \cdot 10^{-4}$	51,1	$7,64 \cdot 10^{-3} \pm 1,90 \cdot 10^{-4}$
4	0,7	30	1	23,8	$3,00 \cdot 10^{-3} \pm 4,86 \cdot 10^{-4}$	2,2	$1,67 \cdot 10^{-4} \pm 8,95 \cdot 10^{-5}$
5	0,4	10	8	80,9	$1,45 \cdot 10^{-2} \pm 1,89 \cdot 10^{-3}$	71,7	$1,20 \cdot 10^{-2} \pm 1,09 \cdot 10^{-3}$
6	0,1	30	1	8,8	$1,04 \cdot 10^{-3} \pm 2,69 \cdot 10^{-4}$	5,2	$4,45 \cdot 10^{-4} \pm 8,33 \cdot 10^{-5}$
7	0,4	50	8	42,1	$6,29 \cdot 10^{-3} \pm 1,20 \cdot 10^{-4}$	18,1	$2,18 \cdot 10^{-3} \pm 1,07 \cdot 10^{-4}$
8	0,4	10	1	42,3	$6,03 \cdot 10^{-3} \pm 4,07 \cdot 10^{-4}$	12,4	$1,50 \cdot 10^{-3} \pm 5,28 \cdot 10^{-5}$
9	0,7	30	8	37,9	$4,86 \cdot 10^{-3} \pm 2,30 \cdot 10^{-4}$	66,6	$1,12 \cdot 10^{-2} \pm 6,37 \cdot 10^{-4}$
10	0,1	50	4,5	6,2	$5,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,25 \cdot 10^{-4}$	17,8	$2,13 \cdot 10^{-3} \pm 5,58 \cdot 10^{-5}$
11	0,1	10	4,5	17,3	$1,89 \cdot 10^{-3} \pm 1,42 \cdot 10^{-4}$	22,4	$2,57 \cdot 10^{-3} \pm 1,47 \cdot 10^{-4}$
12	0,4	50	1	13,0	$1,38 \cdot 10^{-3} \pm 1,86 \cdot 10^{-4}$	4,7	$3,72 \cdot 10^{-4} \pm 9,43 \cdot 10^{-5}$
13	0,7	10	4,5	68,2	$1,27 \cdot 10^{-2} \pm 2,00 \cdot 10^{-3}$	78,1	$1,62 \cdot 10^{-2} \pm 5,09 \cdot 10^{-4}$
14	0,4	30	4,5	34,7	$4,04 \cdot 10^{-3} \pm 3,90 \cdot 10^{-4}$	43,1	$5,86 \cdot 10^{-3} \pm 2,93 \cdot 10^{-4}$
15	0,4	30	4,5	29,3	$2,89 \cdot 10^{-3} \pm 5,04 \cdot 10^{-4}$	42,8	$5,68 \cdot 10^{-3} \pm 5,63 \cdot 10^{-4}$

Tabla3: Resultados del ANOVA para la degradación de fenol usando TiO₂-UV

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Cat	0,0000434219	1	0,0000434219	7,88	0,0377
B:Ci	0,0000651968	1	0,0000651968	11,83	0,0185
C:pH	0,0000357013	1	0,0000357013	6,48	0,0516
AA	0,00000651251	1	0,00000651251	1,18	0,3267
AB	0,0000128953	1	0,0000128953	2,34	0,1867
AC	$1,44 \cdot 10^{-8}$	1	$1,44 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,9612
BB	0,0000298209	1	0,0000298209	5,41	0,0676
BC	0,00000324	1	0,00000324	0,59	0,4779
CC	0,00000306713	1	0,00000306713	0,56	0,4893
Error Total	0,0000275664	5	0,00000551329		
Total (corr.)	0,000229151	14			
R ²	87.97%				

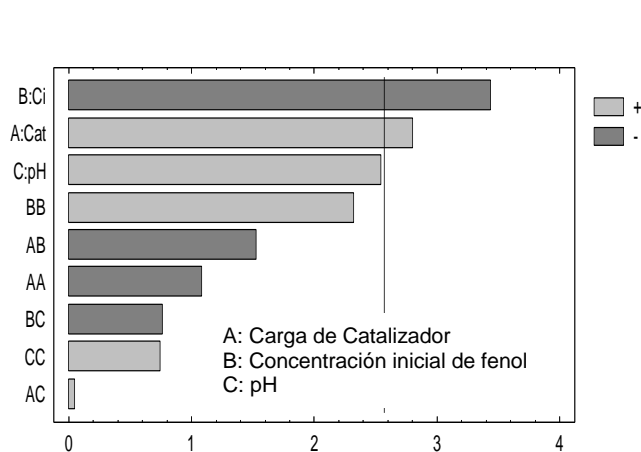


Fig. 1: Diagrama estandarizado de Pareto para TiO₂-UV.

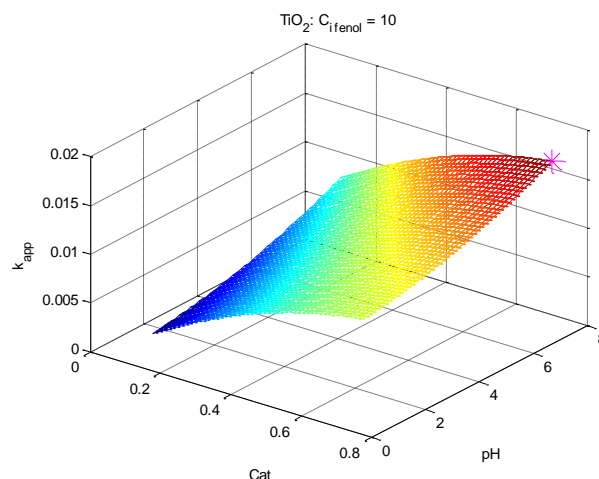
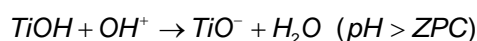
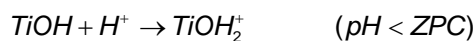


Fig. 2: Superficie de respuesta para TiO₂-UV

La Fig. 2 muestra el gráfico de superficie de respuesta del diseño Box-Behnken empleando el sistema TiO₂-UV para la degradación de fenol. La ecuación de la superficie de respuesta se presenta en la ecuación (5). La Fig. presenta los resultados obtenidos para una concentración de fenol de 10 ppm que permitió alcanzar el mayor %DEG (Tabla 2).

$$K_{app} = 2.08 \times 10^{-3} + 2.83 \times 10^{-2} \times Cat - 3.91 \times 10^{-4} \times C_i + 2.97 \times 10^{-4} \times pH - 1.48 \times 10^{-2} \times Cat^2 - 2.99 \times 10^{-4} \times Cat \times C_i + 5.71 \times 10^{-5} \times Cat \times pH + 7.10 \times 10^{-6} \times C_i^2 - 1 \quad (5)$$

Se observa que la reacción es más eficiente en condiciones alcalinas (Fig. 2). El valor de pH de la solución de fenol manifiesta un efecto significativo en el proceso foto-catalítico por una variedad de razones, incluyendo: la carga de la superficie del catalizador y la disociación de fenol en la solución acuosa. Dependiendo del pH, la superficie del TiO₂ puede presentar las siguientes cargas:



En el punto de cero carga (ZPC=6.6), la interacción entre las partículas del foto-catalizador y el contaminante del agua es mínima debido a la ausencia de fuerzas electrostáticas. Cuando se opera a valores de pH menores que el ZPC, la superficie del catalizador se carga positivamente y ejerce gradualmente una fuerza de atracción electrostática hacia los componentes cargados negativamente (Chong *et al.*, 2010). Estas atracciones polares entre TiO₂ y componentes aniónicos orgánicos puede intensificar la adsorción sobre la superficie del TiO₂ activada por los fotones para las subsecuentes reacciones foto-catalíticas. Esto es particularmente significativo cuando los componentes aniónicos orgánicos están presentes a bajos niveles de concentración. A valores de pH mayores que el ZPC, la superficie catalítica se cargará negativamente rechazando los componentes aniónicos en el agua. Entonces, la actividad foto-catalítica de los donantes catiónicos de electrones y los receptores de electrones se favorece. De esta forma, a pH menor que el ZPC del TiO₂, la superficie catalítica presenta carga neta positiva. La superficie cargada negativamente domina a pH mayor que el ZPC. Considerando el valor de la constante de disociación del fenol (pK_a=9.95), se puede argumentar que este puede existir en la forma molecular en un medio ácido, neutral o débilmente básico. Por otro lado, valores de pH básicos favorecen su disociación en el ion fenóxido (C₆H₅O⁻) (Khraisheh *et al.*, 2012). La mayor actividad para la degradación de fenol puede alcanzarse a pH débilmente alcalinos (<9.95), a los cuales, el fenol puede existir en su forma molecular y la superficie del catalizador estará cargada negativamente. De hecho, en estas condiciones se presenta un incremento en la concentración de radicales [•]OH; lo que facilita la degradación de fenol. De la Tabla 2 se observa además que la degradación de fenol es inversamente proporcional a la concentración inicial. Una explicación es la posible competencia por los sitios activos entre el fenol y sus intermediarios creados durante el proceso de degradación. En el caso del efecto de la carga de catalizador, en teoría los valores más altos maximizarían la constante aparente de reacción (Khraisheh *et al.*, 2012). Sin embargo, un exceso de la carga de TiO₂ puede dificultar la penetración de la solución por la luz, resultando en una disminución de la constante de reacción. Tras la optimización, se encuentra que las siguientes condiciones maximizan la constante aparente de degradación de fenol utilizando TiO₂-UV: C_i=10 ppm, Cat=0.7 g/Ly

pH=8. Para 2% wt Mo/TiO₂ bajo radiación UV, los resultados de ajuste cinético se presentan en la Tabla 2, el análisis de varianza (ANOVA) en la Tabla 4 y el diagrama de Pareto estandarizado en la Fig. 3.

Tabla4: Resultados ANOVA para la degradación de fenol usando 2% wt Mo/TiO₂-UV

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Cat	0,0000997013	1	0,0000997013	36,63	0,0018
B:Ci	0,00005009	1	0,00005009	18,40	0,0078
C:pH	0,0000765456	1	0,0000765456	28,12	0,0032
AA	9,47856E-7	1	9,47856E-7	0,35	0,5808
AB	0,0000165242	1	0,0000165242	6,07	0,0570
AC	0,000023271	1	0,000023271	8,55	0,0329
BB	0,00000474954	1	0,00000474954	1,75	0,2437
BC	0,0000191494	1	0,0000191494	7,04	0,0453
CC	0,0000250144	1	0,0000250144	9,19	0,0290
Error total	0,0000136089	5	0,00000272178		
Total (corr.)	0,000331915	14			
R ²	95,91%,				

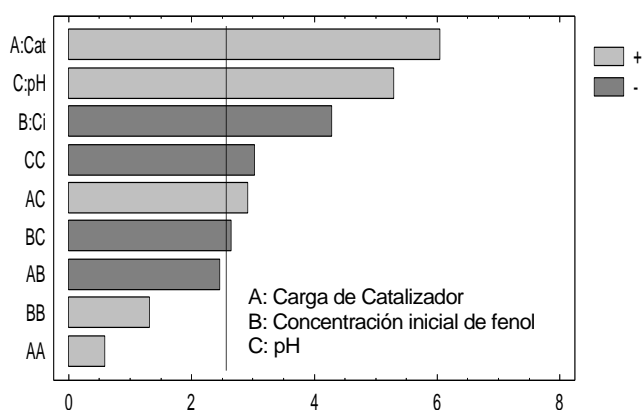


Fig. 3: Diagrama estandarizado de Pareto para 2% wt Mo/TiO₂-UV.

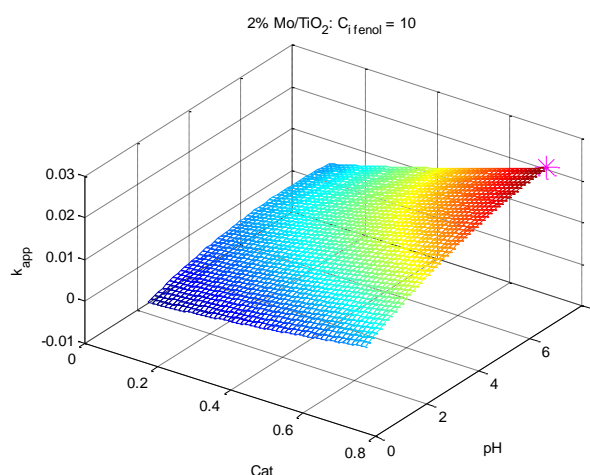


Fig.4: Superficie de respuesta para 2 % wt Mo/TiO₂-UV

Los factores e interacciones que son estadísticamente significativos para el proceso foto-catalítico son: carga de catalizador (A), pH (C), concentración inicial de fenol (B), y sus interacciones. Se generan efectos positivos por la interacción AC mientras que la interacción BC presenta una influencia negativa. De hecho, la concentración inicial del contaminante afecta el tiempo de radiación y genera un mayor requerimiento de especies reactivas. Existe un óptimo en la carga de catalizador, en el cual la foto-actividad incrementa hasta alcanzar un máximo, después del cual, la turbiedad de la solución inhibe el paso de la luz. Finalmente, el pH de la solución afecta la adsorción de moléculas de contaminante, la carga en las partículas de catalizador y el tamaño de los aglomerados. La Fig. 4 presenta la superficie de respuesta obtenida. Los coeficientes ajustados se presentan en la ecuación (6). Puede observarse que la K_{app} es inversamente proporcional a la concentración inicial de fenol. De hecho, la degradación de fenol es directamente proporcional al pH y a la carga de catalizador: su incremento produce un incremento en el valor de K_{app} . A pH mayor que el ZPC del 2%wt Mo/TiO₂ (ZPC=4.3), domina la superficie cargada negativamente. A pH débilmente alcalino (<9.95), el fenol se presenta en su forma molecular. De esta manera, se alcanza la mayor actividad en la foto-degradación de fenol a condiciones débilmente alcalinas debido a un incremento en la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$.

$$K_{app} = -4.43 \times 10^{-3} + 7.09 \times 10^{-3} \times \text{Cat} - 1.91 \times 10^{-5} \times C_i + 2.81 \times 10^{-3} \times \text{pH} + 5.63 \times 10^{-3} \times \text{Cat}^2 - 3.39 \times 10^{-4} \times \text{Cat} \times C_i + 2.30 \times 10^{-3} \times \text{Cat} \times \text{pH} + 2.84 \times 10^{-6} \times C_i^2 - 1 \quad (6)$$

Después del proceso de optimización, las siguientes condiciones maximizan la K_{app} para la degradación de fenol utilizando el sistema 2% wt Mo/TiO₂-UV: C_i=10 ppm, pH=8, Cat=0.7 g/L.

Degradación de fenol bajo luz visible (>400 nm)

Los resultados para los 15 ensayos realizados para la degradación de fenol bajo luz visible se muestran en la Tabla 5. Se puede observar que tanto las K_{app} como los %DEG tienen valores muchos más bajos, comparando con los obtenidos utilizando la radiación UV. Esto dado que con luz visible la energía del fotón es menor y el grado de absorción de luz por la superficie del catalizador está reducido (Khraisheh *et al.*, 2012). Para el sistema TiO₂-luz visible, la Fig. 5 presenta el diagrama de Pareto estandarizado y la Tabla 6 su ANOVA correspondiente. El valor del coeficiente de variación indica que el modelo explica en un 93.5% la variabilidad en la K_{app} . Los factores más relevantes para el proceso foto-catalítico son: carga de catalizador (A), pH (C) y sus interacciones (AA, AC) junto a la doble interacción de concentración inicial (BB). Este último dado al largo tiempo de irradiación y la mayor cantidad de especies reactivas necesarias para la reacción. El valor del pH afecta la adsorción de las moléculas de contaminante y carga de la superficie del catalizador. Finalmente, la carga de catalizador afecta la facilidad de la penetración de la solución reactiva por la luz.

Tabla 5: Resultados para el DBB para la degradación de fenol bajo luz visible

Ensayo	Cat	C _i	pH	TiO ₂		2% Mo/TiO ₂	
				% deg (120 min)	K_{app}	% deg (120 min)	K_{app}
1	0,4	30	4,5	0,0	0±0	6,8	5,89*10 ⁻⁴ ±2,14*10 ⁻⁵
2	0,1	30	8	0,0	0±0	5,1	5,41*10 ⁻⁴ ±5,50*10 ⁻⁵
3	0,7	50	4,5	18,0	1,69*10 ⁻³ ±5,52*10 ⁻⁵	3,2	2,60*10 ⁻⁴ ±3,13*10 ⁻⁵
4	0,7	30	1	0,0	0±0	3,2	2,56*10 ⁻⁴ ±1,69*10 ⁻⁵
5	0,4	10	8	15,2	1,36*10 ⁻³ ±3,87*10 ⁻⁵	5,3	4,51*10 ⁻⁴ ±2,83*10 ⁻⁵
6	0,1	30	1	0,0	0±0	10,1	8,83*10 ⁻⁴ ±5,72*10 ⁻⁵
7	0,4	50	8	2,8	3,33*10 ⁻⁴ ±3,96*10 ⁻⁵	0,0	0±0
8	0,4	10	1	6,4	5,51*10 ⁻⁴ ±4,90*10 ⁻⁵	5,6	4,93*10 ⁻⁴ ±4,01*10 ⁻⁵
9	0,7	30	8	14,3	1,46*10 ⁻³ ±9,93*10 ⁻⁵	4,1	3,18*10 ⁻⁴ ±2,96*10 ⁻⁵
10	0,1	50	4,5	4,2	3,03*10 ⁻⁴ ±4,13*10 ⁻⁵	4,6	4,47*10 ⁻⁴ ±2,94*10 ⁻⁵
11	0,1	10	4,5	6,9	5,60*10 ⁻⁴ ±3,66*10 ⁻⁵	13,4	1,28*10 ⁻³ ±1,42*10 ⁻⁴
12	0,4	50	1	0,0	0±0	0,0	0±0
13	0,7	10	4,5	15,9	1,53*10 ⁻³ ±5,66*10 ⁻⁵	15,5	1,12*10 ⁻³ ±1,55*10 ⁻⁴
14	0,4	30	4,5	0,0	0±0	2,6	3,00*10 ⁻⁴ ±4,14*10 ⁻⁵
15	0,4	30	4,5	0,0	0±0	7,5	6,77*10 ⁻⁴ ±4,23*10 ⁻⁵

Tabla 6: Resultados ANOVA para la degradación de fenol usando el sistema TiO₂-luz visible

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Cat	0,0000018207	1	0,0000018207	23,50	0,0047
B:Ci	3,50536E-7	1	3,50536E-7	4,52	0,0867
C:pH	8,46359E-7	1	8,46359E-7	10,93	0,0214
AA	6,28429E-7	1	6,28429E-7	8,11	0,0359
AB	4,34076E-8	1	4,34076E-8	0,56	0,4878
AC	5,329E-7	1	5,329E-7	6,88	0,0469
BB	0,00000136637	1	0,00000136637	17,64	0,0085
BC	5,68608E-8	1	5,68608E-8	0,73	0,4307
CC	8,34919E-9	1	8,34919E-9	0,11	0,7560
Error total	3,87347E-7	5	7,74693E-8		
Total (corr.)	0,00000595556	14			
R ²	93.5%				

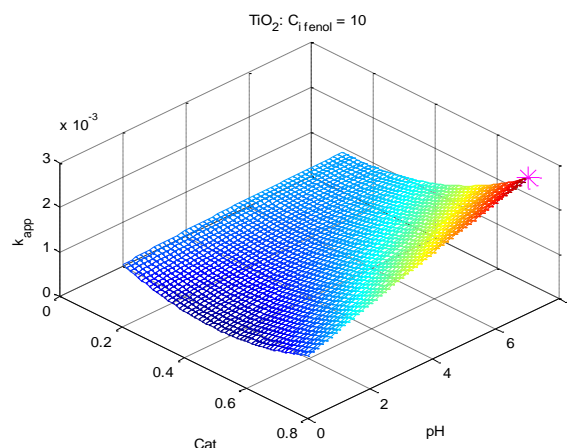
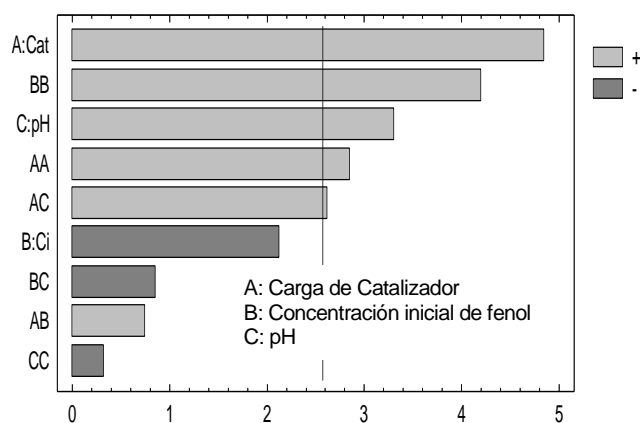


Fig. 5: Diagrama estandarizado de Pareto para el sistema TiO₂-luz visible

Fig. 6: Superficie de Respuesta para TiO₂-luz visible

La Fig. 6 presenta la superficie de respuesta obtenida para este caso de estudio. El modelo propuesto en la ecuación (7) se aplica para describir el diseño experimental.

$$K_{app} = 1.89 \times 10^{-3} - 4.16 \times 10^{-3} \times Cat - 1.01 \times 10^{-4} \times C_i + 3.99 \times 10^{-5} \times pH + 4.58 \times 10^{-3} \times Cat^2 + 1.73 \times 10^{-5} \times Cat \times C_i + 3.48 \times 10^{-4} \times Cat \times pH + 1.52 \times 10^{-6} \times C_i^2 - 1 \quad (7)$$

Se observa que la K_{app} es inversamente proporcional a la concentración inicial de fenol hasta alcanzar un mínimo. Las siguientes condiciones la maximizan: $C_i=10$ ppm, $pH=8$, $Cat=0.7$ g/L. Éstas son similares a las obtenidas utilizando la radiación UV. Esto puede estar relacionado con el valor de ZPC del TiO₂. De hecho, el $pH=8$ de la solución de fenol favorece sus interacciones con la superficie del catalizador y la formación de radicales $\cdot OH\cdot$, debido a su leve carácter básico.

La Fig. 7 presenta el diagrama estandarizado de Pareto para la degradación de fenol usando el sistema 2% wt Mo/TiO₂-luz visible. Se observa que la concentración de fenol(B) y las dobles interacciones de CC y AA son estadísticamente más relevantes (Tabla 7). El modelo (ecuación 7) explica en un 90.05% la variabilidad en la K_{app} . La Fig. 8 presenta la superficie de respuesta. La concentración inicial de fenol es inversamente proporcional al K_{app} . De otro lado, la K_{app} decrece a medida que la carga de catalizador aumenta y finalmente, existe un valor óptimo de pH en el cual el valor de la K_{app} se maximiza. En general, para este sistema catalítico, se alcanza alta actividad a cargas de catalizador bajas y valores de pH intermedios. Las siguientes condiciones óptimas fueron determinadas: $C_i=10$ ppm, $pH=3.57$, $Cat=0.1$ g/L.

Tabla7: Resultados ANOVA – 2% Mo/TiO₂-Luz VIS

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Cat	1,79314E-7	1	1,79314E-7	4,81	0,0799
B:Ci	8,69247E-7	1	8,69247E-7	23,30	0,0048
C:pH	1,29533E-8	1	1,29533E-8	0,35	0,5813
AA	2,47768E-7	1	2,47768E-7	6,64	0,0496
AB	1,75165E-10	1	1,75165E-10	0,00	0,9480
AC	4,08161E-8	1	4,08161E-8	1,09	0,3435
BB	6,96537E-11	1	6,96537E-11	0,00	0,9672
BC	4,47534E-10	1	4,47534E-10	0,01	0,9170
CC	2,92994E-7	1	2,92994E-7	7,85	0,0379
Error total	1,86551E-7	5	3,73103E-8		
Total (corr.)	0,00000187521	14			
R ²	90,05%				

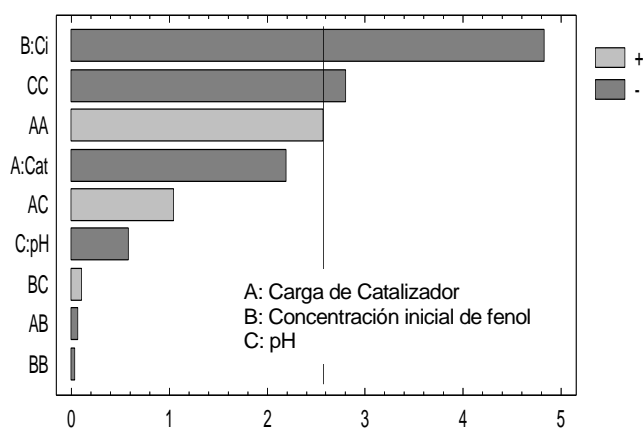


Fig. 7: Diagrama estandarizado de Pareto para el sistema 2% wt Mo/TiO₂–luz visible.

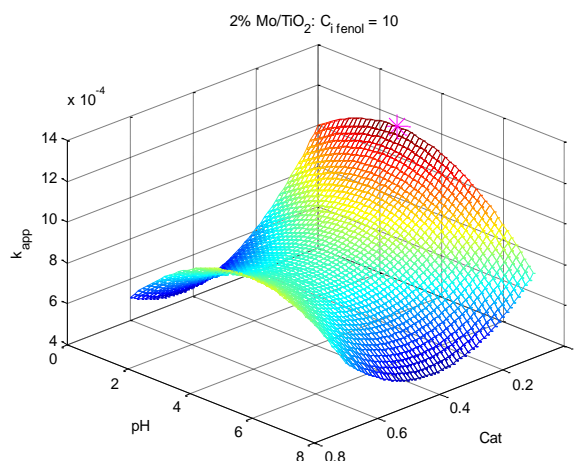


Fig. 8: Superficie de respuesta para el sistema 2% wt Mo/TiO₂–luz visible

$$K_{app} = 1.43 \times 10^{-3} - 3.20 \times 10^{-3} \times Cat - 1.61 \times 10^{-5} \times C_i + 1.52 \times 10^{-4} \times pH + 2.88 \times 10^{-3} \times Cat^2 - 1.10 \times 10^{-6} \times Cat \times C_i + 9.62 \times 10^{-5} \times Cat \times pH - 1.09 \times 10^{-8} \times C_i^2 + 1 \quad (7)$$

Son muy diferentes los valores obtenidos para el sistema 2% wt Mo/TiO₂-UV. Se observa que usando la luz visible, la reacción es más efectiva bajo condiciones más ácidas. La intensidad de la luz determina el grado de absorción de la luz por el catalizador semiconductor a una longitud de onda determinada. La velocidad de iniciación de formación del par electrón-hueco del foto-catalizador en la reacción foto-química depende fuertemente de la intensidad de la luz (Ahmed *et al.*, 2010). Dado que en luz visible la energía del fotón es menor y el grado de absorción de luz por la superficie del catalizador está reducido (Khraisheh *et al.*, 2012), en la solución ácida se puede favorecer la adsorción de fenol; por falta de la repulsión electrostática (Ray, Lalman y Biswas, 2009). A pH menor que el ZPC del 2% wt Mo/TiO₂, la superficie del catalizador se carga positivamente y ejerce fuerzas de atracción electrostáticas hacia los componentes cargados negativamente.

Para las mayores concentraciones de fenol, los valores de K_{app} son menores. Esto debido al aumento de la concentración de los productos intermedios generados durante degradación de fenol y su competición por los sitios reactivos en la superficie del catalizador (Khraisheh *et al.*, 2012). Adicionalmente, la menor carga de catalizador (0.1 g/L) es capaz de proveer suficientes sitios reactivos para las moléculas del reactante. La presencia de molibdeno (Mo) reduce el ancho de energía prohibida (band gap) (de 3.09 eV para el TiO₂ a 2.85 eV para el 2% wt Mo/TiO₂) y crea estados de energía entre el band gap favoreciendo la reacción con luz visible. El menor valor de band gap se relaciona con el enriquecimiento de la superficie con especies caracterizadas por su naturaleza ácida, tales como Mo_xO_y (López-Zamora *et al.*, 2013). Esto hace que para alcanzar actividades catalíticas comparables, la cantidad de catalizador soportado con el Mo es 7 veces menor que la de TiO₂ puro.

CONCLUSIONES

Un diseño experimental del tipo Box-Behnken (DBB) se desarrolló con el fin de optimizar las condiciones de degradación de fenol. Se determinaron diferentes factores, responsables por el desempeño de los sistemas catalíticos bajo estudio, dependiendo de la fuente de radiación. En el caso de TiO₂ estos fueron: pH=8, C_i=10 ppm, Cat=0.7 g/L, utilizando tanto la radiación UV como la luz visible. A estas condiciones alta foto-actividad esta favorecida por la presencia de alta cantidad de grupos hidroxilo activos en la superficie del TiO₂, responsables de la eficiencia del proceso. Resultados comparables se obtuvieron empleando 2% wt Mo/TiO₂ como catalizador.

Con luz visible, el catalizador a base de Mo demostró ser mucho más activo. Las condiciones de máxima constante aparente de reacción fueron los siguientes: C_i=10 ppm, pH=3.57, Cat=0.1 g/L. Se observa que el menor valor de pH incrementa la adsorción del contaminante en la superficie de catalizador, dado a la menor energía de fotón (de la luz visible) y reducción del grado de absorción de la luz por su superficie. La modificación del TiO₂ con Mo reduce la carga de catalizador necesaria para la foto-degradación de fenol bajo luz visible debido a la reducción en el band gap, la creación de estados de energía y la presencia de Mo_xO_y.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte financiero de COLCIENCIAS y la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales (Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores Convocatoria 525 de 2011 - Convenio Especial de Cooperación No. 0043 de 2012) y de la DIMA: Apoyo a Tesis de Posgrado 2012 (proyecto 15932) y el programa de Semilleros de Investigación en Pregrado (Res. CFCEN-100 del 15.09.2010).

REFERENCIAS

Ahmed, S. y otros cuatro autores; *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments*, Desalination: 261 (1-2), 3–18 (2010).

Barakat, M.A. y otros cuatro autores; *Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles*, Applied Catalysis B: Environmental: 57, 23–30 (2005).

Chong, M.N. y otros tres autores; *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*, Water research: 44 (10), 2997–3027 (2010).

Froment, G.F., K.B. Bischoff y De Wilde, J; *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3^{ra} Edición. Wiley, New Jersey, Estados Unidos. (2011).

Ghasemi, S. y otros cuatro autores; *Transition metal ions effect on the properties and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ prepared in an ionic liquid*, Journal of hazardous materials: 172 (2-3), 1573–8 (2009).

GilPavas, E. y otros cuatro autores; *The Box-Behnken experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentrations of phenol and organic matter*, Water Science and Technology: 60 (11), 2809–2819 (2009).

Gomathi, L. y otros cinco autores; *Photocatalytic activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ doped polycrystalline TiO₂ for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical: 308 (1-2), 174–181 (2009).

Grabowska, E., J. Reszczyńska y A. Zaleska; *Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review*, Water research: 46 (17), 5453–5471 (2012).

Kar, R., y otros tres autores; *Performance study on photocatalysis of phenol solution in a UV irradiated reactor*, Journal of Chemical Engineering & Process Technology: 04 (01), 143–146 (2013).

Khraisheh, M., y otros cuatro autores; *Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts*, Chemical Engineering Journal: 213, 125–134 (2012).

López-Zamora, S.M.; *Synthesis and characterization of modified TiO₂ for the photo-treatment of wastewater with visible light*, Tesis de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia (2013).

Matworks. MatLab R2012a (2012)

Montgomery, D.C.; *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, Estados Unidos de América, (2005).

Naeem, K. y F. Ouyang; *Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light*, Physica B: Condensed Matter: 405 (1), 221–226 (2010).

Perego, C. y P. Villa; *Catalyst preparation methods*, Catalysis Today: 34 (3-4), 281–305 (1997).

Ray, S., J. A. Lalman y N. Biswas; *Using the Box-Behnken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles*, Chemical Engineering Journal: 150 (1), 15–24 (2009).

Statistical Graphics Corp. Statgraphics Plus 5.1 (2004).

Tryba, B. y otros tres autores; *The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe–TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts*, Applied Catalysis B: Environmental: 63 (3-4), 215–221 (2006).