

1 INTRODUCCIÓN

A partir del siglo XIX, se produce un aumento considerable en la contaminación hídrica, producto del creciente aumento de la población y de la industrialización de los países más desarrollados. Las relaciones entre el hombre y su medio ambiente empezaron a encontrarse alteradas a raíz de una serie de factores que aparecieron como consecuencia de este desarrollo.

Este último es el principal responsable de los distintos tipos de contaminación, entre ellos, el de las aguas que se pueden clasificar en función de su localización en aguas continentales y aguas de mares y océanos.

Se distinguen las aguas residuales derivadas de vertidos, ya sean controlados o no, de origen diverso entre aguas residuales urbanas o aguas residuales industriales, siendo estas últimas las que constituyen la principal fuente de contaminación hídrica, presentando una tipología muy variable que depende principalmente del tipo de industria que la origina. Son en general, los vertidos más peligrosos dado que las sustancias emitidas son especialmente tóxicas y contaminantes.

Los principales sectores industriales contaminantes son el petróleo, el carbón, las industrias químicas y las derivadas de la celulosa, de ahí la gran cantidad y diversidad de sustancias contaminantes presentes en los efluentes industriales.

A pesar del carácter auto – biodegradable que presentan las aguas en general, en los efluentes de aguas residuales industriales las concentraciones superan ciertos límites provocando que no puedan regenerarse bajo los efectos de la acción de bacterias. El vertido de estos efluentes fuertemente contaminados hace posible la desaparición de la vida en los ríos y lagos se pueden llegar a convertir en cloacas abiertas.

Otra gran fuente de contaminación hídrica radica en los vertederos de residuos sólidos urbanos (RSU), en los que se generan grandes cantidades de lixiviados, producto de las reacciones que tienen lugar en su interior.

En los países industrialmente más avanzados, se está consiguiendo en los últimos años una mayor conciencia en este aspecto que está conllevando un mayor desarrollo de tratamientos enfocados a la depuración de los efluentes industriales.

En este sentido, la tecnología moderna ha hecho tales progresos que hoy día puede afirmarse que no existe ningún tipo de aguas fuertemente contaminadas, que no puedan ser depuradas y destinadas al consumo humano o cuanto menos reutilizadas como aguas de regadío, entre otros usos.

Tradicionalmente, se han usado las tecnologías de tratamientos biológicos para el tratamiento de los efluentes industriales, sin embargo, la presencia de contaminantes persistentes y refractarios, así como de sustancias tóxicas para la comunidad de microorganismos, hace necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la degradación de este tipo de contaminantes sin necesidad de un tratamiento biológico, o que en todo caso, sirvan como un tratamiento previo a los tratamientos biológicos convencionales. En este sentido, destacan los Procesos de Oxidación Avanzada, objeto de estudio del presente trabajo junto con la necesidad de encontrar una técnica que permita la reutilización de los catalizadores empleados en dichos procesos.

1.1. El Fenol como contaminante. Contaminación de Fenol en aguas

El fenol, también conocido como monohidrobenceno o alcohol monohidroxílico (C_6H_5OH), es un compuesto orgánico que presenta en su estructura un grupo funcional hidroxilo (OH) unido a un radical arilo (Ar-OH). En la Figura 1.1 se puede observar la estructura de una molécula de Fenol.

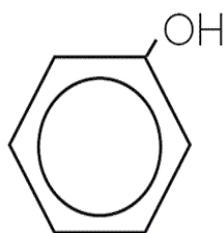


Figura 1.1: Molécula de fenol

Denominado como ácido carbólico, el Fenol se obtuvo por primera vez en 1834 a partir del alquitrán de hulla como único método de obtención hasta la Primera Guerra Mundial, momento hasta el cual, el principal uso del Fenol era como desinfectante. A partir de entonces, se potenció su uso en resinas fenólicas y su producción natural se vio reemplazada por la síntesis de Fenol a partir de la sulfonación de benceno hidrolizado con hidróxido de sodio (NaOH) y la posterior hidrólisis del producto, bencenosulfonato de sodio.

Oxidación Avanzada de Fenol con Hierro y Dióxido de Titanio Soportados sobre Matriz Geopolimérica

Por otro lado, el Fenol y los compuestos fenólicos constituyen materias primas o productos intermedios en numerosas industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas y son así mismo, productos de degradación oxidativa de hidrocarburos aromáticos de mayor peso molecular, lo que lo hace uno de los contaminantes industriales más importantes y más comunes, sobre el que se ha investigado ampliamente y del que existe una extensa bibliografía, convirtiéndolo posiblemente, en el compuesto modelo más empleado en el desarrollo de nuevas técnicas de depuración de aguas (1). En el año 2003, la producción mundial de fenol fue de 7,3 millones de toneladas, empleándose aproximadamente un 37% de dicha cantidad en la producción de bisfenol A, compuesto usado principalmente en la fabricación de policarbonatos y resinas epoxy. En segundo lugar, el mayor consumo de fenol se produjo en la producción de resinas fenólicas y en tercer lugar, la producción de caprolactano (2).

El Fenol y los compuestos fenólicos en general, han sido clasificados por la “*Environmental Protection Agency*” (EPA) como compuestos persistentes, bioacumulables y tóxicos (3), por lo que este contaminante resulta un compuesto problemático en la aplicación de los tratamientos biológicos convencionales (4).

A temperatura ambiente, el Fenol es un producto cristalino e incoloro que presenta una morfología de tipo acidular. Sus principales propiedades físicas (5) se recogen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Propiedades físicas de Fenol

Propiedad	Valor
Peso molecular (g/mol)	94,11
Temperatura de fusión (°C)	40,9
Temperatura de ebullición (°C)	181,75
Densidad relativa a 20°C	1,071
Densidad de vapor (aire = 1)	3,24
Presión de vapor a 20°C (kPa)	0,02
Solubilidad a 25°C (%)	8,7

La presencia del grupo hidroxilo, condiciona fuertemente las características químicas de este compuesto. La electronegatividad del grupo fenilo aporta un carácter ligeramente ácido al grupo hidroxilo, por lo que el Fenol reacciona con algunas bases fuertes dando lugar a fenóxidos, fenolatos o fenatos, sales, algunas de las cuales, sobre todo las de sodio (Na) y potasio (K), son solubles en agua y se descomponen en presencia de dióxido de carbono (CO₂) liberando Fenol.

La presencia de Fenol como contaminante proviene también de diversas fuentes antropogénicas, siendo las más importantes y las que mayores cantidades liberan sin duda, la actividad industrial y la comercialización de aquellos productos finales que lo contienen. La quema de bosques y el gas de combustión de los automóviles, son también fuentes antropogénicas responsables de la presencia del Fenol como contaminante en el medio (6-8).

El Fenol es considerado un compuesto muy tóxico, que tiene marcados efectos nocivos para la salud, tanto locales como sistémicos. Posee un gran efecto corrosivo en cualquier tejido y en contacto con los ojos puede producir lesiones graves e incluso ceguera. En contacto con la piel, ésta es capaz de absorberlo, apareciendo una mancha blanca en la zona expuesta. Sus efectos no son perceptibles pues actúa como un anestésico local, es por ello que cuando el organismo es capaz de reaccionar, el daño ya se ha producido. Los efectos sistémicos se producen como consecuencia de cualquier vía de exposición e incluyen palidez, debilidad, sudoración, cefalea, ...llegando a provocar lesiones renales e incluso la muerte.

El vertido de aguas contaminadas con Fenol constituye un serio peligro tanto para el ser humano, así como para numerosas formas de vida acuática debido principalmente a su alta demanda de oxígeno, pues el Fenol presenta una demanda química de oxígeno (DQO) de 2,3 mg O₂/mg Fenol y una demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (DBO₅) de 1,88 mg O₂/mg Fenol (9), por tanto, la relación DBO₅/DQO es de aproximadamente 0,8, lo que pone de manifiesto la lenta biodegradabilidad de este contaminante. Dicho compuesto resulta tóxico para los peces en concentraciones superiores a los 2 mg/L, debido a la elevada demanda de oxígeno del compuesto y concentraciones superiores, entre los 10 y 100 mg/L, resultan mortales para la vida acuática en un periodo máximo de 96 horas (9).

También ha de tenerse en cuenta la capacidad que posee el Fenol para combinarse con el cloro presente en el agua, provocando la formación de clorofenoles, compuestos altamente tóxicos, muy persistentes y cancerígenos que además, proporcionan olor y sabor al agua.

Así mismo, se ha estimado que la concentración máxima que soportan los microorganismos es de unos 200 mg/L (10), lo que significa que de ser vertido un efluente industrial a la red integral de saneamiento, los microorganismos que concursan en el tratamiento biológico aplicado a las aguas residuales urbanas podrían disminuir seriamente su capacidad depuradora.

Debido a su toxicidad, el Fenol ha sido clasificado como veneno Clase B en el “*Code of Federal Regulations*” (CFR) de Estados Unidos (US) y en la Comunidad Europea (CE), tanto él como sus derivados han sido considerados como Residuos Tóxicos y Peligrosos, según la Directiva Comunitaria 84/449/CEE de 1984, recogido además en la Ley Básica Española 20/1986 de 14 de Mayo y el Real Decreto 833/1988. Por ello se establece el límite máximo de exposición en 20 mg/m³ (5 ppm), según el “*Occupational Safety and Health Administration*” (OSHA) de Estados Unidos (11)

1.2. Tratamientos Catalíticos

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia denominada “catalizador” que, aunque es parte del sistema de reacción, no es un elemento indispensable, ya que dicha reacción puede producirse sin su presencia. Los catalizadores son sustancias que producen el aumento de la velocidad de una reacción (catálisis), regenerándose y pudiendo ser recuperado al final de la misma (el catalizador se fragmenta en pequeñas partículas para acelerar el proceso). Las sustancias catalizadoras tienen su antagonista en las sustancias que retardan la reacción, a las cuales se les llama “inhibidor”

La catálisis tiene aplicación en muchos campos de la química; en la catálisis ambiental el principal objetivo es llevar a cabo reacciones relevantes para lograr la disminución de contaminantes que están perjudicando el medio ambiente. En estos procesos destacan los métodos catalíticos y fotocatalíticos.

Un proceso fotocatalítico es el mismo que un proceso catalítico donde la reacción superficial es de tipo redox; sin embargo, este mecanismo redox en la fotocatalisis es desencadenado principalmente por la acción de la luz excitando un sólido, el cual debe tener propiedades semiconductoras. En los procesos fotocatalíticos, se requieren semiconductores con bandas de energía prohibida (E_g) entre 3.5 eV y 2.2 eV, con lo cual se puede obtener una mayor degradación de compuestos orgánicos en condiciones menos energéticas (12).

Existen dos tipos de sistemas catalíticos, los homogéneos, en los que el catalizador se encuentra en la misma fase que el sistema de reacción; y los heterogéneos, en los que el catalizador se muestra en distinta fase, siendo este último es que presenta una aplicación más frecuente en la industria.

La Tabla 1.2 muestra, a modo de resumen, las diferencias más significativas entre los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos

Tabla 1.2: Características de los sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos

Característica	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Moderadas	Severas
Tiempo de uso del catalizador	Variable	Prolongado
Mecanismo	Posiblemente bajo determinadas condiciones	Muy complejo
Recuperación	Difícil	Sencilla
Reproducibilidad	Alta	Pobre
Estudio	Sencillo	Difícil
Modificación	Fácil	Poco asequible
Tecnología	Escasa	Avanzada
Impacto económico	Menor	Mayor

El tamaño de poro del catalizador es un parámetro básico en los hidrotamientos catalíticos. La adición de dióxido de titanio (TiO_2) sobre un soporte como puede ser la alúmina, a menudo promueve un cambio estructural que mejora la actividad catalítica del catalizador, si bien, la adición del óxido provoca una disminución del tamaño del poro (13).

1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada

El endurecimiento de la normativa aplicable a las aguas residuales junto con el incremento de la demanda de procesos de reutilización del agua, hacen necesarias novedosas y eficientes tecnologías de tratamiento para la eliminación de contaminantes presentes en los efluentes industriales, pues dichos efluentes contienen numerosos contaminantes orgánicos que son tóxicos, haciendo que no puedan ser tratados directamente con los procesos biológicos convencionales (14).

Los procesos de oxidación avanzados (POAs) destacan como una de las tecnologías más respetuosas con el medio ambiente en el tratamiento de aguas residuales, presentándose como una potencial y prometedora solución en la destrucción de muchos compuestos recalcitrantes (14-15). Son métodos de oxidación de contaminantes basados en la generación de radicales intermedios, principalmente radicales hidroxilo (OH), que han sido ya ampliamente empleados en el tratamiento de aguas residuales para la degradación de contaminantes orgánicos (16). El uso combinado de luz ultra violeta (UV), ozono (O₃) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para facilitar la completa degradación de los contaminantes, toma un interés creciente principalmente debido a las ventajas que presenta (15).

El radical hidroxilo (OH) es una de las especies más oxidantes, presentando un potencial oxidante, sólo superado por el flúor, de entre 2,8 y 1,4 V (17), correspondiendo dichos valores a los valores límites de la escala de pH. Debido a su elevado poder oxidante, es capaz de reaccionar oxidando la materia orgánica del orden de 10⁶ – 10¹² veces más rápido que otros oxidantes comunes en el campo de los tratamientos de aguas residuales, tales como el ozono (O₃) o el cloro (Cl). Se observan también ventajas del radical hidroxilo como agente oxidante, en la velocidad de reacción con algunos compuestos.

Se muestra en la Tabla 1.3 una comparativa entre las constantes de velocidad del radical hidroxilo y el ozono, para diferentes compuestos.

Tabla 1.3: Constantes de velocidad (k en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos (17)

Compuesto	Radical hidroxilo (OH)	Ozono (O ₃)
Alquenos Clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^3 - 10^4$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	10^3
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10 - 10^9$	10^{-2}

Los radicales hidroxilo son por tanto eficaces, principalmente por su fuerte carácter oxidante, pero también por no ser un oxidante selectivo, lo que lo hace capaz de convertir numerosos grupos de compuestos recalcitrantes en formas biodegradables (18), con menor carácter tóxico.

En cuanto a su formación, existen varios métodos a través de los cuales pueden obtenerse estos radicales. Entre ellos, se pueden destacar métodos como la hidrólisis, la ozonización, la radiación ultravioleta, tecnologías de microondas o ultrasonidos, o por combinación de algunos de estos procesos (18). Pero no sólo también se producen de forma natural por irradiación de la luz solar en las aguas naturales (19), si no que se encuentran presentes en la naturaleza, siendo la causa de numerosas enfermedades humanas y procesos de envejecimiento. Además, los radicales hidroxilo son fuertemente nocivos para los seres vivos acuáticos y las plantas (19).

De los procesos de oxidación avanzada (POAs), destaca principalmente su aplicación en el tratamiento de aguas residuales para mejorar la biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos refractarios, acondicionando el efluente contaminado para su posterior tratamiento en procesos biológicos. Pero además, se les atribuyen otras aplicaciones a dichos procesos, como el abatimiento de contaminantes en corrientes de aire, la limpieza de suelos o la eliminación de productos farmacéuticos.

Oxidación Avanzada de Fenol con Hierro y Dióxido de Titanio Soportados sobre Matriz Geopolimérica

Por otro lado, se citan a continuación, los objetivos principales que persiguen los procesos de oxidación avanzada (POAs):

- Degradación completa de algunos contaminantes orgánicos
- Mejora de la biodegradabilidad de compuestos recalcitrantes, así como de otros compuestos orgánicos, como tratamiento previo al proceso biológico convencional.
- Degradación de compuestos orgánicos que no ha sido eliminados previamente con otras técnicas de depuración

La Tabla 1.4 muestra una clasificación de los POAs basada en el procedimiento de generación de radicales hidroxilo.

Tabla 1.4: Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (POAs) (20)

Sistemas homogéneos		Sistemas heterogéneos	
Con irradiación	Sin irradiación	Con irradiación	Sin irradiación
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Electro – Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV	
Ultrasonido	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
H ₂ O ₂ /Ultrasonido	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton – like)		
UV/ultrasonido	O ₃ /H ₂ O ₂		
UV + H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Foto – Fenton)			
UV + H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Foto – Fenton – like)			

Los tratamientos basados en las tecnologías de oxidación avanzada, se alzan como una de las mejores opciones, si no la mejor, para el tratamiento de efluentes industriales al permitir la eliminación y/o modificación de los compuestos recalcitrantes a compuestos de mayor biodegradabilidad (21).

Además de la elevada eficacia de eliminación de compuestos recalcitrantes, los POAs eliminan el color de los efluentes, un parámetro difícil de reducir mediante los tratamientos convencionales y oxidan las macromoléculas orgánicas reduciéndolas a compuestos más biodegradables (21).

En la Tabla 1.5 se muestra una comparación entre las ventajas e inconvenientes que presentan los POAs, donde se observa que son muchas las ventajas, en detrimento de los inconvenientes.

Tabla 1.5: Ventajas e inconvenientes de los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) (21-24)

Ventajas	Inconvenientes
A diferencia de otros tratamientos, no se limitan a cambiar el contaminante de fase sino que lo transforman químicamente	En ocasiones, generan subproductos de reacciones indeseadas
El uso de especies altamente oxidantes consigue la mineralización completa de numerosos contaminantes	Algunos procesos requieren un tiempo de reacción elevado
No generan fangos que requieren un tratamiento adicional posterior	Los costes de inversión y operación son elevados
Pueden oxidar contaminantes en concentraciones de incluso algunas ppb	Requieren mano de obra especializada, lo que también supone un aumento del coste
No generan subproductos, o lo generan en bajas concentraciones	Debido a su elevado coste, no se pueden emplear como tratamiento único
Son muy efectivos en la eliminación de compuestos derivados de otros tratamientos, como la desinfección	A pesar de su eficacia, no alcanzan los límites legales de rechazo
Mejoran las propiedades organolépticas del efluente tratado	No sirven como procesos de eliminación de nutrientes
En comparación con otros procesos, presentan un consumo de energía menor	
Funcionan muy bien como pre – tratamiento de contaminantes refractarios	

Actualmente la mejor opción para el tratamiento de efluentes industriales se encuentra en la combinación de los POAs con los tratamientos convencionales y biológicos, debido a la eficacia y el coste.

Los POAs basados en la catálisis homogénea, emplean catalizadores disueltos en el medio durante el proceso de óxido – reducción (24), es decir, en ellos el catalizador se encuentra formando una sola fase con el efluente a degradar. El objetivo de dichos tratamientos es la completa mineralización de los contaminantes mediante la generación de radicales libres muy oxidantes y reactivos, como los radicales hidroxilo (OH) (24).

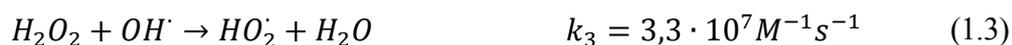
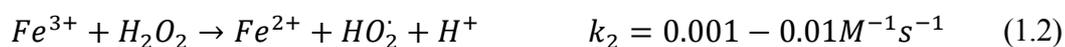
La catálisis homogénea suele ser más selectiva, empleándose a escala industrial en procesos exotérmicos (13). Sus catalizadores están formados por una masa de moléculas iguales, dispersas en un disolvente, que generan huecos activos idénticos. Son muy activos y selectivos, pero su resistencia e implantación industrial es menor que la de los catalizadores heterogéneos y su recuperación al final del proceso catalítico es compleja.

En el presente trabajo, se ha estudiado directamente la eficacia de los procesos Fenton y Foto – Fenton, aunque también se describen a continuación los procesos Fenton – like y Foto – Fenton – like, en los que el hierro actúa como catalizador en su forma oxidada (estado de oxidación Fe^{3+}), puesto que puede que durante el desarrollo de los procesos Fenton y foto – Fenton, el hierro se haya oxidado, teniendo lugar los procesos “like”.

1.2.1.1. Proceso Fenton

El proceso Fenton, al igual que su aplicación combinada con luz ultra violeta (proceso foto – Fenton), se han considerado como las alternativas más eficiente y prometedoras en el tratamiento de efluentes contaminados, de entre todos los POAs disponibles. Y esto se debe no sólo a su elevada eficacia en la degradación de contaminantes persistentes, refractarios o de baja biodegradabilidad, sino también, al bajo coste que supone su aplicación en este campo. Por otro lado, cabe mencionar el bajo coste de los reactivos y materiales requeridos por dicho método, lo que repercute también en el bajo coste del proceso en general, así como el carácter no tóxico tanto del H_2O_2 como del catalizador de hierro. Aún así, los mejores resultados en cuanto a la eficacia que presenta el proceso Fenton se han obtenido a pH ácidos, en torno a 3 (25-26), lo que implica en ocasiones la modificación del pH del efluente a tratar (27).

Su mecanismo de oxidación se basa en la producción de radicales hidroxilo (OH) en condiciones ácidas, por la descomposición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂). La reacción del peróxido de hidrógeno, catalizada por ion ferroso (Fe²⁺) da lugar a la generación de los radicales libres hidroxilo (OH) (28). A la mezcla del reactivo H₂O₂ y el catalizador ion ferroso, se le conoce como “*Reactivo Fenton*” y data de 1894, cuando Henry J. Fenton demostró que el H₂O₂ podía ser activado en presencia de sales de Fe (II) para oxidar ácido tartárico en rangos de pH ácidos (29). La secuencia de reacciones involucradas en el proceso Fenton clásico (ecuaciones 1.1-1.9), muestran el ataque de los radicales hidroxilo sobre los contaminantes orgánicos, hasta su completa mineralización a CO₂, H₂O e iones inorgánicos. (30).



La reducción de ion férrico (Fe³⁺) a ion ferroso (Fe²⁺) (reacción 1.2) es varios órdenes de magnitud menor que la oxidación de ion ferroso (Fe²⁺) a ion férrico (Fe³⁺) en presencia de H₂O₂ (reacción 1.1), lo que resulta en la precipitación de oxihidróxido férrico durante la etapa de neutralización (30), a medida que aumenta el pH de fuertemente ácido a neutro.

Los radicales hidroxilo pueden reaccionar entre sí formando de nuevo H_2O_2 según la reacción 1.9, o por el contrario, pueden reaccionar con H_2O_2 para formar agua y radicales hidroperóxido (HO_2^{\cdot}) (ecuación 1.3), mucho menos reactivos que los radicales hidroxilo. Ambas reacciones reducen la eficacia del mecanismo al inhibir la formación de radicales hidroxilo, por lo que es de suma importancia optimizar la concentración de H_2O_2 , de forma que toda la cantidad añadida se utilice de manera eficiente.

Según el mecanismo de reacción propuesto por Sahinkaya, et al. (2014), el proceso Fenton tiene lugar en cuatro etapas, a saber, ajuste de pH; reacción de oxidación; neutralización – coagulación y precipitación (28).

Los parámetros que requieren un mayor control en el proceso Fenton son el pH, las concentraciones iniciales de H_2O_2 e ion ferroso, la concentración de contaminantes y la presencia de otros iones en el medio. En concreto, el control del pH resulta un gran inconveniente, aunque en la mayoría de los casos el pH óptimo se encuentra en torno a 3 (25-26). En numerosos estudios se observó que en medio básico (pH alto), tenía lugar la precipitación del hidróxido férrico y la descomposición del H_2O_2 en oxígeno y agua, disminuyendo así el rendimiento del proceso. Por el contrario, pH inferior a 3, el proceso Fenton resulta autocatalítico, frenando la reacción. Por otro lado, es importante no sobre dosificar el catalizador, manteniendo una relación entre H_2O_2 y Fe^{2+} de entre 5:1 y 100:1, pues un exceso provocaría de igual forma la inhibición de los radicales hidroxilos.

1.2.1.2. Proceso foto – Fenton

El proceso foto – Fenton no es más que una variable del proceso Fenton en la que se combina el llamado “Reactivo Fenton” (H_2O_2/ Fe^{2+}) con irradiación de luz UV (sistema UV/ H_2O_2/ Fe^{2+}). Dicha combinación, se ha observado que aumenta considerablemente la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos. En el mecanismo Fenton, la tasa de reducción del ion férrico (Fe^{3+}) a ion ferroso (Fe^{2+}) era muy lenta, sin embargo en el proceso foto – Fenton, esta velocidad de reducción se ve sensiblemente aumentada gracias a la luz UV. El mecanismo de foto – reducción de Fe^{3+} conlleva una continua regeneración del catalizador Fe^{2+} , además de un aumento de la producción de radicales OH^{\cdot} (27).

El proceso foto – Fenton se desarrolla principalmente en dos etapas:

- Una etapa en la que tiene lugar la foto – reducción de ion férrico a ion ferroso para aumentar la producción de radicales OH^\cdot vía fotólisis, según la reacción 1.10.



- Una segunda etapa de foto – decarboxilación de carboxilatos férricos, desarrollada según las ecuaciones 1.11 – 1.12.



Los complejos formados por el ion férrico en solución ácida, tales como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ o $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, absorben la irradiación UV produciendo radicales OH^\cdot e ion ferroso, que continúa reaccionando con dichos radicales OH^\cdot , prolongando así la reacción de oxidación.

El proceso muestra la desventaja de tener que mantener las condiciones ácidas, pues a pH mayor de 4, se produce la hidrólisis del Fe (III) precipitando como hidróxidos y reduciendo la transmisión de la radiación.

La formación de radicales hidroxilo se puede también llevar a cabo mediante la fotólisis del H_2O_2 gracias a la irradiación de luz con longitud de onda inferior a 320 nm. Pero esta generación es baja debido a la reducida absorptividad que presenta el peróxido en longitudes de onda próximas a los 320 nm y a la baja proporción de fotones solares con longitudes de onda inferiores a la citada (20).

Se pueden citar tres parámetros que influyen principalmente en el proceso foto – Fenton, como son:

- pH:** la actividad catalítica máxima del proceso tiene lugar a valores de pH próximos a 3. Por tanto, el pH influye en la generación de radicales OH^\cdot y por consiguiente en la eficacia del proceso.

- b) Concentración inicial de H₂O₂:** una mayor cantidad de H₂O₂ dosificado, implica un aumento en la velocidad de degradación gracias a la mayor producción de radicales hidroxilo. Sin embargo, a partir de un cierto valor de la dosis de H₂O₂, la velocidad de degradación puede disminuir significativamente e incluso inhibirse por la auto descomposición del peróxido en oxígeno y agua.
- c) Concentración inicial de Fe (II):** la velocidad de degradación es mayor cuanto mayor es la cantidad de hierro, pero de igual modo que ocurre con la dosis de H₂O₂, alcanzado un cierto límite en la dosis de hierro, la eficacia de la reacción disminuye, quizás por el aumento de la turbidez que dificulta la absorción de la radiación

El proceso foto – Fenton mejora significativamente la descomposición de numerosos compuestos orgánicos refractarios. Como característica principal, se puede citar el carácter económico de los reactivos empleados y la insignificante contaminación ambiental secundaria provocada por este método, debido a que el peróxido se descompone espontáneamente en oxígeno y agua. Por otro lado, aunque los iones de hierro permanecen tras el tratamiento, su concentración en el efluente es generalmente menor que el nivel máximo permitido en aguas para vertido (31).

1.2.1.3. Proceso Fenton – like

El mecanismo Fenton – like, se basa en la formación del complejo Fe (III) – H₂O₂, seguida por la descomposición del mismo para dar lugar al ion ferroso y radicales hidropéroxidos (HO₂[·]) y superóxido (O₂^{·-}). De esta forma, los iones Fe²⁺ producidos catalizan la descomposición de H₂O₂ para dar lugar a la formación de los radicales hidroxilo (32). Las reacciones 1.13-1.15 describen el proceso (32), a continuación de las cuales, tienen lugar las reacciones 1.1-1.9, descritas anteriormente en el proceso Fenton convencional.



Por tanto, es el catalizador lo que diferencia principalmente al proceso Fenton – like del proceso Fenton convencional, pues mientras que en este último se emplea el ion ferroso (Fe^{2+}) para catalizar, en el primero se utiliza el ion oxidado (Fe^{3+}) o iones de otros metales de transición.

Sin embargo, tanto la producción de radicales hidroxilo como la velocidad de degradación de la materia orgánica, son mucho más bajas en el proceso Fenton – like, puesto que la cinética de la reacción de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} es varios órdenes de magnitud más lenta que la reacción inversa. Además, la reacción Fenton – like presenta mayor sensibilidad antes cambios de pH (32).

Por último, las reacciones Fenton y Fenton – like, pueden producirse de manera acoplada puesto que si bien en la reacción Fenton convencional, el ion ferroso se oxida a ion férrico, en la reacción Fenton – like, también está presente el ion ferroso en algún momento.

1.2.1.4. Proceso foto – Fenton – like

Esta variante del proceso foto – Fenton, involucra como catalizador al ion férrico (Fe^{3+}), al igual que ocurría en el proceso Fenton – like. En este caso, la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve acelerada gracias a la aplicación de luz UV con longitud de onda inferior a 360 nm, difiriendo en este aspecto del proceso foto – Fenton convencional que requería una longitud de onda inferior a 320 nm. Esta diferencia en cuanto a la longitud de onda, implica una mejora apreciable sobre el proceso foto – Fenton convencional, puesto que la reducción del ion férrico genera el doble de radicales hidroxilo frente a la misma cantidad de H_2O_2 consumido.

Por otro lado, el empleo de procesos foto – Fenton – like, genera espontáneamente moléculas de H_2O_2 . Dicha generación unida a la mayor generación de radicales hidroxilo, supone un ahorro no sólo en el coste directo del reactivo, sino también de los costes indirectos que de éste se derivan. Además, el consumo de dicho reactivo tiene lugar de forma más eficiente que en el proceso clásico.

Por último, cabe destacar la gran variedad de parámetros que afectan en el proceso foto – Fenton – like, lo que hace necesario un control exhaustivo de los mismos para su optimización. Sin embargo, parece ser que la concentración del contaminante a degradar, así como la concentración de H_2O_2 , son los parámetros con mayor influencia en este método (20).

1.2.1.5. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis se puede describir como el proceso por el cual se ponen en contacto un contaminante a degradar en una solución acuosa, con un sólido que actúa como catalizador que presenta propiedades semiconductoras. El sólido se activa por irradiación de luz visible o ultravioleta de modo que es capaz de destruir los compuestos hasta su completa mineralización.

La IUPAC define la fotocatálisis como una reacción catalítica que implica la absorción de luz por medio de un catalizador o sustrato (33) e implica dos tipos de reacciones, una en la que el semiconductor se excita de manera directa absorbiendo los fotones irradiados en el proceso y una segunda reacción en la que son las moléculas del contaminante adsorbidas sobre el catalizador las que se excitan, cediendo a su vez electrones al catalizador. Aunque la primera reacción es el caso más habitual y el que realmente se define como catálisis heterogénea (17, 34).

Los foto – catalizadores deben ser suficientemente resistentes para soportar condiciones de operación severas, pero lo que realmente define a los procesos catalíticos heterogéneos, es el hecho de no requerir un proceso adicional para la posterior separación del catalizador. El catalizador se debe caracterizar además, por una amplia superficie de contacto, lo que será determinante en su actividad catalítica.

Existen diversos tipos de foto – catalizadores heterogéneos. Algunos son multifásicos, como puede ser el caso de metales dispersos en un soporte y otros como las zeolitas o la alúmina, son uniformes. Los catalizadores heterogéneos son materiales con una gran superficie externa pero sobre todo, poseen una gran superficie interna gracias a la presencia de sus múltiples poros (35).

La fotocatálisis presenta una serie de características principales como son (17):

- En la solución se encuentran presente más de una fase, ya que el semiconductor que actúa como catalizador es sólido
- Generalmente los reactantes y productos son líquidos o gaseosos
- Las reacciones tienen lugar en la interfase del material
- Los semiconductores deben presentar una gran superficie específica, del orden de unos 300 m²/g

La Figura 1.2 describe el mecanismo general del proceso de la fotocatalisis heterogénea.

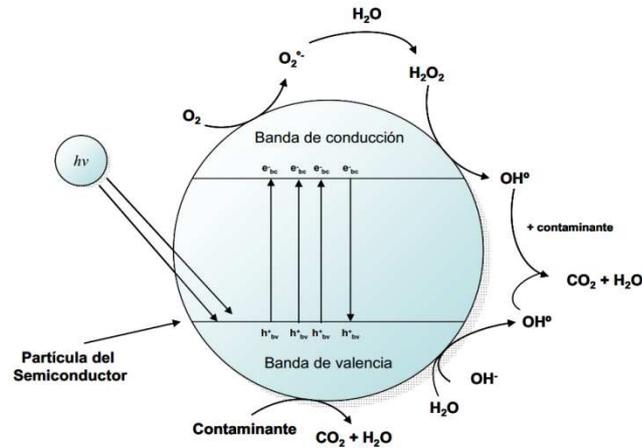


Figura 1.2: Representación del mecanismo de fotocatalisis que tiene lugar en una partícula de catalizador

Cuando sobre un fotocatalizador se irradia luz con energía suficiente como para igualar o superar la energía de ancho de banda del semiconductor, se produce la excitación de un electrón perteneciente a la banda de valencia (VB) que migra hacia la banda de conducción (CB) creando un par electrón – hueco (e^-/h^+). El par creado se desplaza hacia la superficie del catalizador donde reacciona con las especies adsorbidas. Los huecos que se crean en la banda de valencia reaccionan con las especies donadoras de electrones.

Al mismo tiempo que se produce la transferencia de carga, tiene lugar un proceso de recombinación en el cual, los pares e^-/h^+ creados se recombinan antes de entrar en contacto con las especies adsorbidas en la superficie, produciéndose una disipación de energía. Aunque este proceso de recombinación no favorece al proceso de fotocatalisis, sino que reduce su eficacia al reducir el número de pares disponibles para reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Se conocen numerosas ventajas del proceso de fotocatalisis en su aplicación como tratamiento de efluentes, pero quizás la más importante se asocia directamente al catalizador, pues es barato e inocuo y permanece inalterable durante el proceso, lo que le aporta carácter reutilizable. Además se puede fijar a otras matrices, dificultando aún más posibles pérdidas. En cuanto al proceso en sí, no requiere mantenimiento u operación complejos y además, se puede utilizar en combinación con cualquier otro proceso de depuración.

Sin embargo, existen una serie de factores que afectan el proceso fotocatalítico como pueden ser la cantidad y naturaleza del fotocatalizador, el pH de la solución, el tipo de compuesto a degradar o la intensidad de la luz, entre otros.

En la fotocatalisis heterogénea, es común el empleo de algunos óxidos de metales de transición u otros materiales semiconductores de banda ancha, cuya eficacia de degradación ha sido ya ampliamente demostrada ante numerosos compuestos orgánicos refractarios. Algunos de ellos tales como ZnO, CdS, WO₃, ZnS, TiO₂ u óxidos de hierro (36), contienen elementos relativamente abundantes en la naturaleza por lo que resultan económicamente asequibles y se excitan con la irradiación de luz de no muy elevada energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar.

En este sentido, destaca sobre todo el TiO₂, presente en la naturaleza en tres formas cristalinas, anatasa, rutilo y brookita. Todas ellas se pueden obtener de manera artificial, aunque sólo el rutilo es térmicamente estable. Las formas de rutilo y anatasa son las únicas que tienen importancia comercial y sus estructuras presentan formas tetragonales y propiedades anisótropas.

Este compuesto ha sido y es ampliamente empleado tanto en la industria química como pigmento, como en la electrónica gracias a sus propiedades físico químicas. Fue en 1972 cuando se descubrió la actividad fotocatalítica que posee el dióxido de titanio (TiO₂) en soluciones acuosas, hecho que determinó el inicio de numerosos estudios e investigaciones en el campo de la fotocatalisis heterogénea, encaminados a mejorar la actividad de lo que ya se preveía, podía ser un potencial fotocatalizador en el campo de la fotodegradación de contaminantes (37-39).

A pesar de que la fotocatalisis con TiO₂ sólo es factible a bajas o medias concentraciones del contaminante, puesto que el ratio de descomposición fotocatalítica del óxido, es bajo en muchas situaciones (39), posee una actividad relativamente elevada y muestra una serie de características deseables en un fotocatalizador, como son su estabilidad frente a la corrosión, baja toxicidad o bajo coste (40). Por otra parte, presenta una banda de energía prohibida moderada entre la capa de valencia y la banda de conducción. En la Figura 1.3 se puede observar el mecanismo de fotocatalisis con TiO₂.

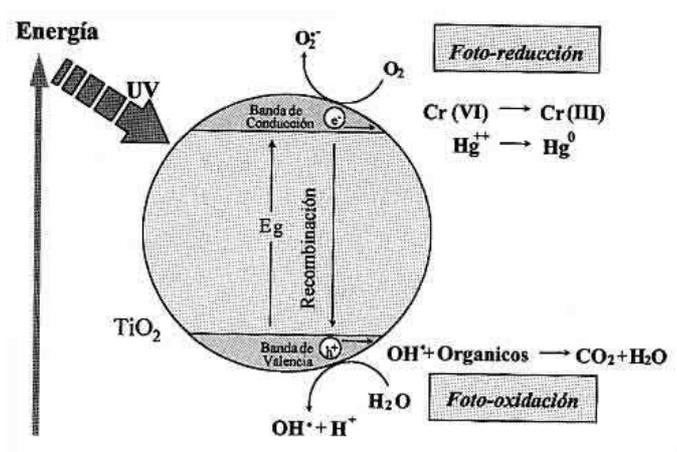
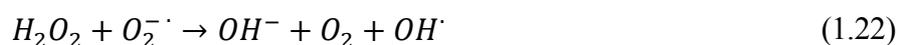
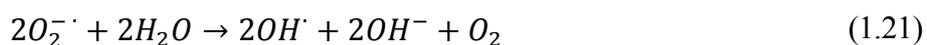


Figura 1.3: Mecanismo de formación del par electrón - hueco en la superficie del TiO_2

De manera análoga al mecanismo general descrito anteriormente, el TiO_2 en forma de anatasa irradiado con una longitud de onda inferior a 400 nm, genera los correspondientes pares e^-/h^+ , creándose un exceso de electrones en la banda de conducción y un exceso de huecos en la banda de valencia.

Ya en la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con el agua absorbida como con los radicales hidroxilo ya existentes, produciendo más OH^\cdot , mientras los electrones en la banda de conducción reaccionan con oxígeno formando radicales superóxido y moléculas de peróxido de hidrógeno, que a su vez darán lugar a la formación de nuevos radicales OH^\cdot según las ecuaciones 1.21-1.23. Por último, los radicales OH^\cdot generados mineralizan por completo la materia orgánica (36).



Atendiendo a la aplicación del dióxido de titanio como fotocatalizador en procesos de tratamientos de aguas residuales, lo interesante en el estudio de estos procesos es el empleo de procesos tipo “*batch*”, de forma que se puedan obtener resultados en distintos intervalos de tiempo y además, se puedan reproducir los distintos ensayos. Lo que requiere un catalizador que se pueda separar fácilmente del sistema a tratar. Sin embargo, un soporte adecuado para el catalizador, permitiría su uso en procesos en continuo (39).

Combinaciones de dióxido de titanio (TiO_2) con absorbentes como la sílica, la alúmina, las zeolitas o el carbón activado (39, 41-43), han sido adoptadas con el objetivo de obtener una elevada actividad fotocatalítica, basándose en el carácter superficial de las reacciones fotocatalíticas, observándose que la adsorción es una propiedad muy significativa (39).

Tras el estudio de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio (TiO_2) sobre diferentes soportes, ha quedado demostrado que si bien el catalizador queda fotoactivo en el interior de los poros de la matriz, a veces se requiere una recombinación adecuada en la relación catalizador/reactivo, de forma tal que los huecos fotoactivos del catalizador no queden desactivados por saturación (44).

Dentro de los parámetros que influyen directamente en la actividad fotocatalítica, se pueden destacar como los más significativos, el efecto del oxígeno, el nivel de pH, el efecto de la temperatura o la intensidad de la luz.

- a) Efecto del oxígeno (O_2):** Cuando en la superficie del dióxido de titanio se genera un par electrón – hueco, el electrón debería ser eliminado con rapidez para evitar así la recombinación del par y mantener una elevada concentración de huecos que favorezca el proceso de oxidación. A pesar de la efectividad de algunos iones metálicos en el consumo de electrones, en el tratamiento de aguas residuales se prefiere el empleo de oxígeno o aire para tal fin, de manera que no se introduzcan nuevos elementos en el sistema. Diversos estudios han mostrado que la velocidad de recombinación del par electrón – hueco, es superior en la forma rutilo que en la anatasa, presentándose este último como mejor agente catalítico, atendiendo a esta característica (45).

- b) Nivel de pH:** En líneas generales, la velocidad de reacción de las reacciones fotocatalíticas no está fuertemente influenciada por el pH de la disolución. Sin embargo, debido a que el punto isoeléctrico del dióxido de titanio en solución se encuentra alrededor del pH 6, se prevé una carga superficial positiva a pHs inferiores, y negativa a pHs superiores, habiéndose obtenidos los mejores resultados de conversión en la adsorción de sustratos, en los valores límites de la escala de pH (46).
- c) Efecto de la temperatura:** Como ocurre en la mayoría de las reacciones fotoasistidas, la fotocatalisis heterogénea no presenta sensibilidad a pequeñas variaciones de la temperatura (46).
- d) Efecto de la intensidad de la luz:** Al contrario que los anteriores, este parámetro es claramente influyente en la velocidad de la reacción fotocatalítica, puesto que, en numerosos estudios se ha puesto de manifiesto que a niveles de iluminación superiores a los 1000 W/m^2 , la velocidad de reacción crece proporcionalmente a la raíz cuadrada de la intensidad, es decir, decrece a razón de $I^{-0.5}$. Por tanto, un incremento de la intensidad influirá positivamente en la velocidad de reacción en tanto que, la intensidad no supere su valor correspondiente a la velocidad máxima de transferencia de masa (47-48).

1.3. Los materiales geopoliméricos

Los materiales geopoliméricos son un conjunto de materiales cementantes, respetuosos con el medio ambiente y con un bajo consumo energético, así como reducidas emisiones de “*efecto invernadero*”, producto de una reacción de geopolimerización que tiene lugar entre un aluminosilicato y una solución alcalina activadora, normalmente en condiciones ambientales (49-50) (Figura 1.4).



Figura 1.4: Proceso de geopolimerización

Los geopolímeros se pueden definir como materiales sólidos formados por cristales tetraédricos de aluminio y silicio. Los cristales de aluminio y silicio se unen de manera alterna compartiendo átomos de oxígeno formando así la red "sialato", la cual presenta una estructura con carga neutra, como la que se muestra en la Figura 1.5, gracias a la presencia de cationes metálicos que compensan la carga del catión Al^{3+} en coordinación tetraédrica (51-52).

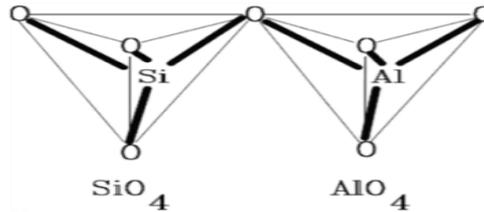


Figura 1.5: Esquema de la red "sialato"

A estos materiales se les ha atribuido numerosas aplicaciones industriales, pero la más reciente es el uso de dichos materiales como soporte de fotocatalizadores (44). La síntesis de los aluminosilicatos da lugar a la formación de una pasta que fragua y obtiene resistencia mecánica con el tiempo.

Estos materiales son conocidos también como aluminosilicatos vítreos de baja temperatura, cementos activados alcalinamente, geocementos o concretos de polímeros inorgánicos, entre otros. Aunque originariamente fueron nombrados como "polisialatos", varios años después Davidovits se refirió a ellos por primera vez con el nombre de geopolímeros, con el que se les conoce actualmente (53) y estudió las diversas propiedades que presentan estos materiales, creó una nomenclatura para los enlaces atómicos y exploró diversas aplicaciones de los geopolímeros, patentando diversos productos relacionados (54).

En la producción de materiales geopoliméricos se pueden emplear diversas materias primas, algunas de las cuales son comúnmente utilizadas, como la escoria granulada de alto horno, la escoria granulada de fósforo, escoria de acero, escorias no ferrosas, cenizas volantes de carbón, humo de sílice y metacaolín, entre otras. Aunque por sí solos, estas materias primas no pueden formar los geopolímeros, sino que requieren de soluciones activadoras alcalinas que inicien la reacción química. Algunos compuestos básicos formados por elementos de la primera columna de la tabla periódica, pueden emplearse como activadores alcalinos en el proceso de geopolimerización, siendo lo más utilizados NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃ y Na₂SO₄ (52), gracias a su carácter económico y a la facilidad para conseguirlos.

1.3.1. Factores influyentes en la síntesis de geopolímeros

Generalmente la formación de geopolímeros tiene lugar en condiciones de pH básico, y a temperaturas relativamente bajas, desde la temperatura ambiente hasta unos 90°C. No obstante, es necesario tener en cuenta una serie de parámetros que influyen en la formación de estos materiales, como pueden ser el contenido de agua y tiempo de curado o la composición química.

En cuanto al contenido de agua, diversos estudios han mostrado que un mayor contenido de agua aumenta la manejabilidad del material, sobre todo en geopolímeros de base de cenizas volantes, así como la homogeneidad de la estructura resultante, en contraposición con la heterogeneidad que puede producirse a causa del aumento de la humedad, puesto que puede incrementar la segregación de los activadores alcalinos. Como inconveniente de un elevado contenido de agua, cabe destacar también la disminución de la resistencia a la compresión, consecuencia del aumento de la concentración de iones OH⁻ y por tanto de la porosidad. Aunque como se verá más adelante, dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar al material geopolimérico, una estructura porosa puede resultar en una característica positiva.

Las condiciones de curado en cuanto a tiempo y temperatura, son muy amplias habiéndose obtenido a veces resultados contradictorios. Los estudios realizados por Davidovits, pusieron de manifiesto que la temperatura de curado óptima se encontraba en torno a los 100°C, mientras que el tiempo de curado puede variar entre 2 y 24 horas, sin embargo, las propiedades mecánicas pueden disminuir cuanto mayor es el tiempo de curado (55).

Cuando se emplean cenizas volantes como materia prima del geopolímero, se requiere un curado a alta temperatura, puesto que la ceniza volante es poco reactiva a temperatura ambiente, observándose que la temperatura óptima en este caso puede oscilar entre los 60 y 85°C. Por otro lado, puesto que las propiedades mecánicas pueden verse afectadas con el aumento del tiempo de curado, se suele preferir la síntesis a altas temperaturas, puesto que se acelera el proceso de geopolimerización y por tanto, el tiempo de curado requerido es menor (56).

Por último, no existe una composición estándar para cada sistema geopolimérico, siendo que la composición final de cada uno depende de las propiedades iniciales de las materias primas y activadores empleados. Sin embargo, algunos estudios muestran la influencia de la relación SiO₂/M₂O (siendo M Na o K) y en concreto, el efecto del incremento de dicha relación hasta el límite permitido por el material de partida (57-58). De este modo, una relación SiO₂/M₂O máxima implica:

- Incremento de la resistencia a la compresión
- Aumento del tiempo de curado necesario
- Aumento de la temperatura de transición vítrea
- Disminución de la cristalinidad y aumento de la homogeneidad de los productos de reacción

1.3.2. Propiedades y aplicaciones de los materiales geopoliméricos

Las propiedades de los geopolímeros fueron evaluadas por Davidovits (54), quién encontró que los materiales activados alcalinamente con base de metacaolín, presentan una resistencia a la compresión de 70 – 100 MPa, a los 28 días. Por otra parte, Davidovits también descubrió otras características de gran interés, como el hecho de que inmovilizan materiales peligrosos, que ayudan a convertir residuos semi – sólidos en sólidos adhesivos, que obtienen altas resistencias a edades tempranas, poseen buena resistencia ante ciclos de congelación/descongelación o que presentan buena resistencia frente a ataques de sulfatos o frente a la corrosión, entre otros (54).

En base a la gran cantidad de propiedades y características que presentan los geopolímeros, se han descrito una gran cantidad de aplicaciones para estos materiales, desde la fabricación de paneles resistentes al fuego hasta aplicaciones aeroespaciales, sin dejar atrás su uso como posible sustituto del cemento portland o el empleo de los geopolímeros como soporte de catalizadores en la degradación de contaminantes (44).

1.3.3. Geopolímeros fabricados a partir de Hierro, Dióxido de Titanio y cenizas volantes

Dadas las magníficas propiedades del TiO_2 como fotocatalizador, se han investigado a lo largo de la historia diversas formas de emplear dicho material en el tratamiento de efluentes líquidos, de forma que pueda separarse fácilmente del efluente tras el tratamiento. De esta forma, el fotocatalizador puede ser recuperado, regenerado y empleado en más de un tratamiento, aumentando su vida útil.

El método más adecuado para recuperar el dióxido de titanio consiste en la incorporación del fotocatalizador sobre un soporte sólido, de forma que quede atrapado en los poros del mismo. Se han explorado varias posibilidades para integrar el de dióxido de titanio en soportes como la sílice, el aluminosilicato, zeolitas (59) o en morteros. Así mismo, se han investigado métodos de integración como el intercambio de iones, la co – precipitación o la incorporación sonoquímica.

Sin embargo, algunos estudios recientes han estudiado la posibilidad de incorporar el dióxido de titanio como fotocatalizador, en matrices geopoliméricas por el método de intercambio iónico (44, 49). De esta forma, el fotocatalizador quedaría retenido en la estructura del geopolímero, que presenta propiedades favorables, como las descritas anteriormente y además, resulta un material respetuoso con el medio ambiente y a la vez económico. De hecho, el empleo de materiales geopoliméricos como soporte para fotocatalizadores, puede destacar sobre otros soportes como las zeolitas, desde el punto de vista medioambiental. Esto es porque como ya se ha visto antes, los geopolímeros pueden fabricarse con escorias de diferentes tipos, así como con cenizas volantes de residuos carbonosos, entre otras materias primas, lo cual puede suponer un destino para dichos residuos.

Los resultados de diversos estudios muestran la eficacia de la incorporación de TiO_2 en materiales geopoliméricos por el método de intercambio iónico. La incorporación debe producirse a bajas temperaturas favoreciendo así el crecimiento de pequeñas partículas de anatasa en el interior de los poros del geopolímero. De esta forma, se ha observado una mayor cantidad de anatasa en los poros, cuando el método se llevó a cabo a $90^\circ C$ (44). Por otro lado, la capacidad de degradación del dióxido de titanio incorporado al geopolímero, quedó de manifiesto en la degradación de 2 – butanona (49).

Los geopolímeros empleados en el presente proyecto, se fabricaron incorporando a la base geopolimérica de cenizas volantes, sulfato ferroso hepta – hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) y dióxido de titanio comercial (C - TiO_2). Estos geopolímeros fueron fabricados como parte de un trabajo anterior de esta misma escuela y su composición responde a los datos obtenidos de la tesis de la profesora del departamento Yolanda Luna Galiano.

Se fabricaron dos series de geopolímeros cuyas composiciones solo difieren en la proporción molar del reactivo alcalino, resultando que las composiciones de las dos series de geopolímeros son las que se muestran en la tabla 1.6:

Tabla 1.6: Composición teórica de los geopolímeros

Serie	Aluminosilicatos			Reactivo alcalino
	CV	C – TiO_2	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$[Na_2O/SiO_2]_{molar}$
1ª Serie	400 g	47,29 g	67,15 g	0,5
2ª Serie	400 g	47,29 g	67,15 g	0,98

Más adelante, en el capítulo de **Materiales y métodos**, se verá que la composición de los geopolímeros empleados difiere de la que se recoge en la tabla 1.6, pues en uno de los casos, el ratio molar de reactivo alcalino no coincide.

La diferencia en la composición de ambas series de geopolímeros radica en el carácter tixotrópico de los mismos, como consecuencia de un ratio mayor o menor de reactivo alcalino, siendo la tixotropía la capacidad que poseen algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos, para reducir su viscosidad aparente al aplicar una cierta cantidad de calor o energía mecánica. Tras la aplicación de la energía o calor, la viscosidad vuelve a aumentar bajo un esfuerzo cortante, seguido de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo, siendo este efecto función del tiempo (60).

De esta forma, resultó que los geopolímeros de la 1ª serie no presentaban carácter tixotrópico, dificultando así su moldeo, al contrario que los geopolímeros de la 2ª serie, que si mostraron un carácter tixotrópico, observándose además un conjunto mucho más homogéneo, sin burbujas (Figuras 1.6 y 1.7).



Figura 1.6: Geopolímero 1ª serie



Figura 1.7: Geopolímero 2ª serie

1.4. Requisitos del material

Este apartado ha sido enfocado a las características deseables en los reactivos y materiales empleados en los ensayos realizados en el presente trabajo. Se trata de explicar el por qué de la elección de dichos materiales y reactivos, en base sobre todo al carácter económico, disponibilidad, producción bibliográfica y toxicidad tanto para el medio ambiente como para la salud. En este aspecto, ha sido elegido el Fenol como contaminante orgánico a degradar, puesto que a pesar de su toxicidad, existe una amplia producción bibliográfica y ha sido estudiado de manera exhaustiva como uno de los contaminantes orgánicos más presentes en los efluentes industriales, lo que lo convierte en el contaminante modelo por excelencia. Además, es un reactivo relativamente barato y que normalmente está disponible en el laboratorio.

En cuanto a las materias primas empleadas para la fabricación de los geopolímeros, son todos reactivos de uso común en el laboratorio, cuyas propiedades y condiciones de uso son ampliamente conocidas. En este aspecto, cabe destacar el papel del hierro como catalizador. Este elemento sigue siendo la mejor opción como catalizador metálico para la descomposición de H_2O_2 en radicales hidroxilo, ya que presenta importantes ventajas como la alta abundancia, la compatibilidad medio ambiental y baja toxicidad, la elevada reactividad tanto para el ion ferroso como para el férrico, así como el bajo coste comercial debido al amplio suministro de catalizadores de hierro (61). No obstante, el empleo de hierro como catalizador puede llegar a suponer un problema medio ambiental debido a la incorporación de concentraciones relativamente elevadas de dicho elemento a los efluentes tratados mediante POAs. Y es que existe un límite para la concentración máxima de hierro en aguas para su vertido, establecido por la Unión Europea, que no puede superar las 2 ppm (25). Este aspecto es uno de los que hace atractivo la opción de emplear el catalizador atrapado en una matriz geopolimérica.