

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Estudio de un sistema híbrido de degradación de
etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO₂-In
acoplada a un biofiltro**

Tesis que presenta

Mariana Hinojosa Reyes

Para obtener el grado de

Maestro(a) en Ciencias Aplicadas

en la opción de

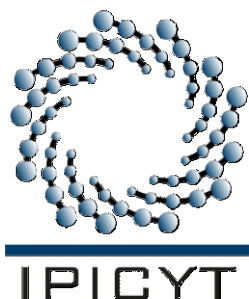
Ciencias Ambientales

Codirectores de la Tesis:

Dra. Sonia Lorena Arriaga García

Dr. Vicente Rodríguez González

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2011



Constancia de aprobación de la tesis

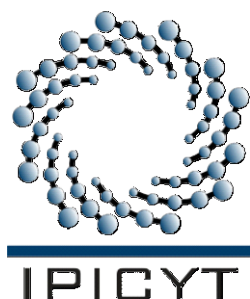
La tesis “**Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO₂-In acoplada a un biofiltro**” presentada para obtener el Grado de de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Mariana Hinojosa Reyes** y aprobada el **24 de Junio de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dra. Sonia Lorena Arriaga García
(Codirectora de la tesis)

Dr. Vicente Rodríguez González
(Codirector de la tesis)

Dr. Rodolfo Zanella Specia
(Miembro del Comité Tutorial)

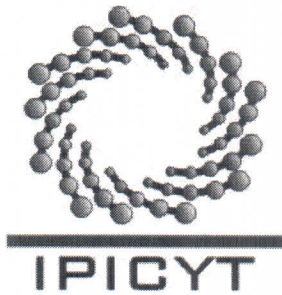
Dr. Aitor Aizpuru
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales y en el Laboratorio de Materiales Catalíticos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de la Dra. Sonia Lorena Arriaga García y del Dr. Vicente Rodríguez González.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT 289571) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. Este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto FOMIX-GTO-69240.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 047 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2011, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Rodolfo Zanella Specia	Presidente	UNAM
Dr. Aitor Aizpuru	Secretario	UMAR
Dra. Sonia Lorena Arriaga García	Sinodal	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Mariana Hinojosa Reyes

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO₂-In acoplada a un biofiltro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Sonia Lorena Arriaga García
Dr. Vicente Rodríguez González

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 14:25 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2011.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



“Quiero vivir en una arteria junto a tu corazón, correr por tus venas y en tu sangre siempre estar”

Este capítulo de mi vida no habría sido escrito sin haber tenido la fortaleza de un Dios que está más allá de todo lo tangible, más allá del tiempo y del espacio, que siempre me anima a seguir adelante y vivir este maravilloso sueño.

A mí, por los buenos y malos tiempos, por los momentos felices y los no tanto, por los momentos llenos de angustia, por los llenos de adrenalina, por los momentos más excitantes, por los días de estrés, por los momentos de paz, por los momentos de gloria, por cada momento ...

Definitivamente esto no habría sido posible por el constante apoyo de mi familia. Especialmente a mi mamá, por su fortaleza, cariño, comprensión, y sobre todo amor y confianza. A mi papá, que estoy segura que ha de estar bien orgulloso de este logro, algún día nos volveremos a ver. A ustedes, por haberme dado la vida.

A mi hermano Jorge, por demostrarme que la vida no es tan difícil como parece. A mi hermana Laura, por ser mi ejemplo a seguir y por todos los consejos brindados durante esta etapa y siempre, así como por haberme inculcado este maravilloso camino a la ciencia. A mi hermana Martha, por ser la doctora de la familia y siempre tener esa chispa por estar feliz. A ustedes, por los momentos más difíciles que hemos vivido. Los quiero ...

Especialmente a mis sobrinos, Emilio, Emiliano, Maximiliano y Moisés, por haber llegado a mi vida en etapas diferentes y ser como mis hermanitos, por acompañarme en momentos de locura y diversión, por compartir conmigo el gusto por los carbohidratos, porque siempre tienen esa chispa para sacarme una sonrisa en los momentos más inesperados, por todos sus abrazos, por ser tan diferentes y porque los quiero muuuucho ...

A mis cuñados Jorge, Moisés y Martha, por todo el apoyo incondicional, por apoyar a mi familia en todo momento.

A David, por el tiempo y espacio compartido, por todo el apoyo incondicional, por tu cariño, comprensión y amor, por todo ... Por aceptarme como soy, con mis diversos estados de ánimo. Por compartir esta etapa llena de todo un poco. Y aquí seguimos ... Te quiero.

A Nancy, gracias por confiar y creer en mí. Poco a poco se van materializando los sueños que tanto hemos platicado.

A mis compañeros del IPICYT, Fátima, Reinaldo, Paco Lino, Javier, Alma, Liz y a todos los que han hecho que esta estancia sea más divertida.

A todas las personas que de alguna u otra manera han contribuido en mi formación académica, profesional y sentimental. A los momentos, espacios y experiencias que Dios me tiene preparado para vivir.

Indudablemente me llevo lo mejor, lo más bonito, lo positivo, lo demás se queda donde debe de estar ...

“Y aquí está al fin puedo volver a respirar”

Luke Davies [Candy]

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Sonia Arriaga y al Dr. Vicente Rodríguez por el apoyo y asesoramiento constante durante la realización de este.

Al Dr. Rodolfo Zanella por sus nobles atenciones durante la realización de este trabajo de tesis, además de la hospitalidad brindada en su grupo de trabajo (CCADET).

Al Dr. Rodolfo Zanella y Dr. Aitor Aizpuru por dedicarse el tiempo para leer mi tesis y hacer las correcciones convenientes.

Esto no habría sido posible sin la ayuda de los técnicos de la División de Ciencias Ambientales, especialmente al MC Guillermo, por no perder la fe en mi reactor, también agradezco a MC Dulce, MC Pablo y MC Carmelita, por su colaboración. A los técnicos de la División de Materiales Avanzados MC Betty, MC Gladis y al Dr. Nicolás.

Al Ing. Joel Gutiérrez e Ing. Marcelo Lozano por sus contribuciones durante el trabajo experimental de esta tesis.

Al Dr. Edgar Moctezuma, MC Mariana López y al Dr. Ricardo Gómez por sus contribuciones en la caracterización de los materiales semiconductores.

Finalmente al IPICYT, por haberme albergado durante estos dos años, por las nuevas experiencias y conocimientos adquiridos.

Lista de Figuras

- Figura 1.1** Representación esquemática del efecto fotocatalítico sobre el TiO_2
- Figura 1.2** Fases cristalinas principales del TiO_2 , con los respectivos parámetros de láctice
- Figura 1.3** Evolución sol-gel en la obtención de materiales
- Figura 1.4** Degradación de contaminante en fase gas mediante la formación de biopelícula.
- Figura 1.5** Imagen SEM, observada en el material de empaque durante la biofiltración de vapores de etilbenceno. En el círculo se señala una bacteria con forma de bacilo curvo.
- Figura 2.1** Representación esquemática de la reacción general de síntesis de $\text{TiO}_2\text{-In}$.
- Figura 2.2.** Representación esquemática del reactor de síntesis sol-gel de semiconductores
- Figura 2.3** Diagrama de flujo seguido para la síntesis de $\text{TiO}_2\text{-In}$ por el método sol-gel
- Figura 2.4.** Coloración de perlita a) Perlita, b) Perlita impregnada con $\text{TiO}_2\text{-In}$ 1%, c) Resultado de perlita con $\text{TiO}_2\text{-In}$ 1% después de fotocatalisis a 365 nm, d) Perlita en biofiltro al día 30 de operación.
- Figura 2.5** Diagrama de flujo utilizado para los POAs. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida, 9) Lámpara UV, 10) Bomba peristáltica, 11) Fuente de Poder.
- Figura 2.6** Diagrama de flujo utilizado para el proceso de Biofiltración. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada, 7) Biofiltro, 8) Puerto de salida.
- Figura 2.7** Diagrama de flujo utilizado para el proceso de degradación acoplada. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada a Fotorreactor, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida de Fotorreactor y entrada a Biofiltro, 9) Biofiltro, 10) Puerto de salida de biofiltro, 11) Lámpara UV, 12) Bomba peristáltica, 13) Fuente de poder.
- Figura 3.1** Espectros infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF) de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.

- Figura 3.2** Espectros Raman de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Figura 3.3** Desplazamiento de la banda Raman vibracional E_g (144 cm^{-1}) de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Figura 3.4** Difractogramas de rayos X de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Figura 3.5** Espectros UV-Vis RD de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Figura 3.6** Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno, de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Figura 3.7** Imágenes SEM de a) Perlita y b) Perlita impregnada con P25-*Degussa*.
- Figura 3.8** Molécula de etilbenceno
- Figura 3.9** Fotólisis para la degradación de etilbenceno. (●) 365 nm, (▲) 254 nm.
- Figura 3.10** Procesos oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno. (○) Fotólisis, (■) P25-*Degussa*, (▲) TiO_2 , (◆) TiO_2 -In 1%, (●) TiO_2 -In 5% a 254 nm.
- Figura 3.11** Procesos oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno. (○) Fotólisis, (■) P25-*Degussa*, (▲) TiO_2 , (◆) TiO_2 -In 1%, (●) TiO_2 -In 5% a 365 nm.
- Figura 3.12** Capacidad de eliminación y producción de CO_2 respecto al tiempo de operación de la biofiltración de etilbenceno.
- Figura 3.13** Máxima capacidad de eliminación de biofiltro durante la degradación de etilbenceno.
- Figura 3.14** Producción de proteína durante la biofiltración de etilbenceno.
- Figura 3.15** Cambio de coloración de perlita durante la biofiltración de vapores de etilbenceno. a) Día 1, b) Día 3, c) Día 100 de operación. Producción de proteína durante la biofiltración de vapores de etilbenceno.
- Figura 3.16** Imagen SEM de la superficie de perlita sin modificar y sin microorganismos a una resolución de $50 \mu\text{m}$.
- Figura 3.17** Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro a una resolución

de 50 μm , a los días *a)* 20, *b)* 40, *c)* 60, *d)* 80 y *e)* 100 de operación.

Figura 3.18 Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro a una resolución de 5 μm , a los días *a)* 20, *b)* 40, *c)* 60, *d)* 80 y *e)* 100 de operación.

Figura 3.19 Diagrama de flujo utilizado para el proceso de degradación acoplada. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada a Fotorreactor, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida de Fotorreactor y entrada a Biofiltro, 9) Biofiltro, 10) Puerto de salida de biofiltro, 11) Lámpara UV, 12) Bomba peristáltica, 13) Fuente de poder.

Figura 3.20 Degradación acoplada de etilbenceno respecto al tiempo de operación.

Figura 3.21 Máxima capacidad de eliminación para el sistema $\text{TiO}_2\text{-In } 1\%/365\text{nm}$, biofiltro y sistema acoplado para la degradación de etilbenceno.

Figura 3.22 Producción de proteína y biomasa durante la biofiltración de etilbenceno en el sistema acoplado respecto al tiempo de operación.

Figura 3.23 Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro en el sistema acoplado. *a)* Día 8 de operación a una resolución de 50 μm , *b)* Día 8 de operación a una resolución de 5 μm , *c)* Día 15 de operación a una resolución de 50 μm , *d)* Día 15 de operación a una resolución de 5 μm .

Figura A1.1. Difractograma de TiO_2 , FWHM indicada por una línea punteada.

Figura A1.2. Espectro UV-Vis RD de TiO_2 , con valores de coeficientes *a* y *b*.

Figura A1.3. Termograma de una muestra de perlita tomada del material de empaque del biofiltro durante la biodegradación de vapores de etilbenceno.

Lista de Tablas

- Tabla 1.1** Tipos de tratamientos de biofiltración, ventajas y desventajas.
- Tabla 1.2** Tipos de microorganismos presentes en la biodegradación mediante el uso de biofiltros.
- Tabla 1.3** Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno.
- Tabla 1.4** Procesos de tratamiento biológico para la degradación de BTEX (Etilbenceno).
- Tabla 1.5** Procesos acoplados de Oxidación Avanzada y biofiltración para la degradación de COVs.
- Tabla 2.1** Relaciones molares de reactivos para generar los materiales indicados.
- Tabla 2.2** Matriz de experimentos de POAs realizados
- Tabla 3.1** Tamaño de cristalito de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Tabla 3.2** Longitud de onda de máxima absorción y energía de banda prohibida de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Tabla 3.3** Área superficial de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.
- Tabla 3.4** Propiedades de los materiales semiconductores
- Tabla 3.5** Resumen de propiedades de los sistemas utilizados para la degradación de etilbenceno
- Tabla 3.6** Procesos de tratamiento biológico para la degradación de BTEX (Etilbenceno).
- Tabla 3.7** Cantidad de biomasa de muestras significativas de perlita durante la biofiltración de etilbenceno
- Tabla 3.8** Cantidad de biomasa de muestras significativas de perlita del biofiltro del sistema acoplado durante la degradación de etilbenceno

Abreviaturas

BLE	Biofiltro de lecho empacado
BLF	Biofiltro de lecho fijo
BTEX	Mezcla de: benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos
CE	Capacidad de eliminación
CG/GC	Cromatografía, cromatógrafo de gases
CG-EM / GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
CG-FID	Cromatografía de gases con detector de ionización de flama
CG-TCD	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica
CIV	Compuestos inorgánicos volátiles
CO ₂	Dióxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
DRX /XRD	Difracción de Rayos X
EB	Etilbenceno
Eg	Energía de banda prohibida
EPA	Agencia de Protección Ambiental
ER	Eficiencia de remoción
FTIR/IRTF	Infrarrojo con Transformada de Fourier
FWHM	Anchura a la altura media que presenta un pico de emisión
GEI	Gases de efecto invernadero
HAPS	Contaminantes más peligrosos del aire
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de Difracción
OSHA	Administración de Salud y Seguridad Ocupacional
PM	Partículas suspendidas
PM1	Partículas suspendidas menores a 1 µm
PM10	Partículas suspendidas menores a 10 µm
PM2.5	Partículas suspendidas menores a 2.5 µm
POA	Proceso de Oxidación Avanzada

PRONAPADE	Productora Nacional de Papel Destintado
PST	Partículas suspendidas totales
SEM/MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
TGA	Análisis termogravimétrico
TiO ₂	Dióxido de Titanio
UV	Radiación ultravioleta
UV-A	Radiación ultravioleta (400-320 nm)
UV-B	Radiación ultravioleta (320 – 280 nm)
UV-Vis DR	Espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa

Resumen

Actualmente, una de las principales causas de la contaminación atmosférica es la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Para reducir la contaminación por COVs, se han estudiado varias tecnologías de tratamiento; entre estas destacan los sistemas biológicos y fisicoquímicos, así como los procesos de oxidación. En este trabajo se aprovechan las ventajas de un sistema híbrido empleando un proceso de oxidación avanzada (POA) como sistema de pretratamiento acoplado a un sistema biológico para así tener mayores capacidades de eliminación (CE) y eficiencias de remoción (ER) utilizando etilbenceno (EB) como modelo de COV.

Los procesos fotocatalíticos se realizaron a longitudes de onda de 254 y 365 nm empleando los catalizadores P25-Degussa, TiO_2 , TiO_2 -In 1%, TiO_2 -In 5%; los cuales fueron preparados por dopaje sol-gel (In 1 y 5% w/w, respectivamente) y caracterizados mediante espectroscopia FT-IR, Raman y UV-Vis de reflectancia difusa, difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno. Además, se hicieron las respectivas fotólisis como experimento control. Los materiales fueron soportados en perlita, manejando concentraciones de entrada de EB de 1.5 g/m^3 y tiempos de residencia de 60 s. La concentración de EB fue cuantificada mediante CG-FID. Por otro lado, la biofiltración se realizó en un reactor de lecho fijo utilizando perlita como soporte y un consorcio bacteriano tomado de suelos contaminados con hidrocarburos de alto peso molecular. El periodo de operación fue de 100 días, con concentraciones de entrada de EB entre 1.50 y 1.75 g/m^3 con un tiempo de residencia de 60 s. Se cuantificó EB y CO_2 mediante CG-FID y CG-TCD, respectivamente.

Debido a su velocidad de degradación (30.5 ng/gmin) y CE de $19.2 \text{ g/m}^3\text{h}$ (ER 21.9%), el sistema TiO_2 -In 1%/365 nm fue elegido como sistema de pretratamiento. Mientras tanto, en el biofiltro se obtuvo una CE de $60 \text{ g/m}^3\text{h}$ (ER 40%). El sistema acoplado operó durante 15 días a una concentración de entrada de 3.5 g/m^3 de y un tiempo de residencia de 60 s para EB, mostrando una CE total de $150 \text{ g/m}^3\text{h}$ (ER 75%).

Los resultados anteriores muestran que la tecnología híbrida utilizada en el presente trabajo puede ser prometedora para mejorar la degradación de COVs. No obstante, es necesario optimizar parámetros como tiempo de residencia, humedad de la corriente de entrada, entre otros, para incrementar las CE y ER.

Palabras claves: Etilbenceno, Procesos de Oxidación Avanzada, Biofiltración, Sistema Acoplado.

Abstract

Nowadays, emissions of volatile organic compounds (VOCs) are one of the main sources of atmospheric pollution. In order to decrease VOCs pollution, several outstanding technologies have been studied; such as biological and physicochemical system, and oxidation processes as well. In the present project we take advantage of the benefits of a hybrid system that uses an advanced oxidation process (AOP) as pretreatment process and is coupled up to a biological system and therefore attain better elimination capacity (EC) and removal efficiency (RE), using ethylbenzene (EB) like as VOC model.

The photocatalytic processes were performed at wavelengths of 254 and 365 nm, using P25-*Degussa*, TiO_2 , TiO_2 -In 1%, TiO_2 -In 5% catalysts, which were doped (In 1 and 5% w/w, respectively) by employing sol-gel method and characterized by FT-IR, UV-Vis DR and Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and nitrogen physisorption. In addition, the respective photolysis were used as standard. Materials were supported on pearlite with EB inlet concentration of 1.50 g/m^3 and residence time of 60 s. EB concentration was quantified by GC-FID. On the other hand, biofiltration was performed in a fixed bed reactor using pearlite as supporting material, and a bacterial consortium that was taken from high-molecular-weight hydrocarbon-contaminated soils. The operating time was 100 days, with EB inlet concentrations in the range of 1.50 - 1.75 g/m^3 , and residence time of 60 s. EB and CO_2 were quantified by GC-FID and GC-TCD, respectively.

Due to its degradation rate (30.5 ng/gmin) and EC of $19.2 \text{ g/m}^3\text{h}$ (RE 21.9%), the TiO_2 -In 1%/365 nm was selected for being the pretreatment system. Meanwhile, the biofilter had a EC of $60 \text{ g/m}^3\text{h}$ (RE 40%). The coupled system operated during 15 days with an EB inlet concentration of 3.5 g/m^3 , and residence time of 60 s, resulting in a total EC of $150 \text{ g/m}^3\text{h}$ (RE 75%).

These results show that the hybrid technology described herein is promising for VOCs degradation. However, parameters such as residence time and humidity of input current should be optimized in order to increase EC and RE.

Keywords: Ethylbenzene, Advanced Oxidation Process, Biofiltration, Coupled System.

Contenido

<i>Constancia de aprobación de la tesis</i>	ii
<i>Créditos Institucionales</i>	iii
<i>Acta de examen</i>	iv
<i>Dedicatorias</i>	v
<i>Agradecimientos</i>	vii
<i>Lista de Figuras</i>	viii
<i>Lista de Tablas</i>	xi
<i>Abreviaturas</i>	xii
<i>Resumen</i>	xiv
<i>Abstract</i>	xv
Introducción	1
Capítulo 1. Estado del arte	5
1.1 Antecedentes	6
1.1.1 Procesos de oxidación avanzada	6
1.1.1.1 Materiales semiconductores	8
1.1.1.2 Dióxido de Titanio TiO ₂	8
1.1.1.3 Síntesis sol-gel de materiales semiconductores	10
1.1.2 Procesos biológicos de degradación. Biofiltración	11
1.1.3 Estudios previos de procesos de oxidación avanzada para la degradación de COVs	15
1.1.4 Estudios previos de procesos de biofiltración para la degradación de COVs	16
1.1.5 Estudios previos de acoplamiento de procesos de oxidación avanzada / biofiltración para la degradación de COVs	17
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	20
2.1 Preparación de semiconductores por método sol-gel	20
2.2 Técnicas de caracterización	22
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)	22
2.2.2 Espectroscopia Raman	22
2.2.3 Difracción de Rayos X	23

2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa	23
2.2.5 Fisisorción con Nitrógeno	24
2.2.6 Microscopía electrónica de barrido	24
2.3 Material de empaque de reactores	24
2.3.1 Impregnación de semiconductores sobre perlita	25
2.4. Técnicas analíticas	26
2.4.1 Cromatografía de gases	26
2.4.2 Análisis termogravimétrico	26
2.5 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno	27
2.5.1 Montaje de reactores	27
2.6 Biofiltración de vapores de etilbenceno	29
2.6.1 Montaje de reactores	29
2.6.2 Consorcio bacteriano	30
2.6.3 Medio mineral	30
2.6.4 Determinación de proteínas	31
2.7 Sistema acoplado para la degradación de etilbenceno	31
2.7.1 Montaje de reactores	31
Capítulo 3. Resultados y Análisis de Resultados	34
3.1 Caracterización de semiconductores	34
3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	34
3.1.2 Espectroscopia Raman	35
3.1.3 Difracción de Rayos X	37
3.1.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa	39
3.1.5 Fisisorción con Nitrógeno	41
3.1.6 Impregnación de materiales sobre perlita	43
3.2 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno	44
3.2.1 Fotólisis UV (254 nm) y UV (365 nm)	44
3.2.2 Fotocatálisis utilizando los semiconductores P25- <i>Degussa</i> , TiO ₂ , TiO ₂ -In 1% y TiO ₂ -In 5% a longitudes de onda UV (254 nm) y UV (365 nm)	45
3.3 Biofiltración de etilbenceno	48
3.3.1 Desempeño del biofiltro	52

3.3.1.1	Cuantificación de biomasa	53
3.3.1.1.1	Determinación de proteínas	54
3.3.1.1.2	Determinación de biomasa	55
3.3.1.1.3	Evolución del biofiltro por Microscopía Electrónica de Barrido	56
3.4	Sistema acoplado TiO ₂ -In/365nm – Biofiltración para la degradación de etilbenceno	60
3.4.1	Desempeño del biofiltro en el sistema acoplado	64
3.4.2	Evolución del biofiltro por Microscopía Electrónica de Barrido en el sistema acoplado	65
	Capítulo 4. Conclusiones, perspectivas, observaciones	68
4.1	Conclusiones	68
4.2	Perspectivas	69
4.3	Observaciones	69
	Anexos	70
	Anexo 1. Manejo de datos	70
A1.1	Determinación de tamaño de cristalito	70
A1.2	Determinación de la energía de banda prohibida	71
A1.3	Capacidad de Eliminación	72
A1.4	Eficiencia de Remoción	72
A1.5	Velocidad de degradación	72
A1.6	Desempeño del biofiltro	73
A1.6.1	Porcentaje de mineralización	73
A1.6.2	Cuantificación de biomasa	74
A1.6.3	Determinación de proteínas	74
	Referencias bibliográficas	76

Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO₂-In acoplada a un biofiltro

Introducción

La atmósfera es una capa de gas de un espesor de hasta 1000 kilómetros, la cual está dividida en varias subcapas, la más importante es la tropósfera (10 km) ya que es donde se desarrollan los fenómenos atmosféricos conocidos. Su composición puede verse alterada localmente por causas naturales y como consecuencia de las actividades humanas. Entre las causas naturales se encuentran las erupciones volcánicas, los incendios forestales, las emisiones de pantanos (CH₄), entre otras. Por otro lado, las causas antropogénicas han rebasado el ámbito local, el cual ya tiene un impacto global tal como la lluvia ácida, acumulación de gases de invernadero o el debilitamiento de la capa de ozono.

Por contaminación atmosférica se entiende la presencia en el aire de materias o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas y bienes de cualquier naturaleza, así como que puedan atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables [1].

Los contaminantes emitidos a la atmósfera se clasifican en partículas suspendidas (PM, *por sus siglas en inglés*), compuestos orgánicos e inorgánicos volátiles (COVs y CIVs, *por sus siglas*) y gases de efecto invernadero (GEI, *por sus siglas*).

Partículas suspendidas (PM). Forman una mezcla compleja de sólidos y líquidos suspendidos en el aire, varían significativamente de tamaño (0.005 hasta 100 µm de diámetro aerodinámico), por ello, son clasificadas como PST (Partículas Suspendidas Totales, *por sus siglas*, menores a 100 µm) PM10 (menores a 10 µm), PM2.5 (menores a 2.5 µm) y PM1 (menores a 1 µm). Pueden tener origen natural (como la polinización de las plantas, procesos geológicos e incendios forestales) y antropogénico (que puede incluir desde la quema de combustible hasta la fertilización de campos agrícolas). Esta mezcla contiene, por lo tanto, entre otras sustancias, polvo, polen, hollín, humo, partículas de fracción respirable

(plomo) y pequeñas cantidades de agua. Tanto las partículas finas como las gruesas tienen afecciones contra el sistema respiratorio [2].

Compuestos Inorgánicos Volátiles (CIVs). Son definidos como aquellos que a condiciones de operación estándar presentan volatilidad. Estos incluyen los gases de combustión (excluyendo al CO_2) y otros gases como SO_x , H_2S , CS_2 , NO_x , amoníaco. Tiene la peculiar característica de generar malos olores, además de tener afecciones en el sistema respiratorio [3].

Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Es cualquier compuesto químico orgánico que a $20\text{ }^\circ\text{C}$ tiene una presión mayor de 0.0001 atm y que además participe en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forman ozono [4, 5]. Los COVs poseen también propiedades liposolubles, tóxicas e inflamables y su composición primordial es a base de carbono e hidrógeno. Entre estos destacan los hidrocarburos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas, aromáticos, derivados organometálicos, entre otros.

Gases de Efecto Invernadero (GEI). Son gases que se encuentran presentes en la atmósfera terrestre y que dan lugar al fenómeno denominado efecto invernadero. Su concentración atmosférica es baja, pero tienen una importancia fundamental en el aumento de la temperatura del aire próximo al suelo, haciéndola permanecer en un rango de valores aptos para la existencia de vida en el planeta. Entre los GEIs más importantes se encuentran vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2) metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) clorofluorcarbonos (CFC) y ozono (O_3). El aumento en las concentraciones de estos gases entre los años de 1910 – 1995 es una de las causas probables del aumento de $0.6\text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura media global [6, 7].

Así, una de las principales causas de la contaminación atmosférica es ocasionada por la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Es importante estudiar los COVs debido a los efectos que causan sobre el medio ambiente, como las afecciones en bosques y ecosistemas acuáticos. Los estragos causados a nivel global se reflejan en el cambio climático y la reducción de la capa de ozono.

Además, la exposición humana a los contaminantes atmosféricos repercute sobre la salud, como ataques de asma, bronquitis, enfermedades cardíacas, daños renales y hepáticos y dependiendo de la estructura química del contaminante estos pueden ser cancerígenos y pueden causar daños irreversibles en la salud.

Como consecuencia de lo anterior, la Organización Mundial de la Salud establece los límites máximos permisibles para así poder controlar la contaminación a través de una regulación en las emisiones. En México, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT, *por sus siglas*) es la organización encargada de regular dichas emisiones.

La determinación de COVs se hace usando un muestreo con filtros de carbón activado o en tubos sorbentes y analizándose por espectroscopia infrarroja (FTIR), cromatografía de gases (CG), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

A consecuencia de lo anterior, se han estudiado tecnologías de degradación de COVs donde se incluyen por un lado métodos fisicoquímicos (absorción, adsorción, incineración, condensación, procesos de oxidación, entre otros) y por otro métodos biológicos de degradación. En los últimos años, se han estudiado los procesos híbridos de degradación (Fotocatálisis/Biofiltración, *por ejemplo*), tal es el caso de investigaciones realizadas por Mohsseni *et al.*, (2005), Moussavi *et al.*, (2007), Wei *et al.*, (2010), Lim *et al.*, (2005), Wang *et al.*, (2009), Koh *et al.*, (2004), Zhang *et al.*, (2010) entre otros, en los cuales nos muestran la degradación de COVs utilizando como pretratamiento un proceso de oxidación avanzada para promover la generación de subproductos menos recalcitrantes, más solubles y altamente biodegradables, los cuales son tratados en un sistema posterior de biofiltración.

En este trabajo se llevará a cabo la degradación de etilbenceno (EB) mediante un proceso híbrido involucrando Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y Biofiltración (BF) en sistemas en continuo. El contaminante modelo fue elegido por ser uno de los 189 Contaminantes más Peligrosos del Aire (HAPS, *por sus siglas*

en inglés) según la Agencia de Protección Ambiental (EPA, *por sus siglas en inglés*).

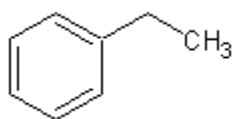
Capítulo 1. Estado del arte

El etilbenceno se caracteriza por tener una presión de vapor de 0.009 atm a condiciones estándar y un punto de ebullición de 136 °C. Físicamente es un líquido inflamable, incoloro, de olor similar a la gasolina. Se encuentra en productos naturales tales como carbón y petróleo, además en productos de manufactura como tinturas, insecticidas y pinturas. Su uso principal es para la fabricación del poliestireno (unicel), el cual tiene una demanda mundial de aproximadamente 13 millones de toneladas al año [8].

Los niveles medios de etilbenceno en el aire son:

- 0.62 ppb en ambientes exteriores
- 0.01 ppb en zonas rurales
- 1 ppb en ambientes de interiores

El EB (C_8H_{10}) tiene un umbral de detección para los seres humanos de 2 ppm. La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA, *por sus siglas en inglés*) ha establecido un límite promedio de exposición a este contaminante de 100 ppm durante una jornada diaria de 8 horas (40 horas semanales) [9].



A altas concentraciones durante periodos cortos produce irritación de ojos y garganta y a largas exposiciones produce mareos y vértigo. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, *por sus siglas en inglés*) ha determinado que la exposición prolongada de EB puede producir cáncer en seres humanos.

Por ello, en este trabajo se pretende estudiar la degradación de etilbenceno a través de un proceso híbrido de oxidación UV/TiO₂-In acoplado a biofiltración,

donde en ésta última parte se utilizarán los subproductos de degradación provenientes del POA, los cuales serán menos recalcitrantes, más solubles y menos tóxicos para los microorganismos. Además que se manejarán experimentos control de biofiltración y fotocátalisis (UV₃₆₅/TiO₂-In) por separado.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Procesos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs, *por sus siglas*) [10] se definen como aquellos procesos que involucran la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adiciones electrofílicas a dobles enlaces generándose radicales libres ($\cdot\text{R}$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando peroxirradicales, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes, es decir, formación de dióxido de carbono y agua. Los POAs son apropiados para el tratamiento de efluentes con materiales recalcitrantes o materiales no biodegradables. Dentro de estos procesos se encuentran la fotólisis y la fotocátalisis, entre otros.

La fotólisis consiste en el uso de radiación ultravioleta UV-A (320 – 400 nm) y UV-B (280 – 320 nm) para rompimiento de la molécula (rupturas homolíticas o heterolíticas) en distintos fragmentos dependiendo de la energía de radiación y de las energías de enlace de la molécula.

La fotocátalisis, en cambio, es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de radiación UV a longitudes de onda (λ) adecuadas para la activación de un catalizador (TiO₂, *más común*). De esta forma, por cada fotón de una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia, y estos interactúan con iones hidroxilo y agua para formar el radical libre $\cdot\text{OH}$, los electrones en la banda de conducción

interactúan con el oxígeno molecular para formar el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que a su vez generan radicales $\cdot\text{OH}$. Durante éste proceso se presentan reacciones de oxidación y reducción, generándose así, oxidantes como el ión hidroxilo que, en presencia de fase acuosa reaccionan con los contaminantes orgánicos para lograr su mineralización y formación de subproductos. En la Figura 1.1, se describe este proceso.

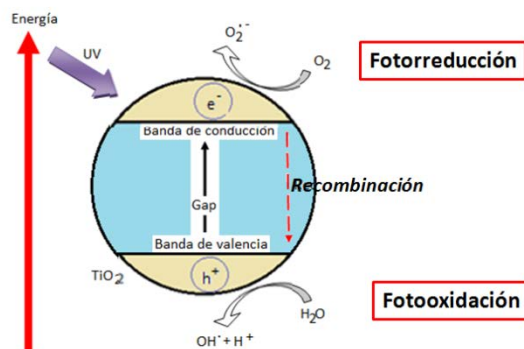
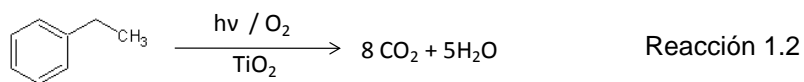
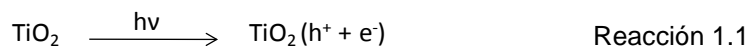


Figura 1.1. Representación esquemática del efecto fotocatalítico sobre el TiO_2 .

Las principales variables que afectan los procesos de oxidación avanzada son:

- Concentración de contaminante
- Naturaleza de catalizador
- Humedad
- Fuente de luz
- Temperatura

Las reacciones fotocatalíticas que describen la oxidación de materia orgánica (etilbenceno, *por ejemplo*) son las siguientes (Reacción 1.1 y 1.2).



Entre los sólidos con propiedades semiconductoras destacan el TiO_2 (dióxido de titanio), ZnO , SnO_2 , entre otros.

1.1.1.1 Materiales semiconductores

Los semiconductores, de acuerdo a su configuración electrónica se caracterizan por tener la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía. En contraste con otros semiconductores (WO_3 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 y SrTiO_3), el dióxido de titanio (TiO_2) es ampliamente utilizado en aplicaciones ambientales. Las propiedades de los semiconductores más relevantes están relacionadas habitualmente con procesos asociados a su superficie.

1.1.1.2 Dióxido de Titanio

El TiO_2 resulta ser el semiconductor más utilizado por su estabilidad física y química, bajo costo y toxicidad, por su regeneración y porque es reciclable, además de tener resistencia a la corrosión. Debido a esto se ha comercializado P25 – *Degussa* (80% Anatasa, 20% Rutilo).

El dióxido de titanio puede cristalizar en tres estructuras diferentes: una fase muy estable termodinámicamente *Rutilo* (tetragonal), y dos fases metaestables denominadas *Anatasa* (tetragonal) y *Brooquita* (ortorrómbico), ver Figura 1.2. Estas dos últimas fases se transforman irreversiblemente en rutilo a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$. La fase anatasa tiene parámetros de red $a=b=3.79\text{ \AA}$, $c=9.51\text{ \AA}$ y la fase rutilo de $a=b=4.59\text{ \AA}$, $c=2.96\text{ \AA}$.

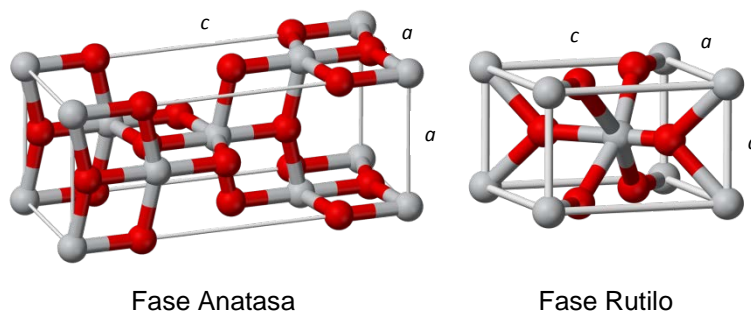


Figura 1.2. Fases cristalinas principales del TiO_2 , con los respectivos parámetros de láctice.

La energía de banda prohibida (E_g) es una característica muy importante de los semiconductores, ya que en un proceso fotocatalítico, da pauta a conocer la energía necesaria para excitar los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. La E_g para la fase anatasa de 3.20 eV, dicha fase se caracteriza por ser activa fotocatalíticamente, el rutilo en tanto, tiene un E_g de 3.02 eV. Así, los umbrales de absorción corresponden a longitudes de onda de 380 nm (UV-A) y 410 nm (luz visible), respectivamente [11]. Sin embargo, éste último no es activo fotocatalíticamente.

Si quisiéramos hacer más rentable el proceso de fotocatálisis, tratando de emplear la región visible de la energía solar (correspondiente al 42 %) [12], se tendría que modificar la banda de energía prohibida del semiconductor mediante dopaje o impregnación de iones de metales nobles como por ejemplo la plata [13], oro, paladio o rutenio, o de algunos metales de transición como el hierro y metales del bloque p como el indio.

Varios estudios apuntan a la superación de este problema, centrándose en las modificaciones de la superficie de los semiconductores. Las estrategias de modificación son las siguientes:

- Disminución de la recombinación por el aumento de la separación de carga y por lo tanto la eficiencia del proceso fotocatalítico.
- Extender el rango de respuesta de longitud de onda (es decir, el semiconductor puede ser excitado en la región de luz visible).
- El cambio en la selectividad o el rendimiento de un producto en particular [14].

Para la obtención de materiales con mayor área superficial u otras propiedades, éstos se pueden modificar mediante el dopaje ó funcionalización con otros óxidos metálicos o nanopartículas mediante diferentes métodos, como por ejemplo fotodeposición o deposición – precipitación.

1.1.1.3 Síntesis Sol – Gel de materiales semiconductores

Históricamente, el uso de la tecnología sol-gel se introdujo a mediados de la década de 1800. Esta tecnología se utilizó casi un siglo más tarde por la empresa Schott Glass (Jena, Alemania) [15].

El método sol – gel es una técnica ampliamente utilizada en ciencias de los materiales, principalmente para la fabricación de óxidos metálicos a partir de un precursor que consiste en una red integrada (gel) de partículas discretas o polímeros de la red. Ver Figura 1.3 [15].

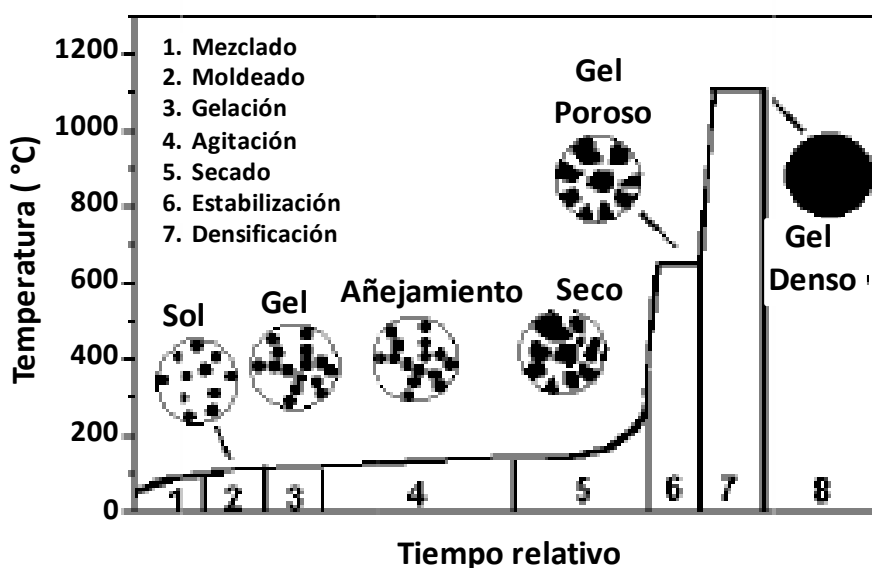


Figura 1.3. Evolución sol-gel en la obtención de materiales

Los precursores típicos son alcóxidos y cloruros metálicos que sufren reacciones de hidrólisis y policondensación. La formación de un óxido metálico consiste en conectar los centros metálicos en solución, ya sea de manera oxo (M-O-M) ó mediante puentes hidroxilo (M-OH-M). De esta manera, el sol evoluciona hacia la formación de un sistema difásico gelatinoso que contiene fases líquidas y sólidas. La eliminación de líquidos residuales (disolvente) requiere un proceso de secado, la velocidad a la que el disolvente se elimina determina la distribución de la porosidad en el gel. Finalmente un tratamiento térmico es necesario para mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad estructural a través de la sinterización, densificación y crecimiento del grano. Una de las ventajas de esta metodología, a

diferencia de otras técnicas es que la densificación se realiza a temperaturas más bajas. Además que dopantes, como elementos de tierras raras, se pueden introducir en el sol. Debido a que las condiciones de trabajo son muy suaves, se pueden obtener materiales de diversos tamaños y formas (fibras, películas, monolitos y nanopartículas), teniendo aplicaciones en óptica, electrónica, formación de biosensores, medicina (liberación controlada de fármacos), entre otras [16, 17]. Recientemente éste método ha tenido aplicaciones crecientes en el desarrollo de nuevos materiales catalíticos [18, 19], sensores químicos [20, 21] y membranas [22]. Las ventajas del método sol – gel se resumen como sigue [23]:

- Homogeneidad de materias primas.
- Mayor pureza a partir de materias primas.
- Bajas temperaturas de preparación.
- Control efectivo del tamaño de partícula, forma y propiedades.
- La creación de productos especiales, tales como películas.
- Diseño estructural del material y de las propiedades a través de la adecuada selección de los precursores.

En el presente trabajo se utilizaron los semiconductores de TiO_2 modificados con óxido de indio ($\text{TiO}_2\text{-In}$) mediante el método sol-gel, para llevar a cabo la fotocatalisis de etilbenceno.

1.1.2 Procesos biológicos de degradación. Biofiltración

La biofiltración [24] se define como el proceso biológico utilizado para el control o tratamiento de compuestos contaminantes en fase gaseosa (COVs o CIVs), donde los microorganismos (bacterias u hongos) son los responsables de la degradación. Durante el proceso de biofiltración, ver Figura 1.4, el aire contaminado pasa a través de los poros del material filtrante en donde se encuentran inmobilizados los microorganismos. La biodegradación de los contaminantes ocurre previa transferencia del aire a un medio líquido-biopelícula-medio filtrante en donde es

utilizado como fuente de carbono y energía (compuestos orgánicos) o como fuente de energía (compuestos inorgánicos).

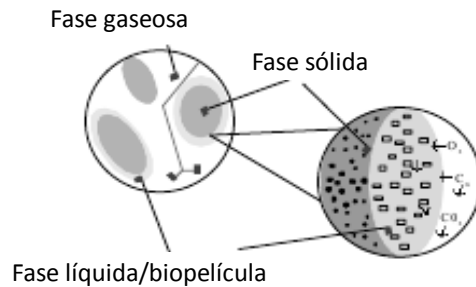


Figura 1.4. Degradación de contaminante en fase gas mediante la formación de biopelícula.

El uso de esta tecnología implica producción de biomasa y la oxidación parcial o total del contaminante. A su vez, la biomasa, bajo ciertas condiciones sufre una oxidación por respiración endógena.

Los equipos empleados para la purificación biológica de gases pueden subdividirse en tres tipos: biofiltro de lecho fijo (BLF), biofiltro de lecho escurrido (BLE) y biolavadores. Esta clasificación se basa en las condiciones en las que se encuentran los microorganismos en el sistema y en el patrón de flujo de la fase líquida, ver Tabla 1.1.

Entre las características a considerar en un sistema de biofiltración destacan:

Gas contaminante. Las concentraciones óptimas oscilan entre 0 a 5 g/m³, sin embargo, en los últimos años se han reportado sistemas de biofiltración capaces de degradar concentraciones mayores de hasta 10 g/m³ utilizando cepas fúngicas [70]. Temperaturas menores a 40 °C se consideran óptimas, de lo contrario puede verse afectado el proceso metabólico de los microorganismos responsables de la degradación.

Material filtrante. Debe tener una buena capacidad de retención de agua, ya que los microorganismos requieren de una importante cantidad de agua para crecer. El rango óptimo de humedad del material filtrante en sistemas de biofiltración se considera entre 40 y 60%. Un bajo contenido en el lecho filtrante reduce el espesor de la biopelícula y merma la actividad microbiológica y, por consiguiente,

la actividad del biofiltro. Por otro lado, un elevado contenido de humedad puede crear una saturación, provocando zonas anaerobias o incrementando la caída de presión. Los materiales utilizados son tanto orgánicos como inorgánicos, dentro de los orgánicos podemos mencionar composta, suelos mejorados, entre otros; dentro de los inorgánicos destacan el carbón activado, la perlita, la cual ha sido ampliamente utilizada por su bajo costo y carácter inerte.

Tabla 1.1. Tipos de tratamientos de biofiltración, ventajas y desventajas.

Tipo de biofiltro	Ventajas	Desventajas
BLF	<ul style="list-style-type: none"> Altas superficies de contacto gas-líquido. Fácil arranque y operación. Bajos costos de inversión. Soporta periodos sin alimentación. Conveniente para operación intermitente. No produce agua de desecho. Adecuado para tratar contaminantes hidrofóbicos 	<ul style="list-style-type: none"> Poco control sobre fenómenos de reacción. Baja adaptación a altas fluctuaciones de flujo de gas. Grandes volúmenes de reactor. No conveniente para tratamiento de contaminantes cuyos subproductos son ácidos.
Biolavador	<ul style="list-style-type: none"> Mejor control de reacción. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos. Equipos compactos. Baja caída de presión. 	<ul style="list-style-type: none"> Baja densidad celular. No soporta periodos sin alimentación. Genera lodo residual. Necesidad de aireación extra. Altos costos de inversión, operación y mantenimiento. Necesidad de suministrar nutrientes. Se limita a tratar contaminantes altamente solubles.
BLE	<ul style="list-style-type: none"> Control de concentración de sustratos. Posibilidad de evitar acumulación de subproductos. Baja caída de presión. Alta transferencia de oxígeno y del contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> Generación de lodos. No resiste periodos sin alimentación. Necesidad de suministrar nutrientes. Altos costos de inversión. Taponamiento por biomasa. Producción de agua de desecho.

Microorganismos. La elección de estos, depende de diversos aspectos, tales como el inóculo inicial, el material filtrante, los contaminantes a tratar y el tiempo de aclimatación. En la Tabla 1.2, se mencionan algunos microorganismos utilizados en biofiltros para la degradación de contaminantes. Ver Figura 1.5, como muestra de una imagen de microorganismos utilizados en biofiltración de etilbenceno.

Tabla 1.2. Tipos de microorganismos presentes en la biodegradación mediante el uso de biofiltros.

Bacterias	Hongos
<i>Actinomycetes</i>	
<i>Micrococcus cephalosporium</i> sp.	<i>Penicillium</i> sp.
<i>Micromonospora vulgaris</i>	<i>Circinella</i>
<i>Bacillus cereus</i>	<i>Cephalotecium</i> sp.
<i>Streptomicetes</i> sp.	<i>Ovularia</i> sp.
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Stemphillum</i> sp.
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Scedosporium apiospermun</i>

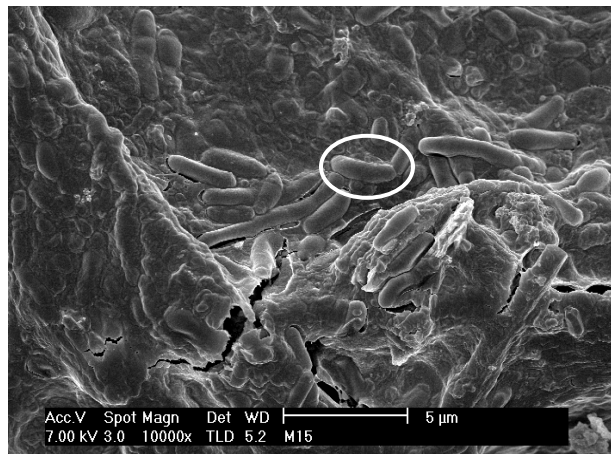
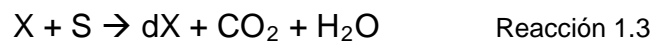


Figura 1.5. Imagen SEM, observada en el material de empaque durante la biofiltración de etilbenceno. En el círculo se señala una bacteria con forma de bacilo curvo.

La reacción bioquímica que describe el proceso de biofiltración se presenta en la Reacción 1.3, el contaminante en fase gas corresponde al sustrato.



Donde: X, biomasa), S, sustrato y dX, biomasa producida.

Es importante mencionar que el pH de estos sistemas debe ser regulado ya que numerosos procesos de oxidación generan productos ácidos o básicos inhibitorios, como, compuestos clorados. En general esto es regulado mediante la adición periódica de soluciones amortiguadoras.

1.1.3 Estudios previos de procesos de oxidación avanzada para la degradación de COVs

Los POAs han sido aplicados a la degradación de numerosos compuestos (COVs, colorantes, *por ejemplo*).

Cabe mencionar que el etilbenceno por sí solo ha sido poco estudiado, solamente Vidal *et al.*, [iError! Marcador no definido.], estudiaron su degradación en fase acuosa en sistemas en lote, mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ en un rango de concentración entre 0.3 y 5.3 g/m³, siguiendo la descomposición del contaminante con detección de intermediarios mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, *por sus siglas en inglés*), los intermediarios detectados fueron: 4-etilfenol, acetofenona, alcohol 2-metilbencilico, 2-etilfenol y 3-etilfenol.

Huang *et al.*, [25] estudiaron la fotodisociación a una longitud de onda de 248 nm, donde después de la excitación de las moléculas a esta longitud de onda el 75% del etilbenceno se disoció y el resto se disoció a través del mecanismo de *hot molecule*, el cual consiste en la disociación consecutiva de la molécula de etilbenceno mediante transmisión de calor.

En la Tabla 1.3, se muestra un resumen de la degradación de COVs, haciendo énfasis a los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xilenos), donde solo nos enfocamos al etilbenceno, pues es el contaminante modelo utilizado en este trabajo.

Tabla 1.3. Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno.

Degradación fotocatalítica de etilbenceno				
Concentración	Condiciones	Semiconductor	Eficiencia	Referencia
0.01 g/m ³	Fase gas. HR* (40-60%), DH (20 mm), tiempo de residencia (5s)	TiO ₂ -P25	80%	[26]
23 g/m ³	Fase gas, sistema en continuo, tiempo residencia (72s)	1.2 % Nd ³⁺ -TiO ₂	70 %	[27]
0.1 g/m ³	Fase gas, HR (10-90%), flujo (500mL/min). Luz visible ($\lambda > 720$ nm)	N-TiO ₂	97 %	[28]
3.1 g/m ³	Fase gas. Luz visible, flujo 500 mL/min, HR* (10 - 20%)	TiO ₂ -S	15%	[29]

* HR (Humedad relativa)

En cuanto a los procesos mencionados en la Tabla 1.3, aquellos que utilizan dióxido de titanio modificado son los que tienen eficiencias de degradación mayores, además que la modificación de las condiciones como flujo de aire, humedad relativa, tiempo de residencia, pH, entre otros, contribuyen a la obtención de un sistema óptimo de degradación.

1.1.4 Estudios previos de procesos de biofiltración para la degradación de COVs

Los procesos biológicos de degradación de contaminantes han sido bien estudiados y aplicados para la remoción de COVs, su limitación es tratar compuestos recalcitrantes o la inhibición biológica de los microorganismos. El etilbenceno muestra un índice de biodegradabilidad de 3, lo que indica que en un biofiltro es altamente biodegradable [30].

En la Tabla 1.4, se describen algunos procesos de biofiltración que se han realizado sobre el tratamiento de BTEX extrayendo los resultados para etilbenceno, puesto que es el contaminante modelo utilizado en este trabajo.

Los estudios mostrados en la Tabla 1.4 utilizan diferentes materiales de empaque (carbón activado granular, turba, gránulos de silicona), tiempos de residencia,

temperatura, manejando un rango de concentraciones desde 4 a 200 g/m³. Por lo tanto, las eficiencias de remoción (ER) están en función de estas variables. Cabe destacar que las mayores ER se encuentran cuando se manejan concentraciones bajas de contaminante, esto se puede considerar una ventaja.

Tabla 1.4. Procesos de tratamiento biológico para la degradación de BTEX (Etilbenceno).

Biofiltración de etilbenceno (BTEX)			
Concentración	Condiciones	Eficiencia	Referencia
4.8 g/m ³	Fase gas. Empaque: turba fibrosa. Tiempo de residencia (60 s).	100 %	[31]
450 g/m ³	Fase gas. Empaque: corcho y CAG. Tiempo de operación 120 días. Tiempo de residencia (90 s)	>79% (BTEX)	[32]
200 g/m ³	Fase gas. Empaque: Composta con CAG. Tiempo de operación de 82 días.	> 90%	[33]
2.3 g/m ³	Empaque: Perlita. Bioreactores mesofílicos (hongos) y termofílicos 50°C (bacterias). Tiempo de residencia: 96 s. Tiempo de operación 210 días.	96%	[34]
1.1 g/m ³		83%	
4.3g/m ³	Fase gas. Empaque: fibra vegetal (turba). Tiempo de operación 55 días.	> 90%	[35]
N. A.*	Aspectos microbianos de degradación anaeróbica de BTEX bajo condiciones óxido-reductoras. Para etilbenceno, aceptor final de electrones puede ser NO ₃ ⁻ , Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ ó CH ₄ .	N. A.	[36]
N. A.	Degradación aeróbica de BTEX mediante dos vías; sistemas enzimáticos de diooxigenasas y monooxigenasas.	N. A.	[37]

* TPPB (Biorreactor con partición de dos fases), CAG (Carbón activado granular), N. A. (No aplica)

1.1.5 Estudios previos de acoplamiento de procesos de oxidación avanzada / biofiltración para la degradación de COVs

Los sistemas híbridos de degradación en los últimos años han tenido gran auge para la degradación de pesticidas, colorantes, disolventes y en general de COVs. En la Tabla 1.5, se muestra una descripción de todos los trabajos reportados de esta área a la fecha.

Tabla 1.5. Procesos acoplados de oxidación avanzada y biofiltración para la degradación de COVs.

Tratamientos acoplados para la degradación de COVs				
Contaminante	Concentración	Condiciones	Eficiencias	Referencia
α -pineno	45 g/m ³	Fase gas. Fotólisis UV (185 y 254 nm). Subproducto (metiletilcetona). Biofiltración.	~95%	[38]
o-xileno	45 g/m ³	Fase gas. Fotooxidación UV (185 y 254 nm).	~90%	[39]
	95 g/m ³	Subproducto metiletilcetona. Biofiltración	~70%	
Etanol y tolueno	0.16 y 0.09 g/m ³	Fase gas. Fotocatálisis (P25/UV-A *). Biofiltro CA* y composta inoculada con <i>Burkholderia cepacia</i> G4 y <i>Pseudomonas putida</i> .	~ 100 %	[40]
o-xileno	0.22 g/m ³	Fase gas. (185 y 254 nm), EBRT* (1.2s). Conversión a subproductos biodegradables. Biofiltro (95% Humedad).	100 %	[41]
Tolueno y o-xileno	0.07 – 0.65 g/m ³	Fase gas. UV (185 nm). Subproductos formaldehído y acetaldehído. Biofiltro.	100 %	[42]
Clorobenceno	N. A.	Fase gas. Efectos UV sobre comunidad microbiana (estructura y metabolismo). Biofiltración.	N. A.	[43]
2,4,5-Triclorofenol	20 g/m ³	Fotocatálisis (P25/365 nm). Biofiltración.	70%	[44]
Tolueno	0.3 g/m ³	N-TiO ₂ /Zeolita/ UV-VL. Oxidación enzimática	94% (biofiltro) 40% (POA) 97% (total)	[45]
Fenol	165 g/m ³	Reactor Integrado Fotocatalítico/Biológico. (TiO ₂ / 254nm)	92%	[46]

* EBRT (Tiempo de residencia), CA (carbón activado), UV-A (Radiación ultravioleta A, 400-315 nm)

Utilizando las ventajas de los procesos de oxidación avanzada y de los sistemas de biofiltración surgió la necesidad de utilizar ambas técnicas para mejorar las eficiencias de remoción y capacidades de eliminación, para de esta manera, mediante el uso de un POA como pretratamiento convertir los contaminantes en compuestos más solubles, menos recalcitrantes y más biodegradables, lo cual puede ser más fácilmente degradados en un biofiltro. De esta manera lograremos mayores ER y porcentajes de mineralización a diferencia de solo utilizar un tipo de tratamiento.

Como se puede observar en la Tabla anterior, los estudios realizados hasta la fecha son pocos. Comparando con los sistemas de degradación tanto los POAs como la biofiltración de contaminantes, los sistemas acoplados tratan concentraciones más altas de contaminantes mostrando capacidades de eliminación mayores.

El etilbenceno fue elegido como contaminante modelo ya que forma parte de los BTEX, además, según las referencias encontradas aún no hay estudios realizados mediante un sistema híbrido de degradación.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Preparación de semiconductores

Los semiconductores fueron preparados por el método sol-gel. Se sintetizaron TiO_2 y TiO_2 dopado con indio al 1 y 5 % en peso, la nomenclatura utilizada para nombrar a dichos semiconductores es TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In 1\%}$ y $\text{TiO}_2\text{-In 5\%}$. Se utilizó una relación de disolvente – alcóxido 3:1 y agua – alcóxido 8:1.

Los precursores de titanio e indio utilizados para la síntesis fueron Isopropóxido de Titanio (IV) (97%, Sigma) y Acetilacetonato de Indio (III) (99.99+%, Aldrich), respectivamente, Butanol (99.8%, Sigma-Aldrich) como disolvente y agua destilada. La reacción que rige las síntesis de los semiconductores se muestra en la Figura 2.1.

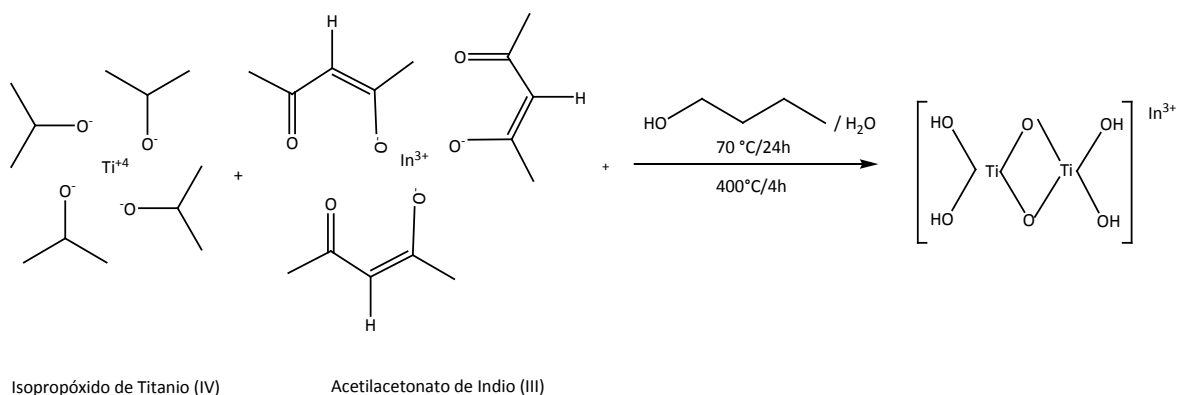


Figura 2.1. Representación esquemática de la reacción general de síntesis de $\text{TiO}_2\text{-In}$.

En la Tabla 2.1, se muestran las cantidades agregadas de cada reactivo para la preparación de 25 g de cada tipo de semiconductor. El sistema de síntesis utilizado consta de una parrilla de agitación, un condensador y tres embudos de separación soportados en la tapa del matraz. Para mantener la temperatura constante se utilizó un baño de arena. Ver Figura 2.2.

Tabla 2.1. Relaciones molares de reactivos para generar los materiales indicados.

	TiO ₂	TiO ₂ -In 1%	TiO ₂ -In 5%
Isopropóxido de Titanio (IV)	94.53 mL	93.58 mL	89.80 mL
Butanol	86.01 mL	85.15 mL	81.71 mL
Agua	45.08 mL	44.63 mL	42.83 mL
Acetilacetionato de Indio (III)	---	0.89 g	4.49 g

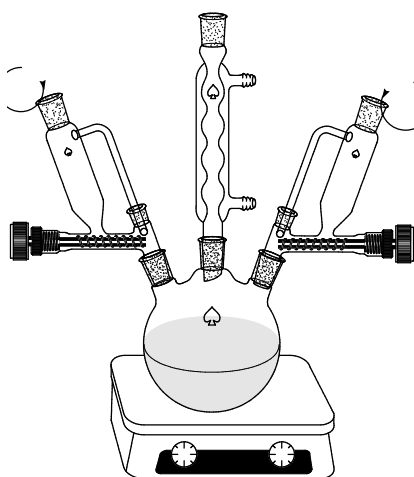


Figura 2.2. Representación esquemática del reactor de síntesis sol-gel de semiconductores.

Una vez montado el sistema, como se muestra en la Figura 2.2, se agregó al matraz la mitad de agua y butanol, ajustando la solución a un pH de 4 con ácido acético glacial, necesario para la hidrólisis.

En uno de los embudos se colocó Isopropóxido de Titanio (IV), en otro Acetilacetionato de Indio (III) disuelto en acetona grado reactivo, en el tercer embudo se colocó el resto de la solución agua - butanol. La adición de los precursores y disolventes estuvo regulada por goteo a una temperatura de 50 ° C y agitación constante. Posteriormente, la temperatura de reacción se incrementó gradualmente hasta llegar a 70 °C, manteniéndolo así por espacio de 24 h. Después de esto, el calentamiento y agitación fue retirado y la mezcla se dejó en

reposo durante dos horas para a continuación evaporar el disolvente mediante secado a 100 °C. Finalmente los materiales se sometieron a un tratamiento térmico a 400 °C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

Las muestras se almacenaron en un desecador con vacío y libre de luz para evitar la adsorción de humedad así como la evolución del material. Ver Figura 2.3.

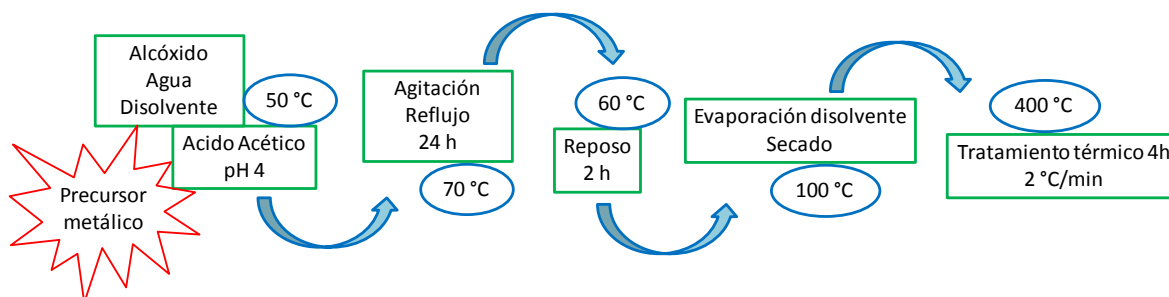


Figura 2.3. Diagrama de flujo seguido para la síntesis de TiO₂-In por el método sol-gel

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)

Mediante esta técnica se determinaron grupos funcionales dentro de la red cristalina tal como grupos hidroxilos (OH), vibraciones de grupos orgánicos residuales procedentes de los precursores tanto de titanio como de indio (C-H, C-C) así como las frecuencias vibracionales Ti-O-Ti. Para llevar a cabo esto, se empleó un espectrómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier con punta de diamante, Thermo Scientific, Nicolet 6700 FT-IR, los espectros se corrieron de 650 a 4000 cm⁻¹ con un tamaño de paso de 1.93 cm⁻¹. El manejo de datos es mediante asociación de bandas con los modos vibracionales reportados en tablas además de comparación bibliográfica [47].

2.2.2 Espectroscopia Raman

Con esta técnica se determinaron los modos Raman vibracionales correspondientes al dióxido de titanio. Se utilizó un espectrómetro Raman Micro-Raman Renishaw con láser de argón a una longitud de onda de 514 nm. Las

muestras fueron dispersadas con alcohol isopropílico en un portaobjetos. Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente de 1000 a 50 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 30 segundos. El manejo de datos hecho fue mediante comparación bibliográfica.

2.2.3 Difracción de Rayos X

Mediante difracción de Rayos X se determinaron las fases cristalinas y los tamaños de cristalito de los semiconductores. Se utilizó un difractómetro de Rayos X de Polvos Bruker Advance 8 con una longitud de onda de la radiación incidente ($\text{CuK}\alpha$) de 1.5404 Å. El barrido se hizo desde el ángulo de difracción (2θ) de 10 a 70 °, con un tamaño de paso de 0.04.

El manejo de datos consiste en llevar a cabo la indexación de planos cristalográficos mediante la Base de datos del Comité Conjunto de Estándares de Difracción (JCPDS, *por sus siglas en inglés*) [48]. Las direcciones de difracción se determinan mediante la ley de Bragg y el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer [49]. Ver Anexo 1.

2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Esta espectroscopia fue utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de los semiconductores. Se puede determinar la energía de banda prohibida (E_g) mediante el estudio de la pendiente en la curva de absorción donde se muestra una caída exponencial; el análisis de ésta caída se ha sugerido como el método más apropiado para determinar la posición de la energía de banda prohibida [50]. Ver Anexo 1.

Para llevar a cabo este análisis se utilizó un espectrómetro UV-Vis de reflectancia difusa modelo UV-2401 PC, Shimadzu. El intervalo de medición se realizó entre 200 y 600 nm y se utilizó sulfato de bario para coleccionar la información del blanco.

2.2.5 Fisisorción con Nitrógeno

Técnica utilizada para determinar tanto el área superficial específica como la estructura porosa de un catalizador, además del tipo de isoterma de adsorción-desorción así como los lazos de histéresis según la IUPAC [51].

Los datos son manipulados por el equipo y mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), se calcula el área específica de los materiales sólidos. Para realizar esta caracterización se empleó el equipo Micrometrics ASAP 2020. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 100 °C durante 6 h.

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido

El material de empaque de los reactores, perlita-semiconductor y perlita-biopelícula, fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de observar la morfología y distribución de semiconductor y microorganismos, respectivamente. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo FEG-XL30 con emisión de campo. Las muestras fueron recubiertas en un baño de oro (Cressington. Sputter coater. 108 Auto) durante 90 segundos con una intensidad de 40 mA, esto para permitir la conducción de electrones.

2.3 Material de empaque de reactores

Los reactores utilizados tanto en biofiltración como en los POAs fueron empacados con perlita, dicho material de empaque se caracteriza por ser inerte y tener una composición de SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , MgO , CaO . La característica de tener una superficie porosa facilita el depósito tanto de los microorganismos como de los semiconductores, además que su alta capacidad de retención de agua (64 %) permite mantener condiciones de humedad necesarias para llevar a cabo ambos procesos. Fue tamizada con tamaños máximos de 3.35 mm. En la Figura 2.4 se muestra el cambio en la coloración de perlita en los diferentes procesos.



Figura 2.4. Coloración de perlita a) Perlita, b) Perlita impregnada con TiO₂-In 1%, c) Resultado de perlita con TiO₂-In 1% después de fotocatalisis a 365 nm, d) Perlita en biofiltro al día 30 de operación.

2.3.1 Impregnación de semiconductores sobre perlita

La impregnación de los semiconductores TiO₂ P25-*Degussa*, TiO₂, TiO₂-In 1% y TiO₂-In 5% sobre perlita se realizó siguiendo la metodología establecida por Hosseini *et al.*, [52].

Se pesaron 45 g de perlita previamente lavada y secada, masa correspondiente al empaque del fotorreactor. Por otro lado se pesó 10 g de catalizador sintetizado por el método sol – gel, para el caso de P25-*Degussa* se pesaron únicamente 5 g. Los semiconductores fueron mezclados con 150 mL de alcohol etílico a un pH de 3.5 ajustado con ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se sonicó durante 15 minutos a una temperatura de 25 °C. Esta mezcla fue agregada a la perlita asegurando un recubrimiento homogéneo. Se dejó interactuar la mezcla de semiconductor-etanol con el soporte (perlita) un tiempo de 24 h. Posteriormente se calcinó a 450 °C durante 30 minutos para eliminación de disolvente y fijación de las nanopartículas del semiconductor sobre la perlita.

Para analizar el resultado de la impregnación las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido.

2.4 Técnicas analíticas

2.4.1 Cromatografía de gases

Las concentraciones de etilbenceno fueron medidas en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies GC, modelo 6890), con un detector de ionización de flama (FID, *por sus siglas en inglés*), y equipado con una columna capilar (DB 624). Se utilizó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 25 mL/min. Las temperaturas del inyector, horno y detector se mantuvieron en 230, 80 y 230 °C, respectivamente.

Para medir la concentración de CO₂, se utilizó un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, 6850 Network GC System) con detector de conductividad térmica (TCD, *por sus siglas en inglés*), y equipado con una columna capilar (HP-PLOT-Q). Se utilizó helio como gas acarreador con flujo de 10.1 mL/min. Las temperaturas del inyector, horno y detector fueron 250, 50 y 250 °C, respectivamente.

Las muestras fueron colectadas en bulbos de vidrio con una capacidad de 500 mL, con un volumen de inyección de 100 µL con una jeringa de gases marca Sigma Aldrich con capacidad de 1 mL. Las concentraciones fueron establecidas mediante los parámetros obtenidos de las ecuaciones de la recta provenientes de las curvas de calibración de etilbenceno y CO₂.

2.4.2 Análisis Termogravimétrico

Para determinar la biomasa asociada a sólidos suspendidos volátiles de muestras de perlita tomada del biofiltro durante el tiempo de operación de los sistemas control y acoplado se hizo análisis termogravimétrico (TGA) utilizando un analizador termogravimétrico Thermo Cahn-TGA modelo Versa-Therm HS (Thermo MC company). Las condiciones de operación fueron de temperatura ambiente 30 °C a 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El equipo operó con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

2.5 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno

2.5.1 Montaje de reactores

En la Figura 2.5, se indica el diagrama de flujo del sistema utilizado para llevar a cabo los experimentos de fotólisis y fotocatalísis.

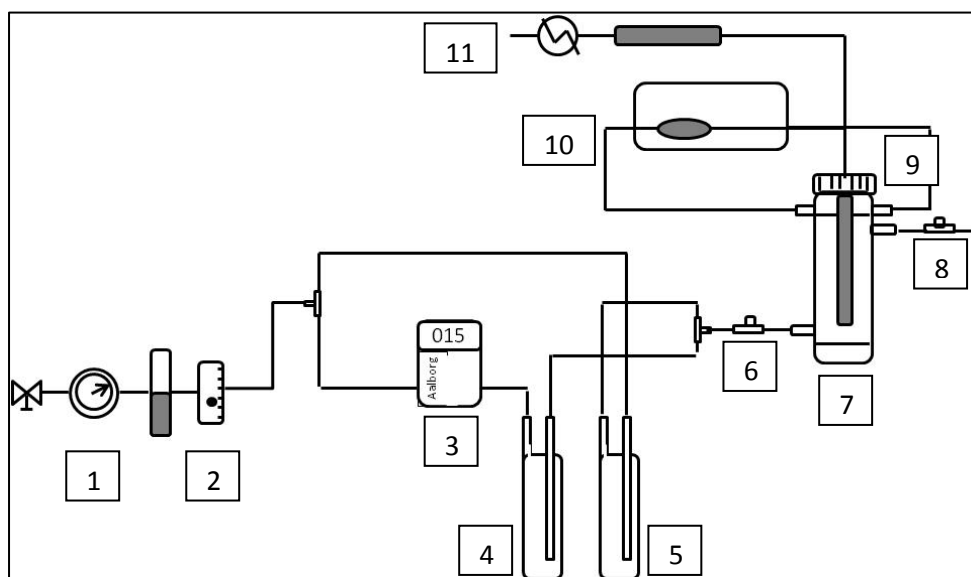


Figura 2.5. Diagrama de flujo utilizado para los POAs. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida, 9) Lámpara UV, 10) Bomba peristáltica, 11) Fuente de Poder.

El flujo principal de aire está controlado por un rotámetro (*Cole Parmer*), el cual regula el tiempo de residencia en el fotorreactor, éste flujo es dividido en dos mediante una conexión tipo “T” para: 1) generar vapor de agua (humedad), y 2) generar vapor de EB. El flujo de Etilbenceno (*Purum, Fluka Analytical, Sigma-Aldrich*) se regula con un controlador de flujo másico (*Aalborg*) con una capacidad máxima de 500 mL/min. Ambos saturadores se llenan a la mitad de su capacidad. Finalmente los dos flujos se unen mediante una conexión tipo “T” y así dan lugar a EB húmedo, el cual entra al fotorreactor (Volumen de 153 mL). La bomba peristáltica ayuda a la recirculación de agua fría y por lo tanto a reducir el impacto de la temperatura causado por la intensidad de la lámpara (UVP). Las lámparas

utilizadas contaban con una longitud de onda de 254 y 365 nm con potencias de 2000 y 65 microwatts/cm² respectivamente.

El fotorreactor se empacó con perlita (22.5 g) para el caso de fotólisis y perlita impregnada con semiconductor para la fotocatalisis, para poder dar inicio a estos experimentos se dejó pasar el flujo de EB húmedo durante 72 h para que la perlita-semiconductor y/o perlita alcanzaran su límite máximo de adsorción. El fotorreactor fue cubierto con papel aluminio para evitar pérdidas de radiación UV. El tiempo de residencia en el fotorreactor fue de 60 segundos. La concentración de entrada de etilbenceno se mantuvo en 1.5 g/m³ aproximadamente. Tanto las cinéticas de fotólisis como de fotocatalisis tuvieron una duración de 72 minutos, se tomaron muestras cada 8 minutos y se analizó la concentración de etilbenceno mediante CG-FID. Los experimentos se realizaron por triplicado.

En la Tabla 2.2, se muestra la matriz de experimentos realizados para los procesos de oxidación avanzada.

Tabla 2.2. Matriz de experimentos de POAs realizados

Fotocatalisis de etilbenceno en fase gas					
Lámpara	Sin semiconductor	(P25-Degussa)	TiO₂	TiO₂-In 1%	TiO₂-In 5%
UV _{254nm}	✓				
		✓	✓	✓	
					✓
UV _{365nm}	✓				
		✓	✓	✓	
					✓

2.6 Biofiltración de etilbenceno

2.6.1 Montaje de reactores

En la Figura 2.6, se indica el diagrama de flujo del sistema utilizado para llevar a cabo la biofiltración de etilbenceno en continuo.

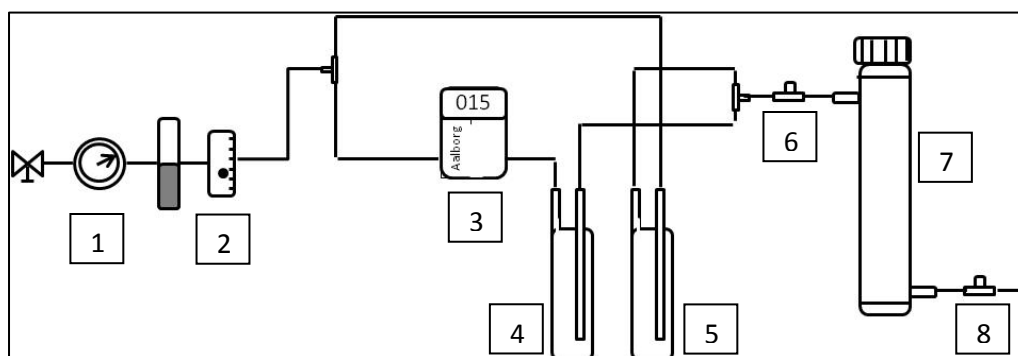


Figura 2.6. Diagrama de flujo utilizado para el proceso de Biofiltración. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada, 7) Biofiltro, 8) Puerto de salida.

El flujo principal de aire está controlado por un rotámetro (*Cole Parmer*), el cual regula el tiempo de residencia en el biofiltro, éste flujo es dividido en dos mediante una conexión tipo "T" para: 1) generar vapor de agua (humedad), y 2) generar vapor de EB. El flujo de Etilbenceno (*Purum, Fluka Analytical, Sigma-Aldrich*) se regula con un controlador de flujo másico (*Aalborg*) con capacidad máxima de 500 mL/min. Ambos saturadores se llenan a la mitad de su capacidad. Finalmente los dos flujos se unen mediante una conexión tipo "T" y así dan lugar a EB húmedo, el cual entra al biofiltro (Volumen de 118 mL). La Figura 2, indica el diagrama de flujo del sistema utilizado para llevar a cabo la biofiltración.

El biofiltro se empacó con perlita (14.4 g), posteriormente se agregó 5 mL del inóculo *aclimatado* y se recirculó 10 mL de medio mineral. El tiempo de residencia en el biofiltro fue de 60 segundos, se mantuvieron concentraciones de entrada de 1.5 - 2.0 g/m³. La recirculación de medio mineral fue de 15 mL, durante los primeros 50 días se agregó medio mineral cada tercer día, a partir del día 51 se hizo diariamente con la finalidad de mejorar las eficiencias de remoción. El biofiltro

operó durante 100 días y se midieron concentraciones de entrada y salida del biofiltro de etilbenceno y CO₂ mediante CG-FID y CG-TCD, respectivamente. Además, se determinó la máxima capacidad de eliminación del biofiltro. Después de esto fue almacenado en refrigeración para evitar el crecimiento bacteriano y volver a utilizarlo en el sistema acoplado de degradación de etilbenceno. Se tomaron muestras de perlita durante el tiempo de operación con la finalidad de medir la cantidad de proteína, sólidos suspendidos volátiles y para análisis cualitativo mediante microscopía electrónica de barrido, para determinar la morfología, depósito de las bacterias, crecimiento de la biopelícula y formación de exopolisacáridos sobre el material de empaque. Las muestras fueron tomadas cada 20 días aproximadamente durante el tiempo total de operación del biofiltro, se les eliminó humedad mediante exposición al aire (condiciones ambiente) y fueron recubiertas en un baño de oro.

2.6.2 Consorcio bacteriano

El consorcio de microorganismos fue obtenido de un sitio contaminado por una descarga de la industria papelera PRONAPADE en San Luis Potosí, S. L. P., mezclado con un suelo contaminado obtenido de la descarga de aceite de un taller mecánico. Tiempo antes de su uso en el biofiltro fue almacenado en agitación y a temperatura de 28 °C en una incubadora orbital INO 650V-7. Se le agregó 3 µL de etilbenceno cada 5 días durante dos semanas, esto con la finalidad de aclimatar al consorcio bacteriano. Este consorcio bacteriano ya ha sido utilizado para la Biodegradación de hidrocarburos con distintas solubilidades en sistemas bifásicos [53] y para la degradación de una mezcla de tolueno, metiletilcetona y n-hexano en sistemas en lote [54].

2.6.3 Medio mineral

Se utilizó el medio mineral reportado por Arriaga *et al.*, [55] con el siguiente contenido de sales (g/L): NaNO₃ 6; KH₂PO₄ 1.3; MgSO₄·7H₂O 0.38; CaSO₄·2H₂O 0.25; CaCl₂ 0.055 y elementos traza (g/L): FeSO₄·7H₂O 0.015;

MnSO₄·H₂O 0.012; ZnSO₄·7H₂O 0.013; 5CuSO₄· 7H₂O 0.0023; CoCl₂·6H₂O 0.0015; H₃BO₃ 0.0015, todo disuelto en 1 L de agua. El pH fue ajustado a 7 con NaOH 0.2 N.

2.6.4 Determinación de proteínas

La cantidad de biomasa se determinó midiendo proteína a través del *Kit de BioRad DC Protein Assay*, basado en el método de Lowry [55]. Se fundamenta en la reacción de la proteína encontrada en la biomasa con tartrato de cobre en medio alcalino y la reducción consecuente del reactivo de Folin por el complejo tartrato de cobre-proteína, produciéndose un color característico azul, el cual tiene su máxima absorbancia a 750 nm. El *kit* incluye la solución A (sulfato de cobre al 0.5% en tartrato de cobre al 1% y carbonato sódico al 2% en hidróxido de sodio 0.2N) y la solución B (Wolframato sódico, molibdato sódico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico concentrado). La curva de calibración se hizo utilizando como estándar albúmina de suero de bovino.

Para llevar a cabo esta determinación se agregaron 400 µL de NaOH 0.2N a las muestras problema (perlitas tomadas del biofiltro cada 15 días aproximadamente, durante el tiempo total de operación) y se calentaron en baño María durante 30 minutos a 100 °C, esto con la finalidad de hidrolizar la proteína. Posteriormente, se centrifugaron a 10g durante 8 minutos, del sobrenadante se tomaron 200 µL y se le agregaron 100 µL del reactivo A y 800 µL del reactivo B y se mantuvieron en oscuridad durante 15 minutos, para finalmente medir la absorbancia a 750 nm en un espectrómetro UV/Vis Lambda 11 de Perkin Elmer.

2.7 Sistema acoplado para la degradación de etilbenceno

2.7.1 Montaje de reactores

En la Figura 2.7 se presenta el diagrama de flujo del sistema utilizado para la degradación acoplada de etilbenceno.

El flujo principal de aire está controlado por un rotámetro (*Cole Parmer*), el cual regula el tiempo de residencia en el biofiltro, éste flujo es dividido en dos mediante una conexión tipo “T” para: 1) generar vapor de agua (humedad), y 2) generar vapor de EB. El flujo de Etilbenceno (Purum, Fluka Analytical, Sigma-Aldrich) se regula con un controlador de flujo másico (*Aalborg*) con capacidad máxima de 500 mL/min. Ambos saturadores se llenan a la mitad de su capacidad. Finalmente los dos flujos se unen mediante una conexión tipo “T” y así dan lugar a EB húmedo, el cual entra al primer puerto de muestra (fotorreactor), hasta este punto ocurre el POA, posteriormente, el segundo puerto de muestreo corresponde a la salida del fotorreactor y entrada a biofiltro, en éste último ocurre la degradación biológica, la salida de éste corresponde al tercer puerto de muestreo.

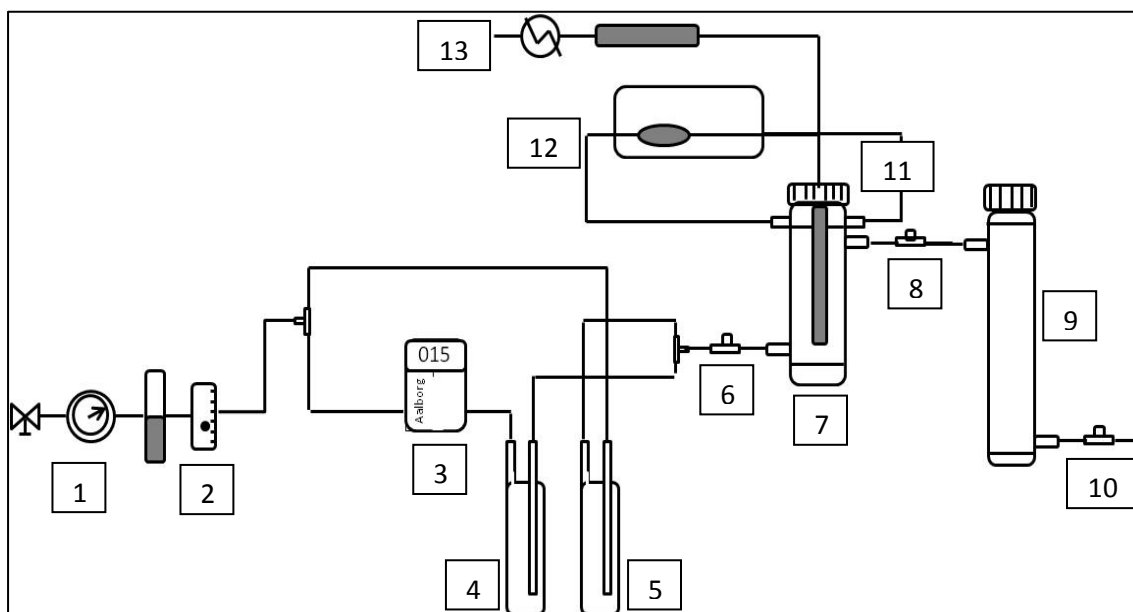


Figura 2.7. Diagrama de flujo utilizado para el proceso de degradación acoplada. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada a Fotorreactor, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida de Fotorreactor y entrada a Biofiltro, 9) Biofiltro, 10) Puerto de salida de biofiltro, 11) Lámpara UV, 12) Bomba peristáltica, 13) Fuente de poder.

El sistema acoplado de degradación operó durante 15 días y fueron monitoreados los tres puertos de muestreo donde se midió la concentración de etilbenceno

mediante CG-FID. Finalmente se determinó la máxima capacidad de eliminación del fotorreactor, biofiltro y del sistema acoplado.

El fotorreactor se empacó con perlita impregnada con $\text{TiO}_2\text{-In}$ 1% y se utilizó la lámpara de 365 nm para llevar a cabo la fotocatalisis. El fotorreactor fue cubierto con papel aluminio para evitar pérdidas de radiación UV. Las concentraciones de entrada en el primer puerto de muestreo se mantuvieron en 3.5 g/m^3 aproximadamente, los tiempos de residencia fueron de 60 segundos en ambos reactores.

En el biofiltro se recirculó medio mineral diariamente en una cantidad de 15 mL y se tomaron muestras de perlita cada 4 días para analizar cantidad de proteína, sólidos suspendidos volátiles (TGA) y morfología (SEM).

Capítulo 3. Resultados y Análisis de Resultados

3.1 Caracterización de materiales semiconductores

Para los semiconductores de dióxido de titanio TiO_2 y TiO_2 dopados con indio al 1 y 5 % en peso se utilizó la nomenclatura, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-In 1\%}$ y $\text{TiO}_2\text{-In 5\%}$, respectivamente. Físicamente, son polvos de color blanco. En las siguientes secciones se discutirán las propiedades fisicoquímicas obtenidas mediante las técnicas de caracterización ya mencionadas en el capítulo anterior.

3.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Con esta técnica de caracterización se elucidaron las vibraciones presentes en la red cristalina de dióxido de titanio modificado con indio sin modificar además de la referencia de P25-*Degussa*. En la Figura 3.1, se muestran dichos espectros, donde además se señalan y etiquetan las bandas obtenidas.

La banda situada específicamente en 3385.1 cm^{-1} se asocia al modo vibracional de tensión del agua ($\nu_{\text{H-OH}}$), también asociada a agua sorbida en la superficie del TiO_2 . Las bandas situadas en 1600 cm^{-1} y 1626.3 cm^{-1} corresponde al modo de flexión del agua, dichas bandas se asocian al nivel de hidroxilación ó agua sorbida sobre la superficie de los materiales. A 1680 cm^{-1} aproximadamente se encuentra la banda característica de CO_2 , y se asocia a CO_2 adsorbido en la superficie del material [56].

Las modos vibracionales de los enlaces metálicos, Ti-O-Ti, deben estar situadas entre 1000 y 400 cm^{-1} . Sin embargo, no fueron detectadas ya que los espectros fueron realizados de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} [57].

Por lo tanto, con esta espectroscopia se determinó que el grado de hidroxilación es mayor para P25-*Degussa* y casi nulo para el TiO_2 . Sin embargo, conforme la superficie de TiO_2 presenta mayor proporción de indio, el grado de hidroxilación aumenta.

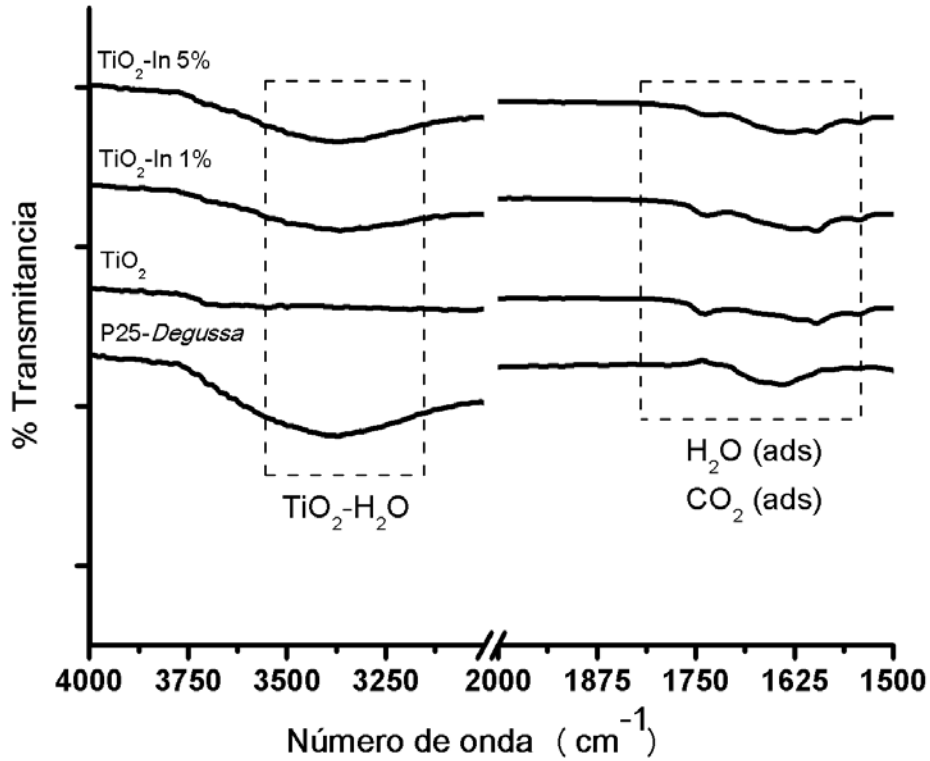


Figura 3.1. Espectros infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF) de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

3.1.2 Espectroscopia Raman

Con esta espectroscopia se obtuvieron los modos Raman vibracionales de los materiales semiconductores de TiO_2 modificados con indio, dentro del intervalo de 50 a 1000 cm^{-1} . En la Figura 3.2 se muestran los espectros obtenidos.

Los modos Raman vibracionales para la fase cristalina anatasa del TiO_2 son E_g ($144, 197, 639 \text{ cm}^{-1}$), B_{1g} (399 cm^{-1}) y $A_{1g} + B_{1g}$ (519 cm^{-1}) [58, 59, 60, 61], para la fase rutilo son A_{1g} (612 cm^{-1}), B_{1g} (143 cm^{-1}), B_{2g} (826 cm^{-1}) y E_g (447 cm^{-1}) [62].

Según los espectros obtenidos, tanto en P25-Degussa como en los semiconductores sintetizados por el método sol-gel predomina la fase anatasa.

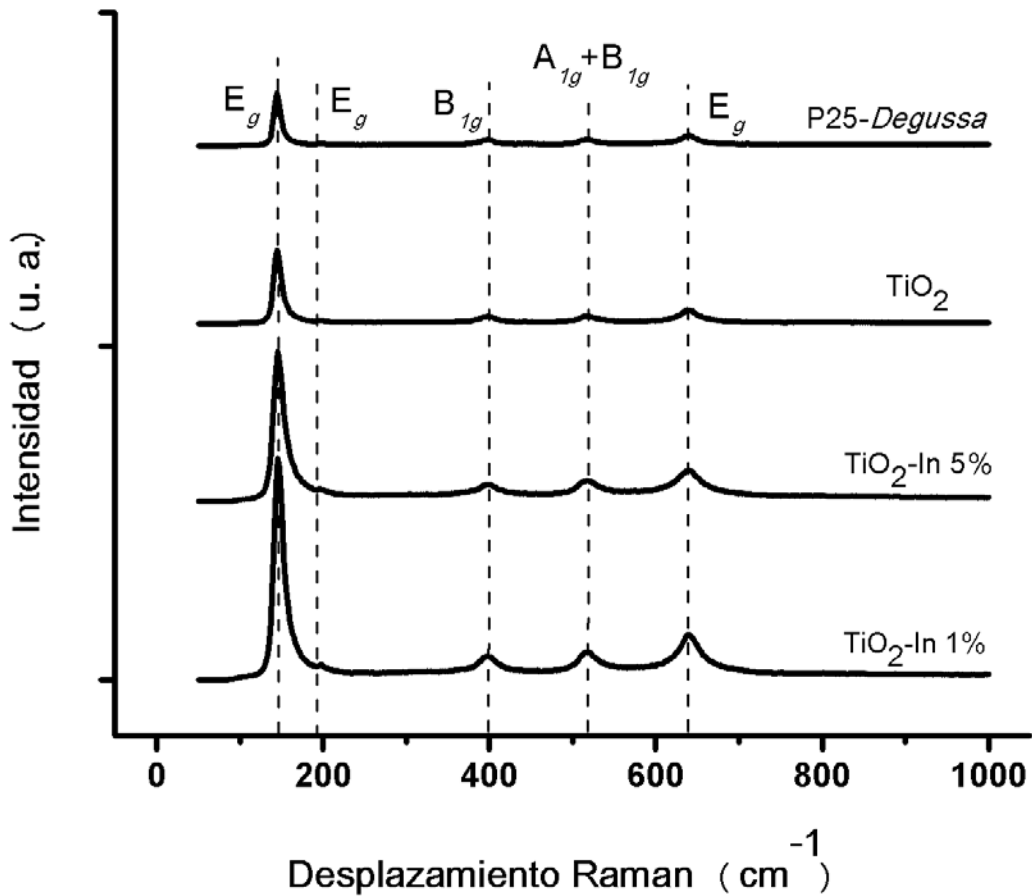


Figura 3.2. Espectros Raman de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

Estudios experimentales reportan que el In_2O_3 obtenido a partir de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ presenta modos Raman vibracionales a $130.7, 162.4, 211.4, 305.3, 363.9, 493.6, 624.4\text{ cm}^{-1}$ [66]; estas bandas no son apreciables en los espectros de los materiales aquí sintetizados, esto puede ser debido a los bajos porcentajes de indio utilizados para su dopaje. Sin embargo, se observa un desplazamiento del modo vibracional E_g (144 cm^{-1}) hacia números de onda mayores, ver Figura 3.3, lo que indica un posible dopaje de indio en la red cristalina de dióxido de titanio se ha llevado a cabo [63].

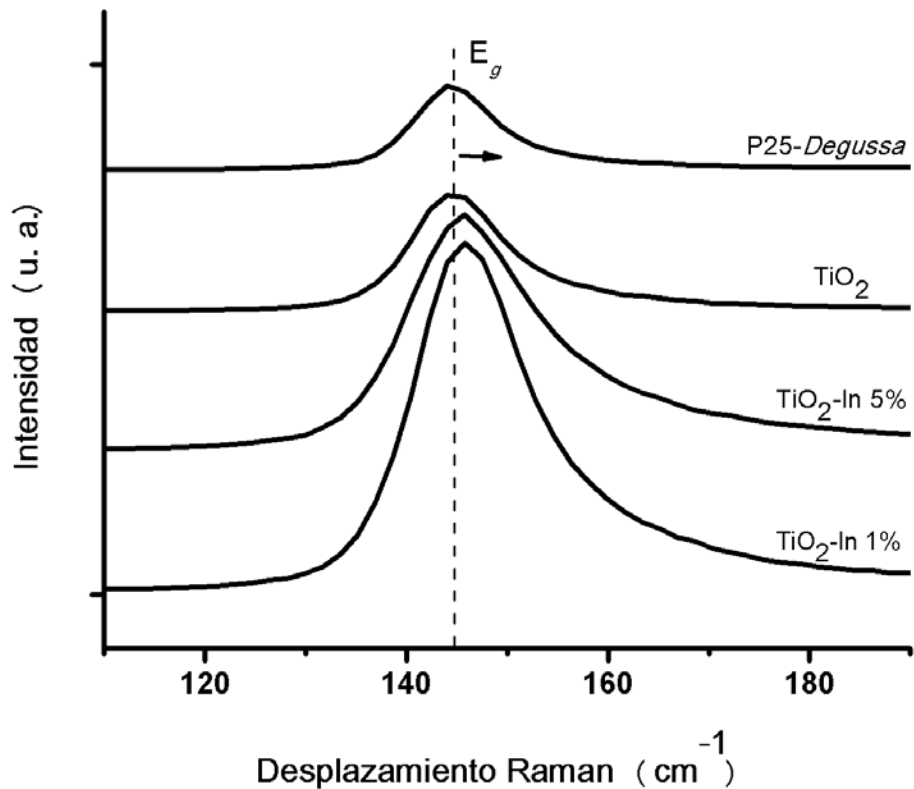


Figura 3.3. Desplazamiento de la banda Raman vibracional E_g (144 cm^{-1}) de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

Por lo tanto, con esta espectroscopia se determinó solo la presencia de la fase anatasa en los semiconductores sintetizados, además de que existe un posible dopaje de iones In^{3+} en la red cristalina de TiO_2 .

3.1.3 Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo por medio del análisis de difracción de rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*). Los difractogramas obtenidos para las muestras de los semiconductores de TiO_2 modificados con indio y calcinados a 400 °C , ver Figura 3.4, indican la presencia únicamente de la fase cristalina anatasa (JCPDS 21-1272), en tanto que la P25-Degussa muestra la presencia de las fases anatasa y rutilo (JCPDS-89-4920).

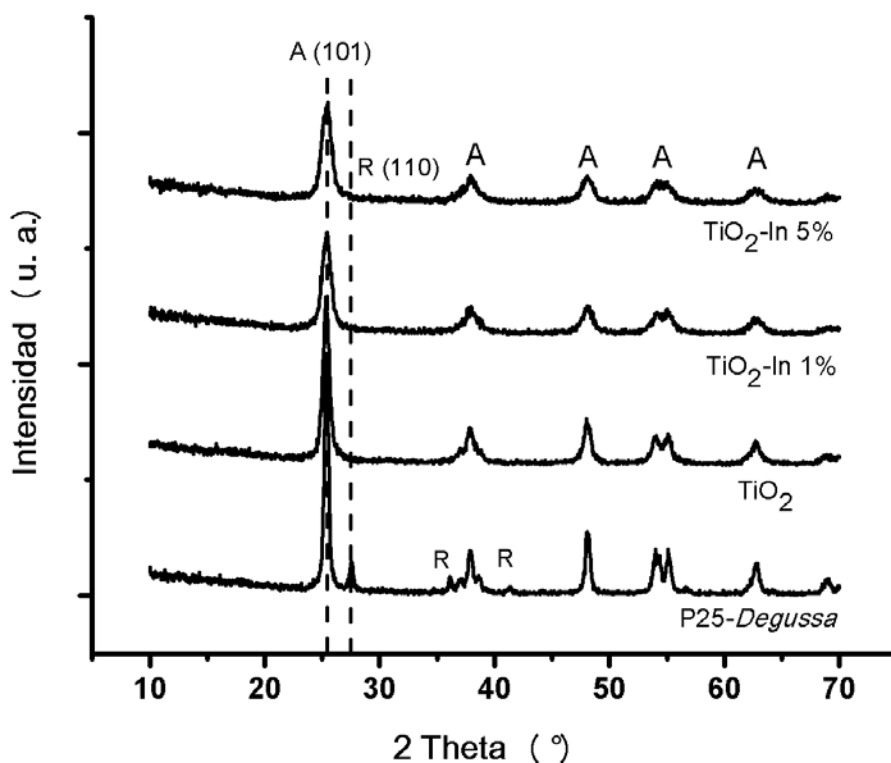


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

Con esta técnica además se pudo determinar el tamaño de cristalito, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, ver Tabla 3.1. Para el caso de la P25-Degussa el tamaño de cristalito típico es de 21 nm [64]. El TiO₂ obtenido mediante el método sol-gel tiene un tamaño de alrededor de 12 nm, y los materiales modificados con indio de aproximadamente 8 nm.

Tabla 3.1. Tamaño de cristalito de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

Material	Tamaño de cristalito (nm)
P25-Degussa	19.60
TiO ₂	11.90
TiO ₂ -In 1%	8.39
TiO ₂ -In 5%	8.16

Para hacer un análisis de los tamaños de cristalito de los materiales en estudio, se deben tomar en cuenta las configuraciones electrónicas y radios iónicos del indio, titanio y oxígeno; las cuales son $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$, $[\text{Ar}]3d^24s^2$, $[\text{He}]2s^22p^4$, y 1.04, 0.96, 0.22 [65], respectivamente. Respecto a las configuraciones electrónicas y radio atómico, se pensaría un incremento en los tamaños de cristalito, debido a la inserción del indio dentro de la red O-Ti-O; no obstante, los resultados revelan que a mayor porcentaje de indio el tamaño es menor, tal y como fue encontrado por Chen *et al.*, [66], atribuyendo esto a que la presencia del indio retarda el crecimiento de la red cristalina de O-Ti-O.

Por lo tanto, con DRX se corroboró la presencia de fase anatasa en los semiconductores sintetizados por el método sol-gel, lo cual concuerda con la información obtenida en espectroscopia Raman; además fue posible la determinación del tamaño de cristalito y la disminución del mismo se atribuye a la presencia de indio en la superficie del semiconductor.

3.1.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Con la información obtenida en UV-Vis RD, fue posible la determinación de energía de banda prohibida (E_g) mediante el trazo directo de una línea sobre la pendiente del espectro, ver Figura 3.5.

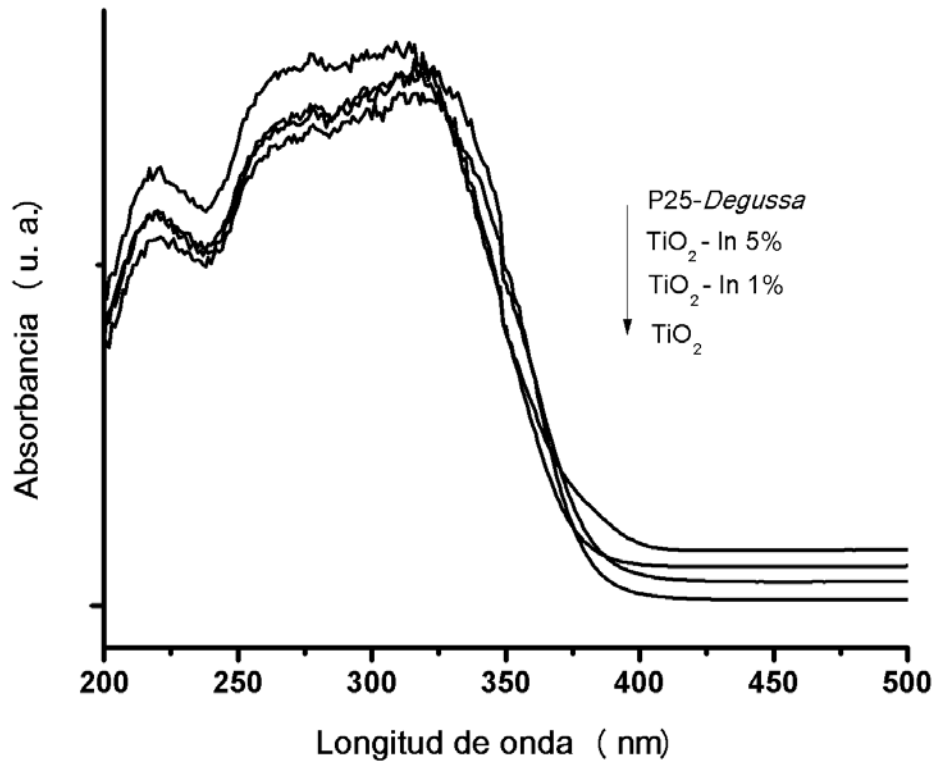


Figura 3.5. Espectros UV-Vis RD de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

En la Tabla 3.2, se muestran las energías de banda prohibida así como la longitud de onda de máxima absorción para los semiconductores donde se incluye la referencia P25-Degussa.

Tabla 3.2. Longitud de onda de máxima absorción y energía de banda prohibida de los materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)
P25-Degussa	379.59	3.26
TiO ₂	379.10	3.27
TiO ₂ – In 1%	382.45	3.24
TiO ₂ – In 5%	373.48	3.32

Las energías de banda prohibida (E_g), para la fase anatasa y rutilo son 3.20 y de 3.02 eV respectivamente [67]. Los valores de E_g de los semiconductores aquí sintetizados se mantuvieron alrededor de 3.24 y 3.32 eV, solo para el caso de TiO_2 – In 1% se logró disminuir la energía de banda prohibida respecto a la P25-Degussa. Por lo tanto, con esta espectroscopia se corrobora que los semiconductores cuentan con E_g s adecuados para trabajar en el rango UV-A o luz negra para desempeñar su actividad fotocatalítica.

3.1.5 Fisisorción con Nitrógeno

Mediante esta técnica de caracterización se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para cada semiconductor sintetizado incluyendo la referencia de P25-Degussa, ver Figura 3.6.

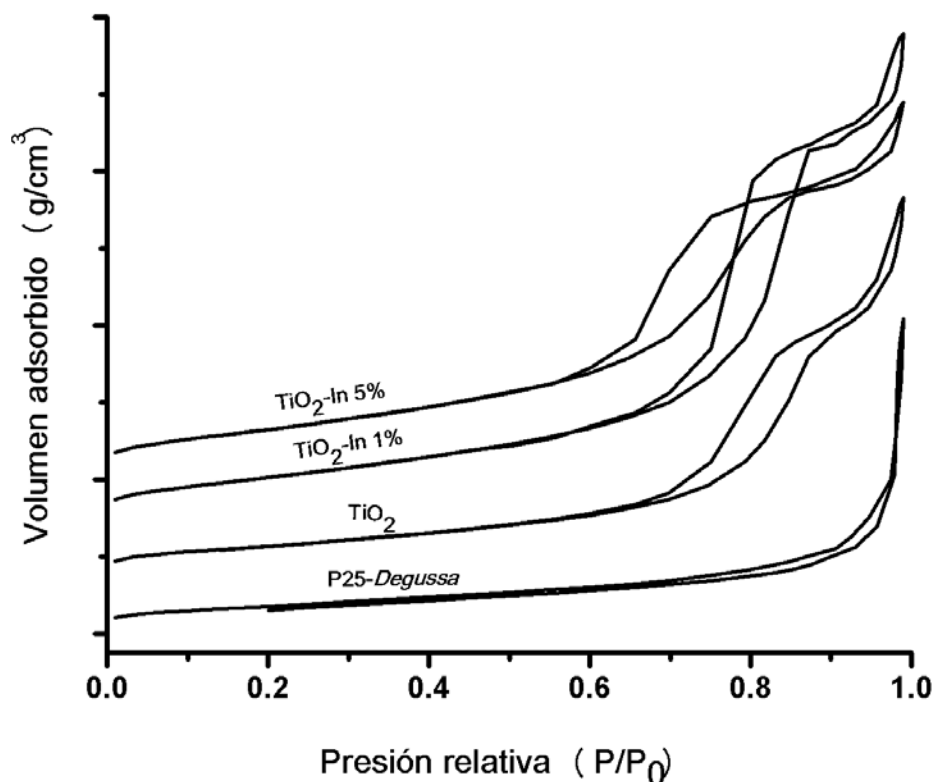


Figura 3.6. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-Degussa.

Como puede observarse en la Figura 3.6, el semiconductor comercial P25-*Degussa* presenta la isoterma tipo III, correspondiente a un material mesoporoso con lazo de histéresis típico. Los semiconductores sintetizados por el método sol-gel presentan isoterma tipo IV, la cual es característica de materiales mesoporosos, además de un lazo de histéresis H1, particular de sólidos formados por poros de tamaño y forma uniforme [51].

Además esta técnica permitió determinar el área superficial específica de cada material, ver Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Área superficial de materiales sintetizados mediante la técnica sol-gel y la referencia P25-*Degussa*.

Material	Area superficial BET (m²/g)
P25- <i>Degussa</i>	52.02
kTiO ₂	73.52
TiO ₂ -In 1%	95.56
TiO ₂ -In 5%	112.35

Los materiales modificados con indio tienen áreas superficiales hasta dos veces mayores que el dióxido de titanio comercial, lo cual correlaciona con los tamaños de cristalito obtenidos. Por lo tanto el método sol – gel nos provee de materiales con mayor área superficial, debido a que durante el proceso se forma una solución coloidal y van precipitando las partículas de menor tamaño.

En la Tabla 3.4 se hace un resumen de las propiedades de los semiconductores sintetizados por el método sol-gel, además de la referencia P25-*Degussa*.

De acuerdo a sus propiedades se corrobora que los semiconductores tienen fase anatasa, la cual es activa fotocatalíticamente y que trabajan en el rango UV-A. Tienen un grado de hidroxilación comparable con la P25-*Degussa*. Según sus propiedades, el mejor semiconductor podría ser el TiO₂-In 5% ya que es el que muestra tener mayor área superficial (la fotocatalisis es un fenómeno superficial) y

con lo cual se atribuye un efecto positivo del indio sobre la superficie de la red cristalina de TiO_2 .

Tabla 3.4. Propiedades de los materiales semiconductores

	P25-Degussa	TiO_2	TiO_2-In 1%	TiO_2-In 5%
Fase cristalina	A, R*	A	A	A
Energía de banda prohibida (eV)	3.17	3.22	3.21	3.25
Longitud de onda (nm)	391.11	385.03	386.23	381.48
Tamaño de cristalito (nm)	19.60	11.90	8.39	8.16
Área superficial (m^2/g)	52.02	73.52	95.56	112.35

*A (Fase cristalina anatasa), R (Fase cristalina rutilo)

3.1.6 Impregnación de semiconductores sobre perlita

La impregnación de los materiales semiconductores sobre la superficie de perlita se puede observar en la Figura 3.7.

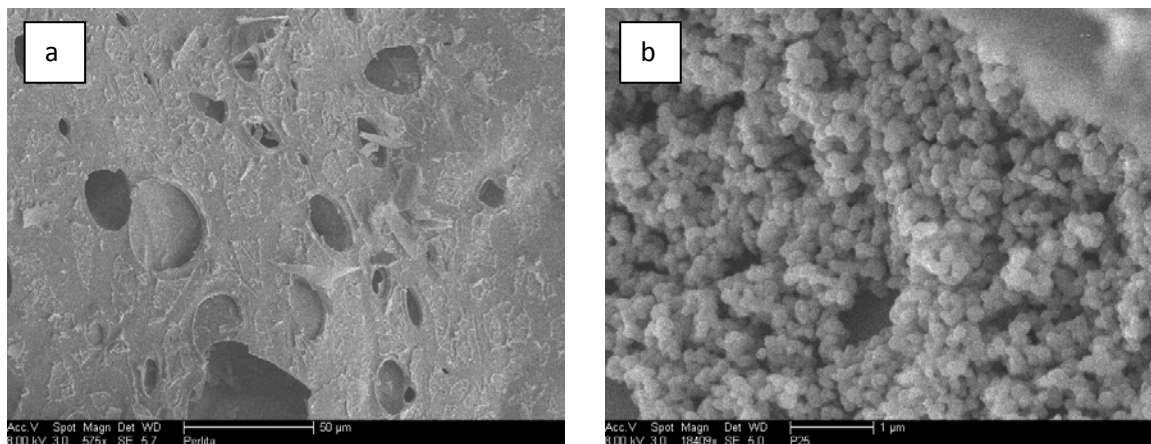


Figura 3.7. Imágenes SEM de a) Perlita y b) Perlita impregnada con P25-Degussa.

En la Figura 3.7a se muestra una imagen de la perlita en la cual se aprecia una superficie rugosa y altamente porosa, los poros tienen diámetros variados, 10 a 50 μm .

En la Figura 3.7b se observa una imagen de perlita impregnada con P25-Degussa, se alcanza a observar una distribución homogénea de las partículas del semiconductor sobre la superficie de la perlita, por lo tanto las partículas no tienen preferencia sobre los poros o el resto de la superficie. El método de impregnación utilizado por Hosseini *et al.*, [52], es un buen método para hacer el depósito del semiconductor sobre el soporte de perlita.

3.2 Procesos de oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno

3.2.1 Fotólisis UV (254 nm) y UV (365 nm)

Mediante fotólisis, se pretende lograr un rompimiento de los enlaces interatómicos de la molécula de etilbenceno (EB), ver Figura 3.8.

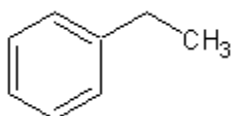


Figura 3.8. Molécula de etilbenceno

El EB dentro de su estructura molecular presenta enlaces del tipo C=C, C-C y C-H, los cuales tienen energías de 596.4 kJ/mol, 336 kJ/mol y 411.6 kJ/mol, respectivamente. Las lámparas utilizadas para llevar a cabo los experimentos fotolíticos tienen energías de 470.9 kJ/mol (254 nm) y 327.7 kJ/mol (365 nm).

Las cinéticas obtenidas para las fotólisis de EB se muestran en la Figura 3.9, como se puede observar, la lámpara con una longitud de onda de 365 nm, no tiene efecto significativo sobre la molécula en estudio. Sin embargo, la longitud de onda de 254 nm tiene la energía suficiente para romper los enlaces C-C y C-H de la cadena alifática de la molécula. Esto último no es relevante ya que la proporción de enlaces tipo C=C es superior a los enlaces sencillos tipo sigma (cadena alifática), comprobando de esta manera la baja eficiencia de remoción de EB por fotólisis a una longitud de onda de 254 nm.

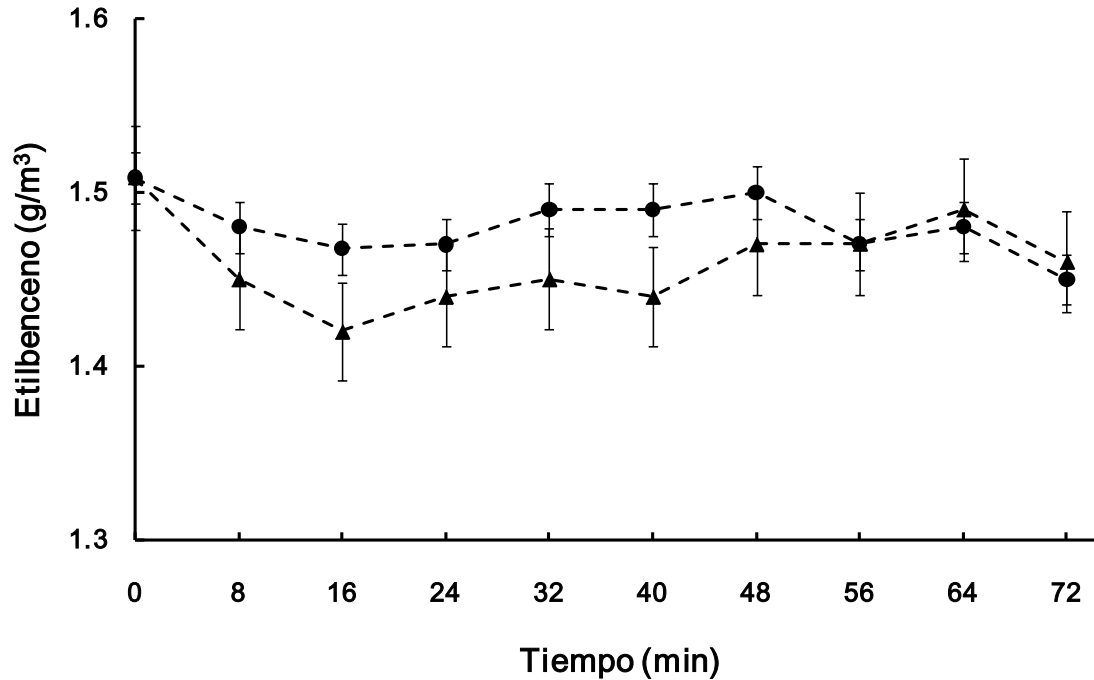


Figura 3.9. Fotólisis para la degradación de etilbenceno. (●) 365 nm, (▲) 254 nm.

Según los resultados obtenidos, hubo poca actividad fotolítica, las eficiencias de remoción (ER) fueron de 5.96 ± 2 % y de 3.31 ± 1 % con lámparas a longitudes de onda de 254 nm y 365 nm respectivamente, ver Tabla 3.7.

El EB se caracteriza por tener una solubilidad en agua de 0.15 g/L. Los posibles subproductos de fotólisis a 254 nm serían benceno y tolueno, los cuales tienen solubilidades de 1.8 g/L y 0.5 g/L. El benceno al tener una alta solubilidad en agua respecto al etilbenceno y tolueno, sería un subproducto conveniente ya que aumentaría su biodegradabilidad en el sistema de biofiltración.

3.2.2 Fotocatálisis utilizando los semiconductores P25-Degussa, TiO_2 , TiO_2 -In 1% y TiO_2 -In 5% a longitudes de onda UV (254 nm) y UV (365 nm)

La actividad fotocatalítica de cada uno de los sistemas estudiados, además de las fotólisis correspondientes, se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Resumen de propiedades de los sistemas utilizados para la degradación de etilbenceno.

Sistema	ER* (%)	CE* (g/m ³ h)	Catalizador (g)	Velocidad (ng/m ² min)	Velocidad (ng/gmin)
Fotólisis					
254 nm	5.96±2	5.4±0.1	---	---	
365 nm	3.31±1	2.4±0.02	---	---	
Fotocatálisis					
P25 / 254 nm	18.49±7	16.3±1.1	2.685	0.286±0.020	14.89±1.04
P25 / 365 nm	15.07±7	13.2±1.0	2.708	0.257±0.018	13.39±0.93
TiO₂ / 254 nm	25.52±8	22.2±2.0	2.327	0.137±0.011	10.04±0.80
TiO₂ / 365 nm	12.33±10	10.8±1.1	2.856	0.633±0.063	46.57±4.66
TiO ₂ -In 1% / 254 nm	19.86±7	17.4±1.2	3.094	0.280±0.020	20.59±1.44
TiO₂-In 1% / 365 nm	21.92±6	19.2±1.1	2.569	0.414±0.025	30.45±1.83
TiO ₂ -In 5% / 254 nm	27.40±8	24.0±1.9	2.408	0.104±0.008	11.77±0.94
TiO ₂ -In 5% / 365 nm	23.29±8	20.4±1.6	2.632	0.244±0.019	27.39±2.19

*ER (Eficiencia de Remoción), CE (Capacidad de Eliminación). Ver Anexo 1

Antes de empezar cada cinética de fotocatalisis (encender la lámpara UV), se alimentó EB al sistema durante 72 h para permitir que la perlita impregnada con catalizador se saturara de EB y así tener un régimen permanente de degradación.

Para cada sistema en estudio se evaluó su ER, CE y velocidad de degradación, ver Anexo 1. Con base en estas variables se pretende elegir el sistema de pretratamiento de EB más apto para así poder acoplarlo a un sistema de biofiltración.

La velocidad de degradación se determinó con el modelo de pendiente al inicio [68], tomando en cuenta la cantidad de semiconductor (ng) en función del área superficial específica (m²). Las cuales están dentro del rango de 0.1 a 0.6 ng/m²min, y éstas son comparables en orden de magnitud por las reportadas por

Kibanova *et al.*, [69] en sus estudios de degradación de tolueno mediante TiO_2 soportado en caolinita y trabajando en el rango del espectro electromagnético UV-A (400 – 200 nm) y UV-C (283 – 200 nm).

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran las cinéticas de degradación utilizando una longitud de onda de 254 nm y 365 nm respectivamente. Las cuales sirven para comparar respecto a las fotólisis.

El sistema que tiene la mayor ER (27.4 ± 8 %) es TiO_2 -In 5%/254 nm, tal como se tenía previsto, el semiconductor con las mejores características de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas es TiO_2 -In 5%, donde se corrobora que el indio tiene un efecto positivo sobre las propiedades del mismo. En tanto, el sistema que tiene la mayor velocidad de degradación es TiO_2 /365 nm (0.633 ± 0.063 ng/m²min). Sin embargo, se requiere un sistema que tenga tanto buenas ER como velocidades de degradación, con base en esto, el sistema que cumple mejor con estas características es TiO_2 -In 1%/365 nm. Por lo tanto, este último, fue el sistema que se utilizó como pretratamiento, ya que según la literatura [38, 39, 41, 42] es el que proveerá de subproductos más biodegradables, más solubles y menos recalcitrantes, ya que serán estructuras moleculares con presencia de grupos OH.

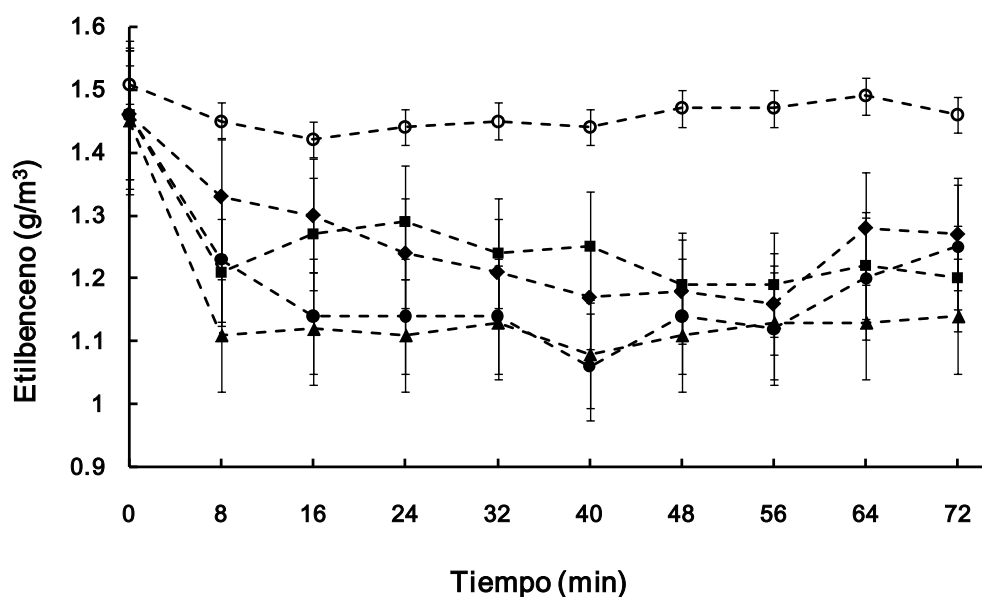


Figura 3.10. Procesos oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno. (○) Fotólisis, (■) P25-Degussa, (▲) TiO_2 , (◆) TiO_2 -In 1%, (●) TiO_2 -In 5% a 254 nm.

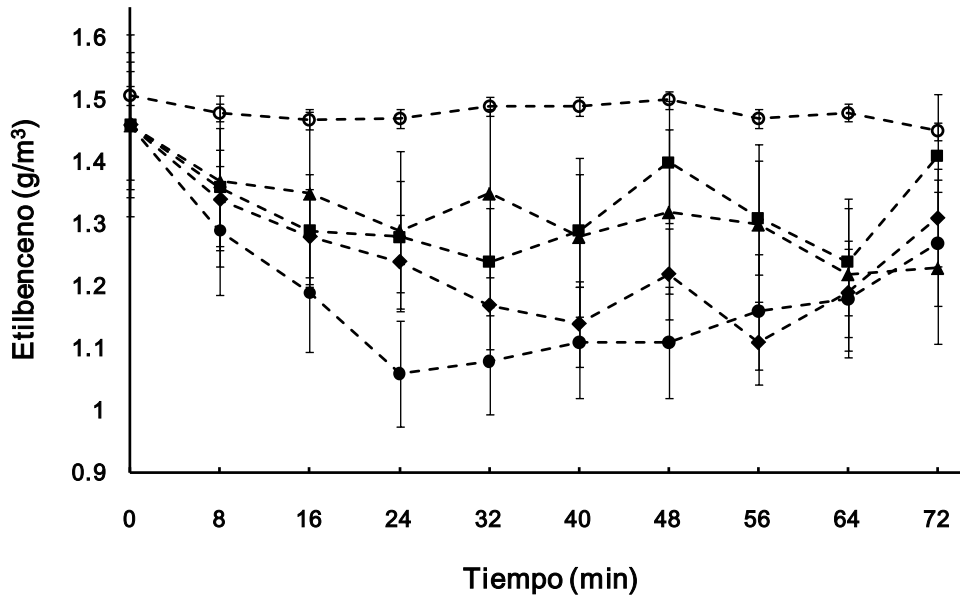


Figura 3.11. Procesos oxidación avanzada para la degradación de etilbenceno. (○) Fotólisis, (■) P25-Degussa, (▲) TiO₂, (◆) TiO₂-In 1%, (●) TiO₂-In 5% a 365 nm.

3.3 Biofiltración de etilbenceno

El experimento de biofiltración de etilbenceno operó durante 100 días con una concentración de entrada de contaminante de $1.75 \pm 0.25 \text{ g/m}^3$. La Figura 3.12 muestra el desempeño del biofiltro en cuanto a la capacidad de eliminación y producción de CO₂ respecto al tiempo de operación.

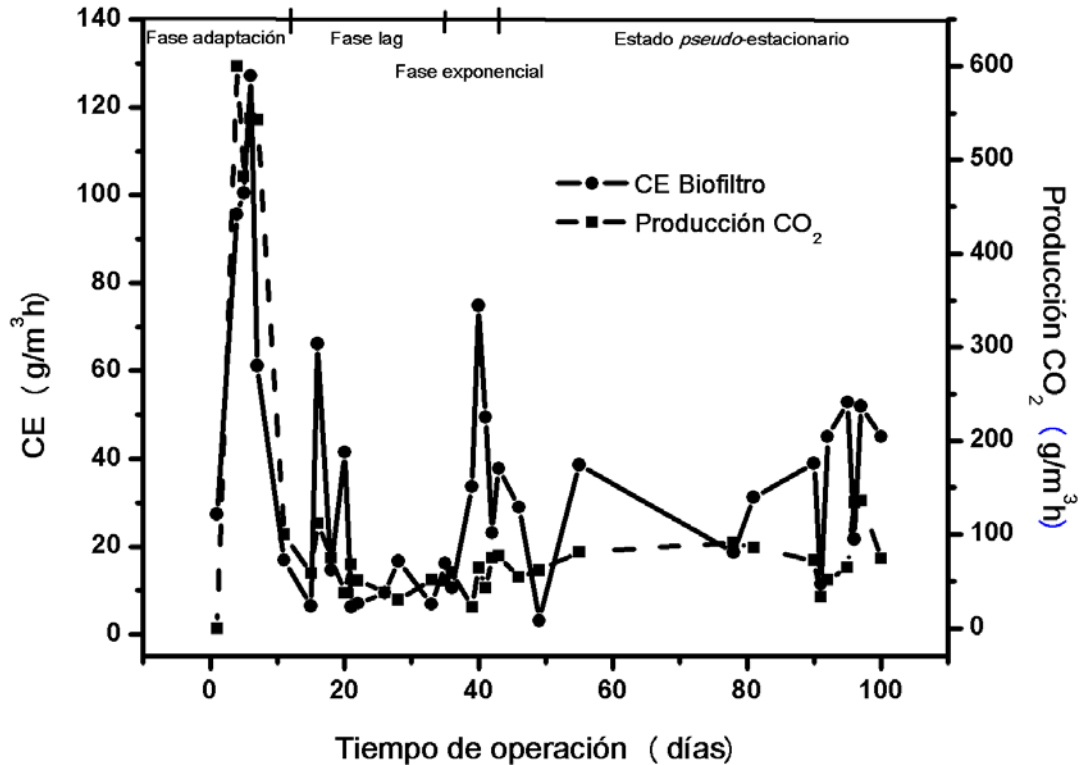


Figura 3.12. Capacidad de eliminación y producción de CO₂ respecto al tiempo de operación de la biofiltración de etilbenceno.

En la gráfica anterior, se pueden apreciar varias etapas, las cuales correlacionan con la cinética de crecimiento bacteriano, de esta manera tenemos:

- 1) *Adaptación.* Esta etapa comenzó días antes de operar el biofiltro, donde el consorcio bacteriano utilizado en este experimento fue previamente alimentado con EB. Una vez que el biofiltro empezó a operar, en el día 8 se observa un máximo en la CE así como en de producción de CO₂. Esta alta producción de CO₂ puede ser debida a la biodegradación de otra fuente de carbono (hidrocarburos provenientes de donde fue aislado el consorcio) o bien a lisis celular o respiración endógena debido a estrés celular causado por la continua alimentación de etilbenceno. Se descarta el proceso de adsorción, debido a que en esta etapa de operación del reactor hubo producción de CO₂ indicando que existió actividad microbiana.

- 2) *Fase lag o de retraso*. De los días 12 a 35 se aprecia un estado *pseudo-estacionario*, es decir, los microorganismos se han aclimatado a la nueva fuente de carbono (EB).
- 3) *Fase exponencial*. Esta etapa se localiza entre los días 40 y 43 de operación del biofiltro, los cuales muestran valores máximos de CE ($70 \text{ g/m}^3\text{h}$) y producción de CO_2 (1.5 g/m^3). Estos incrementos se deben a un máximo en la división celular de los microorganismos.
- 4) *Fase estacionaria*. Corresponde de los días 42 a 100 de operación del biofiltro, los cuales se mantienen con una CE promedio de $40 \text{ g/m}^3\text{h}$ y una producción de CO_2 1.5 g/m^3 .

Cabe aclarar que en un sistema en continuo, las fases de decaimiento o muerte no son observadas.

Retomando la información presentada en el Capítulo 1, un resumen de procesos de biodegradación de BTEX, se muestra en la Tabla 3.7. La cual nos sirve como comparación con los estudios aquí realizados para la biofiltración de etilbenceno en fase gas.

Durante la biofiltración de etilbenceno realizada en este trabajo utilizando perlita como material de empaque, la CE promedio se mantuvo en $40 \text{ g/m}^3\text{h}$, para una carga de entrada de $100 \text{ g/m}^3\text{h}$, ver Figura 3.13. Esta baja CE puede deberse al material de empaque utilizado, la perlita por ejemplo no se caracteriza por ser un material con propiedades adsorbentes.

De acuerdo a estudios previos sobre la degradación de etilbenceno, Alvarez-Hornos *et al.*, [3131], reportaron una máxima CE de $120 \text{ g/m}^3\text{h}$ para una carga de entrada de $135 \text{ g/m}^3\text{h}$, la cual fue obtenida utilizando turba fibrosa como material de empaque y de $45 \text{ g/m}^3\text{h}$ para una carga de entrada de $55 \text{ g/m}^3\text{h}$ utilizando suelo mejorado.

Tabla 3.6. Procesos de tratamiento biológico para la degradación de BTEX (Etilbenceno).

Biofiltración de etilbenceno (BTEX)			
Concentración	Condiciones	Eficiencia	Referencia
4.8 g/m ³	Fase gas. Empaque: turba fibrosa. Tiempo de residencia (60 s).	100 %	[31]
450 g/m ³	Fase gas. Empaque: corcho y CAG. Tiempo de operación 120 días. Tiempo de residencia (90 s)	>79% (BTEX)	[32]
200 g/m ³	Fase gas. Empaque: Composta con CAG. Tiempo de operación de 82 días.	> 90%	[33]
2.3 g/m ³	Empaque: Perlita. Bioreactores mesofílicos (hongos) y termofílicos 50°C (bacterias). Tiempo de residencia: 96 s. Tiempo de operación 210 días.	96%	[34]
1.1 g/m ³		83%	
4.3g/m ³	Fase gas. Empaque: fibra vegetal (turba). Tiempo de operación 55 días.	> 90%	[35]
N. A.*	Aspectos microbianos de degradación anaeróbica de BTEX bajo condiciones óxido-reductoras. Para etilbenceno, aceptor final de electrones puede ser NO ₃ ⁻ , Fe ³⁺ , SO ₄ ²⁻ ó CH ₄ .	N. A.	[36]
N. A.	Degradación aeróbica de BTEX mediante dos vías; sistemas enzimáticos de dioxygenasas y monooxygenasas.	N. A.	[37]

* TPPB (Biorreactor con partición de dos fases), CAG (Carbón activado granular), N. A. (No aplica)

En otro estudio reportado por Abumaizar *et al.*, [33] se compara la biofiltración de cada uno de los BTEX, utilizando como material de empaque carbón activado a distintas proporciones alcanzando ER de casi del 100% con concentraciones de entrada de 500 g/m³, no se midió CO₂, por lo tanto, la alta ER se puede atribuir a un sistema acoplado de degradación adsorción-biofiltración.

Por otro lado, Kwon *et al.*, [32] analizaron la degradación de BTEX comparando con dos materiales de empaque, corcho y carbón activado biológico (BAC, *por sus siglas en inglés*). Ambos biofiltros operaron durante 4 meses. Las máximas CE logradas fueron de 86 g/m³h para corcho y 67 g/m³h para BAC para una carga de entrada de 94 g/m³h.

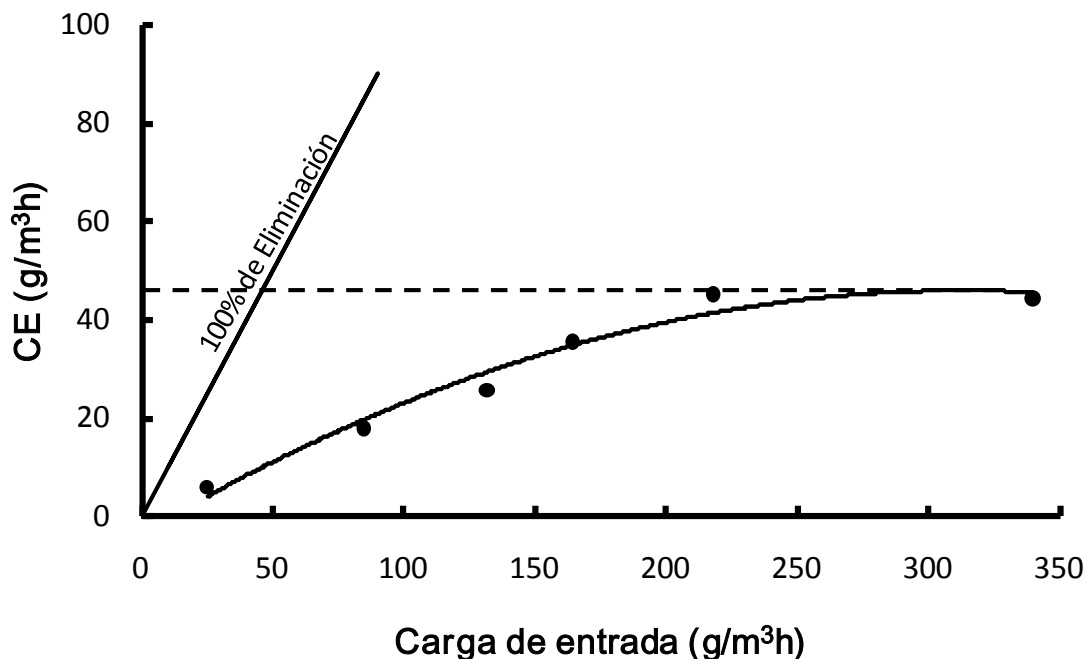


Figura 3.13. Máxima capacidad de eliminación de biofiltro durante la degradación de etilbenceno.

Además, Gabaldón *et al.*, [35] estudiaron la degradación de TEX en un biofiltro empacado con turba, para el etilbenceno se tiene una máxima CE de 100 g/m³h a una concentración de entrada de 4.3 g/m³.

Analizando la producción de dióxido de carbono (CO₂), ver Figura 3.10, se comprueba que hay biodegradación de etilbenceno y se descartan otro tipo de procesos. Como por ejemplo, adsorción sobre el soporte, inclusive durante los primeros días de operación del reactor, por lo tanto en el biofiltro predomina un régimen permanente de biodegradación durante los 100 días de operación del biofiltro.

3.3.1 Desempeño del biofiltro

Estequiométricamente la mineralización del etilbenceno obedece la Reacción 3.1.



Así, para una concentración de 1.75 g/m³ de etilbenceno (concentración promedio de entrada durante la operación del biofiltro), le corresponde una producción de 5.8 g/m³ de CO₂. Sin embargo, la producción promedio de CO₂ durante el estado *pseudo*-estacionario se mantuvo en 1.5 g/m³ con una ER de 40%, lo que indica una mineralización del 64.5 %. El 35.5% restante se encuentra formando biomasa, etilbenceno sin reaccionar y agua. Ver Anexo 1.

3.3.1.1 Cuantificación de biomasa

La reacción general de producción de biomasa es mediante la adición de sustrato o fuente de carbono para producir además dióxido de carbono y agua. Reacción 3.2, ya mencionada en el Capítulo 1,



Su cuantificación se hizo mediante determinación de proteínas y de sólidos suspendidos volátiles. En la Tabla 3.7 se muestran los datos obtenidos por TGA para muestras de perlita tomadas del biofiltro a distintos días.

Tabla 3.7. Cantidad de biomasa de muestras significativas de perlita durante la biofiltración de etilbenceno

Muestra	Cantidad de biomasa (mg_{biomasa}/g_{soporte})
Perlita	12.32
Perlita - Inóculo	127.46
Día 14	250.57
Día 43	282.94
Día 52	307.41
Día 80	221.13
Día 100	305.84

De acuerdo a estos datos, a partir del día 43, se puede apreciar una producción homogénea de biomasa; para realizar el resto de los cálculos se tomará el valor promedio de $279.33 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$, equivalente al estado *pseudo*-estacionario de operación del biofiltro.

3.3.1.1 .1 Determinación de proteínas

En la Figura 3.12, se observa la producción de proteína respecto al tiempo de operación del biofiltro, para fines comparativos con otros estudios realizados sobre biofiltración de contaminantes en fase gas, se grafica en $\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ y $\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{mg}_{\text{soporte}}$. En la gráfica se observa que a partir del día 50 hay una producción constante de proteína, lo cual correlaciona con el estado *pseudo*-estacionario del biofiltro, Figura 3.14. Además se pueden observar claramente las fases de crecimiento bacteriano.

Durante el estado *pseudo*-estacionario del biofiltro se produjeron $80 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ equivalentes a $0.32 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{mg}_{\text{biomasa}}$. Dichos valores son comparables con los obtenidos por Arriaga *et al.*, [70] durante sus estudios de biofiltración de hexano utilizando perlita como material de empaque y un consorcio bacteriano que fue obtenido de la previa biofiltración de vapores de gasolina.

Considerando entonces una producción de $80 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ se asume que la cantidad total de proteína generada en el biofiltro en el estado *pseudo*-estacionario es de 1.15 g, tomando en cuenta que la cantidad de soporte agregado inicialmente al biofiltro fue de 14.4 g.

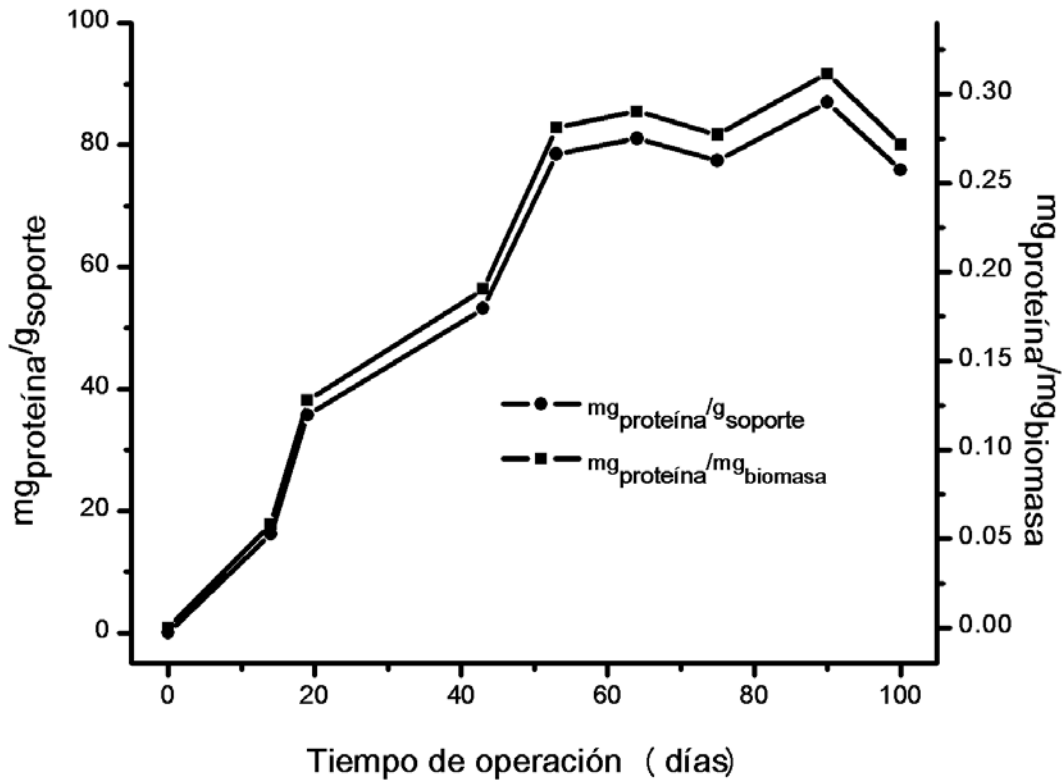


Figura 3.14. Producción de proteína durante la biofiltración de etilbenceno.

3.3.1.1.2 Determinación de biomasa

Mediante un análisis termogravimétrico fue posible la cuantificación de biomasa en el biofiltro, para el estado *pseudo*-estacionario se obtuvo una concentración de $250.6 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$. Dicho valor se encuentra en el mismo orden de magnitud que los estudios realizados por Arriaga *et al.*, [70] o Mohammad *et al.*, [34] durante la biofiltración de vapores de BTEX en reactores termofílicos y mesofílicos utilizando perlita como material de empaque. Por lo tanto, se asume que la cantidad de biomasa es de 3.61 g considerando la cantidad inicial de soporte 14.4 g.

Las células microbianas contienen 50% de carbono [71], si se hace la integración de la Figura 3.12 se obtiene que durante los 100 días de operación del biofiltro hubo una producción de 1.81 gC (gramos de carbono) incorporados a biomasa,

debido al consumo de etilbenceno, los cuales son equivalentes al 31.6% de producción de biomasa. Ver Anexo 1.

De esta manera, durante la biofiltración de etilbenceno hay un 64.5% de mineralización más 31.6% de carbono de etilbenceno que va a la producción de biomasa, cerrando dicho balance de materia se obtiene un 96.1%, ver Anexo 1. El 3.9% restante correspondería a formación de subproductos, agua o posibles errores experimentales.

Aunque hay una saturación de biomasa en el soporte utilizado para la biofiltración de etilbenceno, esta saturación no impidió el flujo de gases ni de medio mineral a través del biofiltro. Al final de su operación se determinó la fracción de lecho vacío, la cual mostró una reducción del 33% respecto a la mostrada al inicio. Sin embargo, esto no afectó la biodegradación de los etilbenceno. Ver Anexo 1.

3.3.1.1.3 Evolución del biofiltro por Microscopía Electrónica de Barrido

Cualitativamente los cambios sufridos en el biofiltro se dieron al día 3 de su operación, donde se observó un cambio en la coloración del material de empaque, debido al crecimiento de bacterias e inicio de su metabolismo, ver Figura 3.15, el cambio de color fue de blanco a anaranjado y así permaneció hasta el último día de operación.

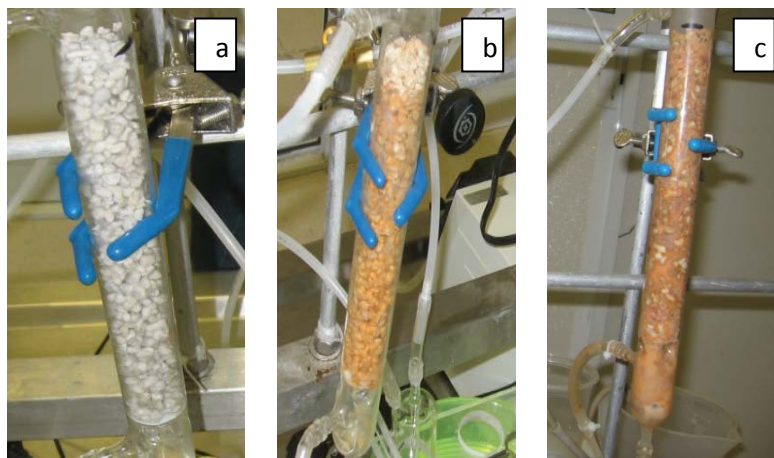


Figura 3.15. Cambio de coloración de perlita durante la biofiltración de etilbenceno. a) Día 1, b) Día 3, c) Día 100 de operación.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*) se tomaron imágenes del material de empaque a diferentes días de operación del biofiltro, analizando de esta manera, la superficie de la perlita y el crecimiento bacteriano responsable de la biodegradación de etilbenceno. Como referencia, en la Figura 3.16 se muestra la superficie de la perlita (sin microorganismos), en esta imagen se aprecia una superficie rugosa y altamente porosa, los poros los tienen diámetros variados, de alrededor de 50 μm .

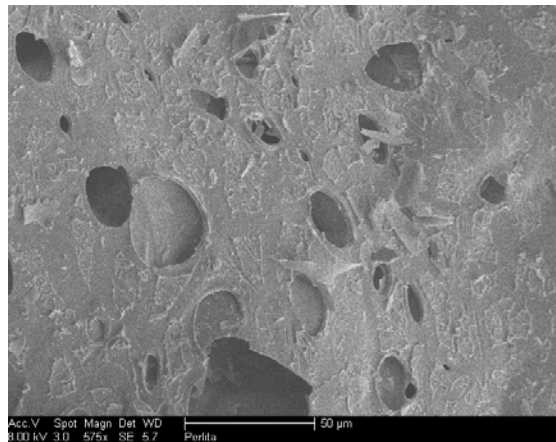
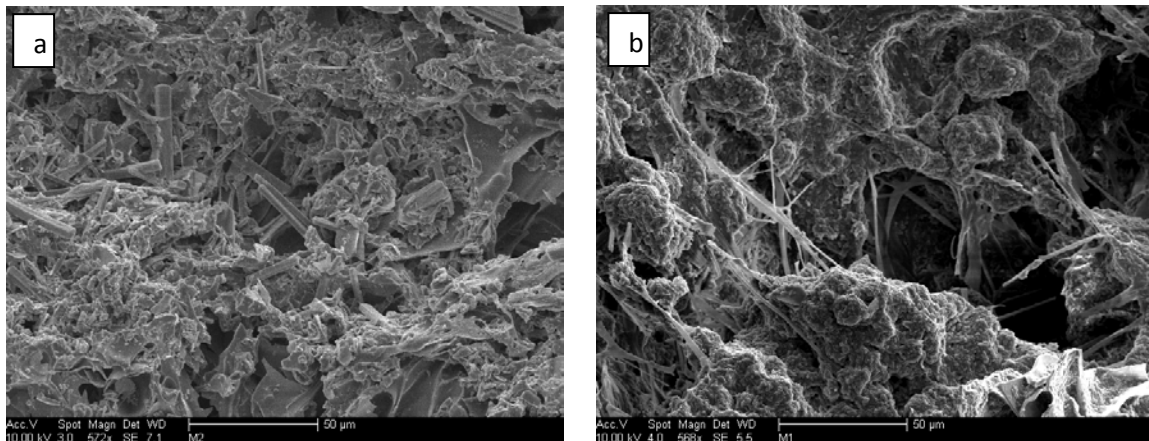


Figura 3.16. Imagen SEM de la superficie de perlita sin modificar y sin microorganismos a una resolución de 50 μm .

En la Figura 3.17 se observa el cambio en la superficie de la perlita respecto al tiempo de operación del biofiltro.



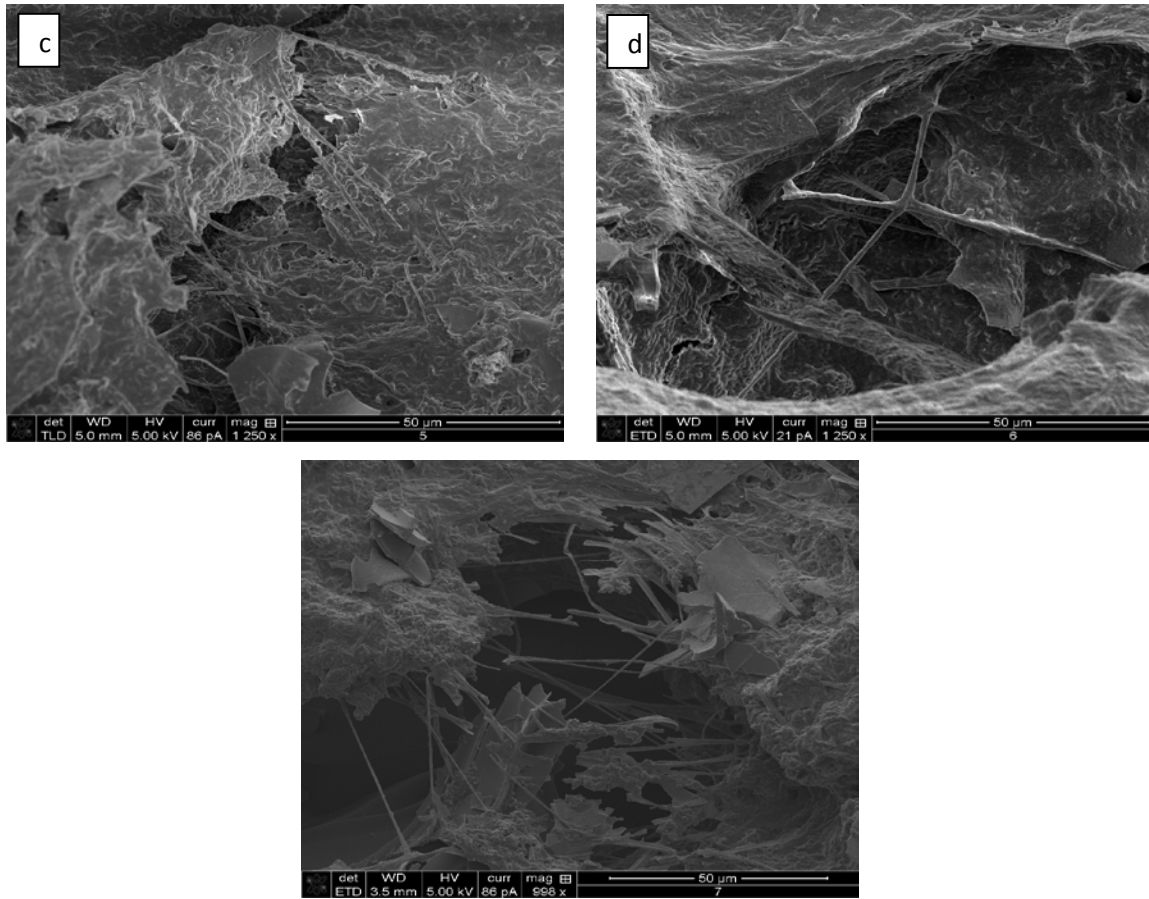
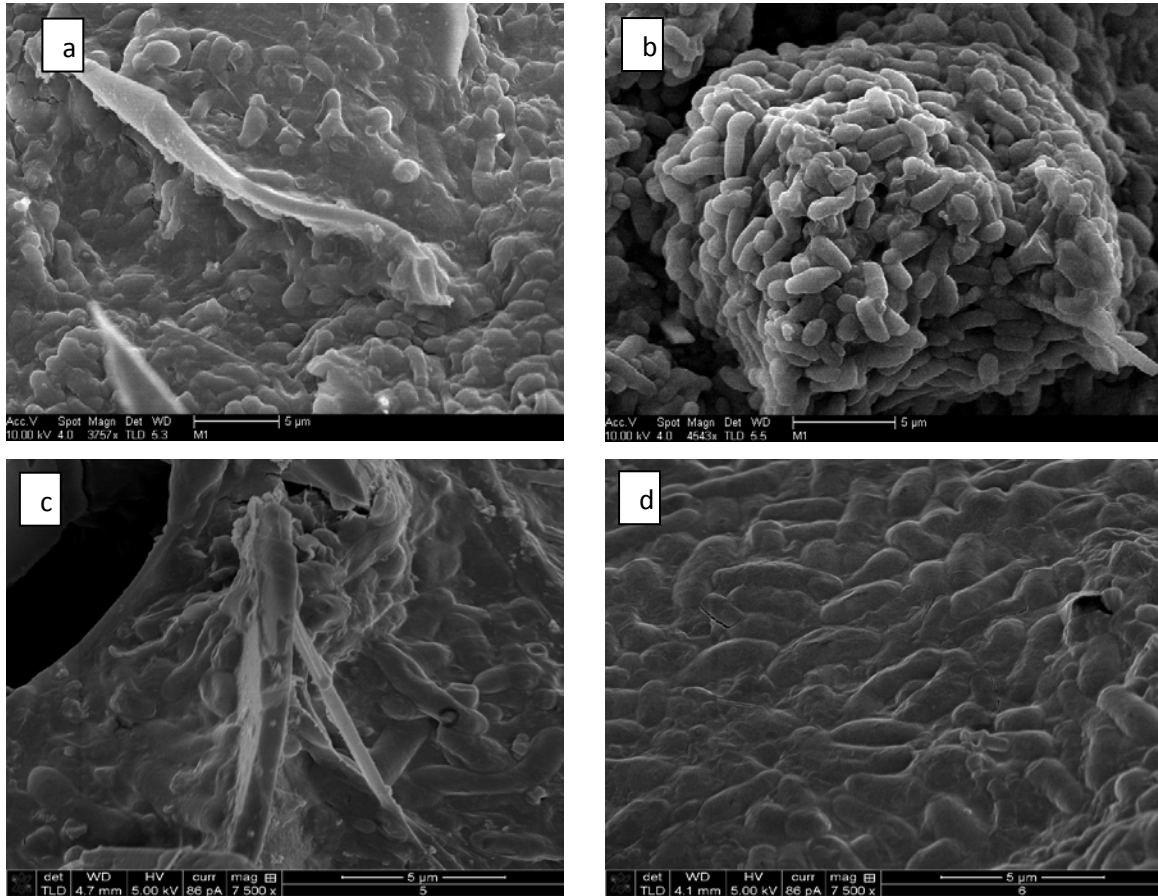


Figura 3.17. Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro a una resolución de 50 μm , a los días a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 y e) 100 de operación.

En la imagen 3.17a (día 20 de operación) se observa el inicio del crecimiento de biomasa, esto se atribuye a la formación inicial de conglomerados (microorganismos) detectándose aún zonas de la perlita sin modificar, por lo tanto, se puede decir que es la etapa inicial de formación de la biopelícula, la cual consiste en la adhesión de biomasa a la superficie del soporte. En tanto, en la imagen 3.17b (día 40 de operación) se aprecia la proliferación de microorganismos y excreción de exopolisacáridos (fibras tubulares entrecruzadas) para dar lugar a la matriz de la biopelícula, facilitando así, la adhesión celular. Las imágenes 3.17c, 3.17d y 3.17e, corresponden a los días 60, 80 y 100 de operación del biofiltro, la morfología y superficie es muy similar entre ellas, se observa una superficie

completamente impregnada por microorganismos esféricos, unidos entre sí, además de la presencia de fibras de exopolisacárido.

En la Figura 3.18, se observan las mismas muestras, pero con un acercamiento de 3757x, con la finalidad de observar la morfología de los microorganismos. En la imagen 3.18b, se puede apreciar dicha morfología. Los microorganismos responsables de la biodegradación de etilbenceno se caracterizan por tener forma de bacilos rectos y curvos con longitudes de 2 a 3 μm , en esta imagen, se distinguen claramente los bordes de las bacterias. En las imágenes 3.18c, 3.18d y 3.18e se observan las mismas formas, pero los bordes ya no son tan definidos, lo que indica una alta adhesión celular entre las bacterias.



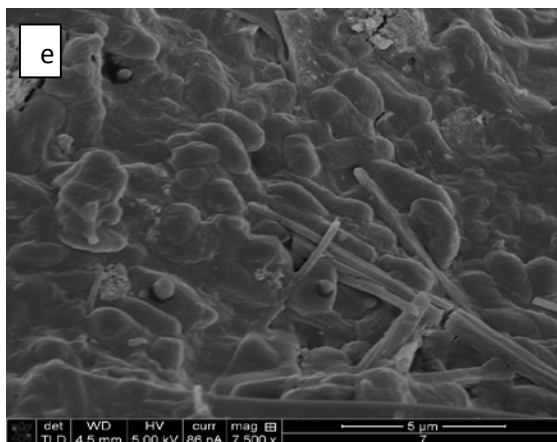


Figura 3.18. Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro a una resolución de 5 μm , a los días a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 y e) 100 de operación.

La morfología de los microorganismos asociados a la biofiltración de etilbenceno, ver Figura 3.18, es comparable con las imágenes obtenidas por Salazar *et al.*, [72] durante sus estudios de biodegradación de metil terbutil-éter por cometabolismo con hexano en biofiltros con alta densidad celular de *Pseudomonas aeruginosa*. Sin embargo, en este trabajo, no se procedió a realizar las correspondientes pruebas bioquímicas para su identificación.

3.4 Sistema acoplado $\text{TiO}_2\text{-In 1\%/365nm}$ – Biofiltración para la degradación de etilbenceno

El sistema elegido para la degradación acoplada de EB fue $\text{TiO}_2\text{-In 1\%/365 nm}$, esto debido a la alta ER y velocidad de degradación comparada con los otros sistemas.

Antes de empezar la degradación acoplada, el biofiltro se mantuvo en una etapa de aclimatación, alrededor de 15 días donde era alimentado con etilbenceno a concentraciones de aproximadamente de 3.5 g/m^3 con adición de nutrientes diariamente (medio mineral). Una vez que el biofiltro alcanzó el estado *pseudo*-estacionario, se hicieron las conexiones pertinentes para acoplar ambos reactores. Ver Figura 3.19. También es importante mencionar que el sistema fotocatalítico se dejó durante 72 h para que la perlita impregnada con $\text{TiO}_2\text{-In 1\%}$ alcanzara su

máxima capacidad de adsorción (saturación con EB) y así descartar la adsorción del proceso de degradación.

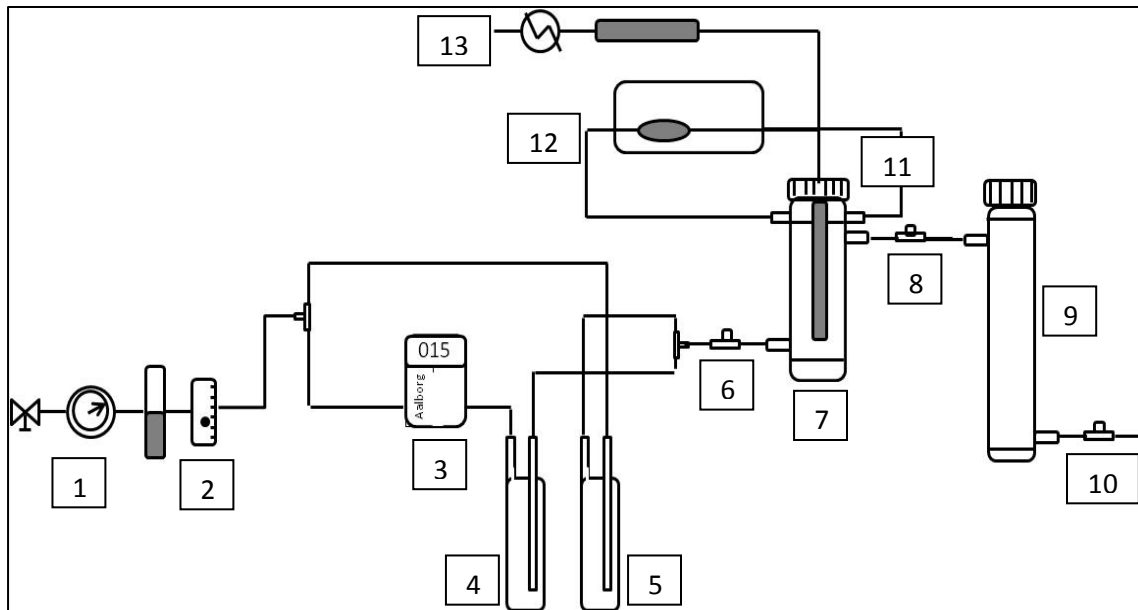


Figura 3.19. Diagrama de flujo utilizado para el proceso de degradación acoplada. 1) Compresor de aire, 2) Rotámetro, 3) Controlador de Flujo Másico, 4) Saturador con Agua, 5) Saturador con Etilbenceno, 6) Puerto de entrada a Fotorreactor, 7) Fotorreactor, 8) Puerto de salida de Fotorreactor y entrada a Biofiltro, 9) Biofiltro, 10) Puerto de salida de biofiltro, 11) Lámpara UV, 12) Bomba peristáltica, 13) Fuente de poder.

El sistema acoplado manejó tres puertos de muestreo, para así poder analizar las CE y ER tanto del fotorreactor como del biofiltro por separado. Cabe mencionar que el puerto de salida del fotorreactor equivale al puerto de entrada del biofiltro, por lo tanto, éste último es alimentado de los productos de oxidación de EB y de EB propiamente.

En la Figura 3.20 se presenta el comportamiento presentado por el sistema acoplado, el cual operó durante 15 días.

Las CE mostradas para cada sistema permanecieron constantes hasta el día 9 de operación, a partir de ahí, se mostró un ligero incremento, esto se puede atribuir a

un incremento en la actividad microbiana por un lado y al equilibrio alcanzado por las fases presentes en el fotorreactor.

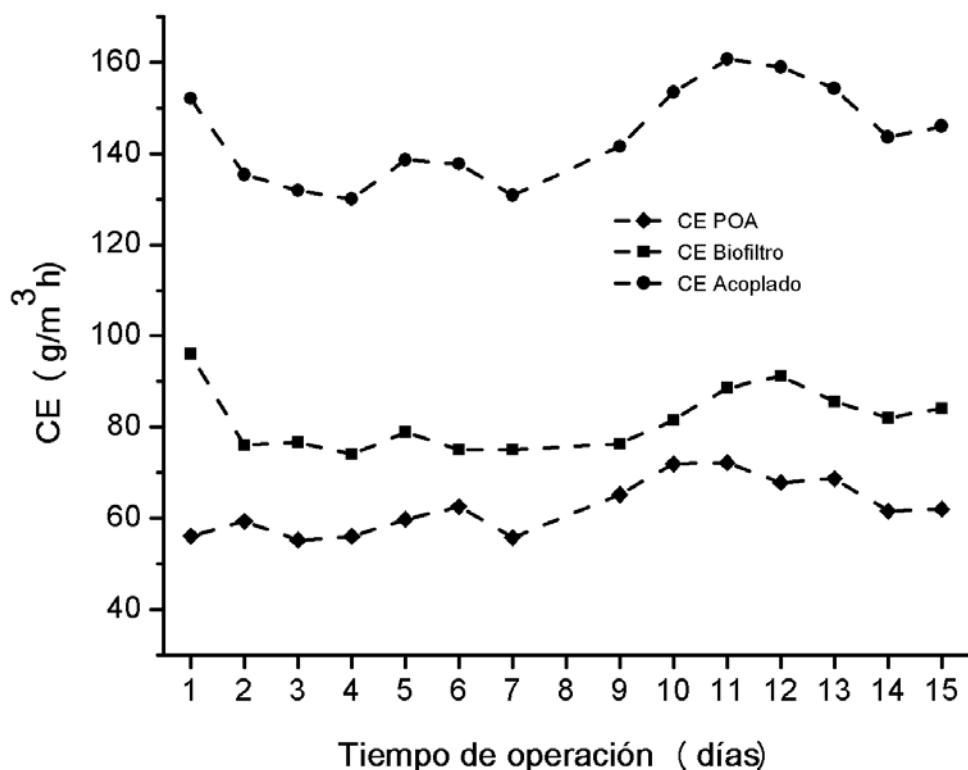


Figura 3.20. Degradación acoplada de etilbenceno respecto al tiempo de operación.

En principio la máxima ER del sistema acoplado esperada era de alrededor del 60 % (suma de las ER de los sistemas por separado). Sin embargo, los resultados aquí mostrados indican que tanto el fotorreactor como el biofiltro incrementaron sus eficiencias de remoción a un 30 % y 46 %, respectivamente. Logrando por lo tanto una eficiencia total mayor al 75 %. No obstante, estas eficiencias no mejoran la eficiencia del sistema individual, respecto a los mostrados en la Tabla 3.7 (biofiltro).

Los resultados obtenidos para el sistema aquí estudiado son comparables con los encontrados en la literatura para degradación acoplada de COVs. Por ejemplo, Wei *et al.*, [45] lograron ER de hasta un 94 % para degradación acoplada de tolueno (N-TiO₂/Zeolita/UV-Oxidación enzimática) manejando concentraciones de

entrada de 0.3 g/m^3 . Moussavi *et al.*, [42] también estudiaron la degradación acoplada de una mezcla de COVs (tolueno y o-xileno) manejando concentraciones de entrada de 0.07 a 0.65 g/m^3 con eficiencias de degradación de casi del 100 % (CE 45 y $43 \text{ g/m}^3\text{h}$).

En la Figura 3.21 se observa el comportamiento (capacidad de eliminación) que muestra el sistema en estudio respecto a la carga de entrada. Este puede alcanzar una CE de $250 \text{ g/m}^3\text{h}$, el biofiltro de 175 g/m^3 y el fotorreactor ($\text{TiO}_2\text{-In } 1\% / 365 \text{ nm}$) de 100 g/m^3 , entonces se comprueba que el sistema acoplado mejora las capacidades de eliminación hasta en un 70% más que el biofiltro.

Según este análisis, podríamos tener una eficiencia de remoción del 100 % (CE, $80 \text{ g/m}^3\text{h}$) a una carga de entrada de $80 \text{ g/m}^3\text{h}$.

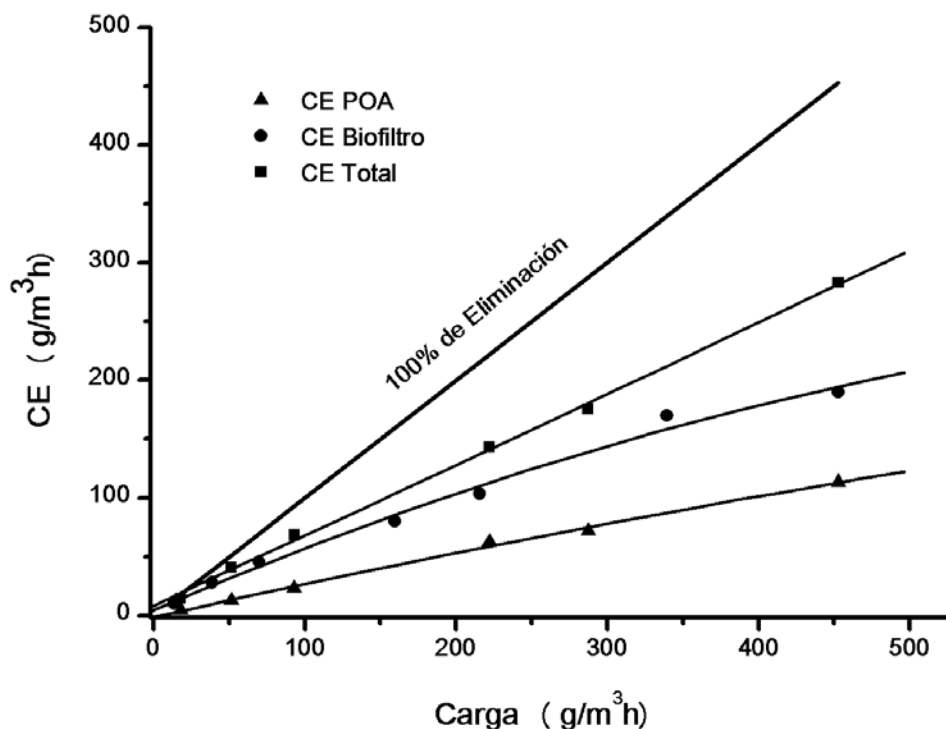


Figura 3.21. Máxima capacidad de eliminación para el sistema $\text{TiO}_2\text{-In } 1\%/365\text{nm}$, biofiltro y sistema acoplado para la degradación de etilbenceno.

3.4.1 Desempeño del biofiltro en el sistema acoplado

Para cuantificar el desempeño del biofiltro se determinó la cantidad de proteína y la producción de sólidos suspendidos volátiles mediante TGA, en la Tabla 3.8, se muestran estos últimos resultados, los cuales muestran un ligero incremento en producción de biomasa respecto al sistema individual. Para realizar los cálculos se toma el valor de $292.12 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$, valor que resulta ser el promedio los dos días cuantificados.

Tabla 3.8. Cantidad de biomasa de muestras significativas de perlita del biofiltro del sistema acoplado durante la degradación de etilbenceno

Muestra	Cantidad de biomasa ($\text{mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$)
Día 12	323.36
Día 15	261.02

En la Figura 3.22 se muestran graficados los valores de proteína y biomasa del biofiltro del sistema acoplado.

La concentración de proteína determinada apenas es ligeramente superior a la encontrada durante el experimento control de biofiltración ($80 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$) respecto a $83 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ encontrada en el biofiltro operado en el sistema acoplado. Lo cual equivale a 1.19 g de proteína presente en el biofiltro del sistema acoplado.

La biomasa cuantificada fue de aproximadamente $292.19 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$, lo cual nos indica que hay una producción de $0.28 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{mg}_{\text{biomasa}}$, tal como se observa en la Figura 3.22. Por lo tanto la cantidad de biomasa presente en el biofiltro es de 4.2 g. Y el balance de materia se considera el mismo.

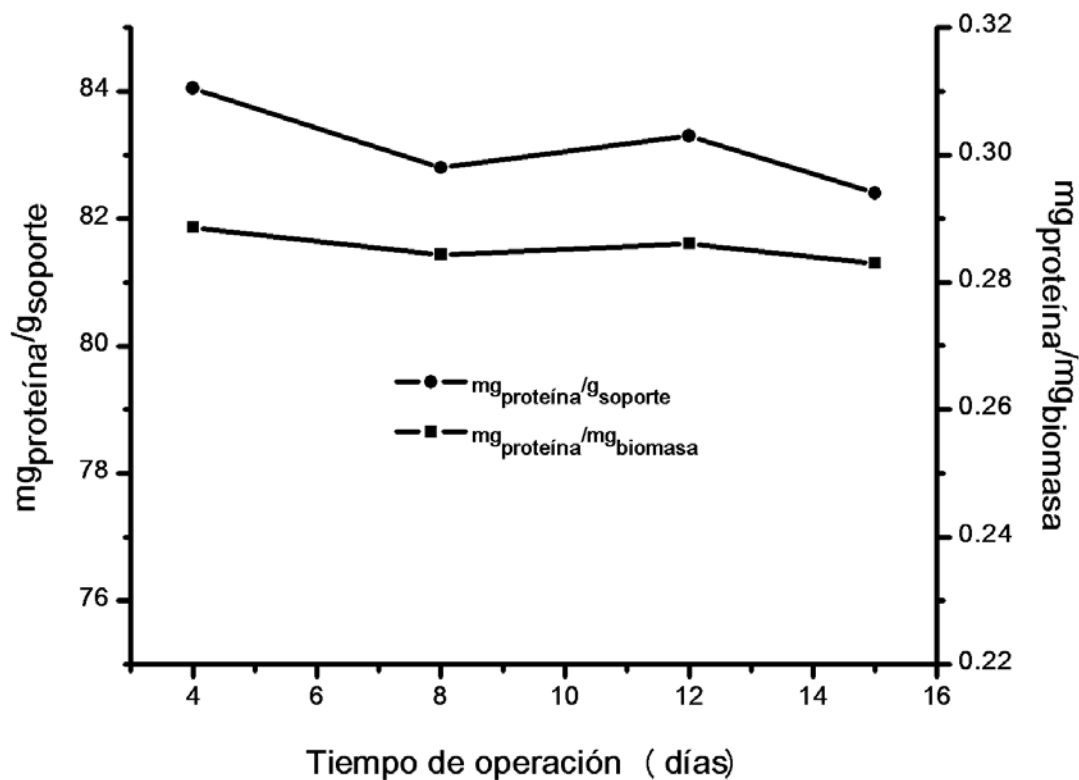


Figura 3.22. Producción de proteína y biomasa durante la biofiltración de etilbenceno en el sistema acoplado respecto al tiempo de operación.

3.4.2 Evolución del biofiltro por Microscopía Electrónica de Barrido

El material de empaque se mantuvo en una coloración anaranjada, sin embargo, se observaba una sobresaturación de biomasa en el soporte, no obstante, esto jamás impidió el flujo de gases ni de medio mineral dentro del biofiltro.

En la Figura 3.23 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

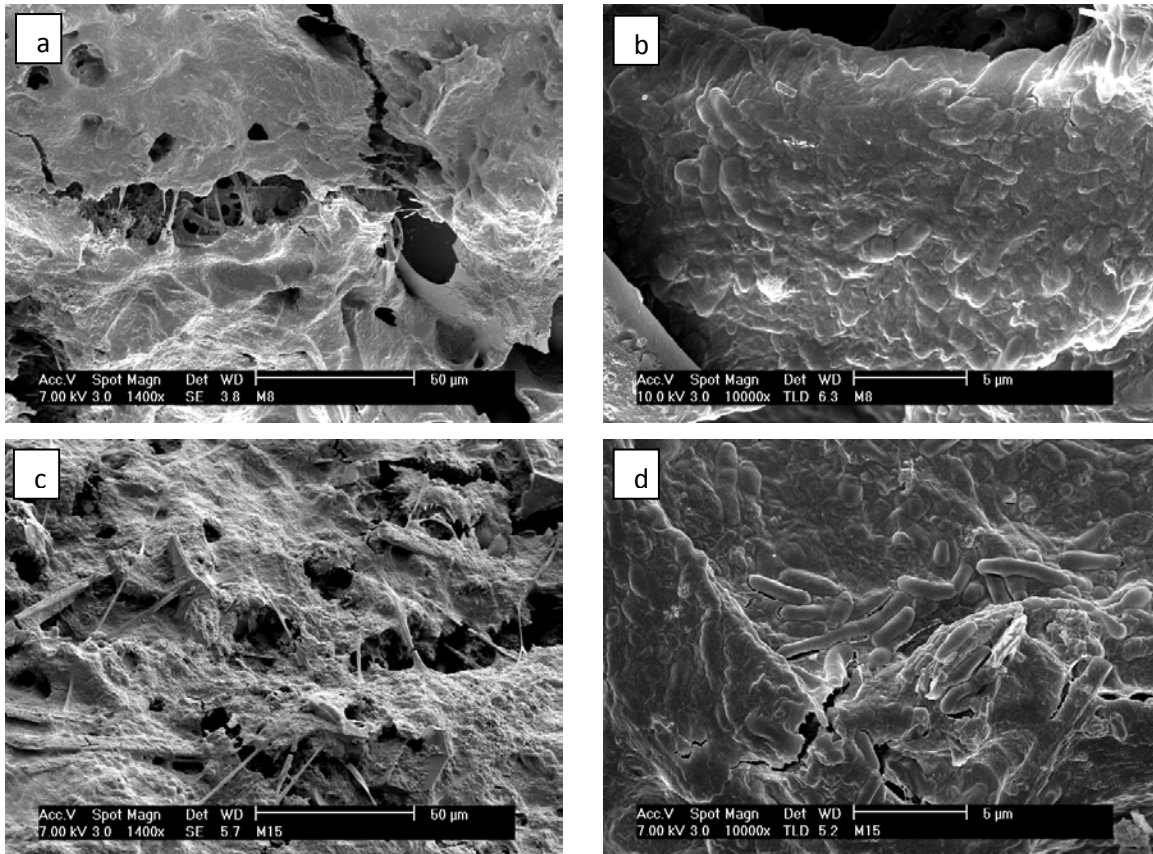


Figura 3.23. Imágenes SEM del material de soporte tomado del biofiltro en el sistema acoplado. a) Día 8 de operación a una resolución de 50 μm , b) Día 8 de operación a una resolución de 5 μm , c) Día 15 de operación a una resolución de 50 μm , d) Día 15 de operación a una resolución de 5 μm .

De acuerdo a las imágenes 3.23a y 3.23c, las cuales tienen una resolución de 50 μm , se pueden apreciar fibras tubulares (exopolisacáridos) las cuales se entrecruzan, unen poros y bordes y que además facilitan la adhesión celular. La superficie de la perlita en esas mismas imágenes se encuentra tapizada por una película de biomasa, se alcanzan a apreciar formas ovales, las cuales se asocian a *pseudomona aeuroginosa* [72]. Para poder distinguir claramente estas formas, se hizo un acercamiento a 10000x, en las imágenes 3.23b y 3.23d se observan bacilos rectos y curvos con longitudes de 2 a 3 μm , en muchos de los cuales sus bordes no son apreciados claramente.

Por lo tanto, el haber utilizado un proceso de oxidación avanzada como sistema de pretratamiento a un sistema de biofiltración nos ofreció la ventaja de haber

mejorado la eficiencia de remoción hasta en un 35 %, manejando una concentración de entrada 2.3 veces mayor a la utilizada en el biofiltro sin pretratamiento. Lo cual beneficia a los microorganismos en degradar subproductos más solubles y menos recalcitrantes en la etapa de biofiltración.

Capítulo 4. Conclusiones, perspectivas, observaciones

4.1 Conclusiones

El método sol-gel empleado para la síntesis de los semiconductores de TiO_2 modificados con indio, produce buenos materiales con propiedades fisicoquímicas específicas como, área superficial ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$), tamaño de cristalito ($\sim 10 \text{ nm}$), energía de banda prohibida ($> 3.22 \text{ eV}$), además de que cuentan con la fase cristalina anatasa la cual es activa fotocatalíticamente y mediante espectroscopia Raman se detectó el posible dopaje con iones In^{3+} dentro de la red cristalina de TiO_2 .

Los semiconductores se lograron depositar homogéneamente sobre perlita, el cual actúa como soporte de baja densidad (poroso) formado principalmente por aluminosilicatos y el cual es estable fotoquímicamente.

Los procesos fotolíticos a longitudes de onda de 254 nm y 365 nm no influyen de manera considerable para la degradación de etilbenceno.

Los procesos fotocatalíticos presentan buena actividad durante la degradación de etilbenceno (concentración inicial, $1.5 \text{ g}/\text{m}^3$). El sistema que provee la mayor eficiencia de remoción (21.9 %) y velocidad de degradación ($0.414 \text{ ng}/\text{m}^2\text{min}$) es el $\text{TiO}_2\text{-In 1\%}$ activado a una longitud de onda de 365 nm.

La biofiltración de etilbenceno operó exitosamente durante 100 días. El material de soporte utilizado fue perlita inoculada con un consorcio bacteriano (hidrocarburos de alto peso molecular como fuente de carbono). Se obtuvo la formación de biopelículas sobre material de soporte. Por otro lado, el biofiltro se mantuvo en estado *pseudo*-estacionario con una capacidad de eliminación de $40 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$ y una eficiencia de remoción del 40 %.

El uso de un sistema de pretratamiento, $\text{TiO}_2\text{-In 1\%} / 365 \text{ nm}$, para la biofiltración de etilbenceno mejoró sustancialmente la eficiencia de remoción hasta en un 30 %. Dicho sistema operó durante 15 días con una concentración de entrada de $3.5 \text{ g}/\text{m}^3$. Por lo tanto se comprueba que un proceso de oxidación avanzada acoplado

a un sistema de biofiltración provee mejores eficiencias de remoción que cuando se utilizan los sistemas por separado. Sin embargo, aún es necesario optimizar los parámetros de operación como el tiempo de residencia, carga de contaminante, humedad, entre otros, con el fin de alcanzar la estabilidad del sistema acoplado y de aumentar las eficiencias de degradación.

4.2 Perspectivas

Se pretende determinar los subproductos de degradación de etilbenceno, para los procesos fotolíticos a longitudes de onda de 254 nm y 365 nm, además del sistema de pretratamiento ($\text{TiO}_2\text{-In } 1\%$ / 365 nm), mediante la técnica analítica de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas. Además se plantea elucidar los posibles mecanismos de degradación ocurridos en los procesos de oxidación avanzada.

Utilizar los semiconductores ($\text{TiO}_2\text{-In}$) modificados con nanopartículas metálicas de níquel y plata con el método de depósito-precipitación. Dichos materiales nos permitirán trabajar en la región visible del espectro electromagnético (luz solar) y así poder tener un sistema de pretratamiento ecológicamente más amigable y económico, previo a la biofiltración.

4.3 Observaciones

Los experimentos aquí realizados podrían optimizarse mediante un nuevo diseño del fotorreactor (reducir el número de salidas y añadir un sistema de enfriamiento). Para el sistema acoplado propondría utilizar un controlador de flujo másico extra para regular el flujo de aire y por ende el tiempo de residencia en ambos reactores.

Para corroborar la mineralización de etilbenceno, llevaría a cabo el monitoreo de CO_2 , ya que lo considero una variable primordial para corroborar la degradación de etilbenceno durante los procesos fotocatalíticos.

Anexo 1. Manejo de datos

A1.1 Determinación de tamaño de cristalito

Mediante la ecuación de Debye-Scherrer,

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad \text{Ecuación A1.1}$$

Donde: D_{hkl} es el tamaño promedio del cristalito medido perpendicularmente a la familia del plano (hkl), λ es la longitud de onda de la radiación incidente ($\text{CuK}\alpha$) de 1.5404 \AA , K es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito (0.95, esférico), Θ es el ángulo de difracción del rayo y β es la anchura a la altura media del pico de difracción (FWHM, *por sus siglas en inglés*) hkl .

De acuerdo a los datos del difractograma, calculamos la anchura a la altura media del pico de difracción hkl . Por ejemplo para el difractograma obtenido para el TiO_2 . Ver Figura A1.1.

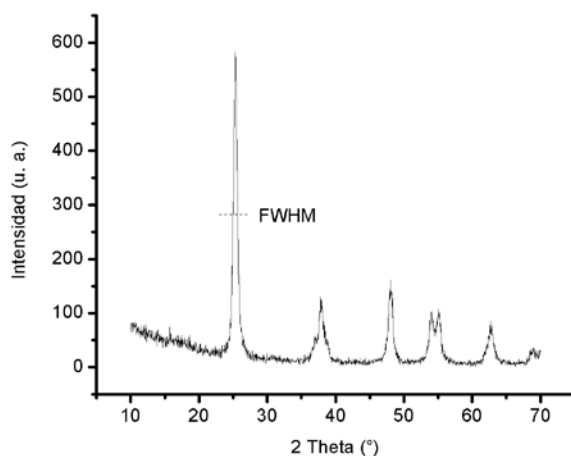


Figura A1.1. Difractograma de TiO_2 , FWHM indicada por una línea punteada.

El valor de FWHM directamente se obtiene en grados ($^\circ$), es necesario convertirlo a radianes multiplicándolo por $(\pi/180^\circ)$. De esta manera se obtiene el tamaño de cristalito (\AA) mediante la sustitución de valores en la Ecuación A1.1.

A1.2 Determinación de la energía de banda prohibida

El modelo utilizado para determinar la E_g de los semiconductores fue mediante la regresión lineal del trazo directo de una línea sobre la pendiente del espectro UV-Vis, Ecuación A1.2, ver Figura A1.2.

$$E_g = \frac{-1239 b}{a} \quad \text{Ecuación A1.2}$$

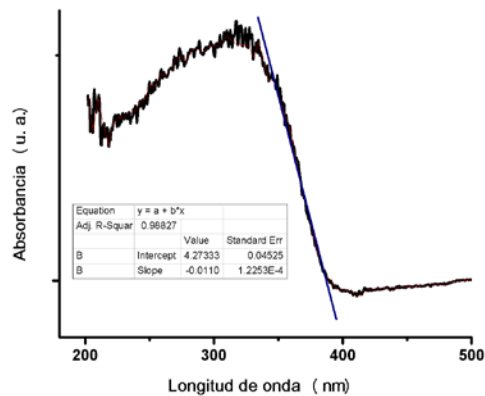


Figura A1.2. Espectro UV-Vis RD de TiO_2 , con valores de coeficientes a y b.

Los coeficientes a y b de la ecuación A1.2 son obtenidos por regresión lineal de la pendiente en la curva espectral. Estos valores se encuentran en la Figura A1.2. Por lo cual estos datos se sustituyen directamente en la Ecuación A1.2 y el valor obtenido tiene unidades de eV.

Para calcular la longitud de onda de máxima absorción, se emplea la Ecuación A1.3.

$$E_g = hc/\lambda \quad \text{Ecuación A1.3}$$

Donde: E_g , energía de banda prohibida (eV), h, constante de Planck (4.1356×10^{-15} eV·s) y c, constante de velocidad de la luz (2.9979×10^8 m/s), λ es la longitud de onda de máxima absorción (nm).

Se despeja λ y se sustituyen los valores conocidos, ver Ecuación A1.4.

$$\lambda = 1239.8115 \text{ eV}\cdot\text{nm} / E_g \quad \text{Ecuación A1.4}$$

A1.3 Capacidad de Eliminación

La capacidad de eliminación (CE) se determina con la Ecuación A1.5.

$$CE = (C_i - C_f) * \left(\frac{Q}{V_{\text{reactor}}}\right) \quad \text{Ecuación A1.5}$$

Donde: C_i es la concentración inicial (g/m^3), C_f es la concentración final (g/m^3) y Q es el flujo (m^3/s). La CE se expresa en $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$.

A1.4 Eficiencia de Remoción

La eficiencia de remoción (ER) se determina con la Ecuación A1.6.

$$ER = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad \text{Ecuación A1.6}$$

Donde: C_i es la concentración inicial (g/m^3), C_f es la concentración final (g/m^3) y la ER se expresa en %.

A1.5 Velocidad de degradación

La velocidad de degradación se calcula con la Ecuación A1.7

$$v_d = \left(\frac{m \cdot V_R}{A_s \cdot m_s}\right) * 1 \times 10^9 * \frac{1}{60} \quad \text{Ecuación A1.7}$$

Donde: m es la pendiente ($y_2 - y_1 / x_2 - x_1$), V_R es el volumen del reactor (m^3), m_s es la cantidad de semiconductor (g) y A_s es el área superficial específica del semiconductor. Se utilizan las conversiones de 1×10^9 y $1/60$ para obtener nuestro resultado en $\text{ng}/\text{m}^2\text{min}$.

A1.6 Desempeño del biofiltro

A1.6.1 Porcentaje de mineralización

Partiendo de la ecuación balanceada de mineralización de etilbenceno, ver Ecuación A1.8,



Para determinar la concentración de CO_2 equivalente a un mol de etilbenceno, se hace la siguiente regla de tres.

$$(1\text{mol}) * 106 \text{ g/mol Etilbenceno} \rightarrow (8\text{mol}) * (44 \text{ g/mol}) \text{ CO}_2$$

$$1.75 \text{ g/m}^3 \rightarrow \text{¿Concentración CO}_2\text{?}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{(352 \text{ g}) * (1.75 \text{ g/m}^3)}{106 \text{ g}}$$

$$[\text{CO}_2] = 5.81 \text{ g/m}^3$$

Donde: 106 g/mol es el peso molecular del etilbenceno, 44 g/mol es el peso molecular del CO_2 , 1.75 g/m³ es la entrada promedio de etilbenceno durante la operación del biofiltro.

Para determinar el porcentaje de mineralización, se toma el valor correspondiente a la ER durante el estado *pseudo*-estacionario, éste valor es del 40%. Por lo tanto, si entra 1.75 g/m³ se consume solamente 0.7 g/m³ (1.75 g/m³ * 0.4). Ahora, tomando en cuenta una producción de CO_2 durante el estado *pseudo*-estacionario de 1.5 g/m³. Se consideran las siguientes relaciones:

$$0.7 \text{ g/m}^3 \text{ EB}_{\text{consumido}} \rightarrow 1.5 \text{ g/m}^3 \text{ CO}_2 \text{ producido}$$

$$1 \text{ g EB}_{\text{consumido}} \rightarrow 3.3 \text{ g CO}_2 \text{ producido}$$

Así, se obtiene el porcentaje de mineralización, ver Ecuación A1.9:

$$\% \text{ Mineralización} = \frac{2.14 \text{ gCO}_2/\text{gEB}}{3.3 \text{ gCO}_2/\text{gEB}} * 100\% \quad \text{Ecuación A1.9}$$

% Mineralización = 64.8 %

El 35.2 % restante equivale a producción de biomasa, agua y subproductos de biodegradación. Los cuales se determinarán a continuación.

A1.6.2 Cuantificación de biomasa

La cuantificación de biomasa se hizo mediante análisis termogravimétrico, en base a los termogramas, ver Figura A1.3, se realizó la diferencia de peso de la temperatura de 550 °C a 100 °C. El valor encontrado estará dado en mg. Por ejemplo, para este caso la diferencia de peso es de 3.2972 mg contenido en 13.1576 mg soporte. De estos datos se obtiene $250.6 \text{ mg}_{\text{biomasa}}/\text{g}_{\text{soporte}}$.

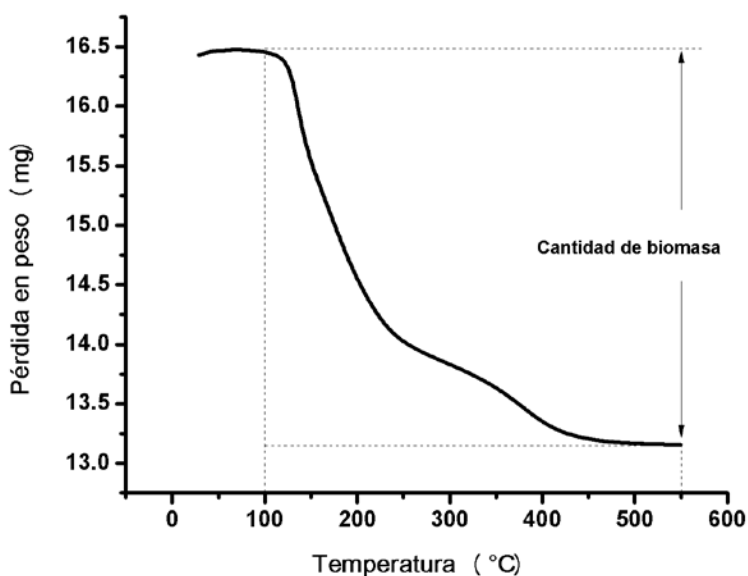


Figura A1.3. Termograma de una muestra de perlita tomada del material de empaque del biofiltro durante la biodegradación de etilbenceno.

A1.6.3 Determinación de proteínas

La determinación de proteínas se cuantificó directamente de la curva de calibración, la concentración obtenida estuvo dada en $\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{L}_{\text{solución}}$. Para fines comparativos, es necesario expresar esta concentración en $\text{mg}_{\text{proteína}}/\text{mg}_{\text{biomasa}}$.

Considerando una concentración de proteína de $80 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{g}_{\text{soporte}}$ en el estado *pseudo*-estacionario y retomando el valor de TGA, se obtiene una concentración de $0.32 \text{ mg}_{\text{proteína}}/\text{mg}_{\text{biomasa}}$.

Para extrapolar el contenido de proteína y biomasa en el biofiltro en el estado *pseudo*-estacionario se multiplica la concentración obtenida por la cantidad inicial de material de empaque, en este caso fue 14.4 g perlita.

Considerando que las células microbianas contienen un 50% de carbono. La producción total de carbono a partir de la biomasa, se determina mediante el área bajo la curva de la CE total del biofiltro durante los 100 días de operación; así el área obtenida es de $73046.4 \text{ g}/\text{m}^3$. Esta área se multiplica por el volumen del lecho empacado, el cual es de $85.96 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. El resultado obtenido 6.25 g finalmente es multiplicado por 0.91.

$$0.91 = \frac{96 \text{ g/mol}}{106 \text{ g/mol}}$$

Por lo tanto $(6.25 \text{ g} * 0.91) = 5.7 \text{ gC}_{\text{EB}}$

Considerando la reacción, ver Ecuación A1.7. Habrá una producción de 1.81 gC (gramos de carbono) incorporados a biomasa. La cantidad de biomasa producida es de $1.8 \text{ gC}/5.7 \text{ gC}_{\text{EB}}$, por lo tanto, por cada gramo de etilbenceno, se produce 31.6 % de biomasa.

Referencias bibliográficas

¹ Martínez Ataz, E; Díaz de Mera Morales, Y. (2004). Contaminación atmosférica. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. ISBN: 8484273245

² M. Zuk, M.g. Tzintzun Cervantes, L. Rojas Bracho. “Tercer almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en nueve ciudades mexicanas”, [en línea]. Mayo 2007. [Abril 2011]. Disponible en: <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/517/cap4.pdf>

³ F. G. Bolívar Zapata. “Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna”, [en línea]. 2004. [Febrero 2011]. Disponible en: <http://www.cua.uam.mx/docs/CNI/profesores/archivos/295.pdf>

⁴ <http://europa.eu/index_es.htm> [Enero 2010]

⁵ Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. “Norma Oficial Mexicana NOM-123-SEMARNAT-1998 que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos”, [en línea]. Abril 1998. [Diciembre 2009]. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Pages/inicio.aspx>

⁶ Morán J. M; Morán M. D. (1994). Meteorology: The atmosphere and the science of weather. New York. Macmillan College Publishing Co.

⁷ Kelly M. (1996). Tiempo: Global Warming and the Third World. Univ. of East Anglia, United Kingdom. .

⁸ Scheirs, J; Priddy, D. (2003). *Modern Styrenic Polymers*. England. Wiley.

⁹ Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. “Etilbenceno”, [en línea]. 2007. [Diciembre 2009]. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts110.html

¹⁰ Oppenländer, Thomas. Photochemical and purification of water and air. Wiley-VCH. Alemania, **2003**.

¹¹ D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. A. Malati. **Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂**. *Appl. Catal. B.* 37 (2002) 91.

¹² M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito. **Rapid synthesis of nanocrystalline TiO₂/SnO₂ binary oxides and their photoinduced decomposition of methyl orange**. *J. Colloid Interf. Sci.* 224 (2000) 202.

¹³ S. Sakthivel, V. M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan. **Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance**. *Water Res.* 38 (2004) 3001.

-
- ¹⁴ A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. **Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behaviors of dichloromethane.** *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- ¹⁵ Brinker, C. J; Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel Science*. USA. Academic Press: Boston.
- ¹⁶ L. C. Klein. **Fe₂O₃ films for $\Xi^{(3)}$ optics: Raman and XAS characterization.** *Annu. Rev. Mater. Sci.* 23 (1993) 437.
- ¹⁷ L. C. Klein, R. H. Woodman. **Porous silica by the sol-gel process.** *Porous Ceramic Mater.* 115 (1996) 109.
- ¹⁸ U. Schubert. **New materials by sol-gel processing: design at the molecular level.** *New J. Chem.* 18 (1994) 1049.
- ¹⁹ J. Blum, A. Rosenfeld, F. Gelman, H. Schumann, D. Avnir. **Sol-gel glass is not necessarily an inert matrix for enzyme encapsulation. Catalysis of sulfoxidation by silica.** *J. Mol. Catal.* A146 (1999) 117.
- ²⁰ P. Blanet, C. Cantau, C. Rivron, T. H. Tran-Thi. *Actual. Chim.* 331 (2009) 30.
- ²¹ J. Lin, C. W. Brown. **Deposition conditions in tailoring the morphology of highly porous reticular films prepared by electrostatic spray deposition (ESD) technique.** *Trac-Trend. Anal. Chem.* 16 (1997) 200.
- ²² G. Xomeritakis, C. Y. Tsai, Y. B. Jiang, C. J. Brinker. **Novel dual-functional membrane for controlling carbon dioxide emissions from fossil fuel power plants.** *J. Membrane Sci.* 341 (2009) 30.
- ²³ J. D. MacKenzie. **Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route.** *Sol-Gel Sci. Techn.* 26 (2003) 23.
- ²⁴ B. Cárdenas González, S. Reevah Moissev, S. Hernández Jiménez, A. Martínez Sánchez, V. Gutiérrez Avedoy. "Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas". [en línea]. Agosto 2003. [Mayo 2011]. Disponible en:
<http://www.cua.uam.mx/docs/CNI/profesores/archivos/296.pdf>
- ²⁵ C-L. Huang, J-C. Jiang, S. H. Lin, Y. T. Lee, C-K. Ni. **Photodissociation of ethylbenzene and n-propylbenzene in a molecular beam.** *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7779.
- ²⁶ W-K Jo, K-H Park. **Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds.** *Chemosphere.* 57 (2004) 555.
- ²⁷ F.B. Li, X. Z. Li, C. H. Ao, S. C. Lee, M. F. Hou. **Enhanced photocatalytic degradation of VOCs using Ln³⁺-TiO₂ catalysts for indoor air purification.** *Chemosphere.* 59 (2005) 787.

-
- ²⁸ W.-K. Jo, J.-T. Kim. **Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds.** *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 360.
- ²⁹ W.-K. Jo, J.-T. Kim. **Decomposition of gas-phase aromatic hydrocarbons by applying an annular-type reactor coated with sulfur-doped photocatalyst under visible-light irradiation.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 485.
- ³⁰ Devinsky, J. S; Deshusses, M. A; Webster T. S. (2000). *Biofiltration for air pollution control.* USA. Lewis Publishers.
- ³¹ F. J. Álvarez-Hornos, C. Gabaldón, V. Martínez-Soria, M. Martín, P. Marzal, J. M. Peña-roja. **Biofiltration of ethylbenzene vapours: Influence of the packing material.** *Bioresource Technology.* 99 (2008) 269.
- ³² S-H Kwon, D. Cho. **A comparative, kinetic study on cork and activated carbon biofilters for VOC degradation.** *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 129.
- ³³ R. J. Abumaizar, W. Kocher, E. H. Smith. **Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media.** *J. Hazard. Mater.* 60 (1998) 111.
- ³⁴ B. T. Mohammad, M. C. Veiga, C. Kennes. **Mesophilic and termophilic biotreatment of BTEX-polluted air in reactors.** *Biotechnol. Bioeng.* 97 (2007) 1423.
- ³⁵ C. Gabaldón, V. Martínez-Soria, M. Martín, P. Marzal, J. M. Peña-roja, F. J. Alvaréz-Hornos. **Removal of TEX vapours from air in a peat biofilter: influence of inlet concentration and inlet load.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 322.
- ³⁶ L. Bin, H. W. V. Verseveld, W. F. M. Röling. **Microbial aspects of anaerobic BTEX degradation.** *Biomed. Environ. Sci.* 15 (2002) 130.
- ³⁷ E. Jindrova, M. Chocova, K. Demnerova, V. Brenner. **Bacterial aerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene.** *Folia Microbiol.* 47 (2002) 83.
- ³⁸ L-H. Koh, D. CS Kuhn, M. Mohseni, D. G. Allen. **Utilizing ultraviolet photooxidation as a pre-treatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 619.
- ³⁹ M. Mohseni, L-H. Koh, D. C. S. Kuhn, D. G. Allen. **Ultraviolet photooxidation for the biodegradability enhancement of airborne o-xylene.** *J. Environ. Eng. Sci.* 4 (2005) 279.
- ⁴⁰ K-H. Lim, S-W Park, E. J. Lee, S-H Hong. **Treatment of mixed solvent vapors with hybrid system composed of biofilter and photo-catalytic reactor.** *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 70.

-
- ⁴¹ M. Mohseni, J. L. Zhao. **Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 146.
- ⁴² G. Moussavi, M. Mohseni. **Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs.** *J. Hazar. Mater.* 144 (2007) 59.
- ⁴³ C. Wang, J-Y. Xi, H-Y. Hu, Y. Yao. **Effects of UV pretreatment on microbial community structure and metabolic characteristics in a subsequent biofilter treating gaseous chlorobenzene.** *Bioresou. Technol.* 100 (2009) 5581.
- ⁴⁴ M. D. Marsolek, C. I. Torres, M. Hausner, B. E. Rittmann. **Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor.** *Biotechnol. Bioeng.* 101 (2008) 83.
- ⁴⁵ Z. Wei, J. Sun, Z. Xie, M. Liang, S. Chen. **Removal of gaseous toluene by the combination of photocatalytic oxidation under complex light irradiation of UV and visible light and biological process.** *J. Hazar. Mater.* 177 (2010) 814.
- ⁴⁶ Y. Zhang, L. Wang, B. E. Rittmann. **Integrated photocatalytic-biological reactor for accelerated phenol mineralization.** *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 86 (2010) 1977.
- ⁴⁷ **SKOOG – Douglas, LEARY – James.** *Análisis Instrumental*. Editorial McGraw-Hill. Cuarta Edición. México, D.F., 1998
- ⁴⁸ <<http://www.icdd.com/>> [Mayo 2011]
- ⁴⁹ P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98.
- ⁵⁰ I. P. Shapiro. **A photoelectrochemical study of the reduction of alpha lead dioxide in aqueous sodium tetraborate.** *Opt. Spektrosk.* 4 (1958) 256.
- ⁵¹ IUPAC. **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.** *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- ⁵² S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, N. Tagavinia. **Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol.** *Applied Catalysis B.* 74 (2007) 53.
- ⁵³ Galindo Garay, José Horacio (Septiembre, 2008). *Biodegradación de hidrocarburos con distintas solubilidades en sistemas bifásicos.* (Tesis de Maestría – Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, AC). [En línea]. Disponible en: http://www.ipicyt.edu.mx/cienciasambientales/?page_id=141. [Consulta: Julio 2010]
- ⁵⁴ O. B. Gutiérrez-Acosta, V. A. Escobar-Barrios, S. Arriaga. **Batch biodegradation of hydrocarbon vapors using a modified polymeric support.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 410.
- ⁵⁵ S. Arriaga, S. Revah. **Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter.** *Biotechnol Bioeng.* 90 (2005) 107.

-
- ⁵⁶ J. Chen, R. Franking, R. E. Ruther, Y. Tan, X. He, S. R. Hogendoorn, R. J. Hamers. **Formation of molecular monolayer on TiO₂ surfaces: a surface analogue of the Williamson ether synthesis.** *Langmuir*. 27 (2011) 6879.
- ⁵⁷ Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. Rodríguez-Páez. **Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método de Pechini.** *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. S1(3) (2009) 931.
- ⁵⁸ L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani. **An EPR Study of the Surface Chemistry of the V₂O₅-WO₃/TiO₂Catalyst: Redox Behaviour and State of V(IV).** *J. Catal.* 155 (1995) 117.
- ⁵⁹ M. Ocana, J. V. Garcia Ramos, C. J. Serna. **Low-temperature nucleation of rutile observed by Raman spectroscopy during crystallization of TiO₂.** *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2010.
- ⁶⁰ J. M. Stencel; Raman spectroscopy for catalysis, Ed. Van Nostrand Reinhold, 1990.
- ⁶¹ N. Mahdjoub, N. Allen, P. Kelly, V. Vishnyakov. **SEM and Raman study of thermally treated TiO₂ anatase nanopowders: Influence of calcinations on photocatalytic activity.** *J. Photochem. Photobiol. A*. 211 (2010) 59.
- ⁶² A. L. Bassi, D. Cattaneo, V. Russo, C. E. Bottani, E. Barborini, T. Mazza, P. Piseri, P. Milani, F. O. Ernst, K. Wegner, S. E. Pratsinis. **Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry.** *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 074305.
- ⁶³ V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez. **Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel In₂O₃-TiO₂ mixed oxide catalyst.** *J. Photochem. Photobiol. A*. 193 (2008) 266.
- ⁶⁴ Adán Delgado, Ma. Cristina. (2008) Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. (Tesis Doctorado – Universidad Autónoma de Madrid). [En línea]. Disponible en: http://digitool-uam.greendata.es//exlibris/dtl/d3_1/apache_media/L2V4bGlicmlzL2R0bC9kM18xL2FwYWNoZV9tZWRpYS8xNDY0Ng==.pdf. [Consulta: Junio 2011].
- ⁶⁵ Schweitzer, G. K; Pesterfield, L. L. (2010). *The aqueous chemistry of the elements*. USA. Oxford, University Press.
- ⁶⁶ Y. Chen, X. Zhou, X. Zhao, X. He, X. Gu. **Crystallite structure, surface morphology and optical properties of In₂O₃-TiO₂ composite thin films by sol-gel method.** *Mater. Sci. Eng., B*. 151 (2008) 179.
- ⁶⁷ D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur, M. A. Malati. **Synthesis and characterization of Cu₂O/TNTs nanocomposites.** *Appl. Catal. B*. 37 (2002) 91.

⁶⁸ Arriaga García, Sonia Lorena. (2001). *Equilibrio y velocidad global de intercambi iónico de albúmina de suero de bovino (BSA) sobre resinas aniónicas*. (Tesis de Maestría – Universidad Autónoma de San Luis Potosí). [En biblioteca].

⁶⁹ D. Kivanova, M. Trejo, H. Destailats, J. Cervini-Silva. **Photocatalytic activity of kaolinite**. *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1500.

⁷⁰ S. Arriaga, S. Revah. **Improving removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter**. *Biotechnol. Bioeng.* 90 (2005) 107.

⁷¹ Stanier, R. Y; Adelberg E. A; Ingraham, J.L. (1986). *Microbiología*. España. Editorial Revertée SA.

⁷² Salazar Peña, Margarita. (2005). *Biodegradación de metil ter-butyl éter por cometabolismo con hexano en biofiltros con alta densidad celular de pseudomonas aeruginosa*. (Tesis de Maestría – Universidad Autónoma Metropolitana). [En línea]. Disponible en: <http://tesiuami.izt.uam.mx/uam/aspuam/presentatesis.php?recno=11909&docs=UAMI11909.PDF> [Consulta: Junio, 2011]