

Fotodegradación Solar Heterogénea a Escala Piloto de 4-Clorofenol en un Reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC)

Nhora Suaterna-Ortíz⁽¹⁾, Camilo Insignares-Rendón⁽¹⁾, Miguel Mueses⁽¹⁾⁽²⁾ y Rubén Camargo⁽¹⁾

(1) Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez, A. A. 25360, Cali-Colombia. (e-mail: ruben.camargo@correounivalle.edu.co)

(2) Programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, Av. Consulado 48-152, Edificio Ingeniería, Oficina 307, Cartagena-Colombia.

Recibido Mar. 06, 2012; Aceptado Abr. 26, 2012; Versión final recibida May. 27, 2012

Resumen

Se presenta información experimental para la fotodegradación heterogénea del 4-clorofenol con $\text{TiO}_2\text{-P25}$, en reactores solares a escala piloto del tipo cilindro parabólico compuesto (CPC). Se evaluó el efecto del pH y la concentración de catalizador sobre el porcentaje de degradación del sustrato. Los reactores utilizados tuvieron diferentes áreas y diferentes volúmenes totales de operación CPC-I: 1.16 m² de área y 20 L; CPC-II: 2.33 m² y 50 L; CPC-III: 3.50 m² y 60 L. Se realizó el seguimiento de la degradación por mediciones de ion cloruro, por espectrofotometría UV-Vis y la determinación de color verdadero. Se encontró que las variables de mayor influencia en el proceso fueron el pH y el área del reactor. Se evidenció la formación de sustancias intermediarias que aportaron color al sistema y la desaparición de éstas a medida que se incrementa el área de exposición solar.

Palabras clave: fotocatalisis solar, 4-Clorofenol, reactor CPC, espectrofotometría, $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

Pilot Scale Heterogeneous Solar Photodegradation of 4-Chlorophenol in a Cylindrical Parabolic Composed Reactor (CPC)

Abstract

This study presented experimental information about heterogeneous photodegradation of 4-chlorophenol using $\text{TiO}_2\text{-P25}$ in cylindrical parabolic composed solar reactor (CPC). The effect of pH and catalyst concentration on the degradation percentage of substrate were determined. The reactors have different areas and different total operating volumes: CPC-I: 1.16 m² de area y 20 L; CPC-II: 2.33 m² y 50 L; CPC-III: 3.50 m² y 60 L. The measurements were done using chloride ion, UV-spectrophotometry and color. It was found that the most influential variables on the process were the pH and the reactor area. Also, the formation of intermediary substances that provided color to the reaction system and the disappearance of them when sun exposure area was increased, were observed.

Keywords: solar photocatalysis, 4-chlorophenol, CPC reactor, spectrophotometry, $\text{TiO}_2\text{-P25}$

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología basada en la absorción de radiación directa o indirecta por un sólido semiconductor (fotocatalizador), el cual es excitado para formar especies transitorias denominadas duplas electrón-hueco. Estas especies son capturadas por oxígeno y agua absorbida sobre la superficie formando radicales hidroxilo (Friedmann et al., 2010; Cassano y Alfano, 2000; Marín et al., 2008).

El 4-clorofenol (4-CP) hace parte de la familia de los compuestos organoclorados, los cuales hacen parte de una clase de contaminantes hídricos que provienen de la elaboración de papel, plásticos, insecticidas y pesticidas (Gil Pavas et al., 2003). Evaluaciones previas de la degradación fotocatalítica de 4-CP han sido reportadas en la literatura, no obstante, la gran mayoría emplean reactores a escala laboratorio con lámparas UV. Alhakimi y colaboradores (2003), compararon la degradación del 4-CP en presencia de TiO_2 Degussa P-25 y Hombikat-UV100, bajo radiación de lámparas artificiales UV y solar. Observaron que la tasa de degradación del 4-CP es seis veces mayor cuando se usa el TiO_2 P-25 y radiación proveniente del sol (Alhakimi et al., 2003). Satuf y colaboradores (2008), estudiaron la cinética de la degradación fotocatalítica del 4-CP en un reactor cilindro parabólico compuesto (CPC) a escala laboratorio y con radiación artificial. Evaluaron el cambio en la concentración del catalizador, la radiación incidente y la longitud del reactor. En el sistema se identificaron 4-clorocatecol, hidroquinona y benzoquinona como sustancias intermedias (Satuf et al., 2008). Gómez y colaboradores (2010), examinaron la fotodegradación del 4-CP utilizando radiación UV de una lámpara de XeBr, KCl y Cl_2 , operando a 283, 222 y 259 nm respectivamente. Se encontró que la radiación emitida por las lámparas de XeBr y KCl propició una mayor degradación (Gómez et al., 2010).

El 4-CP ha sido objeto de degradación mediante fentón y foto-fentón. Se ha encontrado que el foto-fentón solar genera una mineralización mayor en un tiempo relativamente corto de radiación, en comparación con el proceso fentón (Wen and Li, 2010). A su vez se ha investigado el uso de la fotodegradación solar como pre-tratamiento a degradaciones biológicas de efluentes que contienen 4-CP (Goel et al., 2010).

Estas investigaciones recientes han mostrado que el compuesto puede ser eficientemente degradado por fotocatalisis heterogénea, no obstante, la evaluación ha sido realizada a escala laboratorio y utilizando radiación artificial UV (Satuf et al., 2008). Sin embargo, debido a la naturaleza no intrínseca de los procesos de fotocatalisis asociados a la geometría y fuente radiante, se hace necesario un estudio del comportamiento a escala piloto y utilizando radiación solar. En el presente estudio se evaluó el comportamiento de la degradación de 4-CP en tres reactores CPC de diferente volumen total de operación y área de absorción de radiación, denominados CPC-I, CPC-II y CPC-III a escala piloto y con radiación solar, mediante un seguimiento global a través de ión cloruro y espectrofotometría UV-Vis.

METODOLOGÍA

Materiales y equipos

Se utilizó 4-clorofenol (Merck®, 99.99 %) en el sistema de reacción, TiO_2 (dióxido de titanio, Evonik® - P25, 98.99 %) como catalizador y se ajustó el pH con una solución de H_3PO_4 (ácido fosfórico) 0.5M. Se midieron concentraciones de ión cloruro (Cl^-), con un electrodo selectivo ORION® 9617BNWP. Para la calibración se utilizaron soluciones de NaCl (Merck®, 99.8 %) en agua desmineralizada - desionizada. La concentración de oxígeno (O_2) se midió con un electrodo ORION® 083010MD.

La energía acumulada se siguió con un radiómetro ACADUS 85-PLS (300–4000 nm) con acumulador de radiación UV. Las muestras se centrifugaron a 1900 rpm en una centrifuga Digitor 20C. El seguimiento de color se hizo con un espectrofotómetro visible Genesys 10 Vis-Thermo Scientific, los análisis UV-Vis se realizaron en un equipo UV-1800 SHIMADZU®.

Los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III, se operaron con volúmenes totales de operación de 20, 50 y 60 litros respectivamente, y sus áreas de absorción de radiación fueron 1.16 m², 2.33 m² y 3.50 m². Cada panel individual constó de 10 tubos dispuestos en 5 hileras colocados sobre colectores parabólicos compuestos. El material de los tubos fue de vidrio SCHOTT Duran®, con diámetro externo de 32 mm y espesor de 1.4 mm. Los colectores se construyeron en aluminio de alta reflectividad (80-90%) y resistentes a la intemperie (Colina, 2009a y b). El esquema de reacción se presenta en la Fig. 1.

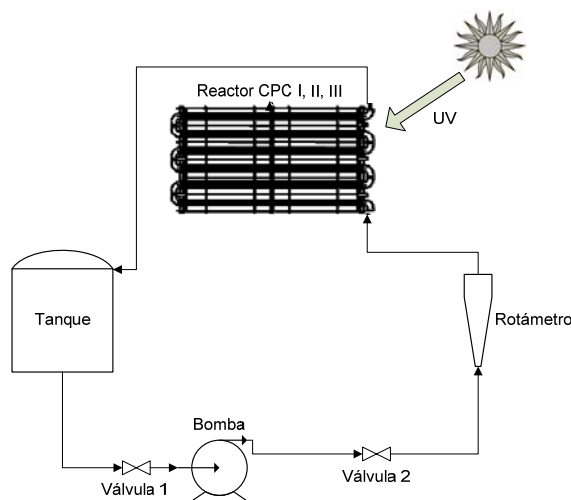


Fig. 1. Esquema general del sistema reactivo para los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III.

Condiciones Experimentales

Se implementó un diseño experimental factorial 3² para el reactor CPC-I, siendo el pH inicial de la solución (3.0, 4.0 y 5.0) y la concentración de catalizador (0.050, 0.525 y 1.000 g·L⁻¹) las variables perturbables. Se utilizó una concentración inicial de 4-CP de 120 ppm y un flujo volumétrico de 85 L/min. Con las condiciones de operación con mayor degradación obtenidas en este reactor se evaluaron los reactores CPC-II y CPC-III. La temperatura se estableció en 30°C ± 1°C y la concentración de O₂ se mantuvo en un 90% de saturación con respecto a la temperatura de operación.

La variable de respuesta fue el porcentaje de fotodegradación del 4-CP, calculado por la ecuación (1), para 112.5 W·h·m⁻² de energía acumulada:

$$\% Deg_{4-CP} = \frac{C_{4-CP}^0 - C_{4-CP}^f}{C_{4-CP}^0} \times 100 \quad (1)$$

Donde %Deg_{4-CP} es el porcentaje de fotodegradación del 4-CP, C_{4-CP}^f y C_{4-CP}^0 son las concentraciones de 4-CP al final y al inicio del proceso, respectivamente. Las condiciones del diseño fueron establecidas a partir de un estudio cinético de fotodegradación de 4-CP realizado por Satuf y colaboradores (Satuf et al., 2008).

Procedimiento experimental

Inicialmente, se preparó el sustrato a 120 ppm, se agregó al tanque de almacenamiento del reactor. Los volúmenes totales de operación para los reactores fueron de 20L, 50L y 60L de agua respectivamente. Posteriormente, se añadió el catalizador TiO₂ Evonik® – P25, con burbujeo de aire se saturó de oxígeno el sistema. Se midió el oxígeno disuelto y el pH, éste último se ajustó con H₃PO₄.

El muestreo se realizó en 11.25, 22.5, 33.75, 45.0, 67.5, 90.0 y 112.5 W h·m⁻² de energía acumulada. A las muestras se les realizó la separación del catalizador, mediante centrifugación a 1900 rpm durante 15 minutos.

Finalmente, la fase acuosa se analizó mediante dos técnicas: ión cloruro y espectrofotometría de UV-Vis. En la primera, se aprovechó la disociación del HCl en solución por la reacción de mineralización (Ver ecuación 2). En la segunda, se realizó el seguimiento del espectro inicial del 4-CP a diferentes energías acumuladas y la determinación de color verdadero a una longitud de onda de 341 nm en la escala Pt/Co (Insuasty y Quiroga, 2000).



Las condiciones y procedimientos experimentales fueron tomados y adaptados de investigaciones previas realizadas por Colina y colaboradores en 2009 en la Plataforma Solar de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad del Valle de Colombia (Colina, 2009a y b, Mueses et al., 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fotólisis solar directa sobre el 4-CP

La Figura 2, muestra los resultados obtenidos para el espectro en la región UV-Vis del sistema a pH 5 al inicio y al final del proceso. Los cambios no fueron significativos y se asociaron a la precisión del equipo. Se exhiben dos picos máximos de absorción a 225 y 280 nm, en la posición 3-2 y 2-1 respectivamente, con intensidad similar. La ocurrencia es debida a las interacciones entre los electrones en los orbitales $\pi-\pi^*$, con lo que se pudo inferir que el anillo aromático no sufrió cambios en los sustituyentes (-OH y -Cl), que propician variaciones en la intensidad de la absorción y desplazamientos batocrómicos o hipsocrómicos (Johnson y Pasto, 1994). A su vez, los sistemas a pH 3 y 4 presentan un comportamiento similar y no exhiben variaciones substanciales con respecto a pH 5. Esto permitió afirmar que no hay degradación por efectos de fotólisis directa.

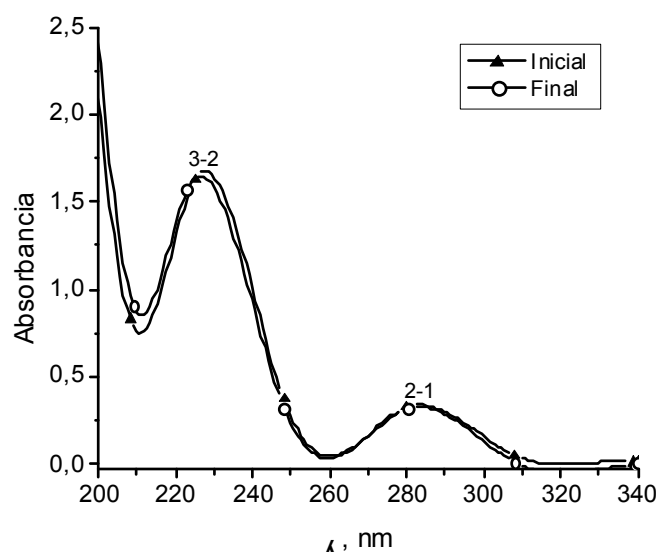


Fig. 2. Espectro UV-Vis de las muestras inicial y final para la fotólisis realizada a pH 5.

Efecto del catalizador sin radiación solar sobre el 4-CP

La Figura 3, muestra el espectro UV-Vis al inicio y al final del proceso para pH 3. Las posiciones 2 y 3 exhiben dos picos de absorción a 225 y 280 nm, que representan las bandas E y B, típicas de las transiciones $\pi - \pi^*$ en compuestos aromáticos (Johnson y Pasto, 1994). Estas posiciones infieren que no existió excitación que permitiera el paso de electrones entre los orbitales de enlace (π) y los de anti enlace ($-\pi^*$), lo cual se refleja en la similitud del espectro inicial y final. Los espectros de los sistemas a pH 4 y 5 no presentan cambios significativos en su distribución respecto de su homólogo a pH 3. Lo anterior implica que no hay reacciones de mineralización o degradación para el sistema sin presencia de energía radiante (Yang et al., 2005).

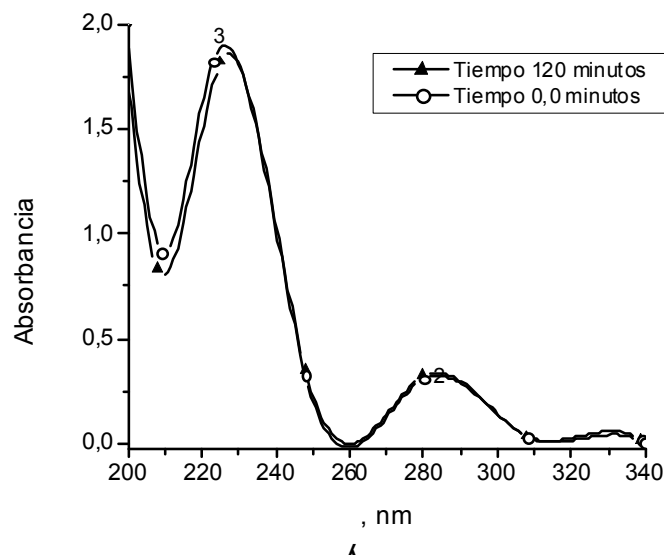


Fig. 3. Espectro UV-Vis de las muestras inicial y final en catálisis a pH 3.

Proceso de Fotodegradación del 4-CP

En la Figura 4 se presenta el comportamiento de la degradación del 4-CP en términos de la concentración no dimensional α (ecuación 3), en función de la energía UV acumulada para los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III a pH 3.0 y $[\text{TiO}_2] = 0.525 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

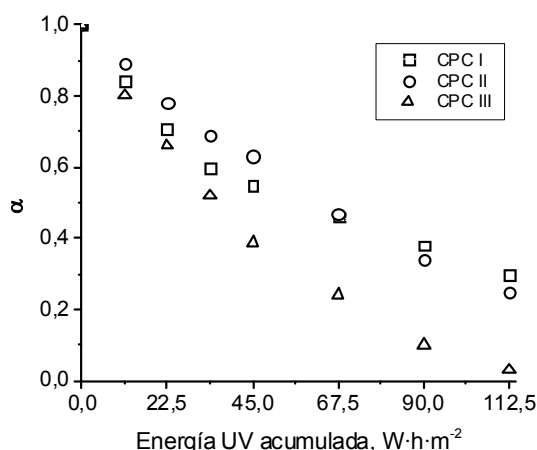


Fig. 4. Comportamiento de la concentración adimensional α del 4-CP en función de la energía acumulada; pH 3.0, $[\text{TiO}_2] = 0.525 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\alpha = \frac{C_{4-CP}^E}{C_{4-CP}^0} \quad (3)$$

Donde C_{4-CP}^E y C_{4-CP}^0 corresponden a la concentración de 4-CP en cualquier energía acumulada y a la energía cero de operación, respectivamente. Se encontró un comportamiento asintótico de α con respecto a la energía acumulada, lo que representa una ventaja al usar el ión cloruro para representar la degradación del 4-CP, debido a que posee una cinética claramente definida en la que no afectan las sustancias intermedias cloradas de forma significativa. Además, es posible apreciar que la degradación en los reactores CPC-II y CPC-III es mayor que la del reactor CPC-I, lo que confirma los efectos de mayor área superficial expuesta a la luz solar.

La Tabla 1 muestra el porcentaje de degradación obtenido en el reactor CPC I a diferente concentración de catalizador y pH. Se encontraron degradaciones altas a pH bajo y concentración media de catalizador. En el intervalo evaluado la concentración de catalizador no influyó significativamente en el porcentaje de degradación, puesto que estas concentraciones están cercanas a los puntos de scattering óptimo para este catalizador y tipo de reactor; esto garantiza un proceso económico sin disminuir la eficiencia de la degradación (Colina et al., 2010).

Tabla 1. Porcentaje de degradación de 4-Clorofenol en el reactor CPC I.

pH	[TiO ₂]=0.05 g/L	[TiO ₂]=0.525 g/L	[TiO ₂]=1 g/L
3.0	62.6	69.8	65.0
4.0	55.9	55.0	60.5
5.0	57.7	59.6	59.6

Los resultados encontrados muestran un mejor desempeño a concentración de TiO₂-P25 de 0.0525 g/L y pH 3.0. El efecto de la concentración de catalizador es consistente con los resultados de Colina et al., 2010 quienes optimizaron el desempeño del reactor utilizado en este estudio, encontrando que para geometrías CPC y la disponibilidad de radiación solar de Cali-Colombia (IDEAM 2012), concentraciones entre 0.3 y 0.5 g/L de TiO₂ generan valores máximos de fotodegradación. Lo anterior implica que por encima de estos valores no se presentan mayores degradaciones por incremento de la carga del semiconductor; antes bien, los efectos de apantallamiento se vuelven dominantes y la velocidad de reacción global disminuye (Colina et al., 2010 y Malato et al., 2009). De otra parte, la disminución de la concentración de TiO₂ implica que los fenómenos de dispersión (scattering) no son lo suficientemente adecuados, por tanto no se tiene un contacto óptimo entre las partículas sólidas suspendidas y la radiación disponible, reflejándose en baja activación, bajos rendimientos cuánticos, déficit de producción de radicales hidroxilo y por tanto menor velocidad de reacción (Brandi et al., 2003; Cassano y Alfano, 2000).

Por su parte, la degradación del 4-CP es mayor en sistemas ácidos (3.0), este resultado es consistente dado que para la mayoría de procesos con la presencia de TiO₂-P25 suspendido la velocidad de reacción se beneficia a pH más alejados del ZPC del semiconductor (6.6 para este catalizador) (Serpone y Emilie, 2012; Herrman, 2010; Fujishima et al., 2008; Linsebigler et al., 1995). Lo anterior se asocia a dos efectos importantes: el primero por adsorción molecular de agua e iones hidroxilo sobre la superficie del catalizador, responsables de la captura de huecos fotogenerados y por ende de la generación de radicales hidroxilo. A mayor adsorción molecular la producción de radicales hidroxilo es igualmente alta, y la probabilidad de ataque de huecos fotogenerados a moléculas de 4-CP adsorbidas es baja (Fujishima et al., 2010; Turchi y Ollis, 1990).

El segundo efecto es por la presencia de los átomos de cloro en el 4-CP disponibles la interfase semiconductor-solución (explícitamente en el plano de Helmholtz), lo cual implica curvatura o corrimiento de los niveles de energía de las bandas de valencia y conducción, modificando parcialmente la configuración energética de la banda gap del semiconductor, disminuyendo su valor y permitiendo que para la misma potencia fotoquímica disponible en el sistema reactivo se presente mayor cantidad de duplas electrón-hueco fotogeneradas, beneficiando la posterior

generación de radicales hidroxilo y la velocidad de degradación global (Kumar and Devi, 2011; Valencia et al., 2011; Linsebígler et al., 1995).

Por otra parte, para la comparación de la degradación entre los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III se definió la degradación específica así:

$$DegEspecífica = \frac{Deg}{a_s} \tag{4}$$

Donde *DegEspecífica* es la degradación específica del 4-CP en porcentaje; *Deg* y *a_s* son el porcentaje de degradación final obtenida y el área superficial del reactor, respectivamente.

La Figura 5, muestra una comparación de las degradaciones específicas que se alcanzaron en los 3 reactores a las mismas condiciones de pH y concentración de TiO₂. Se presentan los porcentajes de degradación por unidad de área de absorción expuesta a radiación y por volumen de reacción, %/(m²/m³). El resultado evidencia el efecto de área superficial expuesta a la radiación.

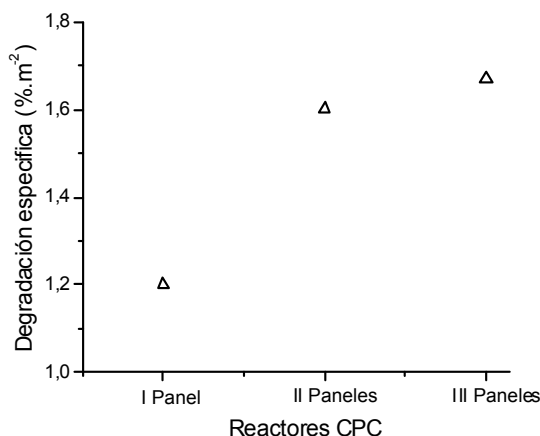


Fig. 5. Degradación por unidad de área específica por unidad de volumen de reacción y área de absorción de radiación, para el 4-CP en los reactores CPC I, II y III a pH = 3.0 y [TiO₂] = 0.525 g·L⁻¹.

Los efectos de las variables perturbables fueron cuantificados por normalización de los niveles de pH y las concentraciones de TiO₂ por medio de las ecuaciones (5 y 7) y se definieron como A y B respectivamente (Mueses et al., 2008).

$$A = \frac{pH - pH_{av}}{(pH_{máx} - pH_{mín})} \tag{5} \quad \text{Donde} \quad pH_{av} = \frac{pH_{máx} + pH_{mín}}{2} \tag{6}$$

$$B = \frac{[TiO_2] - [TiO_2]_{av}}{([TiO_2]_{máx} - [TiO_2]_{mín})} \tag{7} \quad \text{donde} \quad [TiO_2]_{av} = \frac{[TiO_2]_{máx} + [TiO_2]_{mín}}{2} \tag{8}$$

Los subíndices “máx” y “mín” corresponden a los valores máximo y mínimo de las variables, referentes al diseño experimental. Se implementó una regresión por mínimos cuadrados no-lineales y se obtuvo la ecuación (9) con un R² de 0.823:

$$\% Deg = 57.9744 - 6.85667A + 2.92B + 10.4767A^2 - 2.5133B^2 \tag{9}$$

La Figura 6 es la superficie de respuesta experimental del proceso. El incremento de la degradación al aumentar el pH a 5, se debió a la presencia de iones hidroxilo, que produjo mayor

cantidad de radicales hidroxilo. Sin embargo, este fenómeno cambio gradualmente a medida que aumento la concentración de catalizador, por efectos de apantallamiento en el sistema, lo cual reflejo un porcentaje de degradación similar con una concentración media y alta de TiO_2 .

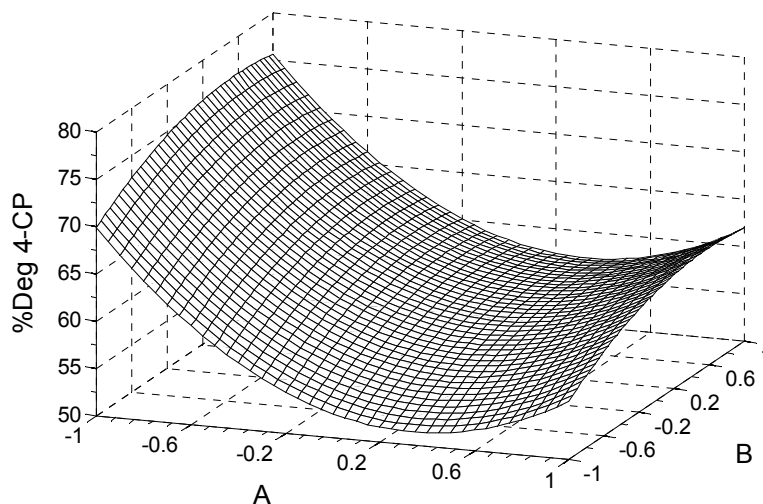


Fig. 6. Efecto del pH y la concentración de catalizador sobre el porcentaje de degradación del 4-Clorofenol.

El incremento de la degradación por disminución del pH a 3, se debió a que a mayor concentración de iones H^+ en la solución hay mayor afinidad en la interfase semiconductor-solución, de los electrones (e^-) que se pueden transferir a la superficie del catalizador para reaccionar con O_2 y producir radicales hidroxilo. El efecto del medio ácido resultó ser el predominante, adicionalmente, se evidenció el efecto de apantallamiento del catalizador. El incremento de la concentración del catalizador incrementó la degradación hasta concentraciones por encima de $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ aproximadamente, donde se presenta la disminución de la degradación (Friedmann et al., 2010).

Análisis de la degradación del 4-CP mediante espectrofotometría UV-Vis

La Figura 7, muestra el comportamiento del color en el reactor CPC-I. Se encontró que el sistema a pH 3.0 con diferente concentración de catalizador, exhibe los niveles más altos de color verdadero, y a su vez reflejan los mayores porcentajes de degradación.

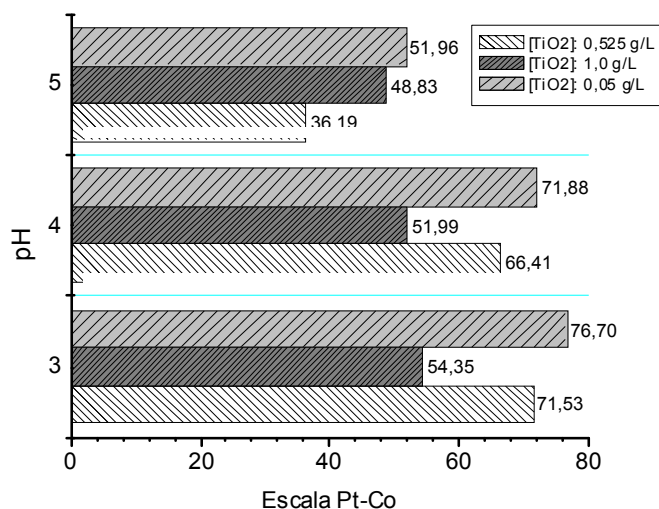


Fig. 7. Cambio en el color en el reactor CPC I.

Este comportamiento es asociado a la formación de sustancias intermediarias como 4-clorocatecol (4-CC), hidroquinona (HQ) y 1,4-benzoquinona (1,4-BQ). Investigaciones previas de Satuf y colaboradores (2008) sugirieron dos posibles vías de reacción (véase Figura 8): En la primera, el radical hidroxilo (OH^\bullet), ataca el anillo aromático en la posición orto (o), y desplaza el hidrógeno, lo cual propicia la formación del 4-CC. En la segunda, el ataque de dicho radical se puede dar en posición para (p), que propicia el desplazamiento del ión cloruro (Cl^-) y la sustitución de éste para formar HQ, que a su vez se oxida en medio ácido a 1,4-BQ, tomando una coloración amarilla (Satuf et al., 2008).

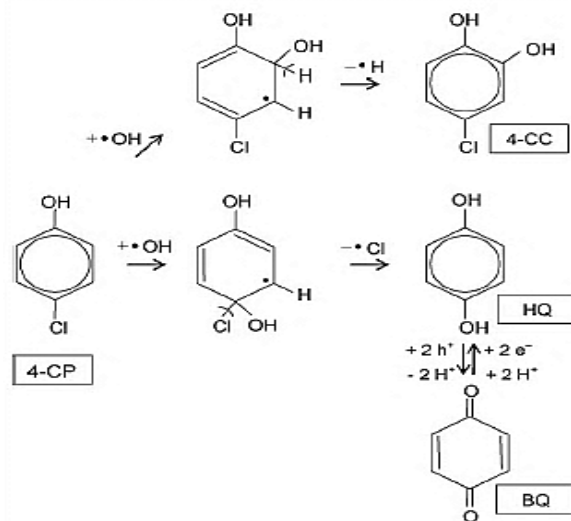


Fig. 8. Mecanismo de reacción propuesto para el 4-CP en medio ácido por Satuf et al (2008).

La Figura 9, muestra el comportamiento del color por unidad de área en los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III a pH 3 y con una carga de catalizador de $0.525\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. El cambio en el color en unidades Pt-Co respecto al área superficial irradiada del reactor, presentó una reducción gradual a medida que se incrementó el área superficial irradiada; a su vez refleja una relación inversa respecto al porcentaje de degradación. Cualitativamente, este comportamiento se atribuye a una formación creciente de intermediarios coloreados en el reactor CPC-I; y a una aparente desaparición gradual de los mismos en los reactores CPC-II y CPC-III, debido a un incremento en el área superficial de irradiación del sistema, por lo que la formación de duplas electrón-hueco es más eficiente y los procesos de recombinación más bajos (Bandala et al., 2004).

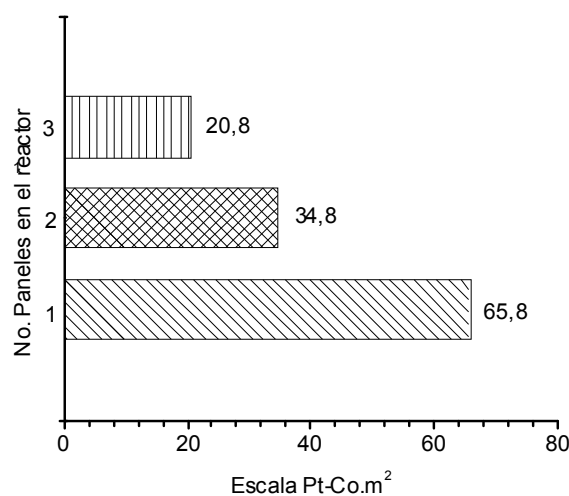


Fig. 9. Cambio en la coloración en los tres reactores CPC.

Por otra parte, teniendo en cuenta los espectros obtenidos, la Figura 10 muestra el cambio en el espectro de absorción entre 200 nm y 400 nm, que presentó el sistema a pH 3 con una carga de catalizador de $0.525 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en los reactores CPC-II y CPC-III respectivamente, para una energía acumulada de 0.0, 22.5, 67.5 y $112.5 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}$. Estos presentan la banda B a 280 nm, con desplazamientos batocrómicos y un efecto hipercrómico; características típicas de una sustitución en el anillo aromático por parte de un grupo donador de electrones, tal como el radical hidroxilo (OH^\cdot) (Insuasty y Quiroga, 2000; Johnson y Pasto, 1994). A su vez, presentó una desaparición gradual de la banda E a 225 nm, a medida que se incrementó la energía acumulada y el área superficial irradiada.

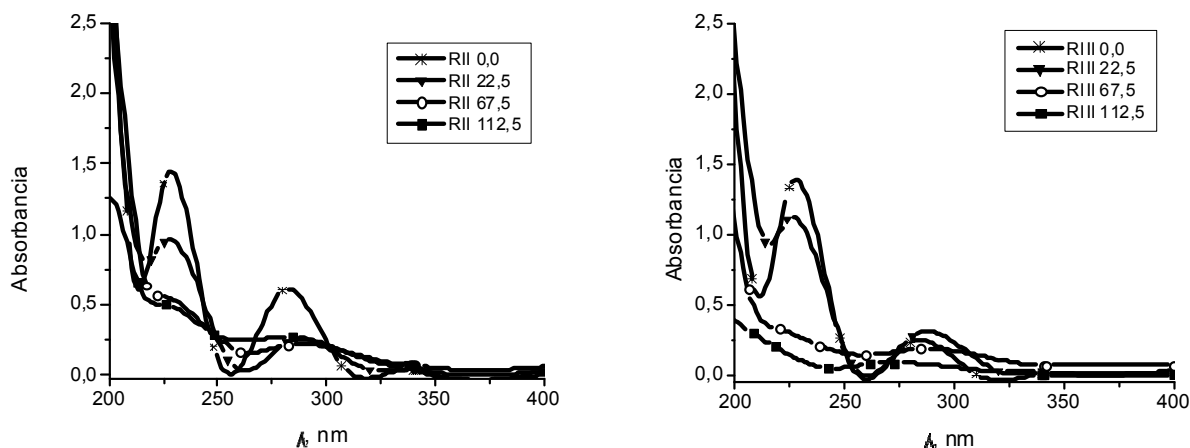


Fig. 10. (a) Espectro UV-Vis en reactor CPC-II, (b) Espectro UV-Vis en reactor CPC-III.

CONCLUSIONES

No existió degradación o mineralización del 4-CP por fotólisis solar directa, o catálisis en ausencia de radiación.

El pH fue el factor de mayor influencia sobre la degradación del 4-CP. La concentración de catalizador no fue significativa por tanto con una carga mínima de TiO_2 , se logran similares resultados de fotodegradación. Se encontró un aumento en la degradación específica entre los reactores CPC-I, CPC-II y CPC-III, atribuida a un incremento en el área superficial de irradiación.

La degradación de 4-CP genera sustancias intermedias coloreadas, por sustituciones en el anillo aromático a condiciones de pH 3 y concentración de TiO_2 de $0.525 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en paneles de baja área de irradiación. Se encontró que estas sustancias disminuyen con el incremento del área.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Escuela de Ingeniería Química y al Grupo de Investigación GAOX de la Universidad del Valle, por la financiación del proyecto; al Ingeniero Químico Augusto Arce y al Profesor Fiderman Machuca (Ph.D.) por su colaboración en el desarrollo del trabajo. Camargo y Mueses agradecen a Colciencias por la financiación de estudios doctorales. Mueses además agradece a la Universidad de Cartagena por la financiación de esta publicación.

REFERENCIAS

Alhakimi, G., S. Gebril y L. Studnicki, Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 157, 103-109 (2003).

- Bandala, E., C. Arancibia-Bulnes, S. Orozco y C. Estrada, Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation, *Solar Energy*: 77, 503–512 (2004).
- Brandi, R., J. Citroni, O. Alfano, y A. Cassano, Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactor, *Chemical Engineering Science*: 58, 979-985 (2003).
- Cassano A. y O. Alfano, Reaction engineering of suspending solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today*: 58, 167-197 (2000).
- Colina, J., Aplicabilidad de la fotocatalisis heterogénea como alternativa complementaria en el acople con un sistema biológico para la eliminación de pesticidas, Tesis Doctoral, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia (2009a).
- Colina, J., F. Machuca y G. Li Puma, Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot-Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field, *Environmental Science of Technologies*: 43, 8953-8960 (2009b).
- Colina, J., F. Machuca y G. Li Puma, Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications, *Environmental Science of Technologies*: 44, 5112-5120 (2010).
- Friedmann, D., C. Mendive y D. Bahnemann, TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanism photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*: 99, 398-406 (2010).
- Fujishima, A., X. Zhang y D. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*: 63, 515-582 (2008).
- Gil, E., M. Cabrera y S. Jaramillo, Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente- 4-clorofenol, *Revista Universidad EAFIT*: 39 (131), 60-76 (2003).
- Goel, M., J. Marc, C. Ferronato, R. Bayard y T. Sreekrishnan, The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*: 98, 1-6 (2010).
- Gómez, M., M. Murcia, N. Christofi, E. Gómez y J. Gómez, Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study, *Chemical Engineering journal*: 158, 120-128 (2010).
- Herrman, J., Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*: 216, 85-93 (2010).
- IDEAM-2012, Atlas de Radiación Solar de Colombia (2005), 1° Edición, Ministerio de Medio Ambiente: Bogotá. Acceso: 25 de Mayo 2012
<https://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/Bvirtual/publicaciones/publicaciones2.html>
- Insuasty B. y J. Quiroga, Uso de la espectroscopía ultravioleta e infrarroja en el análisis orgánico, Editorial Universidad del Valle, Colombia, 9-37 (2000).
- Johnson, C. y D. Pasto, Determinación de estructuras orgánicas, Editorial Reverte, España, 91-445 (1994).
- Kumar, S., y L. Devi, Review of modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Select results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *The Journal of Physical Chemistry A*: 115, 13211-13241 (2011).
- Linsebigler et al., 1995 Linsebigler, A., G. Lu, y J. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and select results, *Chemical Reviews*: 95, 735-758 (1995).

Marín, J., J. Navio, L. Rios y G. Restrepo, Soporte de nuevas partículas de TiO_2 y TiO_2/SO_2 sobre gránulos de poliéster para aplicación en fotocatalisis, *Información Tecnológica*: 19, 6, 9-20 (2008).

Mueses, M., J. Colina y F. Machuca, Degradación de ácido dicloroacético aplicando un campo de radiación de baja energía, *Ingeniería & Desarrollo*: 24, 33-37 (2008).

Malato, S., P. Fernández-Ibañez, M. Maldonado, J. Blanco y W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*: 147, 1-59 (2009).

Satuf, M., R. Brandi, A. Cassano y O. Alfano, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study, *Applied Catalysis B: Environmental*: 82, 37-49 (2008).

Serpone, N. y A. Emeline, Semiconductor photocatalysis: Past, present and future outlook, *Journal of Physical Chemical Letters*: 3, 673-677 (2012).

Valencia, S., J. Marín y G. Restrepo, Efecto del pH en la degradación fotocatalítica de materia orgánica natural, *Información Tecnológica*: 22, 5, 57-66 (2011).

Wen, K. y W. Li, Fenton degradation of 4-chlorophenol contaminated water promoted by solar irradiation, *Solar Energy*: 84, 59-65 (2010).

Yang, P., Z. Ai y X. Lu, Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method, *Journal of Hazardous Materials B*: 124, 147-152 (2005).