

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

DOCTORADO EN INGENIERÍA

Desarrollo de microdispositivos fotocatalíticos para aplicaciones ambientales

Ana Lisa Eusebi

FICH

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS HÍDRICAS

INTEC

INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA

CIMEC

CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MÉTODOS COMPUTACIONALES

sinc(*i*)

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN SEÑALES, SISTEMAS E INTELIGENCIA
COMPUTACIONAL

Tesis de Doctorado **2026**



Doctorado en Ingeniería

mención ambiental

Título de la obra:

Desarrollo de microdispositivos fotocatalíticos para aplicaciones ambientales

Autor: Ana Lisa Eusebi

Lugar: Santa Fe, Argentina

Palabras Claves:

microrreactores,
fotocatálisis heterogénea,
dióxido de titanio,
contaminantes orgánicos,
modelado



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
Centro de Investigación de Métodos Computacionales
Instituto de Investigación en Señales, Sistemas e Inteligencia Computacional

DESARROLLO DE MICRODISPOSITIVOS FOTOCATALÍTICOS PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Ana Lisa Eusebi

Tesis remitida al Comité Académico del Doctorado
como parte de los requisitos para la obtención
del grado de
DOCTOR EN INGENIERIA
Mención Ambiental
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

2026

Secretaría de Posgrado, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Ciudad Universitaria, Paraje “El Pozo”,
S3000, Santa Fe, Argentina



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
Centro de Investigación de Métodos Computacionales
Instituto de Investigaciones en Señales, Sistemas e Inteligencia Computacional

DESARROLLO DE MICRODISPOSITIVOS FOTOCATALÍTICOS PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Lugar de Trabajo:

INTEC

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

Universidad Nacional del Litoral

Director:

María Lucila Satuf

INTEC

Co-director:

Marcela Vanessa Martin

INTEC

Jurado Evaluador:

Dra. María Alejandra Ayude

Dr. Víctor Nahuel Montesinos

Dr. Fernando Sebastián García Einschlag



ACTA DE DEFENSA DE TESIS DE DOCTORADO

En la sede de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas de la Universidad Nacional del Litoral, a los veintiún días del mes de mayo del año dos mil veintiséis, se reúnen en forma online sincrónica los miembros del Jurado designado para la evaluación de la Tesis de Doctorado en Ingeniería titulada *“Desarrollo de microdispositivos fotocatalíticos para aplicaciones ambientales.”*, desarrollada por la Ing. Ana Lisa EUSEBI, DNI: 37.798.663, bajo la dirección de la Dra. Ma. Lucila Satuf y la codirección de la Dra. Marcela Vanessa Martín. Ellos son: Dra. María Alejandra Ayude, el Dr. Víctor Nahuel Montesinos, y el Dr. Fernando Sebastián García Einschlag.-----

La Presentación oral y defensa de la Tesis se efectúan bajo la modalidad presencial y online sincrónica según lo establecido por Resolución CS N° 382/21.

Luego de escuchar la Defensa Pública y de evaluar la Tesis, el Jurado considera:

Que el trabajo reviste gran interés y presenta un alto nivel académico. Se evidencia un buen manejo de las técnicas experimentales y los resultados permiten analizar de manera consistente la influencia de las propiedades de los materiales y de las variables operativas sobre el proceso. El trabajo aporta a la comprensión del desempeño de sistemas fotocatalíticos en microreactores en flujo continuo. Asimismo, incorpora modelado cinético acoplado a un modelo de reactor basado en la desaparición del contaminante que permite interpretar adecuadamente los resultados experimentales.

La lectura de la tesis resulta amena y estimulante, ya que las ideas han sido expuestas de forma clara y rigurosa. Durante la defensa oral, la doctoranda demostró un sólido dominio de la temática abordada y respondió satisfactoriamente las preguntas del Jurado. Por ello, el Jurado aprueba la Tesis con calificación 10 (Diez) Sobresaliente.

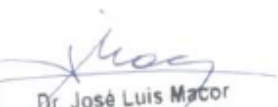
Sin más, se da por finalizado el Acto Académico con la firma de los miembros del Jurado al pie de la presente. -----

Dra. María Alejandra Ayude

Dr. Víctor Nahuel
Montesinos

Dr. Fernando Sebastián
García Einschlag




Dr. José Luis Macor
Director de Posgrado
FICH - UNL

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería y
Ciencias Hídricas
Secretaría de Posgrado

Ciudad Universitaria
C.C. 217
Ruta Nacional N° 168 – Km. 472,4
(3000) Santa Fe
Tel: (54) (0342) 4575 229
Fax: (54) (0342) 4575 224
E-mail: posgrado@fich.unl.edu.ar

DECLARACIÓN DEL AUTOR

Esta disertación ha sido remitida como parte de los requisitos para la obtención del grado académico de Doctor/a en Ingeniería ante la Universidad Nacional del Litoral y ha sido depositada en Repositorio Institucional de Acceso Abierto -RIAA- de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas para que esté disponible a sus lectores bajo las condiciones estipuladas.

Citaciones breves de esta disertación son permitidas sin la necesidad de un permiso especial, en la suposición de que la fuente sea correctamente citada. Solicitudes de permiso para una citación extendida o para la reproducción parcial o total de este manuscrito serán concedidos por el portador legal del derecho de propiedad intelectual de la obra.

Agradecimientos

La realización de esta tesis doctoral no habría sido posible sin el acompañamiento, el apoyo y la generosidad de personas e instituciones a lo largo de este proceso, que ha sido tanto académico como personal.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a mis directoras de tesis, María Lucila Satuf y Marcela Vanessa Martin por su guía constante, su compromiso y su confianza en mi trabajo. Su acompañamiento intelectual, sus valiosos aportes y mirada crítica fueron fundamentales para orientar el desarrollo de esta investigación y favorecer mi formación profesional. Agradezco especialmente su dedicación, paciencia y permanente disposición al diálogo, que hicieron de este recorrido una experiencia académica enriquecedora.

Quiero agradecer al instituto INTEC por brindarme el espacio institucional y las condiciones necesarias para llevar adelante este trabajo. El ambiente académico, los recursos disponibles y el apoyo recibido resultaron fundamentales para el desarrollo de la investigación, permitiéndome trabajar en un entorno propicio para la reflexión, el intercambio y la producción de conocimiento.

Asimismo, expreso mi agradecimiento a la Agencia I+D+i y a CONICET por las becas otorgadas, cuyo apoyo financiero fue esencial para la realización de este doctorado y para el desarrollo sostenido de la investigación que aquí se presenta.

Finalmente, agradezco a quienes me acompañaron en el plano personal durante estos años, por su apoyo, comprensión y estímulo constante.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	II
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
Capítulo I: INTRODUCCIÓN.....	1
I.1 Contaminantes en medio acuoso	3
I.1.1 Contaminantes convencionales: fenol y 4-clorofenol.....	4
I.1.2 Contaminantes emergentes: 17- α -etinilestradiol y tetraciclina	5
I.2 Tratamientos de remediación del agua	7
I.2.1 Tecnologías convencionales	7
I.2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	7
I.3 Fotocatálisis heterogénea.....	8
I.3.1 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	8
I.4 Métodos de inmovilización de catalizadores.....	10
I.4.1 Método sol-gel.....	10
I.4.2 Método de <i>electrospinning</i>	11
I.5 Microdispositivos fotocatalíticos.....	12
I.6 Objetivos de la tesis	13
Capítulo II: METODOLOGÍA.....	15
II.1 Métodos de síntesis de fotocatalizadores	17
II.1.1 Método sol-gel para obtener films de TiO ₂	17
II.1.1.1 Soporte de los films	18
II.1.1.2 Inmovilización	18
II.1.2 Método sol-gel para obtener films de TiO ₂ mesoporoso con dopantes	19
II.1.3 Método de <i>electrospinning</i> para obtener fibras con TiO ₂ P25	20
II.2 Caracterización de los fotocatalizadores	21
II.2.1 Determinación de las propiedades ópticas	21
II.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	23
II.2.3 Cuantificación de la masa depositada de TiO ₂ por unidad de área	23

II.3 Descripción de los microrreactores	24
II.3.1 Descripción del microrreactor para films	24
II.3.2 Descripción del microrreactor para fibras	25
II.4 Ensayos de degradación de contaminantes	27
II.4.1. Arreglo experimental y condiciones de operación	27
II.4.2 Determinaciones analíticas	29
II.4.2.1 Determinación del flujo de radiación incidente	29
II.4.2.2 Determinación de la concentración de contaminantes y compuestos intermediarios de reacción	29
II.4.2.3 Determinación de la concentración de carbono orgánico total (TOC)	30
II.4.4.4 Determinación de posible lixiviado de metales por ICP-MS	30
Capítulo III: MODELADO	31
III.1 Modelado Cinético	33
III.1.1 Cinética de primer orden	34
III.1.2 Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood	35
III.1.3 Constante cinética intrínseca y aparente	36
III.1.4 Velocidades volumétricas y superficiales	36
III.2 Parámetros de eficiencia	36
III.3 Modelado de la absorción de radiación	37
Capítulo IV: RESULTADOS	39
IV.1 Caso 1	41
IV.1.1 Caracterización de los films de TiO ₂ obtenidos por sol-gel	41
IV.1.1.1 Propiedades ópticas	41
IV.1.1.2 Propiedades físicas y masa de catalizador depositada por unidad de área de soporte	42
IV.1.2 Ensayos de degradación	42
IV.1.3 Estimación numérica de los parámetros cinéticos intrínsecos	45
IV.1.4 Reúso y estabilidad de los films fotocatalíticos	47
IV.2 Caso 2	47
IV.2.1 Caracterización de los films de TiO ₂ mesoporoso dopado obtenidos por sol-gel	47
IV.2.1.1 Propiedades ópticas	47

IV.2.1.2 Propiedades físicas y masa de catalizador depositada por unidad de área de soporte.....	49
IV.2.2 Ensayos de degradación.....	50
IV.2.3 Comparación objetiva de la actividad de los films mediante el parámetro de eficiencia cuántica de reacción	52
IV.2.4 Reúso y estabilidad del film FeMT–150.....	55
IV.3 Caso 3	56
IV.3.1 Caracterización de las fibras de PAN con TiO ₂ P25	56
IV.3.1.1 Propiedades ópticas	56
IV.3.1.2 Propiedades físicas y composición	57
IV.3.2 Ensayos de degradación.....	59
IV.3.3 Comparación objetiva de la actividad de las nanofibras mediante el parámetro de eficiencia cuántica de reacción.....	62
IV.3.4 Reúso y estabilidad de la membrana TB1	63
Capítulo V: CONCLUSIONES.....	65
ANEXO A.....	67
GLOSARIO Y LISTADO DE SÍMBOLOS	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I: INTRODUCCIÓN	1
Figura I.1: Estructura química: (a) fenol; (b) 4-clorofenol.....	4
Figura I.2: Estructura química del 17- α -etinilestradiol	6
Figura I.3: Estructura química de la tetraciclina	6
Figura I.4: Generación del par electrón-hueco en el semiconductor TiO ₂	9
Figura I.5: Esquema de los objetivos de la tesis.....	13
Figura I.6: Esquema de la actividad experimental	14
Capítulo II: METODOLOGÍA	15
Figura II.1: Equipo del laboratorio empleado para la síntesis sol-gel de fotocatalizadores	17
Figura II.2: (a) Equipo de <i>dip-coating</i> (b) Placa de vidrio de borosilicato recubierta con TiO ₂	18
Figura II.3: Autoclave de acero inoxidable y teflón utilizado en el tratamiento hidrotérmico	20
Figura II.4: (a) Equipo de <i>electrospinning</i> : fuente de voltaje (izquierda), superficie colectora (centro), bomba inyectora (derecha); (b) Membrana de nanofibra electrohilada	21
Figura II.5: (a) Fotografía del espectrofotómetro Optronic OL serie 750. (b) Detalle de la esfera integradora	22
Figura II.6: a) Partes microrreactor; (b) Microrreactor ensamblado	25
Figura II.7: Microrreactor para fibras. a) Partes del reactor desarmado: 1. base de aluminio; 2. bloque de PMMA con difusores y conectores de entrada y salida; 3. membrana de fibras; 4. marco de PTFE con juntas; 5. ventana de vidrio de borosilicato; 6. marco superior de aluminio. b) Microrreactor preensamblado con fibra y marco de PTFE. c) Microrreactor completamente ensamblado	26
Figura II.8: Diferentes vistas del arreglo experimental empleado para los ensayos de degradación de contaminantes	27
Figura II.9: Simulador solar: (a) Vista superior; (b) Componentes simulador solar: (1) Lámpara de Xe (2) Colimador (3) Filtro de agua (4) Filtro de aire y filtro AM 1.5	28
Figura II.10: Espectro de emisión del simulador solar (u.a: unidades arbitrarias)...	31
Capítulo III: MODELADO	35
Figura III.1: Esquema de la cámara de reacción de los microrreactores	33

Capítulo IV: RESULTADOS 39

Figura IV.1: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$), transmitida ($T_{f,\lambda}$) y absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$). Catalizador: film de TiO ₂	41
Figura IV.2: Imágenes SEM del film de TiO ₂ . (a) Vista superior; (b) Corte transversal	42
Figura IV.3: Conversión porcentual de cada contaminante a la salida del microrreactor en función del caudal. (a) EE2; (b) fenol. Catalizador: film de TiO ₂ . Distancia reactor-simulador: 4 cm	44
Figura IV.4: Resultados experimentales (símbolos) y de simulación (líneas sólidas) de la conversión porcentual de cada contaminante a la salida del microrreactor en función del caudal. (a) EE2; (b) fenol. Catalizador: film de TiO ₂ . Distancia reactor-simulador: 4 cm.....	46
Figura IV.5: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$) y transmitida ($T_{f,\lambda}$). Catalizadores: films de TiO ₂ mesoporoso	48
Figura IV.6: Distribución espectral de la fracción de energía absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$). Catalizador: films de TiO ₂ mesoporoso	48
Figura IV.7: Imágenes SEM del film FeMT–150. (a) Vista superior; (b) Corte transversal	50
Figura IV.8: Conversión porcentual de 4CP a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizadores: films de TiO ₂ mesoporoso	51
Figura IV.9: Concentración de 4CP y de los principales intermediarios orgánicos a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizador: film FeMT–150	52
Figura IV.10: Q/V_R vs. $1/\ln(C_0/C_s)$ para calcular k_{app} . Catalizador: films de TiO ₂ mesoporoso	53
Figura IV.11: Conversión de 4CP en función del tiempo de uso. Catalizador: film FeMT–150.....	55
Figura IV.12: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$) y transmitida ($T_{f,\lambda}$). Catalizador: nanofibras de PAN con TiO ₂ P25	56
Figura IV.13: Distribución espectral de la fracción de energía absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$). Catalizador: nanofibras de PAN con TiO ₂ P25	57
Figura IV.14: Imágenes SEM e histogramas del diámetro de las nanofibras. A, D, G: TB1; B, E, H: TB2; C, F, I: TB3.....	58
Figura IV.15: Ensayos de adsorción de TC en oscuridad. Catalizadores: nanofibras de PAN con TiO ₂ P25	60
Figura IV.16: Conversión porcentual de TC a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizador: nanofibras de PAN con TiO ₂ P25.....	61

Figura IV.17: Q/V_R vs. $1/\ln(C_0/C_s)$ para calcular k_{app} . Catalizador: nanofibras de PAN con TiO ₂ P25	62
Figura IV.18: Conversión de TC en función del tiempo de uso. Catalizador: nanofibra TB1 PAN-TiO ₂ (1:1).....	64
Figura A1: Representación esquemática del espacio de reacción, adaptado de Satuf et al. (2019)	67

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo IV: RESULTADOS	39
Tabla IV.1: Características físicas del film de TiO ₂ obtenido por sol-gel	42
Tabla IV.2: Condiciones experimentales del caso de estudio I	43
Tabla IV.3: Parámetros cinéticos estimados	45
Tabla IV.4: Masa por unidad de área de soporte para los films de TiO ₂ mesoporoso	49
Tabla IV.5: Condiciones experimentales del caso de estudio II.....	50
Tabla IV.6: Velocidad de absorción de fotones, velocidad de reacción y parámetros de eficiencia para los diferentes films de TiO ₂ mesoporoso	54
Tabla IV.7: Propiedades texturales y composición química de las nanofibras	59
Tabla IV.8: Condiciones experimentales del caso de estudio III	59
Tabla IV.9: Velocidad de absorción de fotones, velocidad de reacción y parámetros de eficiencia para las diferentes nanofibras de PAN con TiO ₂ P25	63
Tabla A1: Tiempos característicos y números adimensionales para el fenol bajo condiciones de mínimo caudal y máxima irradiación	68

RESUMEN

Dentro de las tecnologías no convencionales para la descontaminación de aguas, los Procesos Avanzados de Oxidación adquieren especial relevancia por su capacidad para degradar una amplia variedad de contaminantes orgánicos. Entre ellos, la fotocatálisis heterogénea se destaca por su potencial para aprovechar la energía solar y transformar los contaminantes en productos inocuos bajo condiciones ambientales de temperatura y presión. Sin embargo, para avanzar hacia su aplicación a escala real, es necesario incrementar la eficiencia global del proceso. Esto puede lograrse mediante el desarrollo de materiales más activos y el diseño optimizado de reactores. En este contexto, se propone el uso de microrreactores como una plataforma experimental simple, confiable y versátil para evaluar el desempeño de nuevos materiales y determinar parámetros cinéticos intrínsecos, fundamentales para el diseño, el escalado y la optimización de reactores convencionales.

En esta tesis, se estudió la actividad de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio (TiO_2) inmovilizados sobre dos tipos de soportes: (i) films de TiO_2 obtenidos por la técnica de sol-gel y depositados sobre placas de vidrio de borosilicato; y (ii) membranas de nanofibras de poliacrilonitrilo electrohiladas conteniendo partículas de TiO_2 . El desempeño de estos materiales se evaluó en la degradación de soluciones acuosas de contaminantes convencionales y emergentes, empleando un simulador solar como fuente de radiación y dos configuraciones de microrreactores, según el tipo de catalizador utilizado. El microrreactor diseñado para evaluar films sobre vidrio fue empleado para obtener constantes cinéticas intrínsecas de la degradación de los contaminantes 17- α -etinilestradiol y fenol, así como para comparar la eficiencia de catalizadores de TiO_2 mesoporosos, modificados con carbono, hierro y postratamientos térmicos, en la degradación de 4-clorofenol. Por su parte, el microrreactor desarrollado para evaluar las membranas de nanofibras permitió comparar la actividad de fibras con distintos contenidos de TiO_2 en la degradación del antibiótico tetraciclina. En todos los casos, se calculó la radiación efectivamente absorbida por los catalizadores, con el fin de obtener resultados objetivos y comparables, independientes del arreglo experimental utilizado.

ABSTRACT

Within non-conventional water decontamination technologies, Advanced Oxidation Processes have gained particular relevance due to their capacity to degrade a wide variety of organic pollutants. Among them, heterogeneous photocatalysis stands out for its potential to harness solar energy and transform pollutants into harmless products under ambient temperature and pressure conditions. However, to progress toward real-scale application, it is necessary to increase the overall efficiency of the process. This can be achieved through the development of more active materials and the optimized design of reactors. In this context, the use of microreactors is proposed as a simple, reliable, and versatile experimental platform for evaluating the performance of new materials and determining intrinsic kinetic parameters, which are essential for the design, scale-up, and optimization of conventional reactors.

In this thesis, the activity of titanium dioxide (TiO_2)-based photocatalysts immobilized on two types of supports was investigated: (i) TiO_2 films obtained by the sol-gel technique and deposited on borosilicate glass plates, and (ii) electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes containing TiO_2 particles. The performance of these materials was evaluated in the degradation of aqueous solutions of conventional and emerging contaminants, using a solar simulator as the radiation source and two microreactor configurations depending on the type of catalyst employed. The microreactor designed to evaluate glass-supported films was used to obtain intrinsic kinetic constants for the degradation of the pollutants 17- α -ethinylestradiol and phenol, as well as to compare the efficiency of mesoporous TiO_2 catalysts modified with carbon, iron, and thermal post-treatments in the degradation of 4-chlorophenol. In turn, the microreactor developed for materials without a rigid support, such as nanofiber membranes, enabled comparison of the activity of fibers with different TiO_2 contents in the degradation of the antibiotic tetracycline. In all cases, the radiation effectively absorbed by the catalysts was calculated in order to obtain objective and comparable results, independent of the experimental setup used.



Capítulo I: INTRODUCCIÓN



El presente capítulo tiene como objetivo brindar el marco conceptual que sustenta el desarrollo de esta tesis. En primer lugar, se aborda la problemática asociada a la presencia de contaminantes en el medio acuoso, diferenciando entre contaminantes convencionales, como el fenol y el 4-clorofenol, y contaminantes emergentes, tales como el 17- α -etinilestradiol y la tetraciclina, destacando su origen, persistencia y efectos adversos sobre el ambiente y la salud.

A continuación, se describen los principales tratamientos de remediación del agua, haciendo una revisión de las tecnologías convencionales y profundizando en los procesos avanzados de oxidación (PAOs), con énfasis en su potencial para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.

Seguidamente, se introduce la fotocatálisis heterogénea como una alternativa prometedora dentro de los PAOs, detallando los fundamentos del proceso y el rol del dióxido de titanio (TiO_2) como uno de los fotocatalizadores más estudiados. En este contexto, se presentan los métodos de inmovilización de catalizadores, particularmente las técnicas sol-gel y electrospinning.

Asimismo, se analizan los microrreactores fotocatalíticos, destacando su utilidad en el estudio de nuevos materiales y en el diseño de sistemas de mayor escala.

Finalmente, el capítulo concluye con la exposición de los objetivos generales y específicos de la tesis, los cuales orientan el trabajo experimental y el enfoque metodológico desarrollado en los capítulos siguientes.

Capítulo I: INTRODUCCIÓN

I.1 Contaminantes en medio acuoso

La contaminación del agua es un problema que trasciende fronteras y representa un riesgo significativo para la salud pública y la integridad de los ecosistemas. Este fenómeno complejo se caracteriza por la presencia de contaminantes que pueden dividirse en dos categorías principales: los *contaminantes convencionales*, históricamente estudiados y regulados, y los *contaminantes emergentes*, cuya presencia y efectos a largo plazo aún se encuentran bajo investigación.

De esta manera, los *contaminantes convencionales* son aquellos que han sido identificados y regulados durante décadas debido a sus efectos adversos conocidos sobre la salud humana y el ambiente. Estos contaminantes suelen ser el resultado de actividades humanas como la agricultura, la industria y la gestión de residuos, dentro de los cuales podemos mencionar: microorganismos patógenos, metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes (Aravind Kumar et al., 2022). A pesar de las regulaciones existentes, su control sigue siendo un desafío debido al crecimiento de la población y la industrialización, y la falta de infraestructura adecuada para el tratamiento de aguas residuales. Por este motivo, es crucial continuar implementando medidas para controlar y reducir la presencia de estos contaminantes en el agua, principalmente mejorando las tecnologías de tratamiento de aguas.

Por otro lado, los *contaminantes emergentes* (CE) según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (2021) “son compuestos que han sido detectados en programas de monitoreo ambiental pero que actualmente no están regulados bajo las leyes ambientales”. Estos compuestos químicos representan una amenaza potencial para la salud humana y el ambiente dado que su presencia en el agua, incluso en concentraciones bajas, puede tener efectos adversos a largo plazo (Rout et al., 2021). Entre los más frecuentes, se pueden citar: productos farmacéuticos y de cuidado personal (antibióticos, antidepresivos, hormonas sintéticas, cosméticos y protectores solares), productos químicos industriales (desinfectantes, retardantes de llama, plastificantes, surfactantes), pesticidas, herbicidas y microplásticos.

I.1.1 Contaminantes convencionales: fenol y 4-clorofenol

Los compuestos orgánicos aromáticos como fenol y clorofenoles representan una preocupación ambiental significativa debido a su toxicidad y persistencia. Han sido objeto de amplios estudios para evaluar su presencia y destino en el ambiente, incluyendo su distribución en el agua, suelo y aire como así también los mecanismos y efectos tóxicos sobre la salud humana y animal. Debido a esto, se los encuadra en la categoría de contaminantes convencionales.

El fenol es un compuesto orgánico aromático cuya estructura consiste en un anillo de benceno con un grupo hidroxilo unido a uno de los átomos de carbono del anillo. Los clorofenoles, por su parte, se forman cuando uno o más átomos de hidrógeno en el anillo de benceno del fenol son sustituidos por átomos de cloro. En el caso del 4-clorofenol (4CP), el átomo de cloro está unido al átomo de carbono en posición "para". Ambas estructuras se visualizan en la Figura I.1.

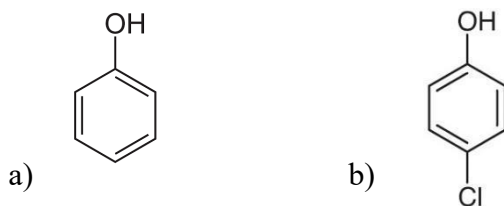


Figura I.1: Estructura química: a) fenol; b) 4-clorofenol

La versatilidad química de los clorofenoles los hace útiles para diversas aplicaciones industriales, pero también los convierte en contaminantes ubicuos al ser volcados directamente al medio natural a través de industrias como la farmacéutica, petroquímica, plástica, metalúrgica, textil, de pinturas y conservantes de madera (Eslami et al., 2018).

La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración y de la orientación de los átomos de cloro con respecto al grupo hidroxilo. Las estructuras con el átomo de cloro sustituido en la posición 2 son menos tóxicas, mientras que el cloro en las posiciones 3, 4 y 5 es relativamente más tóxico (Yadav et al., 2023). Presentan la característica de ser lipofílicos, por lo cual pueden atravesar la membrana celular y bioacumularse en los tejidos de los organismos vivos, principalmente en los peces. Por otro lado, son causantes de daño hepático, estrés respiratorio y afecciones reproductivas (Cao et al., 2019). La contaminación del medio

acuático por estos compuestos genera a su vez un riesgo significativo para los seres humanos y otros animales asociados con la cadena alimentaria de la biota acuática.

En Argentina, el fenol no está específicamente regulado en agua potable. En cuanto a los vertidos industriales y municipales, la Ley Nacional de Residuos Peligrosos considera que el límite máximo de fenoles totales en lixiviados es de 0,1 mg/L. Por otro lado, no existe una regulación específica para el 4CP ni para los clorofenoles individuales en agua potable o en vertidos, y su control se incluye de forma genérica dentro de los fenoles totales sin límites particulares.

Por su parte, la EPA regula el fenol en vertidos industriales con límites que varían según el tipo de industria, generalmente alrededor de 1 mg/L para descarga en cuerpos de agua. Además, para el agua potable, el fenol tiene establecido un límite máximo contaminante también de 1 mg/L. En el caso del 4CP, la EPA no fija un límite específico para vertidos, pero establece criterios de calidad para la protección de la vida acuática, con una concentración máxima aproximada de 11 µg/L y una concentración continua de 5,7 µg/L.

I.1.2 Contaminantes emergentes: 17- α -etinilestradiol y tetraciclina

Los productos farmacéuticos constituyen uno de los grupos de contaminantes emergentes más abundantes y pueden ser agrupados en diferentes clases según su función: hormonas, antiinflamatorios, antiepilépticos, antidepresivos, antibióticos, entre otros. Estos compuestos son ampliamente utilizados de manera doméstica, para uso veterinario y en hospitales.

El 17- α -etinilestradiol (EE2) es una hormona sintética, principio activo de las píldoras anticonceptivas, y es considerado uno de los principales disruptores endócrinos (López Velázquez et al., 2023). Los disruptores endócrinos son sustancias exógenas que pueden alterar las funciones del sistema endócrino de los seres vivos y causar efectos adversos mediante la imitación o inhibición de la acción natural de las hormonas, incluso en niveles traza. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en el ambiente, principalmente en los ecosistemas acuáticos, y se liberan a través de las aguas residuales domésticas, industriales, hospitalarias y ganaderas (Erwandi et al., 2023; Adeel et al., 2017). Numerosas investigaciones han reportado la presencia de estas sustancias químicas en sistemas de agua dulce como ríos, arroyos y lagos (Ashfaq et al., 2023; Ronderos Lara et al., 2022; Chafi et al., 2022).

La estructura química del EE2 se presenta en la Figura I.2.

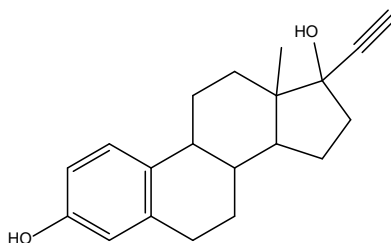


Figura I.2: Estructura química del 17- α -etinilestradiol.

Por su parte, las tetraciclinas constituyen una familia de antibióticos ampliamente utilizada debido a su amplio espectro de actividad antimicrobiana y su costo relativamente bajo (Ahmad et al., 2021). Las tetraciclinas pueden dividirse en tres clases según su naturaleza, dosis y tiempo de eliminación: oxitetraciclina, clortetraciclina y tetraciclina. En la Figura I.3 se presenta la estructura química de la tetraciclina (TC).

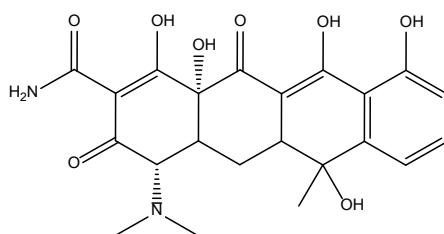


Figura I.3: Estructura química de la tetraciclina.

Si bien la TC presenta varios beneficios para la salud humana y animal, su uso excesivo se asocia con reacciones alérgicas, resistencia bacteriana y alteraciones significativas en las microbiotas ambientales (Ahmad et al., 2021). Estos fármacos se metabolizan solo parcialmente en humanos y animales tras su administración, y entre el 50 % y el 80 % de la dosis administrada puede recuperarse en la orina en forma del compuesto original (Chen et al., 2015). Los hospitales, la industrias farmacéutica y la ganadería contribuyen a la acumulación de TC en los sistemas de aguas residuales (Mahamallik et al., 2015).

Los métodos convencionales destinados a tratar aguas residuales no pueden eliminar eficazmente grandes cantidades de tetraciclina (Gao et al., 2012), por lo cual una porción significativa se detecta en aguas residuales, superficiales, subterráneas, lodos y sedimentos.

Dada la creciente preocupación por la persistencia y los efectos adversos de los contaminantes emergentes y convencionales en el ambiente, se hace imperativo explorar y desarrollar nuevas estrategias para eliminarlos.

I.2 Tratamientos de remediación del agua

La remediación del agua abarca un conjunto diverso de estrategias, desde las técnicas tradicionales hasta los avances más innovadores, todas dirigidas a restaurar la calidad del agua contaminada. Los métodos convencionales han probado su eficacia con el paso del tiempo. Sin embargo, la creciente diversidad y persistencia de los contaminantes, especialmente aquellos de origen industrial y farmacéutico, han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías.

I.2.1 Tecnologías convencionales

El tratamiento del agua mediante tecnologías convencionales puede dividirse en tres etapas principales: tratamiento primario, secundario y terciario. El tratamiento primario se enfoca en la remoción de sólidos de tamaños grandes y materia suspendida mediante procesos físicos como el desbaste y la sedimentación. El secundario utiliza procesos biológicos, principalmente microorganismos, para descomponer la materia orgánica biodegradable, reduciendo significativamente la carga orgánica presente en el agua. Finalmente, el tratamiento terciario se centra en la eliminación de contaminantes específicos (que aún persisten luego de las etapas anteriores) y la mejora adicional de la calidad del agua, mediante procesos como la filtración avanzada y la desinfección.

Existen estudios que reportan una baja efectividad de remoción de los contaminantes emergentes por tratamientos tradicionales de agua residual como sedimentación, floculación y lodos activados (Morín et al., 2022; Rathi et al., 2021). Se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios (López et al., 2022). A su vez, en el caso de los contaminantes orgánicos convencionales como el 4CP, los procesos de tratamiento físico, químico y biológico no logran su remoción completa debido a su alta estabilidad química y baja biodegradabilidad (Karimi et al., 2010).

I.2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) constituyen un conjunto de tecnologías orientadas a la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos recalcitrantes mediante la generación de especies altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos radicales, caracterizados por su elevado potencial de oxidación, atacan de forma no selectiva una amplia gama de compuestos, permitiendo su transformación en subproductos menos

tóxicos o su eventual mineralización. Esta característica constituye una de las principales ventajas de los PAOs frente a las tecnologías tradicionales, especialmente por su efectividad en la eliminación de contaminantes emergentes (Esplugas et al., 2007). Además, pueden ser implementados como tratamiento terciario o complementario en plantas de tratamiento de efluentes, contribuyendo significativamente a la reducción de carga contaminante en cuerpos receptores.

I.3 Fotocatálisis heterogénea

Dentro del conjunto de los PAOs, la fotocatálisis heterogénea se destaca como una tecnología eficaz para la eliminación de una amplia gama de contaminantes, tanto en ambientes acuáticos como en aire.

Para que el proceso de fotocatálisis ocurra, se necesitan dos elementos: un sólido semiconductor que actúa como catalizador y una fuente de radiación. El semiconductor tiene la capacidad de absorber la energía proporcionada por la fuente de radiación, activarse y generar portadores de carga en el interior del mismo, los cuales participan en reacciones de oxidación-reducción con los contaminantes, generando así su descomposición. El término "heterogénea" hace referencia a la naturaleza de las fases involucradas en el proceso: significa que los compuestos a degradar y el catalizador se encuentran en fases diferentes. De esta manera, las reacciones químicas se producen en la interfase entre el sólido (el semiconductor) y el fluido (aire contaminado o líquido con el contaminante disuelto).

Dentro de la gran variedad de semiconductores utilizados para descontaminación de aguas, el dióxido de titanio (TiO_2) sobresale debido a su bajo costo, naturaleza inerte y fotoestabilidad (Gaya et al., 2008).

I.3.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio es un óxido de carácter iónico, formado por iones Ti^{4+} y O^{2-} . En cuanto a la estructura electrónica, se caracteriza por tener un exceso de electrones libres debido a la presencia de "vacancias de oxígeno", es decir, defectos en la estructura cristalina donde falta un átomo de oxígeno. Esta falta de oxígeno crea un desequilibrio de cargas y, para compensarlo, los átomos de titanio cercanos pueden cambiar su estado de valencia de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Estos Ti^{3+} actúan como donadores de electrones, liberando electrones adicionales para compensar estas vacancias, lo que aumenta la conductividad del TiO_2 (Landmann et al., 2012).

En los semiconductores, existen dos bandas específicas: la banda de valencia (BV) donde residen los electrones en estado fundamental, estados de energía llenos, y la banda de conducción (BC), estados de energía vacíos. Entre estas bandas, existe una región donde no hay niveles de energía permitidos para los electrones, denominada *band gap* (E_g) o banda prohibida. Cuando el semiconductor es irradiado con una energía igual o superior a la energía del *band gap*, el proceso fotocatalítico se inicia. La absorción de un fotón provoca la promoción de un electrón desde la banda de valencia a un estado energético desocupado en la banda de conducción, generando simultáneamente un hueco (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción. Esto se denomina par electrón-hueco (e^-/h^+) y el proceso de generación se esquematiza en la Figura I.4.

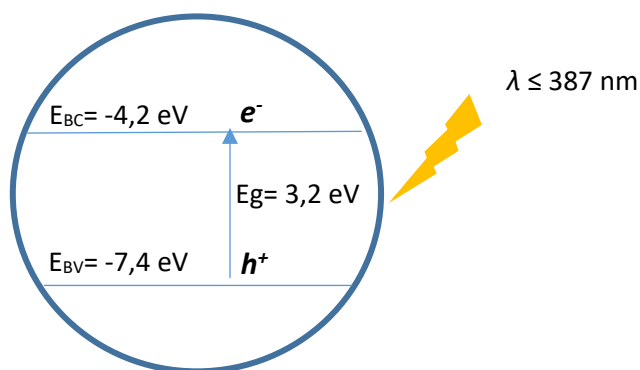


Figura I.4: Generación del par electrón-hueco en el semiconductor TiO_2 .

Una vez superada la energía de *band gap* y generado el par e^-/h^+ , se desencadenan reacciones de oxidación-reducción en la superficie del TiO_2 . El e^- transferido a la banda de conducción reacciona con una molécula aceptora (oxidante) adsorbida en la superficie del sólido produciendo su reducción; al mismo tiempo, el h^+ de la banda de valencia es transferido hacia una molécula donadora (reductora), que se oxidará. Los h^+ en la banda de valencia presentan un potencial de electrodo suficientemente positivo para oxidar directamente las moléculas de contaminante o para generar radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) a partir de las moléculas de agua o iones hidroxilo del medio a tratar. Por otro lado, los e^- en la banda de conducción pueden reducir el oxígeno adsorbido sobre el catalizador para generar el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Dependiendo de los compuestos presentes, el ataque del radical hidroxilo produce diversos intermediarios de reacción. Estos intermediarios son altamente reactivos y siguen

experimentando diferentes reacciones de transformación hasta alcanzar los productos finales de degradación (Ahmed et al., 2011). Las reacciones descritas se esquematizan a continuación:

Generación par e^-/h^+	$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+(BV) + e^-(BC)$
Oxidación	$h^+(BV) + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$ $h^+(BV) + OH^- \rightarrow \bullet OH$
Reducción	$e^-(BC) + O_2 \rightarrow O_2^- \bullet$
Degradación de contaminantes	$\bullet OH + contaminante \rightarrow intermediarios \rightarrow CO_2 + H_2O$ $O_2^- \bullet + contaminante \rightarrow intermediarios \rightarrow CO_2 + H_2O$ $h^+ + contaminante \rightarrow intermediarios \rightarrow CO_2 + H_2O$

Es importante destacar que, si bien el TiO_2 ha demostrado ser un fotocatalizador eficaz en la degradación de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, su activación convencional se realiza mediante radiación UV. Esta característica representa una limitación significativa desde el punto de vista ambiental y energético, dado que la radiación UV constituye sólo una pequeña fracción del espectro solar (aproximadamente el 5 %). Sin embargo, esta restricción puede superarse mediante el dopado con metales, lo que permite ampliar su rango de absorción hacia la luz visible.

I.4 Métodos de inmovilización de catalizadores

En sus comienzos, la investigación en fotocátalisis heterogénea para degradar contaminantes acuáticos se realizaba casi exclusivamente empleando catalizadores en forma de polvos dispersos en agua. Sin embargo, para fines prácticos, se prefieren los catalizadores inmovilizados, de manera de evitar los costos e inconvenientes operativos de la separación del catalizador luego de la reacción.

Existen diversas metodologías para inmovilizar fotocatalizadores. Se describirán a continuación el método sol-gel para generar films delgados, y el método de *electrospinning* para generar mallas de fibras hiladas.

I.4.1 Método sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis químico ampliamente utilizado para obtener materiales cerámicos, vítreos e híbridos con propiedades controlables. Este procedimiento involucra, de manera general, dos etapas fundamentales basadas en la

transformación gradual de precursores moleculares hacia una red sólida. En una primera fase, los precursores (habitualmente alcóxidos metálicos o sales inorgánicas) sufren reacciones de hidrólisis y policondensación parcial, generando un sol, es decir, una suspensión coloidal o una solución de oligómeros en crecimiento. En una segunda etapa, la continuidad de las reacciones de condensación favorece la interconexión de estas unidades, dando lugar a un gel, una estructura tridimensional sólida que retiene en su interior el líquido remanente.

La transición de sol a gel constituye el eje central del método, y permite ajustar de manera precisa la microestructura final del material mediante la regulación de variables como la estequiometría de los precursores, el pH, la relación agua/precursor, el tipo de solvente y las condiciones de secado y tratamiento térmico (Brinker y Scherer, 1990). El control de estos parámetros posibilita diseñar materiales con características específicas de porosidad, densidad, o cristalinidad.

En el caso particular de la formación de películas delgadas, el método sol-gel se aplica con frecuencia a través de la técnica de *dip-coating*, que consiste en sumergir un sustrato en el sol y extraerlo a una velocidad definida. Durante la extracción, una capa líquida se adhiere a la superficie por arrastre viscoso, y posteriormente experimenta procesos de evaporación, gelificación y consolidación. El espesor y la uniformidad del film dependen principalmente de la velocidad de extracción, de las propiedades de la solución y de las condiciones del secado.

I.4.2 Método de *electrospinning*

Electrospinning es un método basado en fuerzas electrostáticas para generar fibras extremadamente finas, desde nanómetros hasta unos pocos micrómetros, a partir de polímeros en solución (Bhardwaj., et al 2010). Esta técnica permite obtener fibras con superficie específica muy alta y porosidad ajustable, propiedades difíciles de lograr mediante métodos de hilado convencionales.

En este proceso, la solución polimérica es alimentada a través de una aguja metálica, donde se mantiene en equilibrio gracias a la tensión superficial. Al aplicar un campo eléctrico suficientemente alto, la superficie del líquido se polariza y acumula carga. Cuando la fuerza electrostática supera a la tensión superficial que mantiene estable la gota en la punta de la aguja, el equilibrio se rompe y el líquido es impulsado hacia adelante, dando origen a un *jet* o chorro líquido cargado que se proyecta en dirección al colector. El chorro electrohilado

resultante experimenta una serie de inestabilidades y estiramientos sucesivos, lo que provoca una reducción significativa de su diámetro. De manera simultánea, el solvente se evapora durante el trayecto hacia el colector, permitiendo la solidificación progresiva del material. Finalmente, las fibras se depositan sobre el colector (habitualmente una superficie metálica conectada a tierra) formando una membrana no tejida con morfología característica.

Es importante destacar que las condiciones de síntesis desempeñan un papel determinante en las propiedades estructurales y funcionales de las fibras electrohiladas. Parámetros como la viscosidad y conductividad de la solución, la concentración polimérica, el voltaje aplicado, el caudal de alimentación, la distancia entre la aguja y el colector, así como la temperatura y humedad ambiente, influyen directamente en el diámetro final de las fibras, su uniformidad y la porosidad superficial.

I.5 Microdispositivos fotocatalíticos

El desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos con mejor desempeño en la degradación de contaminantes constituye un área de investigación en notable expansión. Por este motivo, resulta relevante contar con una metodología sencilla y confiable para poder evaluar y comparar los distintos materiales. En este contexto, la integración de procesos fotocatalíticos con plataformas microfluídicas representa una de las estrategias más prometedoras (Das y Srivastava, 2016).

Un microrreactor puede definirse como un dispositivo en el cual las reacciones químicas tienen lugar en un espacio con dimensiones típicas inferiores a 1 mm. Debido a sus reducidas dimensiones, los microrreactores posibilitan una irradiación uniforme en todo el espacio de reacción, cuentan con elevada relación superficie-volumen, emplean pequeñas cantidades de reactivos y catalizadores, minimizan la generación de residuos, permiten un control preciso sobre las variables de operación y permiten obtener resultados confiables en corto tiempo. Asimismo, posibilitan el estudio de la estabilidad de los materiales y su desempeño a lo largo de varios ciclos de uso.

Otra aplicación de gran utilidad consiste en emplear microrreactores para estudios cinéticos, ya que permiten la aplicación de un método analítico para la obtención de constantes cinéticas intrínsecas a partir de datos experimentales, incorporando un factor clave como la absorción de radiación por parte del fotocatalizador. En gran parte de la literatura científica,

la interacción entre la radiación y el catalizador es tratada principalmente de forma cualitativa, sin incorporar modelos matemáticos que contemplen la absorción efectiva de luz por el catalizador ni su efecto sobre la cinética de reacción. Este punto constituye una limitación recurrente en los trabajos experimentales sobre fotocatalisis, lo cual dificulta la comparación de resultados.

I.6 Objetivos de la tesis

Objetivo general:

Desarrollar microrreactores fotocatalíticos para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua.

Objetivos específicos:

- Caracterizar nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas.
- Diseñar y construir microrreactores para estudiar la remoción de contaminantes del agua.
- Evaluar y comparar la actividad de diversos materiales fotocatalíticos en los microrreactores.
- Obtener, a partir de los datos experimentales, parámetros cinéticos intrínsecos útiles para el diseño y optimización de reactores de mayor escala.

El esquema de la Figura I.5 resume los objetivos de la tesis.

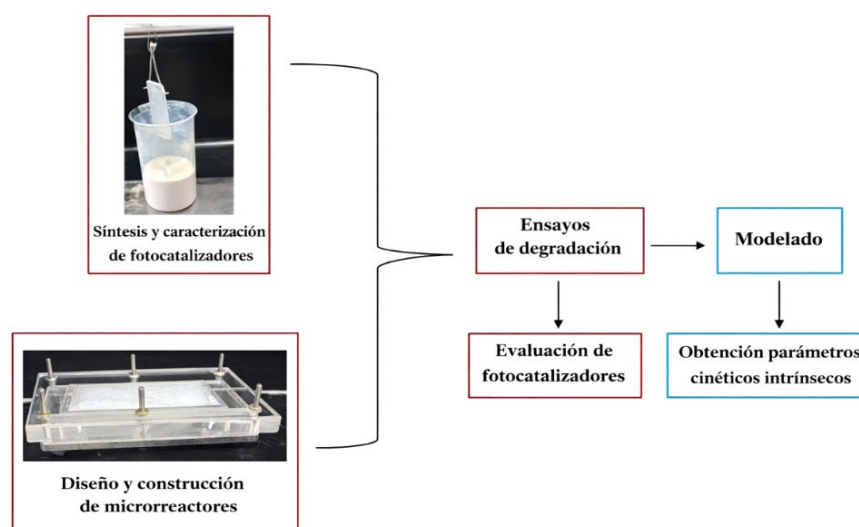


Figura I.5: Esquema de los objetivos de la tesis.

En particular, durante la tesis se evaluaron dos tipos de catalizadores a base de dióxido de titanio: films o películas fotocatalíticas inmovilizadas sobre placas de vidrio, obtenidas por el método sol-gel; y membranas de nanofibras, obtenidas por *electrospinning*. Para evaluar cada tipo de material, se diseñaron y construyeron dos microrreactores: un microrreactor para films, y un microrreactor para fibras. La actividad fotocatalítica de los diversos catalizadores fue evaluada empleando contaminantes convencionales (fenol, 4CP) y emergentes (EE2, TC), en mezclas y en soluciones individuales, utilizando en todos los casos radiación solar simulada. La Figura I.6 muestra en forma esquemática la actividad experimental desarrollada.

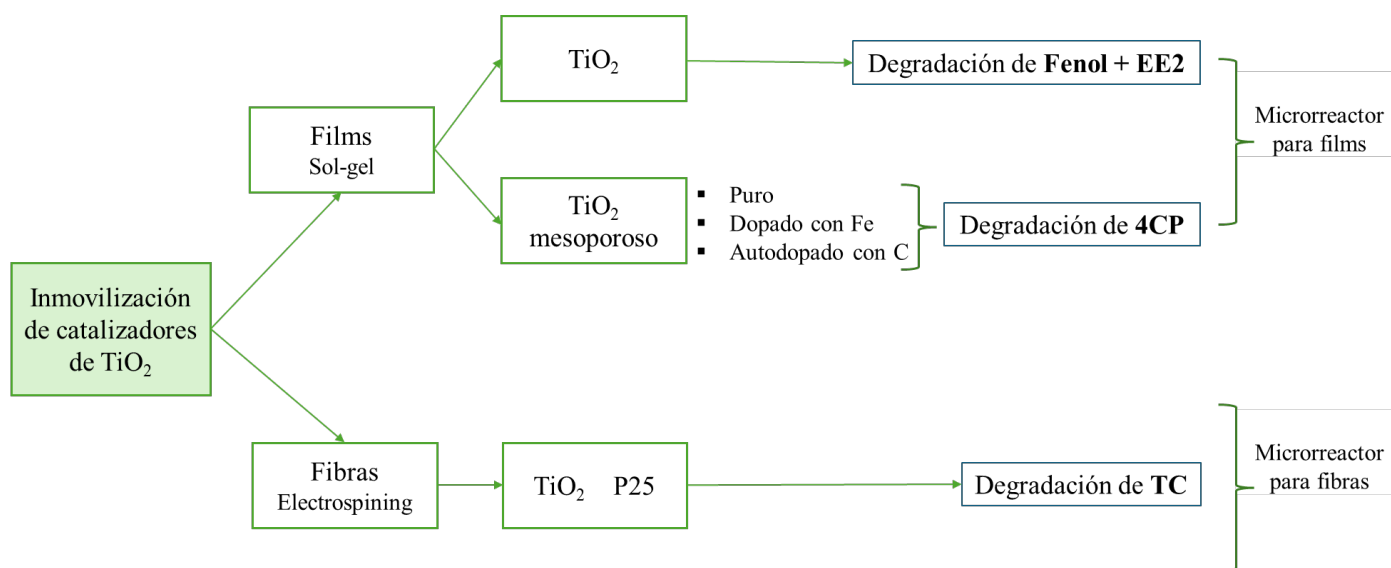


Figura I.6: Esquema de la actividad experimental.



Capítulo II: METODOLOGÍA



En este capítulo se describen en detalle los procedimientos experimentales empleados para la síntesis, caracterización y evaluación de los fotocatalizadores desarrollados en esta tesis. En primer lugar, se presentan los métodos de síntesis utilizados para la obtención de los materiales fotocatalíticos, incluyendo el método sol-gel aplicado a la preparación de films de TiO_2 , tanto en su forma convencional como mesoporosa y dopada, así como el método de electrospinning para la obtención de fibras que incorporan TiO_2 P25.

Posteriormente, se detallan las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los fotocatalizadores obtenidos, abarcando la determinación de sus propiedades ópticas, el análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la cuantificación de la masa de TiO_2 depositada por unidad de área.

A continuación, se describen los microrreactores utilizados en los ensayos fotocatalíticos, diferenciando el diseñado para films y para fibras. También se especifican el arreglo experimental empleado en los ensayos de degradación de contaminantes, las condiciones de operación y los métodos analíticos aplicados para la evaluación del proceso, que incluyen la determinación del flujo de radiación incidente, la concentración de contaminantes y compuestos intermediarios de reacción, la concentración de carbono orgánico total (TOC) y la posible lixiviación de metales, evaluada mediante ICP-MS.

Capítulo II: METODOLOGÍA

II.1 Métodos de síntesis de fotocatalizadores

II.1.1 Método sol-gel para obtener films de TiO_2

Los films de TiO_2 se prepararon por el método sol-gel siguiendo un procedimiento adaptado de Choi et al., 2010. En primer término, se prepararon dos soluciones. La solución A consistió en 15 mL de tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, Aldrich) mezclado con 150 mL de etanol anhidro (Cicarelli). La solución B consistió en 150 mL de agua ultrapura ajustada a pH 1 con ácido nítrico (Cicarelli). El sol se obtuvo mediante la adición gota a gota de la solución A a la solución B con agitación magnética a 25°C . Luego, la mezcla resultante se mantuvo a una temperatura de 80°C durante 24 horas con agitación continua para asegurar la estabilidad y homogeneidad del gel en formación. El gel obtenido se utilizó para realizar los recubrimientos. En la Figura II.1 se muestra el equipo utilizado para la síntesis, el cual consiste en una ampolla de decantación que contiene la solución A y un vaso de precipitado que contiene la solución B. El vaso se coloca sobre una placa calefactora, la cual permite mantener la temperatura constante durante la reacción y mezclar los reactivos de manera homogénea mediante agitación magnética.



Figura II.1: Equipo del laboratorio empleado para la síntesis sol-gel de fotocatalizadores.

II.1.1.1 Soporte de los films

Se emplearon placas de vidrio de borosilicato ($6,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm} \times 0,3\text{ cm}$) como soporte, las cuales se limpiaron en primer término con agua y jabón. Posteriormente, se sumergieron durante 24 horas en una solución de lavado que contenía 20 g de hidróxido de sodio, 250 mL de etanol y 250 mL de agua ultrapura. Luego, se sonicaron durante 20 minutos y, finalmente, se calentaron a 500°C durante 2 horas en mufla para eliminar posibles restos de materia orgánica.

II.1.1.2 Inmovilización

Se empleó la técnica de *dip-coating* para realizar la inmovilización del TiO_2 sobre las placas de vidrio. La misma consistió en la inmersión y extracción de las placas en el gel de titanio a una velocidad controlada de 3 cm/min a temperatura ambiente (25°C). El dispositivo utilizado se presenta en la Figura II.2. Luego de la extracción de cada placa, se limpió con alcohol y algodón una de las caras a fin de obtener recubrimientos de un solo lado, y se secaron en estufa a 80°C durante 1 hora. Se realizaron en total 4 recubrimientos. Por último, las placas recubiertas se calcinaron en mufla a 500°C durante 1 hora (con rampa de calentamiento previa de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para aumentar la adhesión del recubrimiento e inducir la formación de la fase cristalina anatasa.

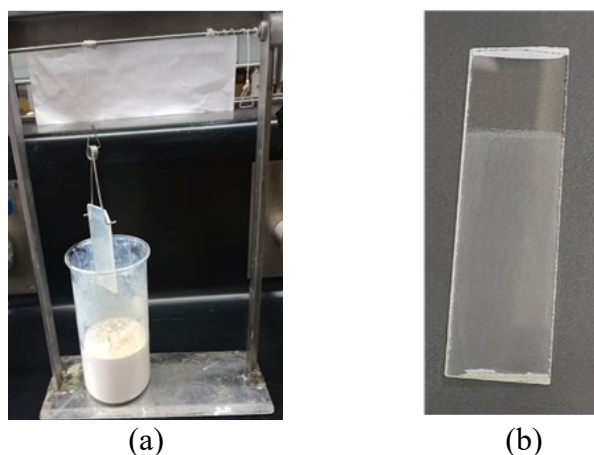


Figura II.2: (a) Equipo de *dip-coating*; (b) Placa de vidrio de borosilicato recubierta con TiO_2 .

II.1.2 Método sol-gel para obtener films de TiO₂ mesoporoso con dopantes

La síntesis de estos materiales fue realizada por un grupo colaborador del Centro de Investigación y Tecnología Química (Dr. Pablo Ochoa Rodríguez, CITeQ /CONICET/ UTN Fac. Reg. Córdoba). Se prepararon 4 tipos de catalizadores: TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono (MT), TiO₂ mesoporoso autodopado con carbono y dopado con Fe (FeMT), y material FeMT con tratamientos térmicos a 150°C y 400°C (FeMT-150 y FeMT-400).

Los fotocatalizadores se sintetizaron mediante un método sol-gel sostenible que produce sólidos mesoporosos sin necesidad de surfactantes ni elevadas temperaturas de calcinación (Ochoa Rodríguez et al., 2019, 2021). Se utilizó tetra n-butóxido de titanio (IV) (Ti(OBu)₄, Aldrich) como precursor de titanio y fuente de carbono. Los soles de titania mesoporosa autodopada con carbono (denominada MT) se prepararon agregando 6 mL de butóxido en etanol a una solución hidroalcohólica compuesta por 17 mL de etanol, 0,4 mL de ácido nítrico y 1,6 mL de agua. La mezcla resultante se dejó reposar durante 48 horas y luego se sometió a un tratamiento hidrotérmico durante 10 horas bajo presión autogenerada en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón a 150°C. Este dispositivo se ilustra en la Figura II.3. Para obtener soles de titania dopada con hierro y autodopada con carbono (denominada FeMT), se realizó el mismo procedimiento, adicionando acetilacetato de hierro (III) a la solución hidroalcohólica para lograr un contenido de hierro de 0,1% p/p en TiO₂. En ambos casos, luego del tratamiento hidrotérmico a 150°C, se obtuvo un gel y las películas fotocatalíticas se prepararon sumergiendo placas de vidrio de borosilicato, similares a las descritas en la Sección II.1.1.1, en el gel y retirándolas a una velocidad de 18 cm/min utilizando un equipo de *dip-coating*. Luego de la extracción de cada placa, se limpió con alcohol y algodón una de las caras a fin de obtener recubrimientos de un solo lado, y se secaron en estufa a 80°C durante 1 hora. Se realizaron en total 3 recubrimientos.

Para estudiar el efecto de un postratamiento térmico, se calentaron placas de FeMT a 150°C o 400°C durante 4 horas en atmósfera de aire. Estos materiales se denominaron FeMT-150 y FeMT-400, respectivamente. Cuando no se aplicó postratamiento térmico, las películas se denominaron MT o FeMT. Se seleccionó la temperatura de 150°C porque investigaciones previas indicaron una mejora en la actividad fotocatalítica a esta temperatura específica (Dong et al., 2011). Se postula que el calentamiento suave facilita la difusión de dopantes a los sitios intersticiales y sustitucionales de la matriz de titania, lo que contribuye a una disminución de

la recombinación del par electrón/hueco. Por otro lado, en las muestras calentadas a 400°C se pretendió eliminar el carbono de la estructura del catalizador para evaluar el efecto sólo del hierro.



Figura II.3: Autoclave de acero inoxidable y teflón utilizado en el tratamiento hidrotérmico.

II.1.3 Método de *electrospinning* para obtener fibras con TiO₂ P25

La síntesis de estos materiales fue realizada mediante el proceso de *electrospinning* por el grupo colaborador del CITEQ a cargo de la Dra. Tamara Benzaquén. El equipamiento empleado, que se muestra en la Figura II.4, consiste en un sistema de pulverización (bomba inyectora de la solución precursora con una boquilla capilar), una fuente de alta tensión eléctrica de alimentación y una superficie colectora cilíndrica sobre la cual se depositan las nanofibras.

Se sintetizaron membranas de nanofibras con nanopartículas de TiO₂ comercial (Evonik P25), las cuales se dispersaron en N,N-dimetilformamida (DMF), empleado como solvente, y se calentaron a 60°C, tras lo cual se incorporó poliacrilonitrilo (PAN) como polímero soporte. Las fibras recién hiladas se secaron posteriormente a 80°C durante 6 horas.

Se estudió el efecto de la relación en masa de PAN:TiO₂. Las fibras resultantes se designaron como TB1: PAN/TiO₂ (1:1), TB2: PAN/TiO₂ (1:0,75) y TB3: PAN/TiO₂ (1:0,5).

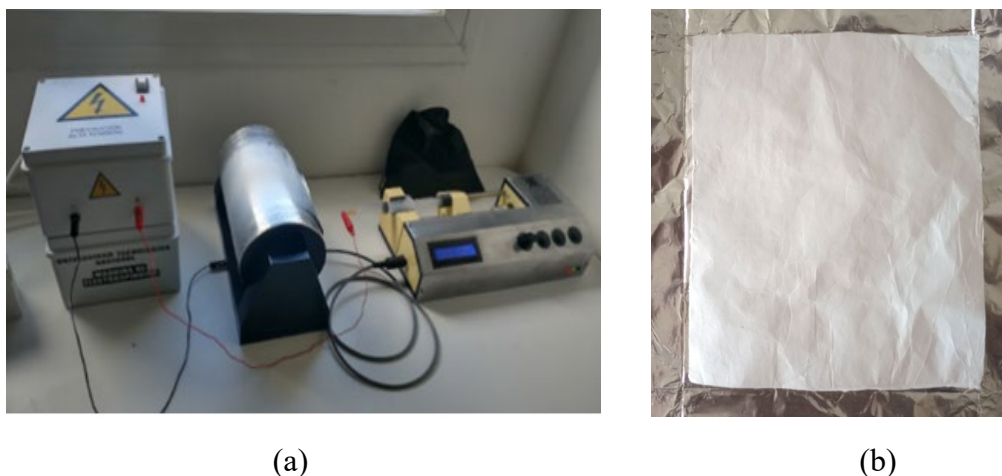


Figura II.4: (a) Equipo *electrospinning*: fuente de voltaje (izquierda), superficie colectora (centro), bomba inyectora (derecha); (b) Membrana de nanofibra electrohilada

II.2 Caracterización de los fotocatalizadores

II.2.1 Determinación de las propiedades ópticas

Con el fin de evaluar el potencial fotocatalítico de un material, resulta fundamental analizar su comportamiento frente a la radiación incidente. La atenuación de la radiación está directamente relacionada con fenómenos de absorción y dispersión. Por lo tanto, al determinar la fracción de luz que es reflejada, transmitida o absorbida, es posible inferir la capacidad del fotocatalizador para aprovechar la energía en los procesos de degradación.

La determinación de las propiedades ópticas implicó realizar mediciones experimentales de reflectancia y transmitancia difusa de los films y fibras sintetizadas. El equipo utilizado, que se muestra en la Figura II.5, fue un espectrofotómetro Optronic OL serie 750, equipado con una esfera integradora OL 740-70. La esfera está recubierta internamente con politetrafluoroetileno (PTFE) y dispone de dos aberturas para las mediciones de reflectancia: un puerto destinado a la muestra a medir (puerto de muestra) y otro para la muestra de referencia (puerto de comparación). El detector se sitúa en la parte superior de la esfera. Además, el accesorio incorpora un compartimento específico para realizar mediciones de transmitancia difusa. En el caso de los films, se colocaron los vidrios recubiertos directamente en el puerto de muestra para reflectancia y, alternativamente, en el

compartimento para transmitancia. En el caso de las fibras, se construyó un marco especial para tensar y sostener las fibras durante las mediciones.

Las lecturas de transmitancia ($T_{f,\lambda}$) y reflectancia difusa ($R_{f,\lambda}$) de los fotocatalizadores se realizaron a intervalos de 5 nm, entre 300 y 500 nm.



(a)



(b)

Figura II.5: (a) Fotografía del espectrofotómetro Optronic OL serie 750;
(b) Detalle de la esfera integradora

La fracción de energía efectivamente absorbida por el fotocatalizador, denominada $\alpha_{f,\lambda}$, puede obtenerse mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_{f,\lambda} = 1 - T_{f,\lambda} - R_{f,\lambda} \quad (\text{II.1})$$

Al realizar las mediciones de transmitancia y reflectancia de los films soportados sobre vidrio, los valores de $T_{f,\lambda}$ y $R_{f,\lambda}$ no pueden obtenerse en forma directa, dado que implicarían medir el catalizador sin soporte, pero pueden calcularse por el Método de la Radiación Neta (Siegel y Howell, 2002; Zacarías et al., 2012) mediante mediciones de transmitancia y reflectancia de los catalizadores inmovilizados sobre el vidrio (fg) y mediciones del vidrio solo (g). Este método considera la energía absorbida, reflejada y transmitida por múltiples capas paralelas y, resolviendo un balance de energía basado en el trazado de rayos, se obtienen las siguientes expresiones:

$$T_{f,\lambda} = \frac{T_{fg}}{T_g} (1 - R_f R_g) \quad (\text{II.2})$$

$$R_{f,\lambda} = \frac{R_{fg} T_g^2 - T_{fg} R_g}{T_g^2 - T_{fg}^2 R_g^2} \quad (\text{II.3})$$

II.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se utilizó para caracterizar la morfología de los films y fibras fotocatalíticas revelando detalles como textura, uniformidad, espesor del recubrimiento, tamaños de partícula, diámetro de fibras y presencia de aglomerados o defectos.

Se tomaron imágenes de las superficies de los materiales (vista superior) y de cortes transversales. Las muestras se recubrieron con oro depositado por *sputtering* utilizando un sistema combinado de deposición metal/carbono, operado en atmósfera de argón, y luego se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss, modelo CrossBeam 350. Las imágenes se obtuvieron en modo de electrones secundarios, bajo un voltaje de aceleración comprendido entre 1 y 2kV.

En el caso particular de los films soportados sobre vidrio, porciones representativas de los vidrios recubiertos se marcaron con un estilete de diamante en el lado opuesto al área de interés. Un extremo de cada vidrio se sostuvo mientras el otro extremo se presionó, provocando una rotura a lo largo de la línea marcada. Los fragmentos resultantes se colocaron luego en forma paralela o perpendicular al plano de fractura sobre un portamuestras metálico, según se deseara registrar vistas superiores o transversales, y se fijaron con cinta de grafito de doble faz. Posteriormente, se recubrieron con oro. El espesor de los films de TiO₂ determinó a partir del análisis de los cortes transversales utilizando el software Image J, promediando más de 30 medidas.

II.2.3 Cuantificación de la masa depositada de TiO₂ por unidad de área

Para la cuantificación de la masa de TiO₂ inmovilizada sobre las placas de vidrio, se empleó una técnica espectrofotométrica basada en la digestión ácida del recubrimiento (Jackson et al., 1991). Este procedimiento consiste en tratar fragmentos de vidrio recubiertos, de 1 cm × 1 cm, con una mezcla de ácido sulfúrico para disolver completamente el TiO₂ adherido. Posteriormente, se añade peróxido de hidrógeno para formar un complejo coloreado de peroxotitanato, que puede ser cuantificado mediante espectrofotometría.

Para la cuantificación, se preparó una curva de calibrado utilizando soluciones estándares de titanio (Ti(IV)) de concentraciones conocidas, las cuales fueron sometidas al mismo proceso de digestión y formación del complejo. La absorbancia de estas soluciones se midió a 410 nm, longitud de onda en la que el peroxotitanato presenta máxima absorción. Mediante la comparación de la absorbancia de las muestras con la curva de calibrado, se determinó la concentración de titanio disuelto y, por ende, se estimó la masa de TiO_2 depositada sobre las placas de vidrio por cm^2 de placa.

En el caso de las fibras, la técnica espectrofotométrica basada en la digestión ácida no pudo ser aplicada debido a la naturaleza de estos materiales. La acción combinada del ácido concentrado y el peróxido de hidrógeno provocó una degradación térmica y oxidativa del soporte, resultando en su carbonización y destrucción. Por este motivo, no fue posible cuantificar de forma confiable el TiO_2 depositado.

II.3 Descripción de los microrreactores

Los microrreactores fueron diseñados y construidos con la colaboración del grupo de Microfluídica del INTEC, dirigido por el Dr. Claudio Berli.

II.3.1 Descripción del microrreactor para films

El microrreactor empleado para evaluar los fotocatalizadores tipo films consta de tres partes principales, tal como se muestra en la Figura II.6 a. La primera es una carcasa de aluminio, pintada de color negro, que cuenta con una ventana rectangular y un sitio para alojar el segundo componente, la placa de vidrio recubierta con el film, que actúa a su vez como ventana y soporte del catalizador. Este vidrio se ubica con el film fotocatalítico hacia el interior del reactor, en contacto con el fluido. La tercera parte constituye la celda de reacción, la cual está fabricada en teflón blanco con conectores circulares en la cara externa para la entrada y salida de fluido, y el espacio de reacción plano propiamente dicho micromaquinado en la cara interna. Las dimensiones de la celda de reacción son 5,8 cm de largo $\times$ 2 cm de ancho $\times$ 180 μm de alto, obteniendo así un volumen del reactor de 209 μL y un área superficial de 11,6 cm^2 . En las zonas de entrada y salida de fluido existen difusores (canales transversales de mayor profundidad) que permiten distribuir el líquido de manera uniforme a lo ancho del microrreactor.

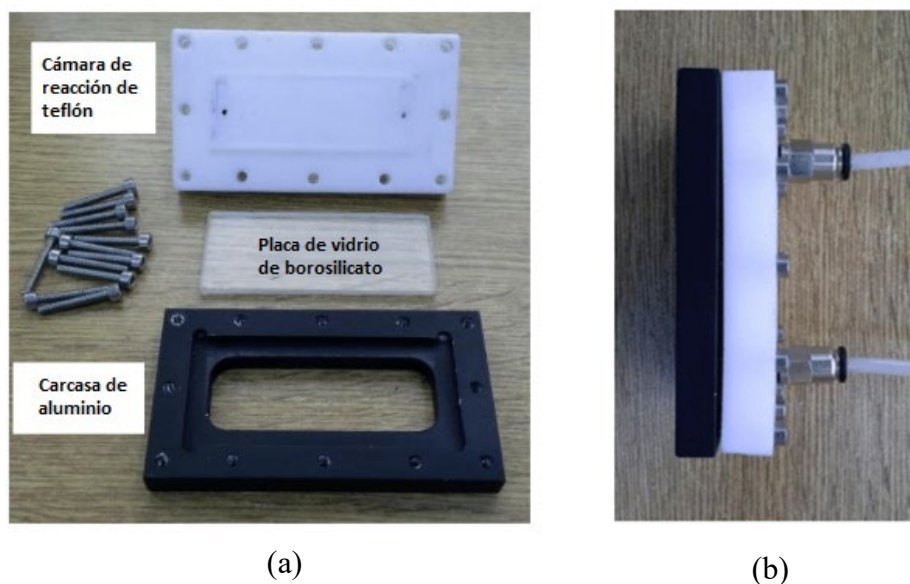


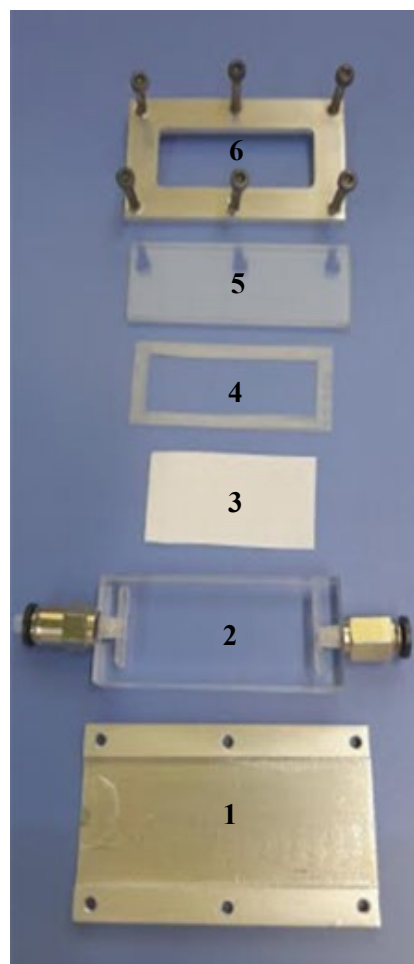
Figura II.6: (a) Partes microrreactor; (b) Microrreactor ensamblado.

Para su funcionamiento, los tres componentes del microrreactor (carcasa de aluminio, placa de vidrio y celda de reacción de teflón) se ensamblan mediante el ajuste con 12 tornillos tipo Allen de acero inoxidable (Figura II.6 b). Este diseño permite un armado y desarmado sencillo del microrreactor y, a su vez, una fácil limpieza de todos sus componentes. Este aspecto representa una importante ventaja dado que el mismo microrreactor puede ser utilizado con diferentes films fotocatalíticos solo intercambiando la placa de vidrio con el catalizador deseado.

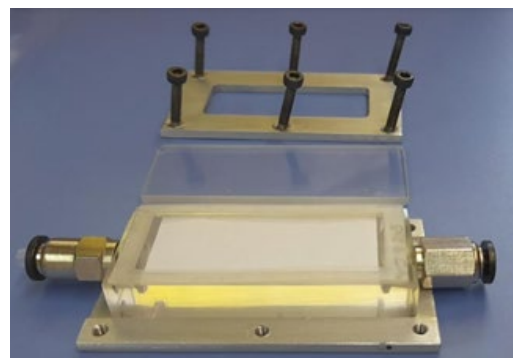
II.3.2 Descripción del microrreactor para fibras

Con el objetivo de evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales tipo membrana basados en nanofibras, se diseñó y fabricó un microrreactor. Este microrreactor cuenta con una cámara de reacción plana con partes ensambladas, tal como se presenta en la Figura II.7. Está conformado por una base de aluminio sobre la cual se apoya un bloque central de polimetilmetacrilato (PMMA), que contiene los puertos de entrada y salida del fluido, así como difusores en ambos extremos con el objetivo de favorecer un desarrollo de flujo uniforme en el interior del sistema. Sobre el bloque de PMMA se coloca la membrana de fibra fotocatalítica a evaluar. Sobre la fibra, se coloca un marco de politetrafluoretileno (PTFE) que define la altura de la cámara de reacción, cuyas dimensiones son 4,5 cm de largo $\times$ 2 cm de ancho $\times$ 130 μm de espesor, obteniéndose un volumen de 117 μL . Este marco incluye juntas

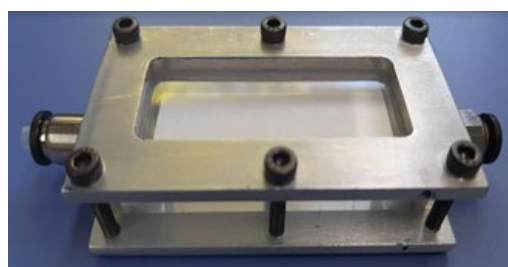
de silicona en su parte superior e inferior para garantizar un sellado hermético de la cámara. Sobre el marco, se coloca una placa de vidrio de borosilicato, que actúa como ventana. Finalmente, el marco superior de aluminio se une al resto de los componentes mediante el ajuste de 6 tornillos tipo Allen.



(a)



(b)



(c)

Figura II.7: Microrreactor para fibras. a) Partes del reactor desarmado: 1. base de aluminio; 2. bloque de PMMA con difusores y conectores de entrada y salida; 3. membrana de fibras; 4. marco de PTFE con juntas; 5. ventana de vidrio de borosilicato; 6. marco superior de aluminio. b) Microrreactor preensamblado con fibra y marco de PTFE. c) Microrreactor completamente ensamblado.

II.4 Ensayos de degradación de contaminantes

II.4.1. Arreglo experimental y condiciones de operación

El arreglo experimental ilustrado la Figura II.8 fue empleado en todos los ensayos de degradación fotocatalítica de los contaminantes. Consta de una bomba de jeringa para la inyección controlada de la solución reactiva, conexiones flexibles, el microrreactor (para evaluar films o fibras, según corresponda), un vial para coleccionar la solución a la salida del sistema, y un simulador solar como fuente de radiación. Este montaje permitió realizar los ensayos bajo condiciones reproducibles y controladas, garantizando la fiabilidad de los resultados obtenidos.

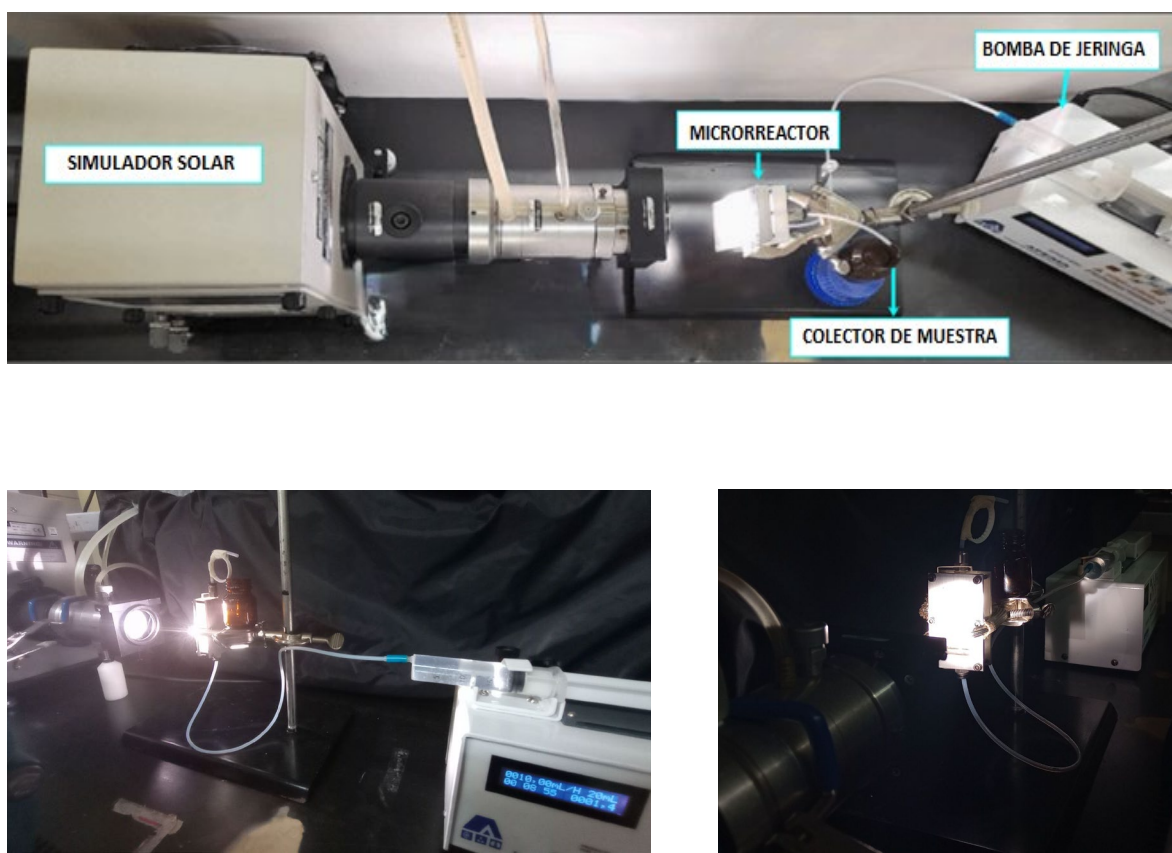


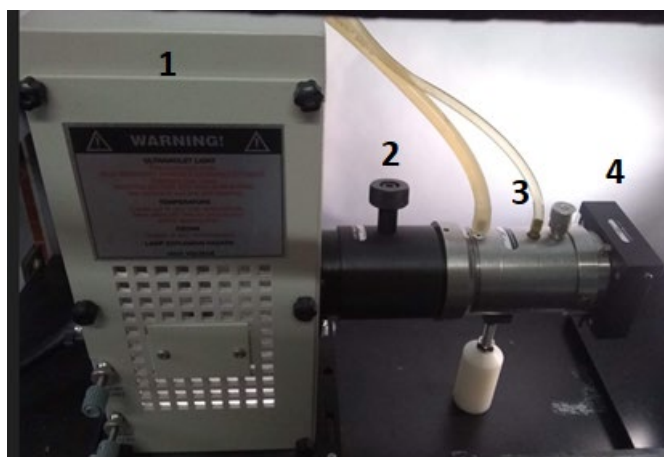
Figura II.8: Diferentes vistas del arreglo experimental empleado para los ensayos de degradación de contaminantes.

Los microrreactores operan en régimen continuo. El fluido de alimentación ingresa mediante una bomba de jeringa (APEMA PC11UBT) operada por un microcontrolador, lo que permite un control preciso del caudal y condiciones de operación estables a lo largo del tiempo.

Como fuente de radiación, se empleó un simulador solar Newport Oriel® modelo 9600, equipado con una lámpara de xenón de 1000 W, el cual, con los filtros apropiados, permite replicar el espectro solar estándar (AM1.5) en condiciones de laboratorio. Una imagen detallada del simulador y su espectro de emisión se muestran en las Figuras II.9 y II.10. El uso del simulador solar permite independizar el sistema de las fluctuaciones naturales de la radiación solar asociadas a variaciones diurnas, estacionales y climáticas, asegurando condiciones de iluminación constantes y controladas durante los experimentos.



(a)



(b)

Figura II.9: Simulador Solar: (a) Vista superior; (b) Componentes simulador solar:
(1) Lámpara de Xe (2) Colimador (3) Filtro de agua (4) Filtro de aire y filtro AM 1.5

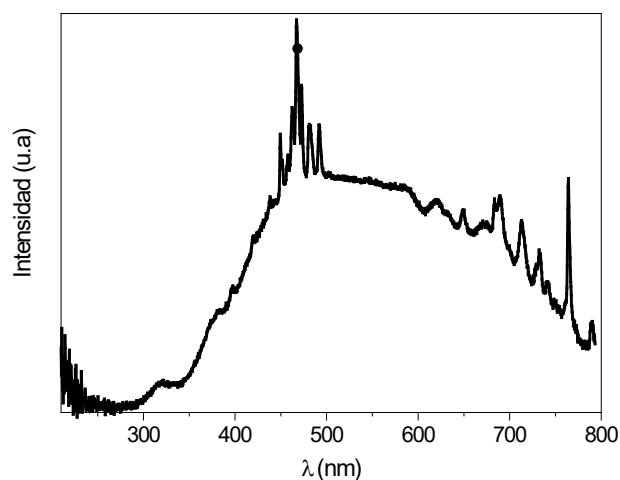


Figura II.10: Espectro de emisión del simulador solar (u.a: unidades arbitrarias).

Se analizó el efecto de diversas variables operativas sobre velocidad de degradación de los contaminantes: caudal de alimentación, nivel de radiación incidente, y concentración inicial de los contaminantes. La radiación incidente se modificó variando la distancia entre el simulador solar y el microrreactor.

En todos los casos de estudio, se realizaron ensayos de fotólisis para evaluar el posible efecto de degradación de los contaminantes por acción exclusiva de la radiación. Para estos ensayos, en el caso del microrreactor para films, se reemplazó la ventana recubierta por una ventana de vidrio sin recubrir. En el caso del microrreactor para fibras, no se incluyó ninguna membrana de fibra en el dispositivo.

II.4.2 Determinaciones analíticas

II.4.2.1 Determinación del flujo de radiación incidente

El flujo de radiación que incide sobre la ventana del reactor fue evaluado mediante un espectrofotómetro miniatura UV-VIS, previamente calibrado por el fabricante, acoplado a una fibra óptica (Ocean Optics USB2000 UV-VIS-ES), lo que permite obtener mediciones espectrales precisas en tiempo real.

II.4.2.2 Determinación de la concentración de contaminantes y compuestos intermediarios de reacción

Se empleó la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) para determinar las concentraciones de los contaminantes seleccionados (fenol,

EE2, 4CP y TC), como así también de los principales intermediarios de reacción de la degradación de 4CP: hidroquinona (HQ) y 4-clorocatecol (4CC).

El equipo empleado es un cromatógrafo marca Waters con detector de arreglo de fotodiodos (PAD, por sus siglas en inglés), equipado con una columna de fase reversa YMC-Triart C18. Como fase móvil, se empleó una solución 50:50 de acetonitrilo y agua (con ácido fosfórico al 0.2 % v/v).

II.4.2.3 Determinación de la concentración de carbono orgánico total (TOC)

La determinación del carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) permite diferenciar entre la degradación parcial del contaminante y su mineralización. Un valor reducido de TOC en las muestras luego del tratamiento indica una disminución de la materia orgánica presente, lo que sugiere que los compuestos orgánicos han sido transformados en productos inorgánicos, como dióxido de carbono, agua y ácidos minerales. Con el fin de cuantificar el nivel de mineralización de las soluciones tratadas, se empleó el analizador Vario TOC Cube, de la marca Elementar. El procedimiento del equipo consiste en medir primero el carbono total presente en la muestra y luego cuantificar el carbono inorgánico. La diferencia entre ambos valores permite obtener el contenido de TOC.

II.4.2.4 Determinación de posible lixiviado de metales por ICP-MS

La técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés) es un método analítico de alta sensibilidad que se utiliza para la detección y cuantificación de elementos químicos a niveles de trazas. En la tesis, se empleó esta técnica para analizar la estabilidad de los films de TiO₂ dopados con Fe y de las fibras de TiO₂ electrohiladas, en función de los iones Ti y/o Fe lixiviados a la fase líquida tras el uso continuo de los materiales. Los equipos utilizados fueron un ICP-MS Thermo Fisher Scientific, modelo ICAP 7400 DUO, y un ICP-MS Perkin-Elmer, modelo Nexlon 3.



Capítulo III: MODELADO



Este capítulo aborda el modelado cinético y de radiación en los microrreactores fotocatalíticos.

En primer término, se formulan los balances de materia y las ecuaciones de velocidad de degradación de los contaminantes considerando reacciones de primer orden y del tipo Langmuir-Hinshelwood. Se enfatiza la importancia de la incorporación del efecto de la absorción de la radiación por parte del fotocatalizador dentro del modelo, con el objetivo de obtener parámetros cinéticos independientes del arreglo experimental.

Posteriormente, se introduce el parámetro de eficiencia cuántica de reacción, utilizado para evaluar y comparar el desempeño de los distintos fotocatalizadores, y se detalla el cálculo de la velocidad de absorción de fotones.

Capítulo III: MODELADO

III.1 Modelado cinético

Los microrreactores fueron diseñados para lograr campos uniformes de velocidad del fluido y de radiación en todo el espacio de reacción, minimizando al mismo tiempo las limitaciones de transferencia de materia en las fases fluida y sólida (Satuf et al., 2019). En la fase fluida, estas limitaciones surgen cuando los reactivos deben trasladarse desde el seno del líquido hasta la superficie del catalizador, y la velocidad de difusión resulta más lenta que la de reacción química. En la fase sólida, suelen originarse por la necesidad de que las moléculas penetren en los poros internos del material catalítico, donde también podrían reaccionar. Si estas resistencias son significativas, la reacción no se desarrolla a la máxima velocidad posible, ya que el transporte de materia se convierte en el factor limitante. Por ello, al diseñar la celda de reacción se buscó minimizar estas limitaciones, garantizando que el control del proceso esté dominado por la cinética de la reacción y no por restricciones difusivas. El análisis de los tiempos característicos y de los números adimensionales que justifican la ausencia de limitaciones por transferencia de materia se presenta en el Anexo A.

Tal como se muestra en la Figura III.1, el flujo del fluido se desarrolla longitudinalmente a lo largo de los microrreactores (dirección x) y, debido a las condiciones de operación y dimensiones con las cuales fueron diseñados, puede asumirse que la concentración de las especies químicas en solución varía en la misma dirección.

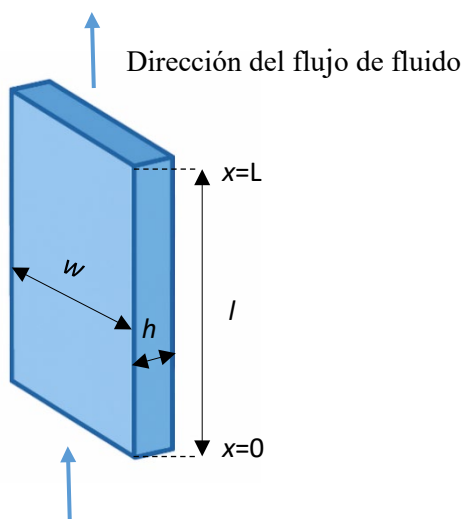


Figura III.1: Esquema de la cámara de reacción de los microrreactores.

Durante el funcionamiento, las moléculas de reactivo son transportadas por el flujo siguiendo líneas de corriente paralelas a la superficie de la ventana. Luego, deben difundir en dirección transversal al flujo (dimensión h) para alcanzar la superficie catalítica (film o membrana de fibras), donde se localizan los sitios activos de reacción. Por lo tanto, la ecuación del balance de materia para un contaminante i dentro del microrreactor puede expresarse de la siguiente manera (Satuf et al., 2019) (reactor flujo pistón):

$$\frac{dC_i(x)}{dx} = -\frac{wh}{Q}r_i(x) \quad (\text{III.1})$$

donde C_i es la concentración de contaminante, w y h , el ancho y espesor de la cámara de reacción, Q el caudal y r_i es velocidad de reacción volumétrica.

En las dos subsecciones siguientes se considerarán dos modelos cinéticos.

III.1.1 Cinética de primer orden

Si se considera que la degradación de un contaminante sigue una cinética de primer orden, la velocidad de degradación volumétrica r_i se puede expresar como

$$r_i = k_{i,app}C_i \quad (\text{III.2})$$

siendo $k_{i,app}$ la constante cinética aparente de primer orden.

Si se introduce (III.2) en la ecuación de balance (III.1),

$$\frac{dC_i(x)}{dx} = -\frac{wh}{Q}k_{i,app}C_i(x) \quad (\text{III.3})$$

y se integra entre la entrada ($x = 0$) y la salida ($x = L$) del microrreactor, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{Q}{V_R} = k_{i,app} \left[\ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,s}} \right]^{-1} \quad (\text{III.4})$$

donde, V_R es el volumen del microrreactor y $C_{i,0}$ y $C_{i,s}$ corresponden a las concentraciones del contaminante a la entrada y salida, respectivamente. Esta ecuación permite obtener los valores de $k_{i,app}$ de manera sencilla, determinando los valores de $C_{i,0}$ y $C_{i,s}$ experimentalmente para diferentes caudales y graficando Q/V_R en función de $\left[\ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,s}} \right]^{-1}$. El valor de $k_{i,app}$ se obtiene de la pendiente de la recta.

Este modelo cinético se aplicó en el estudio de la degradación de 4CP y TC.

III.1.2 Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood

En muchos casos, la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos obedece a una cinética que se ajusta a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Gora et al., 2006; Turchi et al., 1990). La expresión de la velocidad de reacción que sigue una cinética del tipo L-H es:

$$r_i = \frac{k_{i,app} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (III.5)$$

donde el parámetro K se relaciona con la adsorción, el subíndice i representa al reactivo principal y el subíndice j corresponde al reactivo principal, a los productos intermedarios y a compuestos adicionales que pueden competir tanto por las especies oxidantes involucradas en la degradación como por los sitios de adsorción disponibles. De esta manera, el término $\sum_{j=1}^n K_j C_j$ representa la ocupación de la superficie por todos los compuestos presentes y contempla la competencia por los sitios activos.

Una manera práctica de simplificar la ecuación de L-H es suponer que las constantes K_j de los productos intermedarios son aproximadamente iguales a la del reactivo principal. Esta aproximación permite representarlas mediante una única constante efectiva. Este planteo resulta particularmente apropiado en sistemas con bajo grado de mineralización, en los cuales la sumatoria de la concentración molar de los compuestos orgánicos (reactivos e intermedarios estables) se mantiene casi invariable a lo largo de la reacción. Bajo esta hipótesis, la ecuación (III.5) puede expresarse de manera simplificada como:

$$r_i = \frac{k_{i,app} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^p K_j C_{j,0}} \quad (III.6)$$

donde $C_{j,0}$ es la concentración de entrada del o los reactivos principales (en el caso de mezclas) en el microrreactor.

Si se introduce (III.6) en la ecuación de balance (III.1), resulta

$$\frac{dC_i(x)}{dx} = - \frac{wh}{Q} \frac{k_{i,app} K_i C_i(x)}{1 + \sum_{j=1}^p K_j C_{j,0}} \quad (III.7)$$

Este modelo cinético se aplicó al estudio de mezclas de EE2 y fenol.

III.1.3 Constante cinética intrínseca y aparente

El valor de la constante cinética $k_{i,app}$ se denomina constante de velocidad aparente porque representa un parámetro global, que depende tanto de la actividad catalítica del material como de las condiciones de irradiación y del reactor utilizado. Por lo tanto, no corresponde a una constante cinética intrínseca de la reacción, sino a un valor condicionado por el sistema en el que se lleva a cabo la fotocatalisis. Para obtener un valor intrínseco de constante k_i , es necesario separar el efecto de la absorción de radiación. De manera sencilla, esto puede realizarse mediante la siguiente expresión:

$$k_{i,app} = k_i(e^a)^m \quad (III.8)$$

donde e^a representa la velocidad de absorción de fotones (volumétrica o superficial), y m expresa el orden de la dependencia de la cinética respecto de dicha velocidad de absorción, cuyo valor puede variar entre 0,5 y 1. La dependencia con el exponente 0,5 (raíz cuadrada) suele aparecer con niveles altos de irradiación, mientras que la de primer orden se encuentra en casos de baja radiación incidente. Una explicación detallada de estos casos límite se puede encontrar en Alfano et al. (1997) y Satuf et al. (2008).

III.1.4 Velocidades volumétricas y superficiales

Cuando se trabaja con superficies catalíticas, resulta útil definir la velocidad de reacción por unidad de superficie. En el caso de los microrreactores estudiados, la conversión entre velocidad superficial y volumétrica puede realizarse de forma sencilla mediante la siguiente expresión:

$$r_i = \frac{A_{cat}}{V_R} r_i^s \quad (III.9)$$

donde r_i^s denota la velocidad de reacción por unidad de superficie del catalizador y A_{cat} es el área catalítica total del reactor.

III.2 Parámetros de eficiencia

Los parámetros de eficiencia permiten realizar una evaluación y comparación objetiva del desempeño de los materiales fotocatalíticos, facilitando la selección del más apropiado. En particular, el parámetro de eficiencia cuántica de reacción (η_{Rxn}) relaciona el número de

moléculas de reactivo convertidas con los fotones absorbidos por el catalizador. En términos de velocidades, puede escribirse como (Martin et al., 2019):

$$\eta_{Rxn} = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{velocidad de absorción de fotones}} \quad (\text{III.10})$$

La eficiencia cuántica de reacción brinda información sobre la capacidad del fotocatalizador para emplear la radiación absorbida y utilizarla para llevar a cabo la reacción química. En reactores con el catalizador soportado sobre una superficie, como los utilizados en esta tesis, la ecuación precedente puede escribirse como:

$$\eta_{Rxn} = \frac{r_i^s}{e_f^{a,s}} \quad (\text{III.11})$$

donde $e_f^{a,s}$ representa la velocidad superficial de absorción de fotones. En el caso de los microrreactores, que operan como reactores tipo flujo pistón, la concentración del reactivo, y por consiguiente la velocidad de reacción (en el caso de reacciones de primer orden o tipo L-H), varía a lo largo de la dirección del flujo. Por ello, cuando se calcula la eficiencia de reacción, es necesario definir en qué posición se calcula la velocidad de reacción. En esta tesis, se adoptó la posición de entrada al reactor para el cálculo, $x = 0$, es decir,

$$\eta_{Rxn} = \frac{r_{i,0}^s}{e_f^{a,s}} \quad (\text{III.12})$$

donde $r_{i,0}^s$ es la velocidad de reacción superficial en la posición de entrada del microrreactor.

III.3 Modelado de la absorción de radiación

La velocidad superficial de absorción de fotones puede calcularse mediante un balance de los flujos de energía en el microrreactor:

$$e_f^{a,s} = q_{f,in} - q_{f,tr} - q_{f,rf} = q_{f,in} \sum_{\lambda} (\alpha_{f,\lambda} \varphi_{\lambda}) \quad (\text{III.13})$$

siendo $q_{f,in}$ el flujo de radiación que llega a la superficie catalítica (film o fibra), $q_{f,tr}$ es el flujo que se transmite a través del catalizador y $q_{f,rf}$ es el flujo de energía reflejado por la superficie del catalizador. Por su parte, $\alpha_{f,\lambda}$ es la fracción de energía absorbida por el catalizador a la longitud de onda λ , φ_{λ} es la fracción de radiación normalizada que llega al catalizador a la longitud de onda λ y $\sum_{\lambda} (\alpha_{f,\lambda} \varphi_{\lambda})$ es la sumatoria del producto de dichas cantidades en el rango de longitudes de onda de interés.

Por las particularidades del diseño de los microrreactores y la fuente de radiación utilizada en los ensayos de degradación, se considera que la irradiación sobre los catalizadores ($q_{f,in}$) es uniforme a lo largo de toda la ventana catalítica. Esta uniformidad se confirmó mediante mediciones experimentales del flujo de radiación incidente en distintos puntos de la ventana, observándose variaciones menores al 1 %. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro miniatura UV-VIS equipado con fibra óptica.

Los valores de φ_λ pueden calcularse a partir del espectro de emisión de la fuente de radiación (del simulador solar, en el caso de esta tesis) y la transmitancia de la ventana del microrreactor. Por su parte, el cálculo de $\alpha_{f,\lambda}$ fue detallado en el Capítulo II, Sección II.2.1, Determinación de propiedades ópticas.



Capítulo IV: RESULTADOS



Capítulo IV: Resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en los diferentes casos de estudio.

En primer lugar, se detallan los resultados correspondientes al Caso 1: degradación de fenol y EE2 empleando los films de TiO_2 obtenidos por el método sol-gel en el microrreactor diseñado para este tipo de configuración. El objetivo de este estudio fue determinar los parámetros intrínsecos asociados a la degradación de la mezcla de contaminantes y evaluar el efecto competitivo entre ellos.

Posteriormente, se presentan los resultados asociados al Caso 2: degradación de 4CP empleando films de TiO_2 mesoporoso con dopantes, utilizando también el microrreactor para films. El objetivo de este estudio fue comparar la actividad fotocatalítica de los films y evaluar el efecto del agregado de Fe y de los postratamientos térmicos.

Por último, se exponen los resultados del Caso 3: degradación de TC empleando las fibras preparadas por electrospinning y evaluadas en el microrreactor específico para este tipo de soporte. El objetivo de este estudio fue comparar la actividad fotocatalítica de las nanofibras y evaluar el efecto de la relación PAN: TiO_2 .

Para cada caso de estudio, se presentan y analizan las caracterizaciones de los materiales fotocatalíticos, los resultados de los ensayos de degradación de los contaminantes, los parámetros cinéticos y/o de eficiencia calculados, y la evaluación del reúso y estabilidad de los diversos materiales.

Capítulo IV: RESULTADOS

IV.1 Caso 1

IV.1.1 Caracterización de los films de TiO₂ obtenidos por sol-gel

IV.1.1.1 Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia y reflectancia difusa de los films, así como la fracción de energía absorbida, calculada a partir de la ecuación II.1, se presentan en la figura IV.1.

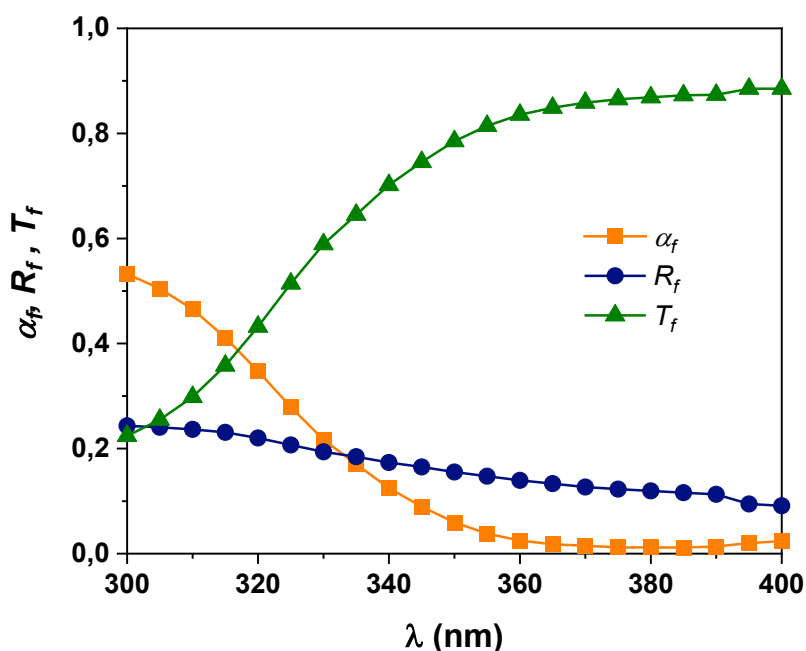


Figura IV.1: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$), transmitida ($T_{f,\lambda}$) y absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$). Catalizador: film de TiO₂

Como es característico del TiO₂, el film sintetizado presenta una marcada absorción en la región UV-A (300–350 nm) y luego disminuye notablemente a medida que la longitud de onda aumenta, siendo prácticamente nula a más de 380 nm. Esto confirma que el recubrimiento es ópticamente adecuado para aplicaciones fotocatalíticas sólo bajo radiación UV.

IV.1.1.2 Propiedades físicas y masa de catalizador depositada por unidad de área de soporte

El estudio de los patrones de difracción de rayos X (DRX) del polvo de TiO_2 permitió identificar a la anatasa como la fase cristalina predominante. El ensanchamiento del pico de difracción asociado al plano (101) de esta fase se utilizó para estimar el tamaño promedio de los cristalitas mediante la ecuación de Scherrer, el cual fue de 8 nm (Martin et al., 2023).

La Figura IV.2 muestra las imágenes SEM de una vista superior y transversal del film, en las cuales se visualiza una distribución homogénea del catalizador sobre la superficie del soporte de vidrio.

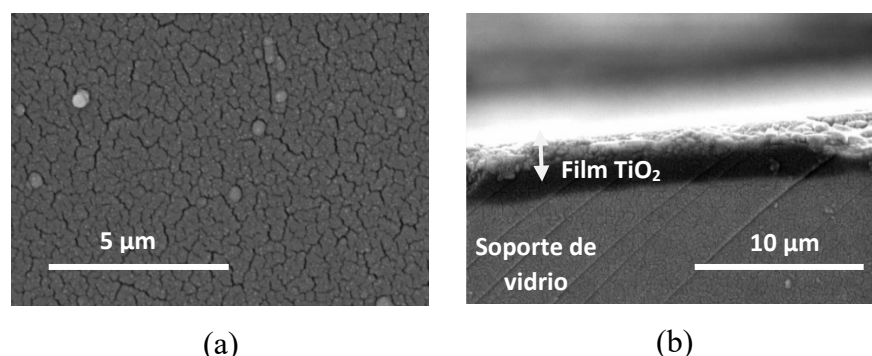


Figura IV.2: Imágenes SEM del film de TiO_2 .

(a) Vista superior; (b) Corte transversal.

En la Tabla IV.1 se presentan los resultados del contenido de TiO_2 por área del soporte y el espesor promedio del film calculado a partir de las imágenes SEM, junto con sus respectivos intervalos de confianza del 95 %.

Tabla IV.1: Características físicas del film de TiO_2 obtenido por sol-gel.

Propiedad	Valor promedio
Masa TiO_2 por unidad de área del soporte	$0,11 \pm 0,05 \text{ mg/cm}^2$
Espesor del film	$250 \pm 50 \text{ nm}$

IV.1.2 Ensayos de degradación

Los ensayos consistieron en la degradación fotocatalítica de EE2 y fenol, en soluciones individuales y en mezclas, empleando el microrreactor para films con el film de TiO_2 obtenido por sol-gel. El objetivo de este estudio fue determinar los parámetros intrínsecos asociados a

la degradación de la mezcla de contaminantes y evaluar el efecto competitivo entre ellos. Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2: Condiciones experimentales del caso de estudio I.

Variable	Valor
Concentración de entrada de los contaminantes	Sol. individuales: 50 μM fenol; 15 μM EE2 Mezcla N°1: 50 μM fenol; 15 μM EE2 Mezcla N°2: 25 μM fenol; 15 μM EE2
pH	7
Caudal del fluido	(2,5-5,0-7,5-10,0-12,5) mL/h
Distancia reactor-simulador y flujo de radiación incidente entre 300-400 nm	4 cm ($q_{f,in}=1,46 \text{ mW/cm}^2$) 7 cm ($q_{f,in}=0,72 \text{ mW/cm}^2$)

En los experimentos de fotólisis (ensayos bajo irradiación sin el film fotocatalítico), no se registró degradación apreciable de ninguno de los dos contaminantes.

Previo al inicio de los experimentos de fotocátalisis, las soluciones a degradar circularon a través del reactor durante 40 minutos en oscuridad, a un caudal de 2,5 mL/h, a fin de alcanzar el equilibrio de adsorción entre el film catalítico y los contaminantes.

La Figura IV.3 muestra la conversión porcentual de cada contaminante a la salida del microrreactor, calculada como $(C_{i,0} - C_{i,s})/C_{i,0} \times 100$, en función de los diferentes caudales, a una distancia reactor-simulador de 4 cm, tanto en ensayos con soluciones individuales como empleando las mezclas. Como ocurre en los reactores de flujo continuo, la conversión de los contaminantes disminuye a medida que aumenta el caudal de operación, dado que disminuye el tiempo de residencia. En consecuencia, los porcentajes de conversión más elevados se registraron al caudal más bajo evaluado (2,5 mL/h), que corresponde a un tiempo de residencia de 5 min, y fueron mínimos a 12,5 mL/h, correspondiente a un tiempo de residencia de 1 min. A su vez, se observó una variación en los porcentajes de degradación cuando los compuestos se encontraban de manera individual y en las mezclas, para una misma concentración de entrada de los mismos (EE2: solución individual y Mezcla N°1 y N°2; fenol: solución individual y Mezcla N°1). En la Figura IV.3 (a), se aprecia que el mayor porcentaje de conversión para el EE2 corresponde al ensayo individual, alcanzando un 86 % para el Q=2,5

mL/h. Cuando se encuentra en la mezcla con fenol, la degradación disminuye: 75 % en la Mezcla N°2 (EE2 junto a 25 μ M de fenol) y 59 % en la Mezcla N°1 (EE2 con 50 μ M de fenol) para el mismo caudal. A su vez, en la Figura IV.3 (b) puede observarse que, también a $Q=2,5$ mL/h, el fenol obtuvo una conversión de 62 % en solución individual y de 40 % en la Mezcla N°1.

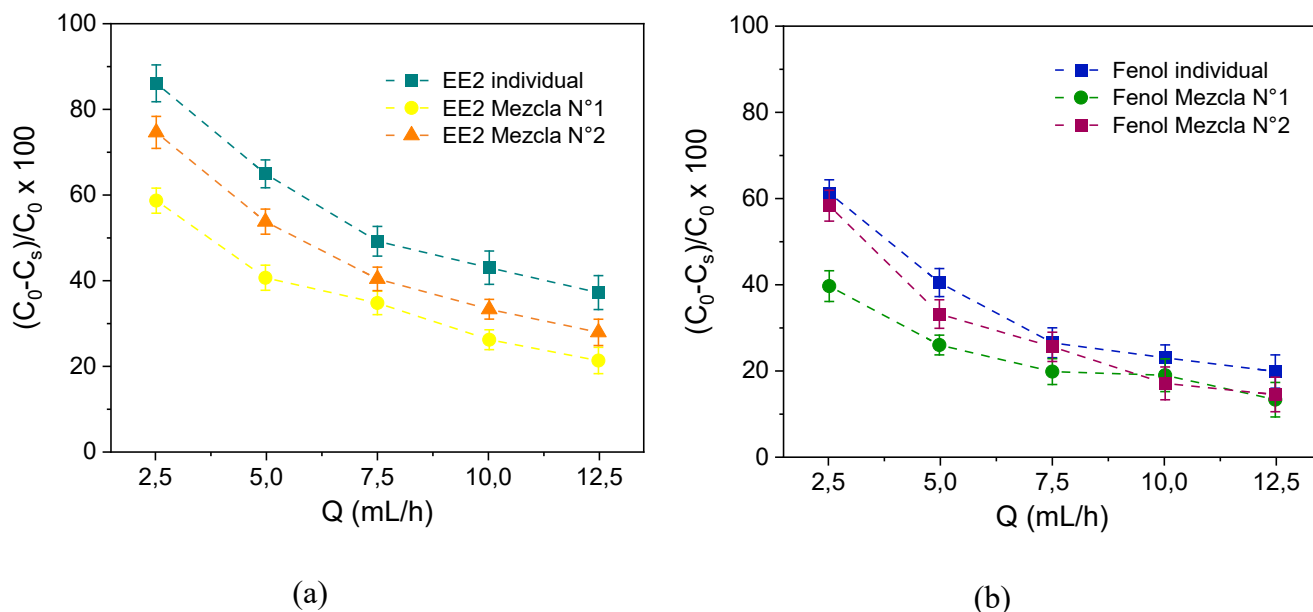


Figura IV.3: Conversión porcentual de cada contaminante a la salida del microrreactor en función del caudal. (a) EE2; (b) fenol. Catalizador: film de TiO_2 . Distancia reactor-simulador: 4 cm

La mineralización de las mezclas se determinó mediante análisis de carbono orgánico total (TOC). En los ensayos correspondientes a la Mezcla N°2, donde se alcanzaron degradaciones del 75 % para EE2 y del 58 % para fenol, la disminución de TOC resultó inferior al 10 %. Este resultado evidencia que el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos es bajo, incluso bajo condiciones de elevada degradación de las moléculas de los contaminantes, respaldando una de las hipótesis del modelo cinético, que asume que la concentración total de compuestos orgánicos permanece prácticamente constante a lo largo de la reacción.

IV.1.3 Estimación numérica de los parámetros cinéticos intrínsecos

Mediante el análisis de los ensayos de degradación de EE2 ($i=1$) y fenol ($i=2$), se comprobó que la velocidad de degradación de estos compuestos, bajo las condiciones ensayadas, presenta una relación proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de absorción de fotones (Martin et al., 2023). Entonces, a partir de la ecuación (III.7) y las expresiones (III.8)-(III.9), se obtienen los siguientes balances de materia para el EE2 y el fenol:

$$\frac{dC_1}{dx} = -\frac{wh}{Q} \frac{A_{cat}}{V_R} \frac{k_1 (e_f^{a,s})^{0.5} K_1 C_1}{(1 + \sum_{i=1}^2 K_i C_{i,0})} \quad (IV.1)$$

$$\frac{dC_2}{dx} = -\frac{wh}{Q} \frac{A_{cat}}{V_R} \frac{k_2 (e_f^{a,s})^{0.5} K_2 C_2}{(1 + \sum_{i=1}^2 K_i C_{i,0})} \quad (IV.2)$$

Estas ecuaciones se integraron en forma numérica empleando el método de Runge-Kutta, con las condiciones de entrada $C_1(x=0) = C_{1,0}$ y $C_2(x=0) = C_{2,0}$, y se realizó un ajuste no lineal por cuadrados mínimos para estimar los parámetros k_1 , k_2 , K_1 y K_2 . La función objetivo fue la minimización de la suma de los cuadrados de las diferencias entre las concentraciones de salida experimentales y simuladas de EE2 y fenol, en todas las condiciones ensayadas. Los valores de los parámetros se presentan en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3: Parámetros cinéticos estimados.

Componente	i	k_i [($\mu\text{M cm/min}$) ($\text{eins/s} \cdot \text{cm}^2$) $^{-0.5}$]	K_i [μM^{-1}]
EE2	1	$(7,9 \pm 0,9) \times 10^3$	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
Fenol	2	$(13,2 \pm 0,2) \times 10^3$	$(0,95 \pm 0,05) \times 10^{-1}$

Los parámetros así obtenidos son intrínsecos, ya que no dependen de la fracción de radiación absorbida dentro del reactor, y pueden utilizarse para predecir el comportamiento en otros dispositivos bajo diversas condiciones de iluminación. No obstante, es importante señalar que su validez se mantiene al mismo pH y bajo el régimen de alta irradiancia, donde la velocidad de reacción presenta una dependencia de tipo raíz cuadrada con la tasa de absorción de fotones.

La Figura IV.4 muestra los datos experimentales y los resultados de simulación de la conversión de EE2 y fenol en función del caudal del fluido, tanto para soluciones de un solo componente como para las mezclas binarias, correspondiente a una distancia reactor-simulador de 4 cm.

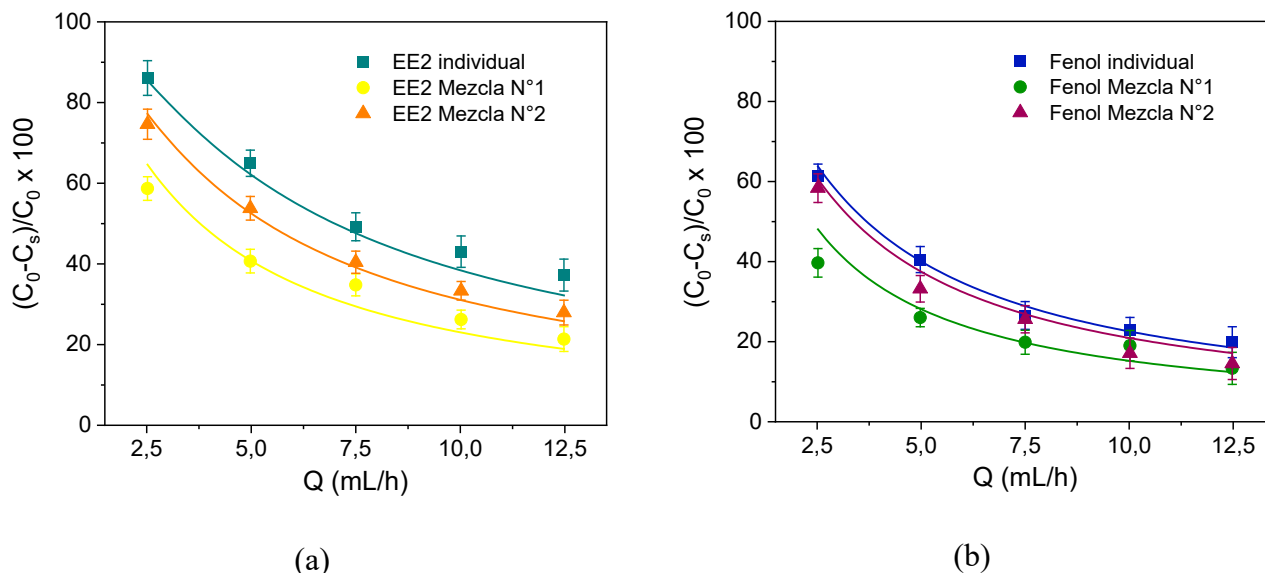


Figura IV.4: Resultados experimentales (símbolos) y de simulación (líneas sólidas) de la conversión porcentual de cada contaminante a la salida del microrreactor en función del caudal. (a) EE2; (b) fenol. Catalizador: film de TiO_2 . Distancia reactor-simulador: 4 cm

Se observa muy buena concordancia entre los valores experimentales y los resultados del modelo, lo que valida la capacidad predictiva del mismo. El error cuadrático medio relativo porcentual de las estimaciones (RMSE, por sus siglas en inglés) se calculó en base a las concentraciones de EE2 y fenol experimentales ($C_{k,exp}$) y numéricas (C_k) mediante la

$$\text{fórmula } RMSE\% = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{k,exp} - C_k}{C_{k,exp}} \right)^2} \times 100, \text{ donde } N \text{ es el número total de datos analizados.}$$

El RMSE% fue de 9 %. Según los valores reportados en la Tabla IV.3, K_1 es más de 2,5 veces superior a K_2 , evidenciando que el efecto competitivo del EE2 sobre la velocidad de degradación del fenol es más relevante que la influencia del fenol en la degradación del EE2. Este resultado puede atribuirse a una mayor afinidad del EE2 por la superficie del fotocatalizador. En consecuencia, el EE2 inhibe competitivamente la adsorción y posterior

degradación del fenol, mientras que la presencia de fenol ejerce una influencia menor sobre la degradación del EE2.

IV.1.4 Reúso y estabilidad de los films fotocatalíticos

Para verificar una posible pérdida de actividad de los recubrimientos fotocatalíticos, se monitorearon las concentraciones de fenol y EE2 en la Mezcla N°2 cada 2 horas durante un lapso total de 12 horas, manteniendo el caudal más bajo de trabajo. A lo largo de este tiempo, la disminución en la conversión de EE2 y fenol fue inferior al 7 % y al 5 %, respectivamente. En consecuencia, se puede considerar que la película mantiene su actividad catalítica durante al menos 12 horas de uso continuo. Asimismo, se descartó la lixiviación de titanio hacia la fase líquida al final de este ensayo, dado que la concentración de Ti a la salida del microrreactor estuvo por debajo del límite de detección de la técnica de ICP-MS (1 ng/L).

Los resultados de este estudio fueron publicados en: Martin, M.V., Eusebi, A.L., Manassero, A., Berli, CL. A., & Satuf, M.L. (2023). Degradation of binary mixtures of water pollutants in a photocatalytic microreactor: Competitive kinetics with explicit radiation absorption effects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 110929. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110929>

IV.2 Caso 2

IV.2.1 Caracterización de los films de TiO₂ mesoporoso dopado obtenidos por sol-gel

IV.2.1.1 Propiedades ópticas

La Figura IV.5 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia difusa de los films fotocatalíticos que contienen Fe (FeMT, FeMT-150, FeMT-400), entre 300 y 400 nm, y la Figura IV.6 presenta la distribución espectral de la fracción de energía absorbida para cada film, $\alpha_{f,\lambda}$.

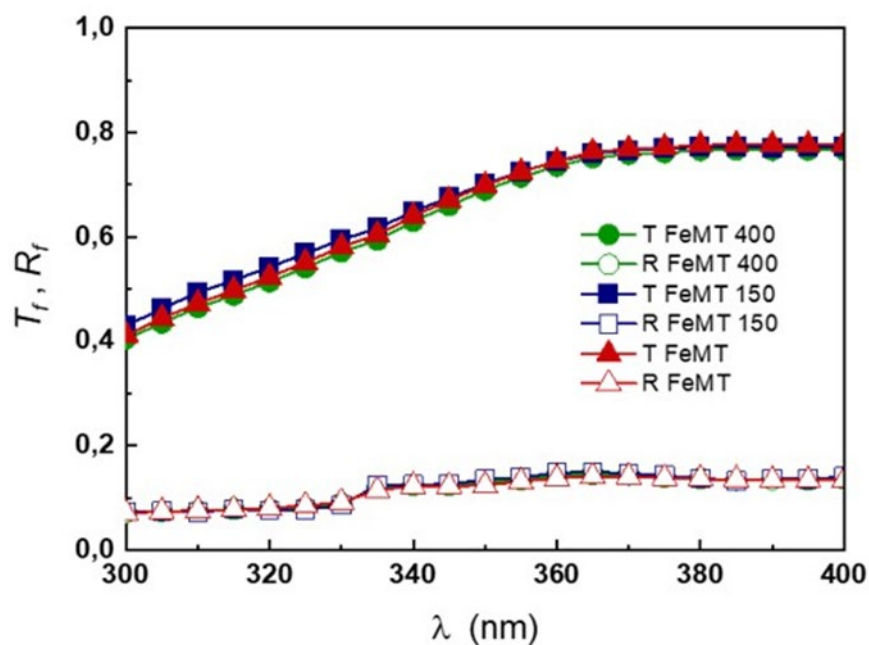


Figura IV.5: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$) y transmitida ($T_{f,\lambda}$).

Catalizadores: films de TiO_2 mesoporoso con Fe.

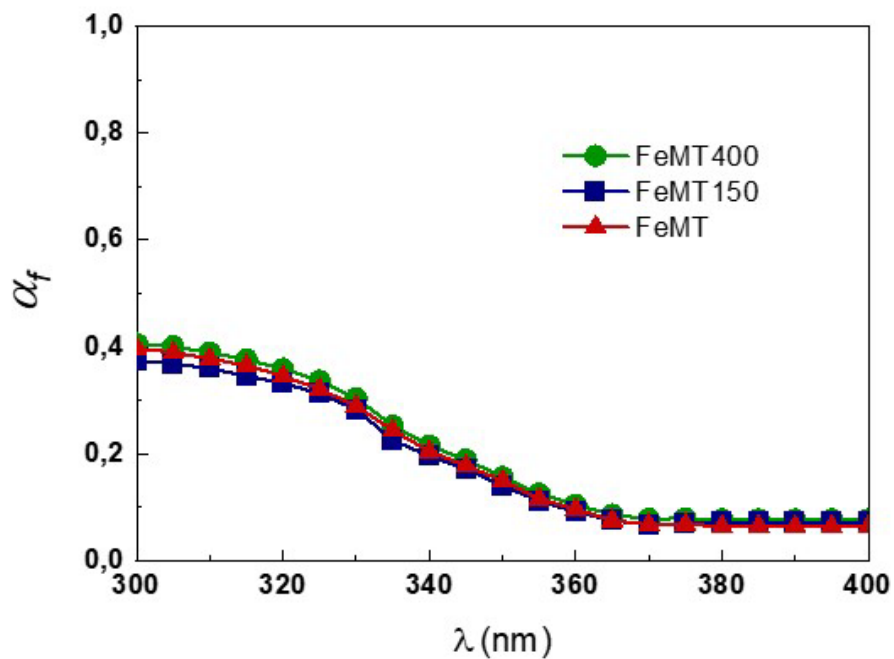


Figura IV.6: Distribución espectral de la fracción de energía absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$).

Catalizadores: films de TiO_2 mesoporoso con Fe.

Todas las muestras exhiben similares propiedades, con significativa absorción a 300 nm y prácticamente nula absorción para longitudes de onda mayores a 380 nm. Se puede concluir que el post-tratamiento térmico de los films no altera sus propiedades ópticas entre 300 y 400 nm.

IV.2.1.2 Propiedades físicas y masa de catalizador depositada por unidad de área de soporte

Estudios previos de los catalizadores en forma de polvo (Ochoa Rodríguez et al., 2023), revelaron la presencia de una fase puramente anatasa, la incorporación efectiva de hierro (evidenciada por una disminución de la cristalinidad) y mesoporosidad por XRD y análisis de isothermas de adsorción-desorción de N₂. Además, mediciones de XPS stripping demostraron que el calentamiento en condiciones suaves (FeMT-150) favorece la presencia de carbono en posiciones intersticiales y sustitucionales dentro de la matriz de titania, contribuyendo a la creación de nuevos estados electrónicos en la banda prohibida del TiO₂. La presencia de hierro en la muestra FeMT-150 también generaría nuevos estados electrónicos que podrían actuar como trampas de electrones/huecos, evitando la recombinación y mejorando la actividad fotocatalítica, tal como lo respaldan los estudios de fotoluminiscencia.

En la Tabla IV.4 se presentan los resultados de la masa de TiO₂ por área del soporte, junto con sus respectivos intervalos de confianza del 95 %, para los cuatro films sintetizados. En todas muestras, se observó una masa de TiO₂ por unidad de área del vidrio similar, lo cual indica una buena reproducibilidad del proceso de recubrimiento.

Tabla IV.4: Masa por unidad de área de soporte para los films de TiO₂ mesoporoso.

Film	Valor promedio (mg/cm ²)
MT	0,20 ± 0,04
FeMT	0,22 ± 0,03
FeMT-150	0,17 ± 0,04
FeMT-400	0,21 ± 0,03

La estructura y morfología del film FeMT-150 se analizó mediante imágenes SEM. La Figura IV.7 (a) muestra una distribución homogénea del catalizador sobre la superficie del

soporte. El corte transversal del film, ilustrado en la Figura IV.7 (b), también muestra una buena uniformidad del espesor del recubrimiento, siendo su valor promedio de (400 ± 100) nm.

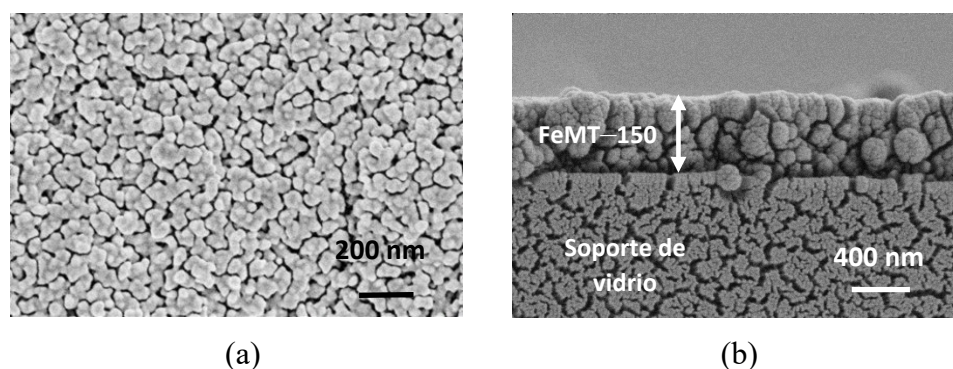


Figura IV.7: Imágenes SEM del film FeMT–150. (a) Vista superior; (b) Corte transversal

IV.2.2 Ensayos de degradación

Los ensayos consistieron en la degradación fotocatalítica de 4CP empleando el microrreactor para films, con los 4 films de TiO_2 mesoporoso. El objetivo de este estudio fue comparar la actividad fotocatalítica de los films y evaluar el efecto del agregado de Fe y de los postratamientos térmicos. Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla IV.5.

Tabla IV.5: Condiciones experimentales del caso de estudio II.

Variable	Valor
Tipos de film TiO_2 mesoporoso	MT, FeMT, FeMT–150, FeMT–400
Concentración de entrada de 4CP	100 μM
pH	5,0 (natural)
Caudal del fluido	(1,0-2,5-5,0-7,5-10,0) mL/h
Distancia reactor-simulador y flujo de radiación incidente entre 300-400 nm	4 cm ($q_{f,in}=1,83 \text{ mW/cm}^2$)

En los experimentos de fotólisis (ensayos bajo irradiación sin film fotocatalítico), no se registró degradación apreciable de 4CP.

Previo al inicio de los experimentos de fotocátalisis, la solución a degradar circuló a través del reactor durante 60 minutos en oscuridad, a un caudal de 1,0 mL/h, a fin de alcanzar el equilibrio de adsorción entre cada film fotocatalítico y el contaminante.

La Figura IV.8 muestra la conversión porcentual de 4CP a la salida del reactor en función del caudal del fluido, para cada film evaluado. En todo el rango de caudales, las mayores conversiones se obtuvieron con el film FeMT-150 (73 % para $Q=1,0$ mL/h), y la menor actividad de degradación se obtuvo con el film MT sin hierro (21 % para $Q=1,0$ mL/h). Las muestras FeMT y FeMT-400 presentaron similar actividad para el caudal más bajo (36 % conversión), pero a medida que aumentó el caudal, se obtuvieron mayores conversiones con la muestra FeMT.

Los principales intermediarios orgánicos de la degradación fotocatalítica de 4CP, detectados por HPLC, fueron hidroquinona (HQ) y 4-clorocatecol (4CC), en concordancia con investigaciones previas (Mills et al., 1993; Satuf et al., 2008; Elghniji et al., 2012).

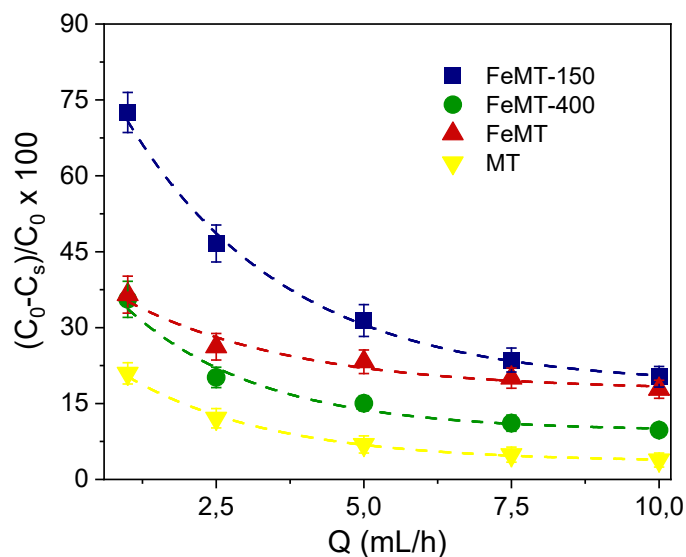


Figura IV.8: Conversión porcentual de 4CP a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizadores: films de TiO_2 mesoporoso.

La Figura IV.9 presenta la concentración de 4CP, HQ y 4CC en función del caudal utilizando el film FeMT-150. En la figura también se muestra la concentración total de compuestos aromáticos (sumatoria de 4CP, HQ y 4CC). A caudales superiores a 2,5 mL/h, la concentración total de aromáticos permanece relativamente constante, aunque las

concentraciones individuales de cada compuesto varían. Esto se debe a un tiempo de residencia insuficiente en el reactor para alcanzar una mineralización significativa. La reducción de la aromaticidad es del 17%, lo que concuerda con el análisis de TOC. Por ejemplo, a $Q = 2,5$ mL/h, el TOC se reduce en un 18%. Esto indica que, una vez que el anillo aromático se rompe, los compuestos alifáticos resultantes se mineralizan rápidamente. Una correlación similar entre la reducción de la aromaticidad y la mineralización se observa al caudal más bajo ensayado ($Q = 1,0$ mL/h), donde se alcanzaron reducciones del 27% en la aromaticidad y se logró un 24% de mineralización.

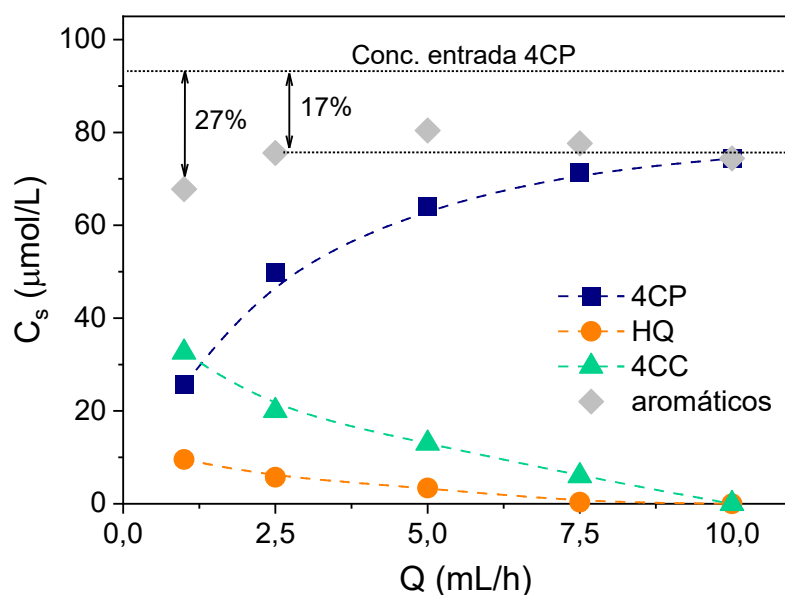


Figura IV.9: Concentración de 4CP y de los principales intermediarios orgánicos a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizador: film FeMT–150.

IV.2.3 Comparación objetiva de la actividad de los films mediante el parámetro de eficiencia cuántica de reacción

Para evaluar de forma objetiva el desempeño de los films fotocatalíticos, se realizó el cálculo de la eficiencia cuántica de reacción η_{Rxn} para cada uno de ellos. Este parámetro, definido en el Capítulo III, relaciona la velocidad de reacción ($r_{4CP,0}^s$) con la velocidad de absorción de fotones ($e_f^{a,s}$):

$$\eta_{Rxn} = \frac{r_{4CP,0}^s}{e_f^{a,s}} \quad (IV.1)$$

Dado que la velocidad de degradación de 4CP sigue una cinética de primer orden, el valor de $r_{4CP,0}^S$ puede calcularse con la expresión:

$$r_{4CP,0}^S = \frac{V_R}{A_{cat}} k_{app} C_{4CP,0} \quad (IV.2)$$

La constante aparente k_{app} correspondiente a cada film se calculó a partir del ajuste lineal de los datos $\frac{Q}{V_R}$ vs $\left[\ln \frac{C_{4CP,0}}{C_{4CP,S}} \right]^{-1}$, tal como se detalló en el Capítulo III.

Por su parte, los valores de $e_f^{a,S}$ se calcularon a partir de las propiedades ópticas de los films, según la ecuación (III.16).

La Figura IV.10 presenta los ajustes lineales utilizados para calcular los valores de las constantes cinéticas aparentes, que se incluyen en la leyenda de la figura junto con sus intervalos de confianza del 95 %. La constante más alta se obtuvo con la muestra FeMT–150. Los films FeMT–400 y FeMT exhibieron valores similares, cada uno inferior a la mitad del obtenido con FeMT–150, mientras que el valor más bajo de k_{app} se registró para la muestra MT.

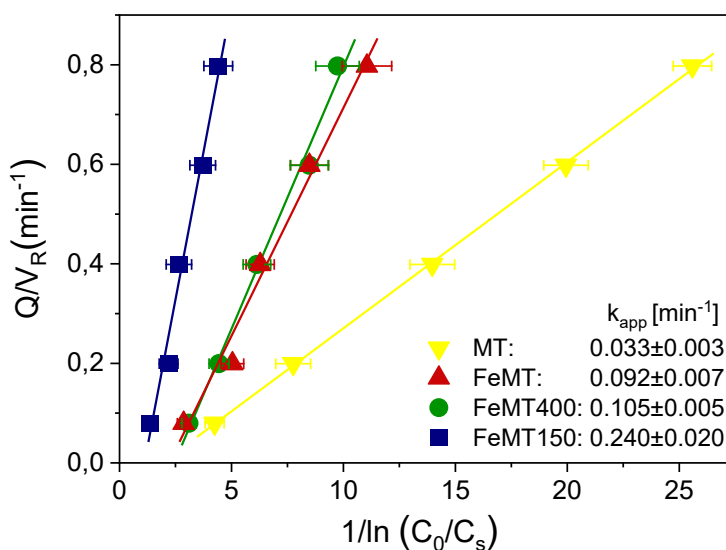


Figura IV.10: Q/V_R vs. $1/\ln(C_0/C_S)$ para calcular k_{app} .

Catalizadores: films de TiO_2 mesoporoso.

Los valores de velocidad de absorción de fotones (entre 300 y 400 nm), velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de reacción para cada film se presentan en la Tabla IV.6. Se seleccionó el intervalo de 300–400 nm porque el simulador solar emite radiación a longitudes

de onda superiores a 300 nm, y los films mostraron una absorción prácticamente nula por encima de 400 nm.

Tabla IV.6: Velocidad de absorción de fotones, velocidad de reacción y parámetros de eficiencia para los diferentes films de TiO₂ mesoporoso.

Film	$e_f^{a,s} \times 10^{10}$ (einstein cm ⁻² s ⁻¹)	$r_0^s \times 10^{12}$ (mol cm ⁻² s ⁻¹)	η_{Rxn} %
MT	5,97	0,87	0,15
FeMT	6,42	2,62	0,41
FeMT–150	6,45	6,99	1,08
FeMT–400	6,91	3,20	0,46

Los cuatro films sintetizados presentaron valores similares de absorción de fotones en la región UV (difieren en menos del 10%); sin embargo, se observaron diferencias significativas en las velocidades de reacción. El valor de r_0^s para el film FeMT–150 fue más del doble que los valores obtenidos con los otros materiales que contienen hierro (FeMT y FeMT–400), y fue ocho veces mayor que el del film MT. Los valores de eficiencia cuántica siguieron la misma tendencia que las velocidades de reacción. Esto demuestra que la adición de hierro durante la síntesis y el postratamiento térmico tienen efectos significativos sobre la actividad de los catalizadores. Se ha reportado que la presencia de hierro sustitucional como dopante crea estados electrónicos que inhiben la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, incrementando así la actividad fotocatalítica de las películas (Dong et al., 2011; Ochoa Rodríguez et al., 2021). Esto explicaría el rendimiento superior de las películas que contienen hierro. En cuanto al postratamiento, el uso de temperaturas suaves (FeMT–150) favorecería la difusión tanto del hierro como del carbono dentro de la matriz de TiO₂, potenciando el efecto sinérgico entre estas especies. En contraste, la calcinación a 400 °C elimina de manera efectiva casi todo el carbono de la estructura del catalizador.

IV.2.4 Reúso y estabilidad del film FeMT–150

La posibilidad de reutilización del film FeMT–150 se evaluó a lo largo de cinco ciclos consecutivos de 4 horas cada uno (un ciclo por día) a un caudal de 1,0 mL/h. El film catalítico no fue limpiado ni sometido a ningún tipo de tratamiento entre ciclos. Los resultados de la

conversión de 4CP en función del tiempo, presentados en la Figura IV.11, confirman que el film FeMT–150 mantiene su actividad luego de 20 h de uso. La diferencia entre el primer valor de conversión registrado (70,6 %) y el último (68,1 %) fue inferior al 4 %.

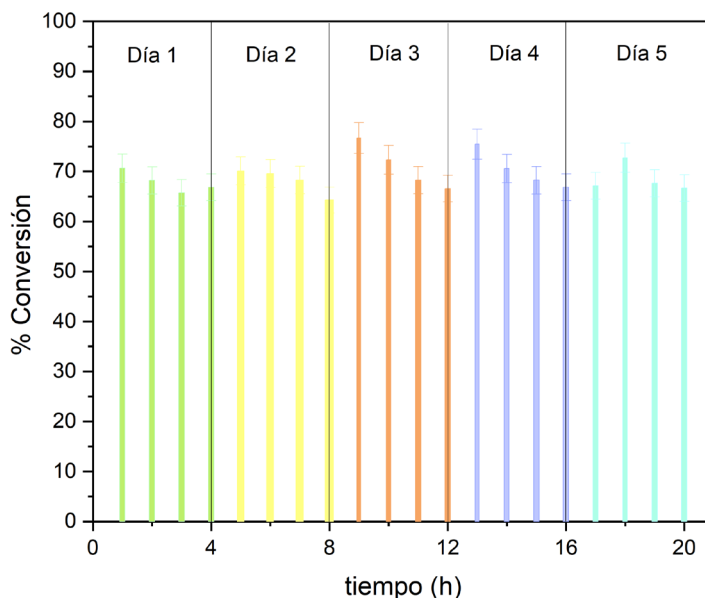


Figura IV.11: Conversión de 4CP en función del tiempo de uso. Catalizador: film FeMT–150.

No se observó desprendimiento de partículas de TiO_2 ni se detectó titanio en las soluciones tratadas mediante ICP-MS, lo cual es consistente con la actividad fotocatalítica sostenida de las películas durante períodos prolongados. En cuanto a la lixiviación de hierro, se determinaron 0,05 mg/L de Fe en la solución tratada después de 10 horas de uso del film FeMT–150, un valor muy inferior al nivel máximo establecido por el Código Alimentario Argentino y por la USEPA, que es de 0,3 mg/L en agua potable.

Los resultados de este estudio fueron publicados en: Ochoa Rodríguez, P., Martín, M.V, Eusebi, A.L., Eimer, G.A, Elías, V.R., & Satuf, M.L. (2025). Comparison of the photocatalytic activity of Fe–C doped mesostructured TiO_2 films in a microreactor. Results in Surfaces and Interfaces, 18, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100424>

IV.3 Caso 3

IV.3.1 Caracterización de las fibras de PAN con TiO₂ P25

IV.3.1.1 Propiedades ópticas

La Figura IV.12 presenta los espectros de reflectancia y transmitancia difusa de las membranas de fibras con TiO₂ denominadas TB1, TB2 y TB3. Como control, también se evaluó una membrana que contenía el polímero PAN únicamente, sin el agregado de catalizador.

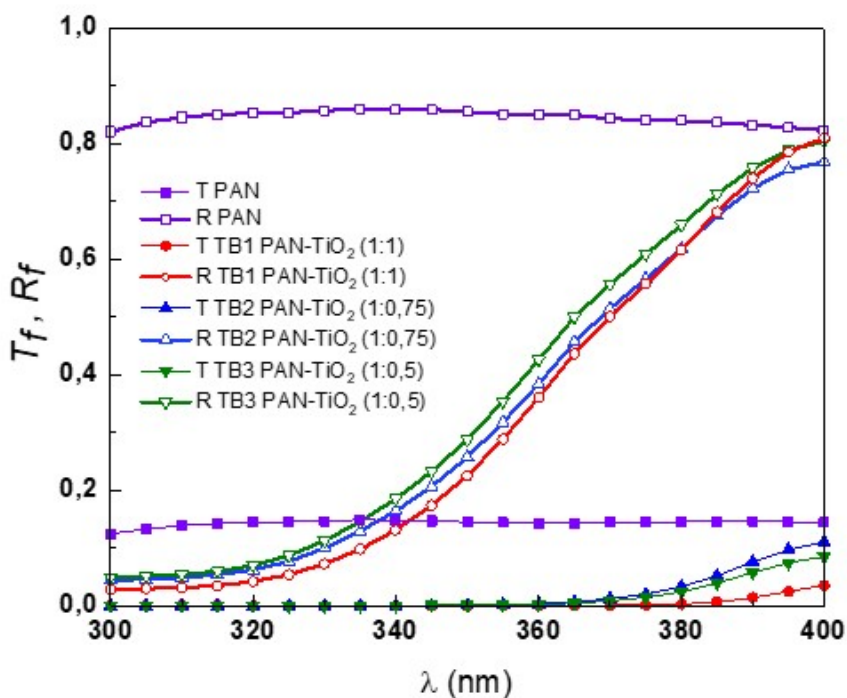


Figura IV.12: Distribución espectral de la energía reflejada ($R_{f,\lambda}$) y transmitida ($T_{f,\lambda}$). Catalizadores: nanofibras de PAN con TiO₂ P25.

En la Figura IV.13 se muestra la fracción de energía absorbida para las mismas muestras. Las nanofibras sintetizadas únicamente con PAN no presentan absorción en la región UV, mientras que aquellas que contienen diferentes cargas de TiO₂ muestran una fuerte absorción en el rango de 300–400 nm, característica del TiO₂. Se observó una absorción ligeramente mayor en TB1, seguida de TB2 y TB3, en concordancia con el contenido de TiO₂

de las fibras. No se detectó absorción significativa más allá de 400 nm en ninguna de las membranas.

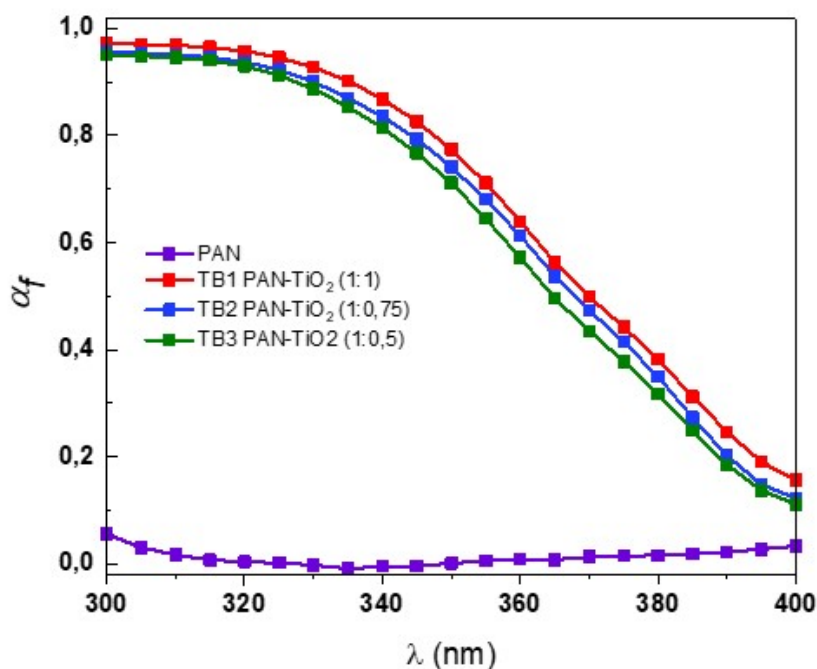


Figura IV.13: Distribución espectral de la fracción de energía absorbida ($\alpha_{f,\lambda}$).

Catalizadores: nanofibras de PAN con TiO₂ P25.

IV.3.1.2 Propiedades físicas y composición

La caracterización reportada en esta sección estuvo a cargo de la Dra. Benzaquén.

La morfología de las nanofibras fue examinada mediante SEM y las imágenes correspondientes se muestran en la Figura IV.14. Las fibras presentaron formas tubulares con diámetros promedio que varían aproximadamente entre 0,4 y 1,4 μm , morfología indeterminada y alta porosidad, características que favorecen su uso como soportes y adsorbentes. Las fibras de referencia sintetizadas únicamente con PAN mostraron diámetros uniformes, superficies lisas y pocos defectos. En contraste, la incorporación de TiO₂ dio lugar a modificaciones superficiales evidentes: aumento de la rugosidad y la presencia de abultamientos o ensanchamientos, atribuidos a la presencia de TiO₂, que alteró su porosidad. También fue evidente la acumulación de nanopartículas a lo largo de las fibras. Las fibras con

menor contenido de TiO_2 presentaron diámetros ligeramente más pequeños, mientras que la rugosidad aumentó progresivamente con mayores cargas de Ti.

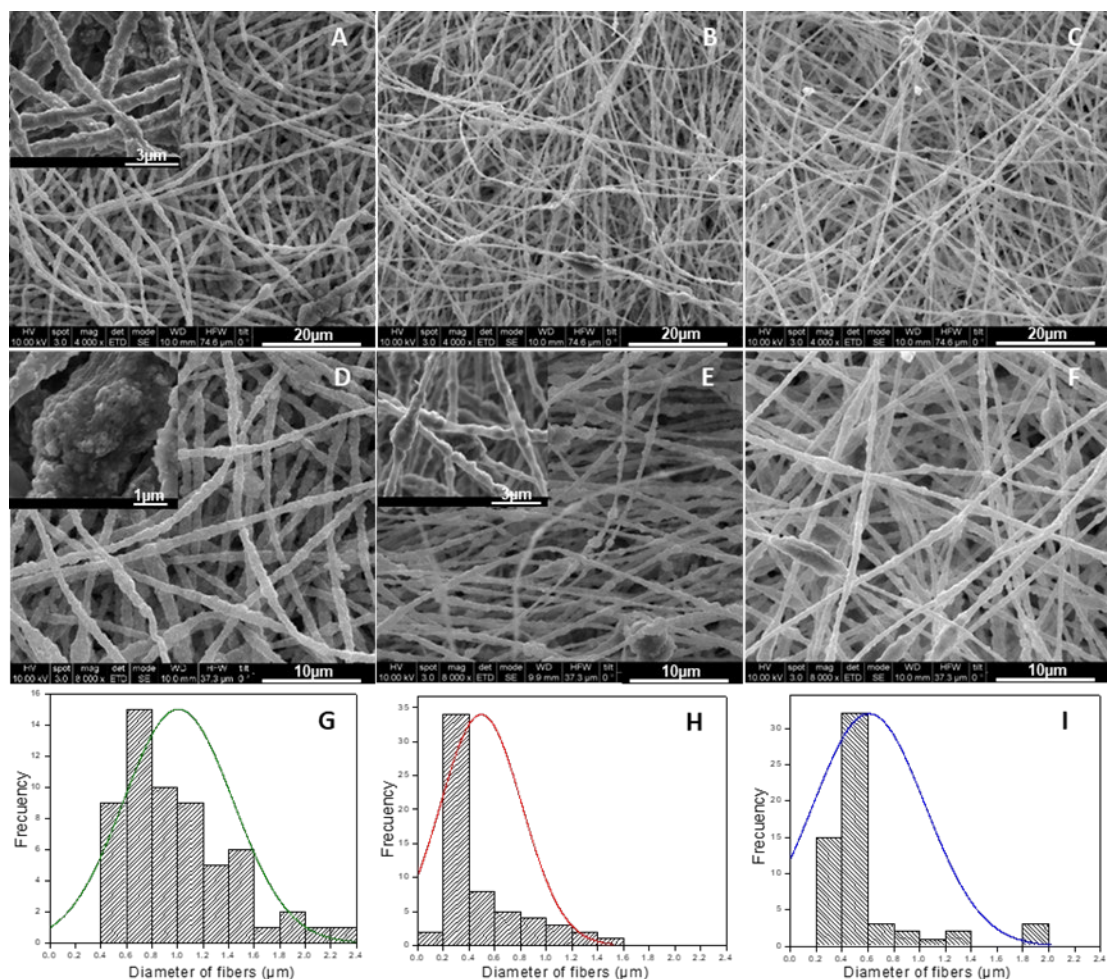


Figura IV.14: Imágenes SEM e histogramas del diámetro de las nanofibras.

A, D, G: TB1; B, E, H: TB2; C, F, I: TB3.

Las características texturales y la composición de las fibras, determinadas por ensayos de adsorción-desorción de N_2 y XPS, se presentan en la Tabla IV.7. La membrana de PAN puro mostró un área superficial de $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$. En contraste, la incorporación de TiO_2 incrementó significativamente el área superficial, alcanzando valores de $14,6$; $18,5$ y $25,9 \text{ m}^2/\text{g}$ para nanofibras que contienen $0,5$; $0,75$ y 1% de TiO_2 , respectivamente. Este aumento puede atribuirse a la presencia de nanopartículas de TiO_2 dispersas dentro de la matriz de PAN, las cuales introducen discontinuidades estructurales y sitios de separación durante la formación y

el secado de las fibras. Estas características incrementan la porosidad interna y, en consecuencia, el área superficial total. Las nanopartículas de TiO_2 actúan como rellenos y andamios locales que dificultan el empaquetamiento denso de la red polimérica, promoviendo la generación y conectividad de poros intersticiales. Además, a medida que aumenta el contenido de TiO_2 (de 0,5 a 1 %), se incrementa el número de interfaces PAN- TiO_2 y la probabilidad de formación de vacíos, lo que da lugar a mayores áreas superficiales BET y a un mayor diámetro medio de poro (de 25 nm para PAN puro a 34–40 nm con TiO_2).

Tabla IV.7: Propiedades texturales y composición química de las nanofibras.

Nanofibra	S_{BET} (m^2/g) ^a	D_p (nm) ^b	Ti (%p/p) ^c	C (%p/p) ^c	O (%p/p) ^c	N (%p/p) ^c
PAN	8,0	25	-	73,48	3,45	23,07
TB1: PAN- TiO_2 (1:1)	25,9	41	3,91	69,25	4,10	22,74
TB2: PAN- TiO_2 (1:0,75)	18,5	37	2,92	70,26	2,36	24,45
TB3: PAN- TiO_2 (1:0,5)	14,6	34	1,42	71,74	3,12	23,71

^a Determinada por BET. ^b Diámetro de poro (D_p). ^c Determinado por XPS.

IV.3.2 Ensayos de degradación

Los ensayos consistieron en la degradación fotocatalítica de TC empleando el microrreactor para fibras, con las 3 membranas de nanofibras PAN- TiO_2 y una membrana de PAN sin catalizador, empleada como referencia. El objetivo de este estudio fue comparar la actividad fotocatalítica de las nanofibras y evaluar el efecto de la relación PAN: TiO_2 . Las condiciones experimentales se detallan en la Tabla IV.8.

Tabla IV.8: Condiciones experimentales del caso de estudio III.

Variable	Valor
Tipos de nanofibras	PAN, TB1, TB2, TB3
Concentración de entrada de TC	45 μM
pH	5,8 (natural)
Caudal del fluido	(1,0-2,5-5,0-7,5) mL/h
Radiación incidente entre 300-400 nm	$q_{f,in}=0,41 \text{ mW}/\text{cm}^2$

En los experimentos de fotólisis (ensayos bajo irradiación a $Q=1,0$ ml/h sin membrana fotocatalítica), no se registró degradación apreciable de TC.

Para evaluar la actividad fotocatalítica de cada membrana, se cortaron piezas rectangulares de $4,5 \times 2$ cm a partir de las hojas de nanofibras sintetizadas y se colocaron en el microrreactor cubriendo completamente el espacio de reacción.

Se realizaron ensayos previos de adsorción en oscuridad a fin de determinar el tiempo necesario que debe circular la solución a tratar a través del reactor para alcanzar el estado estacionario ($C_s=C_0$), dado que la TC presenta adsorción significativa sobre las nanofibras. La Figura IV.15 muestra la concentración de salida de TC en función del tiempo para los ensayos realizados en oscuridad, a un caudal de 2,5 mL/h.

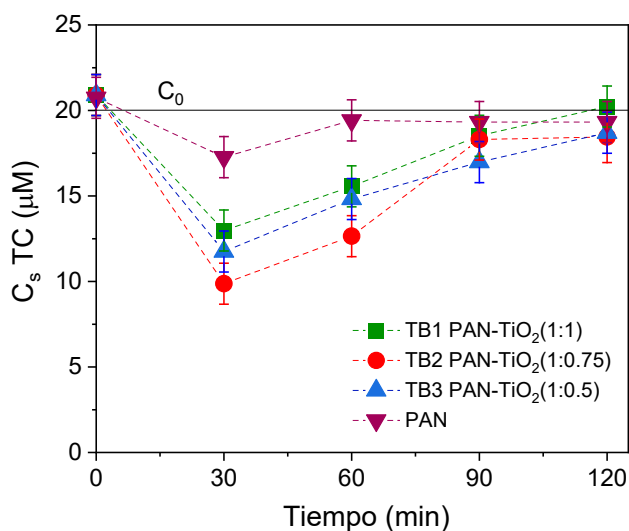


Figura IV.15: Ensayos de adsorción de TC en oscuridad. Catalizadores: nanofibras de PAN con TiO₂ P25.

Las fibras compuestas únicamente por PAN presentaron un 17 % de adsorción del antibiótico luego de circular 30 min, mientras que aquellas que contienen TiO₂ mostraron una adsorción considerablemente mayor para el mismo tiempo, entre 40 % y 50 %. Este comportamiento pone de manifiesto la mayor adsorción de TC en las fibras con TiO₂. En todos los casos, luego de 120 min se alcanzó el estado estacionario de adsorción. A fin de asegurar esta condición, previo a los ensayos de fotocatalisis, las soluciones a tratar circularon a través del reactor durante 240 min en oscuridad.

La Figura IV.16 muestra los porcentajes de degradación de TC en función del caudal del fluido bajo irradiación. Cuando se empleó la membrana compuesta únicamente por PAN, no se observaron variaciones significativas en la concentración de TC. En contraste, el uso de las membranas con TiO_2 provocó una reducción notable de la concentración de TC en todo el rango de caudales, lográndose las mayores conversiones con la muestra TB1, seguida por TB2 y TB3.

Los porcentajes de degradación reportados corresponden a la degradación fotocatalítica neta de TC, utilizando la concentración de equilibrio tras la adsorción en oscuridad como referencia inicial. Este enfoque permite distinguir la contribución de la adsorción física de la verdadera actividad fotocatalítica. Cabe señalar que, bajo las condiciones experimentales empleadas, no se identificaron productos intermedios de la reacción mediante análisis por HPLC.

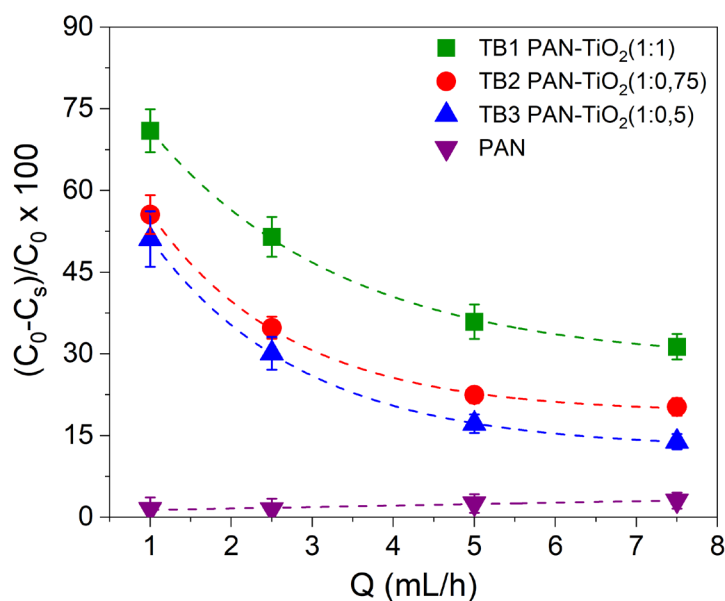


Figura IV.16: Conversión porcentual de TC a la salida del microrreactor en función del caudal. Catalizadores: nanofibras de PAN con TiO_2 P25.

IV.3.3 Comparación objetiva de la actividad de las nanofibras mediante el parámetro de eficiencia cuántica de reacción

Para evaluar de forma objetiva el desempeño de las membranas de nanofibras, se realizó el cálculo de la eficiencia cuántica η_{Rxn} para cada una de ellas:

$$\eta_{Rxn} = \frac{r_{TC,0}^s}{e_f^{a,s}} \quad (IV.1)$$

En base a la literatura y a experimentos previos, la velocidad de reacción fotocatalítica de TC puede considerarse de primer orden bajo las condiciones ensayadas (Wu et al., 2020):

$$r_{TC,0}^s = \frac{V_R}{A_{cat}} k_{app} C_{TC,0} \quad (IV.2)$$

La constante aparente k_{app} correspondiente a cada membrana, se calculó a partir del ajuste lineal de los datos $\frac{Q}{V_R}$ vs $\left[\ln \frac{C_{TC,0}}{C_{TC,s}} \right]^{-1}$. Por su parte, los valores de $e_f^{a,s}$ se calcularon a partir de las propiedades ópticas de las membranas de nanofibras, según la ecuación (III.16).

La Figura IV.17 presenta los ajustes lineales utilizados para calcular los valores de las constantes cinéticas aparentes, que se incluyen en la leyenda de la figura junto con sus intervalos de confianza del 95 %.

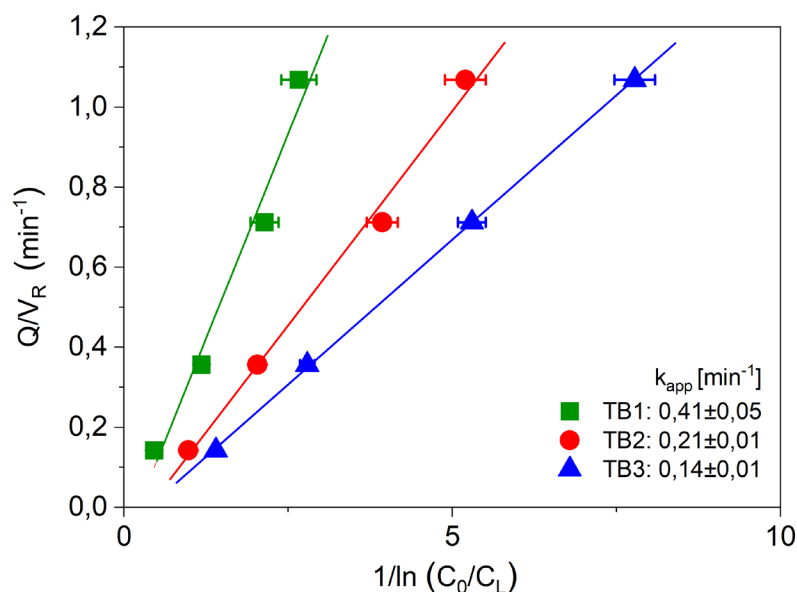


Figura IV.17: Q/V_R vs. $1/\ln(C_0/C_S)$ para calcular k_{app} .

Catalizador: nanofibras de PAN con TiO_2 P25.

Los resultados confirman que los tres materiales se ajustan al mismo modelo cinético, pero con diferentes velocidades de reacción: TB1 presenta la mayor constante cinética, aproximadamente tres veces superior a la de TB3, mientras que TB2 muestra un comportamiento intermedio.

Los valores de velocidad de absorción de fotones (entre 300 y 400 nm), de velocidad de reacción y la eficiencia cuántica para cada membrana se presentan en la Tabla IV.9. Se seleccionó el intervalo de 300–400 nm porque el simulador solar emite radiación a longitudes de onda superiores a 300 nm, y las nanofibras no mostraron una absorción significativa por encima de 400 nm.

Tabla IV.9: Velocidad de absorción de fotones, velocidad de reacción y parámetros de eficiencia para las diferentes nanofibras de PAN con TiO₂ P25.

Nanofibra	$e_f^{a,s} \times 10^{10}$ (einstein cm ⁻² s ⁻¹)	$r_0^s \times 10^{12}$ (mol cm ⁻² s ⁻¹)	η_{Rxn} %
TB1 PAN-TiO ₂ (1:1)	5,87	3,69	0,63
TB2 PAN-TiO ₂ (1:0,75)	5,44	1,89	0,35
TB3 PAN-TiO ₂ (1:0,5)	5,14	1,26	0,25

Aunque las tres fibras presentan velocidades de absorción de fotones similares, TB1 alcanza una velocidad de reacción considerablemente superior, lo cual se refleja en el mayor valor de eficiencia para la degradación de TC. Esto indica que los fotones absorbidos son mejor aprovechados para impulsar la reacción química. En consecuencia, TB1 resulta el material más activo y eficiente dentro del conjunto analizado.

IV.3.4 Reúso y estabilidad de la membrana TB1

Como TB1 fue identificado como el material más eficiente, se realizó una evaluación de su actividad durante cinco días consecutivos, con 4 h de irradiación por día a un caudal de 1 mL/h, totalizando 20 h de operación. Los porcentajes de conversión de TC se muestran en la Figura IV.18.

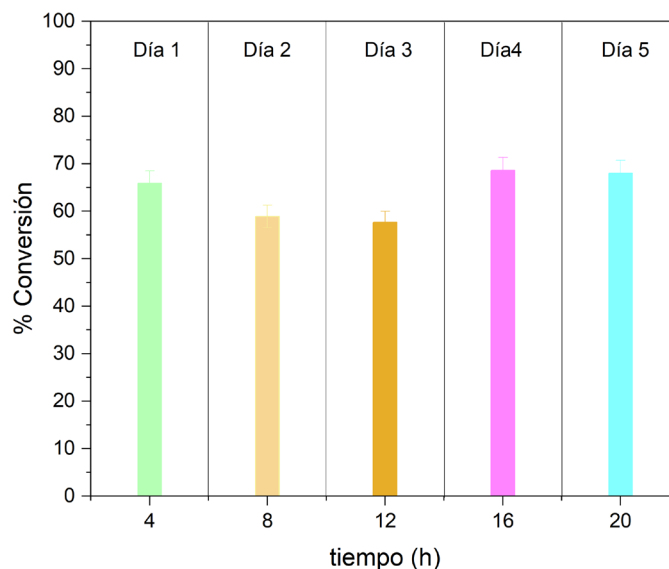


Figura IV.18: Conversión de TC en función del tiempo de uso. Catalizador: nanofibra TB1 PAN-TiO₂ (1:1).

La diferencia en la degradación de TC entre el primer y el último ciclo fue inferior al 1 %, lo que confirma que la membrana conserva un desempeño fotocatalítico estable tras usos repetidos.

Una de las principales limitaciones de los catalizadores metálicos es la lixiviación de la fase activa hacia el medio acuoso. Para evaluar este aspecto, se midió la concentración de Ti en solución a la salida del microrreactor. El valor obtenido estuvo por debajo del límite de cuantificación de la técnica ICP-MS (0,05 mg/L).

Los resultados de este estudio fueron incluidos en un manuscrito que se encuentra en preparación: Eusebi et al. (2026), A Novel Continuous-Flow Microreactor for Assessing Photocatalytic Electrospun Membranes in the Removal of Pollutants from Water.



Capítulo V: CONCLUSIONES



Capítulo V: CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta tesis constituyen un aporte a la mejora de sistemas fotocatalíticos basados en dióxido de titanio para la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso. El aumento de la eficiencia del proceso requiere el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos, lo que demanda metodologías simples y confiables para evaluar su desempeño. Asimismo, resulta necesario contar con constantes cinéticas intrínsecas de la degradación de contaminantes para realizar el diseño y escalado de reactores para su uso en condiciones reales.

En este contexto, se comprobaron las ventajas del uso de microrreactores como plataforma experimental para realizar ensayos fotocatalíticos, debido a su diseño modular y control preciso de las condiciones de operación, facilitando la evaluación de materiales fotocatalíticos inmovilizados en diversos soportes y la obtención de parámetros cinéticos intrínsecos a través de cálculos analíticos sencillos.

Los films y las membranas de nanofibras evaluadas demostraron capacidad fotocatalítica para degradar contaminantes convencionales y emergentes, estabilidad y capacidad de reutilización, sin degradarse ni liberar componentes indeseables tras múltiples ensayos. Tanto para comparar materiales como para estudios cinéticos, resultó esencial cuantificar adecuadamente la radiación absorbida por los fotocatalizadores. Solo de este modo pueden obtenerse resultados objetivos, independientes del arreglo experimental, y de utilidad para la toma de decisiones.

En conjunto, estos hallazgos sientan las bases para futuras investigaciones orientadas al escalado de los sistemas, contribuyendo así al desarrollo de tecnologías más eficientes y ambientalmente sustentables para la descontaminación del agua.

Análisis de los tiempos característicos y números adimensionales en el microrreactor

Bajo condiciones de estado estacionario y para los bajos números de Reynolds empleados ($Re < 0,2$), el flujo del fluido en el microrreactor para films puede aproximarse al flujo laminar entre placas paralelas infinitamente grandes (flujo Hele-Shaw): dado que la relación entre el espesor y el ancho de la cámara es muy pequeña (h/w aproximadamente $1/100$), los efectos asociados a las paredes laterales quedan restringidos a zonas próximas a los bordes y pueden despreciarse frente al comportamiento del flujo en la región central. Entonces, la velocidad del fluido se establece en la dirección x y varía únicamente en la dirección y , tal como se muestra en la figura A1.

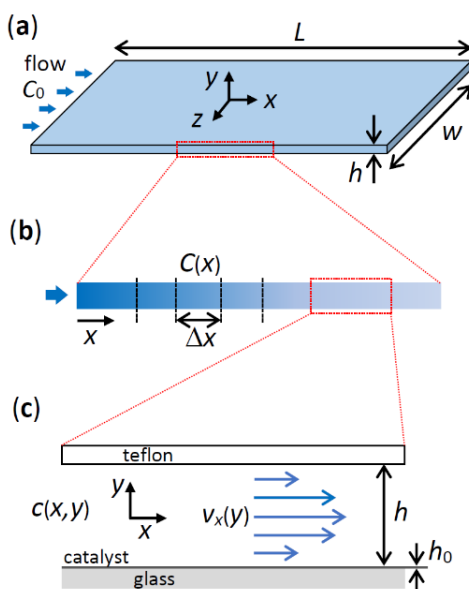


Figura A1. Representación esquemática del espacio de reacción, adaptado de Satuf et al. (2019).

Durante la operación, las moléculas del reactivo son transportadas por advección siguiendo líneas de corriente paralelas a la película catalítica; posteriormente, las moléculas difunden transversalmente al flujo para alcanzar los sitios de reacción ubicados en la placa inferior. La importancia relativa de estos procesos se evaluó a partir de sus respectivas escalas de tiempo. El transporte advectivo se caracterizó mediante el tiempo de residencia: $t_R = V_R/Q$

donde V_R es el volumen de reacción y Q es el caudal. El tiempo de difusión se cuantificó como: $t_D = h^2/D$, donde D es el coeficiente de difusión molecular. Para cuantificar la difusión dentro de la fase sólida porosa (película de TiO_2), se empleó el tiempo de difusión efectivo: $t_{D_e} = h_0^2/D_e$ donde $D_e = D\varepsilon/\tau$ representa el coeficiente de difusión efectivo, ε es la porosidad y τ la tortuosidad de la película. Finalmente, el tiempo característico de reacción se estimó como la inversa de la constante cinética: $t_k = 1/k_{app}$. El valor de k_{app} se calculó bajo las condiciones de mayor velocidad de reacción (máxima irradiación).

Para cada caso de estudio, se realizó un análisis de escalamiento a partir de los números adimensionales relevantes. Se calcularon los números de Péclet (Pe , relación entre los tiempos de difusión y advección), Damköhler I (Da_I , relación entre los tiempos de advección y reacción), Damköhler II (Da_{II} , relación entre los tiempos de difusión y reacción) y el módulo de Thiele (ϕ , relación entre los tiempos de difusión interna y reacción). Los valores de D , ε y τ se obtuvieron de la literatura (Padoin y Soares, 2017).

Se muestra en la Tabla A1 un ejemplo de los resultados obtenidos para el fenol empleando películas delgadas de TiO_2 .

Tabla A1. Tiempos característicos y números adimensionales para el fenol bajo condiciones de mínimo caudal y máxima irradiación.

Nombre	Símbolo	Definición	Valor
Tiempo de residencia	t_R	V_R/Q	299 s
Tiempo de difusión (en la fase fluida)	t_D	h^2/D	79 s
Tiempo de difusión efectiva (en la fase sólida)	t_{D_e}	h_0^2/D_e	0,1 s
Tiempo de reacción	t_k	$1/k_{app}$	300 s
Número de Péclet	Pe	t_D/t_R	0,26
Número de Damköhler I	Da_I	t_R/t_k	1,00
Número de Damköhler II	Da_{II}	t_D/t_k	0,26
Módulo de Thiele	ϕ	$(t_{D_e}/t_k)^{0.5}$	0,018

Condiciones

Volumen del reactor:	$V_R = 209 \mu L$
Caudal:	$Q = 42 \mu L/min$
Espesor de la cámara de reacción:	$h = 1,8 \times 10^{-4} m$
Espesor de la película de TiO_2	$h_0 = 2,5 \times 10^{-6} m$
Porosidad	$\varepsilon = 0,45$
Tortuosidad	$\tau = 3,0$
Coef. de difusión molecular:	$D = 4,1 \times 10^{-10} m^2/s$
Coef. de difusión molecular efectivo:	$D_e = 6,15 \times 10^{-11} m^2/s$
Constante aparente de reacción:	$k_{app} = 3,33 \times 10^{-3} s^{-1}$

De acuerdo con el estudio de Aillet et al. (2015), cuando tanto Pe como Da_{II} son menores que 1, el microrreactor opera en una región donde la concentración es prácticamente homogénea en la dirección y a la salida de la celda. Esta es precisamente la zona de operación alcanzada por nuestro sistema, según los tiempos característicos estimados anteriormente: la difusión molecular es más rápida que la reacción química y que el transporte advectivo. Por lo tanto, la fotorreacción ocurre bajo un régimen controlado por la reacción química, y no por limitaciones de transferencia de materia.

GLOSARIO Y LISTADO DE SÍMBOLOS

Nomenclatura

A_{cat} : área fotocatalítica irradiada (cm^2)

C_i : concentración de la especie i (μM)

4CP: 4-clorofenol

$e_f^{a,s}$: velocidad superficial de absorción de fotones en el film o fibra [$\text{eins}/(\text{s cm}^2)$]

EE2: 17- α -etinilestradiol

h : altura de la cámara de reacción (μm)

K_i : parámetro relacionado con la adsorción en la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (μM^{-1})

k_i : constante cinética intrínseca de primer orden [$(\mu\text{M cm}/\text{min}) (\text{eins}/\text{s} \cdot \text{cm}^2)^{-m}$]

$k_{i,app}$: constante cinética aparente ($\mu\text{M}/\text{min}$)

l : longitud de la cámara de reacción (cm)

Q : caudal del fluido (mL/h)

$q_{f,in}$: flujo de radiación incidente sobre el catalizador (mW/cm^2 o [$\text{eins}/(\text{s cm}^2)$])

$q_{f,rf}$: flujo de radiación reflejada por el catalizador (mW/cm^2 o [$\text{eins}/(\text{s cm}^2)$])

$q_{f,tr}$: flujo de radiación transmitida a través del catalizador (mW/cm^2 o [$\text{eins}/(\text{s cm}^2)$])

$R_{f,\lambda}$: fracción de energía reflejada por el catalizador (adimensional)

r_i : velocidad de reacción volumétrica [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^3 \text{s})$]

r_i^s : velocidad de reacción superficial [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{s})$]

$T_{f,\lambda}$: fracción de energía transmitida por el catalizador (adimensional)

TC: tetraciclina

TOC: carbono orgánico total

V_R : volumen del microreactor (μL)

w : ancho de la cámara de reacción (cm)

x : coordenada espacial en la dirección del flujo

Letras griegas

$\alpha_{f,\lambda}$: fracción de energía absorbida por el catalizador (adimensional)

λ : longitud de onda (nm)

η_{Rxn} : eficiencia cuántica de reacción (adimensional)

φ_{λ} : fracción de radiación normalizada emitida por el simulador solar (adimensional)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., & Yang, Y. (2017). Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, 99, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- Ahmad, F., Zhu, D., & Sun, J. (2021). Environmental fate of tetracycline antibiotics: Degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives. *Environmental Sciences Europe*, 33 (1), 64. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00505-y>
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 311–330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Aillet, T., Loubière, K., Prat, L., & Dechy-Cabaret, O. (2015). Impact of the diffusion limitation in microphotoreactors. *AIChE Journal*, 61(4), 1284–1299. <https://doi.org/10.1002/aic.14718>
- Alfano, O. M., Cabrera, M. I., & Cassano, A. E. (1997). Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 172 (2), 370–379. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1858>
- Aravind Kumar, J., Krithiga, T., Sathish, S., Annam Renita, A., Prabu, D., Lokesh, S., Geetha, R., Namasivayam, S. K. R., & Sillanpää, M. (2022). Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis. *Science of the Total Environment*, 831, Article 154808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>
- Ashfaq, M., Li, Es Y., Zubair, M., Rehman, M. S. U., Sumrra, S. H., Nazar, M. F., Mustafa, G., Fazal, M. T., Ashraf, H., & Sun, Q. (2023). Occurrence and risk evaluation of endocrine-disrupting chemicals in wastewater and surface water of Lahore, Pakistan. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(7), 4837–4851. <https://doi.org/10.1007/s10653-023-01527-6>

Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol–gel science: The physics and chemistry of sol–gel processing*. Academic Press.

Cao, M., Hou, Y., Zhang, E., Tu, S., & Xiong, S. (2019). Ascorbic acid induced activation of persulfate for pentachlorophenol degradation. *Chemosphere*, 229, 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.135>

Chafi, S., Azzouz, A., & Ballesteros, E. (2022). Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). *Chemosphere*, 287, 132202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132202>

Chen, A., Chen, Y., Ding, C., Liang, H., & Yang, B. (2015). Effects of tetracycline on simultaneous biological wastewater nitrogen and phosphorus removal. *RSC Advances*, 5, 59326–59334. <https://doi.org/10.1039/C5RA08434B>

Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 783–792. <https://doi.org/10.1021/jp908088x>

Das, S., & Srivastava, V. C. (2016). Microfluidic-based photocatalytic microreactor for environmental application: a review of fabrication substrates and techniques, and operating parameters. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15(6), 714–730. <https://doi.org/10.1039/c5pp00469a>

Dong, F., Guo, S., Wang, H., Li, X., & Wu, Z. (2011). Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (27), 13285–13292. <https://doi.org/10.1021/jp111916q>

Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A., Ksibi, M., (2012). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: kinetics, intermediates,

phytotoxicity and acute toxicity. J. Environ. Sci. 24, 479–487. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60659-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60659-6)

Erwandi, D. M. H., Yoneda, M., Hod, R., Ramli, M. R., & Aziz, Y. (2023). Assessment of 18 endocrine disrupting chemicals in tap water samples from Klang Valley, Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 111062–111075. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30022-9>

Eslami, A., Hashemi, M., & Ghanbari, F. (2018). Degradation of 4-chlorophenol using catalyzed peroxymonosulfate with nano-MnO₂/UV irradiation: Toxicity assessment and evaluation for industrial wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 195, 1389–1397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.137>

Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (3), 631–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>

Gao, P., Ding, Y., Li, H., & Xagorarakis, I. (2012). Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. *Chemosphere*, 88(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.017>

Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

Gora, A., Toepfer, B., Puddu, V., & Li Puma, G. (2006). Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1–2), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.009>

Jackson, N.B., Wang, C.M., Luo, Z., Schwitzgebel, J., Ekerdt, J.G., Brock, J.R., Heller, A., (1991). Attachment of TiO₂ powders to hollow glass microbeads: activity of the TiO₂-coated

beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde. *J. Electrochem. Soc.* 138, 3660–3664. <https://doi.org/10.1149/1.2085476>

Karimi, S., Abdulkhani, A., Karimi, A., Ghazali, A. H. B., & Ahmadun, F. R. (2010). The effect of combination enzymatic and advanced oxidation process treatments on the colour of pulp and paper mill effluent. *Environmental Technology*, 31 (4), 347–356. <https://doi.org/10.1080/09593330903473861>

Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, Article 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>

López, F. J., Pitarch, E., Botero-Coy, A. M., Fabregat-Safont, D., Ibáñez, M., Marín, J. M., Peruga, A., Ontañón, N., Martínez-Morcillo, S., Olalla, A., Valcárcel, Y., Varó, I., & Hernández, F. (2022). Removal efficiency for emerging contaminants in a WWTP from Madrid (Spain) after secondary and tertiary treatment and environmental impact on the Manzanares River. *Science of the Total Environment*, 812, 152567. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152567>

López Velázquez, K., Guzmán Mar, J. L., Saldarriaga Noreña, H. A., Murillo Tovar, M. A., & Villanueva Rodríguez, M. (2023). Ecological risk assessment associated with five endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of Northeast Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(11), 30714–30726. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24322-9>

Mahamallik, P., Saha, S., & Pal, A. (2015). Tetracycline degradation in aquatic environment by highly porous MnO₂ nanosheet assembly. *Chemical Engineering Journal*, 276, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.064>

Martin, M.V; Alfano, O.M; Satuf, M.L; Cerium-doped TiO₂ thin films: assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microrreactor, *J.Environ.Chem.Eng.*7 (2019),103478. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103478>

- Martin, M. V., Eusebi, A. L., Manassero, A., Berli, C. L. A., & Satuf, M. L. (2023). Degradation of binary mixtures of water pollutants in a photocatalytic microreactor: Competitive kinetics with explicit radiation absorption effects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 110929. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110929>
- Mills, A., Morris, S., Davies, R., (1993). Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol., A* 70, 183–191. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)85040-F](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)85040-F)
- Morín Crini, N., Lichtfouse, E., Fourmentin, M., Ribeiro, A. R. L., Noutsopoulos, C., Mapelli, F., et al. (2022). Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(2), 1333–1375. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5>
- Ochoa Rodríguez, P., Benzaquén, T., Pecchi, G., Casuscelli, S., Elías, V., & Eimer, G. (2019). Novel route to obtain carbon self-doped TiO₂ mesoporous nanoparticles as efficient photocatalysts for environmental remediation processes under visible light. *Materials*, 12 (20), 3349. <https://doi.org/10.3390/ma12203349>
- Ochoa Rodríguez, P., Casuscelli, S., Elías, V., & Eimer, G. (2021). LED visible-light activated mesoporous TiO₂: A better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. *Catalysis Today*, 372, 198–210. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.015>
- Ochoa Rodríguez, P., Vaschetto, E., Casuscelli, S., Elías, V., & Eimer, G. (2023). A promising alternative for aqueous effluents treatment: Modified mesoporous materials that are photoactive under LED visible radiation. *Chemistry Select*, 8 (18), e202300463. <https://doi.org/10.1002/slct.202300463>
- Ochoa Rodríguez, P., Martin, M.V, Eusebi, A.L., Eimer, G.A, Elías, V.R., & Satuf, M.L. (2025). Comparison of the photocatalytic activity of Fe–C doped mesostructured TiO₂ films in a microreactor. *Results in Surfaces and Interfaces*, 18, 100424. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100424>

- Padoin, N., & Soares, C. (2017). An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, 310, 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.013>
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., & Show, P.-L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Ronderos Lara, J. G., Saldarriaga Noreña, H., Murillo Tovar, M. A., Álvarez, L., Vergara Sánchez, J., Barba, V., & Guerrero Álvarez, J. A. (2022). Distribution and estrogenic risk of alkylphenolic compounds, hormones and drugs contained in water and natural surface sediments, Morelos, Mexico. *Separations*, (1), 19. <https://doi.org/10.3390/separations9010019>
- Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2008). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (1–2), 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.003>
- Satuf, M. L., Macagno, J., Manassero, A., Bernal, G., Kler, P. A., & Berli, C. L. A. (2019). Simple method for the assessment of intrinsic kinetic constants in photocatalytic microreactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.015>
- Siegel, R., Howell, J. *Thermal Radiation Heat Transfer*, 4th ed. Taylor and Francis, New York, 2002.
- Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122 (1), 178–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P)

United States Environmental Protection Agency. (2021). Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products. <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>

Wu. S, Hu. H, Lin. Y, Zhang. J, Hu. Y.H, 2020. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂. Chem. Eng. J. 382, 122842. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122842>.

Yadav, S., Kumar, S., & Haritash, A. K. (2023). A comprehensive review of chlorophenols: Fate, toxicology and its treatment. Journal of Environmental Management, 342, 118254. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118254>

Zacarias, S.M; Satuf, M.L; Vaccari, M.C; Alfano, O.M. Efficiency evaluation of different TiO₂ coatings on the photocatalytic inactivation of airborne bacterial spores, Ind .Eng . Chem. Res.51 (42) (2012)13599–13608. <https://doi.org/10.1021/ie3009956>