



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO_2 por
compuestos intermedios formados durante la degradación
fotocatalítica**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta el

I.C. Rafael Hurtado Solórzano

Director de Tesis:

Dr. José Apolinar Cortés

Codirectora de Tesis:

Dra. Maricela Villicaña Méndez

Morelia, Michoacán, agosto del 2012

INDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 NORMATIVIDAD Y PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	4
2.2 PROCESOS DE ADSORCIÓN.....	6
2.2.1 Tipos de adsorción.....	7
2.2.2 Factores que influyen la adsorción.....	8
2.2.3 Equilibrio de adsorción e isothermas de adsorción	9
2.3 COLOIDES Y POTENCIAL Z.....	10
2.3.1 Doble capa eléctrica	10
2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO).....	13
2.4.1 Ventajas de los PAOs frente a otros métodos.....	14
2.5 CATÁLISIS	16
2.6 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	17
2.6.1 Mecanismo de fotocatalisis.....	18
2.7 APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	19
2.7.1 Degradación fotocatalítica de colorantes.	19
2.7.2 Degradación fotocatalítica de diversos compuestos.	20
2.8 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS	22
2.9 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES.....	23
2.9.1 Fouling	23
2.9.2 Sinterización	24
2.9.3 Envenenamiento.....	24
2.9.4 Cómo la desactivación afecta el desempeño.	25
3. JUSTIFICACIÓN	28
4. OBJETIVOS	28

4.1 OBJETIVO GENERAL	28
4.2 OBJETIVOS PARTICULARES	28
5. HIPÓTESIS	28
6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
6.1 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO ₂)	29
6.2 COLORANTES	32
6.2.1 Azul Básico 9	32
6.2.1.1 Sinónimos del Azul Básico 9	32
6.2.1.2 Productos intermediarios generados durante la degradación del AB9.	32
6.2.2 Azul Ácido 9	34
6.2.2.1 Sinónimos del Azul Ácido 9.....	35
6.3 COMPUESTOS QUÍMICOS	35
6.3.1 Ácido Bencensulfónico	36
6.3.2 Fenol	37
6.3.2.1 Productos intermediarios generados durante la degradación del fenol.	37
6.3.3 Benceno	39
6.4 METODOLOGÍA.....	40
6.4.1 Etapa 1. Fotodegradación catalítica con reutilización de catalizador.....	42
6.4.2 Etapa 2. Obtención de curvas de calibración.	45
6.4.3 Etapa 3. Determinación del punto isoeléctrico del TiO ₂	47
6.4.4 Etapa 4. Pruebas de adsorción.	49
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
7.1 FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA CON REUTILIZACIÓN DE CATALIZADOR.....	51
7.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	58
7.2.1 Curva de calibración del azul ácido 9.	59
7.2.2 Curva de calibración del azul básico 9.....	59
7.2.3 Curva de calibración de Acido Bencensulfónico.	60
7.2.4 Curva de calibración del Fenol.	61

7.2.5 Curva de calibración del Benceno.	61
7.3 DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO	62
7.4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN	64
7.4.1 Azul ácido 9.....	64
7.4.2 Azul Básico 9	69
7.4.3 Ácido Bencensulfónico	75
7.4.4 Fenol	79
7.4.5 Benceno	84
8. CONCLUSIONES.....	90
9. BIBLIOGRAFÍA	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación de diferentes especies (Jaramillo et al., 2006).	15
Tabla 2. Características físicas del TiO ₂ Aldrich	31
Tabla 3. Características físicas del TiO ₂ Degussa P25	31
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del ácido bencensulfónico	36
Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del fenol	37
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del benceno.....	39
Tabla 7. Longitudes de onda máxima de los diferentes compuestos.	58
Tabla 8. Diferentes valores del IEP, encontrados en la bibliografía.	62

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes procesos de sorción.	6
Figura 2. Diagrama típico de medición del Potencial Z	13
Figura 3. Proceso de la fotocatalisis	19
Figura 4. Estructura del rutilo (Fernández, 2003).	30
Figura 5. Estructura de la anatasa (Fernández, 2003).	30
Figura 6. Azul Básico 9	33
Figura 7. 2-[[3-(dimetilamino)fenilo]sulfonilo]-N4, N4 –dimetilbenceno-1,4 –diamina.....	33
Figura 8. N,N-dimetilbenceno-1,4 –diamina.	33
Figura 9. 2-amino-5-[formil(metil)amino] ácido bencensulfónico.	33
Figura 10. 2-amino-5-(metilamino) ácido bencensulfónico.	34

Figura 11. N-(3,4-dihidroxifenil)-N-metilformamida.....	34
Figura 12. Ácido bencensulfónico.	34
Figura 13. Fenol.	34
Figura 14. Molécula de azul ácido 9	35
Figura 15. Síntesis del Ácido Bencensulfónico	36
Figura 16. Fenol - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	37
Figura 17. Productos intermediarios generados durante la degradación del fenol, Górska et al. (2009).....	38
Figura 18. Productos intermediarios generados durante la degradación del fenol.	38
Figura 19. Benceno - C_6H_6	39
Figura 20. Etapas de la metodología	40
Figura 21. Diagrama para la etapa 1 de la metodología	41
Figura 22. Reactor tipo batch y lámpara de luz UV	42
Figura 23. Espectrofotómetro - 6505 UV/Vis., Jenway	43
Figura 24. Potenciómetro Horiba F-51	43
Figura 25. Diagrama para la etapa 2 de la metodología	44
Figura 26. Diagrama para la etapa 3 de la metodología	46
Figura 27. Equipo Zeta-Meter Sistema 3.0+	47
Figura 28. Diagrama para la etapa 4 de la metodología	48
Figura 29. Agitador de propelas	50
Figura 30. Equipo y material usado para separar el TiO_2	50
Figura 31. Espectro inicial y final de la oxidación fotocatalítica del colorante AA9.....	51
Figura 32. Aspecto de las suspensiones de catalizador después de haber degradado el colorante. De izquierda a derecha: Aldrich y Degussa P25.....	52
Figura 33. Tiempos con los que se consigue la completa degradación del colorante AA9 en función del número de ciclos de utilización.	53
Figura 34. Formación de espuma con el catalizador Degussa P25 (izquierda), para Aldrich solo se observa el burbujeo (derecha).	55
Figura 35. Comparación de las diferencias de tonalidad entre las suspensiones preparadas con Aldrich (izquierda) y Degussa P25 (derecha).	55
Figura 36. Soluciones de la reacción obtenida tras la degradación de AA9. De lado izquierdo, la solución de reacción obtenida por Degussa P25. De lado derecho con un color cobrizo, la solución de reacción obtenida con Aldrich.....	56
Figura 37. Espectros de absorbancia de las soluciones degradadas de AA9, con los diferentes catalizadores.	57
Figura 38. Espectro de absorción de los compuestos estudiados.	58

Figura 39. Curva de calibración del azul ácido 9	59
Figura 40. Curva de calibración del azul básico 9.....	60
Figura 41. Curva de calibración del ácido bencensulfónico	60
Figura 42. Curva de calibración del fenol	61
Figura 43. Curva de calibración del benceno	62
Figura 44. Determinación del IEP. TiO ₂ Aldrich	63
Figura 45. Determinación del IEP. TiO ₂ Degussa P25	63
Figura 46. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 3.....	65
Figura 47. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 6.5.....	66
Figura 48. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 9.....	67
Figura 49. Efecto del pH en la adsorción de AA9 sobre TiO ₂	67
Figura 50. Pruebas de adsorción realizadas en un equipo de jarras.....	68
Figura 51. Diferencias en la velocidad de precipitación del adsorbente.	69
Figura 52. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 3.	70
Figura 53. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 6.5.	71
Figura 54. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 9.	72
Figura 55. Efecto del pH en la adsorción de AB9 sobre TiO ₂	73
Figura 56. Diferencias observadas en el color ocasionadas por el pH.	74
Figura 57. Remanentes de TiO ₂ teñidos de azul por efecto de la adsorción.	74
Figura 58. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 3.	76
Figura 59. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 6.5.	77
Figura 60. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 9.	78
Figura 61. Efecto del pH en la adsorción de AcB sobre TiO ₂	79
Figura 62. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 3.	80
Figura 63. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 6.5.	81
Figura 64. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 9.	82
Figura 65. Efecto del pH en la adsorción de fenol sobre TiO ₂	83
Figura 66. Efecto del pH en la estabilidad coloidal.	84
Figura 67. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 3.....	85
Figura 68. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 6.5.....	86
Figura 69. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 9.....	87
Figura 70. Efecto del pH en la adsorción de benceno sobre TiO ₂	88
Figura 71. Disminución en la concentración de benceno por efecto de la evaporación.....	89
Figura 72. Sedimentación del adsorbente en presencia de Benceno.	90

RESUMEN

El proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea (FH) con dióxido de titanio (TiO₂) como catalizador es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica. La FH pertenece al grupo de los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, la FH no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. La posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental. No obstante uno de los mayores problemas que se tienen al hacer uso de los fotocatalizadores, es su brusca desactivación, fenómeno al que se le conoce generalmente como “envenenamiento” el cual provoca una baja en el rendimiento del catalizador para degradar contaminantes. El presente trabajo busca evaluar el grado de adsorción de sustancias intermedias que envenenan la superficie del catalizador, afectando el proceso de degradación fotocatalítica, así como también evaluar el nivel de adsorción de sustancias orgánicas de diferente polaridad sobre la superficie del catalizador de TiO₂. Las pruebas de envenenamiento y adsorción se llevaron a cabo usando dos marcas comerciales de TiO₂: Degussa P25 y Aldrich, para las pruebas de fotodegradación ambos polvos de TiO₂ fueron mezclados con azul ácido 9 a diversas concentraciones (20 y 40 ppm) con el fin de llevar a cabo la completa fotodegradación de las moléculas del colorante y posteriormente ser reutilizados en varios ciclos de degradación. La actividad de ambos catalizadores disminuyó después de cada ciclo; debido al envenenamiento causado por los productos intermedios generados durante la reacción. Dentro de la investigación también se evaluó el grado de adsorción de algunos compuestos sobre la superficie de Degussa P25 y Aldrich, estos compuestos fueron: azul ácido 9, azul básico 9, ácido bencensulfónico, fenol y benceno, bajo condiciones de pH diferentes (3, 6.5 y 9). Los resultados de adsorción demostraron que el pH puede afectar de manera significativa a la capacidad de adsorción del TiO₂.

1. INTRODUCCIÓN

En las sociedades modernas casi todos los procesos en que se realizan transformaciones químicas, particularmente el tratamiento, obtención o destrucción de productos orgánicos, se basan en procesos catalíticos. Esto se hace por medio de catalizadores, los cuales se usan para facilitar la conversión de las materias primas en los productos, para reducir los requerimientos energéticos y para disminuir la emisión de contaminantes ocasionada por la ineficiencia de la transformación (Romero, 2007). Blanco y Linarte (1976), definen a un catalizador como *“una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte fuertemente en ella, pero sin llegar a ser un producto.”*

Sin embargo la demanda de calidad ambiental, que se inició en el último cuarto del siglo XX, ha conducido al desarrollo de catalizadores para una finalidad muy diferente a la que habían tenido hasta entonces (Romero, 2007). Esta nueva finalidad es la de contribuir a minimizar la contaminación y el deterioro ambiental por medio de la transformación de compuestos contaminantes, a otro tipo de compuestos menos dañinos o inclusive inocuos para el medio ambiente.

En lo que respecta a los recursos hídricos estas demandas por una mejor calidad ambiental se han visto materializadas en regulaciones cada vez más estrictas, impulsando, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, para la descontaminación de aguas residuales o contaminadas. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los llamados “Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)”, muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los PAOs puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas

especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus (Mansilla *et al.*, 2001).

Al conjuntar el uso de catalizadores y los PAOs surgen métodos que son atractivos para la descontaminación de aguas con sustancias orgánicas tóxicas, un ejemplo es la degradación fotocatalítica basada en el uso de dióxido de titanio (TiO_2 en forma cristalina) como fotocatalizador y luz ultravioleta (UV). La generalidad del método ha sido probada desde mediados de la década de 1980 para hidrocarburos, tales como compuestos organoclorados y fosforados contenidos en herbicidas y pesticidas, colorantes y surfactantes. La fotocatalisis puede también ser aplicada en la separación y deposición de metales tóxicos (plomo, mercurio, cadmio, entre otros) (Pavas, 2002).

No obstante uno de los mayores problemas que se tienen al hacer uso de los fotocatalizadores, es su brusca desactivación, fenómeno al que se le conoce generalmente como “envenenamiento” y que provoca una baja en el rendimiento del catalizador para realizar la degradación de los contaminantes. Es por esto también, que muy pocas aplicaciones comerciales de este tipo de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, están disponibles en el presente.

Este proyecto de investigación, busca evaluar el grado en que ciertas sustancias intermedias, generadas durante el proceso de degradación fotocatalítica, son adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 y como es que afectan a la capacidad de degradación.

2. ANTECEDENTES

2.1 NORMATIVIDAD Y PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua y la descarga de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causa gran daño a los cuerpos receptores de agua, por lo cual es necesario un tratamiento antes de ser vertidos. Los principales colorantes utilizados en el ámbito mundial en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica son los de tipo azo de los que existen aproximadamente 3000. El término “colorantes azo” es aplicado a los colorantes orgánicos sintéticos que se caracterizan por la presencia de uno o varios grupos azo (-N=N-) en su molécula, la gran variedad de colorantes de este tipo se debe a la variación en el número de grupos azo contenidos en su molécula y a la naturaleza de su síntesis. Los colorantes azo son compuestos orgánicos difíciles de biodegradar por su alta estabilidad a la luz y al ataque de los microorganismos (Fonseca y Buitrón, 2007).

La industria textil es uno de los sectores donde el uso del agua es más demandante. Sus consumos van desde los 25 hasta 250 m³ de agua por tonelada de producto, dependiendo del proceso, la calidad final del producto, el tipo y la forma de las fibras y la maquinaria y equipo empleado (Chacón *et al.*, 2006). Cerca de 700 000 toneladas de aproximadamente 10 000 tipos de colorantes y pigmentos diferentes son producidos anualmente en todo el mundo, de los cuales un 20% se asume que es descargado como efluente industrial durante el proceso de teñido de las industrias textiles (Azbar *et al.*, 2004); Vaydia y Datye (1982), en su investigación establecen que durante el proceso de teñido y estampado los colorantes utilizados no se fijan completamente y queda un residuo que varía entre un 12 a 15%.

Los métodos biológicos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no son efectivos para la mayoría de los colorantes sintéticos debido a su compleja estructura poliaromática y naturaleza recalcitrante. Las aguas residuales de la industria textil presentan una relación DBO/DQO baja (<0.1), lo cual nos indica la naturaleza no biodegradable de los colorantes (Azbar *et al.*, 2004).

La problemática del color en los efluentes ha sido uno de los mayores retos y una parte integral del tratamiento de los efluentes provenientes de la industria textil como

resultado de las estrictas regulaciones ambientales. La presencia de colorantes en los efluentes puede tener serios efectos inhibidores para los ecosistemas acuáticos. Grzechulska y colaboradores (2002), han notificado que la presencia de ciertos colorantes en concentraciones de alrededor de 1 mg L^{-1} o en menos concentración son claramente visibles, por lo que en ocasiones remover el color al agua es más importante que remover otro tipo de compuestos.

Comúnmente los métodos de tratamiento aplicados para la remoción de color, consisten en procesos integrales que envuelven una combinación de varios métodos biológicos, físicos y químicos de decoloración. Estos métodos integrales de tratamiento son eficientes, pero altamente costosos. Las técnicas tradicionales físico-químicas como la ultrafiltración, osmosis inversa, intercambio iónico y adsorción en diversos adsorbentes (carbón activado, turba, viruta de madera, gel sílica, mazorcas, cebada etc.) han sido eficientemente usadas con el propósito de remover el color de los efluentes, pero con algunas limitantes. La adsorción por carbón de colorantes es sólo exitosa en algunas clases de colorantes (tipo iónico e hidrófobos) para un dado tipo de carbón en un cierto rango de pH. No obstante estas técnicas son no destructivas, ya que simplemente transfieren el contaminante del agua a una matriz sólida. Por consiguiente, se deben realizar costosas operaciones como la regeneración de los materiales adsorbentes y el post-tratamiento de los desechos sólidos. La coagulación puede no remover colorantes muy solubles y puede ser buena para dispersar los colorantes, pero produce una gran cantidad de lodos (Azbar *et al.*, 2004).

La industria textil provoca una grave contaminación al agua debido al uso de colorantes, por lo cual es necesario poner mayor atención y acciones a este problema, puesto que de manera paralela se registra escasez del vital líquido en distintos puntos del país, motivo por el cual no se puede permitir que el líquido se siga desperdiciando de esta forma.

En México, la principal fuente de abastecimiento de agua para la industria textil son las aguas subterráneas (97%) y solo un 3% es obtenido de fuentes superficiales de agua (Chacón *et al.*, 2006). La Comisión Nacional del Agua reconoce la inexistencia de una norma específica que regule “el color”, por lo que no se está evitando que empresas textiles o de otra índole que usen sustancias que tiñan el agua en sus procesos de manufacturación, arrojen sus desechos a los cuerpos de agua.

Actualmente existe un grupo de tecnologías basadas en procesos de destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas conocidas como radicales hidroxilos, las cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. En estas tecnologías llamadas “procesos avanzados de oxidación” (PAO), los radicales reaccionan con el contaminante y lo transforman en compuestos inofensivos al medio ambiente (Pavas, 2002). Antes de exponer los fundamentos básicos de los PAOs, es importante explicar el proceso de “adsorción”, fundamental para los PAOs.

2.2 PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida) (figura 1). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase sólida se llama "adsorbente". Por el contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda.

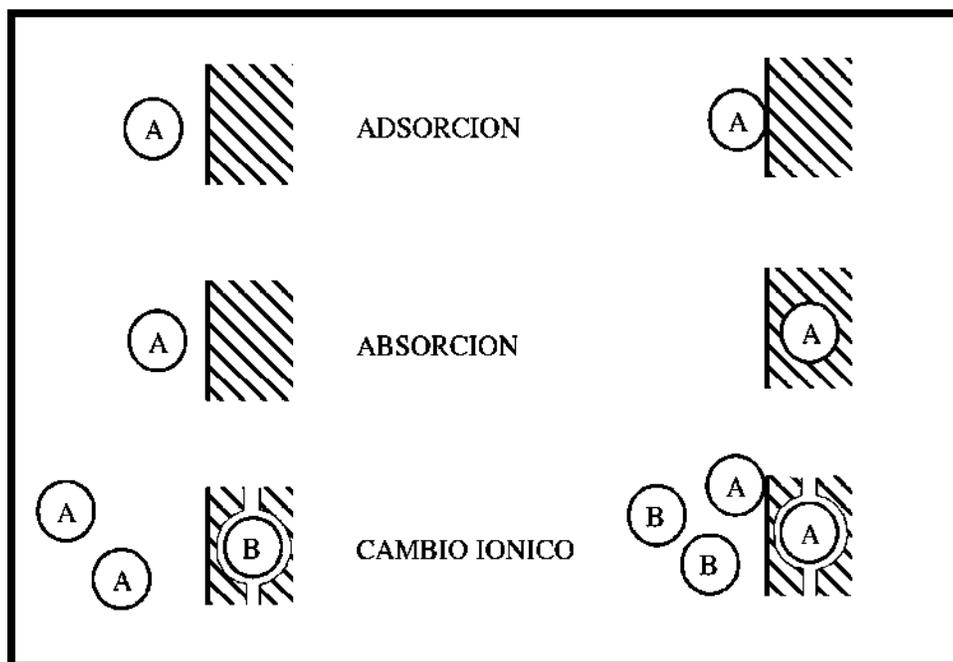


Figura 1. Diferentes procesos de sorción.

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido.

El término sorción, incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida.

La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

2.2.1 Tipos de adsorción

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio.

Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción. Este tipo de adsorción se comenta con detalle más adelante.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. Para estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un

lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

2.2.2 Factores que influyen la adsorción

Área superficial. La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial específica puede definirse como la porción del área total que esta disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuando más finamente dividido y poroso esté el sólido.

Naturaleza del adsorbato. Al considerar la adsorción de una solución se debe tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción. En general, se puede anticipar una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción. Otras características del adsorbato que influyen en el proceso son, el tamaño molecular y las variaciones en la geometría de la molécula.

pH. El pH de una solución en la que se produce la adsorción, puede influir por una o más razones en el grado de adsorción. Debido a que los iones de hidrógeno e hidróxido se adsorben más fuertemente, la adsorción de otros iones se ve influida por el pH de la solución. Además, en la medida en que la ionización de un compuesto ácido o básico afecta su adsorción, el pH afecta la adsorción en la que rige el grado de ionización.

Temperatura. Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura. Las variaciones de entalpía en la adsorción suelen ser del orden de las correspondientes a reacciones de

condensación o cristalización. Así pequeñas variaciones de temperatura no alteran grandemente el proceso de adsorción.

Adsorción de solutos mixtos. En la aplicación de la adsorción para la purificación de las aguas y aguas residuales, el material que deba adsorberse será comúnmente una mezcla de varios compuestos en vez de uno simple. Los compuestos pueden conjuntamente incrementar la adsorción, pueden actuar relativamente independientes, o pueden interferirse mutuamente. Podemos predecir que tiene lugar una inhibición mutua de la capacidad de adsorción, si se cumple: la adsorción se reduce a una simple o pocas capas moleculares; las afinidades de adsorción de los solutos no difieren en varios órdenes de magnitud; y no existe una interacción específica entre los solutos que dé lugar a un aumento de la adsorción. De forma similar, podemos predecir los efectos depresivos mutuos sobre las velocidades de adsorción, ya que la adsorción de una sustancia tiende a reducir el número de sitios activos, y por tanto a reducir la concentración de adsorbente disponible como fuerza impulsora para producir la adsorción de la otra sustancia.

Naturaleza del adsorbente. La naturaleza fisicoquímica del adsorbente puede tener efectos profundos sobre la velocidad y capacidad de adsorción respectivamente. Cada sólido es un adsorbente potencial, pero la consideración del carácter superficial de cada tipo de sólido material está fuera del alcance de la discusión presente (Weber, 1979).

2.2.3 Equilibrio de adsorción e isothermas de adsorción

La adsorción de una especie química presente en una solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a la interacción entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de las características del adsorbente, sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre la superficie de un adsorbente pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: experiencias en batch (lotes) y experiencias con columnas.

Las experiencias en batch consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de adsorbente con disoluciones de diferentes concentraciones del soluto estudiado, por ejemplo, un metal pesado. Previamente, se tiene que determinar la concentración de este metal en el adsorbente.

La gráfica que representa el metal adsorbido, Cs, en función de la concentración de la disolución, Cm, es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es (Ec. 1):

$$C_s = K_d C_m \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde Kd se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición. Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el suelo y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir.

2.3 COLOIDES Y POTENCIAL Z

Es importante comenzar por hacer una breve definición de lo que son los coloides, ya que a partir de su movilidad y carga, es como se puede cuantificar el denominado Potencial Z. Los sistemas coloidales presentan un interés especial en esta investigación debido en parte a la gran cantidad de aplicaciones que de ellos se obtienen. En particular, las suspensiones coloidales de TiO₂ se utilizan para preparar pinturas y para tratar aguas contaminadas con compuestos no biodegradables. Las suspensiones coloidales están compuestas de pequeñas partículas de una determinada sustancia distribuidas con cierta uniformidad sobre una fase continua. Esta última suele ser líquida o gaseosa y la fase discontinua sólida. Se denomina sistema coloidal a aquel en el que el tamaño de las partículas es inferior a varias micras. Los sistemas coloidales se clasifican atendiendo a la facilidad con la que las partículas se dispersan en el medio que las rodea. Los que tienen facilidad de disolución son los liofílicos, mientras que la propiedad contraria la presentan los liofóbicos. Los primeros se dispersan sin más que añadir el medio continuo a las partículas, las moléculas del medio rodean las partículas adquiriendo en su conjunto el aspecto de una suspensión coloidal homogénea. Sin embargo, las suspensiones homogéneas de coloides liofóbicos se obtienen mediante una agitación mecánica fuerte (Fernández, 2003).

2.3.1 Doble capa eléctrica

A partir de numerosos fenómenos observados en sistemas coloidales se deduce que las partículas en suspensión poseen una carga eléctrica. Debido a que el sistema en su conjunto debe ser eléctricamente neutro cuando se halla en equilibrio, el medio de dispersión debe contener una cantidad de carga de igual magnitud y signo contrario a la de las partículas. Así pues, si se considera una partícula aislada en el seno de un líquido,

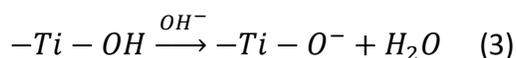
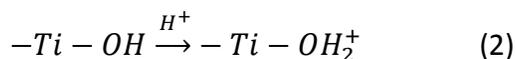
alrededor de ésta existe una doble capa eléctrica formada por la carga superficial de la partícula y por la distribución de cargas del líquido.

Las partículas sólidas pueden presentar por sí mismas carga eléctrica o adquirir carga en disolución. Si el medio líquido es polar, sus moléculas se orientarán en las proximidades de la superficie de la partícula. Cuando el medio de dispersión contiene iones, éstos se distribuyen alrededor de la partícula afectando a sus propiedades superficiales y a su comportamiento coloidal, dependiendo de las características de ambos, partícula y líquido.

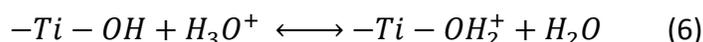
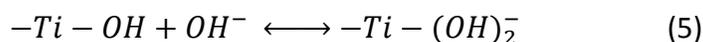
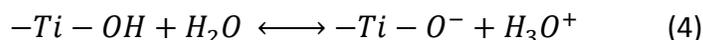
El origen de la separación de cargas y de su distribución superficial poco homogénea en la doble capa eléctrica puede deberse a los siguientes fenómenos: la existencia de distintas afinidades que presentan las fases sólida y líquida por las especies iónicas en disolución, la desigual adsorción de iones del medio sobre la partícula, la existencia de grupos superficiales ionizables, y la posible adsorción y orientación de dipolos sobre la superficie.

En el caso de partículas de óxidos metálicos dispersadas sobre un medio acuoso conteniendo iones, se produce una separación espontánea de carga entre las dos fases debida a la diferencia de afinidades por los distintos iones del medio. Numerosos trabajos sobre doble capa en partículas de óxidos coinciden en afirmar que la carga superficial se atribuye a la formación de complejos agua-metal en la superficie.

En el caso del dióxido de titanio, las moléculas de agua son adsorbidas sobre la superficie de las partículas. El agua se adsorbe sobre los lugares ácidos del óxido (átomos de Ti) mediante puentes de hidrógeno produciéndose de este modo grupos hidroxilo, lo cual confiere a este tipo de superficies un carácter anfótero. La adsorción disociativa está energéticamente favorecida en las superficies de rutilo y anatasa, que son las dos maneras más frecuentes en que cristaliza el TiO₂. Esta adsorción es aún más favorable cuando en la superficie del óxido existen átomos de oxígeno mono-coordinados, lo cual se produce en los defectos superficiales de la anatasa impura. Dependiendo del pH del medio los grupos superficiales de óxido pueden contribuir a la carga superficial de acuerdo con las reacciones (2) y (3).



El proceso de solvatación de la superficie precede al de transferencia de protones y por lo tanto, los grupos hidroxilo se convierten tras la hidratación en grupos Ti-OH. Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ ó H⁺. Ambos comportamientos quedan descritos en las reacciones (4), (5) y (6).



Sin embargo, es difícil distinguir entre los iones enlazados a los grupos superficiales o los meramente adsorbidos mediante procedimientos convencionales. Algunos investigadores afirman que cerca de la superficie del óxido, el agua forma una estructura ordenada y la carga eléctrica superficial crece hacia el interior de las capas de agua que rodean la superficie de la partícula debido a la penetración de especies OH⁻ dentro de dichas capas.

En cualquier caso, para óxidos puros, cualquier mecanismo de formación de cargas puede ser despreciado frente al mostrado en las reacciones (2) y (3). Lo cual supone que los iones determinantes de potencial son los H⁺ y OH⁻ del medio de dispersión. Consecuentemente, la superficie de la partícula de óxido puede describirse mediante un potencial electrostático (ψ_0) creado por la carga superficial que posee (Fernández, 2003).

Entre las propiedades de la doble capa eléctrica que se pueden medir están el potencial Z (PZ), y el espesor de la doble capa. El potencial Z, se calcula a partir de mediciones de los fenómenos electrocinéticos en suspensiones muy diluidas de partículas y se ha encontrado que la estabilidad de muchas dispersiones coloidales dependen de él. Las observaciones indican la existencia de un potencial Z crítico, el cual es muy útil en ensayos de floculación, donde la información requerida es la cantidad de electrolito necesaria para tornar el sistema inestable. Cuando el electrolito es agregado a la suspensión estable, la movilidad electroforética de las partículas decrece indicando un potencial Z menor. Generalmente si éste es menor que 25 mv., la suspensión floclula. Por el contrario un máximo potencial Z no siempre indica estabilidad. Esto muestra que la repulsión mutua entre partículas no depende solamente del potencial superficial, sino también de la concentración del electrolito libre y del potencial del plano medio, el cual se crea cuando dos partículas se aproximan entre sí. Así el conocimiento del potencial Z no es suficiente para predecir la estabilidad de las suspensiones (figura 2). El potencial en el

punto medio entre dos partículas es el que realmente determina la repulsión electrostática (Dzioba *et. al*, 1999).

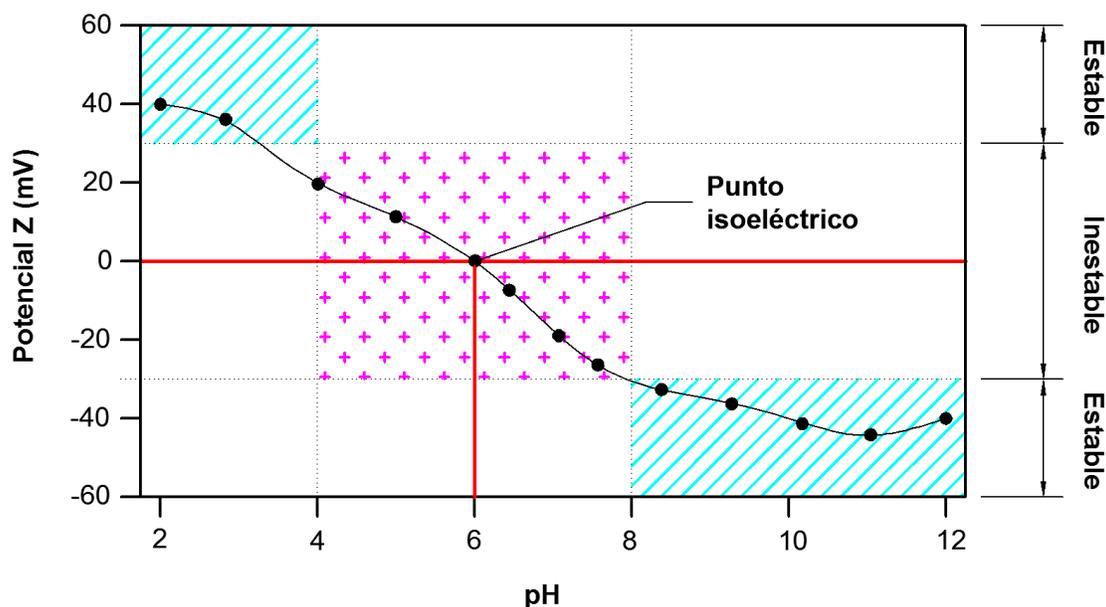


Figura 2. Diagrama típico de medición del Potencial Z

El pH al que el potencial Z es igual a cero, se denomina punto isoeléctrico (IEP, *Isoelectric Point*) o punto de carga nula (PZC, *Point of Zero Charge*) y puede ser utilizado para evaluar cualitativamente la carga superficial del adsorbente.

Debido a la naturaleza anfótera del TiO_2 , la carga de su superficie es altamente dependiente del pH de la solución en que se encuentre, y esto puede afectar su capacidad de adsorción y subsecuentemente a la oxidación fotocatalítica, por lo que es importante para fines prácticos de nuestra investigación, conocer este valor.

2.4 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO)

Las aguas residuales generadas por las ciudades e industrias pueden ser tratadas por métodos como son los biológicos, adsorción de carbón activado, o por tratamientos de oxidación con permanganato, cloración, ozonización, entre otros, pero muchas veces estos procedimientos no logran alcanzar los requerimientos para su utilización después del tratamiento, debido a estas razones se están utilizando cada vez más los procesos

avanzados de oxidación, estos métodos se pueden utilizar para la remoción de agentes contaminantes de aguas especiales, sobre todo a pequeña y mediana escala; pero también se pueden utilizar para descontaminación del aire, el suelo, así como la descontaminación por desactivación de bacterias y virus.

Los PAOs se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes; este concepto fue utilizado por primera vez por Glaze y colaboradores (1987), los cuales definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo (HO^\bullet), el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica.

Existen dos derivaciones principales:

1. Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentran la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrogeno, procesos fenton ($\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electroquímica, radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido.
2. Procesos fotoquímicos: aquí se encuentran relacionados aquellos métodos que utilizan de una manera u otra la luz, como son oxidación de agua sub y supercrítica, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío (UVV), UV con peróxido de hidrogeno, UV con ozono, procesos fotofenton y la fotocátalisis heterogénea (Jaramillo *et al.*, 2006).

2.4.1 Ventajas de los PAOs frente a otros métodos.

Una de las ventajas más preponderantes de los PAOs es que cambian químicamente el contaminante, no solo es un cambio de fase como en otros métodos, además de esto, se logra una destrucción completa del mismo, proceso llamado mineralización; son muy útiles para compuestos de tipo refractario, que resisten otro tipo de tratamiento.

Otra cualidad que los hace muy especiales, es la baja concentración en la cual pueden ser funcionales, llegando a generar remoción de contaminantes a bajas concentraciones, no generando productos secundarios o presentándose en muy baja cantidad; mejoran además, las propiedades organolépticas del agua y consumen muchísima menos energía que tratamientos alternativos como la incineración, y por

último y muy importante, elimina los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes como el cloro y el permanganato de potasio.

Este proceso es muy eficiente gracias a la utilización del radical hidroxilo (HO[•]), el cual puede atacar casi cualquier molécula orgánica, debido a que reacciona entre 10⁶ a 10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃.

El potencial de oxidación del radical hidroxilo es 2.80 V, el cual es el segundo mejor potencial por debajo del flúor y, por otro lado, este radical tiene una gran diferencia con respecto a la velocidad de reacción con distintos compuestos, comprendiendo valores desde 10⁶ a 10¹¹; y para el ozono, que es uno de los más utilizados, los valores oscilan entre 10⁻² y 10³ (Jaramillo *et al.*, 2006), la tabla 1 indica el valor de otras especies oxidantes.

Tabla 1. Potenciales de oxidación de diferentes especies (Jaramillo *et al.*, 2006).

Especie Oxidante	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.50
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoyodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09

2.5 CATÁLISIS

La catálisis estudia la habilidad de una sustancia que actúa como catalizador en un sistema específico, esta depende principalmente de su naturaleza química. Por otra parte en la catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie (Fuentes *et al.*, 2004).

Otro parámetro cinético importante es la energía de activación, el cual nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos, pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor. La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, pero se caracteriza, por que ella solo puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede ser muy costosa o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual, se requiere de un soporte y/o promotor para dispersarlas, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas. El promotor, es aquella sustancia que incorporada a la fase activa en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectivas o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales, los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad.

Los sólidos catalíticos, poseen en general fuertes cambios interatómicos del tipo iónico o metálico. El oxígeno es fuertemente adsorbido por los metales, de manera tal que se forman compuestos estables.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por su estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica, en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno, causa que se formen óxidos no estequiométricos y mezclas de algunos óxidos.

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo se han sugerido varias teorías: la teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o

desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares, donde el desplazamiento de electrones se da por la incidencia de una fuente externa (Fuentes *et al.*, 2004).

2.6 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo este los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (Jaramillo *et al.*, 2006).

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

- a. En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido.
- b. Generalmente los reactantes y los productos son líquidos o gaseosos.
- c. Las reacciones ocurren en la interface del material.
- d. Los semiconductores, los cuales poseen una gran área superficial, como por ejemplo la *silica-alumina* que llega a tener un área de 300 m²/g.

Para poder entender concretamente que es la fotocatalisis, es necesario recordar algunos de los conceptos que se han mencionado con anterioridad y puntualizarlos.

- Se le denomina catálisis a un fenómeno químico que genera un cambio permanente de las moléculas.
- Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de reacción de un proceso determinado, el cual tiene una gran selectividad sobre las moléculas sobre las que actúa.

Teniendo claros estos dos conceptos, se puede decir que la fotocatalisis es un proceso en el cual se puede presentar adsorción bien sea directa o indirecta de energía

radiante sobre un sólido, que no sufre ningún tipo de cambio químico, el cual genera reacciones químicas que conllevan a la remoción o destrucción de los contaminantes.

Para poder llevar a cabo la fotocatalisis, es necesario tener:

- a. LUZ: solar o generada.
- b. SUSTRATO: en este caso el contaminante.
- c. OXIDANTE: utilizando el aire, O₂ o H₂O₂ principalmente.
- d. FOTOCATALIZADOR: el cual es el semiconductor.

2.6.1 Mecanismo de fotocatalisis.

El proceso de fotocatalisis (figura 3) es relativamente simple; sus reacciones ocurren en la superficie del catalizador (semiconductor), y es la adsorción de los compuestos químicos a dicha superficie el primer paso. Una vez adsorbidos, tiene lugar una reacción química, la cual generalmente es de tipo redox (oxidación o reducción fotocatalítica). La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general, en la zona más próxima del ultravioleta. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado.

Los electrones (e⁻) y los huecos (h⁺) generados migran a la superficie del semiconductor, y una vez ahí, reaccionan con los compuestos adsorbidos reduciéndolos y oxidándolos, respectivamente. En los huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos; también es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo (OH^{*}), los cuales a su vez participan en las reacciones de degradación de la materia orgánica. A esta degradación generalmente se le denomina mineralización, ya que los compuestos químicos se oxidan formando compuestos inocuos al medio ambiente, tales como CO₂, H₂O y ácidos minerales. Los electrones y huecos generados pueden asimismo reaccionar entre ellos (recombinación), disminuyendo con ello la eficiencia del proceso de fotocatalisis (Medina, 2008).

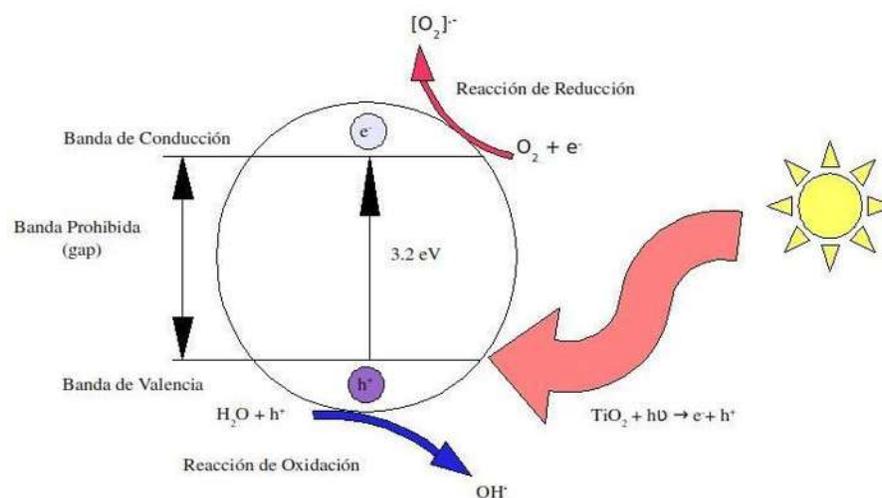


Figura 3. Proceso de la fotocatalisis

A la fecha se han realizado diversos estudios de aplicación de los PAOs en diferentes tipos de compuestos presentes en aguas residuales, Apolinar (2009), realizó una extensa revisión bibliográfica sobre estos estudios y algunos de estos se citan a continuación.

2.7 APLICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.7.1 Degradación fotocatalítica de colorantes.

La industria textil debido a la necesidad que tiene de tinción de las fibras, genera aguas residuales con una amplia variedad de compuestos solubles en el agua, los cuales son muy difíciles de remover por los procesos convencionales de tratamiento, tales como: Filtración, floculación, sedimentación, adsorción y degradación biológica. Ante la problemática anteriormente planteada, se ha iniciado también el uso de los procesos de oxidación avanzada para remoción de color en el tratamiento de efluentes provenientes de la industria textil.

Chung-Hsin Wu *et al.* (2005) utilizaron para degradar el colorante rojo 2, los PAOs con diferentes catalizadores: Dióxido de titanio activado con luz ultravioleta (UV/ TiO_2), óxido de estaño activado con luz ultravioleta (UV/ SnO_2), Dióxido de titanio y óxido de estaño activados con luz ultravioleta (UV/ $\text{TiO}_2+\text{SnO}_2$), ozono (O_3), ozono más óxido de manganeso (O_3+MnO_2), ozono y luz UV (UV/ O_3) y Dióxido de titanio, óxido de estaño y

ozono activados con luz ultravioleta (UV/O₃+TiO₂+SnO₂). Los resultados indican que a pH=7 se tienen los mejores resultados. Las constantes de velocidad de cada proceso se presentaron en el siguiente orden: UV/O₃ ≥ O₃+MnO₂ ≥ UV/O₃+TiO₂+SnO₂ > O₃ > UV/TiO₂+SnO₂ ≥ UV/TiO₂ > UV/SnO₂.

Para oxidar el colorante ácido naranja 24, Chacón *et al.* (2005) emplearon el reactivo de Fenton en conjunto con un sistema solar foto catalítico heterogéneo. La absorción de energía para la realización del PAO, se realizó en el rango UV-Vis y se alcanzaron remociones de DQO del orden del 88% y de COT de 85%.

Para la oxidación del colorante ácido Naranja 7, Behenajaday *et al.* (2005), desarrollaron un modelo cinético utilizando un reactor tubular continuo fotocatalizado con luz UV como fuente de desdoblamiento del H₂O₂. Los resultados que se obtuvieron indican que la reacción sigue un comportamiento cinético de primer orden y se alcanzaron decoloraciones del orden del 90%.

Daneshvar *et al.* (2004), investigaron la decoloración de los colorantes ácidos; Naranja 7, Naranja 8, Naranja 52 y azul 74 por medio del PAO peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta (UV/H₂O₂) en un foto reactor a escala piloto. Las cinéticas de reacción que se obtuvieron de los diferentes experimentos indican que tienen un comportamiento de pseudo-primer orden; el estudio también demostró que estos colorantes pueden ser tratados efectivamente con el proceso UV/H₂O₂.

Para la degradación del reactivo rojo azo 120 en solución acuosa, Kuskuvuran *et al.* (2004) aplicaron diferentes PAOs (UV/TiO₂, electro-Fenton, oxidación con aire húmedo y UV/ electro-Fenton). Después de observar los resultados de la degradación por los diferentes procesos, se determinó que el proceso de oxidación con aire húmedo fue el más eficiente.

2.7.2 Degradación fotocatalítica de diversos compuestos.

Algunos componentes que son liberados al ambiente tienen la característica de ser muy persistentes en el medio, además de tener un alto grado de toxicidad, tal es el caso de los herbicidas, surfactantes, pesticidas y compuestos clorados específicos. En estos casos se han aplicado diferentes PAOs, alcanzándose en algunos casos remociones del orden del 95%.

Bahnemann *et al.* (2005) estudiaron la eficiencia de la fotooxidación del metanol utilizando, TiO_2 en polvo y TiO_2 soportado en sílica. El material fotocatalítico soportado se preparó vía sol-gel y se peletizó en forma de esferas de 10 – 70 μm de diámetro. Los resultados que se obtuvieron indican que la velocidad de oxidación del metanol es mayor cuando se utiliza el TiO_2 en polvo que cuando se encuentra soportado en el SiO_2 . Los autores atribuyen la disminución en la eficiencia de oxidación a los fenómenos de difusión del metanol dentro del catalizador.

Azrague *et al.* (2005) reportan una oxidación prácticamente total del 2,4-ácido dihidroxybenzoico en un foto reactor de membrana, utilizando UV a una longitud de onda de 172 nm; La mineralización se alcanzó en un tiempo de 2600 segundos.

Aramendia *et al.* (2004) estudiaron la degradación fotocatalítica del herbicida Fluroxipir usando TiO_2 (Degussa-25) como catalizador en suspensión. La desaparición del herbicida presentó una cinética de degradación de medio orden; la mineralización se alcanzó a los 240 minutos, considerando una concentración inicial de 240 ppm.

Farre *et al.* (2004), estudiaron la degradación de los siguientes pesticidas recalcitrantes; alaclor, atrazina, clorfenvinfos, diuron, isoprofuron y pentaclorofenol por medio de los PAOs foto-Fenton/ O_3 y TiO_2/O_3 . En una comparación de los sistemas de oxidación, se encontró que los mejores resultados de la oxidación de los pesticidas se obtuvieron cuando, el proceso foto-Fenton/ O_3 es utilizado. Con el uso de éste proceso (foto Fenton/ O_3), los pesticidas en solución son destruidos, excepto el caso de la atrazina y alaclor.

Dionysiou *et al.* (2003) Aplicaron el PAO utilizando UV/ TiO_2 inmovilizado por medio de sol-gel en sustratos de perlas vidrio y láminas de acero inoxidable. Las actividades de la películas fotocatalizadoras, fueron evaluadas por medio de la velocidad de degradación de 4-ácido clorobenzoico como modelo orgánico de contaminante. El polvo inmovilizado en la película depositada sobre el acero inoxidable conteniendo una mezcla de anatasa y rutilo, fue más efectivo que las películas en donde se tuvo sustancialmente la fase anatasa.

Marinas *et al.* (2001) Realizaron estudios de la degradación fotocatalítica del formetanato (FMT), utilizando TiO_2 Degussa- P25 como fotocatalizador. Los resultados de la degradación indican que la cinética es de medio orden. Esto implica que dos sitios activos están involucrados en la adsorción de una molécula de formetanato. La

mineralización del formetanato ocurrió a los 125 minutos de exposición, con una concentración inicial del compuesto de 20 mg/L.

Sunj *et al.* (2001) Estudiaron la degradación fotocatalítica del alcohol polivinílico (PVA) con una concentración inicial de 30 mg/L. Para la reacción se utilizó TiO_2 como fotocatalizador. Después de una hora de reacción se encontró que la degradación alcanzó un 55%. En el estudio también fue observado el efecto del pH y la adición de H_2O_2 en la velocidad de reacción; el orden de las velocidades de reacción en función del pH se jerarquizan a continuación: $\text{pH } 10 > \text{pH } 9 > \text{pH } 4 > \text{pH } 5 > \text{pH } 7$.

Los procesos avanzados de oxidación son, sin duda, una tecnología poderosa para destruir desechos perjudiciales para el ambiente; sin embargo, los catalizadores pierden actividad catalítica con el tiempo en un proceso denominado desactivación.

2.8 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

pH. Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Características del catalizador. Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.

Aditivos. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$.

2.9 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

La desactivación de catalizadores por envenenamiento, es un serio problema en muchas de las reacciones catalíticas. Especialmente, los catalizadores de metales nobles son fácilmente desactivados por pequeñas cantidades de especies envenenantes.

La desactivación de los catalizadores pertenece a una rama de la ciencia de la catálisis con un desarrollo relativamente reciente, a pesar de las mejoras que se han hecho en el diseño de los catalizadores, todos disminuyen su actividad con el tiempo (Cuevas, 2008).

A continuación se describirán brevemente los procesos que causan la desactivación, y como es que la desactivación puede afectar el desempeño de los catalizadores.

2.9.1 Fouling

Genéricamente el fouling se define como la acumulación de material no deseado sobre una superficie. Para un catalizador el fouling se presenta cuando algún material presente en el reactor (reactivos, productos o intermediarios de reacción) se deposita sobre el sitio catalítico. La forma más común de fouling se presenta con materiales carbonosos que entonces se conoce como coque. El “coking” es una forma de “fouling”. La deposición de carbono sobre un catalizador se presenta de varias formas: incluyendo compuestos policíclicos de alto peso molecular, grafito, agregados poliméricos y carburos de metal.

La forma del coque depende del catalizador, la temperatura y de la presión parcial de los compuestos carbonosos. La sílice y los soportes de carbón tienden a formar un poco de coque, en cambio los soportes o catalizadores ácidos son muy propensos al coking.

2.9.2 Sinterización

La sinterización es causada por el crecimiento o aglomeración de pequeños cristales que conforman al catalizador a su soporte. El rearrreglo que se observa en la sinterización lleva a un decremento en el área de superficie del catalizador, y, consecuentemente a una irreversible reducción de los sitios activos del catalizador. La sinterización generalmente ocurre si la temperatura local del catalizador excede un tercio a un medio de su temperatura de fusión.

La sinterización se puede prevenir dopando el catalizador con estabilizadores, los cuales tienen un punto de fusión más alto o pueden prevenir la aglomeración de pequeños cristales. Por ejemplo, chromia, alúmina y magnesia, los cuales tienen puntos de fusión altos, son agregados como estabilizadores.

2.9.3 Envenenamiento

El envenenamiento es causado por la quimisorción de compuestos en el flujo del proceso, estos compuestos bloquean o modifican los sitios activos en el catalizador. El veneno puede causar cambios en la morfología de la superficie del catalizador o modificar el enlace entre el catalizador y el soporte.

La causa del envenenamiento es, generalmente, alguna impureza en la corriente de alimentación; pero en algunas ocasiones, los productos de la reacción deseada pueden actuar como venenos. Los venenos pueden clasificarse de acuerdo a las siguientes características:

- a) Moléculas con un heteroátomo reactivo hacia los sitios activos; uno de los más comunes es el azufre.
- b) Moléculas con múltiples enlaces que pueden actuar como posibles venenos; por ejemplo hidrocarburos insaturados.
- c) Compuestos metálicos.

En el envenenamiento la fuerza de enlace entre el veneno y el catalizador (o soporte) puede ser relativamente débil, o excepcionalmente fuerte. En el último caso, el envenenamiento nos conduce a una irreversible pérdida de actividad. Sin embargo cuando la unión veneno-catalizador es débil existe la posibilidad de revertir la desactivación eliminando la fuente de contaminación (veneno del tipo (a)) o el veneno puede convertirse en otro tipo de compuesto no tóxico (veneno tipo (b)), por ejemplo hidrogenando los múltiples dobles enlaces.

2.9.4 Cómo la desactivación afecta el desempeño.

La desactivación de los catalizadores puede afectar el desempeño de un reactor de muchas formas. Una reducción en el número de los sitios activos del catalizador puede reducir la actividad catalítica y disminuir la conversión fraccionaria. Hasta qué punto el desempeño es afectado, depende de la reacción química a ser catalizada, y de la forma en que el catalizador se ha desactivado. Por ejemplo la deposición/quimisorción de azufre, nitrógeno, o carbón en el catalizador generalmente afecta las reacciones de hidrogenación más que a las reacciones de intercambio. Por consiguiente, si las reacciones paralelas serán catalizadas, la desactivación puede causar un cambio en la selectividad a favor de los productos no hidrogenados. Similarmente los metales pesados (ejemplo, Ni, Fe) presentes en el flujo de alimentación de los rompedores catalíticos, pueden depositarse en el catalizador, y como consecuencia catalizar reacciones de deshidrogenación.

Otra forma en la que la desactivación de los catalizadores puede afectar el desempeño es bloqueando los poros del catalizador. Esto es muy común durante el fenómeno de *fouling*, cuando grandes agregados de materiales tienden a depositarse sobre la superficie del catalizador (Missen *et al.*, 1999).

En el caso de oxidación fotocatalítica mediante el empleo de catalizador inmovilizado en un soporte (en forma de películas delgadas, por ejemplo), el problema más comúnmente encontrado es la disminución de la eficiencia del foto-catalizador después de repetidos ciclos de catálisis causada principalmente por la adsorción de contaminantes en la superficie fotocatalítica, los cuales bloquean los sitios activos a la luz, evitando con esto la degradación de los mismos. Este problema se puede resolver al aplicar una técnica de fotocátalisis que permita la continua limpieza (por ejemplo, el uso de radiación de ultrasonidos) de la superficie del catalizador durante la operación.

Actualmente, ya existen algunos trabajos en la bibliografía, en los cuales se reporta el desarrollo de reactores sono-fotocatalíticos (ultrasonido-UV- TiO_2) encaminados al tratamiento de aguas residuales (Medina, 2008).

La desactivación de catalizadores por envenenamiento es un problema serio en muchas reacciones catalíticas. Especialmente, los catalizadores de metal noble son fácilmente desactivados por pequeñas cantidades de especies envenenantes. Es por esto que los métodos de remoción de los venenos o la disminución de sus efectos son extremadamente importantes.

Twiggy y Spencer (2003), reportaron que el Cu/ZnO (el catalizador de cobre fue soportado por ZnO), mejoró la resistencia al envenenamiento ocasionado por H_2S , gracias a la formación de sulfuro de zinc (ZnS), lo que promovió la remoción de H_2S . Rodríguez y colaboradores (1997), investigaron la hidrogenación del 1,3-butadieno en un catalizador de Pd/SiO_2 en presencia de gas de H_2S envenenante. Ellos demostraron que el catalizador fue desactivado en presencia de H_2S , sin embargo el catalizador desactivado fue regenerado reduciendo los contaminantes de azufre, que fueron adsorbidos en él, y la desorción de estos haciendo fluir los gases mezclados de H_2S y 1,3-butadieno (Kako, 2005).

Maxted (1951), investigó la desintoxicación de sistemas artificiales de hidrogenación con cisteína ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$), la cual trabajó como una impureza venenosa y redujo la actividad catalítica. La actividad catalítica fue regenerada por la oxidación de la cisteína a ácido cisteínico mediante la adición de peróxido de hidrogeno en presencia de ácido molíbdico. Estos estudios sugieren que los catalizadores pueden regenerarse y sus tiempos de vida alargarse por medio de la adsorción de los venenos o por medio de la reducción y oxidación de estos (Kako, 2005).

Barrera R. *et al.* (2009) concluyeron que el catalizador PW-Amberlita es un material activo para la epoxidación de limoneno que aunque se desactiva con el epóxido de limoneno formado puede recuperar el 95, 97 o 99% de su actividad inicial si se lava con etanol, acetona o tolueno, respectivamente.

Rodríguez *et al.* (1997) investigaron la hidrogenación del 1,3-butadieno en el catalizador Pd/SiO_2 en presencia de gas catalítico envenenante de H_2S . Concluyeron que efectivamente el catalizador se desactivaba en presencia de H_2S ; sin embargo era regenerado por la reducción de los contaminantes de azufre.

Papadam *et al.* (2007) reportaron que la desactivación del fotocatalizador ocurría tras la reutilización del TiO_2 en la reducción del Cr(VI) a Cr(III) , y la conversión de Cr(VI) disminuía un 13% tras una tercera corrida en comparación con la primera. Esto debido a complejos formados por los compuestos intermedios de la degradación del colorante naranja ácido 20 y de las especies crómicas.

El estudio del envenenamiento de catalizadores, así como las posibles soluciones y alternativas que ayuden a promover y aumentar la vida útil de los catalizadores, así como reducir los costos de operación, es fundamental para continuar con el desarrollo de este tipo de tecnologías. El presente trabajo se centra en el estudio de la desactivación TiO_2 provocada por envenenamiento, así como los fenómenos que la promueven y los factores que afectan y disminuyen la capacidad de degradación de contaminantes.

3. JUSTIFICACIÓN

Uno de los factores que han impedido el uso de estos sistemas de degradación fotocatalítica basados en el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador y luz ultravioleta, es la disminución en su actividad por efecto de envenenamiento del mismo, lo cual impacta negativamente en los costos de operación.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el grado de adsorción de sustancias intermedias que envenenan la superficie del catalizador, afectando el proceso de degradación fotocatalítica.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- A. Evaluar el nivel de adsorción de sustancias orgánicas de diferente polaridad sobre la superficie del catalizador de TiO_2 .
- B. Determinar el punto isoeléctrico de los catalizadores comerciales Degussa P25 y Aldrich.
- C. Evaluar el grado de atenuación en la actividad fotocatalítica.

5. HIPÓTESIS

Los compuestos no polares intermedios, formados durante la fotodegradación catalítica, son susceptibles a adsorberse sobre el catalizador bloqueando o modificando la naturaleza de su fase activa.

6. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo, se describen los compuestos químicos utilizados para la realización de la experimentación, posteriormente, se detallan los materiales empleados y la metodología que se siguió para obtener los resultados.

Para llevar a cabo los análisis experimentales de adsorción y fotodegradación, se hizo uso de los siguientes compuestos.

- Dióxido de Titanio (TiO₂)
- Azul Básico 9 (AB9)
- Azul Ácido 9 (AA9)
- Ácido Bencensulfónico (AcB)
- Fenol
- Benceno

A continuación se hace un análisis característico de cada uno de los compuestos antes mencionados.

6.1 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)

El dióxido de titanio u óxido de titanio (IV) es un compuesto químico cuya fórmula es TiO₂, es un óxido metálico semiconductor y presenta propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm).

El TiO₂, se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica); desde el punto de vista coloidal únicamente son útiles las dos primeras, además de que la anatasa es la que presenta una mejor actividad fotocatalítica. El dióxido de titanio rutilo y el dióxido de titanio anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos, catalizadores y en la producción de materiales cerámicos.

Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. La figura 4 muestra la estructura del rutilo, TiO₂

tetragonal, en (a) se detalla la celda unidad de cristalización que presenta el rutilo y en (b) la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. Se puede observar que tienen coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti (Fernández, 2003).

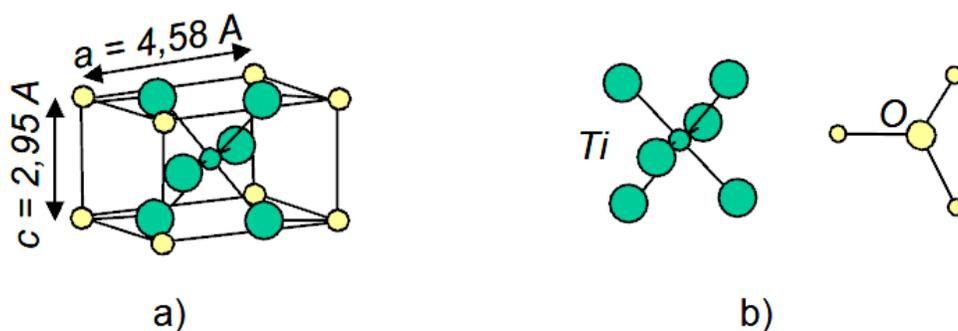


Figura 4. Estructura del rutilo (Fernández, 2003).

La estructura cristalográfica de la anatasa (figura 5) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la del rutilo, ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del TiO_2 tetragonal.

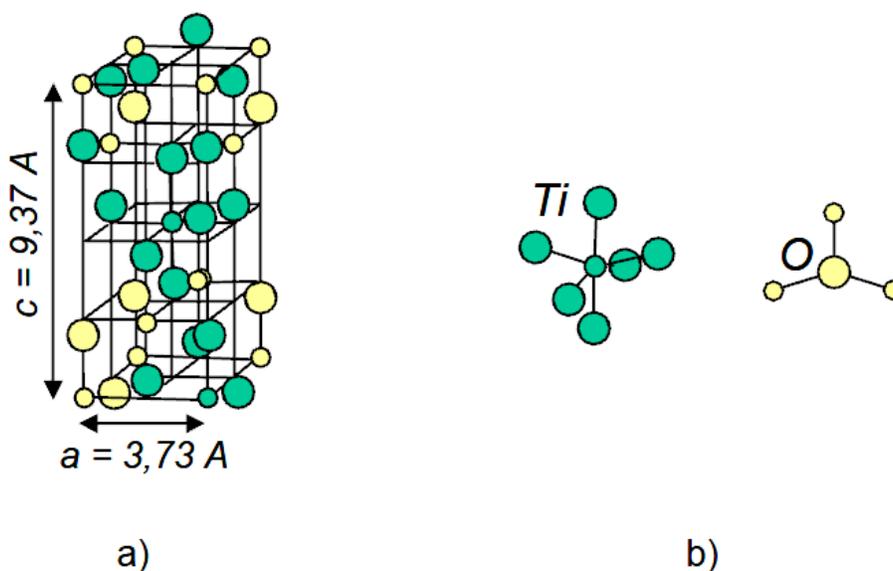


Figura 5. Estructura de la anatasa (Fernández, 2003).

El dióxido de titanio seleccionado para llevar a cabo los experimentos, es de dos tipos comerciales, Aldrich y Degussa P25. En las tablas 2 y 3, se hace un resumen de las características físicas fundamentales del TiO_2 Aldrich y Degussa P25.

Características Físicas TiO_2 Aldrich:

Tabla 2. Características físicas del TiO_2 Aldrich

TiO_2 – Aldrich	
Densidad	4 g/cm^3
Peso molecular	79.9 UMA
Contenido de Anatasa	$>99\%$
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	$9.6 \text{ m}^2/\text{g}$
Tamaño medio de partícula	$150\text{-}200 \text{ nm}$
Diámetro de los agregados formados en agua	300 nm

Características Físicas TiO_2 Degussa P25:

Tabla 3. Características físicas del TiO_2 Degussa P25

TiO_2 – Degussa P25	
Energía de ancho de banda	$E_G = 3.2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3.5 g/cm^3
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	$(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	$3.87 / 2.5\text{-}3$
Tamaño medio de partícula (TEM)	$30\text{-}90 \text{ nm}$
Proporción Anatasa:Rutilo	$80\text{-}70 : 20\text{-}30$
Diámetro de los agregados formados en agua	700 nm

6.2 COLORANTES

Los colorantes, azul básico 9 y azul ácido 9, fueron seleccionados para este trabajo porque se encuentran en el teñido de diversos materiales, y se pueden encontrar en las aguas residuales de la industria textil, curtido y la industria alimentaria. Desde el punto de vista químico, los dos son colorantes azoicos pero con características diferentes, el azul básico 9 es de tipo catiónico y el azul ácido 9 es de tipo aniónico. Al tener dos colorantes con características químicas diferentes, se podrá comparar el comportamiento de ambos durante la fase experimental y como es que se ve afectado el proceso por los productos intermedios que genera cada colorante durante la fotodegradación.

6.2.1 Azul Básico 9

El azul básico 9, es un compuesto químico heterocíclico aromático, que tiene la fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$. A temperatura ambiente se encuentra como polvo sólido, inodoro, verde oscuro, el cual produce una solución azul cuando se encuentra disuelto en agua. La forma hidratada contiene 3 moléculas de agua por cada molécula de azul básico 9.

Es un colorante de tipo azoico. Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos, caracterizándose su estructura química por la presencia del grupo azo $-N=N-$.

El azul básico 9 pertenece al grupo de los llamados *colorantes básicos*. Los tintes básicos son colorantes catiónicos solubles en agua y cargados positivamente.

6.2.1.1 Sinónimos del Azul Básico 9

Azul de tolidina, Azul básico 9, Azul externo 1, Azul de Metileno A, AM B, AM D, AM G, BB, BD, BP, BX, BZ, Cloruro de Tetrametilitionina, Azul Sandocril, Azul Suizo, Azul de Metileno de Neisser, Solución Neisser IA, Metilenblau, Azul de tetrametileno, Azul Calcozine ZF.

6.2.1.2 Productos intermediarios generados durante la degradación del AB9.

Por medio de la degradación fotocatalítica (TiO₂/UV) del azul metileno Houas *et al.* (2001), obtuvieron los siguientes productos intermediarios (figuras 6 a 13), comenzando por el azul de metileno hasta llegar al fenol. Dichas vías de degradación fueron detectadas por medio de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS) y cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC/MS).

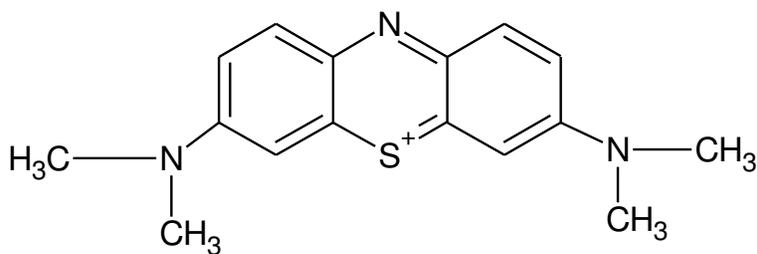


Figura 6. Azul Básico 9

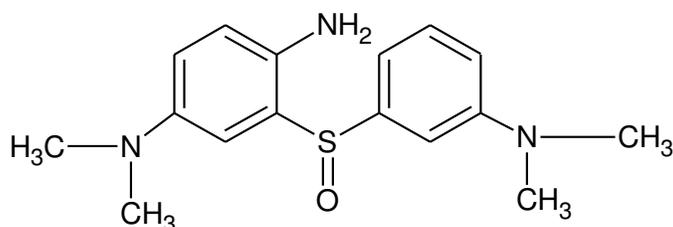


Figura 7. 2-[[3-(dimetilamino)fenilo]sulfonyl]-N,N-dimetilbenceno-1,4-diamina.

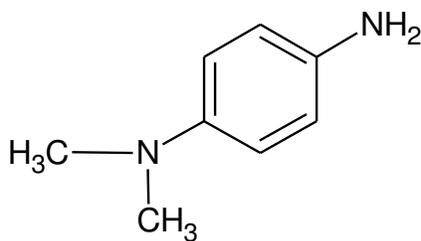


Figura 8. N,N-dimetilbenceno-1,4-diamina.

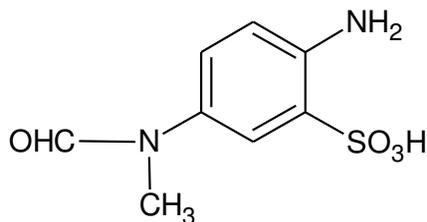


Figura 9. 2-amino-5-[formil(metil)amino] ácido bencensulfónico.

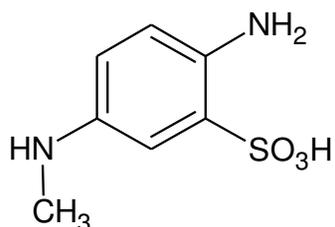


Figura 10. 2-amino-5-(metilamino) ácido bencensulfónico.

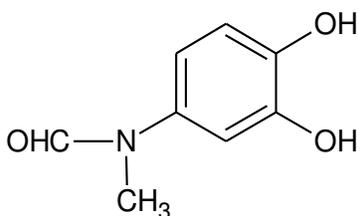


Figura 11. N-(3,4-dihidroxifenil)-N-metilformamida.

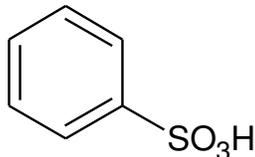


Figura 12. Ácido bencensulfónico.

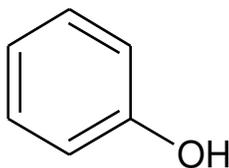


Figura 13. Fenol.

6.2.2 Azul Ácido 9

El azul ácido 9, es un tinte sintético derivado del alquitrán de carbón y tiene la apariencia de un polvo azul-rojizo. Se encuentra regularmente en helados, productos enlatados,

productos lácteos, dulces y bebidas. Es también usado en jabones, champús, entre otros productos cosméticos y de higiene, así como en plaguicidas.

El colorante tiene un peso molecular de 792.84, su fórmula química es $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ y se identifica con el número 42090 en el catálogo de índice de color. En la figura 14, se ilustra su forma molecular.

El azul ácido 9 es un colorante azoico que pertenece al grupo de los llamados *colorantes ácidos*. Los tintes ácidos son colorantes aniónicos, solubles en agua y cargados negativamente.

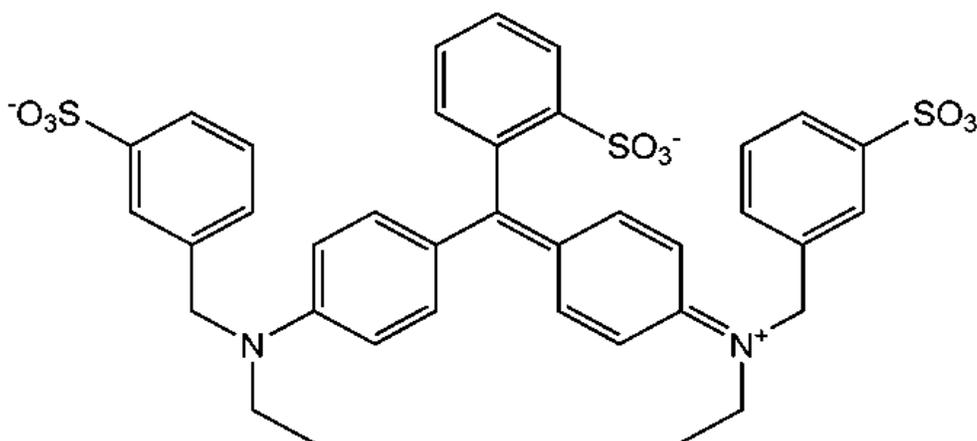


Figura 14. Molécula de azul ácido 9

6.2.2.1 Sinónimos del Azul Ácido 9

Azul brillante FCF, C.I. azul ácido 9, sal de disodio, sal de diamonio.

6.3 COMPUESTOS QUÍMICOS

Para tener una gama más amplia de resultados y conclusiones, se eligió trabajar con tres compuestos químicos: ácido bencensulfónico, fenol y benceno. Estos compuestos fueron identificados por Houas *et al.* (2001), como productos intermedios formados durante la fotodegradación del azul básico 9, saber qué compuestos intermedios se generan durante la degradación del colorante, ayudará a identificar las especies que afectan la eficiencia del catalizador en caso de existir envenenamiento, para la experimentación se han elegido como posibles causantes de envenenamiento.

Los tres compuestos antes mencionados, son orgánicos con enlaces de tipo covalente, pero presentan diferente polaridad química. Estos compuestos, son ampliamente usados en la industria, (química, farmacéutica, textil y de pesticidas) para la manufactura de diversos productos, por lo que no sería raro encontrarlos en sus efluentes. El fenol puede ser una sustancia inocua, pero el benceno, a diferencia del fenol es un reconocido carcinogénico; razón por la que es importante la descomposición de dichos compuestos durante el tratamiento de los efluentes.

6.3.1 Ácido Bencensulfónico

El ácido bencensulfónico es un compuesto orgánico polar, cuya fórmula molecular es $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (figura 15). Es el más simple de los ácidos aromáticos sulfónicos. El ácido bencensulfónico forma cristales incoloros delicuescentes o un sólido ceroso blanco, es soluble en agua y etanol, ligeramente soluble en benceno e insoluble en disulfuro de carbono o dietiléter. Comúnmente se almacena en forma de sales de metal alcalinas. Su solución acuosa es altamente agria. Tiene la habilidad de reaccionar violentamente con las bases y atacar metales.

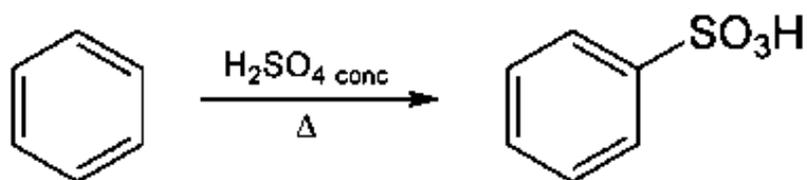


Figura 15. Síntesis del Ácido Bencensulfónico

El ácido bencensulfónico se prepara por la sulfonación aromática del benceno, por medio del ácido sulfúrico concentrado (fig. 15). Una amplia variedad de drogas farmacéuticas, están preparadas como sales de ácido bencensulfónico y son conocidas como besilatos. En la tabla 4 se muestran algunas de sus propiedades.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del ácido bencensulfónico

Ácido Bencensulfónico	
Peso Molecular (g/mol)	158.2
pK _a	-2.36
Momento dipolar	4.98 D
$\lambda_{\text{máx}}$ a pH 7 (nm)	262

6.3.2 Fenol

El fenol es considerado uno de los productos químicos industriales más importantes, debido a su amplio uso como desinfectante, precursor de las resinas fenólicas, reactivo en análisis químicos, y auxiliar farmacéutico. Con el fin de satisfacer esta demanda se producen anualmente más de 5×10^6 toneladas de fenol en todo el mundo (Park et al., 2005).

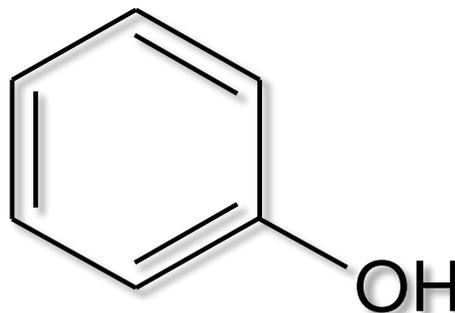


Figura 16. Fenol - C₆H₅OH

Recibe el nombre de fenol, el alcohol monohidroxílico derivado del benceno; dándosele, además, a todos los compuestos que tengan un radical oxidrónico unido al anillo bencénico.

En forma pura y temperatura ambiente, es un sólido cristalino de color incoloro a blanco. Su fórmula química es C₆H₅OH (figura 16). Es además un compuesto orgánico parcialmente polar, que presenta un olor característico repugnantemente dulce y alquitranado.

El fenol es muy soluble en éter etílico, alcohol etílico, glicerina, bióxido de azufre líquido y benceno. Es menos soluble en los hidrocarburos parafínicos. La tabla 5 muestra algunas de sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del fenol

Fenol	
Peso Molecular (g/mol)	94.11
pK _a	9.9*
Momento dipolar	1.7 D
λ _{máx} (nm)	269

6.3.2.1 Productos intermedios generados durante la degradación del fenol.

Górska *et al.* (2009), en su experimentación identificaron los siguientes productos intermedios (figura 17), formados durante la degradación del fenol, tras ser irradiado

durante 300 minutos en un sistema TiO₂/UV. Los subproductos formados durante la degradación de fenol fueron identificados por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) conectado a un detector de diodos (DAD) y al espectrómetro de masas (MS).

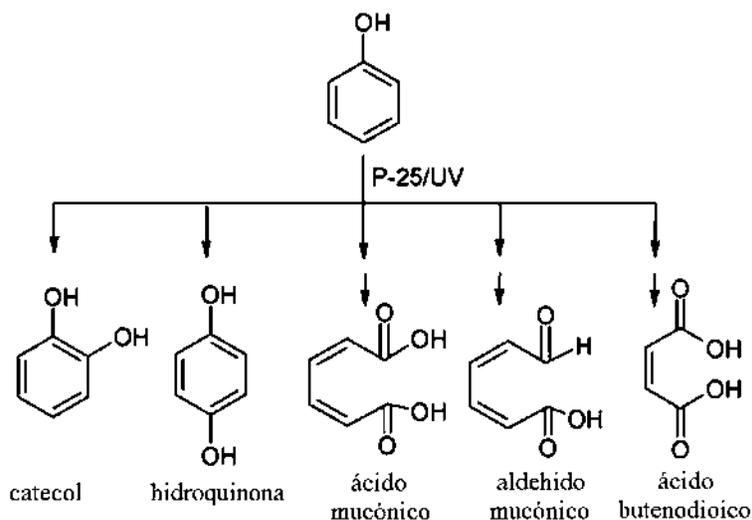


Figura 17. Productos intermedios generados durante la degradación del fenol, Górska et al. (2009)

Chen *et. al* (2002) reportaron en su investigación, los siguientes compuestos intermedios, formados durante la fotodegradación del fenol en un medio ácido y usando como catalizador TiO₂ Degussa P25 (figura 18). Los compuestos identificados son muy similares a los observados por Górska *et al.* (2009).

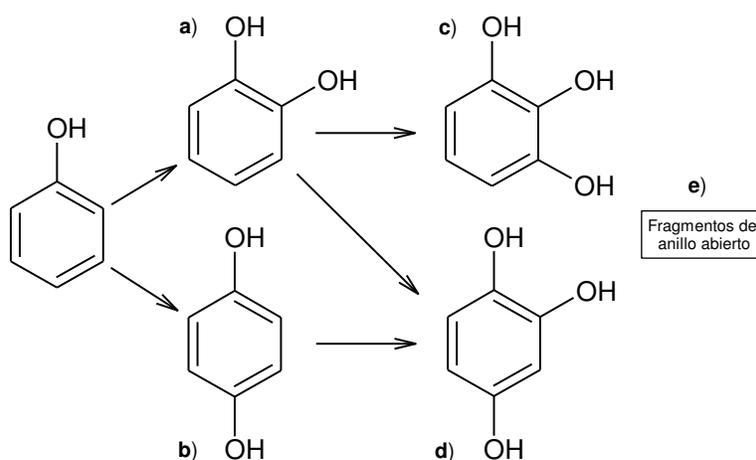
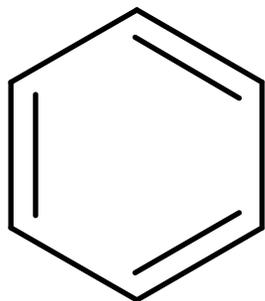


Figura 18. El análisis por HPLC identificó las siguientes especies intermedias: a) catecol, b) hidroquinona, c) pirogalol, d) hidroxihidroquinona, e) ácido maleico y ácido mucónico.

6.3.3 Benceno



El benceno es un hidrocarburo aromático poliinsaturado de fórmula molecular C_6H_6 (figura 19). A temperatura ambiente, el benceno es un líquido incoloro o amarillo claro con olor dulce y aromático. Es altamente inflamable. Se volatiliza muy rápido en el aire y se disuelve poco en agua por sus características no polares, aunque es muy soluble en la mayoría de solventes orgánicos.

Figura 19. Benceno - C_6H_6

El Benceno está presente en el aire, agua y suelo, y como su densidad es menor a la del agua, en medio acuático, permanece en la superficie de ésta. El Benceno que se encuentra en el ambiente proviene tanto de procesos naturales como de actividades humanas. Las fuentes naturales incluyen volcanes e incendios forestales; el Benceno también es componente natural del petróleo crudo y la gasolina además del humo de cigarrillos. El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que el benceno es un reconocido carcinógeno en seres humanos y otros mamíferos lactantes.

En la actualidad, el Benceno se recupera de las fuentes de carbón y petróleo. La gran mayoría del Benceno producido en el mundo se deriva de las industrias petroquímicas y de refinación de petróleo. Se ha utilizado el Benceno como solvente en la industria farmacéutica y química, como material de inicio e intermedio en la síntesis de diversos químicos y como aditivo de gasolina. Los principales usos del Benceno son en la producción de etilbenceno, cumeno y ciclohexano. También se usa en la fabricación de tinturas, detergentes, explosivos, caucho, plásticos y productos farmacéuticos.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del benceno

Benceno	
Peso Molecular (g/mol)	78.11
pK_a	43
Momento dipolar	0.0 D
$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	254

6.4 METODOLOGÍA

En el presente subcapítulo se hace mención de la metodología experimental que se llevó a cabo para la comprobación de la hipótesis. En éste apartado se establece de manera general a través de cuatro cuadros sinópticos las etapas de experimentación y de manera particular las técnicas empleadas para caracterización, así como los métodos de evaluación de la actividad fotocatalítica.

La experimentación es llevada a cabo en cuatro etapas, que se muestran en la figura 20:

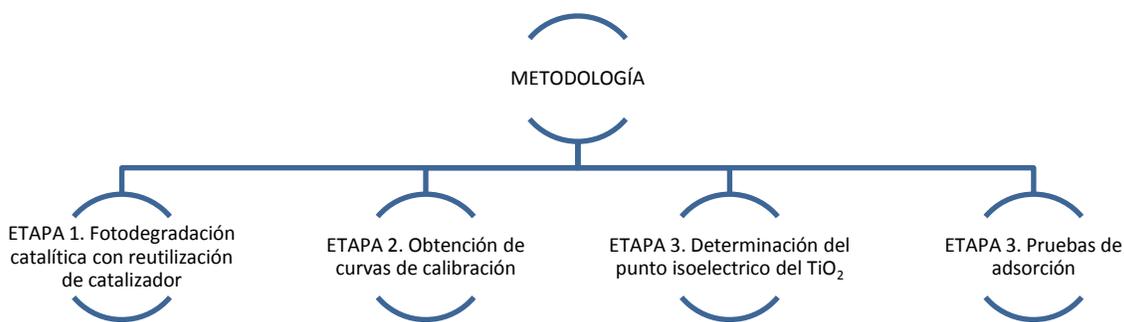


Figura 20. Etapas de la metodología

A continuación, cada una de estas etapas se define de manera breve a través de cuatro cuadros sinópticos. Posteriormente se hace un desarrollo más detallado de cada una de las etapas que conforman la metodología.

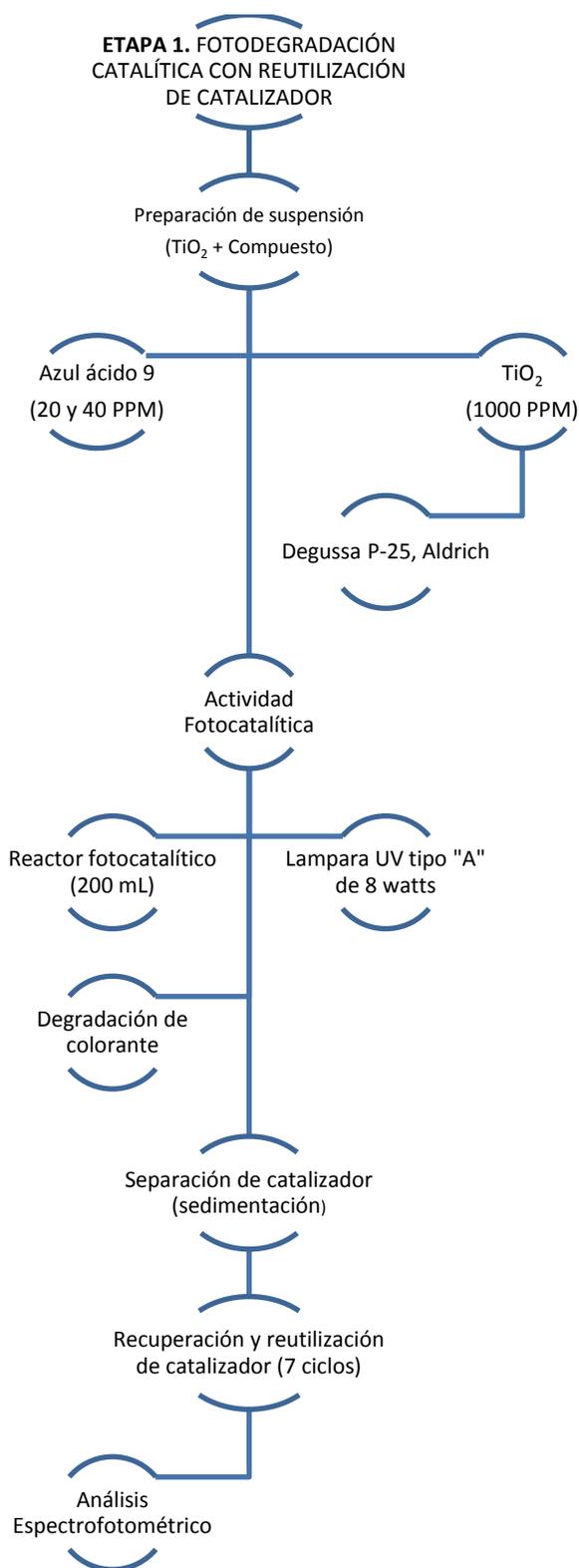


Figura 21. Diagrama para la etapa 1 de la metodología

6.4.1 Etapa 1. Fotodegradación catalítica con reutilización de catalizador.

Los experimentos de fotodegradación y reutilización, tienen como propósito demostrar que, a medida que reutilizamos el catalizador, este va perdiendo su capacidad para degradar el colorante a causa del bloqueo o modificación de sus sitios activos por efecto de la adsorción de diversos componentes que se forman durante el proceso de degradación, así cómo también observar, como las características físico-químicas del catalizador se modifican en el proceso de fotodegradación catalítica.

Para estas pruebas, se utilizó como reactivo de seguimiento el colorante azul ácido 9 (AA9) grado comercial sin tratamiento alguno a concentraciones de 20 y 40 mg L^{-1} ; agua desionizada y catalizador TiO_2 , con una concentración de 1000 mgL^{-1} de las marcas comerciales Aldrich y Degussa P25. Cabe hacer mención que el catalizador Aldrich es TiO_2 fase anatasa en un 99.9%, mientras que el catalizador Degussa P25 contiene 25% de rutilo y 75% anatasa.

La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular por lotes con espacio anular de reacción y capacidad de 200 mL, una lámpara de luz ultravioleta (UV) tipo “A” con potencia de 8 watts marca Tec nolite modelo F8T8BLB, un sistema de burbujeo de aire marca Ecopet, para suministro de oxígeno y mantener en suspensión el catalizador (figura 22). El seguimiento de la reacción se realizó a través de un espectrofotómetro UV-Vis marca Jenway modelo 6505. El pH de la solución se determinó con un potenciómetro marca Horiba modelo F-51.

Las pruebas se realizaron colocando las concentraciones de colorante para cada uno de los catalizadores hasta lograr la degradación total; una vez degradado el colorante se tomó el tiempo total de reacción y se permitió la sedimentación del catalizador con la finalidad de recuperarlo más fácilmente y volverse a utilizar en una nueva degradación hasta completar 7 ciclos.



Figura 22. Reactor tipo batch y lámpara de luz UV

En las figuras 23 y 24 se muestra el equipo antes mencionado.



Figura 23. Espectrofotómetro - 6505 UV/Vis., Jenway



Figura 24. Potenciómetro Horiba F-51

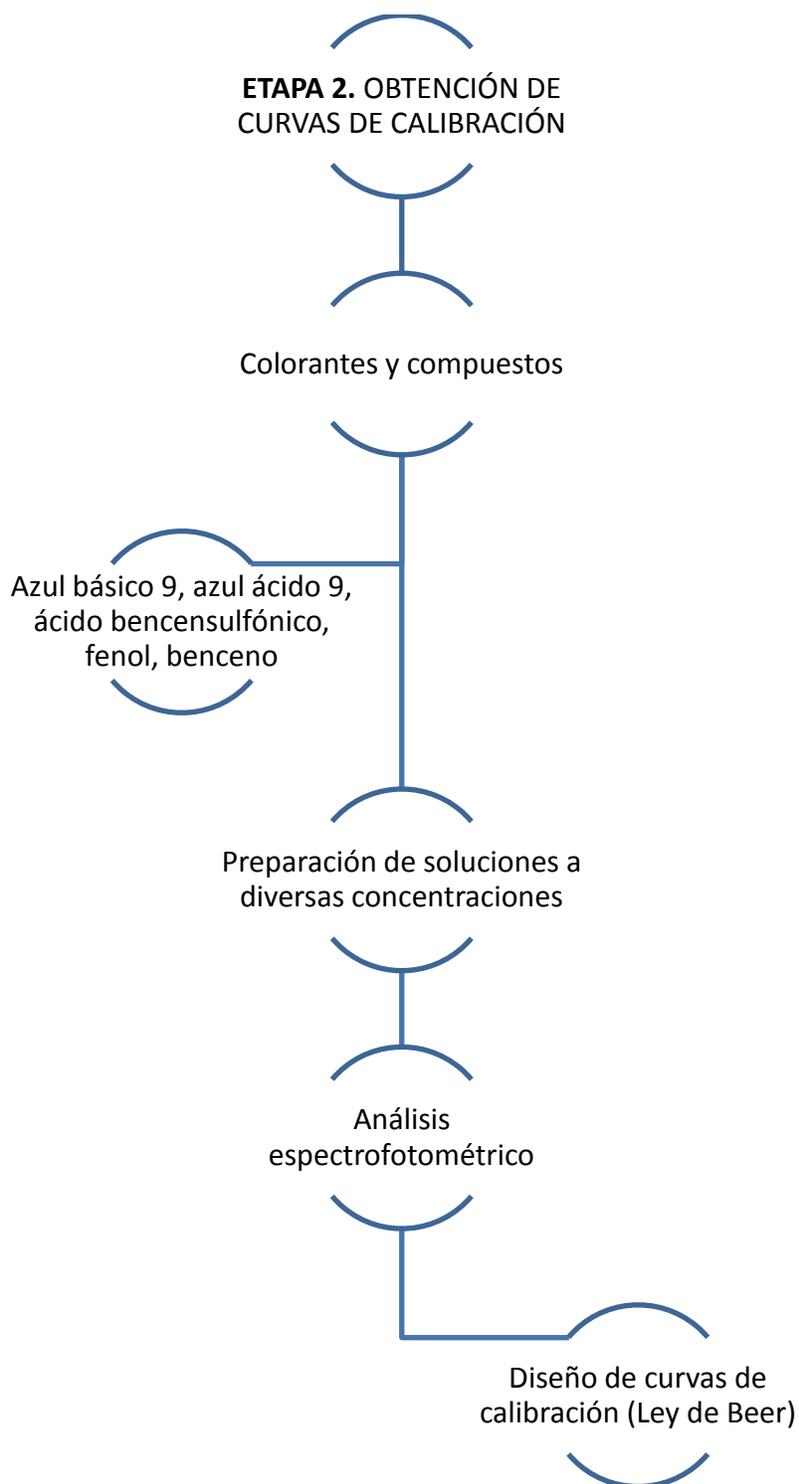


Figura 25. Diagrama para la etapa 2 de la metodología

6.4.2 Etapa 2. Obtención de curvas de calibración.

La curva de calibración es la representación gráfica en un eje de coordenadas de la absorbancia (eje de ordenadas) frente a la concentración (eje de abscisas). Las curvas de calibración tienen sus fundamentos en la Ley de Beer: *“La absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración y a la longitud del paso de la luz”*. La aplicación práctica de la Ley de Beer, es que conociendo la absorbancia de una sustancia, podemos averiguar su concentración y esto se puede realizar por medio de las curvas de calibración.

Se construyeron las curvas de calibración para los compuestos AA9, AB9, AcB, fenol y benceno; en todos los casos se utilizaron concentraciones que permitieran que las mediciones obtenidas estuvieran dentro del rango de medición que mostrara las bandas bien definidas y que por lo tanto, se encuentran dentro de la ley de Beer.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada. Las mediciones de absorbancia para el colorante AA9 se realizaron en el rango de 0.2 a 20 mg L⁻¹ y para el colorante AB9 fueron de 0.2 a 10 mg L⁻¹. Para el ácido bencensulfónico y fenol, los valores con los cuales se trabajó la curva fueron de 1 a 60 mg L⁻¹, la curva de calibración para el benceno se realizó con concentraciones de 10 a 600 mg L⁻¹, debido a que los valores de absorbancia, eran demasiado pequeños, por lo que se optó trabajar con concentraciones más altas, con la finalidad de obtener espectros y lecturas más precisos. En todos los casos se cuidó de no sobrepasar la ley de Beer, dado que en caso de suceder, se obtenían valores muy inestables (variaciones abruptas en rangos cortos de longitud de onda); debido a que, a concentraciones altas, la distancia media entre las moléculas responsables de la absorción, disminuye hasta el punto en que cada molécula altera la distribución de carga de las moléculas vecinas. Esta interacción, a su vez, puede alterar la capacidad de las moléculas para absorber la radiación de una determinada longitud de onda. Como la magnitud de la interacción depende de la concentración, la aparición de este fenómeno da lugar a desviaciones de la linealidad entre la absorbancia y la concentración.

Posteriormente, haciendo uso de un espectrofotómetro UV-visible marca Jenway, modelo 6505, se hizo la medición del valor de absorbancia a una longitud de onda específica, para cada uno de los compuestos y sus respectivas concentraciones; esta longitud de onda indicó el valor en el que la muestra absorbió mayor cantidad de luz.

Una vez ensayadas las soluciones de concentración conocida y que sus absorbancias fueron determinadas, se construyeron las curvas de calibración.

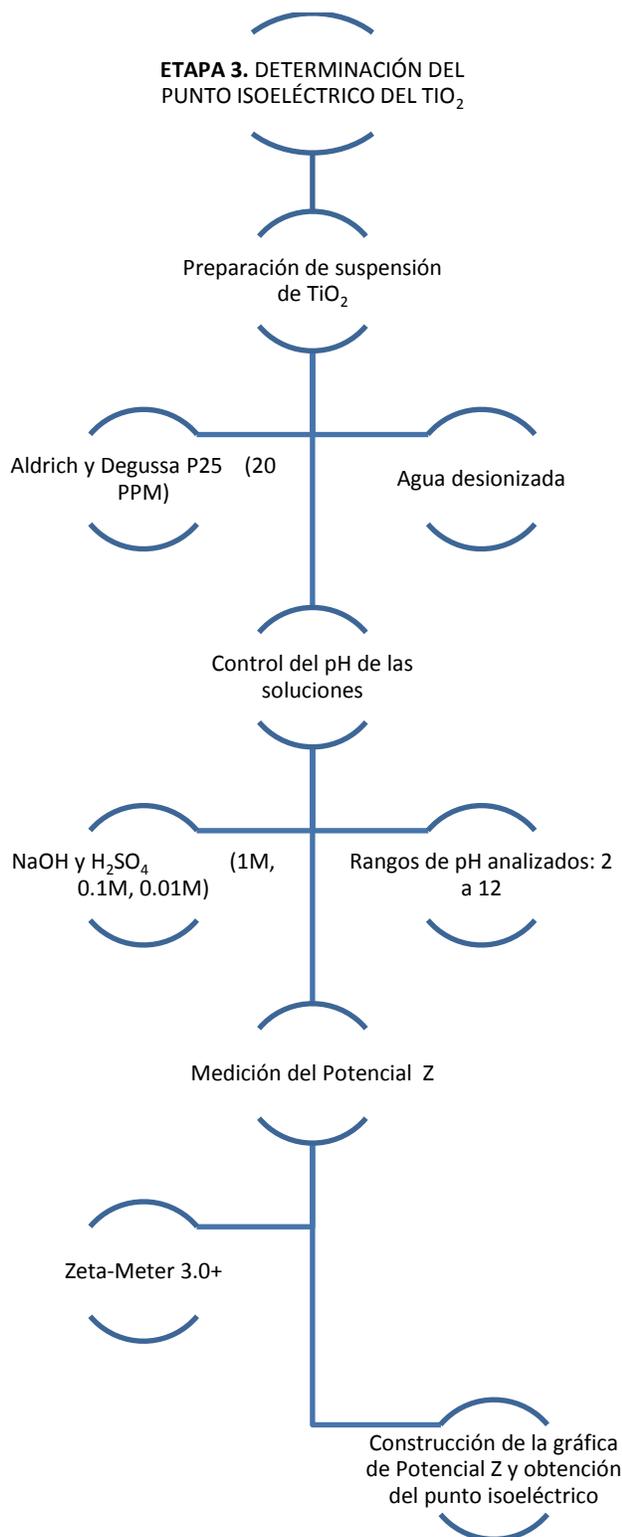


Figura 26. Diagrama para la etapa 3 de la metodología

6.4.3 Etapa 3. Determinación del punto isoeléctrico del TiO₂.

Para encontrar el punto isoeléctrico del TiO₂, se hicieron mediciones de potencial zeta, las cuales fueron hechas usando una técnica denominada microelectroforésis. Un microscopio de alta calidad es usado para observar las partículas coloidales que se encuentran dentro de una celda electroforética. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta. El potencial zeta se calcula a partir de las medidas de la movilidad electroforética.

Se determinó el punto isoeléctrico para ambos polvos de TiO₂, Degussa P25 y Aldrich. Para realizar estas pruebas, fueron preparadas soluciones de 100 mL con agua desionizada y una concentración de TiO₂ de 20 mg L⁻¹, la baja concentración permite observar más fácilmente el movimiento de los coloides. Las pruebas fueron realizadas en el rango de pH de 2 a 12 unidades. Los valores de pH 1 y 3 fueron excluidos, debido a que en estos rangos de pH se obtuvieron variaciones abruptas en las mediciones, además de que el equipo marcaba errores constantemente.

Para controlar el pH, fueron usadas soluciones de NaOH y H₂SO₄ (1M, 0.1M y 0.01M). Las mediciones de potencial zeta, se realizaron en un equipo Zeta-Meter Sistema 3.0+, de la marca Zeta-Meter Inc. (figura 27).

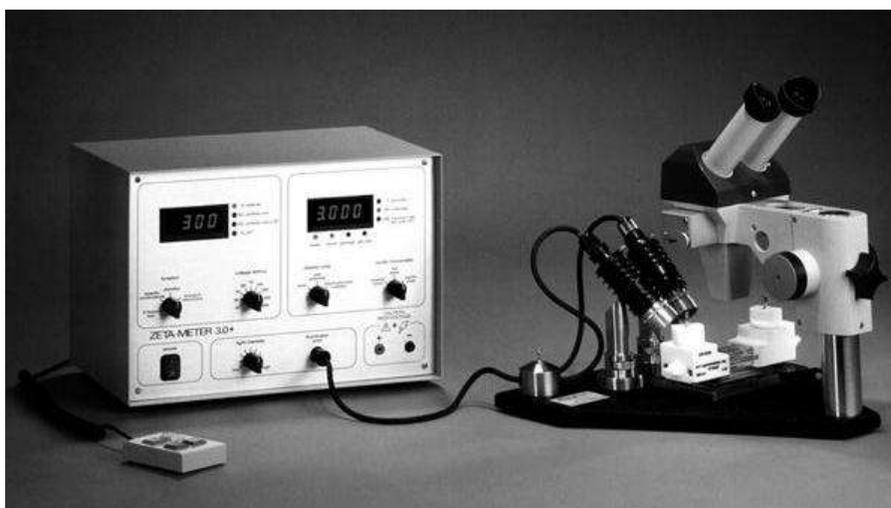


Figura 27. Equipo Zeta-Meter Sistema 3.0+

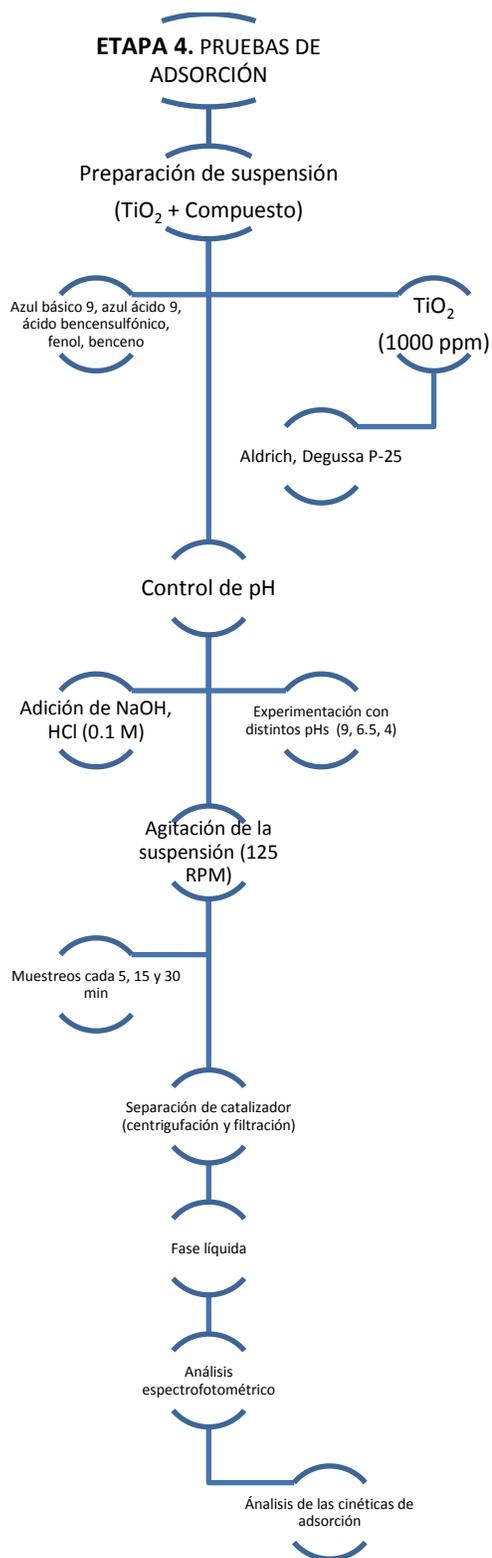


Figura 28. Diagrama para la etapa 4 de la metodología

6.4.4 Etapa 4. Pruebas de adsorción.

Fueron realizadas pruebas de adsorción con la finalidad de observar la variación de la concentración de cinco reactivos diferentes, durante un determinado tiempo y bajo diversas condiciones, como pH (3, 6.5 y 9) y tipo de adsorbente. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente (25±1 °C).

Los reactivos empleados como adsorbatos fueron: azul básico 9 (AB9), azul ácido 9 (AA9), ácido bencensulfónico (AcB), fenol y benceno, todos ellos de grado comercial a concentraciones de 8, 20, 40, 40 y 400 mg L⁻¹ respectivamente. En un principio se había propuesto trabajar con los cinco reactivos a una concentración de 40 mg L⁻¹, ya que este valor se encuentra dentro del rango de concentración típica de aguas residuales en la industria textil (Behnajady *et. al.*, 2006). Más sin embargo, ésta concentración daba origen a lecturas erróneas para los valores de absorbancia de los colorantes, lo que implicaría hacer diluciones, las cuales podrían ocasionar ligeros errores en las mediciones. En tanto que para el benceno, las lecturas de absorbancia eran demasiado pequeñas.

Para preparar las soluciones (500 mL), los reactivos fueron mezclados con agua desionizada y como adsorbente, TiO₂ de las marcas comerciales Aldrich y Degussa P25 con una concentración de 1000 mg L⁻¹. El pH inicial de las soluciones, se ajusto antes de mezclar con el TiO₂ al valor requerido, usando pequeñas cantidades de H₂SO₄ o NaOH (1M, 0.1M) y empleando un potenciómetro marca Horiba modelo Navi-h.

Las soluciones se colocaron en un agitador de propelas marca TEMSA modelo JTR-1910, durante 180 minutos y con una velocidad de agitación de 125 RPM. Se tomaron muestras a predeterminados intervalos de tiempo, las cuales se centrifugaron a 4000 rpm en un equipo de centrifugación marca Clay Adams modelo Safety-Head y posteriormente fueron filtradas con acrodiscos de nilón con tamaño de poro de 0.45 µm (en algunos casos 0.22 µm) marca Millipore. El análisis del reactivo remanente en la solución, se hizo por medio de un espectrofotómetro UV-Vis marca Jenway modelo 6505.

Los resultados permitieron estudiar el efecto del pH de la solución y tipo de adsorbente, en la capacidad de adsorción. La capacidad de adsorción (C/C₀), se calculó con la siguiente ecuación (Ec. 7):

$$\text{Capacidad de adsorción } (C/C_0) = \frac{C_t}{C_0} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde C_0 y C_t son los valores de absorbancia inicial y a cualquier tiempo, respectivamente.

En las figuras 29 y 30, se muestra parte del equipo que fue usado durante la experimentación.



Figura 29. Agitador de propelas



Figura 30. Equipo y material usado para separar el TiO_2 . Centrifugadora Clay-Adamas y acrodiscos millipore

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA CON REUTILIZACIÓN DE CATALIZADOR

Los valores de pH que se generaron al preparar las soluciones de colorante AA9, fueron de 7.24 unidades para la concentración de 20 mg L⁻¹ y 7.19 para 40 mg L⁻¹ respectivamente. Partiendo de un pH de 7.38 del agua desionizada, se observó que al incrementar la concentración de colorante en solución, el pH de ésta tiende a disminuir por el carácter ácido del colorante.

En todos los casos de las pruebas de fotodegradación reusando los catalizadores, se observó una degradación completa del colorante, lo cual se muestra en las figuras 31 y 32. La figura 31 muestra la medición espectrofotométrica de la concentración inicial del colorante, en donde se muestran las diferentes bandas de absorción en las regiones del visible y ultravioleta; mientras que la curva en azul muestra la desaparición de dichas bandas y una absorbancia cercana al 0, lo cual implica la desaparición del colorante. La figura 32 es una fotografía tomada justo después de terminar la prueba, en donde se observa la presencia exclusivamente del catalizador (ya sin colorante).

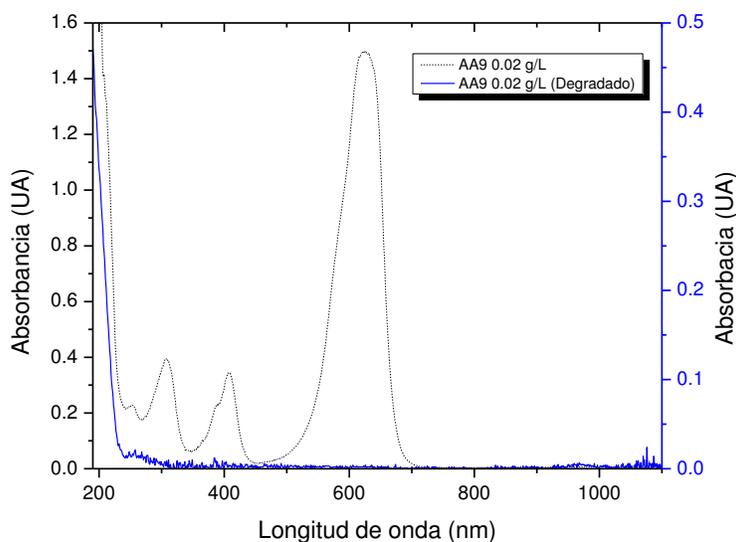


Figura 31. Espectro inicial y final de la oxidación fotocatalítica del colorante AA9.



Figura 32. Aspecto de las suspensiones de catalizador después de haber degradado el colorante. De izquierda a derecha: Aldrich y Degussa P25.

Los resultados de las diferentes degradaciones se presentan en la figura 33. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa de forma general que cuando se incrementa la concentración de colorante, el tiempo de degradación también se ve incrementado, es debido a que al existir mayor número de moléculas a degradar es necesario mayor tiempo de irradiación para producir los radicales OH suficientes para lograr la descomposición del color.

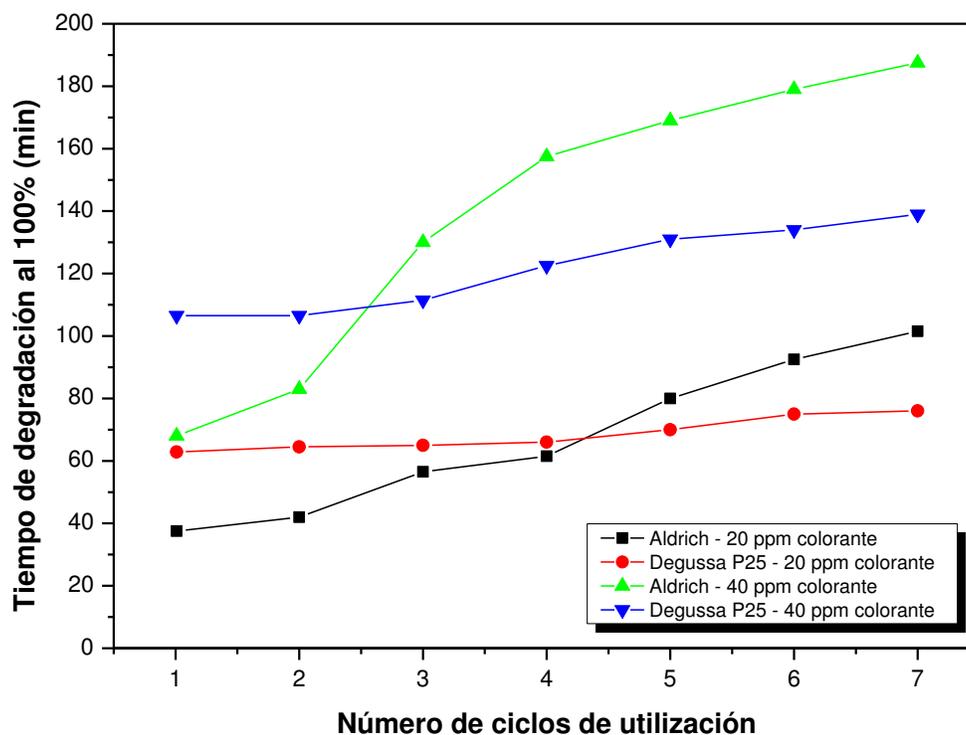


Figura 33. Tiempos con los que se consigue la completa degradación del colorante azul ácido 9 en función del número de ciclos de utilización.

Con respecto al comportamiento que presentó la degradación del colorante, para una concentración de 40 mg L^{-1} con los dos catalizadores se observa que en el primer uso, el TiO_2 Aldrich logra la remoción total del color en el orden de 70 minutos, mientras que el TiO_2 Degussa P25 para las mismas condiciones lo logra en 110 minutos. En el segundo uso del catalizador se observa que el TiO_2 Degussa P25 mantiene el tiempo de 110 minutos en la degradación del colorante, mientras que para TiO_2 Aldrich, se observa un incremento en el tiempo de 10 minutos, en ésta prueba se empieza a observar que los productos intermedios de la reacción de degradación tienen afinidad por el catalizador Aldrich, lo que provoca la disminución de los centros activos y baja producción de radical OH, con el consecuente incremento en el tiempo de reacción, efecto que no se observa en el catalizador Degussa P25. En el tercer ciclo de utilización del catalizador se observa más marcado el efecto de inactivación del catalizador, dado que en ésta reutilización el tiempo de degradación con el catalizador Aldrich se logra en el orden de los 130 minutos, tiempo ahora superior al TiO_2 Degussa P25 el cual fue del orden de los 112 minutos. A partir de la tercera reutilización se observa un incremento en el tiempo de degradación cuando se utiliza el catalizador Aldrich llegando a ser hasta del orden de 180 minutos cuando se

reutiliza 7 veces, condición que no tiene un efecto tan marcado para el catalizador Degussa P25, el cual aún y cuando presenta una ligera disminución de actividad catalítica dado que se incrementa el tiempo total de degradación hasta el orden de los 130 minutos, la inactivación no es tan marcada. Este efecto se puede atribuir a que como el catalizador Degussa P25 tiene las fases rutilo y anatasa, entonces su carga permite poca adsorción de los compuestos intermedios de la descomposición del colorante, por el contrario el catalizador Aldrich, tiene una alta afinidad por éstos compuestos intermedios y rápidamente se satura de ellos.

De igual manera que para la concentración de 40 mg L^{-1} , la degradación del colorante a 20 mg L^{-1} , presentó el mismo comportamiento para los catalizadores Aldrich y Degussa P25, disminuyen la actividad catalítica del TiO_2 Aldrich, de forma importante conforme se incrementa el reuso del mismo, efecto que se observa en el incremento en el tiempo de degradación, dado que en el primer uso logró la degradación del colorante en el orden de 40 minutos, mientras que en el séptimo uso el tiempo fue de 102 minutos. El TiO_2 Degussa P25 tiene un ligero incremento en el tiempo de degradación del colorante, siendo de 62 minutos en el primer uso, mientras que fue de 70 minutos para el séptimo uso. El efecto de ser mayor el tiempo de reacción del catalizador Aldrich con respecto al Degussa P25 se presentó en el quinto uso, esto debido a que al ser menor la cantidad de colorante a degradar menor cantidad de sustancias intermedias se forman y se adsorben sobre el catalizador.

Dada la importancia del reuso del catalizador, en ésta primera parte de la investigación, se observa que para concentraciones de colorante del orden 20 mg L^{-1} , el catalizador Aldrich tiene mejores resultados de degradación mientras sea reusado 4 veces; por el contrario, para concentraciones del orden de 40 mgL^{-1} , es preferible utilizar el catalizador Degussa P25 hasta los 7 reusos.

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas

Durante la realización de las pruebas de degradación del colorante AA9 con los dos tipos de catalizadores comerciales empleados; la primera diferencia que se observó, fue que catalizador marca Aldrich, formo una suspensión homogénea; en tanto que, en la suspensión preparada con Degussa P25, las partículas de catalizador tienden a aglomerarse entre ellas, lo cual es visible a simple vista. Otra diferencia notable, es que la mezcla del catalizador Degussa P25, colorante y agua, genera espuma al momento de

burbujear el aire, mientras que cuando se utilizó el catalizador marca Aldrich no se presentó éste fenómeno (figura 34). Esta presencia de espuma en el momento de la reacción es atribuible a que el catalizador modifica la tensión superficial de la solución del colorante, debido a que los grupos no polares, tiendan a alinearse y mantenerse juntos a lo largo de la superficie del agua, lo que provoca la formación de espuma (Chang, 2008).



Figura 34. Formación de espuma con el catalizador Degussa P25 (izquierda), para Aldrich solo se observa el burbujeo (derecha).

Otra diferencia que se presenta al preparar las suspensiones de agua-colorante-catalizador, es la tonalidad de las suspensiones mezcladas con Aldrich, la cual es más homogénea y tenue, comparado con la suspensión de Degussa P25, la cual presenta un color más intenso (figura 35).

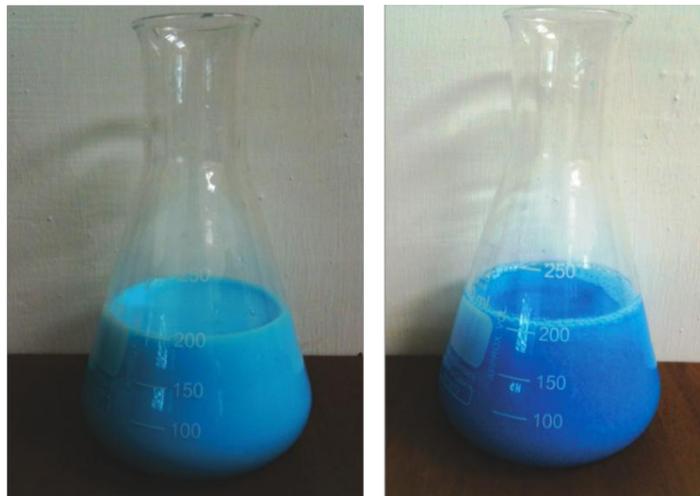


Figura 35. Comparación de las diferencias de tonalidad entre las suspensiones preparadas con Aldrich (izquierda) y Degussa P25 (derecha).

Es importante destacar la velocidad de sedimentación del catalizador Degussa P25, del orden de un 80% del total de catalizador conseguía sedimentar en un tiempo de 30 minutos, con lo que se facilitaba la separación del catalizador para ser reutilizado en un nuevo ciclo, mientras que Aldrich presentó una velocidad de sedimentación mucho más lenta, ya que se alcanzó una sedimentación del orden de 80% de después de 7 u 8 días, lo que implica que la separación vía sedimentación, no sea factible para Aldrich. Con el fin de evitar interferencias por efecto de presencia de catalizador, las soluciones finales obtenidas fueron filtradas. Las soluciones tratadas con Degussa P25, presentaron un aspecto incoloro, inclusive después de un séptimo ciclo de reutilización; Aldrich después de 2 o 3 ciclos de reutilización, comienza a adquirir un color grisáceo y conforme las partículas de TiO_2 sedimentan, este color se torna café/amarillo.

Al filtrar las soluciones de AA9 que fueron degradadas con Aldrich, se obtuvo una solución de color cobrizo (Figura 36), de acuerdo con la investigación realizada por Chen *et al.* (2002), este color es atribuible a la formación de polímeros que envenenan la superficie del catalizador.



Figura 36. Soluciones de la reacción obtenida tras la degradación de AA9. De lado izquierdo, la solución de reacción obtenida por Degussa P25. De lado derecho con un color cobrizo, la solución de reacción obtenida con Aldrich.

En la figura 37 se observan las mediciones espectrofotométricas de éstas dos soluciones; en ésta se observa la presencia de compuestos que absorben la luz en el inicio de la región del ultravioleta para cuando se realiza la degradación con el catalizador marca

Aldrich, efecto que definitivamente no se observa cuando se degrada con el catalizador Degussa P25, cuya absorbancia hasta los 250 nm es prácticamente cero.

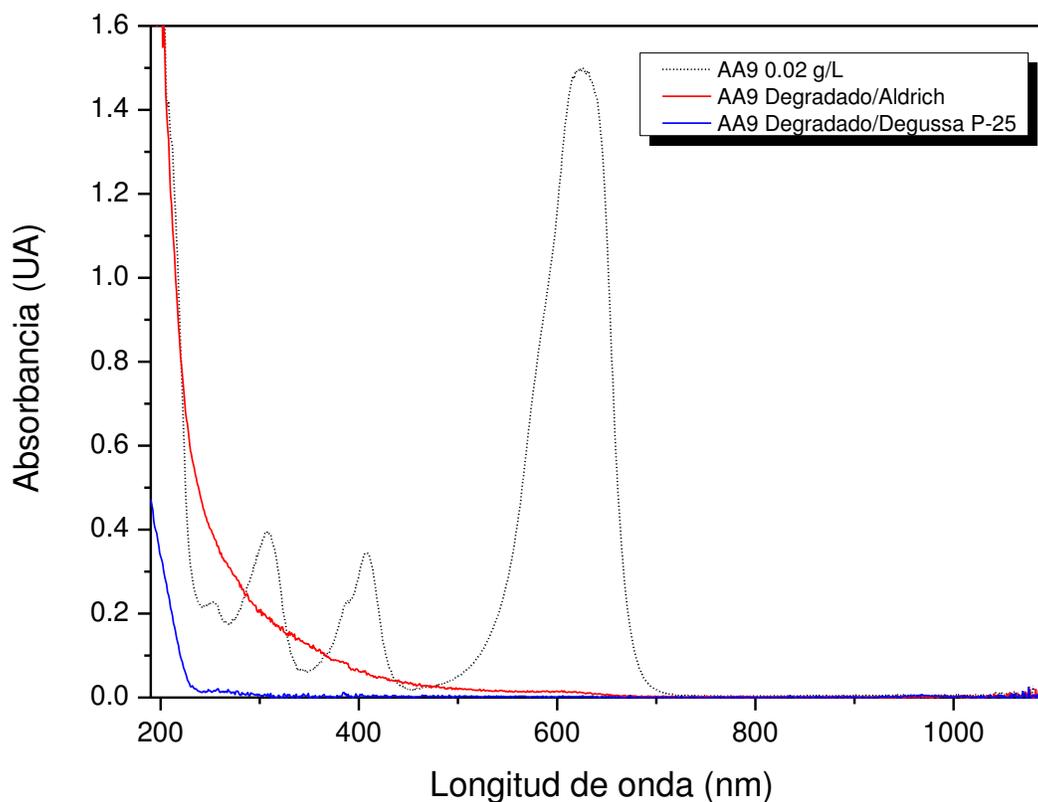


Figura 37. Espectros de absorción de las soluciones degradadas de AA9, con los diferentes catalizadores.

Esta condición de adsorción de compuestos sobre la superficie del catalizador, la cual provoca el envenenamiento y baja de la actividad catalítica, se pretende estudiar a través de 3 compuestos, que de acuerdo con los autores Houas *et al.* (2001) y Chen *et al.* (2002), son compuestos intermedios que se forman durante el proceso de degradación de los colorantes azul ácido 9 y azul básico 9. Estos compuestos que se escogieron como modelo tienen la particularidad de presentar diferente nivel de polaridad. Las correspondientes pruebas de adsorción se realizaron de acuerdo con la metodología ya mencionada en el apartado 6.4.4.

7.2 CURVAS DE CALIBRACIÓN

En la figura 38, se puede apreciar el espectro formado por cada uno de los compuestos antes mencionados, obtenidos a una concentración dada. Estos espectros permitieron conocer, el pico de máxima absorción, con el cual se realizaron las curvas de calibración. De forma general, se observa que para los compuestos: AcB, Fenol y Benceno, su valor máximo de absorbancia se encuentra dentro de la zona ultravioleta del espectro electromagnético, mientras que los colorantes se encuentran dentro del rango de luz visible. Los valores de la máxima absorbancia para los diferentes compuestos, con los cuales se construyeron las correspondientes curvas de calibración, se encuentran a las longitudes de onda mostradas en la tabla 7.

Tabla 7. Longitudes de onda máxima de los diferentes compuestos.

Compuesto	Azul básico 9	Azul ácido 9	Fenol	Ácido Bencensulfónico	Benceno
Longitud de onda (nm)	665	629	270	262	253

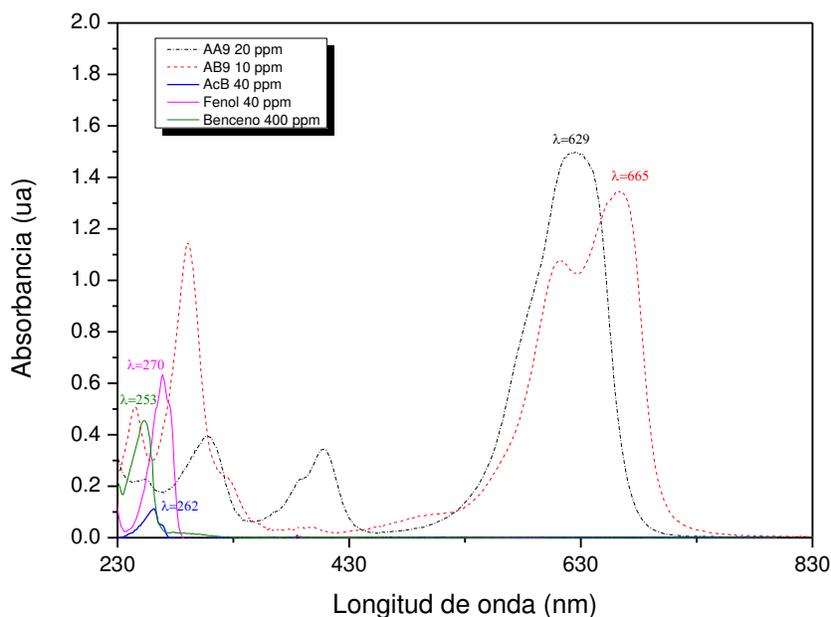


Figura 38. Espectro de absorción de los compuestos estudiados.

7.2.1 Curva de calibración del azul ácido 9.

En la figura 39, se observa el comportamiento de la curva de calibración obtenida para el AA9; en ésta se observa un comportamiento de tipo lineal. La tendencia que presentó el incremento de concentración contra la absorbancia, se ajustó a una tendencia lineal, con un factor de regresión de $R^2 = 0.9953$.

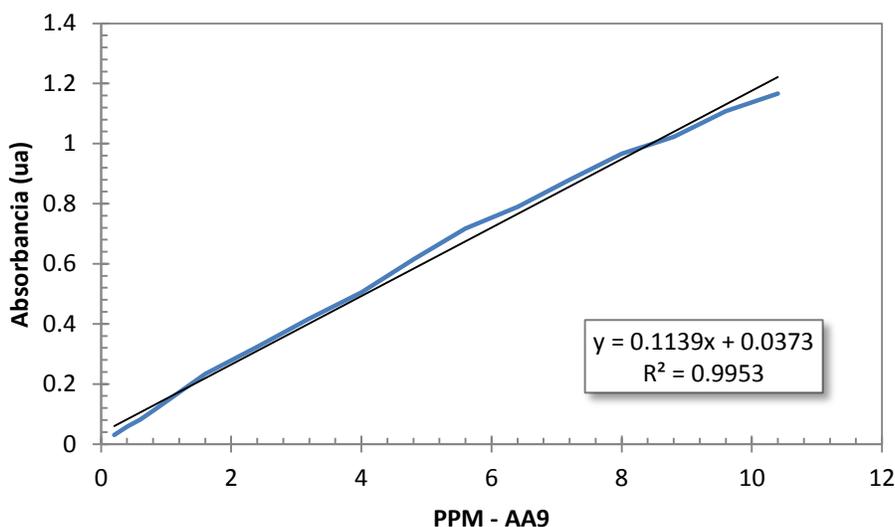


Figura 39. Curva de calibración del azul ácido 9

7.2.2 Curva de calibración del azul básico 9.

Los resultados de la curva de calibración se muestran en la figura 40; en ésta se observa que al igual que con la curva de calibración del azul ácido 9, la tendencia que se presenta es polinómica de segundo orden, dentro del rango de 0.2 a 8 ppm, con un factor de regresión de $R^2 = 0.9995$.

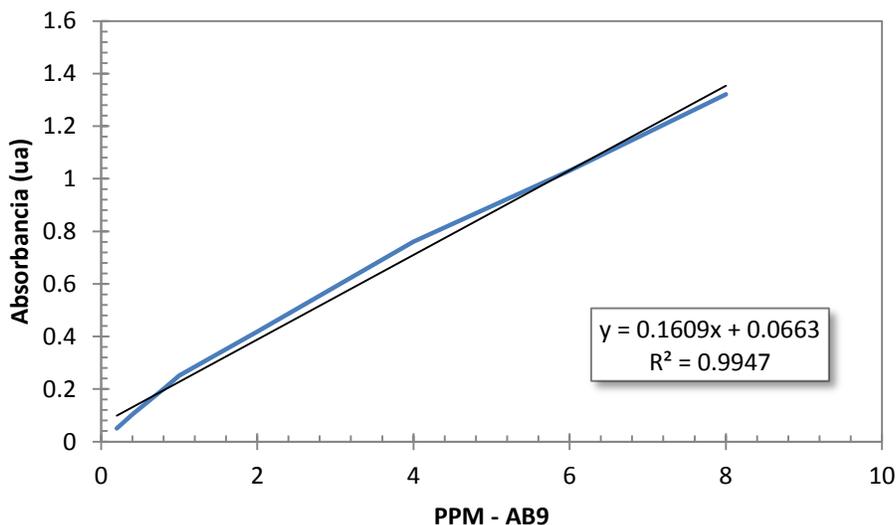


Figura 40. Curva de calibración del azul básico 9

7.2.3 Curva de calibración de Acido Bencensulfónico.

La figura 41 muestra el comportamiento de la calibración para el AcB. En éste caso, para las concentraciones medidas, se presentó una tendencia lineal, con un coeficiente de regresión de 0.9995.

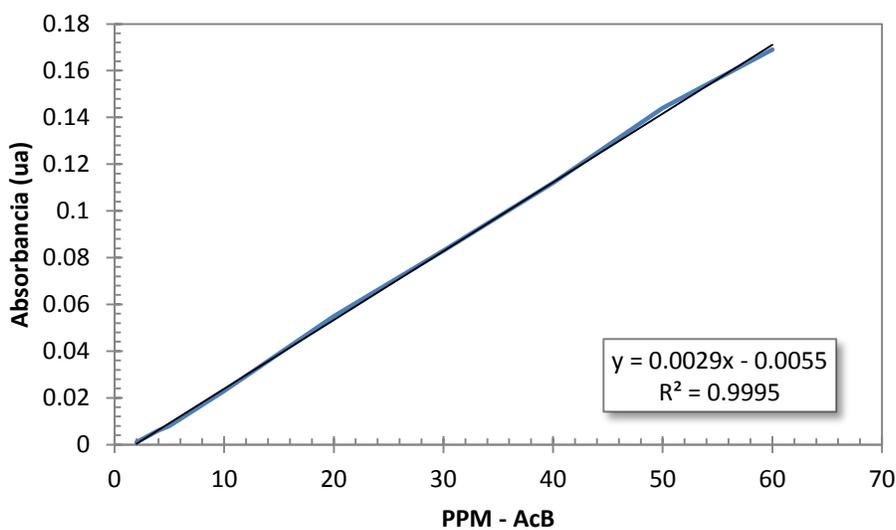


Figura 41. Curva de calibración del ácido bencensulfónico

7.2.4 Curva de calibración del Fenol.

Los valores graficados para el fenol, presentados en la figura 42, fueron obtenidos en el pico mayor del compuesto, el cual se encuentra en el rango del espectro ultravioleta a 269 nm. Presenta un coeficiente de regresión lineal del orden de 0.9999.

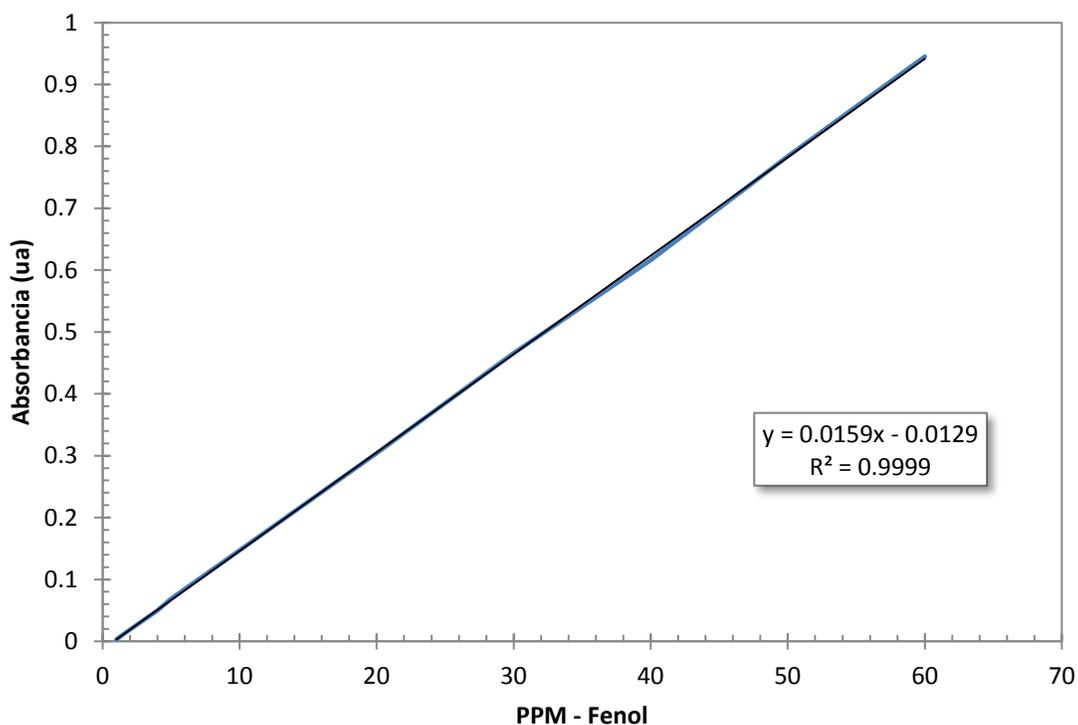


Figura 42. Curva de calibración del fenol

7.2.5 Curva de calibración del Benceno.

Los resultados de la curva de calibración obtenida para el benceno, se muestran en la figura 43, esta se hizo con un rango de concentración que va de 10 a 600 mg L⁻¹. Se obtuvo una tendencia de tipo lineal con un coeficiente del orden de 0.9998. Éstos valores graficados fueron obtenidos en el pico mayor del compuesto, el cual se encuentra en una longitud de onda de 253 nm.

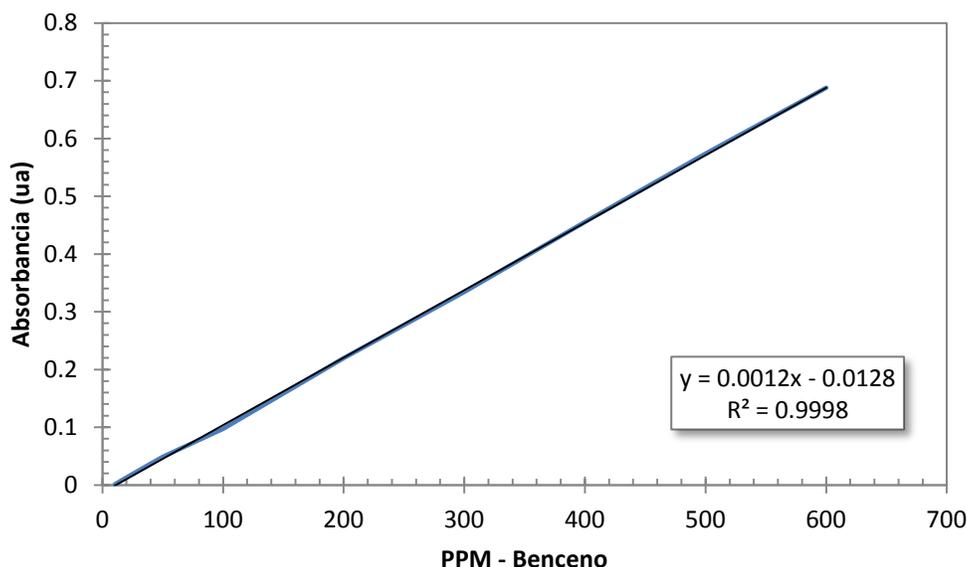


Figura 43. Curva de calibración del benceno

7.3 DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO

Las figuras 44 y 45, muestran la evolución de la movilidad electroforética de las suspensiones a medida que el pH cambia desde 2 hasta 12. El pH para el cual las suspensiones alcanzaron movilidad cero, es muy distinto en ambos casos; para Aldrich encontramos que el IEP del TiO₂ se encuentra cercano a pH 2.5, en tanto que para su similar Degussa P25, este valor se encuentra próximo a pH 6.6. Los valores encontrados en ésta investigación, son consistentes a aquellos encontrados en otros estudios, los cuales se enlistan en la tabla 8.

Tabla 8. Diferentes valores del IEP, encontrados en la bibliografía.

Material	IEP	Referencia
TiO ₂ Degussa P25	6.3, 6.2, 7, 6.5	Kosmulski (2009), Suttiponparnit <i>et al.</i> (2010), Fernández (2003), Mansilla <i>et al.</i> (2001)
TiO ₂ Aldrich	2, 2.9	Mansilla <i>et al.</i> (2001), Kosmulski (2009)

Las diferencias entre los valores del IEP obtenidos, se deben en gran medida, a las diferencias cristalográficas del TiO_2 entre rutilo y anatasa, a los estados combinados de las dos formas de cristalización anteriores (Fernández, 2003), así como al método empleado para su determinación Kosmulski (2002).

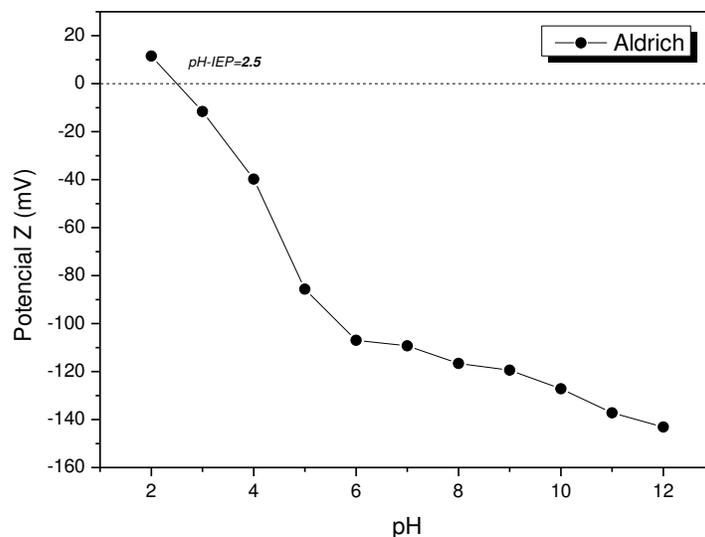


Figura 44. Movilidad electroforética frente al pH y determinación del IEP. TiO_2 Aldrich

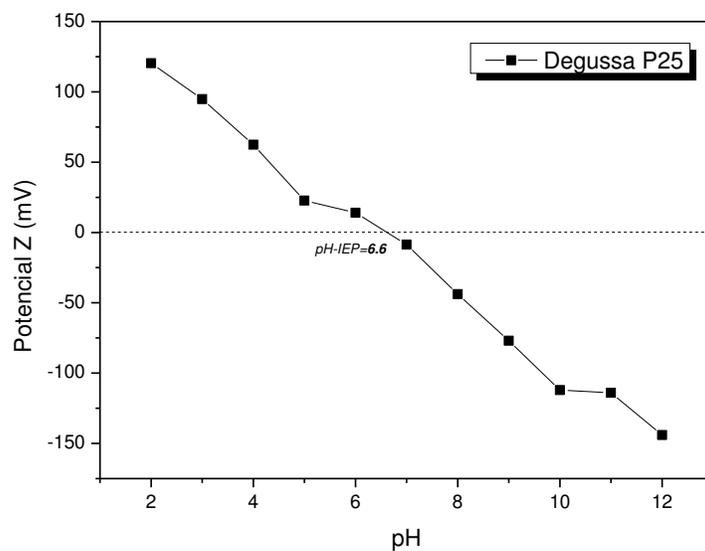


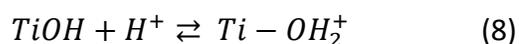
Figura 45. Movilidad electroforética frente al pH y determinación del IEP. TiO_2 Degussa P25

7.4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

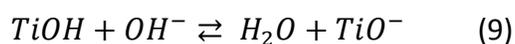
7.4.1 Azul ácido 9

Los resultados de las pruebas de adsorción obtenidos para el AA9 a un pH inicial de 3 unidades, se muestran en la figura 46. A manera de comparativa, dicha figura ilustra el comportamiento de la concentración de AA9 en contacto con una determinada marca de TiO₂ durante un lapso de tiempo establecido. Los resultados obtenidos demostraron que la adsorción de AA9 sobre la superficie del TiO₂ Degussa P25, se ve ampliamente favorecida por el carácter ácido de la solución, mismo que no benefició a la adsorción del colorante sobre la superficie de TiO₂ Aldrich.

En los 5 minutos iniciales, Degussa P25 logró adsorber cerca del 85.2% de la concentración inicial de AA9, posteriormente la concentración de AA9 en la solución disminuyó paulatinamente hasta llegar a ser casi adsorbida por completo. Finalizadas las 3 horas de contacto, Degussa P25 logró una disminución de AA9 del orden de 0.997 unidades, alcanzando así, una adsorción casi total (99.7%) del colorante. Este efecto puede ser explicado con base en la figura 45 del potencial Z, en la cual, se observa que el catalizador adquiere una carga positiva dada la naturaleza anfotérica del TiO₂ (reacción 8, Dutta *et al.*, 2009), mientras que el colorante al tener carga negativa generada por los radicales sulfito (figura 14), tienden a adsorberse sobre la superficie del catalizador.



Por otro lado, Aldrich presentó una capacidad de adsorción muy baja, ya que la disminución en la concentración de AA9 es poco significativa; durante los primeros 5 minutos se obtuvo una disminución de AA9 del orden de 0.001 unidades, con respecto a la concentración inicial; para los minutos restantes la adsorción permanece prácticamente constante, siendo del orden de las 0.014 unidades, que es la máxima adsorción alcanzada de AA9. Este efecto puede ser explicado con base en la figura 44 en la cual se observa que a pH mayor a 2.5 (punto isoeléctrico) la carga de la partícula es ligeramente negativa (-10 mV) (reacción 9, Dutta *et al.*, 2009), lo cual provoca una muy baja adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador, ya que como se mencionó anteriormente el colorante presenta una carga negativa por los radicales sulfito, los cuales generan un efecto de repulsión.



Indudablemente que estos resultados demuestran, como las diferentes características de los catalizadores afectan la capacidad de adsorción del colorante.

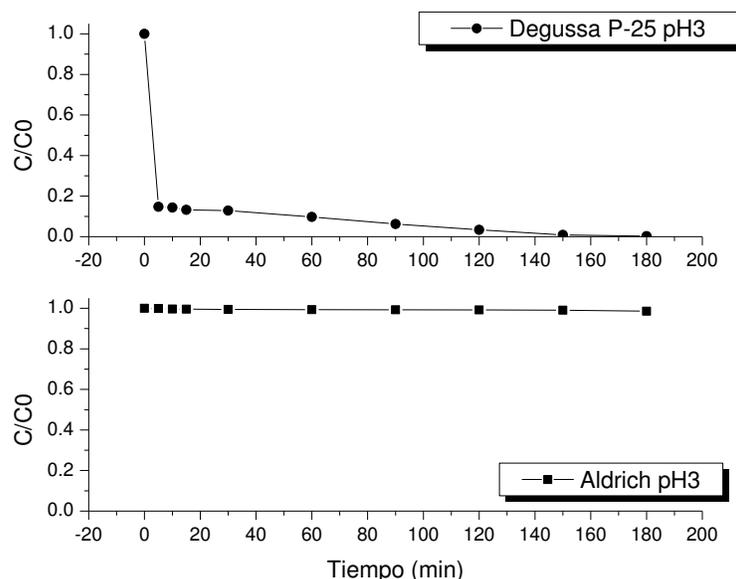


Figura 46. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 3.

El aumento en el pH, repercutió considerablemente en la capacidad de adsorción de Degussa P25, como se puede observar en la figura 47; en tanto que para Aldrich, este aumento resultó indiferente. Los resultados demostraron que a un pH de 6.5 unidades, la capacidad de adsorción del TiO_2 , es mínima para ambos casos. Después de 180 minutos de contacto, la adsorción obtenida con los polvos de Degussa P25, fue ligeramente mayor por 0.006 unidades, con respecto a Aldrich. Es durante los primeros 30 minutos que se registró la mayor actividad, en este tiempo la adsorción de AA9 conseguida por Degussa P25 y Aldrich, fue del orden de 0.008 y 0.003 unidades respectivamente. Después de tres horas de contacto, el porcentaje de adsorción de AA9 conseguido, fue de apenas un 1.2% para Degussa P25 y de 0.532% para Aldrich.

Para el catalizador Degussa P25, se observa que al aumentar el pH hasta 6.5 unidades, disminuye drásticamente su capacidad de adsorción, a pesar de que la superficie del catalizador se encuentra a un pH en el su superficie debería de permanecer con cargada positiva, lo cual debería de favorecer a la adsorción del colorante. Es posible que al estar muy cerca del pH del punto isoeléctrico del catalizador, los sitios cargados positivamente sean muy pocos y se saturan rápidamente, lo que ocasiona que la adsorción bajo estas condiciones sea despreciable.

Para Aldrich, los porcentajes de adsorción continúan siendo despreciables, esto debido a que adsorbente y adsorbato se encuentran cargados negativamente, lo cual provoca una repulsión entre ambos.

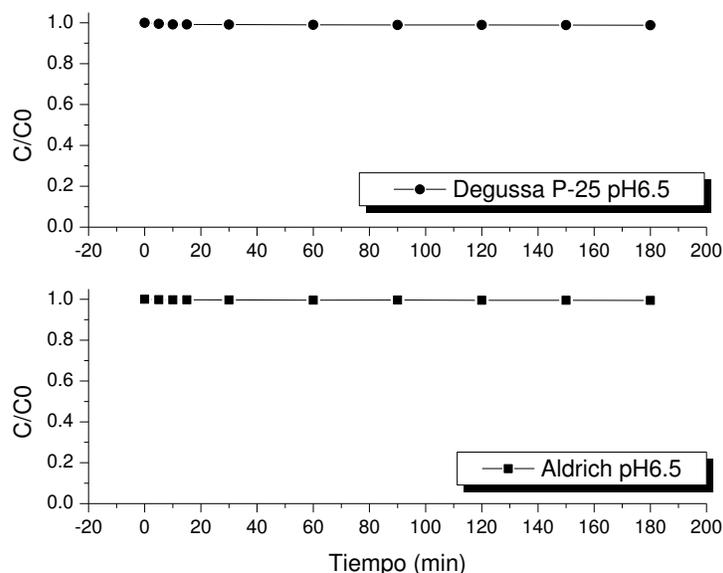


Figura 47. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 6.5

Al aumentar el pH a 9 unidades, los resultados obtenidos fueron similares a los de pH 6.5, la adsorción de colorante fue casi nula, sin que se presentaran variaciones significativas entre ambos adsorbentes. La cinética de adsorción que siguió el colorante AA9 se observa en la figura 48. En los 30 minutos iniciales, ambos adsorbentes alcanzaron el máximo porcentaje de adsorción con relación a los tiempos subsecuentes, el cual fue del orden de 0.004 unidades para Degussa P25 y 0.008 unidades para Aldrich. La adsorción presentó un comportamiento lineal, sin que al parecer exista remoción del colorante, pero después de 180 minutos, los resultados demostraron una ligera adsorción de AA9, Aldrich obtuvo una adsorción de AA9 de un 1.873%, Degussa P25 consiguió un 0.869%.

De acuerdo con las figuras 44 y 45, bajo un pH de 9 unidades ambos adsorbentes Degussa P25 y Aldrich, se encuentran cargados negativamente, por lo que la capacidad de adsorción del colorante es pésima, esto como se ha venido mencionando, es debido a las fuerzas de repulsión generadas entre las cargas negativas de adsorbente y adsorbato.

Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO_2 por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica

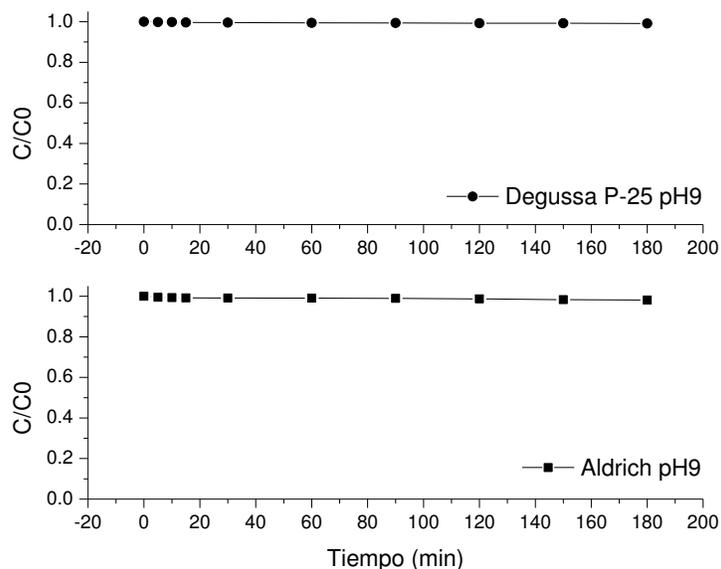


Figura 48. Relación de adsorción en función del tiempo para AA9 a pH 9.

La figura 49, recopila los porcentajes de adsorción de AA9 obtenidos para ambas marcas de TiO_2 y muestra el efecto que tiene sobre la adsorción la variación de pH.

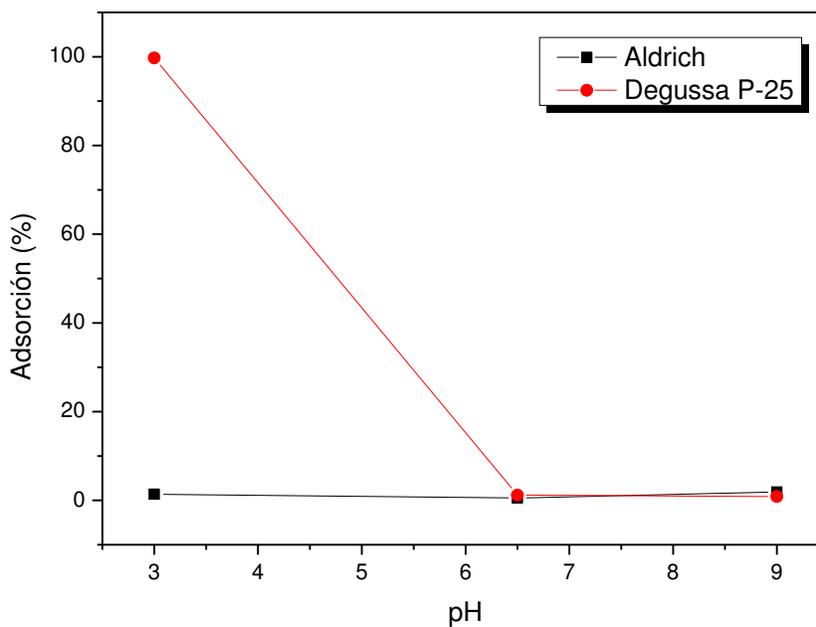


Figura 49. Efecto del pH en la adsorción de AA9 sobre TiO_2 .

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas.

Bajo la condición más ácidas (pH 3), las suspensiones de TiO₂ y AA9 presentaron diferencias visibles, como lo fue el color, el cual se torno más intenso en las suspensiones preparadas con Aldrich. En la figura 50, de lado izquierdo, dos vasos de precipitados con la emulsión que contiene Degussa P25 en el acercamiento hecho a la imagen, se observan remanentes de TiO₂ Degussa P25 teñidos de color azul, lo que indica la presencia de adsorción de colorante sobre la superficie del adsorbente. De lado derecho, las dos emulsiones preparadas con Aldrich. Otra característica observada, fue la formación de granos de TiO₂ en las suspensiones preparadas con Aldrich, partículas que por ser más grandes promovieron la rápida sedimentación del adsorbente, esto debido a que se produce una pérdida de estabilidad coloidal de la suspensión en las cercanías del punto isoeléctrico, fenómeno que no sucedió con Degussa P25, por lo que su velocidad de sedimentación fue más lenta.



Figura 50. Pruebas de adsorción realizadas en un equipo de jarras.

Las diferencias observadas en Aldrich y Degussa P25, a un pH de 6.5 unidades fueron iguales que a pH 9. Las suspensiones que contenían TiO₂ Aldrich formaron una mezcla homogénea y de un color azul celeste; Degussa P25 bajo estas condiciones desplegó un

color azul más intenso, además de que presentó la aglutinación de partículas de TiO_2 (semejante al comportamiento observado en Aldrich a pH 3), las cuales fueron fácilmente visibles y contribuyeron a la rápida sedimentación del adsorbente, en la figura 51 se observa a la izquierda de la fotografía la mezcla preparada con Degussa P25, se puede ver al fondo del vaso, adsorbente que ya ha precipitado. De lado derecho la solución preparada con Aldrich, la diferencia en color con respecto a Degussa P25 es notable.

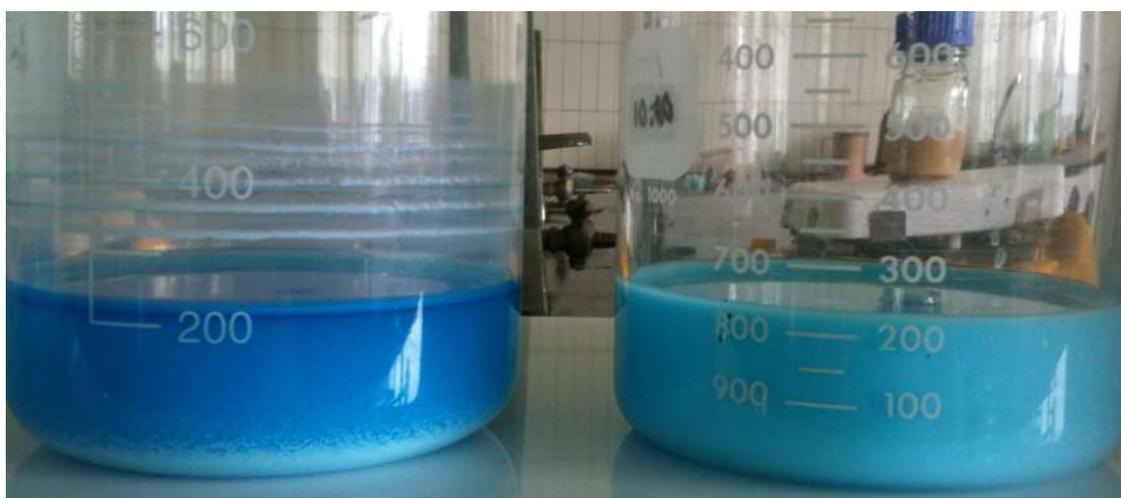


Figura 51. Diferencias en la velocidad de precipitación del adsorbente.

7.4.2 Azul Básico 9

Bajo un pH de 3 unidades, los análisis espectrofotométricos revelaron que, en condiciones ácidas, la adsorción de AB9 sobre la superficie del adsorbente, es poca para ambos polvos de TiO_2 y presenta un comportamiento casi lineal o en equilibrio, como se observa en la figura 52.

En la figura antes mencionada, se observa que para Degussa P25, existe una ligera adsorción del colorante, la cual es del orden del 3%, esto durante los primeros 30 minutos. Posterior a este tiempo, la cinética de adsorción parece mantener una tendencia lineal. Después de 180 minutos, la adsorción total de AB9 conseguida por Degussa P25, fue de 4.6%. La baja capacidad de adsorción presentada por Degussa P25 se debe a que, el AB9 presenta una carga positiva en su molécula (R-S^+) (figura 6) y bajo estas condiciones de pH

la superficie de Degussa P25, se carga positivamente (figura 45), por lo que no existe una afinidad entre el TiO_2 y el colorante, que promueva la adsorción de éste último.

Para Aldrich los resultados obtenidos muestran una cinética de adsorción aun más lineal a lo largo del tiempo. Al finalizar las 3 horas de contacto entre el AB9 y el TiO_2 , Aldrich logró alcanzar una remoción máxima del orden del 2.9%. Por las características de Aldrich y las del colorante, se esperaría un mayor porcentaje de remoción de AB9 en comparación con Degussa p25, ya que a un valor de pH mayor a 2.5, su superficie tiende a presentar una carga negativa, la cual debería de atraer al AB9 cargado positivamente, pero no fue así. Este fenómeno puede ser ocasionado por el exceso de iones H^+ presentes en la solución ácida, los cuales compiten con los cationes del colorante por ocupar los sitios disponibles de adsorción (Bestani *et al.*, 2008).

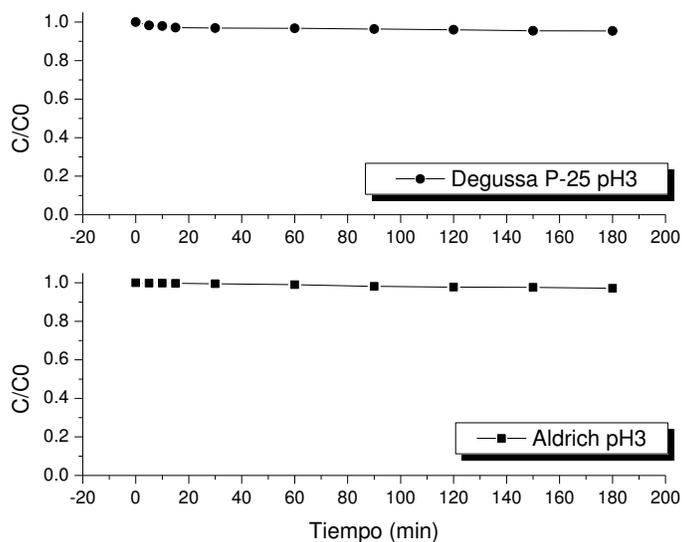


Figura 52. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 3.

Al aumentar el pH de las soluciones a 6.5, se observó una mejora en la capacidad de adsorción para ambos polvos de TiO_2 y fue Aldrich el que presentó mejor capacidad de adsorción bajo estas condiciones, como se observa en la figura 53.

Para Degussa P25 se obtuvo en los primeros 5 minutos, una notable disminución en la concentración del colorante con respecto a los minutos subsecuentes, la cual fue del orden del 7.58%, posterior a este tiempo, el proceso de adsorción disminuye de manera lineal y en baja proporción. Al finalizar la prueba se alcanzó una adsorción de AB9 del orden del 12.3%. Es posible que la adsorción obtenida bajo estas condiciones sea

consecuencia del hecho de estar muy cerca del IEP de Degussa P25, provocando la existencia de partículas de TiO_2 positivas y negativas, siendo estas últimas las que promueven la adsorción de AB9 bajo estas condiciones de pH.

Los resultados obtenidos con Aldrich, son muy parecidos a los de su similar Degussa P25, a diferencia de éste, Aldrich presentó una mejor capacidad de adsorción, principalmente en los primeros 5 minutos, la cual fue de 23.15%. Posteriormente se observa el mismo comportamiento, en el cual la remoción de colorante disminuye de manera lineal, hasta completar los 180 minutos, tiempo en el cual se logró alcanzar una adsorción de colorante del 27.2%. Bajo estas condiciones la capacidad de adsorción se incrementó, debido a que la superficie de Aldrich presenta una alta carga negativa, lo que provoca que las partículas de TiO_2 y las moléculas de AB9 se atraigan mutuamente.

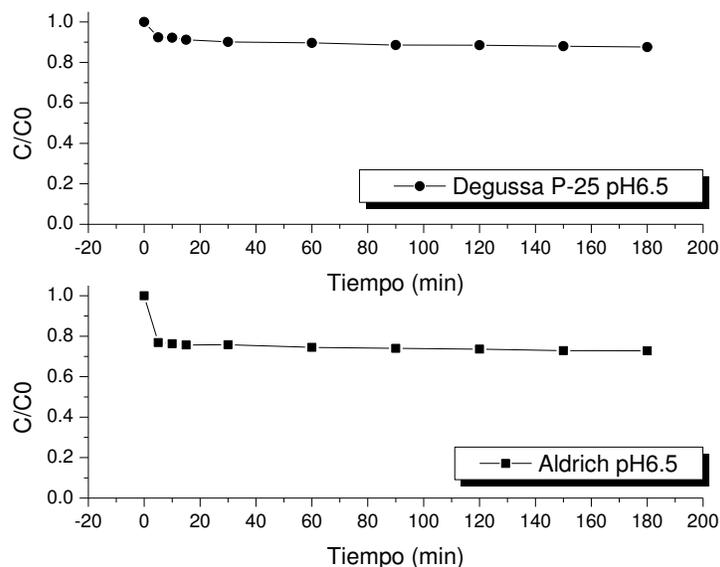


Figura 53. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 6.5.

Los resultados bajo condiciones de un pH de 9 unidades, demostraron que la transición a un pH básico, favorece notablemente la adsorción de AB9; el aumento en la capacidad de adsorción de colorante, en ambos casos es notable y analíticamente se puede apreciar en la figura 54.

En los primeros 15 minutos, se observó en ambas suspensiones, una disminución considerable en la concentración de colorante. Para este tiempo, Degussa P25 logró una remoción de AB9 del orden de un 18.4%, posteriormente la concentración permaneció casi constante, y fue después de 120 minutos, que se presentó otro descenso notable en

la concentración del colorante y la concentración continuó disminuyendo hasta completar las 3 horas de contacto, logrando una adsorción de AB9 del orden del 49.9%.

Aldrich presentó en los 15 minutos iniciales una adsorción del colorante del orden de 34.2%, con respecto a la concentración inicial. Después de este tiempo, la concentración de AB9 permaneció constante y es posterior a los 120 minutos que se presenta otra disminución notable en la concentración del colorante. Al final, se logró una remoción de AB9 del 55%, siendo este valor de remoción el más alto que se obtuvo durante las pruebas hechas al AB9.

El aumento en la capacidad de adsorción de AB9 conseguido por Degussa P25 y Aldrich es causado por la carga negativa que adquiere su superficie a un pH de 9 (figura 44 y 45), bajo esta condición las moléculas de AB9 tienen mayor afinidad por la superficie del TiO_2 que por su disolvente.

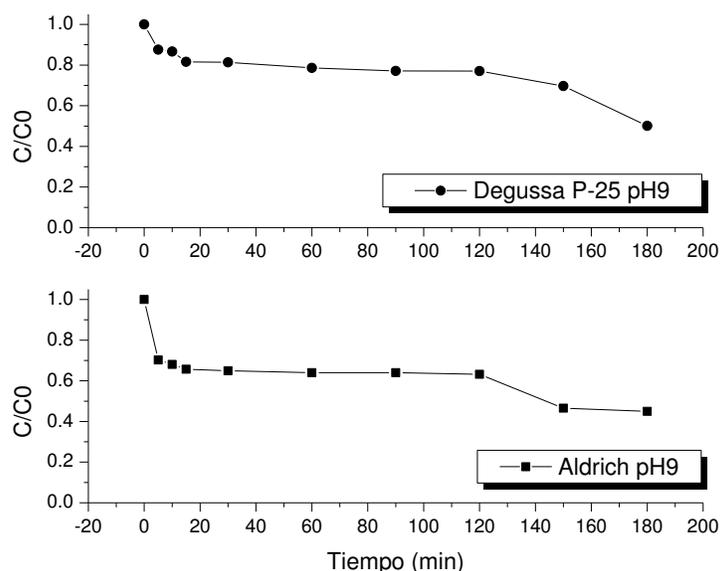


Figura 54. Relación de adsorción en función del tiempo para AB9 a pH 9.

Los resultados obtenidos demuestran nuevamente, que el pH de la solución juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, en especial en la capacidad de adsorción, algunos autores han reportado que la adsorción de AB9, usualmente se incrementa conforme el pH es elevado (Shahryari *et al.*, 2010). Como se observa en la

figura 55, existe un incremento constante en la capacidad de adsorción conforme el pH de la solución se incrementa. Cuando el pH del sistema disminuye, el número de sitios cargados negativamente también disminuye y el número de sitios superficiales del TiO_2 cargados positivamente aumenta, lo cual no favorece a la adsorción de los cationes del colorante cargados positivamente, debido a la repulsión electrostática.

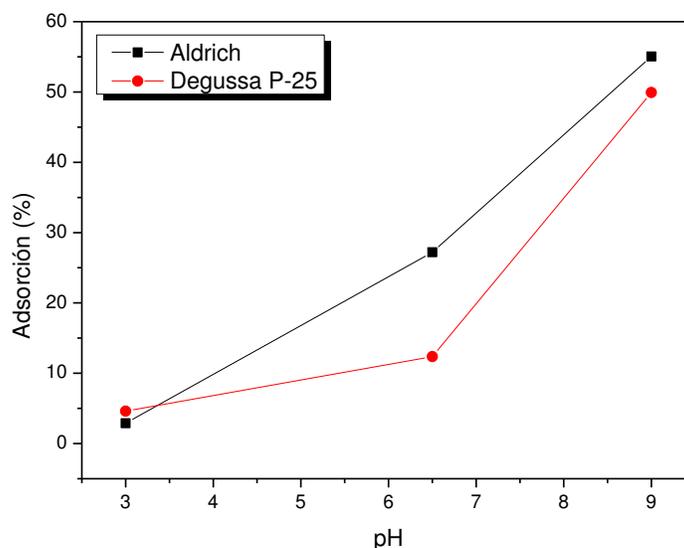


Figura 55. Efecto del pH en la adsorción de AB9 sobre TiO_2 .

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas.

Al igual que con el AA9, las emulsiones de AB9 presentaron variaciones en su aspecto y en el comportamiento de las partículas de catalizador, características que dependieron del valor de pH de la solución y del TiO_2 empleado.

Bajo un pH de 3 unidades, Aldrich presentó la formación de pequeños granos de catalizador, generó un aumento en la intensidad del color de la emulsión y una mayor velocidad de sedimentación, con respecto a su similar Degussa P25 (figura 56).

A pH de 6.5 unidades, las emulsiones presentaron el mismo aspecto, así como tiempos de sedimentación muy similares.

En condiciones básicas de pH 9, las emulsiones que presentaron el color más intenso, fueron las preparadas con Degussa P25, se observó la formación de partículas

más grandes, lo cual no promovió la rápida sedimentación de catalizador, como se observó en otros casos con diferente pH. Asimismo, al separar el catalizador por medio de centrifugación, las partículas de TiO_2 adheridas al fondo y a las paredes de los tubos de ensayo, se encontraron completamente teñidos de color azul (figura 57), fenómeno que es apreciable, solo cuando existe adsorción de colorante sobre la superficie del adsorbente.

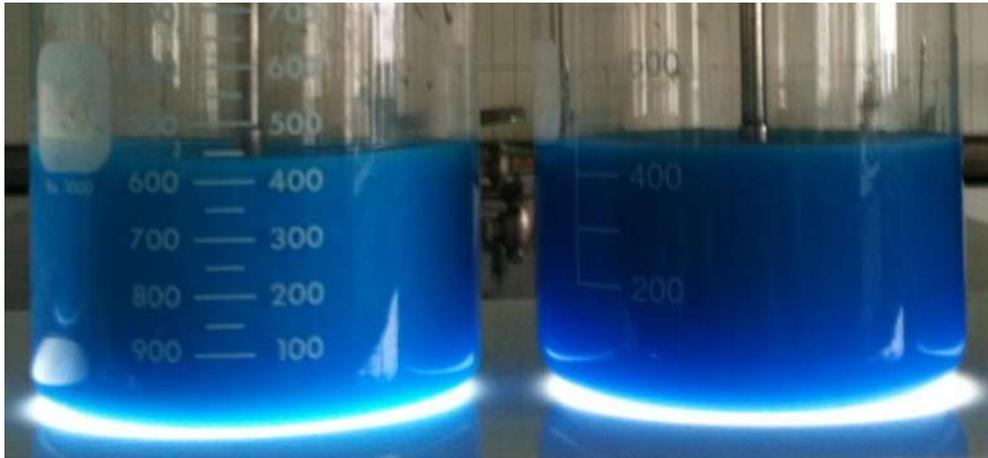


Figura 56. Diferencias observadas en el color ocasionadas por el pH.



Figura 57. Remanentes de TiO_2 teñidos de azul por efecto de la adsorción.

7.4.3 Ácido Bencensulfónico

Las pruebas de adsorción de AcB se iniciaron a un pH de 3 unidades. Al concluir el tiempo de contacto, se procedió a llevar a cabo la separación del adsorbente. La separación del TiO₂ Aldrich, se realizó fácilmente por medio de centrifugación y filtración; en tanto que, la separación de Degussa P25 no fue posible por medio de centrifugación, la filtración con acrodiscos de diámetro de poro de 0.45 y 0.2 μm , logró una ligera remoción de partículas, sin embargo la turbidez en la solución, generada por las partículas de TiO₂ siguió siendo perceptible, lo cual alteró los resultados del análisis espectrofotométrico. En la figura 58, se aprecia la cinética de adsorción de AcB para Degussa P25 y Aldrich.

Los valores obtenidos por medio de las lecturas espectrofotométricas para las soluciones que contenían TiO₂ Degussa P25, se vieron alterados por la presencia de partículas remanentes de TiO₂ en la solución, lo cual generó lecturas con valores por encima de la concentración inicial de AcB. Por lo tanto, los resultados son incongruentes al proceso de adsorción y no fueron reportados.

Éste fenómeno que dificulta la separación del TiO₂, es ocasionado por una alta estabilidad coloidal, esto sucede cuando las partículas permanecen separadas unas de otras durante largos periodos de tiempo. Fernández (2003), en su investigación aplicada al TiO₂ encontró una relación entre el IEP, la estabilidad coloidal y el tamaño de partícula. Demostró que existía una pérdida de estabilidad coloidal de la suspensión en las cercanías del IEP, además de que el tamaño de las partículas a pHs suficientemente alejados del IEP es muy inferior al obtenido cuando el pH de la suspensión es igual al del IEP, por lo que se requieren largos periodos de tiempo para lograr la sedimentación. Es importante poner énfasis en este fenómeno ya que éste problema también se suscitó en los análisis realizados al fenol y benceno.

Bajo condiciones de pH 3, con Aldrich la máxima adsorción fue alcanzada en los primeros 30 minutos y fue del orden del 10%. Para los minutos posteriores, la concentración de AcB disminuyó paulatinamente, alcanzando después de 180 minutos, una adsorción de AcB cercana al 14.7%. A pesar de que el AcB presenta una carga negativa debido a los aniones conjugados presentes en su molécula (SO₃H), un bajo porcentaje logró ser adsorbido por la superficie negativa de Aldrich. Esta ligera remoción puede ser ocasionada por la neutralización de la carga negativa de la molécula de AcB, ocasionada por el alto porcentaje de iones H⁺ presentes en la solución ácida.

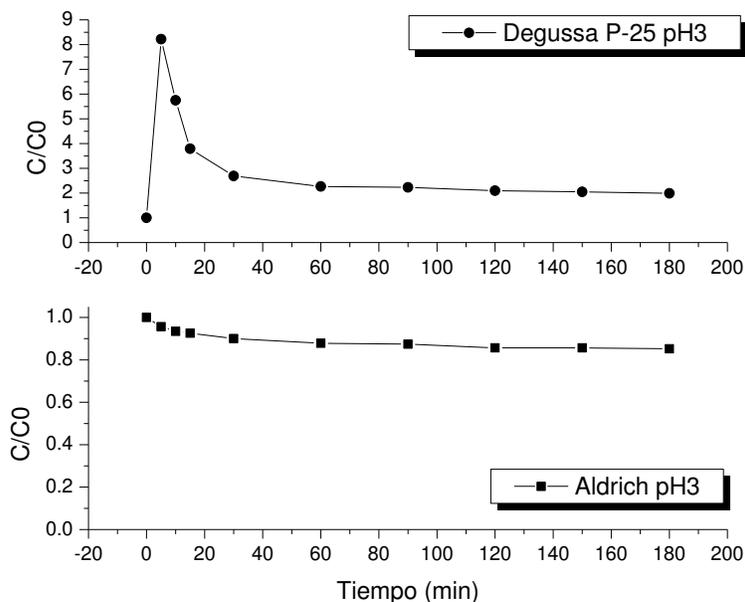


Figura 58. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 3.

Al aumentar el pH a 6.5 unidades, se observó una mejor capacidad de adsorción en Degussa P25 que en su similar Aldrich, aumento que perjudicó a éste último, ya que su porcentaje de remoción de AcB, fue menor al obtenido bajo un pH más ácido (figura 59).

Ambas cinéticas de adsorción, presentaron un comportamiento similar, las dos alcanzaron una máxima adsorción en un tiempo de 30 minutos, Degussa P25 logró alcanzar una adsorción para este tiempo del orden de 13.7% unidades de AcB, posteriormente la cinética permaneció en un equilibrio aparente hasta que se completaron los 180 minutos de contacto, se obtuvo una adsorción del 16.66% de AcB.

Aldrich alcanzó una adsorción de AcB del orden de un 6.5% en un tiempo de 30 minutos, siendo el descenso más notable; para los minutos restantes la concentración de AcB decreció ligeramente. Una vez terminada la prueba, el porcentaje de remoción total de AcB fue de 10.52% para Aldrich.

Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO_2 por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica

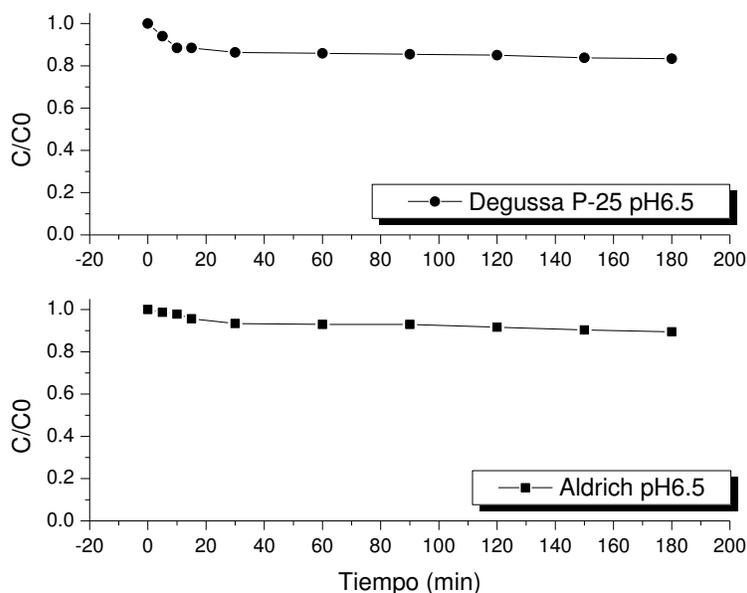


Figura 59. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 6.5.

La cinética de adsorción del AcB, en un medio básico con pH 9 se muestra en la figura 60. Bajo estas condiciones, los dos adsorbentes presentaron un comportamiento similar, además de que, su capacidad de adsorción disminuyó.

En ambos casos, fue durante los primeros 30 minutos que se presentó el porcentaje más alto de remoción de AcB, en relación a los minutos subsecuentes. Para los dos casos presentados, el equilibrio parece ser alcanzado después de 120 minutos de contacto. Al finalizar el tiempo de contacto, se logró una disminución en la concentración de AcB con respecto al valor inicial, del orden de 9.1% para Degussa P25 y de 6% unidades para Aldrich.

Conforme el pH de la solución se incrementa, el número de sitios cargados negativamente en el adsorbente también aumenta (reacción 9), lo cual no favorece a la adsorción de moléculas de AcB negativas, debido a las fuerzas electrostáticas de repulsión.

Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO_2 por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica

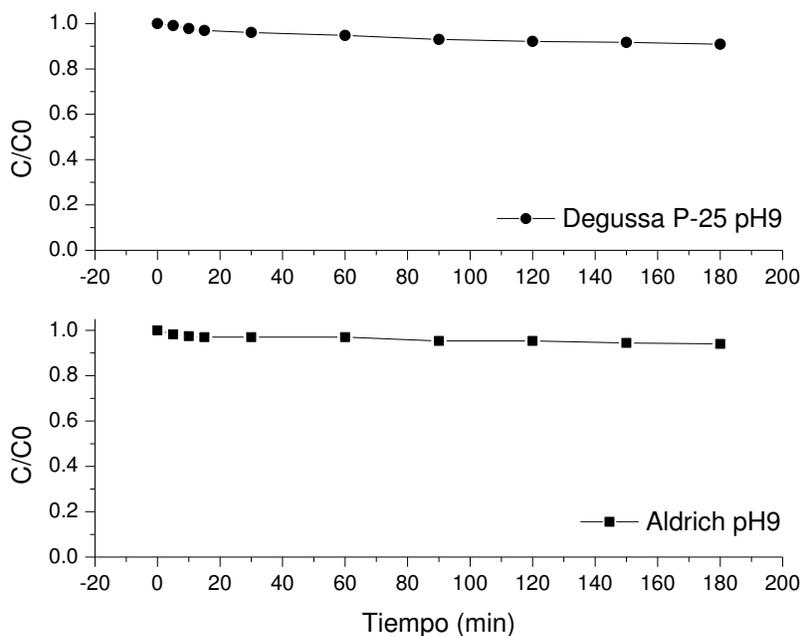


Figura 60. Relación de adsorción en función del tiempo para AcB a pH 9.

En la figura 61 se puede observar como el aumento del pH, provoca una disminución en el porcentaje de adsorción, debido a que en la superficie de ambos adsorbentes, el número de sitios activos cargados negativamente aumenta conforme el pH se incrementa a 9 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$), aumentando la repulsión electrostática entre grupos superficiales de los adsorbentes y los aniones conjugados del AcB (SO_3H).

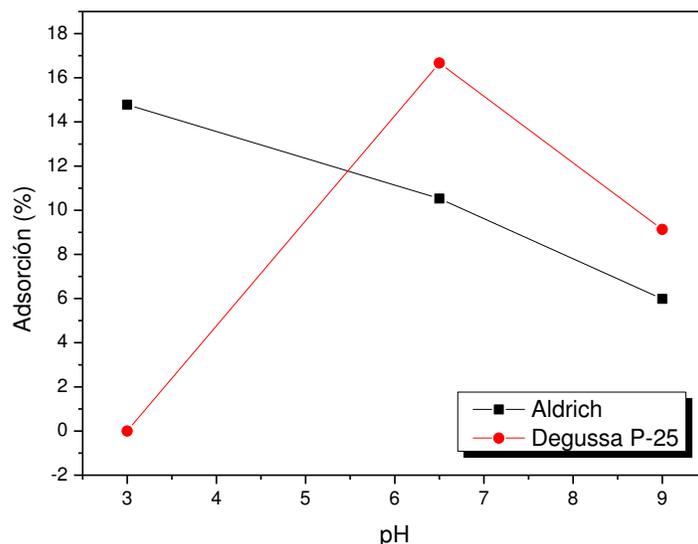


Figura 61. Efecto del pH en la adsorción de AcB sobre TiO_2 .

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas.

El aspecto más importante a destacar, fue el comportamiento de las partículas de TiO_2 Degussa P25 a un pH de 3 unidades, este fenómeno permitió observar físicamente, como es que el pH afecta el comportamiento de las partículas de TiO_2 .

Para un pH igual a 6.5 y 9 unidades, la separación de adsorbente fue posible en ambos casos y no se observó diferencia alguna, entre Degussa P25 y Aldrich.

7.4.4 Fenol

El seguimiento de la cinética de adsorción del fenol sobre el TiO_2 a un pH de 3 unidades, se muestra en la figura 62. La cinética de adsorción promovida por Degussa P25, presentó valores por arriba de la unidad, tendencia ocasionada por la presencia de partículas remanentes de TiO_2 en la solución, debido a la alta estabilidad coloidal del sistema, causa por la que no se pudieron reportar estos valores.

Para las soluciones de fenol, mezcladas con Aldrich, se observó una tendencia lineal, sin variaciones aparentes. Sin embargo, durante los primeros 30 minutos hubo una ligera disminución en la concentración de fenol (cerca de 1%); posterior a los 30 minutos iniciales, los valores de adsorción permanecieron en equilibrio. La remoción máxima de

fenol, alcanzada por Aldrich después de 180 minutos fue de un total de 1.3%, valor que podría considerarse despreciable.

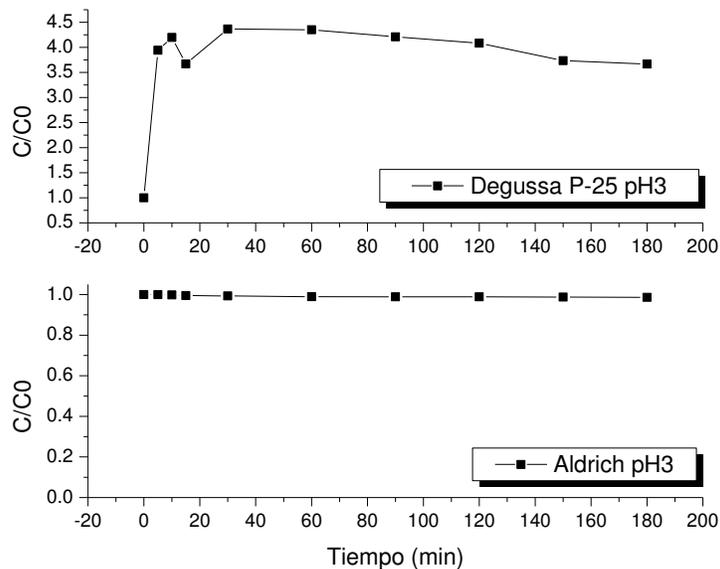


Figura 62. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 3.

Bajo un pH del orden de 6.5 unidades se puede observar en la figura 63, que la adsorción de fenol conseguida por ambos adsorbentes, es demasiado baja. La adsorción máxima de fenol, conseguida por Degussa P25 después de 180 minutos fue del orden de apenas un 3%, muy similar al valor conseguido por Aldrich, el cual fue de 3.1%.

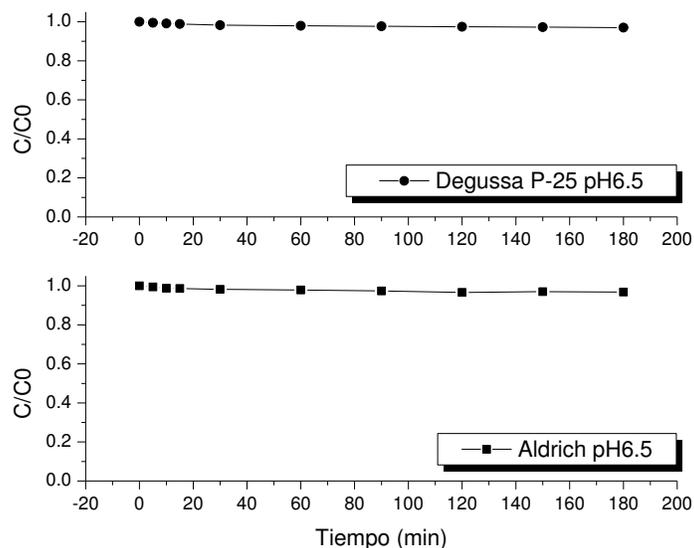


Figura 63. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 6.5.

En condiciones básicas con un pH igual a 9, para las soluciones mezcladas con Degussa P25 se volvió a presentar una alteración en la cinética de adsorción del fenol, ocasionada por la presencia de partículas de TiO_2 remanentes, dicha alteración se puede apreciar en la figura 64; un dato interesante, es que las muestras con las que se gráfico esta cinética, parecían libres de remanente de Degussa P25, hipótesis que fue descartada al observar los resultados obtenidos mediante el análisis espectrofotométrico.

En lo que respecta, a la determinación de adsorción de fenol usando Aldrich como adsorbente, las pruebas se realizaron sin algún inconveniente. Aldrich alcanzó una adsorción del orden de 4.2%, después de 180 minutos, siendo ésta la máxima adsorción conseguida, con respecto a los otros 2 valores de pH.

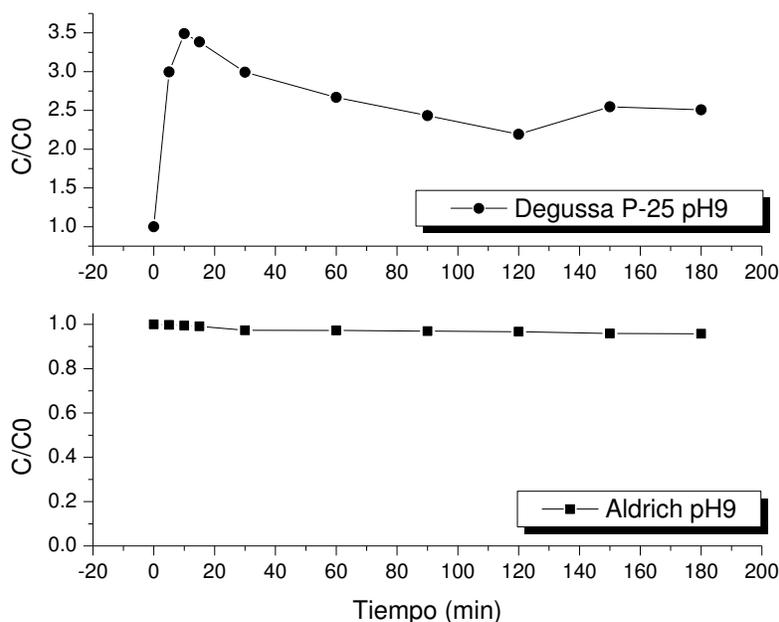


Figura 64. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el fenol a pH 9.

Desafortunadamente, no se pudieron obtener los resultados de adsorción de fenol con Degussa P25, para los pHs de 3 y 9 unidades, por lo que no podemos afirmar cuales son los valores de pH, con los que Degussa P25 pudiera alcanzar una mejor capacidad de adsorción. Basándonos en la teoría del equilibrio electroquímico (reacciones 8 y 9), el valor del IEP del adsorbente y que el fenol por ser un ácido, se encuentra cargado negativamente, posiblemente la adsorción de fenol a un pH de 3 unidades, hubiese sido mayor que la obtenida a un pH 6.5, en tanto que bajo condiciones alcalinas, la adsorción hubiese sido despreciable, como sucedió con Aldrich. Sin embargo, el comportamiento observado y los resultados obtenidos anteriormente, nos llevan a la conclusión, de que esta teoría no siempre es acertada. Un ejemplo de esto, es el aumento en el porcentaje de adsorción de fenol sobre la superficie de Aldrich, conforme aumentó el pH de la solución (figura 65); ya que de acuerdo con el equilibrio electroquímico, la superficie de TiO_2 Aldrich debería de mantener una carga negativa en los tres rangos de pH con los que se trabajó, lo que ocasionaría, una repulsión entre adsorbente y adsorbato.

Reportes previos también sugieren que, en soluciones acuosas, muy pocas cantidades de fenol son adsorbidas por el TiO_2 , debido a que, el fenol tiene que competir con el agua por los sitios de adsorción (Devipriya y Yesodharan, 2010).

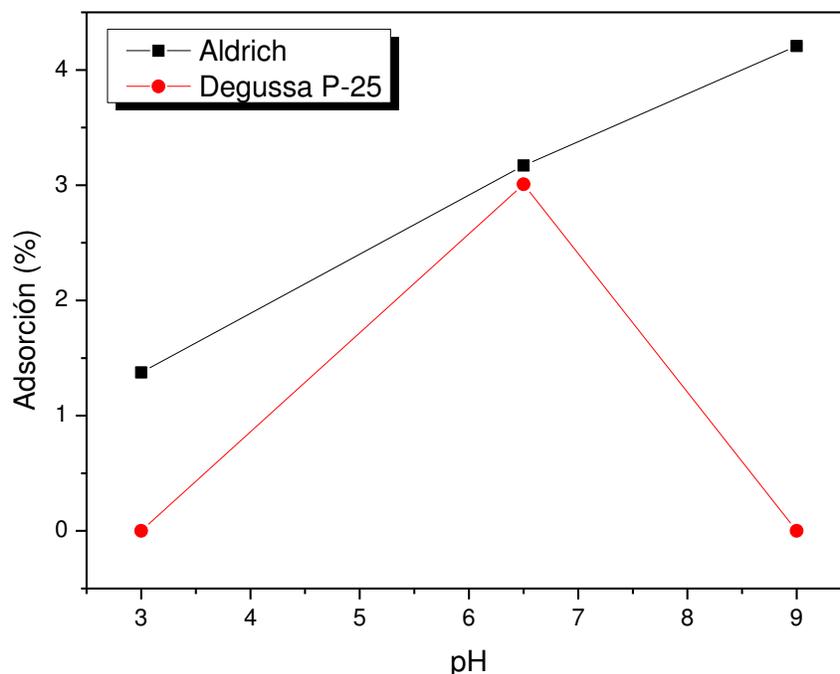


Figura 65. Efecto del pH en la adsorción de fenol sobre TiO_2 .

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas.

En un medio ácido (pH 3), las mezclas de la solución de fenol con Degussa P25 y Aldrich, presentaron el mismo aspecto. Sin embargo, Aldrich presentó una velocidad de sedimentación mayor y su separación por centrifugación, fue de casi un 100%.

Degussa P25 no presentó las mismas ventajas que su similar, en cuanto a la separación; la completa separación del adsorbente Degussa P25 no fue posible, inclusive después de haber sido sometida a tres procesos de centrifugación y filtración, la presencia de partículas de TiO_2 continuó siendo visible en las soluciones, lo que ocasiono el mismo problema que se suscito durante el análisis espectrofotométrico del AcB, bajo estas condiciones de pH.

En condiciones ligeramente ácidas de un pH de 6.5 unidades, las características visuales de las soluciones preparadas con fenol, no presentaron diferencias que fueran notables entre las que contenían Degussa P25 y las preparadas con Aldrich. La separación

del adsorbente bajo estas condiciones fue complicada para ambas marcas comerciales, ya que fue necesario aplicar tres ciclos de centrifugación de aproximadamente 20 minutos de duración, para posteriormente realizar una filtración y evitar la presencia de cualquier remanente de TiO_2 , con el fin de evitar errores en las mediciones espectrofotométricas.

Las condiciones básicas de la solución de fenol, alteraron las características físicas y químicas del TiO_2 Degussa P25, lo que ocasionó que la completa separación del adsorbente no se llevara a cabo debido a la alta estabilidad coloidal y el diminuto tamaño de las partículas de TiO_2 , mismo fenómeno que se observó a un pH de 3 unidades. Al centrifugar las muestras, el TiO_2 Degussa P25 sedimentó en una baja proporción, y el poco que logró sedimentar, tendió a resuspenderse inmediatamente, fenómeno que puede apreciarse en la figura 66.

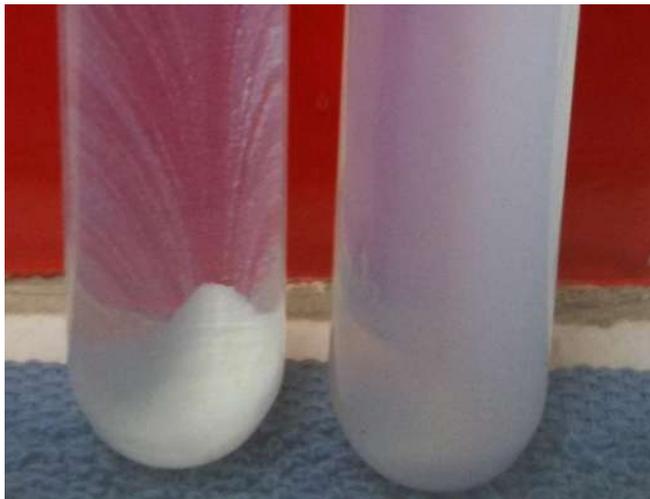


Figura 66. Efecto del pH en la estabilidad coloidal.

7.4.5 Benceno

Las condiciones iniciales bajo las que se analizó el último de los compuestos empleados en esta investigación, fueron de un pH igual a 3.

En condiciones ácidas, el benceno al combinarse con Degussa P25 presentó el mismo fenómeno observado en los dos anteriores compuestos (AcB y fenol). Debido a la alta estabilidad coloidal, las partículas de TiO_2 se disociaron completamente, lo que imposibilitó, la completa separación del TiO_2 , ocasionando variaciones abruptas en las lecturas del análisis espectrofotométrico. Como se puede observar en la figura 67, la

presencia de partículas de TiO_2 , generó la obtención de valores que suponen una concentración 80 veces más alta que la concentración inicial.

Para este mismo valor de pH, Aldrich logró obtener un alto porcentaje de adsorción de benceno. En los primeros 5 minutos, cerca de un 86% de benceno fue removido de la solución y la completa remoción de benceno, se alcanzó en un tiempo de 60 minutos.

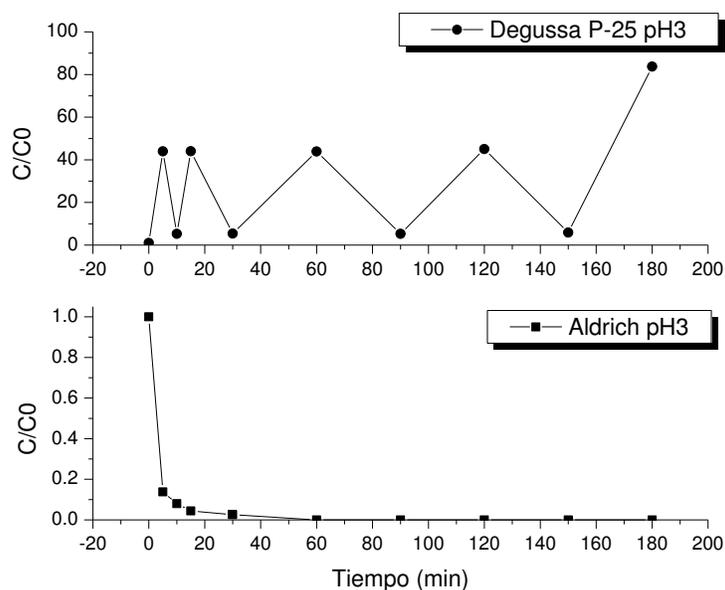


Figura 67. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 3.

Los resultados obtenidos para pH 6.5 se muestran en la figura 68. Las cinéticas de adsorción obtenidas, muestran que en 180 minutos ambos adsorbentes consiguieron una remoción de casi el 100% del benceno. En ambos casos, se logró la máxima adsorción en los primeros cinco minutos. Aldrich alcanzó una adsorción de benceno del orden de 86.6%, mayor que la alcanzada por Degussa P25, la cual fue de 78.5% unidades. Para los minutos subsecuentes, los valores de adsorción disminuyen paulatinamente.

La adsorción total de benceno, conseguida por Degussa P25 fue de un 99.6% y con Aldrich se logró una adsorción de 94.2%.

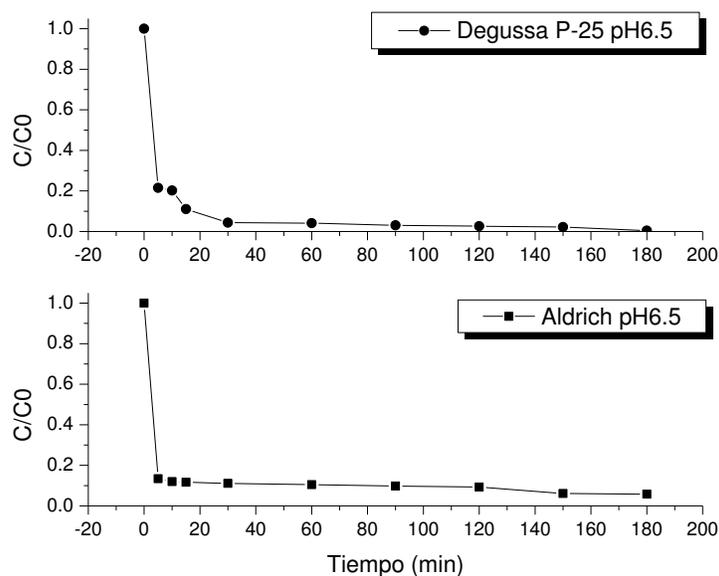


Figura 68. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 6.5.

Con un pH 9, los resultados de adsorción presentan un alto rendimiento de remoción de benceno para ambas marcas comerciales.

Los resultados de la gráfica 69, muestran que la mayor actividad de adsorción, se logró en los primeros 5 minutos, comportamiento que fue constante en los tres rangos de pH estudiados. La transición de un medio ácido a uno alcalino, favoreció a Degussa P25 en la adsorción de benceno, en tanto que Aldrich se vio ligeramente afectado con respecto a los valores obtenidos en un medio ácido. Después de 3 horas de contacto, los valores de adsorción del benceno, fueron de 100% para Degussa P25 y de 87% para Aldrich.

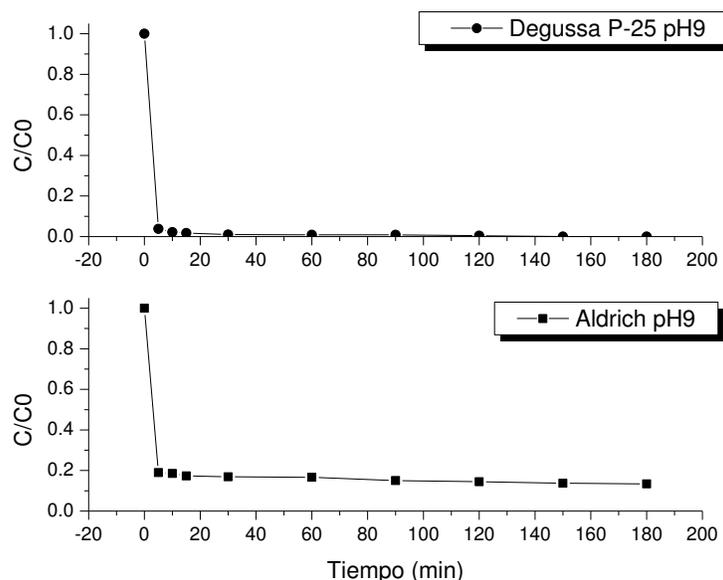


Figura 69. Capacidad de adsorción en función del tiempo para el benceno a pH 9.

La figura 70, muestra los porcentajes de adsorción de benceno, que obtuvieron los polvos de TiO_2 bajo diversas condiciones de pH; en esta gráfica no se reportan los resultados para Degussa P25/pH3, ya que la presencia de partículas de TiO_2 ocasionó la obtención de lecturas erróneas. En la gráfica, se observa que el porcentaje de adsorción de Degussa P25 aumentó ligeramente con el incremento del pH, en cambio que para Aldrich, se observa un decremento de más del 10%. Se demostró que existe un porcentaje de benceno que es causado por la liberación de compuestos aromáticos a la fase gaseosa, por lo que es recomendable realizar estas pruebas en un medio completamente hermético.

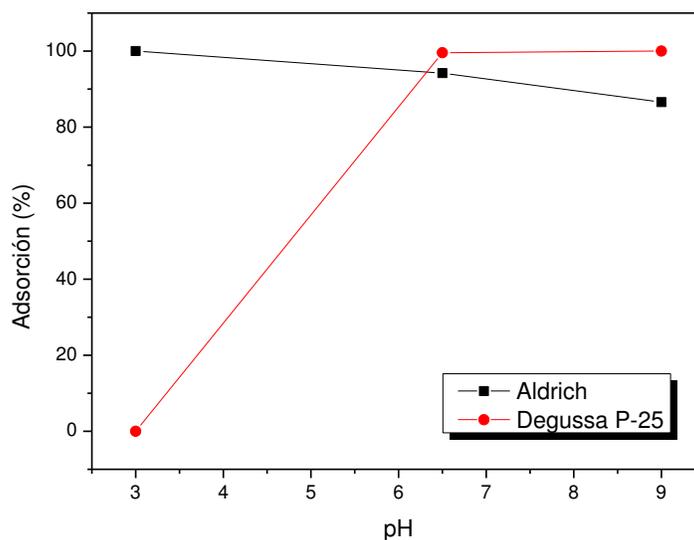


Figura 70. Efecto del pH en la adsorción de benceno sobre TiO_2 .

Concluidas las pruebas de adsorción aplicadas al benceno, se realizó una prueba que nos permitió observar la disminución por evaporación de la concentración de benceno en un determinado tiempo. Para esta prueba, se preparó una solución de benceno con una concentración inicial de 400 ppm y fue llevada a cabo a temperatura ambiente. La solución se colocó en un agitador durante 60 minutos a una velocidad de agitación de 125 RPM y durante éste tiempo se obtuvieron alícuotas cada 5 minutos, para determinar su concentración por medio del análisis espectrofotométrico y realizar la curva de evaporación. Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 71.

Los resultados demostraron que después de 60 minutos, la disminución en la concentración de benceno fue del orden de 62%. Es evidente la pérdida de benceno por evaporación, más sin embargo no podemos afirmar que la disminución obtenida en las pruebas de adsorción sea únicamente a causa de la evaporación, ya que los resultados de las pruebas de adsorción demuestran que en los primeros cinco minutos, la disminución en la concentración de benceno es de casi un 80%, en tanto que la evaporación a éste tiempo es del orden de 0.4%, inclusive después de una hora no se alcanza dicho porcentaje. Es posible, que la disminución en la concentración de benceno, sea causada en conjunto por el fenómeno de adsorción y evaporación, teniendo un efecto mayoritario la adsorción.

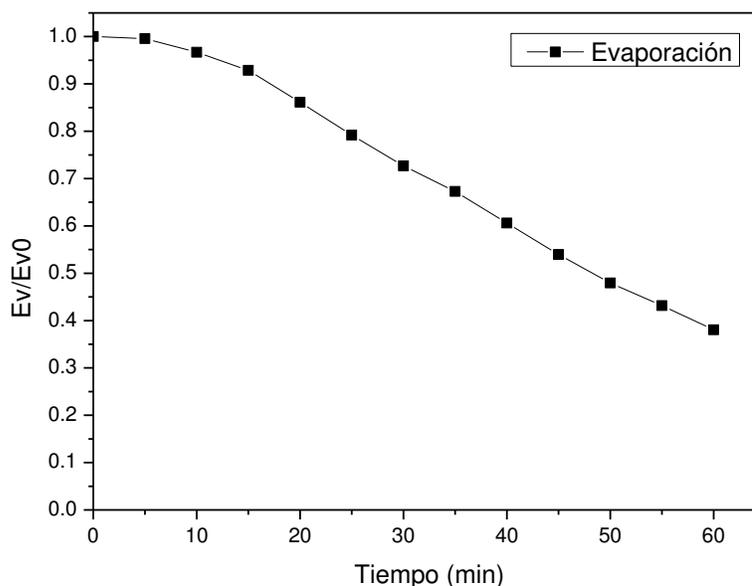


Figura 71. Disminución en la concentración de benceno por efecto de la evaporación.

Aspectos importantes que se observaron durante el desarrollo de las pruebas.

El comportamiento del TiO_2 Aldrich, en condiciones ácidas (pH 3) es muy distinto al observado para Degussa P25, ya que la separación del adsorbente se realizó sin complicación alguna. Aldrich logró obtener un alto porcentaje de adsorción de benceno. En los primeros 5 minutos, cerca de un 86% de benceno fue removido de la solución. La completa remoción del benceno se alcanzó en un tiempo de 60 minutos.

Al disminuir la acidez a un pH de 6.5 unidades, no existieron inconvenientes, para realizar la separación de los polvos de TiO_2 de ambas soluciones. Aldrich presentó una mejor velocidad de sedimentación, lo que facilitó su separación de la solución. La separación de partículas de Degussa P25, requirió de más ciclos de centrifugación, pero se logró llevar a cabo.

Con un pH de 9 unidades, se observó un aumento en la velocidad de sedimentación de las partículas de TiO_2 Aldrich, ya que cerca del 90% del TiO_2 se sedimentó en un lapso de 30 minutos, caso contrario para Degussa P25, el cual requirió de centrifugación para acelerar este proceso.

En la figura 72 se observa la sedimentación del adsorbente, la velocidad de sedimentación fue mayor para Aldrich (derecha) que para Degussa P25 (izquierda).

Fenómeno que se observó bajo las 3 condiciones de pH con las que se realizó la experimentación.



Figura 72. Sedimentación del adsorbente en presencia de Benceno.

8. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer del trabajo presentado en esta tesis son las siguientes.

- Los resultados de este estudio demostraron que los compuestos no polares como el benceno, son susceptibles a adsorberse sobre la superficie del catalizador de TiO₂ y que el pH, no es un factor que afecte o modifique considerablemente la capacidad de adsorción de los adsorbentes, Aldrich y Degussa P25; los cuales presentaron adsorciones por arriba del 80%.
- Independientemente de los rangos de pH en los que fueron realizadas las pruebas de adsorción, los compuestos parcialmente polares (fenol), no presentaron afinidad por la superficie de ninguno de los dos adsorbentes estudiados, por lo que, los valores de adsorción obtenidos fueron despreciables.
- Los compuestos polares como el ácido bencensulfónico, son capaces de adsorberse en la superficie del TiO₂. De acuerdo con los resultados observados, el grado de remoción de AcB en una solución acuosa, depende de las condiciones de pH en las que se lleva a cabo el proceso de adsorción (decir condiciones).
- La adsorción de los colorantes sobre la superficie del TiO₂ es altamente

dependiente del pH, así como del tipo de carga que tiene la molécula del colorante y de las características del adsorbente. Tener en cuenta estos parámetros marcan la diferencia entre obtener porcentajes de adsorción de casi el 100% o valores por debajo del 10%.

- En base a los resultados obtenidos se determinó que el punto isoeléctrico (IEP) del TiO₂ Aldrich y Degussa P25 se encuentra en los valores de pH: 2.5 y 6.6 respectivamente, valores muy similares a los reportados en la bibliografía. La experimentación también permitió observar la relación que existe entre el tamaño de partícula y la movilidad electroforética; ya que se observó un alto nivel de agregación a pH = IEP y suspensiones con una alta estabilidad coloidal a pHs alejados del IEP.
- La atenuación en la capacidad de degradación del TiO₂ ocasionada por compuestos que bloquean los sitios activos del catalizador, fue evidente para ambos catalizadores. El envenenamiento provocó que los tiempos de degradación del colorante aumentaran hasta en más de un 100% en 7 ciclos de reutilización.
- Las características cristalográficas del TiO₂ influyen en velocidad con que el catalizador pierde su eficiencia, la fase anatasa presenta un envenenamiento mayor, que el observado en la fase combinada anatasa- rutilo. Estas características también influyen en el tipo de productos intermedios que se generan durante la reacción.

9. BIBLIOGRAFÍA

Adabache-Ortíz A, Silva-Briano M. y Galván de la Rosa R. 2007. **El microscopio electrónico de barrido un instrumento útil para la ciencia.**

Anónimo. s.f. **Azul de Metileno.** http://es.wikipedia.org/wiki/Azul_de_metileno. (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. s.f. **Benzene sulfonic acid; Phenylsulfonic acid.**
<http://www.chemyq.com/En/xz/xz1/5487gxcih.htm>. (Accesada en junio de 2010).

Anónimo. s.f. **Benzenesulfonic acid.** http://en.wikipedia.org/wiki/Benzenesulfonic_acid. (Accesada en junio de 2010).

Anónimo. s.f. **Benzenesulfonic acid.**
<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1626.htm>. (Accesada en junio de 2010).

Anónimo. s.f. **Brilliant Blue FCF.** http://en.wikipedia.org/wiki/Brilliant_Blue_FCF. (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. s.f. **Chemical Sampling Information. Acid Blue 9.**
http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_217030.html. (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. s.f. **Methylene Blue - Compound Summary.**
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6099>. (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. s.f. **Occupational Safety and Health Guideline for Phenol.**
<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/phenol/recognition.html#healthhazard>. (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. s.f. **Todo sobre el Fenol.** http://www.quiminet.com/ar3/ar_aasdAAssRsDF-todo-sobre-el-fenol.htm (Accesada en mayo de 2010).

Anónimo. **Técnicas para las medidas de espectros IR.** <http://sedici.unlp.edu.ar/ARG-UNLP-TPG-0000000172/3184.pdf>. (Accesada julio de 2010).

Apolinar-Cortés J. 2009. **Fotooxidación con TiO₂ de los contaminantes presentes en efluentes de la industria de celulosa y papel.**

- Azbar N., Yonar T. y Kestioglu K. 2004. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.** Chemosphere 55 (2004) 35 – 43.
- Barrera-Zapata R., Villa A. L. y Montes C. 2009. **Estudio de la desactivación del catalizador PW-Amberlita en la epoxidación de limoneno con peróxido de hidrogeno.** Revista Ingeniería e Investigación Vol. 29 No. 3, Diciembre de 2009 (13-16).
- Belessi V., Romanos G., Boukos N., Lambropoulou D. y Trapalis C. 2009. **Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles.** Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, pp. 836–844.
- Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. 2008. **Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant.** Bioresour. Technol. Vol. 99, pp. 8441–8444.
- Blanco J. y Linarte R. 1976. **Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales.** 1ª Ed. Trillas S. A. D.F. México. pp. 15.
- Blanco-Álvarez J. 2003. **Catálisis para la protección ambiental.** Anales de la Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, Nº. 4, 2003, pp. 25-30.
- Chacón M., Leal M., Sanchez M. y Bandala E. 2006. **Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process.** Dyes and Pigments 69 (2006) 144 – 150.
- Chang R. 2008. **Fisicoquímica.** 1ª Ed. McGraw-Hill Interamericana S.A. México. pp. 874.
- Chen J., Berlein L. y Langford C. 2002. **Pathway differences in phenol photooxidation: TiO₂ powder compared to TiO₂ supported on a zeolite.** Journal of Photochemistry and Photobiology, Vol. 148, Issues 1-3, pp. 183-189.
- Cuevas-García R. 2008. **Desactivación de Catalizadores.**
http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/desactivacion_5726.pdf (Accesada enero de 2010).
- Devipriya S. y Yesodharan S. 2010. **Photocatalytic degradation of Phenol in water using TiO₂ and ZnO.** Journal of Environmental Biology, Vol. 31, pp. 247-249.
- Dzioba R., Udaquiola S., Sarquis P. y Ferretti R. 1999. **Selección de un medio apropiado para la separación electroforética de minerales insolubles y ligeramente solubles.** Información Tecnológica Vol. 10 No. 1, ISSN: 0716-8756. La Serna, Chile. pp. 273-278.
- Dutta S., Parsons S., Bhattacharjee C., Jarvis P., Datta S., Bandyopadhyay S. 2009. **Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface.** Chemical Engineering Journal. Vol. 155, pp. 674-679.

Fernández-Ibáñez P. 2003. **Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas.** Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Granada. Granada, España. pp. 27 – 33.

Fuentes S., Díaz G., 2004. **Catalizadores, ¿La piedra filosofal del siglo XX?**, pp. 55-85.

Glaze W. H., Kang J. H. y Chapin D. H. 1987. **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation.** Ozone Science and Technology. No. 4, pp. 335 – 352.

Górska P., Zaleska A. y Hupka J. 2009. **Photodegradation of phenol by UV/TiO₂ and Vis/N,C-TiO₂ processes: Comparative mechanistic and kinetic studies.** Separation and purification technology. Vol. 68, No. 1, 2009, pp. 90 – 96.

Grágeda-Zegarra M. y Montesinos S. 2008. **Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al.**

Grzechulska J., Waldemar-Morawski A., 2002. **Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide.** Applied Catalysis B. 26 (2002), 45 – 51.

Hashimoto K., Irie I. y Fujishima A. 2005. **TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects.** Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 44, No. 12, 2005, pp. 8269 – 8285.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C. y Herrmann J. 2001. **Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.** Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001): 145 – 157.

Jaramillo-Páez C. A. y Taborda-Ocampo G. 2006. **La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes.** Revista Universidad de Caldas, Enero – Diciembre 2006, Manizales, Caldas, Colombia. pp. 71 – 88.

Kako T., Irie H. y Hashimoto K. 2005. **Prevention against catalytic poisoning by H₂S utilizing TiO₂ photocatalyst.** Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry 171 (2005) 131-135.

Kosmulski M. 2002. **The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 253, 77 pp.

Kosmulski M. 2009. **pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 337, pp. 439-448.

Mansilla H., Lizama C., Gutarra A. y Rodríguez J. 2001. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, ISBN: 987-43-3809-1. La Plata, Argentina. pp. 285-293.

Medina-Ramírez I. E. 2008. **Dióxido de titanio: un material vanguardista**. *Revista Ciencia y Desarrollo*, Febrero 2008, vol. 34, no. 216, pp. 26-31. ISSN: 0185-0008.

Missen R. W., Mims C. A. y Saville A. 1999. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA. pp. 214-217.

Padilla-Stevenel M. 2005. **Remoción de Metales Pesados en Aguas Residuales Industriales por la Técnica de Precipitación Alcalina**. Tesis Profesional, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Alimentos. Universidad de las Américas Puebla. Cholula, Puebla, México. 40 pp.

Pavas E. G. 2002. **Fotocatálisis: Una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos**. Universidad Eafit, julio-septiembre, Nº. 127, pp. 59-64. Medellín, Colombia.

Peinado-Amores R. s.f. **Espectrometría**.

<http://html.rincondelvago.com/espectrometria.html>. (Accesada julio de 2010).

Ponce-Ochoa E. 2005. **Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada**. Tesis Profesional, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Civil. Universidad de las Américas Puebla. Cholula, Puebla, México. 51-56 pp.

Rao K. V. S., Srinivas B. y Subrahmanyam M. **Titanium oxide loaded zeolites as photocatalysts for the cyclization of ethylenediamine with propylene glycol**. *Catalysis Letters*, Vol. 90, pp. 95-102.

Romero-Salvador A. 2007. **Contribución de la Catálisis al Cumplimiento de los Objetivos de Kioto**. *Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat.* Vol. 101, Nº. 2, pp. 347-360. Madrid, España.

Shahryari Z., Goharrizi A. S. y Azadi M. 2010. **Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes**. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, Vol. 2, pp. 16-28.

Twigg M. V. y Spencer M. S. 2003. **Deactivation of Copper Metal Catalysts for Methanol Decomposition, Methanol Steam Reforming and Methanol Synthesis**. *Topics in Catalysis*, Volume 22, Numbers 3-4, pp. 191-203.

Vaidya A. y Datye K. (1982). **Enviromental pollution during chemical processing of synthetic fibers**. *Colourage* 14: 3 – 10.

Weber W. J. 1979. **Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos**. 1ª Ed. Editorial Reverté. ISBN: 9788429175226. Barcelona, España.

