

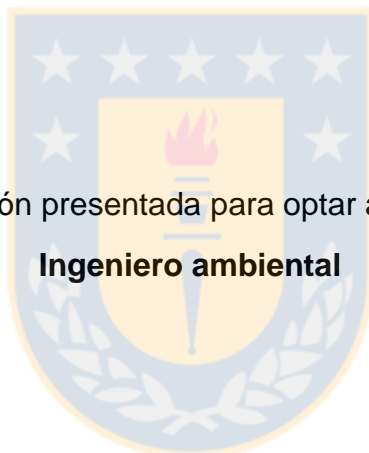


Universidad de Concepción



FACULTAD DE CIENCIAS
AMBIENTALES

EVALUACIÓN DEL OXIYODURO DE BISMUTO COMO UNA ALTERNATIVA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS IMPACTADAS CON ATRAZINA Y CON PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL.



Habilitación presentada para optar al título de
Ingeniero ambiental

SEBASTIÁN IGNACIO ANTINAO ESPARZA

Concepción-Chile

2018



Universidad de Concepción



FACULTAD DE CIENCIAS
AMBIENTALES

EVALUACIÓN DEL OXIYODURO DE BISMUTO COMO UNA ALTERNATIVA PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS IMPACTADAS CON ATRAZINA Y CON PRESENCIA DE MATERIA ORGÁNICA NATURAL.

Habilitación presentada para optar al título de

Ingeniero ambiental

SEBASTIÁN IGNACIO ANTINAO ESPARZA

Profesor guía: Ana Carolina Baeza Freer

Profesor co-guía: David Contreras Pérez

Profesor comisión: Ricardo Barra Ríos

Concepción-Chile

2018



"Evaluación del Oxiduro de bismuto como alternativa para la descontaminación de aguas impactadas con atrazina y en presencia de materia orgánica natural"

PROFESOR GUÍA: Dra. Ana Carolina Baeza Freer

PROFESOR CO - GUÍA: Dr. David Contreras Pérez

PROFESOR COMISIÓN: Dr. Ricardo Barra Ríos

PROFESOR COMISIÓN: Dra. Patricia González Sánchez

CONCEPTO: APROBADO CON DISTINCIÓN MÁXIMA

Conceptos que se indica en el título:

- ✓ Aprobado por Unanimidad: (En escala de 4,0 a 4,9)
- ✓ Aprobado con Distinción: (En escala de 5,0 a 5,6)
- ✓ Aprobado con Distinción Máxima: (En escala de 5,7 a 7,0)

Concepción (Chile), noviembre de 2018

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Rodrigo y Ximena, y a mi hermana Florencia, por el apoyo durante todos estos años.

A mis compañeros Eduardo, Gustavo, Sebastián, Pablo, Daniela, Camila y Yoselin, por todo el apoyo y buenos momentos.

Al personal del Centro de Biotecnología por crear un ambiente de trabajo estimulante y grato.

Y a mí profesora guía Ana Carolina Baeza F, y a mis profesores de comisión David Contreras y Ricardo Barra, por todo el conocimiento entregado.



Índice general

Índice de figuras	iii
Índice de tablas.....	v
Resumen.....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo general.....	4
2.2 Objetivos específicos.....	4
3. ANTECEDENTES.....	5
3.1 Contaminantes orgánicos trazas (COT's).....	5
3.2 Compuesto modelo: atrazina	7
3.3 Compuesto modelo: naranja de metilo.....	8
3.4 Tratamientos convencionales de agua en las Plantas de tratamiento de agua potable (PTAP) y plantas de tratamiento de aguas servidas (PTAS)	9
3.4.1 Coagulación, floculación y sedimentación.....	9
3.4.2 Filtración.....	10
3.4.3 Desinfección.....	10
3.5 Procesos de Oxidación avanzada.....	11
3.6 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂)	12
3.7 Factores que afectan el proceso de fotocatálisis.....	14
3.8 Transformación de Atrazina a través de fotocatálisis con TiO ₂	16
3.9 Fotocatálisis heterogénea con Oxyoduro de Bismuto.....	18
3.10 Matriz de agua natural y el efecto de la materia orgánica natural en el proceso de fotocatálisis heterogénea.	20
3.11 Reusabilidad de los catalizadores	22
4 METODOLOGÍA.....	23
4.1 Materiales y reactivos	23
4.2 Síntesis y caracterización del fotocatalizador BiOI	23
4.3. Reactor fotocatalítico	24
4.4 Enfoque experimental.....	25
4.4.1. Experimentos realizados en agua nanopure.....	26
4.4.2 Experimentos realizados con agua del rio Biobío	27
4.5 Métodos analíticos.....	27
4.5.1 Análisis mediante espectrofotometría UV-Visible.	27

4.5.2	Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	27
4.6	Reutilización del catalizador BiOI	29
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1	Resultados de experimentos realizados en agua nanopure.	30
5.1.1	Resultado de experimentos realizados con naranja de metilo.	30
5.1.2	Resultado de experimentos realizados con atrazina.	34
5.2	Resultados de experimentos realizados en agua natural	37
5.2.1	Resultado de experimentos realizados con naranja de metilo.	37
5.2.2	Resultado de experimentos realizados con Atrazina.	41
5.3	Reusabilidad del fotocatalizador BiOI	44
5.3.1	Cinéticas de reutilización del BiOI y análisis de pérdidas de masa generadas por la recuperación de éste.	44
5.	CONCLUSIONES	47
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48



Índice de figuras

Figura 1. Actividades económicas por sectores y porcentajes de utilización del recurso hídrico.....	5
Figura 2. Gráfico de longitud de onda vs. irradiancia normal directa y presentación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂	13
Figura 3. Degradación de atrazina utilizando dióxido de titanio como fotocatalizador.....	16
Figura 4. Efectos de la concentración inicial de atrazina (A), Efecto del pH de la solución (B) y efecto de la temperatura de la solución (C).....	17
Figura 5. Reusabilidad del fotocatalizador BiOI. El ejemplo (a) presenta tres ciclos y el ejemplo (b) presenta cinco ciclos.	22
Figura 6. Patrón XRD del BiOI.	23
Figura 7. Esquema del sistema fotocatalítico: (a) Foto reactor de 300 ml; (b) Agitador magnético; (c) Adición de aire; (d) Lámpara de Xenón; (e) Termocupla.....	24
Figura 8. Espectro de la lámpara de xenón.....	25
Figura 9. Esquema resumen de los experimentos y reacciones realizadas.	25
Figura 10. Ejemplo de cromatograma entregado por el HPLC para una muestra de ATZ con una concentración de 3 mg/L.....	28
Figura 11. Ejemplo de curva de calibración de atrazina analizada por HPLC-UV-Vis medido a 222 nm, realizada el 3 de mayo de 2018.	29
Figura 12. Cinética de adsorción del naranja de metilo con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L.....	30
Figura 13. Cinética de fotólisis del naranja de metilo, a una concentración de 10 mg/L. ..	31
Figura 14. Cinética fotocatalítica del naranja de metilo con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocatalisis.	32
Figura 15. Cinética de adsorción de la atrazina con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 3 mg/L.	34
Figura 16. Cinética de fotólisis de la atrazina, a una concentración de 3 mg/L.....	35

Figura 17. Cinética fotocatalítica de la atrazina con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 3 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.	36
Figura 18. Cinética de adsorción del naranja de metilo con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas.	37
Figura 19. Cinética de fotólisis del naranja de metilo, a una concentración de 10 mg/L y en una matriz de agua natural.	38
Figura 20. Cinética de fotocátalisis del naranja de metilo con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L y en la matriz de agua natural.	39
Figura 21. Cinética fotocatalítica del naranja de metilo con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.	40
Figura 22. Cinética de adsorción de atrazina con TiO ₂ y BiOI, a una concentración de 3 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas.	41
Figura 23. Cinéticas de fotólisis y fotocátalisis de la atrazina con TiO ₂ , a una concentración de 3 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.	42
Figura 24. Cinética fotocatalítica de la atrazina con TiO ₂ , a una concentración de 3 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.	43
Figura 25. Cinéticas fotocatalíticas para naranja de metilo con BiOI reutilizado, a una concentración de 10 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.	45
Figura 26. Relaciones entre porcentaje de transformación y masa de catalizador utilizada para cada uno de los ciclos de reutilización.	46

Índice de tablas

Tabla 1. Antecedentes internacionales de concentración de atrazina en cuerpos de agua superficiales y subterráneos.	6
Tabla 2. Antecedentes de concentración de Atrazina en el río Biobío, Chile.	7
Tabla 3. Estructura química y características principales de la atrazina....	8
Tabla 4. Estructura química y características principales del naranja de metilo.	8
Tabla 5. Porcentaje de remoción de atrazina a través de Coagulación, Floculación y sedimentación.....	10
Tabla 6. Porcentaje de oxidación de atrazina a través de la aplicación de cloro libre.....	11
Tabla 7. Procesos de oxidación Avanzada.	12
Tabla 8. Aplicación de BiOCl, BiOBr y BiOI para la degradación de varios contaminantes.	19
Tabla 9. Caracterización de la matriz de agua del Río Biobío, Chile.	21
Tabla 10. Efecto de la materia orgánica disuelta en la transformación de norfloxacin a través de fotocatalisis con BiOBr/Fe.	21
Tabla 11. Comparativa de remoción de naranja de metilo por adsorción y fotocatalisis para TiO ₂ y BiOI.	334
Tabla 12. Resumen de resultados de fotocatalisis en las dos matrices de agua.	44
Tabla 13. Resumen de resultados del proceso de recuperación y reutilización del BiOI. .	45

Resumen

La continua expansión industrial y el aumento en el uso de compuestos químicos por parte de la sociedad, ha generado una mayor presencia y variedad de compuestos orgánicos en el medio ambiente.

Actividades industriales tales como: la industria forestal, textil, manufacturera, agrícola, farmacéutica, entre otras; disponen de sus residuos y generan emisiones principalmente hacia los cuerpos de agua y el aire. Dichas actividades han generado un aumento en la presencia de compuestos químicos en el medio ambiente. Los cuales, presentan un riesgo para la salud del ser humano y los ecosistemas. Lo anterior, ha sido evidenciado por varios autores (Rohr y Smith 2005; Barceló *et al.*, 2007; Salaberria *et al.*, 2009; Hayes *et al.*, 2010; Vernouillet y Urrea 2010; Toraud *et al.*, 2011; Antunes *et al.*, 2012; Solomon *et al.*, 2013; Nguyen *et al.*, 2013), demostrando los efectos negativos (ej. alteración de su estructura y sus ciclos biológicos) sobre los organismos acuáticos.

En el presente trabajo se utilizaron dos compuestos modelos, un herbicida y un colorante. El herbicida escogido fue la atrazina, compuesto selectivo, ampliamente utilizado a partir de 1950, que se convirtió en un compuesto polémico, luego que se le adjudicara efectos de disrupción endocrina, afectando principalmente a anfibios y fauna acuática (Vajda *et al.*, 2008; Golla *et al.*, 2011). El colorante seleccionado fue el naranja de metilo, dicho compuesto se utiliza principalmente por la industria textil manufacturera y la farmacéutica. El naranja de metilo, al pertenecer al grupo de colorante azoderivados, presenta un gran riesgo para los ecosistemas acuáticos, ya que, posee la capacidad de generar aminas aromáticas, que son incoloras, pero también pueden ser tóxicas e incluso algunas pueden llegar a ser cancerígenas (Guettaï *et al.*, 2005; Rashed *et al.*, 2007; Huiqan *et al.*, 2012). Ambos compuestos han presentado registros de baja eficiencia de remoción frente a tecnologías de tratamiento de agua convencionales (Thuy *et al.*, 2008; Wulfbeck-Kleier *et al.*, 2010; Benner *et al.*, 2013; Westerhoff *et al.*, 2015).

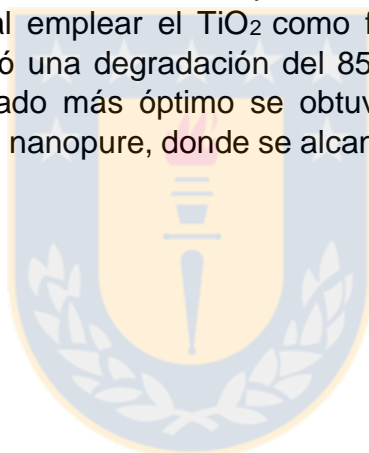
Con el fin de solucionar la problemática planteada, en la presente investigación se evaluó la oxidación de los compuestos modelos atrazina y naranja de metilo utilizando un proceso de oxidación avanzada. Específicamente se utilizó la fotocatalisis heterogénea con dos catalizadores. El primer catalizador empleado fue un catalizador clásico como es el dióxido de titanio (TiO₂). Por otra parte, el segundo catalizador empleado fue el oxiyoduro de bismuto (BiOI), un catalizador novedoso y promisorio por presentar un bajo band gap (Intervalo de bandas). Ambos catalizadores fueron asistidos por una lámpara de xenón con radiación en el UV-VIS y sus resultados fueron comparados en el presente informe.

Los experimentos de fotocatalisis fueron realizados en matrices de agua nanopure y natural extraída del Río Biobío, para el caso de la atrazina se preparó una solución con una concentración de 3 mg/L, mientras que, para el naranja de metilo la solución tenía una concentración de 10mg/L. El pH de las reacciones se mantuvo a $7 \pm 0,2$

y a una temperatura de 18 ± 1 °C. Para evaluar la eficiencia neta del proceso fotocatalítico, además, de las reacciones de fotocatalisis, se llevaron a cabo reacciones de adsorción y fotólisis, utilizando una concentración de catalizador de 0,25 g/L para el caso del TiO_2 y 1 g/L para el caso del BiOI. Tanto la reacción de adsorción como la de fotólisis tuvieron un tiempo de duración de 90 minutos, mientras que la reacción de fotocatalisis se dividió en dos, una primera parte de 45 minutos, que consistió en la fotocatalisis oscura, que tiene como finalidad representar el proceso de adsorción del catalizador y una segunda parte de 90 minutos, que corresponde a la reacción de fotocatalisis con la fuente de luz encendida.

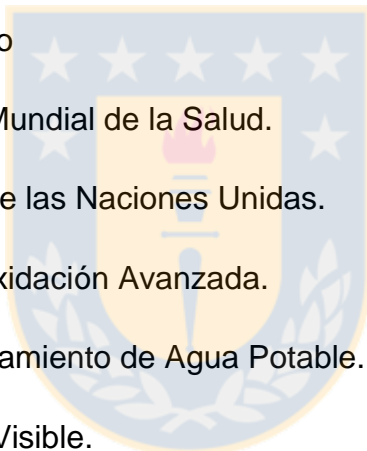
En relación con el seguimiento de las cinéticas de reacción se emplearon técnicas analíticas como espectrofotometría de absorción molecular UV-VIS para el caso del naranja de metilo y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector UV-VIS para el caso de la atrazina.

Finalmente, los principales resultados fueron: para el caso de la atrazina, su mayor transformación se obtuvo al emplear el TiO_2 como fotocatalizador usando agua nanopure, donde se alcanzó una degradación del 85,39%, mientras que, para el naranja de metilo el resultado más óptimo se obtuvo al emplear el BiOI como fotocatalizador usando agua nanopure, donde se alcanzó una remoción del 45,31% en 90 minutos.



Nomenclatura:

- ❖ ATZ: Atrazina.
- ❖ C_{org}: Carbón orgánico.
- ❖ COT's: Compuestos Orgánicos Traza.
- ❖ DGA: Dirección General de Aguas.
- ❖ DOM: Dissolved Organic Matter (materia orgánica disuelta).
- ❖ HPLC: High Pressure Liquid Chromatography (Cromatografía líquida de alta resolución).
- ❖ MON: Materia Orgánica Natural.
- ❖ NM: Naranja de Metilo
- ❖ OMS: Organización Mundial de la Salud.
- ❖ ONU: Organización de las Naciones Unidas.
- ❖ POA: Procesos de Oxidación Avanzada.
- ❖ PTAP: Planta de Tratamiento de Agua Potable.
- ❖ UV-VIS: Ultravioleta-Visible.



1. INTRODUCCIÓN

El agua es un bien esencial para la vida y para la gran mayoría de los procesos productivos que se desarrollan a nivel mundial. Si bien el agua cubre aproximadamente el 71% del planeta, se debe tener en cuenta que aproximadamente un 97,5% de ella se encuentra presente en el océano con una constitución salina que dificulta en gran medida su potabilización o adecuación para los distintos procesos donde es necesaria. Por lo que finalmente, solo un 0,62% del total se encuentra disponible para el consumo de los seres humanos, a través de los ríos, lagos y acuíferos subterráneos (DGA, 2016).

En el ámbito nacional, se ha estimado que Chile es un país privilegiado en temas de disponibilidad de agua, en forma de escorrentía superficial, llegando a un promedio nacional per cápita de 51.218 m³/persona/año, valor que es muy superior a la media estimada mundial de 6.600 m³/persona/año y, aún más, superior a lo considerado como valor mínimo de 2.000 m³/persona/año, que es lo estimado para un país que quiera contar con un desarrollo sostenible. Sin embargo, debido a la alta heterogeneidad de climas con los que cuenta Chile, destacando las cuatro grandes zonas climáticas que corresponden al clima del norte, centro, sur y la zona austral, donde factores como la corriente de Humboldt y el Anticiclón del Pacífico, combinados con factores topográficos generan la ya destacada heterogeneidad climática, que provoca que si se analizan los valores de disponibilidad de agua de manera regional, se obtiene que desde la región metropolitana hacia el norte los valores de escorrentía media anual no superan los 500 m³/persona/año, valores que se encuentran muy por debajo del límite establecido para el desarrollo sostenible (DGA, 2016).

Como se señaló anteriormente, el agua es necesaria para muchos procesos productivos que se desarrollan a nivel nacional y mundial. En el ámbito nacional, de acuerdo a lo indicado en (DGA, 2016), se observa que un 82% del agua dulce utilizada a nivel país se aplica para el desarrollo del sector agropecuario, mientras que el porcentaje restante se divide en actividades como la minería, sector industrial, agua potable y saneamiento.

Es sabido que el desarrollo del sector agropecuario conlleva ciertos impactos hacia el medio ambiente, sobre todo en el ámbito de emisiones difusas que se generan debido al desarrollo de la actividad y a la utilización de compuestos químicos. Dentro de estos compuestos se pueden encontrar herbicidas, fertilizantes, plaguicidas, entre otros. Estos compuestos debido a su método de aplicación y a sus propiedades físico químicas, en muchos casos logran terminar en compartimentos ambientales como el suelo o los cuerpos de agua, generando un impacto en el ecosistema y en algunas ocasiones un riesgo en la salud de la población.

Si junto a lo anterior, se toma en cuenta que debido a la gran expansión que ha registrado el sector industrial durante las últimas décadas y al mayor uso de productos químicos por parte de las comunidades, se ha generado un aumento considerable en la emisión de productos químicos hacia los distintos compartimentos ambientales, los cuales se transformaron en un problema ambiental de preocupación global. La presencia de estos compuestos químicos en el medio ambiente y más específicamente, en los cuerpos de agua, ha generado un riesgo tanto para la salud humana como para los ecosistemas y todas las especies que habitan en el (Torau *et al.*, 2011; Solomon *et al.*, 2013).

Como se indica anteriormente, compuestos químicos como herbicidas, farmacéuticos, plaguicidas, entre otros, han comenzado a tomar relevancia a nivel mundial, dentro de esto, se ha establecido un grupo de contaminantes denominados como contaminantes orgánicos trazas (COT's) Los COT's son compuestos originados en una amplia gama de procesos industriales y productivos, algunos ejemplos de estos son los fármacos, antisépticos, plaguicidas, entre una gran variedad de compuestos químicos (Nguyen *et al.*, 2013). Estos comenzaron a tomar relevancia en la comunidad científica debido a que contaban con propiedades físico-químicas que los transformaron en un riesgo para la salud de las personas y el bienestar del medio ambiente, dentro de estas propiedades se encuentran la alta solubilidad en agua, poca biodegradabilidad, alta persistencia en el medio ambiente y al no contar con niveles altos de remoción en los sistemas tradicionales de tratamiento de agua potable, fueron estimados como un riesgo para el consumo de agua potable (Janssens *et al.*, 1997; Knepper *et al.*, 1999). Dentro de los COT's, particularmente la atrazina es un microcontaminante comúnmente reportado en la literatura, por lo que se escoge como compuesto modelo en esta investigación.

En la actualidad este compuesto ha sido ampliamente reportado en cuerpos de aguas, tanto superficiales como subterráneas (Readman *et al.*, 1993; Ritter *et al.*, 1996; Ye *et al.*, 2001; Pucarevi *et al.*, 2002; Shomar *et al.*, 2006; Guzzella *et al.*, 2006; Carafa *et al.*, 2007; Loos *et al.*, 2007; Ormad *et al.*, 2008; Benotti *et al.*, 2009; Hernández-Antonio y Hansen 2011; Golla *et al.*, 2011; Geng *et al.*, 2013; Nödler *et al.*, 2013; Meffe *et al.*, 2014; Rozas *et al.*, 2016), lo que representa un peligro potencial para la salud al encontrarse en fuentes de captación de agua potable o en zonas de descarga de efluentes de plantas de tratamiento de agua potable. Además, se ha demostrado que la gran mayoría de tecnologías y métodos utilizados para potabilizar el agua es ineficiente a la hora de generar una eficiente remoción de este contaminante (Thuy *et al.*, 2008; Wulfbeck-Kleier *et al.*, 2010; Benner *et al.*, 2013; Westerhoff *et al.*, 2015). Debido a la problemática reportada hace algunos años se comenzó a investigar nuevas formas de poder tratar este compuesto orgánico recalcitrante. Dentro de las tecnologías usadas, los procesos de oxidación avanzada y particularmente la fotocatalisis heterogénea destaca como método para lograr una eficiente degradación de atrazina.

El tema central de la presente investigación, es el estudio del proceso de fotocátalisis heterogénea, usando dos catalizadores tales a: dióxido de titanio y oxioduro de bismuto. Lo anterior, con el fin de evaluar la transformación de dos contaminantes modelos (atrazina y naranja de metilo) en dos matrices de aguas (nanopure y agua natural), agregando a la solución de aguas materia orgánica natural (MON). El empleo del naranja de metilo como un compuesto complementario, es con el objetivo de poder facilitar la exploración y conocimiento del fotocatalizador oxioduro de bismuto.

La presente investigación aporta al desarrollo y cuidado del medio ambiente, al emplear dos fotocatalizadores en un proceso viable como la fotocátalisis heterogénea para degradar contaminantes de distinta naturaleza. Lo anterior, contribuirá a dos de los objetivos de desarrollo sostenible planteados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU). El primero, es el número seis llamado: "Agua limpia y saneamiento", donde, se busca que, al estudiar el proceso de fotocátalisis heterogénea como alternativa logre un nuevo método de tratamiento y purificación de aguas contaminadas, con el fin de entregarle un recurso más limpio a las personas. El segundo objetivo es el número siete, llamado: "Energía asequible y no contaminante" donde se busca demostrar que el empleo de fotocatalizadores activos en la región visible del espectro solar, permite el uso de la radiación solar como fuente energética para activar el proceso de fotocátalisis y oxidar contaminantes recalcitrantes como la atrazina y naranja de metilo. Lo cual, disminuye en costos económicos y ambientales el proceso de tratamiento de aguas, ya que la energía solar es una fuente de energía renovable que no contamina, barata y sustentable que debiese ampliar su rango de aplicación para, dejar a un lado aquellas fuentes de energía tradicionales tan contaminantes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la cinética de transformación de los compuestos modelos (atrazina y naranja de metilo) en presencia de materia orgánica natural utilizando fotocatalisis heterogénea con luz visible y oxiyoduro de bismuto.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Determinar la cinética de transformación de los compuestos modelos con oxiyoduro de bismuto y compararla con un catalizador clásico como el dióxido de titanio.
- ❖ Determinar el efecto de la concentración de materia orgánica natural en la cinética de transformación de los compuestos modelo.
- ❖ Determinar la pérdida de catalizador y la foto-reducción, al realizar ciclos de lavado y reutilización.



3. ANTECEDENTES

3.1 Contaminantes orgánicos trazas (COT's)

A nivel mundial se ha registrado como una de las principales problemáticas, la contaminación de las aguas. En muchos casos se hace referencia a la presencia de contaminantes orgánicos trazas en diferentes cuerpos de aguas, los cuales suelen ser compuestos que se encuentran en concentraciones relativamente bajas en el medio ambiente, encontrándose en órdenes de magnitud de los nanogramos por litro (ng/L) hasta los microgramos por litro ($\mu\text{g/L}$). Los COT's suelen provenir de la producción de fármacos, antisépticos, hormonas esteroides, plaguicidas, entre otros procesos químicos (Barceló *et al.*, 2007; Nguyen *et al.*, 2013). Estos contaminantes al presentar una alta heterogeneidad en su procedencia, propiedades fisicoquímicas, relación dosis-efecto, entre otros factores, provocan que sus efectos en el medio ambiente y la salud de las personas va a depender específicamente del grupo a estudiar o de un compuesto en específico (Rohr y Smith 2005; Salaberria *et al.*, 2009; Hayes *et al.*, 2010; Vernouillet y Urrea 2010; Antunes *et al.*, 2012). Para el caso particular de la atrazina y el naranja de metilo, debido a sus bajos coeficientes de reparto octanol agua es común encontrarlos tanto en cuerpos de agua superficiales como subterráneos. A partir de estudios se ha establecido que las principales fuentes de ingreso de estos contaminantes a los cuerpos de agua son a través de efluentes de tipo doméstico e industrial, residuos de las plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios, actividades agrícolas y ganaderas, entre otros efluentes similares (Barceló *et al.*, 2007). En relación, la figura 1 muestra las principales actividades económicas en Chile que hacen uso del recurso hídrico y resultan ser potenciales fuentes de contaminación:

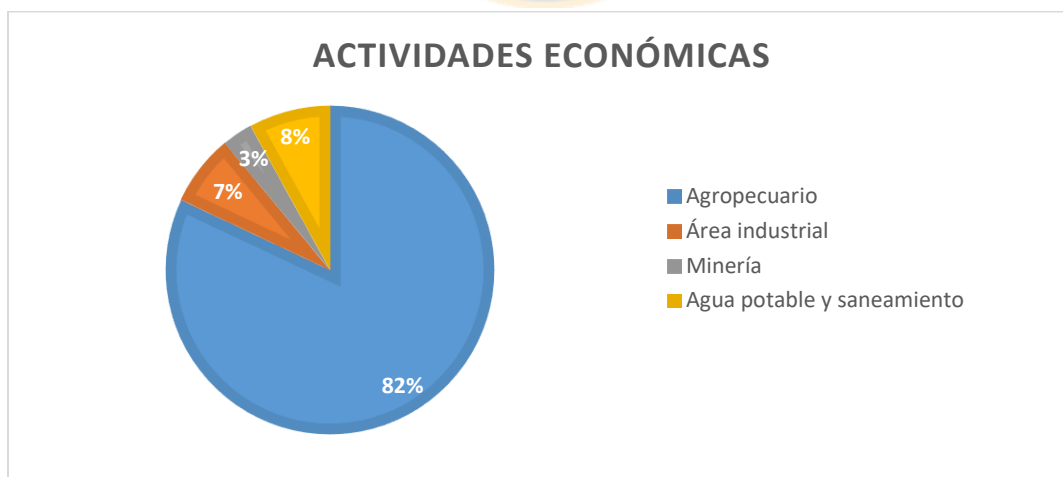


Figura 1. Actividades económicas por sectores y porcentajes de utilización del recurso hídrico.

Fuente: (DGA, 2016)

En la figura 1 se destaca el sector agropecuario como el principal consumidor de agua, al mismo tiempo como se indicó anteriormente, esta actividad resulta en la generación de emisiones difusas que suelen llegar a cuerpos de agua superficiales, donde se extrae gran parte del agua que es suministrada a las distintas comunidades, lo que acontece como un potencial problema ambiental.

En la tabla 1 se entrega un resumen de literatura donde se ha registrado la presencia de atrazina en cuerpos de agua tanto superficiales como subterráneos en distintas partes del mundo.

Tabla 1. Antecedentes internacionales de concentración de atrazina en cuerpos de agua superficiales y subterráneos.

Concentraciones (µg/L)				
Compuesto	Lugar	Agua superficial	Agua subterránea	Referencias
Atrazina	Lago Maggiore en el Norte de Italia	5 * 10 ⁻³	-	Loos <i>et al.</i> , 2007
	Río Ebro, España	0,051	-	Ormad <i>et al.</i> , 2008
	Italia	2,7	2,6	Meffe <i>et al.</i> , 2014
	Provincias de Bérgamo y Lodi, Italia	-	>0,1	Guzzella <i>et al.</i> , 2006
	EEUU	0,87	-	Benotti <i>et al.</i> , 2009
	EEUU	-	0,1-88	Readman <i>et al.</i> , 1993
	Big Springs, EEUU	-	2,5-10	Ritter <i>et al.</i> , 1996
	Cuenca del río Baiyangdian, China	-	0,4-3,29	Ye <i>et al.</i> , 2001
	Provincia de Vojvodina, Serbia	-	0,198	Pucarevic <i>et al.</i> , 2002
	Franja de Gaza, Oriente Próximo	-	3,5	Shomar <i>et al.</i> , 2006
	Kentuky, EEUU	-	0,14-0,46	Golla <i>et al.</i> , 2011
	Provincia de Jilin, China	-	0,107	Geng <i>et al.</i> , 2013
	Estambul y Dardanelos, Turquía	-	0,031-0,041	Nödler <i>et al.</i> , 2013
	Zona Agrícola de Referencia, México	-	6,23-21,26	Hernández-Antonio y Hansen 2011
	Zona Agrícola de Referencia, México	4,62-15,01	-	Hernández-Antonio y Hansen 2011
Laguna costera, Norte Adriático, Italia	2,4-8,2	-	Carafa <i>et al.</i> , 2007	

Fuente: (Extracto obtenido de Nuñez, 2014; M. Hansen et al., 2013)

En la tabla 2 se muestra la presencia de atrazina en el río Biobío, ecosistema dulceacuícola de relevancia nacional:

Tabla 2. Antecedentes de concentración de Atrazina en el río Biobío, Chile.

Lugar de muestreo	Etapa del proceso	Concentración (ng/L)
Río Biobío en Lonquimay	-	~20
PTAS Hualqui	Afluente	~10
	Clarificador	~90
	Post cloración	~150
Agua cruda boca toma PTAP Mochita	-	~40
PTAP Mochita	Post coagulación y floculación	~40
	Post filtración	~75
	Agua de grifo en la planta	~55
Agua de grifo en la ciudad de Concepción	-	~50
PTAS Hualpén	Afluente	~10
	Clarificador	~60
	Post cloración	~100

Fuente: (Rozas et al., 2016)

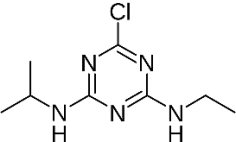
Por los antecedentes anteriormente mencionados se escoge este compuesto como modelo para esta investigación.

3.2 Compuesto modelo: atrazina

La atrazina es un herbicida selectivo que se aplica al suelo, se absorbe por las raíces o las hojas de las hierbas y se aplica antes o después de que germine la maleza. Controla la aparición de malezas en cultivos, principalmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos, el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques, en campos de golf, en céspedes y a lo largo de carreteras o vías férreas. En el ámbito mundial, el herbicida se introdujo en 1958, pero su utilización se ha incrementado constantemente desde hace 50 años (Golla *et al.* 2011). Su nombre común es (2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-1,3,5-triazina). La atrazina se transformó en un compuesto muy polémico, debido a que se comenzó a relacionar con problemas ambientales y efectos nocivos en seres humanos y particularmente en la fauna íctica y anfibios cercanos a lugares donde se había llevado a cabo la utilización de este compuesto. Entre sus principales efectos nocivos se encuentra su capacidad de alterar el sistema endocrino en los seres humanos e intersexualidad en peces (Vajda *et al.*, 2008). Debido a que la atrazina es un compuesto hidrofílico, los ecosistemas acuáticos son más propensos a ser afectados por el. Por todo lo anterior es que se prohibió su utilización en la Comunidad Europea a partir del año 2004 (OJEU, 2004), mientras que en Estados Unidos fue regulada admitiendo una concentración máxima de 3 µg/L en agua potable (USEPA, 2003). En Chile, la atrazina es regulada a través del reglamento

de los servicios de agua destinados al consumo humano del Ministerio de Salud Pública y que establece un límite máximo de 2 µg/L (DS 735, 1969). En la Tabla 3, se muestra la estructura química del compuesto y sus principales características físico-químicas.

Tabla 3. Estructura química y características principales de la atrazina.

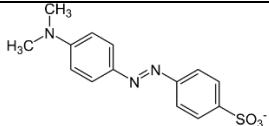
Compuesto	Estructura química	Características				
		Masa molar (g/mol)	pKa	Solubilidad (mg/L a 20°C)	Log (K _{ow})	Número CAS
Atrazina		215,68	1,7	34,7	2,6	1912-24-9

Fuente: (World Health Organization, 1996)

3.3 Compuesto modelo: naranja de metilo

El naranja de metilo es un colorante azoderivado utilizado ampliamente a nivel industrial, principalmente en procesos manufactureros de papel, telas y plásticos, además se puede ver incluido en la industria farmacéutica en la producción de fármacos de comercio global (Huiqan *et al.*, 2012). El nombre del compuesto químico es ácido 4-(((4-Dimetilamino) fenil) azo) benzenosulfónico y sus principales propiedades físico-químicas se pueden observar en la tabla 4.

Tabla 4. Estructura química y características principales del naranja de metilo.

Compuesto	Estructura química	Características				
		Masa molar (g/mol)	pKa	Solubilidad (g/L a 20°C)	Log (K _{ow})	Número CAS
Naranja de metilo		327,34	3,7	5,2	-0,66	547-58-0

Fuente: (Guettaï *et al.*, 2005; Rashed *et al.*, 2007; Huiqan *et al.*, 2012)

El naranja de metilo, junto con el resto de los colorantes azoderivados usados en el sector industrial presentan un riesgo para el medio ambiente y especialmente para los ecosistemas acuáticos que suelen ser el medio receptor de los antes nombrados contaminantes (Rashed *et al.*, 2007). Esto se debe a que se estima que aproximadamente entre un 10 y un 20% de los colorantes azoderivados utilizados en los procesos industriales terminan perdiéndose en los flujos de desechos y llegando hasta los sistemas de tratamiento de los residuos líquidos (Huiqan *et al.*, 2012).

Junto con lo anterior, el principal problema radica en que, ambos compuestos presentan una gran estabilidad química, lo que hace que los procesos de degradación biológicos aeróbicos que se encuentran de manera convencional en las plantas de tratamiento de aguas del rubro industrial no sean capaces de removerlos de forma eficiente, lo que genera una emisión directa hacia los ecosistemas acuáticos del sector (Rashed *et al.*, 2007). Además, los procesos de degradación biológica de carácter anaeróbico, si bien logran reducir el enlace azo, esta reducción genera la formación de aminas aromáticas, que son incoloras, pero también pueden ser tóxicas e incluso algunas pueden llegar a ser cancerígenas. Incluso, otros procesos físico-químicos como la adsorción con carbón activado, ultrafiltración, osmosis inversa, oxidación con agentes químicos, entre otros, se pueden usar de forma eficiente, el problema recae en que estos procesos solo están transfiriendo los contaminantes orgánicos de una fase a otra, por lo que solo están generando una fuente de contaminación secundaria (Guettaï *et al.*, 2005).

3.4 Tratamientos convencionales de agua en las Plantas de tratamiento de agua potable (PTAP) y plantas de tratamiento de aguas servidas (PTAS)

La presencia de estos COT's también ha sido reportada ampliamente en procesos convencionales de tratamiento de aguas servidas y producción de agua potable en el Mundo; Estados Unidos (Westerhoff *et al.*, 2005), Bélgica (Thuy *et al.*, 2008), China (Zhang *et al.*, 2008), Estados Unidos (Wulfeck-Kleier *et al.*, 2010) y Chile (Rozas *et al.*, 2016).

En Chile las etapas para llevar a cabo el proceso de potabilización del agua son las siguientes:

3.4.1 Coagulación, floculación y sedimentación

Los procesos de Coagulación, floculación y sedimentación son un conjunto de tratamientos previos ampliamente utilizados en las distintas Plantas de Tratamiento de Agua Potable (PTAP) tanto a nivel nacional como mundial. Se basan en la aplicación de un agente coagulante, que es capaz de generar atracción en las partículas en suspensión del agua y de esa forma a través de una agitación lenta y constante se lleva a cabo la formación del "flóculo". Dicho coagulante suele modificar la superficie física de las partículas cambiando su capacidad de adsorción y de esa forma facilitar la eliminación de los flóculos por sedimentación. Los compuestos hidrofóbicos son más susceptibles a ser atrapados por este tipo de tratamientos, es por esto que compuestos con un alto coeficiente de reparto octanol-agua presentan niveles de remoción muy favorables (Malverde, 2014).

Para el caso de la atrazina, los métodos tradicionales de coagulación y floculación no suelen generar grandes niveles de remoción, esto se explica principalmente por dos razones, la primera es que los coagulantes utilizados convencionalmente, no fueron diseñados para eliminar este tipo de compuestos (Thuy *et al.*, 2008; Thuy *et al.*, 2011), mientras que la segunda razón es que, debido a su bajo coeficiente de reparto octanol-agua, la atrazina no es afectada por los procesos de atracción y, por

lo tanto, no se genera una sedimentación de ésta. Lo anteriormente se puede observar en la Tabla 5:

Tabla 5. Porcentaje de remoción de atrazina a través de Coagulación, Floculación y sedimentación.

Compuesto	Porcentaje de remoción (%)	Concentración coagulante (µg/L)	Coagulante	pH	Referencia
Atrazina	0	-	Sulfato de aluminio; Cloruro de hierro	6,8	Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
	<40	100	Cloruro de hierro	>7	Thuy <i>et al.</i> , 2008

Fuente: (Westerhoff *et al.*, 2005; Thuy *et al.*, 2008).

3.4.2 Filtración

La etapa de filtración es posterior a la coagulación/floculación, la cual tiene como objetivo principal, la retención de aquellos sólidos suspendidos que no hayan podido ser sedimentados o removidos anteriormente. Consiste en hacer pasar el flujo de agua por un medio filtrante capaz de atrapar dichos sólidos. El medio filtrante más utilizado a nivel mundial es la arena establecida sobre un lecho de grava que hace la función de soporte de todo el medio, aunque durante las últimas décadas se ha comenzado a implementar nuevos tipos de lechos, como membranas filtrantes hechas de plástico o metal (Romero, 2008). Además de la eliminación de los sólidos suspendidos restantes de las etapas anteriores, la filtración en medio granular también es capaz de generar disminución en la turbidez, eliminar fosfato, aluminio y/o hierro (Benner *et al.*, 2013). De misma manera que para el caso descrito en el punto 2.4.1, los procesos convencionales de filtración en medio granular, no están diseñados para la eliminación de trazas de contaminantes orgánicos. Lo anterior se demuestra en Benner *et al.*, 2013, donde, para el caso de la atrazina, la filtración rápida por medio granular no fue capaz de remover dicho compuesto, el porcentaje de remoción se mantuvo en cero.

3.4.3 Desinfección

En Chile, el proceso de desinfección se realiza a través de la utilización de cloro tal como se indicia en el Decreto 735/69. La utilización de cloro sobre otros métodos de desinfección se debe principalmente a tres factores: (1) es capaz de oxidar compuestos inorgánicos como hierro, manganeso, nitritos, entre otros; los cuales pueden causar mal sabor, corrosión y deterioro en las líneas de transmisión de agua; (2) tiene capacidad microbicida, lo que le permite tener control sobre la aparición de algas y bacterias en el agua y en menor medida también es capaz de

controlar la aparición de algunos virus, además, cuando se aplica de forma temprana en el tratamiento favorece la formación de flóculos, lo que permite mejorar el proceso de coagulación/floculación; (3) es de bajo costo, bastante seguro y es capaz de entregar un residual, lo que es clave para la regulación de su uso de acuerdo a las normativas correspondientes (Romero, 2008). Se puede aplicar como gas a presión, disuelto en agua y en forma de hipoclorito de sodio, el cual, debido a su inestabilidad, suele ser generado en el mismo lugar de aplicación (Helbling *et al.*, 2007).

Si bien, se ha demostrado que el cloro fue un éxito en sus funciones como agente desinfectante, se han logrado identificar subproductos de desinfección generados a partir de la aplicación del cloro y el contacto con ciertos compuestos como lo puede ser la materia orgánica natural. Dichos subproductos de desinfección presentan un riesgo potencial para la salud de las personas y el bienestar del medio ambiente (Fiss *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2009). La Tabla 6 muestra el porcentaje de transformación de la atrazina tras pasar por un proceso de aplicación de cloro libre.

Tabla 6. Porcentaje de oxidación de atrazina a través de la aplicación de cloro libre.

Compuesto	Porcentaje de transformación (%)	Concentración (mg/L)	pH	Tiempo de residencia (horas)	Referencia
Atrazina	9,1	0,2 y 4	5,5	24	Wulfeck-Kleier <i>et al.</i> , 2010

Fuente: (Wulfeck-Kleier et al., 2010)

Igual que lo indicado en los puntos 3.4.1 y 3.4.2, se conoce que los métodos convencionales de tratamiento, como la coagulación-floculación, filtración con arena y cloración no son efectivos a la hora de remover la atrazina, e incluso pueden aumentar su capacidad endocrina por el proceso de cloración, esto debido a que al contacto de la molécula de atrazina con el cloro, los grupos aminos presentes sufren la pérdida de átomos de hidrogeno, cambiándolo por átomos de cloro. (Wulfeck-Kleier *et al.*, 2010; Rozas *et al.*, 2016).

3.5 Procesos de Oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) pueden definirse como procesos que buscan la formación de radicales hidroxilos, como agentes oxidantes fuertes ($E^{\circ}=2,8$ V) y no selectivos en los compuestos a oxidar. Diversos estudios han demostrado que la oxidación avanzada es una alternativa a considerar a la hora de degradar/transformar moléculas orgánicas de alta complejidad (Fernando *et al.*, 2004; Parra *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2015).

Junto con lo anterior, los procesos de oxidación avanzada presentan tres principales ventajas frente a algunos de los tratamientos convencionales: (1) capacidad para llevar a cabo mineralización en compuestos orgánicos; (2) alta reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos y menor generación de subproductos de oxidación (que podrían resultar ser tóxicos) y (3) la mayoría de los reactivos utilizados para llevar a cabo la oxidación avanzada resultan ser inocuos por lo que no generan problemas adicionales (Fernando *et al.*, 2004). La Tabla 7 muestra ejemplos de los principales procesos de oxidación avanzada.

Tabla 7. Procesos de oxidación Avanzada.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Oxidación en agua sub-supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrogeno	Fotólisis del agua en el ultravioleta vacío
Procesos Fenton y relacionados	UV/Peróxido de Hidrógeno
Oxidación electroquímica	UV/Ozono
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea con semiconductores (TiO₂, ZnO, CeO₂, etc)
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición

Fuente: (Legrini et al., 1993; Malverde, 2014)

Como se observa en la Tabla 7, existe gran variedad de procesos de oxidación avanzada. Dentro de los POAs, uno de los más reconocidos es la fotocatalisis heterogénea por sus excelentes resultados en degradación de contaminantes orgánicos. Por lo cual, en la presente investigación se selecciona este método para emplearse en la degradación de los contaminantes modelos mencionados, utilizando dos semiconductores el dióxido de titanio y oxyoduro de bismuto.

3.6 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO₂)

La fotocatalisis heterogénea corresponde a la interacción entre una fuente de irradiación (solar o artificial) y un fotocatalizador que utiliza esta energía para acelerar una reacción fotoquímica permitiendo la oxidación/transformación de contaminantes orgánicos en CO₂ y H₂O. Los fotocatalizadores suelen ser semiconductores sólidos (en suspensión acuosa o gaseosa) por ello se conoce la fotocatalisis como heterogénea. De la extensa lista de materiales semiconductores, el más utilizado es el TiO₂ debido principalmente a su bajo costo, inocuidad y alta efectividad en degradación de compuestos orgánicos. No obstante, a pesar de las ventajas anteriormente mencionadas el dióxido de titanio presenta como limitante que solo es foto excitable bajo luz ultravioleta, es decir, solo es capaz de adsorber fotones en el rango de los 295 nm hasta los 384 nm, lo que corresponde al 4,1% de

la radiación total disponible, desperdiciando gran parte del espectro electromagnético (Fernando *et al.*, 2004). Junto con lo anterior, si se tiene en consideración que aproximadamente un 43% del espectro total de luz corresponde a lo llamado como “espectro visible” y que éste al estar por sobre los 400 nanómetros, provoca que el TiO_2 sea un catalizador muy ineficiente a la hora de utilizar la energía disponible proporcionada por la radiación solar (Liu *et al.*, 2013), como se observa en la figura 2:

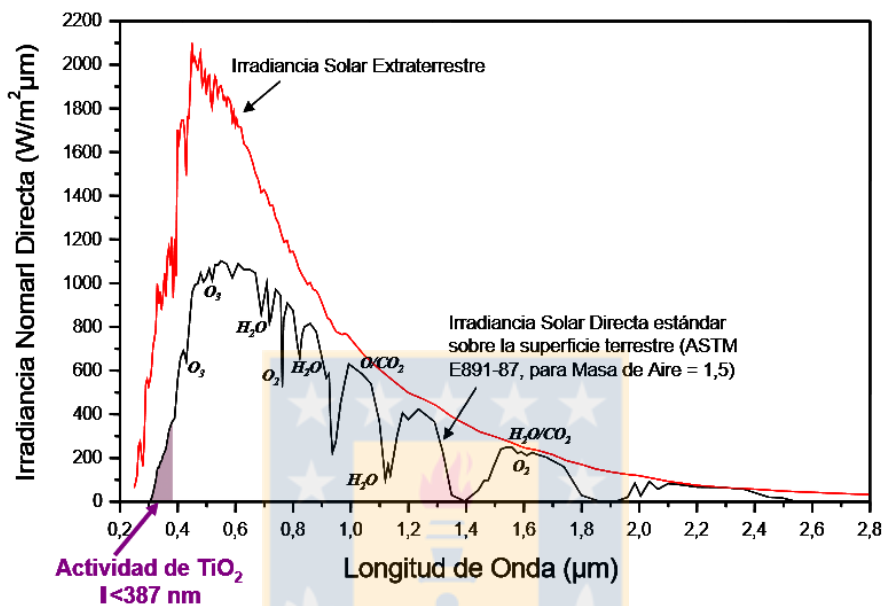
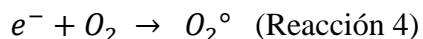
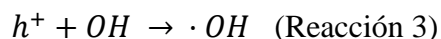
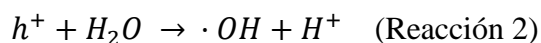
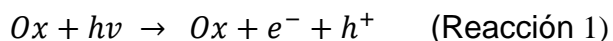


Figura 2. Gráfico de longitud de onda vs. irradiancia normal directa y presentación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Fuente: (Mera, 2014).

El proceso específico de la fotocatalisis ocurre durante la etapa de foto excitación del semiconductor, donde debido al aumento en el nivel de energía producto de la absorción de un fotón, se produce una separación de cargas que toma el nombre de par electrón/hueco (Reacción 1). Esto se produce por el desprendimiento de un electrón de la capa de valencia del semiconductor, que va a generar que el compuesto obtenga un estado iónico positivo e inestable, provocando la reacción del compuesto con las moléculas de agua (oxidación) presentes en la solución, para volver a su estado neutro y estable (reacción 2 y 3). Mientras el electrón que se separó de la capa de valencia pasa hasta la capa del semiconductor, para reaccionar con el oxígeno molecular (reducción) y de esa forma alcanzar nuevamente su estabilidad (reacción 4) (Legrini *et al.*, 1993; Fox, *et al.*, 1993; Fernando *et al.*, 2004).



Dónde: hv (Fotón), $\cdot OH$ (Radical hidroxilo), O_2° (Radical superóxido)

En el caso de la oxidación de la molécula de agua (reacción 2 y 3), la formación de radicales hidroxilos es inmediata, mientras que en el proceso de reducción del oxígeno molecular (reacción 4) el producto resultante es un radical superóxido, que después de su formación comenzará una serie de reacciones oxidativas hasta la formación de radical hidroxilo (Legrini et al., 1993; Fox *et al.*, 1993; Fernando *et al.*, 2004). La fotocatalisis heterogénea se comenzó a estudiar desde el 1972 (Fujishima & Honda, 1972) y hasta la actualidad es ampliamente investigada para la degradación de distintos contaminantes.

3.7 Factores que afectan el proceso de fotocatalisis

Como todo proceso químico, la fotocatalisis cuenta con factores físicos y químicos que puedan afectar su eficiencia o incluso llegar a la inhibición del proceso (Fernando *et al.*, 2004). Los factores más significativos se indican a continuación:

- Concentración de fotocatalizador: En un principio existe una relación directamente proporcional entre la dosis de fotocatalizador y la eficiencia registrada, pero llega un punto en que los efectos de turbidez provocados por las partículas del fotocatalizador dificultan la penetración de la luz generando una disminución de la eficiencia.
- Concentración de oxígeno: Como se explicó con la Reacción 4, los electrones que se separen de la capa de valencia del semiconductor, van a reaccionar con el oxígeno molecular presente en la solución, siendo una de las fuentes de generación de radicales hidroxilos. Es por esto, que la presencia de oxígeno en la solución es indispensable para una buena eficiencia del proceso.
- Temperatura y pH: Para el caso de la temperatura se ha demostrado que no afecta de manera significativa la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. En el caso del pH, va a depender del catalizador que se esté utilizando; mientras que, en el caso del dióxido de titanio, al ser un compuesto de carácter anfótero, es importante trabajar a un pH distinto al de su punto isoeléctrico (pH=7) para no afectar la velocidad y eficiencia del proceso.
- Concentración inicial del contaminante: Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-

Hinshenlwood, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato”.

- Calidad del agua a tratar: Uno de los factores más relevantes es la presencia de interferentes en el agua que se quiera tratar, algunos ejemplos de éstos son la turbidez, sólidos en suspensión, materia orgánica u otro compuesto químico presente en la solución. Para el caso de la turbidez, su efecto está asociado con la inhibición del traspaso de luz en el medio acuático, mientras que, la materia orgánica actúa como un competidor por los sitios activos del catalizador y en la absorción de los fotones presentes en el medio (Guo *et al.*, 2017).
- Nitrato (NO_3^-): El nitrato es un compuesto que se encuentra comúnmente en los cuerpos de aguas a nivel mundial, la fotólisis de este compuesto puede generar radicales hidroxilos, por lo que su presencia en el ambiente a concentraciones bajas puede representar un aspecto positivo para el proceso de fotocatalisis. Sin embargo, se ha demostrado, que un exceso de nitrato, es decir, sobre los 2 mM, puede generar inhibición o reducir la eficiencia de la fotocatalisis, esto debido a que los iones de NO_3^- pueden ser adsorbidos por el catalizador y competir directamente por los sitios activos de éste (Guo *et al.*, 2017).
- Bicarbonato (HCO_3^-): El bicarbonato es considerado un scavenger natural de radicales hidroxilos, esto debido a que la reacción entre $\cdot\text{OH}$ y el bicarbonato o ion bicarbonato genera la formación de radicales carbonatos ($\cdot\text{CO}_3^-$), que si bien también son una especie oxidativa son más selectivos y menos reactivos en comparación con los $\cdot\text{OH}$. Por todo esto, la presencia de bicarbonato puede generar una inhibición o dificultad en el proceso de fotocatalisis, aunque va a ser dependiente del compuesto que se esté degradando y su afinidad con los radicales carbonatos (Guo *et al.*, 2017).
- Otros scavengers: En el proceso de fotocatalisis existen diversas especies reactivas que generan las reacciones de formación de los $\cdot\text{OH}$ y la oxidación de los compuestos presentes en el medio, algunas de éstas son: hueco en la capa de valencia (h^+), electrón (e^-), radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) y oxígeno molecular (O_2). Pero, al igual que el bicarbonato, existen compuestos en el medio que pueden reaccionar con estas especies reactivas e inhibir ciertas etapas de la fotocatalisis, específicamente en Guo *et al.*, 2017, se estudiaron los siguientes scavengers: (1) el isopropanol como scavenger de los $\cdot\text{OH}$, (2) metanol y yoduro de potasio como scavengers del h^+ y $\cdot\text{OH}$, (3) benzoquinona como scavenger de $\cdot\text{O}_2^-$ y (4) azida de sodio como scavenger del O_2 . El efecto de cada scavenger en la eficiencia de la fotocatalisis va a depender de la influencia de la especie reactiva en la

degradación del compuesto objetivo, en el caso de Guo *et al.*, 2017, se llegó al resultado que para la degradación de rodamina B, la inhibición de la formación de los $\cdot\text{OH}$ por (1) y (2) eran los que más afectaban a la fotocatalisis.

3.8 Transformación de Atrazina a través de fotocatalisis con TiO_2

Entre los contaminantes estudiados se encuentra el herbicida atrazina, empleado en el proceso fotocatalítico el TiO_2 como semiconductor. Según, Parra *et al.*, 2004 este proceso ha presentado excelentes resultados en la eliminación de este compuesto; se logró llegar a niveles de degradación entre un 80% y 90% cuando es utilizado el TiO_2 en suspensión y en anillos respectivamente, todo esto en periodos de tiempo inferiores a dos horas, como se muestra en la figura 3:

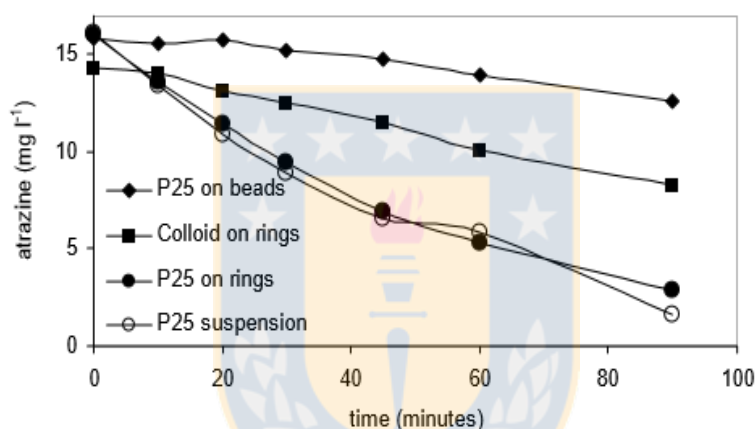


Figura 3. Degradación de atrazina utilizando dióxido de titanio como fotocatalizador.

Fuente: (Parra *et al.*, 2004)

A su vez, este estudio, demostró que factores como: pH, concentración inicial de contaminante y temperatura, son variables que afectan la cinética y eficiencia de la fotocatalisis. Donde, una mayor concentración inicial del compuesto a degradar va a generar cinéticas de transformación de ATZ más lentas en comparación con las muestras de menor concentración. Mientras que, para el caso del pH, el estudio demostró que a medida que el pH se hacía más alcalino, la cinética de degradación de la atrazina se hacía más lenta. Por último, para el caso de la temperatura se puede observar que las cinéticas de degradación de la ATZ no presentan cambios significativos al aumentar la temperatura, por lo que se puede considerar que esta variable no es influyente para la degradación del compuesto.

En la figura 4 se registran los gráficos obtenidos desde Parra *et al.*, 2004.

Figura 4 A:

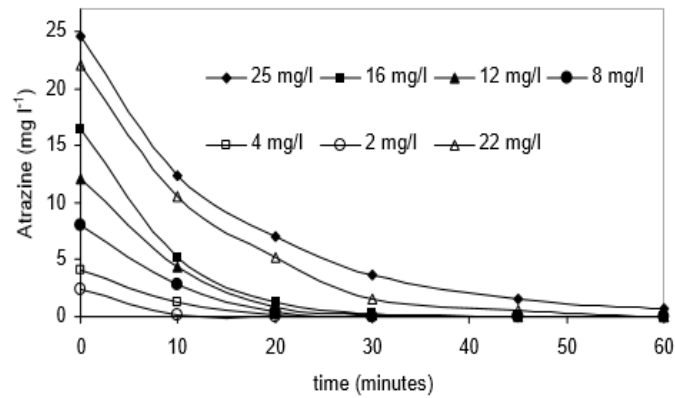


Figura 4 B:

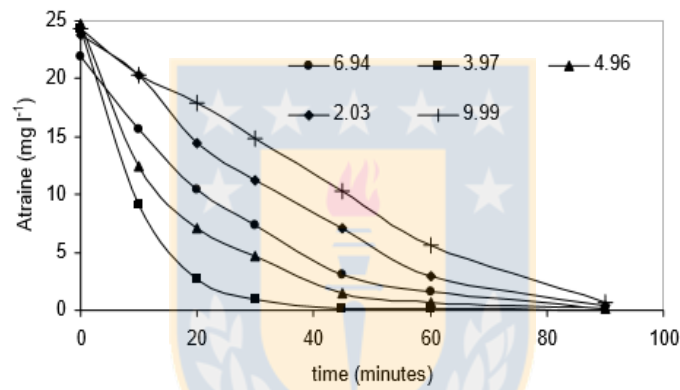


Figura 4 C:

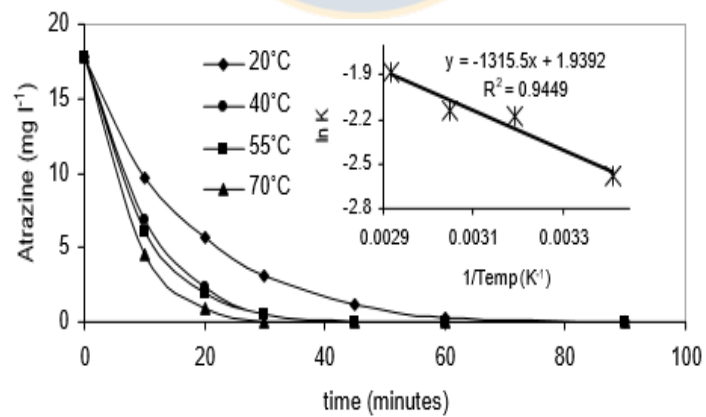


Figura 4. Efectos de la concentración inicial de atrazina (A), Efecto del pH de la solución (B) y efecto de la temperatura de la solución (C).

Fuente: (Parra et al., 2004)

3.9 Fotocatálisis heterogénea con Oxiyoduro de Bismuto

Si bien ha demostrado que el TiO_2 es un buen catalizador y que puede lograr buenos resultados en la transformación de compuestos orgánicos de alta complejidad, presenta una característica que lo hace poco eficiente en relación a otros catalizadores y, es que, al solo ser foto excitable con luz ultravioleta, haciendo que desaproveche una gran parte del espectro de luz solar (Fernando *et al.*, 2004).

Por eliminar esta gran limitación, durante la última década se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar materiales que presenten la característica de ser foto-excitables a longitudes de onda del “espectro visible”.

Dentro de este, grupo de materiales se presentan los oxihaluros de bismuto (BiOX ; X: F, Cl, Br, I), pertenecientes a la familia de compuestos basados en bismuto (Bi). En su estructura se cuenta con presencia de los halógenos, del Grupo XVII A de la tabla periódica, donde se encuentra el flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br) y Yodo (I), que al juntarse forman los compuestos híbridos conocidos por: Oxiyoduro de Bismuto (BiOI), el Oxicloruro de Bismuto (BiOCl) y el Oxibromuro de Bismuto (BiOBr) y Oxifluoruro de Bismuto (BiOF).

Estos compuestos comenzaron a atraer la atención de la comunidad científica debido a que poseen características ópticas y electrónicas que los hacen excelentes candidatos como fotocatalizadores, sobre todo el BiOI que resulta activable bajo radiación solar, por el bajo “energy band gap” (intervalo de banda de energía) que presenta. Otra característica destacable en este compuesto para el proceso de fotocátalisis es su estructura en capas con un campo eléctrico estático interno perpendicular a las capas del catalizador, lo que podría inducir una separación efectiva en la foto generación del par electrón-hueco (Liu *et al.*, 2013). Este es un compuesto ternario con una estructura estratificada, caracterizado por losas $[\text{BiO}_2]^{2+}$ intercaladas con losas dobles de átomos de yodo (Liu *et al.*, 2014). El trabajo de Lv *et al.*, 2018, destaca al BiOI sobre el resto de los oxihaluros de bismuto por su mejor foto respuesta ante longitudes de onda del espectro visible y oxidar ciertos compuestos orgánicos, en su caso se utilizó como compuesto objetivo el colorante rodamina B.

Algunos ejemplos de aplicación de los BiOX la degradación de micro contaminantes tales a: fármacos y colorantes se encuentran en la Tabla 8:

Tabla 8. Aplicación de BiOCl, BiOBr y BiOI para la degradación de varios contaminantes.

Oxihaluros de Bismuto	Contaminantes	Porcentaje de degradación (%)	Materiales y métodos	Ref.
BiOI	Fenol	7,5%	Lámpara de halógena 500W 100 mg de catalizador en 50 mL.5 mg/L fenol Tiempo de reacción 30 minutos	(Li, B <i>et al.</i> , 2018)
BiOI	p-cloroanilina (PCA)	12%	Lámpara de Xenón 300W 80 mg de catalizador en 100 mL. 20 mg/L PCA Tiempo de reacción 120 minutos	(Li, H <i>et al.</i> , 2018)
BiOI	Naranja de Metilo	27,6%	Lámpara de xenón 500W 0,05 gramos catalizador 10 mg/L naranjade metilo. Tiempo de reacción 4 horas.	(Liu <i>et al.</i> , 2013)
BiOCl	Ampicilina	38%	Dosis catalizador 50 mg/50 mL. Intensidad de la luz: $35 \cdot 10^3 \pm 100$ Lx PH=6 Tiempo de reacción 60 min.	(Priya <i>et al.</i> , 2016)
BiOI	Azul de metileno (MB)	54,7%	Lámpara LED 20W. 24 mg/L MB Tiempo de reacción 30 min.	(Dossin <i>et al.</i> , 2018)
BiOCl	Carbamazepina	58,3%	Lámpara de Xenón 300W 1 g/L catalizador Tiempo de reacción 3 horas	(Meribout <i>et al.</i> , 2016)
BiOI	Rodamina B (RhB)	81,19%	200 mg de catalizador en 200 mL. $1 \cdot 10^{-5}$ de RhB Tiempo de reacción 180 min	(Intaphong <i>et al.</i> , 2018)
BiOCl	Carbamazepina	89,8%	Lámpara de xenón 500W. 2 mg/L Carbamazepina Tiempo de reacción 60 min.	(Chen <i>et al.</i> , 2017)
BiOBr	Ciprofloxacina (CIP)	100%	Lámpara halógena 400W 0,02 gramos de catalizador 5 mg/L de CIP Tiempo de reacción 140 min	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)

Fuente: (Liu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015; Priya *et al.*, 2016; Meribout *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017; Li, B *et al.*, 2018; Li, H *et al.*, 2018; Dossin *et al.*, 2018; Intaphong *et al.*, 2018)

Como se observa en la tabla anterior los BiOX han resultado excelentes candidatos a emplearse en los procesos de fotocatalisis heterogénea, destacando su gran capacidad para degradar compuestos orgánicos, siendo los más destacables la

remoción de Carbamazepina, ciprofloxacina y los colorantes rodamina B y azul de metileno, que son compuestos similares al compuesto modelo secundario naranja de metilo.

Por lo anteriormente expuesto, en la presente investigación, se decide utilizar como fotocatalizador el oxyoduro de bismuto (BiOI) y el dióxido de titanio como fotocatalizadores que posibilitan el proceso fotocatalítico.

3.10 Matriz de agua natural y el efecto de la materia orgánica natural en el proceso de fotocatálisis heterogénea.

La materia orgánica (MON), es uno de los constituyentes más importantes de las aguas superficiales a nivel mundial. Se encuentra en el agua potable que es distribuida a las distintas urbanizaciones, además la MON es responsable de muchas interacciones ocurridas durante los procesos de tratamiento de agua y procesos naturales, siendo uno de los principales precursores de la formación de productos de desinfección a la hora de aplicar cloro en el tratamiento del agua potable (Doll *et al.*, 2005).

La MON es una mezcla compleja y variada de compuestos aromáticos e hidrocarburos alifáticos con grupos funcionales tales como amidas (-CONH₂), carboxilos (-COOH), hidroxilos (-OH), cetonas (-COR'), entre otros. Esta materia orgánica puede provenir tanto de fuentes naturales como antrópicas, siendo algunos ejemplos la presencia de compost, bio-sólidos o el derrame de vertederos sanitarios. Además, se pueden identificar dos tipos principales de MON: la materia orgánica insoluble (IOM), generalmente la más abundante, en condiciones normales de suelo son insolubles y la materia orgánica disuelta (DOM), ésta última puede migrar al agua desde fuente naturales o antrópicas, como las nombradas anteriormente (Garrido *et al.*, 2016).

Las sustancias que componen la DOM tienen la capacidad de retener y/o movilizar ciertos contaminantes orgánicos e inorgánicos en el medio ambiente, donde el tipo y naturaleza de los grupos funcionales presentes como carboxilo, fenol (-C₆H₅OH), alcohol y metoxilo (-OCH₃), son los que van a influir en la capacidad de interacción con los distintos contaminantes presentes en el medio acuático (Garrido *et al.*, 2016). En la tabla 9 se muestran estudios realizados en el río Biobío, donde se entrega la caracterización de su matriz de agua.

Tabla 9. Caracterización de la matriz de agua del Río Biobío, Chile.

Sector	C _{org} (mg/L)	pH	Sólidos suspendidos (mg/L)	Alcalinidad (mg/L como CaCO ₃)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Referencias
Concepción	4.30 ± 0,71	7.56 ± 0.00	9.97 ± 0.33	-	-	Garrido <i>et al.</i> , 2016
Concepción	4.9 ± 0.4	7.4 ± 2	-	28,8	1,64	Rozas <i>et al.</i> , 2016

Fuente: (Garrido *et al.*, 2016; Rozas *et al.*, 2016)

En relación, el efecto de la MON en el proceso de fotocátalisis se puede observar en la Tabla 10:

Tabla 10. Efecto de la materia orgánica disuelta en la transformación de norfloxacin a través de fotocátalisis con BiOBr/Fe.

Compuesto de bismuto utilizado	Contaminante objetivo a transformar	Concentración de materia orgánica disuelta (mM)	Porcentaje de transformación (%)
BiOBr/Fe ₃ O ₄ (*)	Norfloxacin	0	99,8
		2,5	81,3
		5	70,5
		10	55,31

Fuente: (Guo *et al.*, 2017)

(*) Concentración catalizador 0,5 g/L; Concentración norfloxacin 10 mg/L; pH 7,3 ± 0,2.

Como se observa en la tabla 10, a medida que la concentración de MON aumenta en la solución, la efectividad de la transformación del contaminante disminuye significativamente. Esto se atribuye a dos situaciones, la primera es que la MON actúa como un competidor en la absorción de fotones en presencia de irradiación de luz UV-Visible, llegando incluso a absorber más que el propio catalizador y de esta forma afectando directamente la generación de radicales hidroxilos. La segunda es que, al aumentar la concentración de interferentes en la solución, los radicales hidroxilos formados también oxidaran estos interferentes disminuyendo la oxidación del contaminante objetivo (Guo *et al.*, 2017).

Si bien, se ha demostrado que la fotocátalisis heterogénea es una alternativa factible para degradar contaminantes orgánicos de alta complejidad, existe la incertidumbre de qué tan efectivo es el proceso a la hora de trabajar en condiciones reales como emplear agua natural. En la literatura, la gran mayoría de los estudios utilizan una matriz de agua ultra pura sin ningún interferente que pudiera ocasionar la inhibición de la degradación del contaminante objetivo. Por lo anterior, este importante factor conocido como la MON, e influyente en el proceso fotocatalítico si se utilizan aguas reales, será objeto de estudio en este trabajo.

3.11 Reusabilidad de los catalizadores

La reusabilidad de un catalizador es otro factor relevante a la hora de pensar en su utilización en procesos de tratamiento reales a gran escala, debido a los costos asociados a la operación de filtración y a los posibles problemas ambientales que podría generar la pérdida de catalizador y el transporte de partículas de tamaño nanométrico. Algunos estudios muestran los ciclos de recuperación y lavado del fotocatalizador, con el fin de aumentar su vida útil.

En Hao *et al.*, 2012, para demostrar la reusabilidad del catalizador BiOI, se realizaron tres ciclos de reutilización, tal como se indica en la figura 5 (a).

Por otra parte, en Ai *et al.*, 2014, bajo la misma premisa del párrafo anterior, demostró la reusabilidad del BiOI realizando cinco ciclos de reutilización, llegando a los resultados indicados en la figura 5 (b). En ambas figuras, se observa una disminución de la eficiencia de remoción después del primer ciclo, la cual se mantiene para los ciclos posteriores. Lo anterior se explica por la pérdida de masa del fotocatalizador durante los procesos de lavado, sedimentación y a la disminución de los sitios activos en la superficie del mismo.

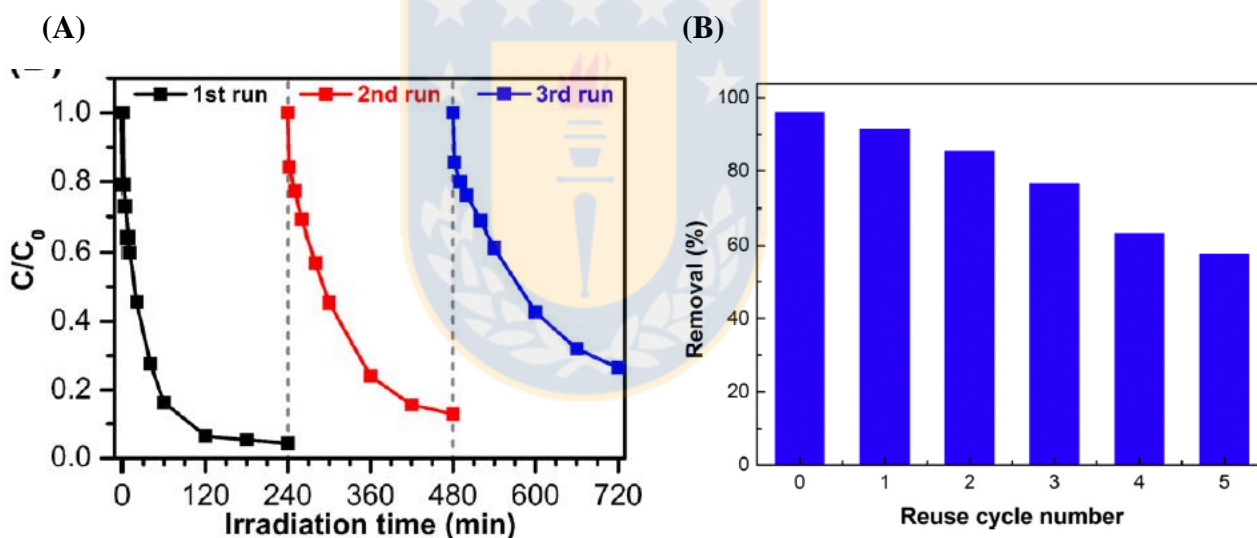


Figura 5. Reusabilidad del fotocatalizador BiOI. El ejemplo (a) presenta tres ciclos y el ejemplo (b) presenta cinco ciclos.

Fuente:(a) Hao *et al.*, 2012; (b) Ai *et al.*, 2014.

Finalmente, como último objetivo de trabajo se evalúa la reusabilidad del fotocatalizador BiOI para determinar cuántos ciclos podría reutilizarse este fotocatalizador, analizando las pérdidas de masa después de cada ciclo de lavado y qué tanto afecta eficiencia de remoción del naranja de metilo.

4 METODOLOGÍA

4.1 Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos utilizados durante el proceso de investigación en laboratorio fueron: atrazina estándar 99,1% (Sigma-Aldrich); Atranex (90% Atrazina); naranja de metilo (Sigma-Aldrich); TiO_2 Degussa P-25; hidróxido de sodio (Merck); ácido nítrico 65% p.a (Merck); metanol grado HPLC (Merck); sodio fosfato monobásico 1-HID (Winkler); pH-metro Orion 3 Star pH Benchtop; lámpara de xenón 35W; espectrofluorímetro PerkinElmer LS45; reactor fotocatalítico de borosilicato 300mL; HPLC Merck Hitachi modelo Elite Lachrom; espectrofotómetro UV-Visible Genesys 5.

4.2 Síntesis y caracterización del fotocatalizador BiOI

La síntesis del BiOI se realizó de acuerdo a Henríquez *et al.*, 2017, modificado de Wang *et al.*, 2015. Se disolvió $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) en 100 mL de solución de ácido acético L-1 (1,57 mol) para obtener la solución A. Se preparó la solución B disolviendo 10 mmol de KXs (X=I) en 100 mL de agua destilada. La solución B se añadió lentamente a la solución A gota a gota durante 2 horas para formar un precipitado coloreado. El pH de la suspensión se ajustó a 7 y la solución resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego, la suspensión se filtró, se lavó con agua destilada y se secó completamente a 70 °C durante un mínimo de 12 horas.

Los patrones XRD se obtuvieron usando un difractómetro Bruker D4 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154059\text{nm}$). El rango de 2θ se escaneó entre 10 y 80° a una velocidad de 0.02°/s. La identificación de las fases se logró mediante el uso de la base de datos Crystallography Open Database

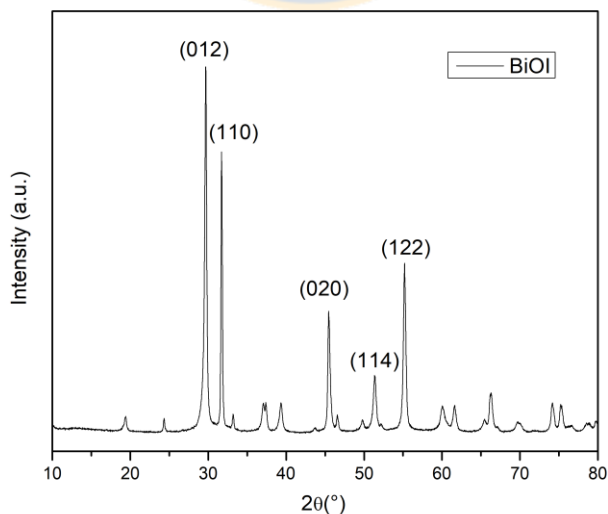


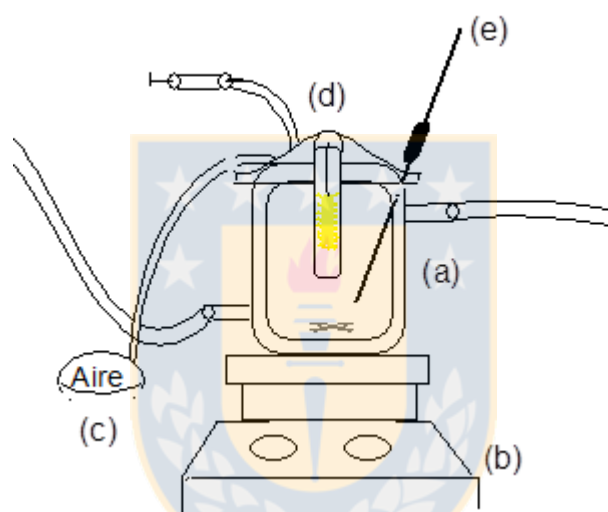
Figura 6. Patrón XRD del BiOI.

Fuente: elaboración propia

4.3. Reactor fotocatalítico

El sistema fotocatalítico mostrado en la (Figura 7), se encuentra compuesto por un reactor fotocatalítico de boro silicato transparente con un volumen de 300 mL y una camisa de baño, la cual se encuentra conectada a una conexión de agua que le suministra un flujo constante al sistema, con el fin de mantener control de la temperatura durante toda la reacción. Para medir y llevar registro de la temperatura se utilizó un termómetro de mercurio.

Con el fin de tener una distribución uniforme del fotocatalizador dentro del reactor, se utilizó un agitador magnético a una velocidad de agitación de 500 rpm durante toda la reacción. Además, fue suministrado O₂ para aumentar la eficiencia del proceso.



*Figura 7. Esquema del sistema fotocatalítico: (a) Foto reactor de 300 ml; (b) Agitador magnético; (c) Adición de aire; (d) Lámpara de Xenón; (e) Termocopla.
Fuente: (Malverde, 2014)*

Como fuente de luz se utilizó una lámpara de xenón de 35W, la cual simula el espectro solar ($350 < \lambda < 800$ nm) como se observa en la figura 8.

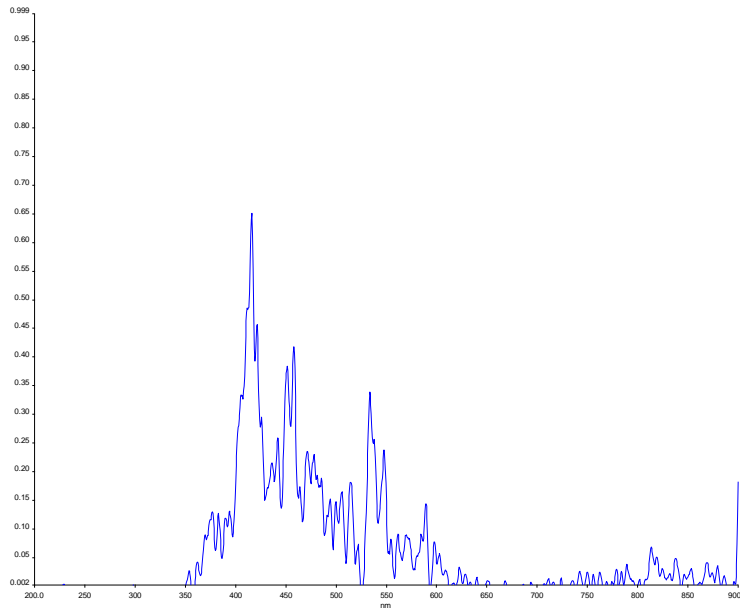


Figura 8. Espectro de la lámpara de xenón.
Fuente: elaboración propia.

4.4 Enfoque experimental

Para el desarrollo de la parte experimental se utilizaron dos matrices de agua: (1) agua nanopure obtenida en el laboratorio a través del sistema nanopure (modelo D 4752) y (2) agua extraída del río Biobío el día 10 de julio de 2018. En la figura 9 se muestra un esquema resumen de los experimentos y las reacciones realizadas.

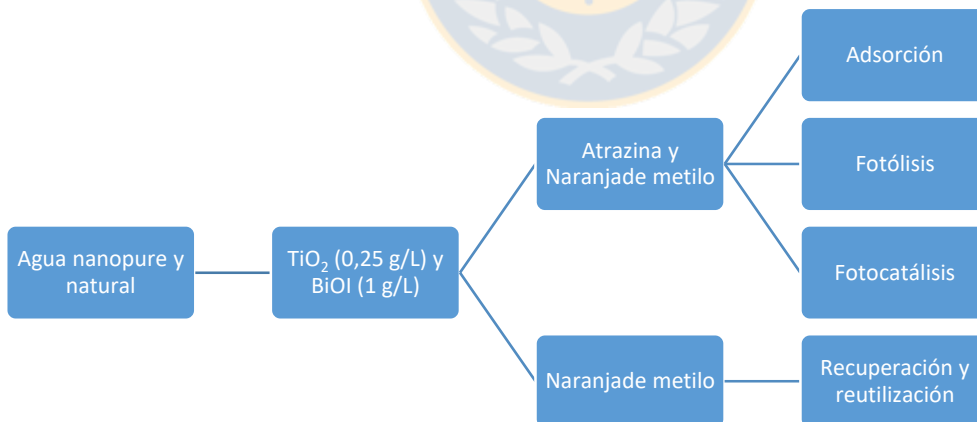


Figura 9. Esquema resumen de los experimentos y reacciones realizadas.
Fuente: elaboración propia.

Todas las reacciones indicadas anteriormente fueron realizadas en un comienzo a través de triplicados y posteriormente con duplicados, todo esto para asegurar que

los resultados presentados en esta habilitación profesional puedan ser replicados en otros estudios.

4.4.1. Experimentos realizados en agua nanopure

4.4.1.1 Experimentos con dióxido de titanio

a) Contaminante modelo: naranja de metilo

Se preparó una solución de naranja de metilo, a una concentración de 10 mg/L y pH de $7 \pm 0,2$, unido a esto se prepararon soluciones de hidróxido de sodio y ácido nítrico, a una concentración de 0,2 M. Estas soluciones fueron utilizadas para regular el pH de la solución durante la reacción. Se puso en contacto dentro del reactor la solución de naranja de metilo y el TiO_2 con una concentración de 0,25 g/L.

Para evitar la influencia de luz externa al sistema se cubrió el reactor con papel de aluminio. Para determinar la transformación de naranja de metilo, en el proceso fotocatalítico, se realizaron tres experimentos:

- ❖ Reacción de adsorción: reacción en ausencia de una fuente de luz. Se realizó en un vaso de precipitado de 600 ml, constó de la adición de 300 mL de la solución de naranja de metilo en combinación con 0,075 g de TiO_2 , el vaso fue completamente tapado con papel de aluminio.
- ❖ Reacción de fotólisis: reacción en ausencia de TiO_2 . Se realizó en el sistema fotocatalítico y constó con la exposición de 300 mL de la solución de naranja de metilo a la fuente de luz.
- ❖ Reacción de fotocatalisis: reacción realizada en el sistema fotocatalítico. Contó con una fase en ausencia de luz de 45 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción y posteriormente se encendió la lámpara para iniciar la reacción de fotocatalisis. Posterior, se adicionó 300 mL de la solución de naranja de metilo en conjunto con 0,075 g de TiO_2 , dicha combinación fue expuesta a la fuente de luz.

Las reacciones descritas anteriormente tuvieron un tiempo de duración de 90 minutos y pH de $7 \pm 0,2$, se tomaron muestras de 5 mL en períodos de tiempo determinados. Dichas muestras fueron tomadas por pipetas Pasteur, de forma posterior pasaron a jeringas equipadas con filtros PVDF (0,22 μm), para ser filtradas y colocadas en una cubeta de plástico de 3 ml. Finalmente, las cinéticas de reacción se siguieron mediante un espectrofotómetro UV-VIS a la longitud de onda de 465 nm (Marín *et al.*, 2007).

b) Contaminante modelo: atrazina

Se preparó una solución con una concentración de atrazina de 3 mg/L, pH = $7 \pm 0,2$ y masa de TiO_2 fue 0,075 g. Las cinéticas de reacción se siguieron pasando las muestras a viales de 1,5 ml, para posteriormente analizarlas mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

4.4.1.2 Experimentos con Oxiduro de bismuto

Para el caso del BiOI, la concentración de catalizador seleccionada fue de 1g/L, la cual fue estudiada mediante cinéticas de degradación. Para determinar la transformación de naranja de metilo en el proceso fotocatalítico, se realizaron los experimentos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis.

4.4.2 Experimentos realizados con agua del río Biobío

El agua del río Biobío fue almacenada en una cámara de frío para evitar su deterioro con el pasar del tiempo. Cada vez que se utilizaba se colocaba en un vaso de precipitado hasta alcanzar la temperatura ambiente. De esta forma se evita la formación de burbujas por el cambio de temperatura. Una vez que sucedía esto, se filtraba al vacío pasándola por un filtro de membrana de 0,45 μm PVDF (Milipore).

4.5 Métodos analíticos

4.5.1 Análisis mediante espectrofotometría UV-Visible.

Para el análisis de las concentraciones del compuesto secundario naranja de metilo se utilizó la tecnología de espectrofotometría UV-Visible, utilizando un equipo Genesys 5. Este equipo cuenta con un ancho espectral de 5 nm, un sistema óptico de haz-dividido con doble detector y un rango de longitud de onda que va desde los 200 hasta los 1100 nm.

Como se indicó, para las reacciones con naranja de metilo se tomaron muestras en tiempos determinados, las cuales se extrajeron con jeringas de 5 mL y posteriormente fueron pasadas por filtros de 0,22 μm PVDF (Milipore) y depositadas en cubetas de plástico de 3 mL. Dichas cubetas fueron llevadas al espectrofotómetro UV-Visible utilizado donde se tomaron los valores de absorción a 465 nm para cada una de las muestras.

4.5.2 Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

El sistema HPLC utilizado durante los análisis del contaminante modelo Atrazina es el Merck Hitachi Modelo Elite Lachrom, el cual se encontraba equipado con una columna C18-HPLC (Perkin Elmer) de 5 μm . La fase móvil utilizada en el sistema estaba compuesta de Sodio Fosfato Monobásico 1-HID y Metanol grado para HPLC en las proporciones de 30:70 respectivamente, dicha fase móvil es bombeada a través de la columna la cual cuenta con una fase estacionaria.

Para el análisis y cuantificación del contaminante modelo, se utilizó un flujo constante de fase móvil de 0,8 mL/min, con una inyección de 10 μL por muestra, lo que corresponde al volumen máximo de inyección disponible en el sistema de jeringas del HPLC.

Para la cuantificación y determinación de los peak entregados por el sistema HPLC, se utilizó el software Ezchrom elite en su función offline, el cual realiza la integración de los peak, lo que permite la obtención de las concentraciones del contaminante

modelo para cada una de las muestras ingresadas. En la figura siguiente se observa el cromatograma entregado por HPLC para la muestra de ATZ.

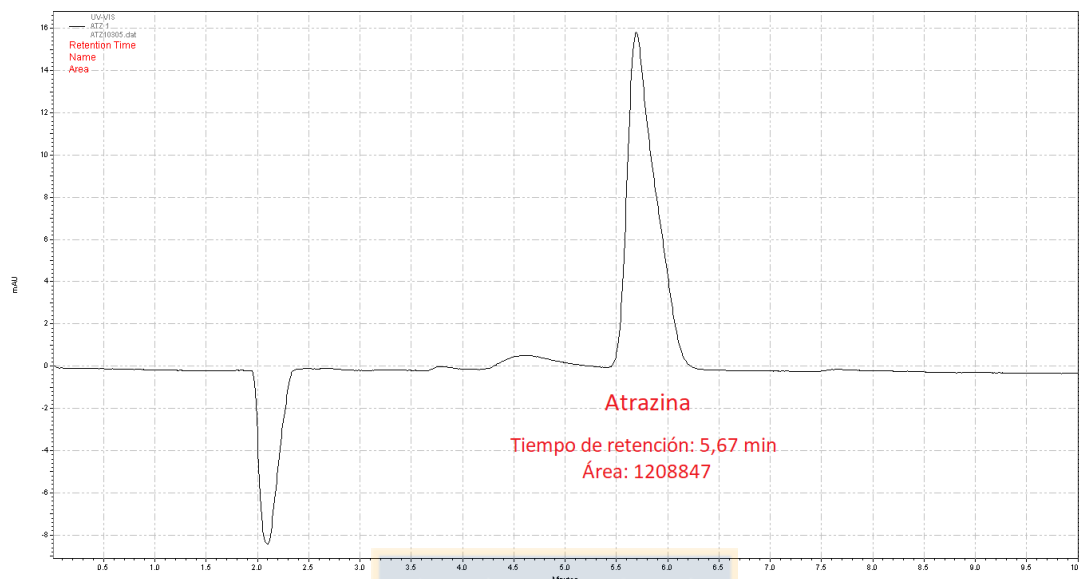


Figura 10. Ejemplo de cromatograma entregado por el HPLC para una muestra de ATZ con una concentración de 3 mg/L.

Fuente: elaboración propia.

Para la curva de calibración del contaminante modelo, se procedió a preparar una serie de disoluciones del compuesto en su grado analítico de HPLC junto con agua nanopure hervida y posteriormente enfriada hasta alcanzar la temperatura ambiente. Dichas disoluciones fueron preparadas entre los 0,1 y 5 mg/L intentando formar un aumento lineal en la concentración de las disoluciones. Finalmente, a través del software Excel, se procedió a determinar la línea de tendencia, la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación lineal (R^2). La figura 11 muestra la curva de calibración para atrazina:

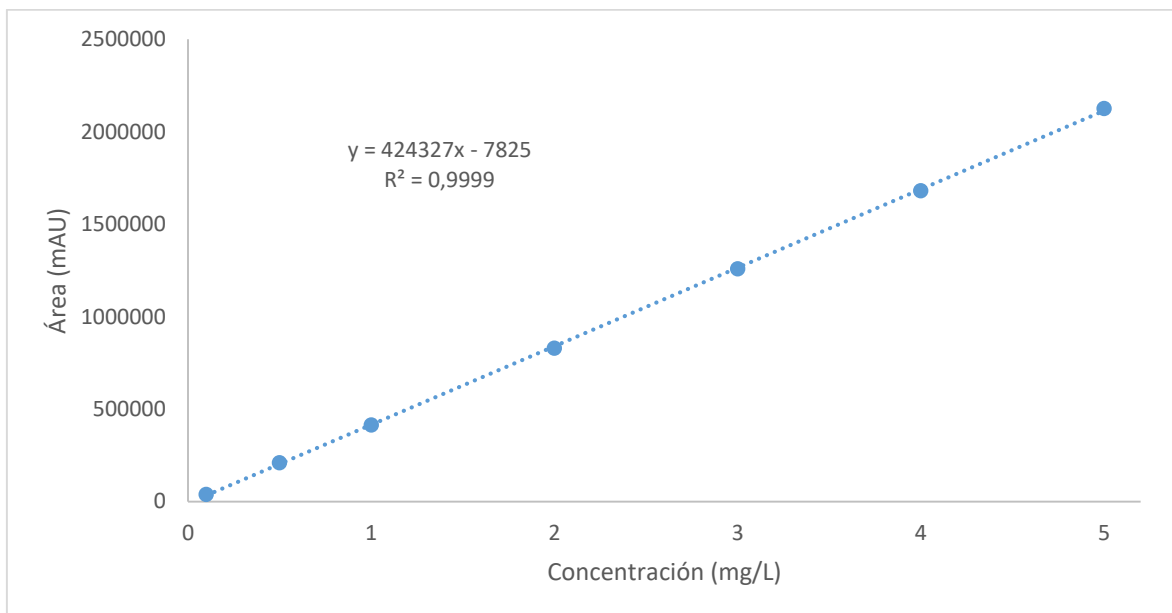


Figura 11. Ejemplo de curva de calibración de atrazina analizada por HPLC-UV-Vis medido a 222 nm, realizada el 3 de mayo de 2018.

Fuente: elaboración propia.

Ambas técnicas analíticas fueron validadas previamente en el laboratorio de recursos renovables del Centro de Biotecnología de la Universidad de Concepción, por lo que en este proyecto de habilitación profesional solo se hizo uso de los métodos previamente implementados.

4.6 Reutilización del catalizador BiOI

El proceso de recuperación y reutilización del BiOI se inició almacenando el catalizador y la solución utilizada en un vaso de precipitado, dejando sin ningún tipo de agitación durante 30 minutos para permitir la sedimentación natural de catalizador, de forma posterior se procedió a filtrar al vacío la solución con el fin de recuperar el BiOI, para realizar esto se filtró lentamente la solución por una membrana PVDF de 8-12 μm , hasta retener la mayor cantidad de catalizador posible, finalmente se depositó el papel filtro junto con el BiOI en una placa de Petri secando a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 12-16 horas. El proceso anterior se realizó para tres ciclos de lavado y recuperación utilizando como compuesto objetivo el naranja de metilo, debido a que, éste compuesto fue el que presentó mejores resultados con el fotocatalizador BiOI, tanto a nivel de adsorción como de transformación con la fotocatálisis heterogénea.

De forma paralela a lo indicado en el párrafo anterior, se procedió a pesar el fotocatalizador BiOI antes y después de cada ciclo de lavado y recuperación, con el fin de poder estimar la masa perdida por cada uno de estos ciclos. Para llevar a cabo éste proceso, se utilizó una balanza analítica modelo 1702 HP-8.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se exponen en este informe de habilitación profesional demuestran la capacidad oxidativa de los dos fotocatalizadores estudiados, destacando su capacidad de adsorción y degradación para ambos compuestos modelos. Además, como se indicó en la sección de metodología, las reacciones realizadas fueron tres: (1) adsorción, (2) fotólisis y (3) fotocatalisis, todo esto con el fin de determinar la eficiencia neta de los radicales hidroxilos dentro de la oxidación de la atrazina y el naranja de metilo.

De acuerdo a los parámetros de trabajo durante todos los experimentos, la reacción de hidrólisis debería ser despreciable, ya que, dicha reacción ocurre en pH menores a 3 y a temperaturas sobre los 20°C (Li et al., 2011).

5.1 Resultados de experimentos realizados en agua nanopure.

5.1.1 Resultado de experimentos realizados con naranja de metilo.

5.1.1.1 Cinéticas de adsorción de los catalizadores utilizados.

Lo primero que se analizó dentro de las reacciones en la matriz de agua nanopure fue la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores frente al compuesto modelo NM, estos resultados se indican en la figura 12.

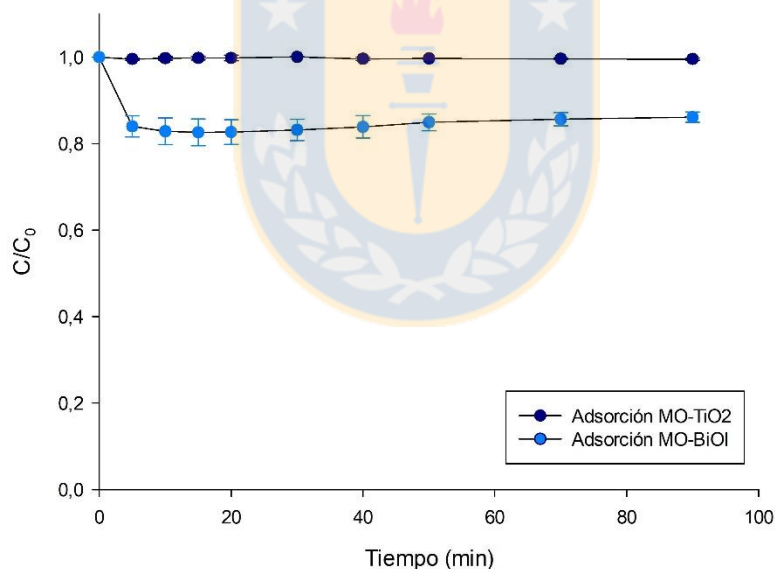


Figura 12. Cinética de adsorción del naranja de metilo con TiO_2 y $BiOI$, a una concentración de 10 mg/L.

Las cinéticas de adsorción de NM realizadas en agua nanopure por parte de ambos catalizadores, entregaron que después de los 90 minutos de reacción se registró una disminución en la concentración de NM de 0,45% para el TiO_2 , lo que indica que el fenómeno de adsorción no gobierna la remoción del compuesto en las reacciones posteriores. Mientras, en el caso del $BiOI$ se aprecia que, si existió una adsorción del compuesto objetivo, alcanzando su valor máximo a los 20 minutos,

donde se registró una disminución en la concentración de NM de 17,3%, posterior a este tiempo se comenzó a observar un leve fenómeno de desorción por parte del catalizador, que dio como resultado que después de los 90 minutos de reacción, se alcanzara una disminución en la concentración de NM de 13,87%, valor que es un 3,44% menor al registrado en el minuto 20. Por lo que, a diferencia del caso del TiO_2 , la adsorción por parte del BiOI si es un fenómeno que posee influencia dentro de los procesos oxidativos registrados a continuación.

5.1.1.2 Cinética de fotólisis del naranja de metilo.

Al igual que para el caso de la adsorción, previo a las reacciones de fotocatalisis se realizó una reacción de fotólisis de NM, para ver qué tan influyente es este proceso dentro de la oxidación del compuesto, los resultados obtenidos se entregan en la figura 13.

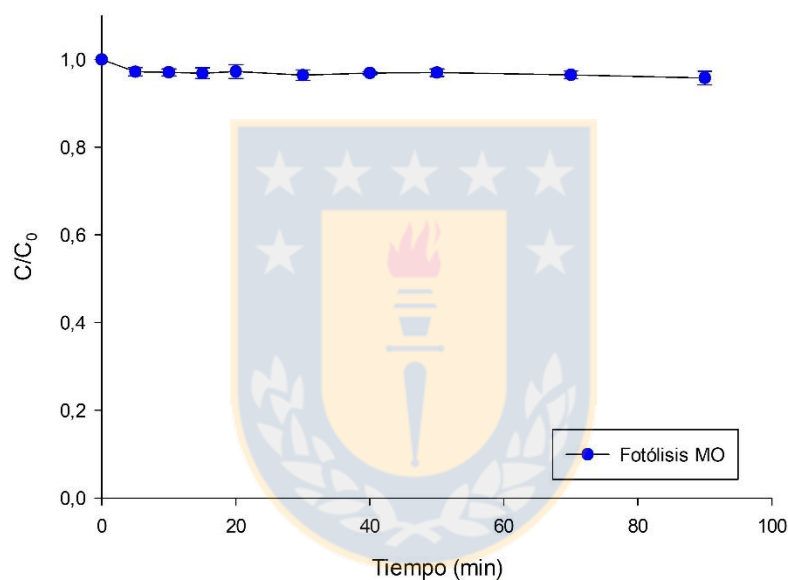


Figura 13. Cinética de fotólisis del naranja de metilo, a una concentración de 10 mg/L.

La cinética de fotólisis del NM en agua nanopure, después de los 90 minutos de reacción registró una disminución en la concentración de 4,22%, lo cual hace que la fotólisis del NM no sea influyente en los resultados de degradación obtenidos con la fotocatalisis. Este valor de degradación tiene relación con otras investigaciones registradas en literatura, como es el caso de Hernández *et al.*, 2012, donde, después de 3 horas de reacción la fotólisis del NM no superó el 10% de degradación.

5.1.1.3 Cinética de fotocatalisis con los catalizadores utilizados.

Una vez realizadas las reacciones de fotólisis y adsorción, se llevó a cabo la reacción de fotocatalisis en la matriz de agua nanopure para ambos fotocatalizadores, los resultados se entregan en la figura 14.

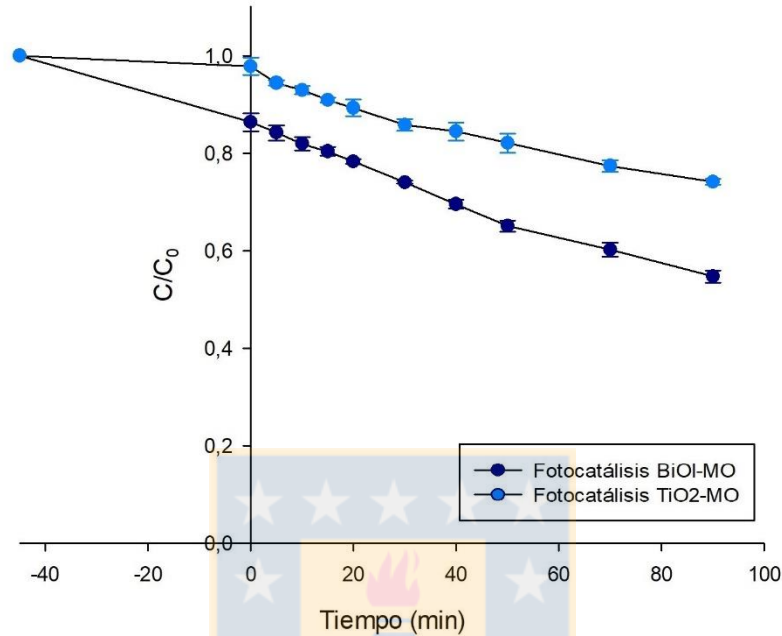


Figura 14. Cinética fotocatalítica del naranja de metilo con TiO_2 y $BiOI$, a una concentración de 10 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocatalisis.

La cinética fotocatalítica para ambos catalizadores se divide en dos secciones, desde el minuto -45 hasta el 0 se tiene la fase oscura de la fotocatalisis, la cual destaca la capacidad de adsorción de cada catalizador frente al compuesto objetivo, para el caso del TiO_2 se registró que durante los 45 minutos alcanzó una adsorción de NM que no superó el 2,2%, caso muy similar a lo mostrado en la sección 5.1.1.1, donde la adsorción incluso llegó a ser menor que para esta reacción. Por otro lado, para el caso del $BiOI$, al igual que en la sección 5.1.1.1, se alcanzó un nivel de adsorción de NM mayor que al mostrado por el TiO_2 , donde en 45 minutos registró un valor de 20,55%.

Si se comparan estos resultados con los ya nombrados en la sección 5.1.1.1, se puede apreciar que la adsorción de NM para ambos catalizadores en los 45 minutos de fase oscura fue incluso mayor que la registrada en los 90 minutos de la reacción de adsorción, esto se puede explicar principalmente por dos razones: la primera es que, al tener una reacción de adsorción más corta, el fenómeno de desorción pierde influencia y la segunda es que, también se debe tener en cuenta la variabilidad del sistema, tal como se puede apreciar en las figuras 12 y 14.

Por otra parte, desde el minuto 0 hasta el 90 se llevó a cabo la reacción de fotocatalisis de NM, donde, para el caso del TiO₂ se registró una disminución en la concentración de NM de 25,89%, mientras que para el caso del BiOI, la disminución fue de 45,31%.

Si bien, la remoción de NM presentó valores más altos en el caso del BiOI, esto se debe principalmente a su capacidad de adsorción del compuesto objetivo, ya que, los porcentajes de remoción en los 90 minutos de reacción de fotocatalisis fueron muy similares para ambos catalizadores. Donde para el caso del TiO₂, se registró una disminución en la concentración de NM de 23,69%, mientras que para el caso del BiOI, ésta disminución fue de 24,76%, dejando como resultado una diferencia de apenas 1,07% entre ambos catalizadores, demostrando la gran capacidad de oxidación que poseen ambos. Finalmente, los resultados indicados anteriormente serán resumidos en la tabla 11.

Tabla 11. Comparativa de remoción de naranja de metilo por adsorción y fotocatalisis para TiO₂ y BiOI.

Catalizador	Adsorción % (Minuto – 45 hasta el 0)	Fotocatalisis (Minuto 0 hasta el 90)	Remoción de MO final
TiO ₂	2,2%	23,7%	25,9%
BiOI	20,6%	24,8%	45,3%

Además, si se compara la remoción de NM obtenida con el fotocatalizador BiOI en la presente investigación, con los valores entregados por literatura, se tiene que en el caso de Liu *et al.*, 2013, se logró una disminución en la concentración de NM de 27,6% después de cuatro horas de reacción, valor inferior a lo mostrado en la figura 14, donde la disminución alcanzó un 45,31%. Esto se puede deber a la diferencia de masa de fotocatalizador que se utilizó, donde para el caso de Liu *et al.*, 2013 se utilizó una masa 50 mg, mientras que para el caso de este informe se utilizaron 300 mg.

5.1.2 Resultado de experimentos realizados con atrazina.

5.1.2.1 Cinéticas de adsorción de los catalizadores utilizados.

Al igual que en el caso del NM, la primera reacción a la realizar con la ATZ en una matriz de agua nanopure fue la adsorción del compuesto por parte de ambos fotocatalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 15.

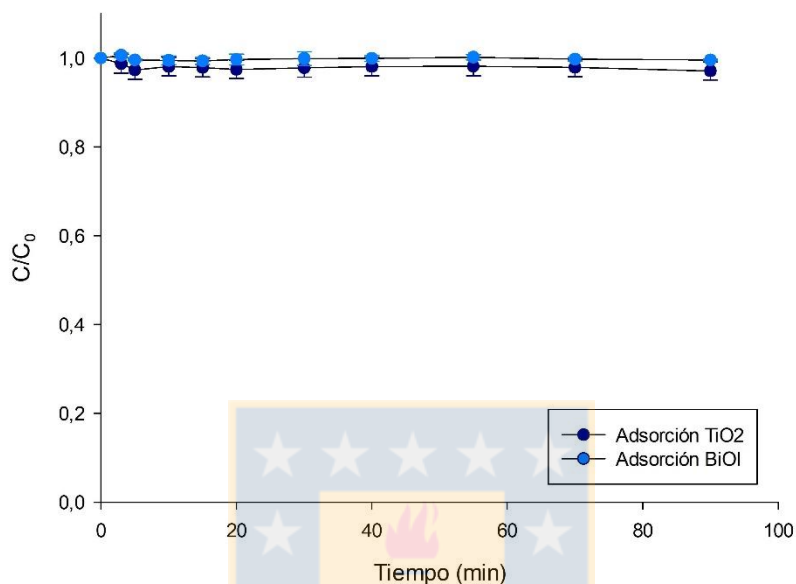


Figura 15. Cinética de adsorción de la atrazina con TiO_2 y $BiOI$, a una concentración de 3 mg/L.

Las cinéticas de adsorción de atrazina realizadas en agua nanopure por parte de ambos catalizadores alcanzaron grados de remoción inferiores a 3 %, donde para el caso del TiO_2 se obtuvo un 2,90%, situación similar a lo sucedido con el NM. Mientras, para el caso del $BiOI$, el porcentaje de remoción fue 0,42%, situación completamente distinta a lo registrado con el NM, por lo que en esta ocasión la adsorción de la ATZ no va a gobernar la remoción del compuesto para ninguno de los fotocatalizadores.

5.1.2.2 Cinética de fotólisis de la atrazina.

Al igual que para el caso del NM, previo a las reacciones de fotocatalisis se realizó una reacción de fotólisis de ATZ, para ver qué tan influyente es este proceso dentro de la oxidación del compuesto, los resultados obtenidos se entregan en la figura 16.

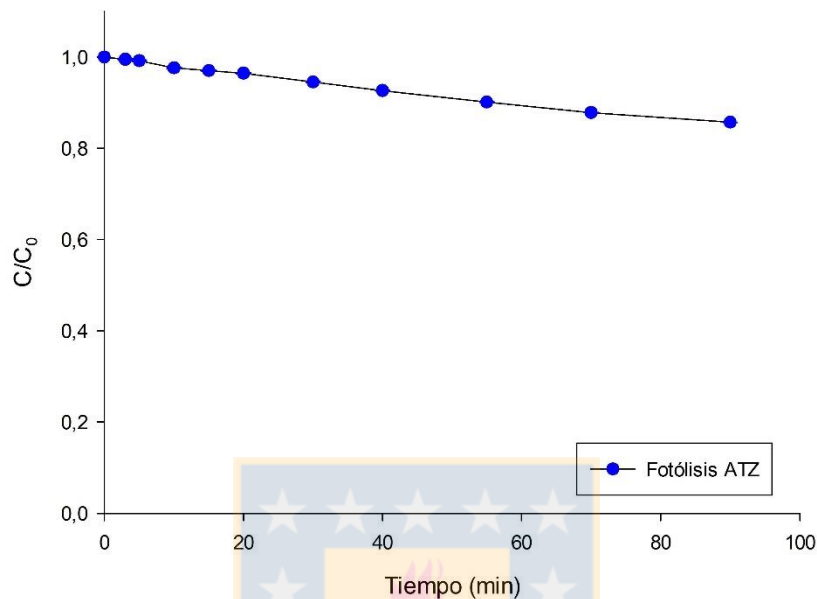


Figura 16. Cinética de fotólisis de la atrazina, a una concentración de 3 mg/L.

Para la cinética de fotólisis de la ATZ se observa una disminución en su concentración de un 14,29%, lo que indica que a pesar de que el umbral de absorción de la ATZ es 222 nm, es capaz de generar el fenómeno de foto sensibilidad frente a la lámpara utilizada, aun cuando la radiación mínima generada por ésta es de 350 nm (Pérez-Estrada et al., 2005; Epold et al., 2012). Por todo lo anterior, es que la degradación por fotólisis es un valor a tener en cuenta a la hora de evaluar la real eficiencia de los fotocatalizadores utilizados, ya que puede sobreestimar la eficiencia de éstos al momento de degradar el compuesto objetivo.

5.1.2.3 Cinética de fotocátalisis con los catalizadores utilizados.

Una vez realizadas las reacciones de fotólisis y adsorción, al igual que en el caso del NM, se llevó a cabo la reacción de fotocátalisis de la ATZ en la matriz de agua nanopure para ambos fotocatalizadores, los resultados se entregan en la figura 17.

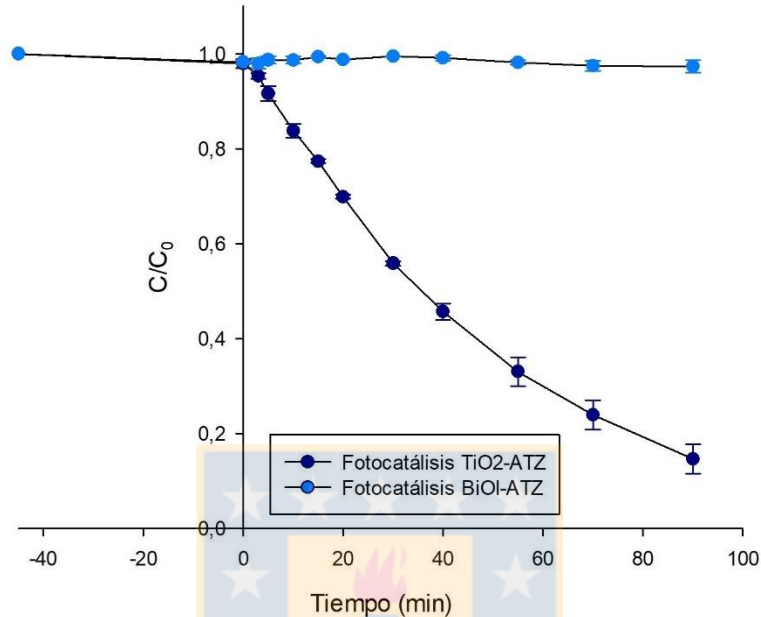


Figura 17. Cinética fotocatalítica de la atrazina con TiO₂ y BiOI, a una concentración de 3 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.

La cinética fotocatalítica de ATZ para ambos catalizadores, se divide en dos secciones, desde el minuto -45 hasta el 0 se tiene que la adsorción de ATZ por parte de los catalizadores es baja, resultado que ya se había observado en la sección 5.1.2.1. La diferencia comienza a partir del inicio de la reacción de fotocátalisis en el minuto 0, ya que, en el caso del BiOI la disminución en la concentración de la ATZ fue de 2,69%, siendo incluso menor que la fotólisis indicada en la 5.1.2.2. Mientras que, para el caso del TiO₂, al finalizar los 90 minutos de reacción se alcanzó una disminución en la concentración de ATZ de 85,39%.

La baja remoción de ATZ presentada por el fotocatalizador BiOI se puede deber a las cargas superficiales de ambos compuestos, ya que, como la ATZ tiene un pKa de 1,7 y el BiOI cuenta con un punto isoeléctrico de 2,9, se va a tener que ambos se van a encontrar cargados negativamente para el pH de trabajo utilizado, por lo que se va a generar un fenómeno de repulsión que va a evitar la adsorción del compuesto por parte del fotocatalizador. En caso de que los radicales hidroxilos se generen de manera superficial en el catalizador, la no adsorción del compuesto objetivo puede generar una inhibición en la oxidación de éste (Mera, 2014).

La inhibición de la fotólisis de ATZ en las reacciones de fotocatalisis con BiOI, se puede explicar debido a la concentración de catalizador utilizado, ya que, al encontrarse cerca del valor de concentración crítica, puede generar cierta interferencia en la penetración de la luz en el medio y de esa forma evitar la absorción de fotones por parte del compuesto objetivo. Por otra parte, otra de las consecuencias que podría generar la concentración del catalizador es la competencia en la absorción de los fotones presentes en el medio y, al igual que en el caso anterior, provocar la inhibición de la absorción de fotones por parte de la ATZ.

Por otra parte, en cuanto al TiO_2 la degradación fotocatalítica de la ATZ depende principalmente de dos fenómenos: (1) la generación de radicales hidroxilos por parte del catalizador y (2) la degradación de ATZ por la fotólisis descrita en la sección 5.1.2.2.

5.2 Resultados de experimentos realizados en agua natural

5.2.1 Resultado de experimentos realizados con naranja de metilo.

5.2.1.1 Cinéticas de adsorción de los catalizadores utilizados y comparación con la adsorción en matriz de agua nanopure.

Lo primero que se analizó dentro de las reacciones en la matriz de agua natural fue la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores frente al compuesto modelo NM y sus comparaciones con los resultados mostrados en la matriz de agua nanopure, estos resultados se indican en la figura 18.

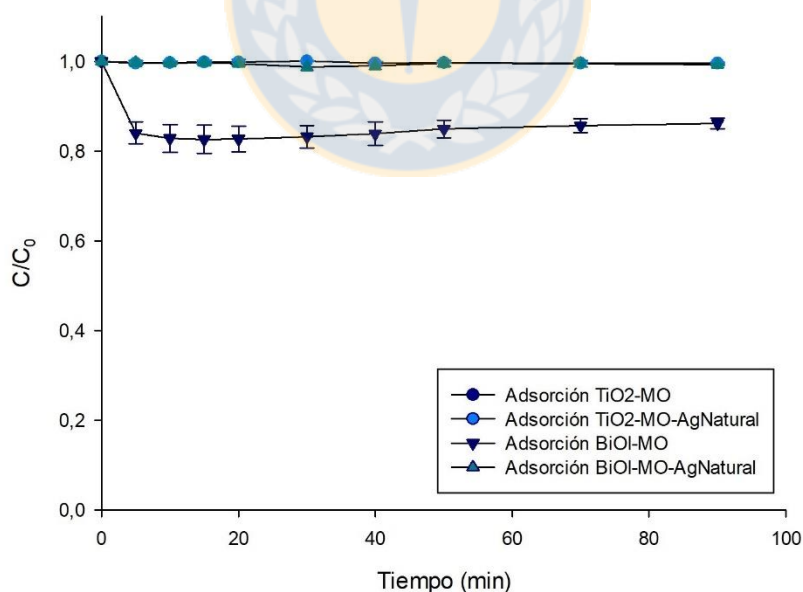


Figura 18. Cinética de adsorción del naranja de metilo con TiO_2 y BiOI, a una concentración de 10 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas.

De acuerdo con las cinéticas de adsorción del NM, para el caso del TiO_2 , no se aprecia ningún tipo de adsorción, básicamente por la incapacidad que presenta este

catalizador de adsorber el compuesto objetivo bajo los parámetros especificados anteriormente, donde, para el caso del agua nanopure, se registró una adsorción de 0,45%, mientras que, para la muestra de agua del río Biobío, también se obtuvo una adsorción de 0,45%.

Por otra parte, para el caso del BiOI, si se registra un cambio significativo al momento de comparar los resultados obtenidos desde ambas matrices de agua, donde, para el caso del agua nanopure, el catalizador registró una adsorción de 13,87%, mientras que, con la matriz de agua natural obtuvo una adsorción de 0,76%. Éste resultado se puede deber a la competencia por los sitios activos que genera la presencia de MON y otros compuestos orgánicos dentro de la matriz de agua utilizada, ocupando los sitios que anteriormente solo estaban destinados al compuesto modelo (Valencia et al., 2013).

5.2.1.2 Cinética de fotólisis del naranja de metilo.

Al igual que para el caso de la adsorción, previo a las reacciones de fotocatalisis se realizó una reacción de fotólisis de NM, para ver qué tan influyente es este proceso dentro de la oxidación del compuesto en una matriz de agua natural, los resultados obtenidos se entregan en la figura 19.

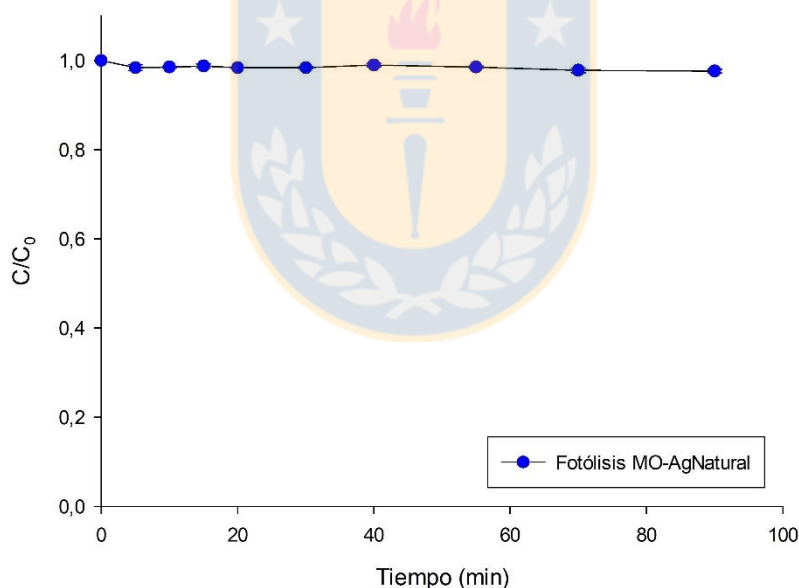


Figura 19. Cinética de fotólisis del naranja de metilo, a una concentración de 10 mg/L y en una matriz de agua natural.

La cinética de fotólisis de NM en la matriz de agua natural después de los 90 minutos de reacción registró una disminución en la concentración de 2,39%, valor que no difiere en gran medida con la fotólisis registrada en agua nanopure (4,22%), indicando que la presencia de materia y compuestos orgánicos en la matriz de agua natural, no genera una alteración en la reacción de fotólisis del naranja de metilo.

5.2.1.3 Cinética de fotocátalisis con los catalizadores utilizados.

Una vez realizadas las reacciones de fotólisis y adsorción, se llevó a cabo la reacción de fotocátalisis en la matriz de agua natural para el fotocatalizador TiO_2 , los resultados se entregan en la figura 20.

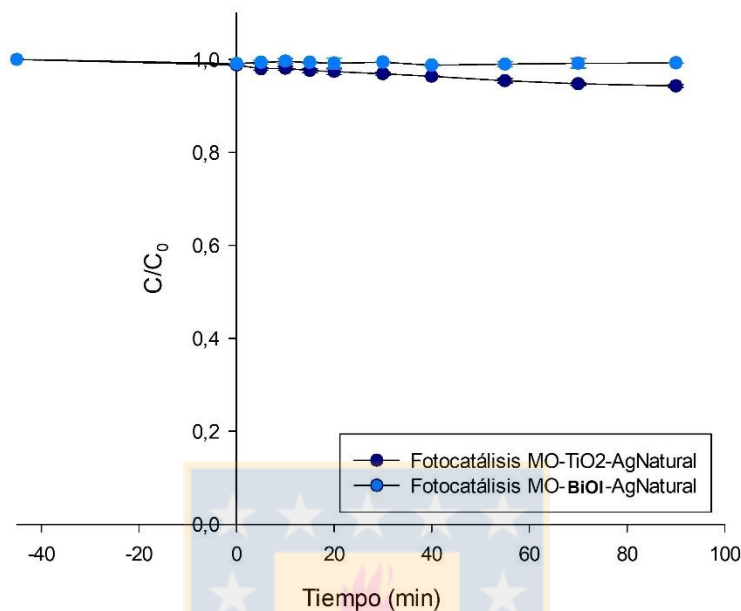


Figura 20. Cinética de fotocátalisis del naranja de metilo con TiO_2 y BiOI , a una concentración de 10 mg/L y en la matriz de agua natural.

Para el caso del TiO_2 , desde el minuto -45 hasta el 0, se registró una adsorción de 1,24%, mientras que, para el proceso de fotocátalisis llevado a cabo desde el minuto 0 hasta el 90, se obtuvo una disminución en la concentración de NM de 5,71%. El valor indicado anteriormente, no puede ser adjudicado completamente al efecto de los radicales hidroxilos, ya que, fenómenos como adsorción y fotólisis poseen influencia dentro de la degradación total del NM, donde, para el primer caso se obtuvo una disminución del 1,24%, mientras que para la fotólisis se registró una disminución de 2,39%, por lo que, se espera que la real influencia de los radicales hidroxilos en la degradación del compuesto objetivo sea cercana a un 2,08%.

Por otra parte, para el caso del BiOI , se registró una adsorción de 0,89% y posterior a los 90 minutos de fotocátalisis, se obtuvo una disminución en la concentración de 0,77%. Ésta disminución en relación con lo obtenido por el proceso de adsorción se puede deber al fenómeno de desorción descrito en la sección 5.1.1.1, siendo ese el caso se demuestra que el BiOI , no genera degradación alguna del NM bajo las condiciones de la matriz de agua natural utilizada y además se vuelve a inhibir la degradación por el fenómeno de fotólisis, al igual que lo sucedido con la ATZ en la sección 5.1.2.3.

5.2.1.4 Cinética comparativa entre matriz de agua nanopure y matriz de agua natural.

De manera complementaria a las cinéticas de transformación de NM entregadas por la figura 20, se realizó una figura comparativa incluyendo los resultados obtenidos en la matriz de agua nanopure, dichas comparaciones se entregan en la figura 21.

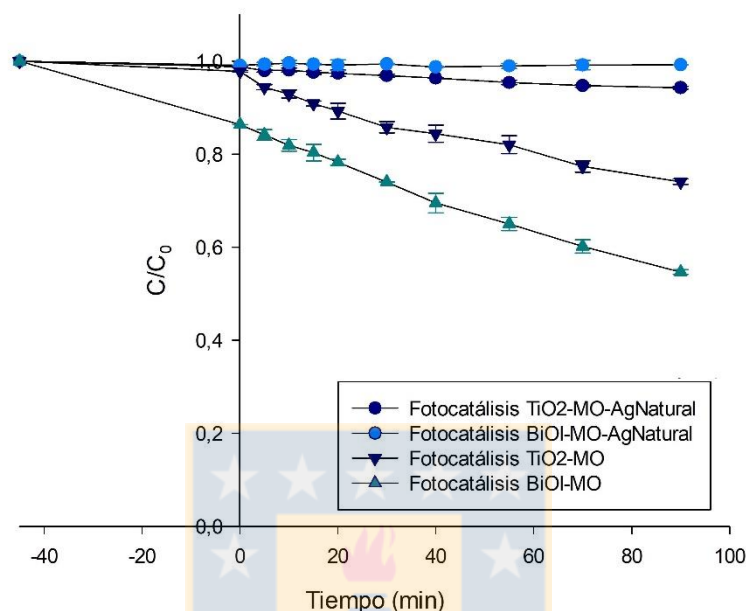


Figura 21. Cinética fotocatalítica del naranja de metilo con TiO₂ y BiOI, a una concentración de 10 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocatalisis.

La fotocatalisis de NM con TiO₂ en la matriz de agua del río Biobío, alcanzó una degradación de 5,71%, valor que es inferior a lo registrado en la sección 5.1.1.3, donde, con una matriz de agua nanopure, el catalizador logró una degradación del compuesto objetivo de 25,89%.

Mientras que, para el caso del BiOI, la fotocatalisis de NM en la matriz de agua natural, registró una disminución en la concentración de 0,77% y al igual que en la situación del TiO₂, éste valor es inferior si se compara con su similar en la matriz de agua nanopure, donde el BiOI alcanzó un valor de degradación de NM de 45,31%.

Finalmente, al igual que lo indicado en la sección 5.2.1.1, ésta disminución en la degradación del NM al ser utilizada una matriz de agua natural, se puede deber principalmente a la presencia de materia y compuestos orgánicos que pueden competir por los sitios activos del catalizador, alterando la adsorción del compuesto objetivo. Por otra parte, también pueden actuar como interferentes o inhibidores de la actividad de los radicales hidroxilos en el proceso de fotocatalisis.

5.2.2 Resultado de experimentos realizados con Atrazina.

5.2.2.1 Cinéticas de adsorción de los catalizadores utilizados y comparación con la adsorción en matriz de agua nanopure.

Lo primero que se analizó dentro de las reacciones en la matriz de agua natural fue la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores frente al compuesto modelo ATZ y sus comparaciones con los resultados mostrados en la matriz de agua nanopure, estos resultados se indican en la figura 22.

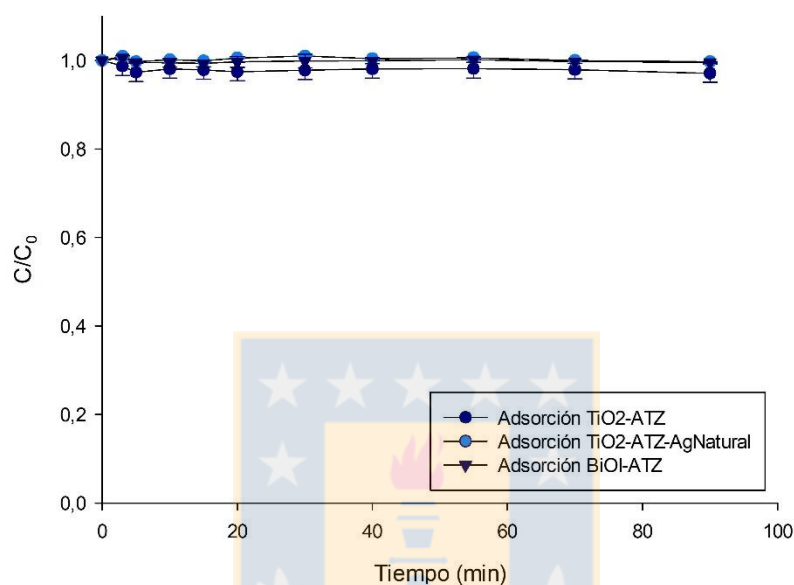


Figura 22. Cinética de adsorción de atrazina con TiO_2 y $BiOI$, a una concentración de 3 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas.

Se obtuvo como resultado que posterior a los 90 minutos de reacción, la ATZ fue adsorbida por el TiO_2 en un 0,29%, valor que si bien es inferior al mostrado por los mismos compuestos en agua nanopure (2,90%), al ser ambos valores de adsorción bajos, se mantiene la condición de que la reacción de adsorción no gobierna los fenómenos de remoción de ATZ en este informe.

La disminución en la adsorción de ATZ por parte del TiO_2 se puede explicar debido a la presencia de materia orgánica natural en las muestras de agua, donde ésta se presenta como un interferente en la adsorción del compuesto, ya que, ocuparía los sitios activos de la superficie del catalizador que antes estaban destinados a la adsorción de los compuestos objetivo (Valencia et al., 2013).

Finalmente, el $BiOI$, no fue utilizado para la degradación de ATZ en la matriz de agua natural, esto debido a los resultados obtenidos en la sección 5.1.2.3, donde, incluso en una matriz de agua nanopure, el catalizador no generó ningún tipo de degradación del compuesto objetivo, por lo que se espera el mismo resultado para la matriz de agua natural utilizada.

5.2.2.2 Cinética de fotólisis y fotocátalisis con TiO_2 .

Al solo existir un fotocatalizador en estudio para la ATZ en la matriz de agua natural, se decidió entregar los resultados de fotólisis y fotocátalisis juntos, estos se indican en la figura 23.

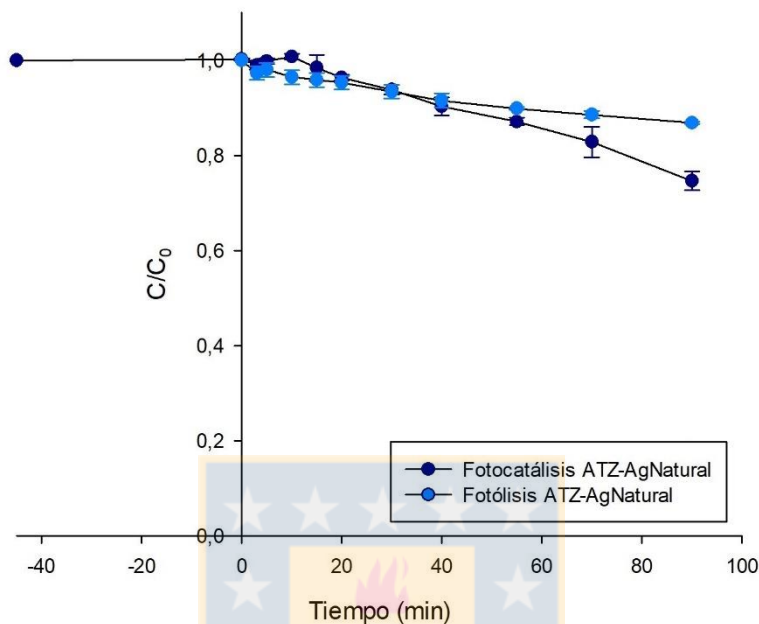


Figura 23. Cinéticas de fotólisis y fotocátalisis de la atrazina con TiO_2 , a una concentración de 3 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocátalisis.

La cinética de fotólisis de la ATZ en la matriz de agua natural posterior a los 90 minutos de reacción obtuvo una disminución en la concentración de 13,16%, valor similar al de la fotólisis de ATZ en agua nanopure (14,29%), por lo que, se puede suponer que al igual que en el caso del NM, la presencia de compuestos orgánicos en la matriz de agua del río Biobío, no influyó en la fotólisis del compuesto objetivo.

Por otra parte, también se tiene la reacción de fotocátalisis, donde, desde el minuto -45 hasta el 0 está presente la etapa de fotocátalisis oscura o de adsorción, la cual alcanzó un nivel de remoción de ATZ de 0,29%. De manera posterior, a partir del minuto 0 hasta el 90, se llevó a cabo la reacción de fotocátalisis, donde se obtuvo una disminución en la concentración de 25,35%, aunque, la degradación registrada no puede ser adjudicada totalmente al efecto de los radicales hidroxilos generados por el TiO_2 , ya que, como se indica en el párrafo anterior, solo por el fenómeno de fotólisis se presentó una transformación de 13%, por lo que el efecto real de los radicales hidroxilos se supone en un valor cercano a 12,19%.

5.2.2.3 Cinética comparativa entre matriz de agua nanopure y matriz de agua natural.

De la misma manera que en la sección del NM, para las reacciones de ATZ con la matriz de agua natural, se realizó un gráfico comparativo con los resultados obtenidos desde la matriz de agua nanopure, dichos resultados se presentan en la figura 24.

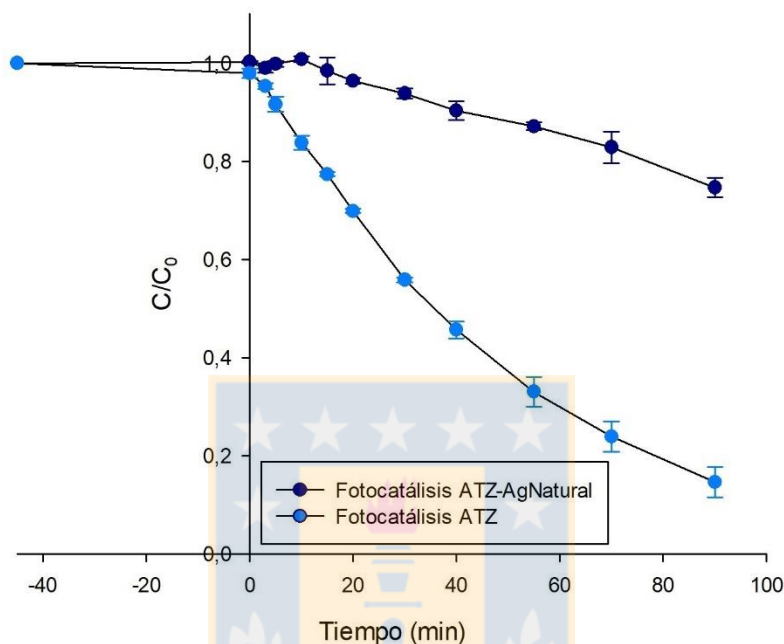


Figura 24. Cinética fotocatalítica de la atrazina con TiO_2 , a una concentración de 3 mg/L y con las dos matrices de agua utilizadas. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocatalisis.

La fotocatalisis de ATZ con TiO_2 en la matriz de agua del río Biobío, alcanzó una degradación de 25,35%, valor que es inferior a lo registrado en la sección 5.1.2.3, donde, con una matriz de agua nanopure, el catalizador logró una degradación del compuesto objetivo de 85,39%. Ésta diferencia se debe principalmente a la presencia de materia orgánica natural y otros compuestos orgánicos dentro de la matriz de agua natural, dichos compuestos son capaces de afectar el proceso de fotocatalisis, tal como se indicó en la sección 3.10, donde sus principales métodos de intervención eran la competencia en la absorción de los fotones presentes en el medio y, por otra parte, también podían actuar como agentes interferentes en la oxidación de la ATZ con los radicales hidroxilos generados por el fotocatalizador (Doll *et al.*, 2005; Garrido *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2017).

Finalmente, de la misma manera que se indicó en la sección 5.2.2.1, la presencia de compuestos orgánicos en la matriz de agua natural, también afecta el proceso de adsorción por parte del catalizador, en cuanto a la figura 23, esto puede ser observado durante los minutos -45 hasta el 0, donde, se puede apreciar una

diferencia entre la adsorción de ATZ con agua nanopure y la registrada con la matriz de agua del río Biobío, con respecto al primer caso se obtuvo un valor de remoción de 2,90%, mientras que para el segundo, el valor se redujo hasta los 0,29%.

En la tabla 12 se entregará un resumen de los principales resultados de los procesos de fotocátalisis realizados en la presente investigación.

Tabla 12. Resumen de resultados de fotocátalisis en las dos matrices de agua.

Compuestos	Matriz	Catalizador	Adsorción (%)	Fotocatálisis (%)
Atrazina	Agua nanopure	TiO ₂	2,90	85,39
		BiOI	0,42	2,69
	Agua natural	TiO ₂	0,29	25,35
		BiOI	-	-
Naranja de metilo	Agua nanopure	TiO ₂	0,45	25,89
		BiOI	13,87	45,31
	Agua natural	TiO ₂	0,45	5,71
		BiOI	0,76	0,77

Finalmente, se demostró que la utilización de colorantes como en el caso de (Liu *et al.*, 2013; Dossin *et al.*, 2018; Intaphong *et al.*, 2018) y en el caso del naranja de metilo en esta habilitación profesional tienden a sobreestimar la capacidad oxidativa de los fotocatalizadores, o entrega condiciones demasiados óptimas y muy alejadas de la realidad. Por esto, compuestos como la atrazina y la presencia de una matriz de agua natural, permiten generar una situación de operación mucho más cercana a lo que sería una planta de tratamiento real.

5.3 Reusabilidad del fotocatalizador BiOI

5.3.1 Cinéticas de reutilización del BiOI y análisis de pérdidas de masa generadas por la recuperación de éste.

Como ya se indicó en los antecedentes y en la sección de objetivos, la reusabilidad es un factor de gran relevancia a la hora de estudiar la fotocátalisis y sus distintos fotocatalizadores, debido a que, permite hacer un mejor uso de los recursos y materiales presentes. Para el caso de esta habilitación profesional, la evaluación de este proceso realizó con el fotocatalizador BiOI y con el compuesto modelo naranja de metilo, ya que, de los dos compuestos éste fue el que presento mayores porcentajes de transformación. Los resultados de la reutilización se entregan en la figura 25.

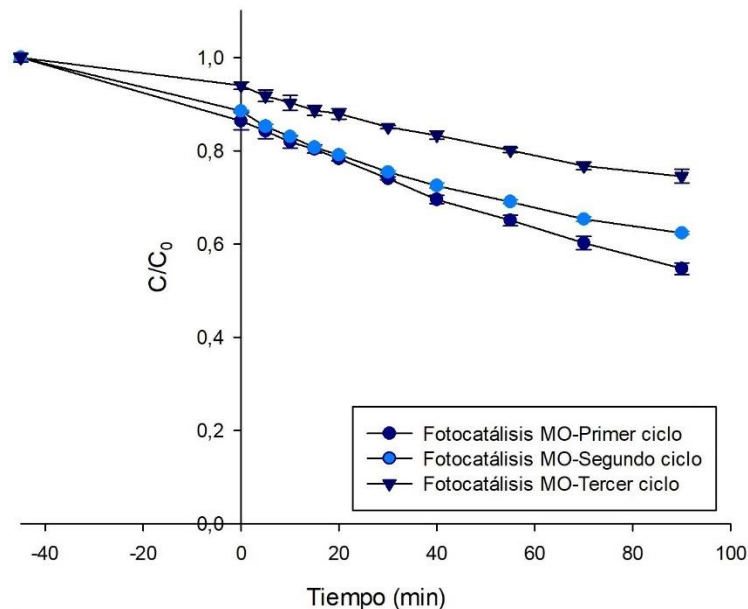


Figura 25. Cinéticas fotocatalíticas para naranja de metilo con BiOI reutilizado, a una concentración de 10 mg/L. Del minuto -45 hasta el 0 corresponde a la fase de adsorción, y del minuto 0 al 90 corresponde a la fase de fotocatalisis.

Al igual que en la sección anterior, se dividió la reacción en dos partes, desde el minuto -45 hasta el 0 se registró la fase oscura correspondiente al proceso de adsorción y a partir del minuto 0 hasta el 90 se llevó a cabo la reacción de fotocatalisis. El resumen de los resultados entregados por la figura 24 van a ser resumidos a continuación en la tabla 13.

Tabla 13. Resumen de resultados del proceso de recuperación y reutilización del BiOI.

Fotocatálisis naranja de metilo		
Primer ciclo	Adsorción	13,63%
	Fotocatálisis	31,68%
	Total	45,31%
Segundo ciclo	Adsorción	11,47%
	Fotocatálisis	26,17%
	Total	37,64%
Tercer ciclo	Adsorción	6,04%
	Fotocatálisis	19,43%
	Total	25,47%

Los resultados mostrados en la figura 25 y la tabla 13 demuestran que, al pasar ciclos de reutilización, la eficiencia en la remoción del naranja de metilo por parte del BiOI va disminuyendo. Lo anterior se puede observar tanto a nivel de adsorción del compuesto objetivo, como de los niveles de remoción por parte de la fotocatalisis.

Existen dos principales razones que podrían explicar este fenómeno: (1) el BiOI, comienza a generar una saturación de sus sitios activos con el pasar de los usos, por tanto, el fotocatalizador crea una inhibición en la adsorción de nuevas moléculas del contaminante modelo u objetivo (Ai *et al.*, 2014); (2) debido a la pérdida de masa que produce el proceso de filtración y recuperación descrito en la sección 4.6, los experimentos registraron una pérdida promedio de 31,33% por ciclo de lavado. Lo que arrojó como resultado que después de tres ciclos de utilización se obtuviera una pérdida de catalizador aproximada de 52,69%. Esto es relevante, ya que, puede afectar directamente a lo descrito en (1), producto de que al tener pérdidas de masa tan elevadas se está desperdiciando una gran cantidad de superficie de catalizador, donde se podría producir la adsorción del contaminante objetivo y obviamente también conlleva a una disminución en la cantidad de radicales hidroxilos generados en la reacción de fotocatalisis (Hao *et al.*, 2012; Ai *et al.*, 2014).

Para justificar lo anterior, es que se calcularon relaciones entre el porcentaje de transformación y la masa de fotocatalizador utilizada en cada ciclo, estas relaciones se entregan en la figura 26.

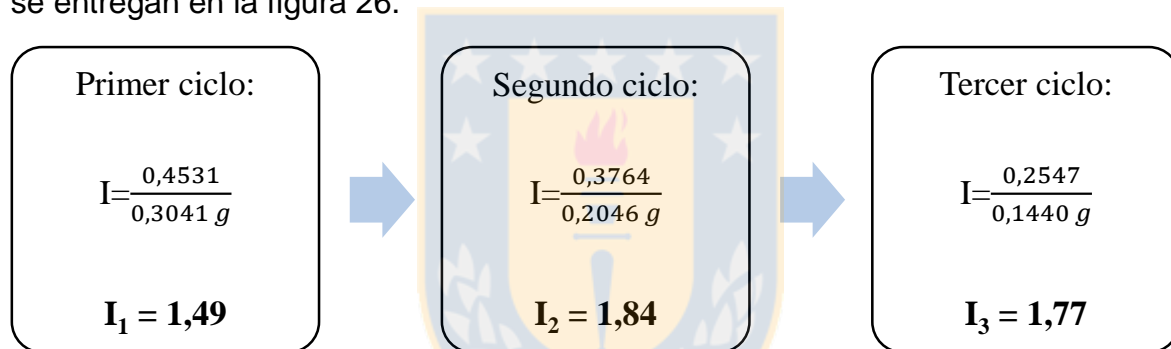


Figura 26. Relaciones entre porcentaje de transformación y masa de catalizador utilizada para cada uno de los ciclos de reutilización.

Estas relaciones indican que la razón entre porcentaje de transformación y masa utilizada se mantiene relativamente constante con cada uno de los usos, por lo que en primera instancia no se aprecia un desgaste del fotocatalizador utilizado. Por lo que se espera que, las disminuciones en los porcentajes de transformación se deban principalmente a las pérdidas de masa que produce los procesos de filtración y recuperación.

Una de las formas que se puede solucionar la problemática planteada en el párrafo anterior, es cambiar la forma de utilización del fotocatalizador, pasando de un estado de suspensión a la adición a algún material sólido, con el fin de poder facilitar la recuperación de éste y minimizar las pérdidas que este proceso genera.

5. CONCLUSIONES

1. Los fotocatalizadores BiOI y TiO₂ presentaron los siguientes resultados para los contaminantes modelos utilizados, para el caso de la ATZ, el TiO₂ presentó un nivel de remoción (85,39%) mayor al del BiOI (2,69%), ésta diferencia se pudo deber a las cargas superficiales de los materiales y del contaminante, ya que, para el caso del BiOI y la ATZ, al estar en un medio con un pH cercano a 7, ambos compuestos se encuentran cargados negativamente, por lo que se generaría un evento de repulsión que evitaría la adsorción por parte del fotocatalizador. Por otra parte, si bien el TiO₂ también se va a encontrar cargado negativamente, como su punto isoeléctrico (6,2) está más cercano al pH de trabajo, va a generar que la carga superficial sea mucho menor, por lo que se espera que el fenómeno de repulsión con la ATZ sea más débil. Lo anterior demuestra que, para el objetivo específico de comparación de las cinéticas de transformación de ATZ por parte de ambos catalizadores, se obtuvo que el TiO₂ presenta una cinética más rápida y un grado de remoción de ATZ mayor a del BiOI.
2. Para el caso de los experimentos realizados con la matriz de agua natural, se observó que la presencia de la MON influyó negativamente a las cinéticas de transformación de ambos compuestos modelos. Esto se puede deber, a la competencia por los sitios activos del fotocatalizador que genera la presencia de MON, incluso afectando la eficiencia de remoción de ATZ por parte del TiO₂ (disminuyendo de un 85,39 % a 25,35%) y a su vez reduciendo la remoción de naranja de metilo a menos de 5% para ambos catalizadores.
3. Los experimentos de reutilización realizados con naranja de metilo y el fotocatalizador BiOI, mostraron que existe una reducción en cuanto a la eficiencia de remoción del compuesto objetivo con el pasar de cada ciclo (disminución desde un 45,31% a un 25,47% para el tercer ciclo) y que esto se debe principalmente a la pérdida de masa en el proceso de recuperación, tal como indican las relaciones calculadas entre el porcentaje de transformación y la masa de BiOI utilizada.
4. Por otra parte, en cuanto al objetivo principal de la presente investigación, se obtuvo que la presencia de la MON influyó negativamente en la reacción de fotocatálisis para ambos contaminantes modelos, señalando que, a pesar de todas las virtudes de esta tecnología, aún existen parámetros y variables que pueden inhibir el funcionamiento de la fotocatálisis heterogénea. Por lo que, es de vital importancia el seguir investigando y aportando conocimiento para poder llevar éste tipo de tecnologías a un ambiente de funcionamiento real y viable.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- An, H.Z., Du, Y., Wang, T.M., Wang, C., Hao, W.C. and Zhang, J.Y. (2008) Photocatalytic properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals* 27(3), 243-250.
- Barceló, D.y.L., M. J (2007) Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes., Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC, Barcelona.
- Benner, J., Helbling, D.E., Kohler, H.P.E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T.A., Albers, C.N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E. and Boon, N. (2013) Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? *Water Research* 47(16), 5955-5976.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D. and Snyder, S.A. (2009) Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in US Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 43(3), 597-603.
- Carafa, R., Wollgast, J., Canuti, E., Ligthart, J., Dueri, S., Hanke, G., Eisenreich, S.J., Viaroli, P. and Zaldivar, J.M. (2007) Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere* 69(10), 1625-1637.
- Chen, H.C., Wang, X.N., Bi, W.L., Wu, Y.L. and Dong, W.B. (2017) Photodegradation of carbamazepine with BiOCl/Fe₃O₄ catalyst under simulated solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 502, 89-99.
- Doll, T.E. and Frimmel, F.H. (2005) Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Research* 39(2-3), 403-411.
- Fernando, G.G.L., Alejandro, M.F.E. and Julián, S.A.J. (2004) La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, pp. 83-92.
- Fiss, E.M., Rule, K.L. and Vikesland, P.J. (2007) Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environmental Science & Technology* 41(7), 2387-2394.
- Fox, M.A. and Dulay, M.T. (1993) Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* 93(1), 341-357.
- Garrido Reyes, T.I., Mendoza Crisosto, J.E. and Ascar Estay, M.L. (2016) Characterization of the dissolved organic matter present in the water of the Biobío river, VIII region of Chile. Caracterización de la materia orgánica disuelta presente en las aguas del río Biobío, VIII region de Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society* 61(2), 2890-2894.

- Geng, Y., Ma, J., Jia, R., Xue, L.Q., Tao, C.J., Li, C.J., Ma, X.D. and Lin, Y. (2013) Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China. *Journal of Integrative Agriculture* 12(2), 305-313.
- Guettai, N. and Amar, A. (2005a) Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination* 185(1-3), 427-437.
- Guettai, N. and Amar, H.A. (2005b) Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. *Desalination* 185(1-3), 439-448.
- Guo, C.S., Gao, S.W., Lv, J.P., Hou, S., Zhang, Y. and Xu, J. (2017) Assessing the photocatalytic transformation of norfloxacin by BiOBr/iron oxides hybrid photocatalyst: Kinetics, intermediates, and influencing factors. *Applied Catalysis B-Environmental* 205, 68-77.
- Guzzella, L., Pozzoni, F. and Giuliano, G. (2006) Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy. *Environmental Pollution* 142(2), 344-353.
- Helbling, D.E. and VanBriesen, J.M. (2007) Free chlorine demand and cell survival of microbial suspensions. *Water Research* 41(19), 4424-4434.
- Henriquez, A., Mansilla, H.D., Martinez-de la Cruz, A.M., Freer, J. and Contreras, D. (2017) Selective oxofunctionalization of cyclohexane over titanium dioxide-based and bismuth oxyhalide (BiOX, X=Cl-, Br-, I-) photocatalysts by visible light irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental* 206, 252-262.
- Intaphong, P., Phuruangrat, A., Thongtem, S. and Thongtem, T. (2018) Synthesis of visible-light-driven f-doped BiOI for photodegradation of rhodamine b dye. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 13(1), 177-183.
- Knepper, T.P., Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Karrenbrock, F., Roerden, O. and Lindner, K. (1999) Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Management* 19(2), 77-99.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water-treatment. *Chemical Reviews* 93(2), 671-698.
- Li, B., Chen, X.W., Zhang, T.Y., Jiang, S., Zhang, G.H., Wu, W.B. and Ma, X.Y. (2018) Photocatalytic selective hydroxylation of phenol to dihydroxybenzene by BiOI/TiO₂ p-n heterojunction photocatalysts for enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 439, 1047-1056.
- Li, H.B., Yang, Z.J., Zhang, J.N., Huang, Y.C., Ji, H.B. and Tong, Y.X. (2017) Indium doped BiOI nanosheets: Preparation, characterization and photocatalytic degradation activity. *Applied Surface Science* 423, 1188-1197.

- Li, H.Q., Cui, Y.M., Hong, W.S., Hua, L. and Tao, D.L. (2012) Photodegradation of methyl orange by BiOI-sensitized TiO₂. *Rare Metals* 31(6), 604-610.
- Li, W.Z., Lu, S.G., Qiu, Z.F. and Lin, K.F. (2011a) Photocatalysis of Clofibric Acid under Solar Light in Summer and Winter Seasons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(9), 5384-5393.
- Li, Y.Y., Wang, J.S., Yao, H.C., Dang, L.Y. and Li, Z.J. (2011b) Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 334(1-2), 116-122.
- Liu, H., Cao, W.R., Su, Y., Chen, Z. and Wang, Y. (2013a) Bismuth oxyiodide-graphene nanocomposites with high visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science* 398, 161-167.
- Liu, J.Y., Li, H.P., Du, N., Song, S.E. and Hou, W.U. (2014) Synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic activity of BiOI hierarchical flower-like microspheres. *Rsc Advances* 4(59), 31393-31399.
- Liu, X.J., Pan, L.K., Lv, T., Sun, Z. and Sun, C.Q. (2013b) Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method. *Journal of Colloid and Interface Science* 408, 145-150.
- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T. and Hanke, G. (2007) Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(4), 1469-1478.
- Lv, Y.H., Li, P., Che, Y.H., Hu, C., Ran, S.L., Shi, P.P. and Zhang, W. (2018) Facile Preparation and Characterization of Nanostructured BiOI microspheres with certain adsorption-photocatalytic properties. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 21(3), 9.
- Malverde Garay, J.A. (2014) Competencia oxidativa de compuestos orgánicos trazas en presencia de materia orgánica natural por medio de fotocátalisis heterogénea, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- McMurray, T.A., Dunlop, P.S.M. and Byrne, J.A. (2006) The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 182(1), 43-51.
- Meffe, R. and de Bustamante, I. (2014) Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment* 481, 280-295.

Meribout, R., Zuo, Y., Khodja, A.A., Piram, A., Lebarillier, S., Cheng, J.S., Wang, C. and Wong-Wah-Chung, P. (2016) Photocatalytic degradation of antiepileptic drug carbamazepine with bismuth oxychlorides (BiOCl and BiOCl/AgCl composite) in water: Efficiency evaluation and elucidation degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 328, 105-113.

Nguyen, L.N., Hai, F.I., Nghiem, L.D., Kang, J.G., Price, W.E., Park, C. and Yamamoto, K. (2014) Enhancement of removal of trace organic contaminants by powdered activated carbon dosing into membrane bioreactors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(2), 571-578.

Nodler, K., Licha, T. and Voutsas, D. (2013) Twenty years later - Atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 70(1-2), 112-118.

Núñez Fuentealba, K.S. (2014) Utilización combinada de ozono y carbón activado en polvo para la transformación de contaminantes orgánicos trazas (Diclofenaco, carbamazepina y Atrazina), Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Organization, W.H. (1996) *Guidelines for Drinking-Water Quality*.

Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M. and Ovelleiro, J.L. (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71(1), 97-106.

Palominos, R.A., Mondaca, M.A., Giraldo, A., Penuela, G., Perez-Moya, M. and Mansilla, H.D. (2009) Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today* 144(1-2), 100-105.

Park, N., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., Sarp, S., Kim, S.D. and Cho, J. (2009) Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition. *Ecological Engineering* 35(3), 418-423.

Parra, S., Stanca, S.E., Guasaquillo, I. and Thampi, K.R. (2004a) Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* 51(2), 107-116.

Parra, S., Stanca, S.E., Guasaquillo, I. and Thampi, K.R. (2004b) Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B-Environmental* 51(2), 107-116.

Perez-Estrada, L.A., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R., Ballesteros, M.M. and Malato, S. (2005) Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today* 101(3-4), 219-226.

Priya, B., Shandilya, P., Raizada, P., Thakur, P., Singh, N. and Singh, P. (2016) Photocatalytic mineralization and degradation kinetics of ampicillin and oxytetracycline antibiotics using graphene sand composite and chitosan supported BiOCl. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 423, 400-413.

- Pucarevic, M., Sovljanski, R., Lazic, S. and Marjanovic, N. (2002) Atrazine in groundwater of Vojvodina Province. *Water Research* 36(20), 5120-5126.
- Rashed, M.N. and El-Amin, A.A. (2007) Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. *International Journal of the Physical Sciences* 2(3), 73-81.
- Readman, J.W., Albanis, T.A., Barcelo, D., Galassi, S., Tronczynski, J. and Gabrielides, G.P. (1993) Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters – results from a med pol pilot survey. *Marine Pollution Bulletin* 26(11), 613-619.
- Ritter, W.F., Chirnside, A.E.M. and Scarborough, R.W. (1996) Movement and degradation of triazines, alachlor, and metolachlor in sandy soils. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control* 31(10), 2699-2721.
- Romero, M. (2008) *Tratamientos utilizados en potabilización de agua*, p. 12, Guatemala.
- Rozas, O., Baeza, C., Nunez, K., Rossner, A., Urrutia, R. and Mansilla, H.D. (2017) Organic micropollutants (OMPs) oxidation by ozone: Effect of activated carbon on toxicity abatement. *Science of the Total Environment* 590, 430-439.
- Rozas, O., Vidal, C., Baeza, C., Jardim, W.F., Rossner, A. and Mansilla, H.D. (2016) Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H₂O₂ treatment and toxicity assessment. *Water Research* 98, 109-118.
- Ruan, S.P., Wu, F.Q., Zhang, T., Gao, W., Xu, B.K. and Zhao, M.Y. (2001) Surface state studies of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ dispersions. *Materials Chemistry and Physics* 69(1-3), 7-9.
- Shomar, B.H., Muller, G. and Yahya, A. (2006) Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the Gaza Strip. *Water Air and Soil Pollution* 171(1-4), 237-251.
- Shuval, H., Lampert, Y. and Fattal, B. (1997) Development of a risk assessment approach for evaluating wastewater reuse standards for agriculture. *Water Science and Technology* 35(11-12), 15-20.
- Solomon, K.R., Giesy, J.P., LaPoint, T.W., Giddings, J.M. and Richards, R.P. (2013) Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(1), 10-11.
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E. and Hart, A. (2012) Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment* 416, 1-21.
- Su, X.D., Yang, J.J., Yu, X., Zhu, Y. and Zhang, Y.M. (2018) In situ grown hierarchical 50% BiOCl/BiOI hollow flowerlike microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B. *Applied Surface Science* 433, 502-512.

- Thuy, P.T., Moons, K., van Dijk, J.C., Anh, N.V. and Van der Bruggen, B. (2008) To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation-flocculation? *Water and Environment Journal* 22(3), 217-223.
- Touraud, E., Roig, B., Sumpter, J.P. and Coetsier, C. (2011) Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214(6), 437-441.
- Trinh, T.K. and Kang, L.S. (2011) Response surface methodological approach to optimize the coagulation-flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research & Design* 89(7A), 1126-1135.
- Vajda, A.M., Barber, L.B., Gray, J.L., Lopez, E.M., Woodling, J.D. and Norris, D.O. (2008) Reproductive disruption in fish downstream from an Estrogenic wastewater effluent. *Environmental Science & Technology* 42(9), 3407-3414.
- Wang, X.J., Song, Y.Q., Hou, J.Y. and Chen, X.N. (2017) Fabrication of BiOI Hierarchical Microspheres with Efficient Photocatalysis for Methylene Blue and Phenol Removal. *Crystal Research and Technology* 52(7), 7.
- Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. and Wert, E. (2005) Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology* 39(17), 6649-6663.
- Wulfek-Kleier, K.A., Ybarra, M.D., Speth, T.F. and Magnuson, M.L. (2010) Factors affecting atrazine concentration and quantitative determination in chlorinated water. *Journal of Chromatography A* 1217(5), 676-682.
- Ye, C.M., Gong, A.J., Wang, X.J., Zheng, H.H. and Lei, Z.F. (2001) Distribution of atrazine in a crop-soil-groundwater system at Baiyangdian Lake area in China. *Journal of Environmental Sciences* 13(2), 148-152.
- Zanrosso, C.D., Piazza, D. and Lansarin, M.A. (2018) Polymeric hybrid films with photocatalytic activity under visible light. *Journal of Applied Polymer Science* 135(23), 10.
- Zhang, X.X., Li, R.P., Jia, M.K., Wang, S.L., Huang, Y.P. and Chen, C.C. (2015) Degradation of ciprofloxacin in aqueous bismuth oxybromide (BiOBr) suspensions under visible light irradiation: A direct hole oxidation pathway. *Chemical Engineering Journal* 274, 290-297.