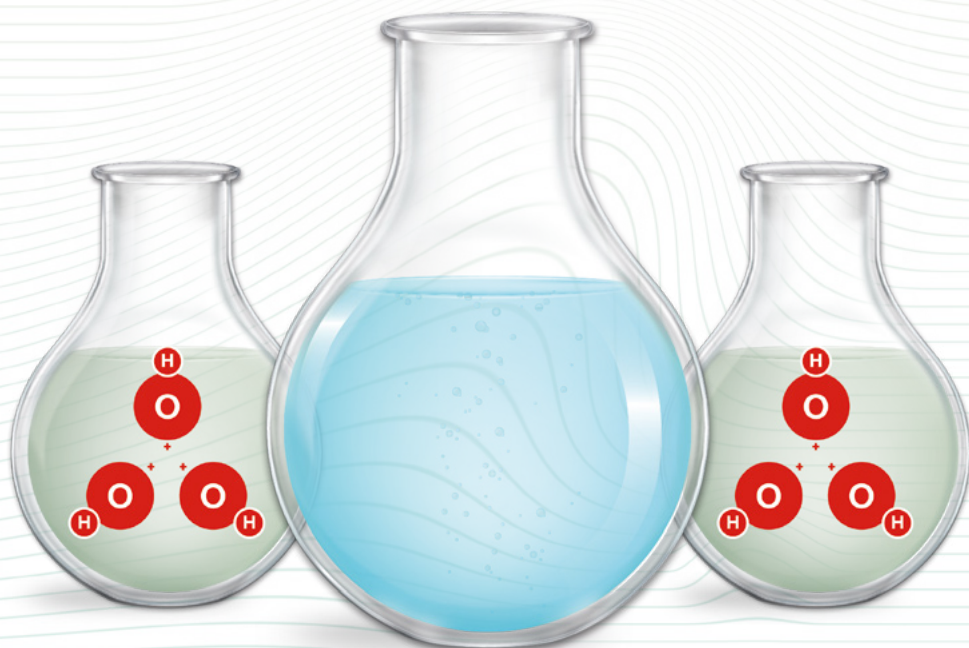


Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

Mayra Rodríguez Peña
Carlos Eduardo Barrera Díaz
Comps.



Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

Mayra Rodríguez Peña
Carlos Eduardo Barrera Díaz
Comps.



Toluca, 2020

Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

Mayra Rodríguez Peña
Carlos Eduardo Barrera Díaz
Comps.

Primera edición: agosto 2020
ISBN 978-607-633-187-3 (impreso)
ISBN 978-607-633-188-0 (PDF)


D.R. © Universidad Autónoma del Estado de México
Instituto Literario núm. 100 Ote.
C. P. 50000, Toluca, Estado de México
<http://www.uaemex.mx>

El presente libro cuenta con la revisión y aprobación de dos pares doble ciego, adscritos al Sistema Nacional de Investigadores, externos a la Universidad Autónoma del Estado de México.

El arbitraje estuvo a cargo de la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados, según consta en el expediente número 215/2019.

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Autónoma del Estado de México.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

 Esta obra queda sujeta a una licencia *Creative Commons* Atribución-No Comercial-Sin Derivadas 4.0 Internacional. Puede ser utilizada con fines educativos, informativos o culturales, ya que permite a otros sólo descargar sus obras y compartirlas con otros siempre y cuando den crédito, pero no pueden cambiarlas de forma alguna ni usarlas de manera comercial. Disponible para su descarga en acceso abierto en <http://ri.uaemex.mx>.

Hecho en México

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	13
--------------	----

CAPÍTULO 1

CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS RADICALES HIDROXILO

1.1 Importancia en el tratamiento de agua del radical hidroxilo	15
1.2 Radical hidroxilo	16
1.2.1 Características fisicoquímicas	17
1.3 Reactividad del radical hidroxilo	19
1.3.1 Reactividad con metales	19
1.3.2 Reactividad con compuestos orgánicos	22
1.4 Reacciones de radicales hidroxilo	24
1.5 Técnicas de detección y cuantificación	24
1.5.1 Cuantificación de •OH en la atmósfera	25
1.5.2 Cuantificación de •OH en agua	25
Referencias	26

CAPÍTULO 2

TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.1 Necesidad de los procesos de oxidación avanzada (POA) para tener un mundo más sostenible	29
2.2 El radical hidroxilo: origen de los POA y cómo la electroquímica entró a formar parte del mundo de oxidación avanzada	30
2.3 Procesos electroquímicos superficiales de oxidación avanzada	31
2.4 Procesos electroquímicos volumétricos de oxidación avanzada	35
2.5 Activación de oxidantes electrogenerados por irradiación de luz UV y la aplicación de ultrasonido	38
2.6 Futuro de las técnicas electroquímicas de oxidación avanzada	40
Referencias	41

CAPÍTULO 3

OZONO. GENERACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y APLICACIONES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

3.1 Características físicas y químicas del ozono	45
3.1.1 Aplicaciones del ozono	50
3.2 Generación de ozono	51
3.2.1 Determinación de ozono	52
3.3 Aplicación de ozono como proceso de oxidación avanzada	54
3.4 Procesos combinados ozono electroquímico	57
Conclusiones	58
Referencias	59

CAPÍTULO 4

PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

4.1 Antecedentes históricos	63
4.2 Descripción general	63
4.3 Características físicoquímicas	64
4.4 Formas de activación y descomposición	64
4.5 Métodos de obtención y ventajas competitivas en su uso	66
4.6 Usos y Aplicaciones	68
4.6.1 Aplicaciones ambientales del peróxido de hidrógeno	68
4.6.2 Aplicación en procesos de oxidación avanzada	68
4.7 Métodos de cuantificación peróxido residual	73
Referencias	74

CAPÍTULO 5

TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE HETEROGÉNEA: ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÓMICOS Y AMBIENTALES

5.1 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea	77
5.2 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea: aspectos cinéticos	84
5.3 Factores que afectan el desempeño de procesos fotocatalíticos en fase heterogénea	85
5.3.1 Preparación y activación del catalizador	85
5.3.1.1 Método sol-gel	86
5.3.1.2 Método de calcinación a alta temperatura	86
5.3.1.3 Método mezclado de solventes y calcinación a alta temperatura	86
5.3.1.4 Método de deposición química o física de vapor	87
5.3.1.5 Métodos oxidativos por vía química y electroquímica	87
5.3.2 Concentración del contaminante y del catalizador	87
5.3.3 Temperatura y pH	88
5.3.4 Longitud de onda e intensidad de la radiación	89
5.4 Impacto de las características del agua residual en la eficiencia del proceso	90
5.5 Consideraciones sobre la selección de condiciones operativas, el tipo de reactor y el modo de operación en procesos en fase homogénea y heterogénea	91
Referencias	94

CAPÍTULO 6

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UV

6.1 Procesos fotocatalíticos heterogéneos mediante radiación UV	97
6.2 Fotocatalizadores	100

6.2.1 Propiedades de los fotocatalizadores (ópticas, estructurales, morfológicas y texturales)	101
6.3 Eficiencia fotónica	105
6.4 Rendimiento cuántico	106
6.5 Campo de radiación	107
6.6 Tipos y selección de la fuente de radiación	109
6.7 Fenómenos de transporte en foto-reactores multifásicos	110
Referencias	113

CAPÍTULO 7

FOTOCATÁLISIS VIS

7.1 Contaminación del agua	117
7.2 Principales contaminantes	118
7.3 Procesos para remoción de contaminantes en agua	119
7.4 Fotocatálisis heterogénea	120
7.5 Semiconductores utilizados como fotocatalizadores	122
7.6 Degradación fotocatalítica de verde de malaquita usando películas delgadas de TiO ₂ modificado con Sn: Estudio de las rutas de reacción seguidas en la fotodegradación catalítica	124
Referencias	131

CAPÍTULO 8

ELECTROFOTOCATÁLISIS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES

8.1 Los fundamentos de la electrofotocatálisis	133
8.2 Los fotocatalizadores	136
8.2.1 Materiales modificados	137
8.2.2 Síntesis de los fotoelectrodos	139
8.3 Los sistemas electrofotocatalíticos	140
8.3.1 Parámetros operacionales	142
8.4 Aplicaciones en la degradación de contaminantes	144
8.4.1 Contaminantes orgánicos	146
8.4.2 Contaminantes inorgánicos	146
8.4.3 Aguas residuales reales	147
8.5 EFC aplicada a la desinfección	147
8.6 Conclusiones y perspectivas	148
Referencias	149

CAPÍTULO 9

ELECTROOXIDACIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

9.1 Fundamentos de electrocatálisis	153
9.2 Oxidación Electroquímica Avanzada (OEA)	154

9.3 Historia de los POEA	155
9.4 Fundamento y mecanismo de los POEA	156
9.5 Efecto del oxígeno molecular durante la degradación por OEA	162
9.6 Ventajas y desventajas de los POEA	164
9.7 Oxidación electroquímica avanzada indirecta	166
9.7.1 Especies reactivas de oxígeno	167
9.7.1.1 Ozono	168
9.7.1.2 Peróxido de hidrógeno	171
9.7.1.3 Radicales hidroxilos	172
9.7.2 Cloro activo	179
9.7.3 Peroxi-compuestos	184
9.7.3.1 Anión peroxodisulfato (persulfato) y radicales sulfato	184
9.7.3.2 Peroxidocarbonatos	188
9.7.3.3 Peroxofosfatos	189
9.8 Conclusión	190
Referencias	192

CAPÍTULO 10

PROCESOS FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

10.1 Reacción Fenton	201
10.1.1 Dosis de H_2O_2 / Fe^{2+}	201
10.1.2 Temperatura	202
10.1.3 pH	202
10.2 Procesos Fenton	202
10.2.1 Fenton homogéneo	202
10.2.2 Fenton heterogéneo	203
10.3 Clasificación de los procesos Fenton	203
10.3.1 Foto-Fenton / Solar-Fenton	203
10.3.2 Electro-Fenton / Foto Electro-Fenton	204
10.3.3 Galvano-Fenton	204
10.3.4 Sono Fenton / Sono Foto-Fenton	205
10.3.5 Fenton-like	205
10.3.6 Bioelectro-Fenton	206
10.4 Aplicaciones de los procesos Fenton en el tratamiento de aguas	206
10.4.1 Agua residual industrial	206
10.4.2 Agua residual de la industria farmacéutica	208
10.4.3 Agua residual de la industria textil	209
10.4.4 Plaguicidas	210
10.5 Procesos Fenton acoplados a tratamientos biológicos	210
10.5.1 Aplicaciones del proceso acoplado	211
10.5.2 Estrategia de acoplamiento	212
Referencias	214

CAPÍTULO 11

PROCESOS FENTON-LIKE

11.1 Tipos de sistemas Fenton	219
11.1.1 Fenton heterogéneo	219
11.1.2 Fenton homogéneo	219
11.1.3 Características físicas del catalizador	219
11.2 Fundamento de la reacción Fenton y Fenton-like	220
11.3 Variables y condiciones del proceso Fenton-like	222
11.3.1 Efecto del pH	222
11.3.2 Efecto de la temperatura	223
11.3.3 Efecto de la concentración	223
11.3.4 Agentes complejantes	224
11.4 Ventajas y desventajas	224
11.5 Aplicaciones	225
Referencias	226
CONSIDERACIONES FINALES	227

FOTOCATÁLISIS VIS

Dora Alicia Solís Casados^a, Luis Escobar Alarcón^b, Fernando González Zavala^c

7.1 Contaminación del agua

En las últimas décadas, la investigación de procesos que permitan la remoción de contaminantes presentes en el agua, principalmente las residuales, ha sido el foco de atención de un número cada vez mayor de investigadores alrededor del mundo (Centi & Perathoner, 2003; Wang *et al.*, 2007).

El problema de contaminación del agua se ha ido agravando fundamentalmente como consecuencia del desarrollo industrial y de la alta demanda de uso de diferentes compuestos en actividades domésticas, como los orgánicos, que en muchos casos son vertidos al medio ambiente sin estar sujetos a alguna regulación y por ende en general no se considera el daño potencial que pueden provocar a la salud humana, a otros seres vivos y en general a los diferentes ecosistemas en que se descargan (Alrousan *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2009). Éstas son las mayores fuentes de contaminación de ríos, arroyos, lagos y demás reservorios de agua.

Es importante mencionar que una contribución adicional de contaminación del agua se debe a la contaminación del aire y del suelo, particularmente la contaminación del aire con los gases de efecto invernadero, como los CO_x, NO_x y SO_x, eventualmente terminan contaminando el agua ya que regresan a la superficie de la tierra en forma de lluvia ácida, que posteriormente se filtran al subsuelo alcanzando las corrientes de agua subterránea y contaminando los cuerpos de agua (Srivastava *et al.*, 2004).

En México, los contaminantes provenientes de actividades industriales incluyen una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos entre los que se pueden destacar los pesticidas, herbicidas, hormonas, fármacos, y colorantes entre otros. El agua residual proveniente de las actividades domésticas contienen entre otros contaminantes hormonas, fármacos, bisfenol A y productos de uso personal como el triclosán; estos han sido denominados contaminantes emergentes y actualmente se analiza la posibilidad de que sean susceptibles de ser regulados en el futuro.

Es importante señalar que en México existen Normas Oficiales Mexicanas para descarga de agua residual en mantos acuíferos que establecen que para que el agua residual se viertan a ríos, lagos y demás mantos acuíferos cumplan con los límites máxi-

^a Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atzacmulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

^b Departamento de Física. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, carretera México-Toluca, La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México, C.P. 52750, México.

^c Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa. C.P. 52534, Ciudad de México, México.

mos permisibles de demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno y fósforo total (Normas 001, 002, 003 de la SEMARNAT). Lo anterior requiere que el agua proveniente de uso doméstico e industrial, denominada genéricamente como agua residual, sea tratada para eliminar los compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos contenidos en ella previo a su descarga al ambiente.

Específicamente, la NOM-001-SEMARNAT-1996 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales”. La NOM-002-SEMARNAT-1996 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado”. La NOM-003-SEMARNAT-1997 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público”.

Resulta por lo tanto fundamental investigar procesos alternativos o complementarios a los que de manera habitual se utilizan, que permitan remover contaminantes y por ende permitan cumplir con la normativa nacional.

7.2 Principales contaminantes

En términos generales, los contaminantes que se encuentran en el agua pueden tener origen orgánico, inorgánico o biológico, que provienen de actividades antropogénicas o que a través del ciclo del agua pueden retornar en la lluvia a los mantos acuíferos, aguas subterráneas y eventualmente al agua potable.

La presencia de contaminantes orgánicos en agua residual se ha convertido en una problemática de contaminación antropogénica que se ha ido agravando como consecuencia del desarrollo industrial y de la alta demanda en el uso de este tipo de compuestos orgánicos, los cuales una vez utilizados son vertidos al medio ambiente sin considerar el daño que pueden provocar y que en algunos casos además de persistir por largos periodos de tiempo en el ambiente, pueden causar daños severos a la salud humana por lo que son considerados peligrosos. Tal es el caso de los denominados contaminantes emergentes, debido entre otros factores a que no existe regulación para su uso y su adquisición, ya que diferentes casos no requieren prescripción médica, y por lo tanto son vertidos sin control alguno sobre el medio ambiente. Un problema adicional, es su elevada toxicidad que dependiendo de los resultados que arrojen las investigaciones sobre los efectos que tienen en la salud de los seres humanos y de los organismos acuáticos, así como de los datos de monitoreo respecto a su concentración en el agua residual los hace candidatos a una regulación en el futuro.

Entre los contaminantes emergentes más estudiados destacan los fármacos, como el diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno y naproxeno, así como esteroides y hormonas. Entre otros contaminantes que están presentes en las descargas de aguas domesticas está el triclosán que se genera a partir de los productos de uso personal, se encuentran también los tensioactivos por el uso de los detergentes, así como una gran variedad de subproductos de desinfección que contienen compuestos clorados.

Actualmente el agua residual proveniente de la industria textil representa una problemática importante a resolver derivada de las descargas de diferentes colorantes, entre los que podemos mencionar el azul de metileno, el naranja de metilo, el cristal violeta, el verde de malaquita, y el amarillo titanio, que son vertidos a los mantos acuíferos. Esto ha motivado numerosos estudios destinados a investigar como remover colorantes del agua residual usando diferentes moléculas modelo para probar diferentes técnicas y métodos de remoción.

El colorante conocido como verde de malaquita (VM, base carbinol):

es un colorante soluble en agua, usado en diversos procesos industriales, así como en acuicultura por su acción antiparasitaria; sin embargo, este colorante presenta una serie de problemas toxicológicos graves a la salud pública, al causar efectos cancerígenos y dañar diferentes órganos como el hígado, la vejiga y la tiroides, por lo que es de vital importancia su eliminación o remoción del agua residual (Culp & Beland, 1996).

Es importante señalar que este colorante está prohibido en países como Reino Unido, España y Chile en el uso alimenticio por su efecto cancerígeno (PYME, 2004); sin embargo, en México aún es muy usado en piscicultura, odontología para detectar la placa bacteriana, en microbiología ya que es activo ante una gran variedad de parásitos externos y agentes patógenos como hongos y bacterias; se usa también en el tratamiento contra parásitos protozoos de agua dulce y como colorante en una gran variedad de productos de limpieza. Se debe mencionar que a pesar de sus efectos adversos también se utiliza como colorante en alimentos. De lo anteriormente mencionado, es claro que el verde de malaquita es uno de los contaminantes orgánicos que se encuentran en el agua residual industrial, hospitalaria y doméstica por lo que es de vital importancia su eliminación o remoción siendo la razón de que haya atraído nuestra atención para su estudio.

7.3 Procesos para remoción de contaminantes en agua

En términos generales el tratamiento del agua residual consiste en diferentes etapas que involucran diversos procesos físicos, químicos y biológicos, cuyo propósito final es reducir tanto como sea posible los contaminantes presentes en el agua proveniente de efluentes industriales y domésticos. Su objetivo principal es producir agua limpia o reutilizable que no tenga impacto negativo en el ambiente.

Usualmente, en las etapas iniciales se remueven partículas sólidas mediante sedimentación, por gravedad cuando las partículas son grandes, o usando la floculación o coagulación cuando se trata de sólidos en suspensión coloidal. En el caso de que estén presentes aceites o grasas, estas se pueden eliminar por decantado o filtrado. Típicamente en esta etapa se elimina entre el 60 y 70% de los sólidos presentes.

En la segunda etapa se utilizan procesos biológicos para remover la materia orgánica disuelta utilizando microorganismos que consumen la materia orgánica produciendo los denominados fangos que se retiran mediante decantación y sedimentación. En la

siguiente etapa se trata de eliminar los microorganismos patógenos, que no fueron removidos en las etapas anteriores, a través de procesos de desinfección tales como la cloración, ozonización o bien utilizando radiación ultravioleta.

Es importante mencionar que existen contaminantes orgánicos persistentes, como los mencionados contaminantes emergentes y los colorantes, que no pueden ser removidos o eliminados en los procesos descritos anteriormente requiriéndose el estudio de procesos que permitan su eliminación total o parcial.

Entre los métodos que han sido más estudiados destacan los denominados procesos de oxidación avanzada (POA), concepto introducido por William H. Glaze en 1987, definidos como “aquellos procesos que involucran la generación de radicales hidroxilos en cantidades suficientes para afectar la purificación del agua” (Glaze *et al.*, 1987).

Cabe señalar que el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) posee propiedades para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar ordenes de magnitud más rápido (10^6 - 10^{12}) que oxidantes tradicionales como el ozono o el peróxido de hidrógeno. Entre los POA se pueden mencionar procesos de ozonización con peróxido de hidrógeno, fotólisis con luz ultravioleta, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea, entre otros.

Entre las tecnologías alternativas para la oxidación y remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual, en los últimos años se han llevado a cabo trabajos de investigación en fotocátalisis heterogénea ya que entre sus ventajas destaca el hecho de que es posible conseguir la mineralización completa del contaminante transformándolo en CO_2 y agua (Chatterjee & Dutta, 2008).

La fotocátalisis es uno de los procesos más prometedores para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en agua residual, ya que en ese caso se trata de llevar a cabo la mineralización de tales compuestos con ventajas importantes con otros procesos, como el de absorción en el que el contaminante se queda ocluido o absorbido en el interior poroso de un material y para eliminarlo y reutilizar el adsorbente se requiere de un tratamiento posterior, otra ventaja es que es un proceso sustentable y ambientalmente amigable al producir solo agua y CO_2 ; éste es el motivo por el cual la fotocátalisis se ha convertido en una de nuestras líneas de investigación y que abordamos en este capítulo.

7.4 Fotocátalisis heterogénea

Como ya se mencionó previamente, la fotocátalisis es la aceleración de una reacción química en presencia de un catalizador que es activado por luz. Este proceso hace uso de un semiconductor como catalizador, en general un óxido metálico, y oxígeno como agente oxidante. Cuando un semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida del material, ocurre la absorción de los fotones incidentes. Como resultado de la absorción de un fotón, se enviará un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva en la banda de valencia; a este proceso físico se le denomina la creación de un par electrón-hueco.

Como ejemplo considérese el dióxido de titanio (TiO_2), que es un semiconductor con una energía de banda prohibida de 3.2 eV para la fase anatasa; esto significa que para poder crear un par electrón-hueco, se debe irradiar este material con luz de longitud de onda menor a 387 nm, estas longitudes de onda corresponden a la región de luz ultravioleta del espectro electromagnético (SES, 1994).

El siguiente paso del proceso fotocatalítico es que una vez fotogenerados, el electrón y el hueco comenzaran a moverse dentro del semiconductor, si se producen en su interior, o sobre su superficie, si se generan en las proximidades de esta. Si suponemos, como ya se ha comentado, que tenemos una partícula de un semiconductor inmersa en un medio acuoso, los huecos en la superficie interaccionaran con el agua adsorbida sobre el catalizador dando lugar a reacciones de oxidación del agua con la consecuente formación de radicales hidroxilo, la principal especie activa en los procesos de oxidación avanzada. De manera paralela, los electrones que llegan a la superficie del semiconductor a través de reacciones de reducción del oxígeno disuelto en la solución, promoverán la formación del radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que eventualmente, después de algunas reacciones químicas adicionales, también dará lugar a radicales hidroxilo.

Es importante mencionar que una parte importante de los pares electrón-hueco producidos se recombinará antes de llegar a la superficie del semiconductor y como consecuencia se reducirá la eficiencia del proceso fotocatalítico, de tal manera que un problema adicional a resolver es disminuir, tanto como sea posible, la recombinación pares electrón-hueco. Como etapa final del proceso fotocatalítico, están los radicales hidroxilo, los cuales son extraordinariamente reactivos, atacaran a la mayor parte de los compuestos orgánicos destruyéndolos completamente transformándolos en CO_2 y agua.

Es importante hacer hincapié que en una gran mayoría de los trabajos que reportan la remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual utilizan la fotocatalisis heterogénea, esto significa que el semiconductor es sólido y los contaminantes se encuentran en solución acuosa; esto tiene la ventaja de que se facilita la remoción del fotocatalizador del sistema de reacción evitándose un proceso de separación posterior a la reacción. En general el fotocatalizador se usa en forma de polvo, aunque se debe mencionar que de esta manera se tendrá la dificultad de remover el polvo del agua tratada una vez que finaliza la reacción y en ocasiones esto se convierte en un problema, ya que se pierde el catalizador, y que además al no ser removido del agua tratada se convierte en un contaminante adicional.

En la última década se han realizado numerosos experimentos para obtener catalizadores en forma de película delgada, que tiene la ventaja de fácil remoción del catalizador y utiliza cantidades de material mucho menores al tener espesores del orden de las centenas de nanómetro. Estas estructuras materiales se pueden obtener por técnicas químicas como la técnica de sol-gel o por técnicas físicas como la ablación láser o la pulverización catódica, lo que ha permitido un avance importante en el desarrollo de nuevos o mejores materiales fotocatalíticos.

Se debe mencionar que existe también la fotocatalisis homogénea; en este proceso, el fotocatalizador se encuentre en fase líquida en contacto con el agua residual

en la cual se pretende degradar algún compuesto orgánico contaminante; en este un inconveniente importante es la separación del catalizador de la solución ya que en general a pesar de remover el contaminante, el catalizador termina perdiéndose y sobre todo convirtiéndose en un contaminante adicional.

Existe también el proceso fotocatalítico enzimático, el cual se ha estudiado con menor frecuencia y se encuentra pocas veces reportado en la literatura, aunque es un proceso viable, ya que las enzimas en solución pueden permanecer en el agua tratada posterior a la reacción de fotodegradación no causando efectos adversos que se hayan reportado hasta ahora en los seres vivos y en la flora y fauna acuáticos; una limitante del proceso enzimático es la poca reproducibilidad de los resultados obtenidos en la degradación de algunos compuestos orgánicos, lo cual sugiere que se tienen reacciones adicionales a la de degradación. Esto es un hecho que aun requiere de un investigación adicional.

7.5 Semiconductores utilizados como fotocatalizadores

Como se mencionó en la sección anterior los materiales fotocatalíticos deben ser semiconductores por lo que definiremos que es un semiconductor. De acuerdo con sus propiedades eléctricas los materiales se dividen en conductores, semiconductores y aislantes; los primeros son muy buenos conductores de electricidad, a saber, es muy fácil hacer circular por ellos electrones, ejemplo de estos son los metales como el cobre (Cu), el aluminio (Al), el titanio (Ti), el hierro (Fe), estaño (Sn), etc.; en contraposición, los aislantes por su parte son malos conductores de electricidad, a saber, es muy difícil mover electrones a través de ellos, ejemplos de estos son el vidrio, plásticos, cuarzo y algunos cerámicos entre otros; un semiconductor es un material que conduce la electricidad de manera intermedia entre un conductor y un aislante, esto es, permite el paso de electrones aunque de manera menos eficiente que un metal, ejemplos de ellos son el silicio, el germanio, el carbono, y algunos compuestos como el arseniuro de galio (GaAs), el dióxido de titanio (TiO_2), el pentóxido de vanadio (V_2O_5), el óxido de estaño (SnO_2), entre otros. Lo anterior se puede entender utilizando la denominada estructura de bandas de energía, la cual se muestra en la siguiente figura:

Figura 7.1 Diagrama para representar la estructura de bandas



La figura representa en la banda inferior la que se denomina como banda de valencia, la cual se encuentra llena de electrones, en la parte superior se tiene otra banda, la banda de conducción, que está totalmente vacía de electrones; entre ellas, se encuentra una

zona en la que no es posible que permanezca un electrón conocida como la banda prohibida también referida como el *band gap* y que se representa como E_g ; se define como una barrera energética que se debe vencer en un semiconductor para que se transfiera un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Como se ilustra, la separación entre la banda de valencia y la de conducción determina el comportamiento eléctrico de un material. Si el valor de esta banda es mayor a 4 eV es denominado aislante, si es igual a cero, las bandas se traslapan y se le denomina conductor y si es menor que 4 eV se trata de un semiconductor.

Para que exista movimiento de electrones, estos deben estar en la banda de conducción, lo cual ocurre todo el tiempo en el caso de los conductores, en el caso de los semiconductores es necesario proporcionar energía al material para que los electrones se transfieran de la banda de valencia a la de conducción, la energía requerida debe ser al menos igual al valor de la banda prohibida (SES, 1994). Una forma de lograr esto es iluminando el semiconductor con luz cuya longitud de onda sea equivalente a la energía del *band gap*. Debemos recordar que la luz es una onda electromagnética que transporta energía la cual puede calcularse utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (7.1)$$

En esta ecuación λ es la longitud de onda de la luz, este valor determina su color, y su valor se da en nanómetros (nm) para obtener la energía en electrón volts (eV). Luego entonces si tenemos TiO_2 con energía de banda prohibida de 3.2 eV, para pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción requerimos iluminar el material con luz de longitudes de onda menores a 387 nm. Bajo esta condición estaremos produciendo pares electrón-hueco que como ya menciono es el paso inicial del proceso fotocatalítico. Es importante mencionar que la región visible del espectro electromagnético va de los 400 nm, color azul, hasta los 700 nm que corresponde al color rojo. Valores menores a 400 nm corresponden a la región ultravioleta mientras que mayores a 700 nm corresponden al infrarrojo.

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores tales como: ZnO ($E_g = 3.4$ eV), Fe_2O_3 ($E_g = 2.2$ eV), CdS ($E_g = 2.4$ eV), SnO_2 ($E_g = 3.7$ eV), TiO_2 ($E_g = 3.2$ eV), V_2O_5 ($E_g = 2.3$ eV), entre otros, e incluso la mezcla de varios semiconductores. En general, se considera que el fotocatalizador ideal debe cumplir con las siguientes propiedades: ser fotoactivo, ser soluble en agua, ser biológica y químicamente inerte, ser químicamente estable a la luz UV o visible, tener bajo costo y ser no-toxico.

Tradicionalmente se han usado materiales en forma de polvo entre los que destaca el TiO_2 en su fase anatasa, que es un material semiconductor que cumple con las propiedades antes señaladas; sin embargo, tiene la desventaja de que su energía de banda prohibida es de 3.2 eV, lo que hace que este material no sea fotoactivo con luz visible. Es importante señalar que existe mucho interés en utilizar la luz solar para activar fotocatalizadores debido a ventajas evidentes como son su abundancia, dispo-

nibilidad natural y costo nulo, por lo que en los últimos años se han dedicado esfuerzos importantes para investigar como disminuir el valor de la brecha prohibida de algunos semiconductores utilizados en fotocatalisis.

El espectro solar está compuesto *grasso modo* de la siguiente manera: el 5% aproximadamente corresponde al rango de longitudes de onda entre 300 y 400 nm; el 43 % corresponde a la región visible entre 400 y 700 nm y el restante 52 % a longitudes de onda entre 700 y 2500 nm la región del cercano infrarrojo. Cabe señalar que la mayoría de los materiales empleados como fotocatalizadores requieren luz ultravioleta para producir pares electro-hueco por lo que solo aprovecharían una pequeña fracción del espectro solar. Lo anterior sugiere que se debe investigar en la forma en que fotocatalizadores convencionales (TiO_2) absorban la parte visible del espectro. Se han propuesto diferentes estrategias para lograr esto, como dopar al semiconductor con algunos metales como bismuto, estaño, plata, níquel y cobalto por citar algunos (Sahoo *et al.*, 2013); dopándolo con no-metales como carbono y nitrógeno (Campos-González *et al.*, 2014),

Con el propósito de reducir la energía de banda prohibida y por ende aprovechar una fracción mayor de la luz solar, se ha propuesto acoplar diferentes fases del mismo semiconductor como anatasa y rutilo del TiO_2 así como acoplando diferentes semiconductores como TiO_2 y Fe_2O_3 .

En algunos casos, esto tiene algunas ventajas adicionales, por ejemplo, la incorporación de metales (Ag, Au, Cu, Fe) hará que estos funcionen como una trampa de electrones disminuyendo la rapidez de recombinación; algo similar ocurre en el caso de los semiconductores acoplados, se promueve la transferencia de electrones entre las bandas de conducción, lo que también reduce la rapidez de recombinación del par hueco-electrón. Sin embargo, en algunos casos reducir la energía de banda prohibida también da lugar a que el proceso de recombinación del par hueco-electrón se incremente.

Un problema importante que surge al investigar fotocatalizadores que sean fotoactivos con luz visible, es la fuente de iluminación utilizada ya que el uso de la luz solar directa conlleva problemas de variaciones en intensidad dependiendo de las condiciones ambientales lo cual dará lugar a no reproducibilidad de los resultados (Amor *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2004). Lo anterior a llevado al uso de simuladores solares que son fuentes de luz que proporcionan una radiación con características espectrales muy parecidas a las del sol de manera controlada simulando incluso condiciones como la presencia de edificios o árboles.

7.6 Degradación fotocatalítica de verde de malaquita usando películas delgadas de TiO_2 modificado con Sn: Estudio de las rutas de reacción seguidas en la fotodegradación catalítica

En esta sección, se presenta un ejemplo de aplicación de la fotocatalisis, en el cual se utilizan como fotocatalizadores películas delgadas de óxido de titanio modificadas con diferentes cantidades de estaño con el propósito de investigar su respuesta al ser activadas con luz visible. Se uso como fuente de radiación un simulador solar que provee luz

solar simulada, de manera que se tenga la intensidad constante y por lo tanto la única variable a analizar sea el efecto que tienen los diferentes catalizadores.

Se presentan resultados de su caracterización fisicoquímica, así como de su desempeño fotocatalítico para la degradación del colorante verde de malaquita (VM) en solución acuosa. Se incluye el estudio para determinar que especies son las responsables de la degradación del colorante para tratar de establecer la ruta en que se lleva a cabo la reacción. Los fotocatalizadores se sintetizaron en forma de película delgada utilizando una variante de la técnica de ablación láser en que se combinan dos plasmas producidos simultáneamente que se propagan paralelos (González Zavala *et al.*, 2018); se eligió esta técnica ya que permite preparar películas delgadas de TiO_2 con diferente contenido de estaño de manera simple variando las condiciones en que se produce el plasma de estaño.

Para la obtención de estos fotocatalizadores se utilizó un láser de Nd: YAG con emisión en 1064 nm, una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Las películas se depositaron en sustratos de vidrio, dentro de una cámara a una presión de trabajo de 1.2×10^{-5} Torr. El haz láser se introduce a la cámara a través de ventanas transparentes de vidrio, enfocándolo con lentes esféricas sobre la superficie de los blancos. Se utilizaron blancos de óxido de titanio y estaño metálico, ambos con una pureza de 99.99%, 25.4 mm de diámetro y 6 mm de espesor. Los blancos se colocan de manera tal que las superficies se encuentran en el mismo plano y las líneas de expansión de los plasmas son paralelas, la distancia blanco-sustrato se conservó fija en 5.5 cm. Los tiempos de depósito fueron de 45 minutos.

Con la finalidad de obtener materiales de composición variable se hacen interactuar ambos plasmas y variando la energía de ablación sobre el blanco de estaño se puede controlar la cantidad que se incorpora en la película delgada de titanio-estaño, la fluencia que se usa en el blanco de titanio se fijó en 12 J/cm^2 para todos los experimentos mientras que para el blanco de estaño la fluencia se varió de $2 - 12 \text{ J/cm}^2$. Todos los depósitos se hicieron a temperatura ambiente.

Con el propósito de mejorar la calidad cristalina de los depósitos obtenidos posteriormente se les hizo un tratamiento térmico a 450°C durante 2 horas.

Los materiales obtenidos se caracterizaron para determinar la composición química elemental con espectroscopía de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), el entorno químico de los elementos presentes se investigó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Las propiedades ópticas, índice de refracción, ancho de banda prohibida y espesor se determinaron a partir de los espectros de transmitancia obtenidos por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis Spectroscopy).

La evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo en un sistema de reacción tipo *batch* colocando una película delgada con un área aproximada de 1 cm^2 . Se utilizaron 25 ml de una solución de verde de malaquita con una concentración de $10 \mu\text{mol/L}$. El sistema se irradió usando luz solar simulada utilizando un simulador solar a una densidad de potencia de 30 mW/cm^2 . El grado de degradación se siguió moni-

toreando la disminución en intensidad de la banda de absorbancia característica del VM localizada en 619 nm. Como primer paso se construyó una curva de calibración determinando la absorbancia en 619 nm de soluciones con concentraciones conocidas de verde de malaquita. Para determinar el grado de degradación como función del tiempo de irradiación, se adquirieron los espectros de absorbancia de alícuotas que se tomaron directamente del sistema de reacción, cada 15 minutos durante la primera hora y posteriormente cada 30 minutos durante 2 horas.

El porcentaje de conversión se obtuvo mediante la ecuación:

$$X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (7.2)$$

donde C_0 es la concentración inicial y C_t la concentración al tiempo t . Se asumió que la reacción de degradación es de orden uno para calcular las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales usando el método integral graficando $\ln(C_t)$ contra el tiempo t . Para investigar la ruta de reacción que sigue la degradación del verde de malaquita se llevó a cabo la reacción adicionando por separado moléculas reactivas, como la trietanolamina (TEOA), el alcohol isopropílico (IPA) y benzoquinona (BZQ), las cuales se usan como secuestradores de huecos (h^+), radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y electrones (e^-) (González Zavala *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).

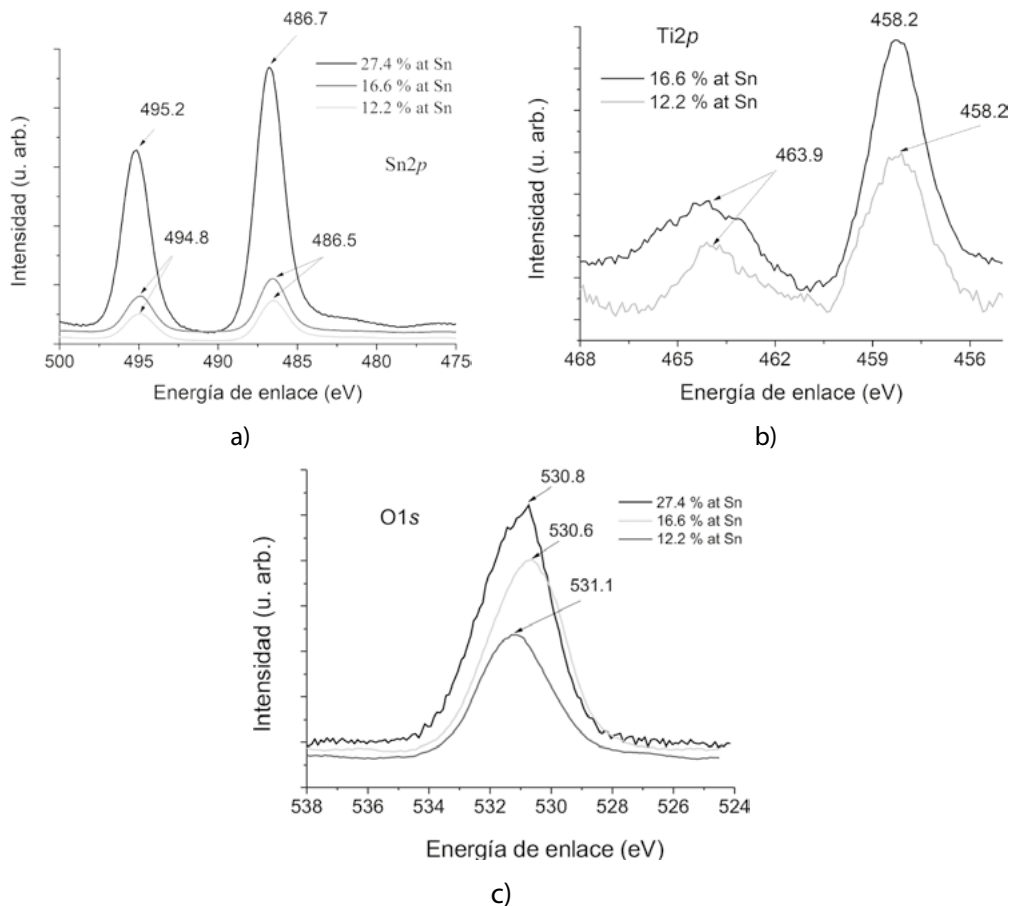
La caracterización composicional de los fotocatalizadores muestra que la cantidad de estaño contenido en las películas delgadas varía de 4.3 hasta 16.6 % at. en función de la fluencia utilizada para ablacionar el blanco de estaño. En la tabla 7.1 se muestran la composición química determinada por EDS para las diferentes fluencias utilizadas para la ablación del estaño; se incluyen los datos de una película solo de óxido de titanio y una solo de óxido de estaño.

Tabla 7.1 Composición química de las películas delgadas depositadas a diferentes fluencias láser

F (J/cm ²)	Ti (% at)	Sn (% at)	Sn/Ti
12 (Ti)	35	0	-
2	8.4	4.3	0.5
6	10.1	12.2	1.2
12	11.2	16.6	1.48
12 (Sn)	0	27.4	

Del estudio el entorno químico de los elementos presentes en la película delgada usando XPS, se observó en los espectros panorámicos que en los depósitos están presentes principalmente titanio, estaño y oxígeno; se observa también carbono, el cual es carbono adsorbido del ambiente, pero que usa para corregir el desplazamiento por carga en los espectros centrando la señal más intensa en 284.6 eV.

Figura 7.2 Espectros XPS de las películas delgadas en las regiones de: a) Sn 2p, b) Ti 2p y c) O 1s



Algunos de los espectros de alta resolución de las regiones de estaño 2p, titanio 2p y oxígeno 1s se muestran en la figura 7.2. En la figura 7.2. a) se presentan los espectros en la región de Sn 2p de 3 películas delgadas, se observa que en el caso de la película con mayor contenido de estaño (27.4 % at.), el espectro se compone por 2 señales simétricas e intensas centradas en 486.7 y 495.2 eV atribuidas a los orbitales 3d 5/2 y 3d 3/2 del Sn con estado de oxidación +4, indicativo de la formación de SnO₂.

Para las películas delgadas compuestas por titanio y estaño, se observa en la que tiene un contenido de 16.6 % at. de Sn un desplazamiento hacia energías de enlace menores, 486.4 y 494.8 eV, así como una disminución importante en la intensidad, lo cual puede atribuirse a un óxido con deficiencia de oxígeno, SnO_{2-x} y una menor cantidad de estaño; la película con 12.2 % at de Sn presenta energías de enlace similares observándose que la intensidad disminuye aún más revelando un menor contenido de Sn.

Los espectros de la región de Ti2p se muestran en la figura 7.2. b), se observa que en las dos películas están presentes dos picos centrados en 458.2 y 463.9 eV correspondientes a los orbitales 2p 3/2 y 2p 1/2, respectivamente del titanio con estado de oxidación +4 revelando la formación de TiO₂. La figura 7.2 c) muestra los espectros

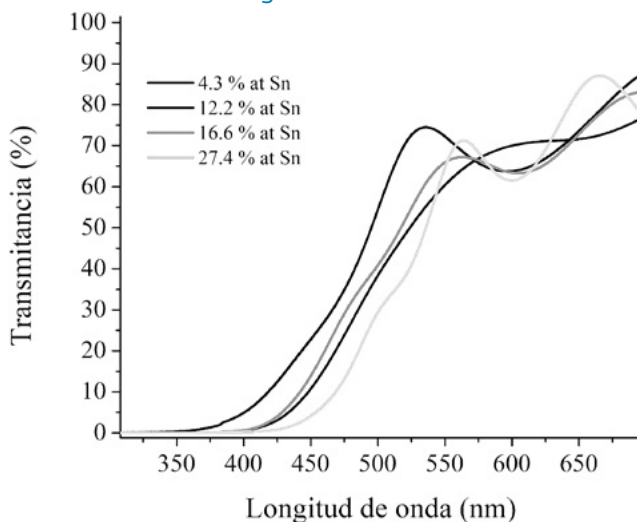
de la región del oxígeno O1S, que en general sugirieren que existe SnO₂, así como TiO₂ y una mezcla de óxidos de Ti y Sn.

Las propiedades ópticas se determinaron de los espectros de UV-Vis mostrados en la figura 7.3, donde se presentan los espectros de transmitancia correspondientes a las películas delgadas depositadas, se observa que el borde de absorción de las películas se desplaza a longitudes de onda mayores al aumentar el contenido de Sn indicativo de una disminución de la energía de banda prohibida. A partir de estos espectros, el índice de refracción y el espesor fueron calculados con el método de Goodman, la energía de banda prohibida se determinó utilizando el método de Tauc (Goodman, 1978). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 7.2. Se observa claramente que la incorporación de estaño lleva a la disminución de la energía de banda prohibida, obteniéndose en los extremos una energía de banda prohibida de 3.2 eV para el fotocatalizador de TiO₂ y 2.7 eV en el caso del SnO₂.

Tabla 7.2 Propiedades ópticas de las películas delgadas Ti-Sn

% at Sn	Índice de refracción	Espesor (nm)	Energía de banda prohibida (eV)
0			3.2
4.3	2.3	542	3.1
12.2	1.8	710	2.8
16.6	2.0	665	2.8
27.4	2.2	699	2.7

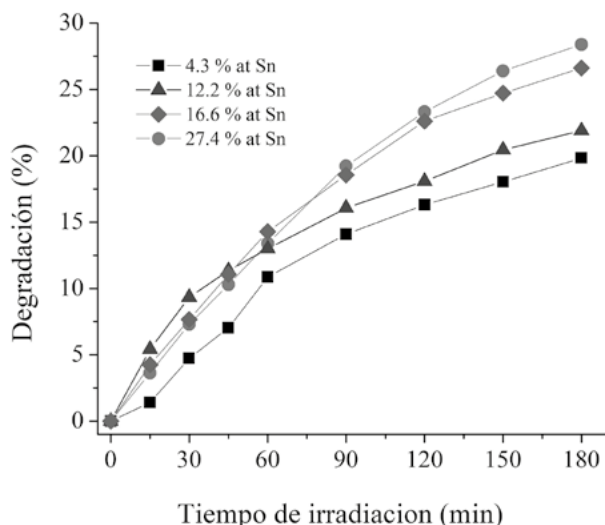
Figura 7.3 Espectros de transmitancia de las películas delgadas de Ti-Sn



Las películas delgadas se evaluaron como fotocatalizadores en la reacción de fotodegradación del colorante verde de malaquita que se utilizó como molécula modelo. Los resultados obtenidos son interesantes, aun cuando se observan bajos porcentajes de degradación catalítica (19-28%), como se observa en la figura 7.4.

En este caso de estudio era de gran importancia determinar las constantes cinéticas de rapidez de reacción inicial en la zona conocida como región cinética o lineal y con bajas conversiones (Jean *et al.*, 1983). Un dato que es importante resaltar es que el proceso no catalizado usando las mismas condiciones de reacción, concentración de 10 $\mu\text{moles/l}$ y la radiación solar simulada presenta una menor degradación; el uso del TiO_2 como fotocatalizador en el sistema de reacción incrementa el grado de degradación, además se observa que la modificación del TiO_2 con Sn en este caso mejora notablemente la degradación fotocatalítica. Las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales se presentan en la tabla 7.3, se observa como con el incremento en el % at de Sn se incrementa paulatinamente la constante de rapidez de reacción inicial, alcanzando un máximo en el fotocatalizador que contiene 16.6 % at Sn, con un mayor contenido de Sn la constante de rapidez de reacción se ve disminuida ligeramente.

Figura 7.4. % de degradación de verde de malaquita usando los diferentes fotocatalizadores Ti-Sn



En la tabla 7.3 se presentan también las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales de las reacciones catalizadas e influenciadas por el uso de moléculas reactivas trietanolamina (TEOA), 2-propanol (IPA) y benzoquinona (BZQ), que funcionan como secuestradoras de huecos (h^+), radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y de electrones (e^-) respectivamente. El uso de estas moléculas en las reacciones permite obtener información de la ruta de reacción que sigue el proceso de degradación fotocatalítico.

Tabla 7.3 Constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales

	K_{inicial}	K_{TEOA}	K_{IPA}	K_{BZQ}
No catalizado	0.0017	0.1724	0.0307	-
0	0.0019	0.0118	0.0012	-
4.3	0.0019	0.0112	0.0011	-
12.2	0.0024	0.0102	0.0022	-
16.6	0.0033	0.0140	0.0029	-
27.4	0.0023	0.0106	0.0022	-

Se ha reportado que los colorantes, entre los que destaca el verde de malaquita, tienen la habilidad de que al estar fotoexcitados emiten un electrón que se transfiere a la banda de conducción del semiconductor usado como fotocatalizador (Barbero & Vione, 2016). En este caso la radiación es absorbida por el colorante y no por el óxido semiconductor, lo que es diferente del proceso de fotocatalisis heterogénea, donde el fotocatalizador absorbe la radiación y produce moléculas reactivas transitorias como los huecos (atrapados sub-superficialmente y en la superficie), los radicales $\bullet\text{OH}$ (atrapados en la superficie del catalizador o libres en la solución) y los e^- atrapados.

La degradación de la molécula del verde de malaquita inicia con la inyección de electrones de la molécula de colorante a la banda de conducción del semiconductor; esta ruta de reacción se destaca cuando se usa benzoquinona como molécula reactiva, ya que funciona como una trampa de los electrones que se generan en el colorante, la reacción simplemente se ve inhibida, no se observa la degradación del colorante y se observa además que hay problemas de interferencia en el espectro UV debido a la transformación de intermediarios que absorben radiación a la misma longitud de onda de la absorción máxima del colorante.

Cuando se usa la Trietanolamina (TEOA), ésta interacciona y bloquea los h^+ fotogenerados en el semiconductor, en este caso se observa un incremento en la constante cinética de rapidez de reacción inicial; esto puede explicarse en términos de la recombinación del par electrón-hueco, ya que los huecos h^+ interaccionan con la TEOA, inhibiéndose la recombinación del par hueco-electrón y promoviendo que los electrones fotogenerados reduzcan el oxígeno formando los radicales superóxido $\bullet\text{O}_2$.

El uso de una molécula reactiva como el 2-propanol (IPA), que interacciona con radicales transitorios como los hidroxilo $\bullet\text{OH}$ nos permite observar que estos radicales si se forman y sobre todo hacen evidente su participación en la degradación del colorante debido a la ligera disminución de la constante de rapidez de reacción cuando se usa esta molécula como secuestrador de radicales $\bullet\text{OH}$ respecto de la constante de rapidez de reacción inicial del proceso fotocatalizado sin molécula reactiva.

El caso del proceso no catalizado presenta diferencias en la ruta de reacción observada, sobre todo al observarse que en esa reacción se forman radicales $\bullet\text{OH}$ en una proporción tal que al inhibirlos se incrementa la constante de rapidez de reacción inicial. Estos resultados son de gran importancia ya que permiten concluir que la mo-

lécua verde de malaquita se degrada fotocatalíticamente vía un proceso de reducción, principalmente con los radicales superóxido generados, no obstante que en el caso no catalizado hay una formación importante de radicales $\cdot\text{OH}$ que intervienen disminuyendo la rapidez de reacción.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al proyecto SIEA-UAEM con clave 4488 y al proyecto CONACyT CB-240998.

Referencias

- Alrousan, D. M. A. *et al.* (2009). "Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO_2 films" en *Water Research*, vol. 43(1), pp. 47-54.
- Amor, C. *et al.* (2015). "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, pp. 261-268.
- Barbero, N. & D. Vione (2016). "Why dyes should not be used to test the photocatalytic activity of semiconductor oxides" en *Environmental Science & Technology*, vol. 50(5), pp. 2130-2131.
- Campos González, E. *et al.* (2014). "Advanced electrochemical oxidation of methyl parathion at boron-doped diamond electrodes" en *American Chemical Society*, vol. 58(3), pp. 315-321.
- Centi, G. & S. Perathoner (2003). "Remediation of water contamination using catalytic technologies" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41(1-2), pp. 15-29.
- Chatterjee, S., & T. K. Dutta (2008). "Complete degradation of butyl benzyl phthalate by a defined bacterial consortium: role of individual isolates in the assimilation pathway" en *Chemosphere*, vol. 70, pp. 933-941.
- Culp, S. J. & F. A. Beland (1996). "Malachite green: a toxicological review" en *Journal of the American College of Toxicology*, vol. 15(3), pp. 219-238.
- Diario PyME (2004). "Verde malaquita está totalmente prohibido". Disponible en <https://web.archive.org/web/20080228222720/http://www.diariopyme.cl/newtenberg/1565/article-57595.html>.
- Glaze, W. H., J. W. Kang & D. H. Chapin (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation" en *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9(4), pp. 335-352.
- Gogate, P. R. & A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions" en *Advances in Environmental Research*, vol. 8(3-4), pp. 501-551.
- Gomes, A. I. *et al.* (2009). "Inactivation of bacteria *e. coli* and photodegradation of humic acids using natural sunlight" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88(3-4), pp. 283-291.
- Gonçalves, M. S. T. *et al.* (2005). "Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dye-bath wastewater by heterogeneous photocatalysis" en *Dyes and Pigments*, 64(2), 135-139.
- González Zavala, F. *et al.* (2018). "Agmodified vanadium oxide photocatalytic thin films deposited by a two parallel ablation plasmas configuration" en *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vo. 13(2), pp. 511-518.

- González Zavala, F. *et al.* (2018). "Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications" en *Catalysis Today*, 305, 102-107.
- Goodman, A. M. (1978). "Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer" en *Applied Optics*, vol. 17(17), p. 2779.
- Miquel, Jean, M. Hernández Luna & J. L. Herce Vigil (1983). *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*, México: UNAM.
- Muruganandham, M. & M. Swaminathan (2004). "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension" en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81(4), pp. 439-457.
- Sahoo, C., A. K. Gupta & A. Pal (2005). "Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂" en *Desalination*, vol. 181(1-3), pp. 91-100.
- SES (1994). *The UV/oxidation handbook, solarchem environmental systems*, Markha: Ontario.
- Sohrabi, M. R. & M. Ghavami (2008). "Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153(3), pp. 1235-1239.
- Solís Casados, D. *et al.* (2013). "Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni_x:TiO₂ thin films" en *Fuel*, vol. 110, pp. 17-22.
- Srivastava, S., R. Sinha & D. Roy (2004). "Toxicological effects of malachite green" en *Aquatic Toxicology*, vol. 66(3), pp. 319-329.
- Wang, H. *et al.* (2007). "Formation of hydrogen peroxide and degradation of phenol in synergistic system of pulsed corona discharge combined with TiO₂ photocatalysis" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141(1), pp. 336-343.
- Wu, S. Z., K. Li & W. D. Zhang (2015). "On the heterostructured photocatalysts Ag₃VO₄/g-C₃N₄ with enhanced visible light photocatalytic activity" en *Applied Surface Science*, vol. 324, pp. 324-331.
- Xu, D., *et al.* (2015). "Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 164, pp. 380-388.
- Xu, L. *et al.* (2015). "One-pot-solvothermal preparation and enhanced photocatalytic activity of metallic silver and graphene co-doped BiVO₄ ternary systems" en *Applied Surface Science*, vol. 332, pp. 682-693.

- Kallel, M. *et al.* (2009). "Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 150(2-3), pp. 391-395.
- Krishnasamy Sivagami, D. A. (2018). "Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation proces" en *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 51, pp. 340-349.
- Li, X. *et al.* (2018). "Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 492-506.
- Mohammed, S. *et al.* (2019). "Review of the analysis of insecticide residues and their levels in different matrices in Ghana" en *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc., 171, (september, 2018), pp. 361-372.
- Olvera Vargas, H. *et al.* (2019). "Sequential 'electrochemical peroxidation-Electro-Fenton' process for anaerobic sludge treatment" en *Water Research*, Elsevier Ltd, 154, pp. 277-286.
- Rahim Pouran, S., A. R. Abdul Aziz & W. M. A. Wan Daud (2015). "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters" en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, 21, pp. 53-69.
- Rosales Landeros, C. *et al.* (2017). "Evaluation of a coupled system of electro-oxidation and ozonation to remove the pesticide Thiodan(R) 35 CE (endosulfan) in aqueous solution" en *Fuel*, vol. 198, pp. 91-98.
- Suyantara, G. P. W. *et al.* (2018). "Effect of Fenton-like oxidation reagent on hydrophobicity and floatability of chalcopyrite and molybdenite" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 554 (april), pp. 34-48.
- Verma, M. & A. K. Haritash (2019). "Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, vol. 7(1), p. 102886.
- Vorontsov, A. V. (2018). "Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst desig" *Journal of Hazardous Material*, pp. 103-112.
- Wang, N. *et al.* (2016). "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment" en *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., vol. 4(1), pp. 762-787.
- Xu, L. & J. Wang (2012) "Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol" en *Environmental Science and Technology*, vol. 46(18), pp. 10145-10153.
- Zhang, Y. & M. Zhou (2019). "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values" en *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 362, pp. 436-450.