

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

EVALUACION DE LA DISMINUCION DE LA ACTIVIDAD DEL DIOXIDO DE TITANIO CUANDO SE REUTILIZA EN EL PROCESO DE DEGRADACION

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

EMANUEL GOMEZ HEREDIA

ASESOR:

DR. JOSÉ APOLINAR CORTES

MORELIA, MICHOACAN, MAYO DEL 2011

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios por haberme dado el tiempo y la sabiduría para poder cumplir esta meta que me he impuesto para beneficio mío y de la gente que me rodea.

Agradezco de todo corazón a la UNIVERSIDAD MICHOACAN DE SAN NICOLAS DE HIDALGO a la FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA y a sus MAESTROS, por haberme dado la mejor educación y con el mejor nivel que pude haber recibido.

Muchas gracias a todos los que colaboraron en este proyecto lleno de sueños y de ilusiones.

Primero quiero agradecerle a mi asesor:

DR. José Apolinar Cortés

Gracias por compartir sus conocimientos, sus proyectos y su amistad. Gracias por el tiempo, apoyo y la atención que me dedica.

A los sinodales:

M.D.H. Teresa Lourdes López González

DR. José Apolinar Cortés

DRA. Maricela Villicaña Méndez

M. C. Juan Ramón Romero Bucio

DEDICATORIA

A Dios

Gracias por la vida que me das por cuidarme y protegerme y dejar que tu madre me bendiga con sus bendiciones y sus favores. Gracias por lo que me das y por lo que aprendo con lo que no me das.

A mis Padres

Este logro y triunfo es también de ustedes por que en él va cada fuerza hecho, cada preocupación, cada lágrima, cada risa, cada preocupación, cada desvelo, cada sueño y cada sacrificio. Por ustedes soy lo que soy y este triunfo es de ustedes.

A mi hermana

Gracias chabela por la paciencia y por confiar en mí. Y por haberme apoyado en los momentos de tristeza y soledad. Gracias por la ilusión que mantuviste en mi carrera aunque no fuera en la tuya. Gracias por la alegría con mis pequeños triunfos.

A mi abuela

Gracias por mostrarme la confianza ciega, mostrarme el amor a toda hora, gracias por ser ese destello de bondad y gracias por todo lo que me has dado. Gracias.

Doctora Erendira:

Doy las gracias a la Doctora Erendira Núñez Palenius por el apoyo, la amistad y los consejos que me dio durante la carrera.

INDICE

Agradecimiento.....	i
Dedicatoria.....	ii
Índice.....	iii
Índice de figuras.....	v
Índice de tablas.....	vii
1. Introducción.....	1
2. Marco Teórico.....	2
2.1. Catalizador.....	2
2.2. Características de los catalizadores.....	2
2.3. Mecanismos típico.....	3
2.4. Divisiones de la catálisis.....	5
2.5. Catalizador heterogéneo.....	5
2.6. Control del proceso.....	9
2.7. Variables que influyen en el proceso de foto oxidación.....	11
2. 8. Aplicaciones potenciales.....	13
2.9. Envenenamiento de un catalizador.....	15
2.10. Pruebas de caracterización.....	16
2.10.1. Microscopio Electrónico de Barrido.....	16
2.10.2. Espectroscopia infrarroja.....	16
3.-Definición del Problema.....	18
4.- Objetivos.....	19
4.1.- Objetivo particular.....	19
5.- Metodología.....	20
6.- Resultados.....	24

6.1. Tiempo de degradación con diferentes usos del catalizador.....	24
6. 2. Caracterización del catalizador.....	26
6.3. Espectroscopia infrarroja.....	34
7.- Conclusiones.....	37
8.- Bibliografía.....	38

INDICE DE FIGURAS

Figura 1) Adsorción del reactivo.....	3
Figura 2) Reacción química en el catalizador.....	3
Figura 3) Des absorción del catalizador.....	4
Figura 4) Grafica de energía contra tiempo de reacción.....	4
Figura 5) Estructura de un catalizador.....	6
Figura 6) Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.....	8
Figura 7) Microscopía electrónica de barrido JEDK JSM – 6400 Scanning microscop.....	22
Figura 8) Radiación infra-roja BRUKER TENSOR 27.....	23
Figura 9) Representa el tiempo de degradación en número de pruebas.....	25
Figura 10) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador sin utilizar.....	26
Figura 11) EDS para el catalizado sin utilizar con cobre.....	27
Figura 12) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con una utilizada.....	28
Figura 13) EDS para el catalizador con una degradación.....	28
Figura 14) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con dos degradaciones.....	29
Figura 15) EDS para el catalizador con dos degradaciones.....	29
Figura 16) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con tres degradaciones.....	30
Figura 17) EDS para el catalizador con tres degradaciones.....	31

Figura 18) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con cuatro degradaciones.....	31
Figura 19) EDS para el catalizador con cuatro degradaciones.....	32
Figura 20) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con cinco degradaciones.....	32
Figura 21) EDS para el catalizador con cinco degradaciones.....	33
Figura 22) Diferentes corridas con el infrarrojo.....	34

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diseño de pruebas.....	21
Tabla 2. Tiempos de degradación.....	24
<i>Tabla 3.</i> Principales bandas en el espectrofotómetro de infrarrojo.....	35

1. INTRODUCCION

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de una mayor eficiencia y productividad de los procesos químicos, el tratamiento de efluentes industriales que contienen contaminantes orgánicos es todavía un serio problema por resolver. Los efluentes acuosos provenientes de una gran variedad de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos tóxicos de estructuras complejas en distintas concentraciones y combinaciones, las cuales resultan peligrosas para su descarga al medio ambiente. En muchos casos, estos efluentes no son sensibles al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa.

Una alternativa viable para el tratamiento de estas sustancias tóxicas, son los procesos de oxidación avanzada, dentro de los cuales se encuentra el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 -UV, el cual se lleva a cabo con suspensión acuosa de TiO_2 y contaminantes, las cuales son radiadas con luz UV. La dispersión del catalizador en la suspensión se logra mediante agitación mecánica, magnética y/o burbujeo de aire. Una ventaja adicional de la agitación con aire, es que el oxígeno sirve como aceptor de electrones, previniendo con ella la recombinación electrón-hueco que se forma al irradiar el catalizador.

El estado del arte que guardan las investigaciones sobre el tratamiento de aguas residuales por medio de foto-catálisis que utilice TiO_2 como catalizador, nos indica que es una tecnología no madura debido a que no ha podido ser aplicada a nivel industrial debido a diferentes problemas; uno de los cuales es la disminución de la eficiencia del foto-catalizador después de repetido ciclos de catálisis – causada principalmente por la adsorción de contaminantes en la superficie foto catalítica, los cuales bloquean los sitios activos a la luz, evitando con esto la degradación de los mismos.

2. MARCO TEORICO

2.1. CATALIZADOR

El **catalizador** es la sustancia que permite que las reacciones químicas aumenten o disminuyan la velocidad o favorecen una reacción para obtener un producto determinado. Sin tener un cambio en ningunas de sus propiedades físicas o químicas.

Los **inhibidores** son los que reducen la velocidad de la reacción. Los **promotores** son las sustancias que aumentan la velocidad de la reacción. Y las sustancias que desactivan el catalizador son denominados **venenos catalíticos**.

La elaboración de muchos productos químicos muy importantes implica la utilización de catalizadores.

El catalizador funciona proporcionando una disminución en la energía requerida para lograr la reacción. La cinética de la reacción aumenta a medida que tiene una menor **energía de activación**.

2.2. CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores no pueden lograr una reacción termodinámicamente imposible (). La utilización del catalizador no proporciona energía extra al sistema favoreciendo la reacción y no altera la constante de equilibrio esto quiere decir que por agregar catalizador no se va obtener más producto deseado; además de tener una vida activa limitada.

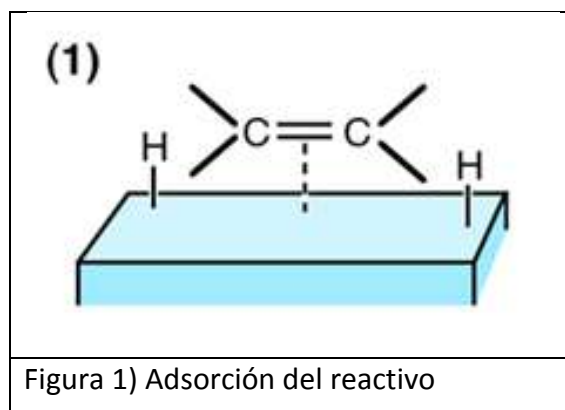
Las velocidades de reacción, están limitadas por la cantidad de catalizador. En el caso del uso del catalizador en un sistema heterogéneo, la velocidad está dada por

la difusión de los reactivos a la superficie de contacto y la difusión de los productos puede ser la etapa determinante. Cuando es el catalizador homogéneo es similar, la velocidad está relacionada con la unión del sustrato y la disociación del producto.

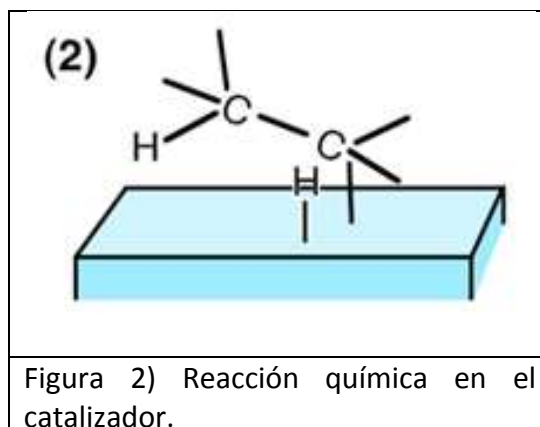
2.3. MECANISMO TIPICO

Los mecanismos de las reacciones hechas por un catalizador heterogéneo por lo general funcionan en 3 etapas:

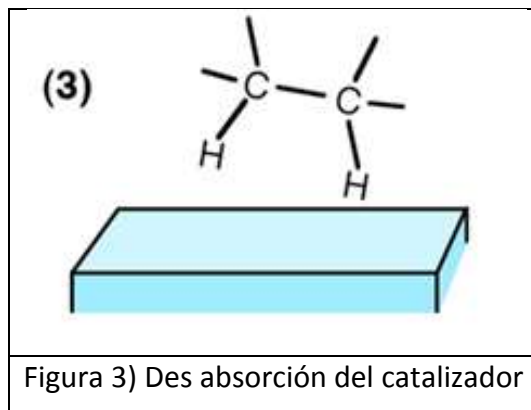
La primera es la adsorción de reactivos en los centros activos del catalizador. En este ejemplo se muestra la reducción de etino a etano. Se ve como los centros activos del catalizador del paladio reciben al etino y al hidrogeno.



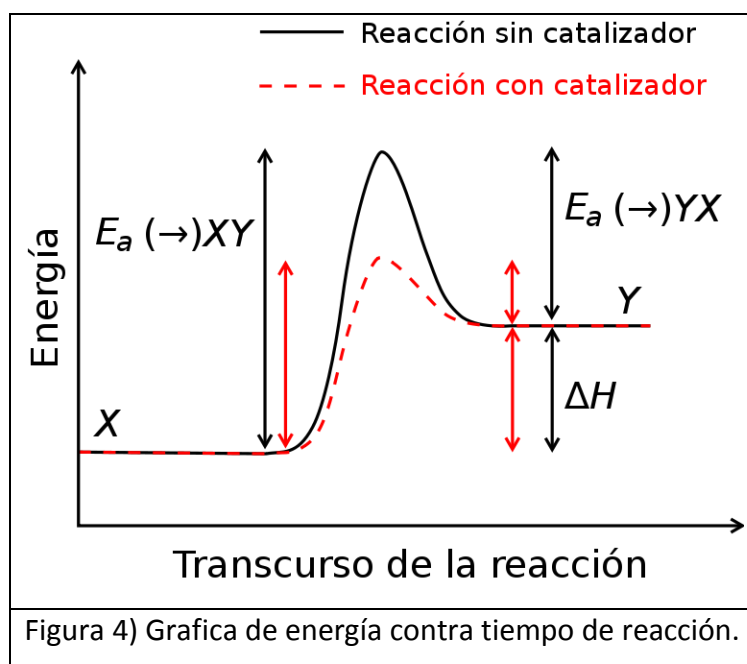
El segundo paso es la reacción química en la superficie del catalizador. En el ejemplo el catalizador cede energía a los reactivos para que lleguen a realizar más fácil la reacción.



El tercer paso es la des adsorción del producto ya reaccionado. Y la liberación de los centros activos.



Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto se representa como sigue:



Como se ve en la grafica la utilización de un catalizador muestra que la energía es menor si se utiliza un catalizador. Y también se puede identificar que en la cresta de la curva se tiene un complejo inestable entre el producto y el catalizador.

2.4. DIVISIONES DE LA CATALISIS.

Existen muchas divisiones para las sub-ramas de la catálisis; catálisis homogénea, catálisis enzimática y la catálisis heterogénea.

Catálisis homogénea:

La catálisis homogénea los reactivos, los productos y el catalizador se encuentran en el mismo estado. En este tipo de catálisis la velocidad de reacción es muy elevada y los venenos son inofensivos.

Catálisis enzimática:

En esta catálisis por lo general es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene proteína. Este tipo de catálisis está caracterizada por una alta selectividad y bajas temperaturas. Sin esta catálisis no se tendría vida en este mundo.

2.5. CATALIZADOR HETEROGENEO

Está relacionado con las propiedades químicas y físicas de la superficie. Debido a estas características superficiales permiten a muchos sólidos adsorber moléculas químicas de un fluido.

En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. Por esta razón cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas como se representa en la siguiente figura:

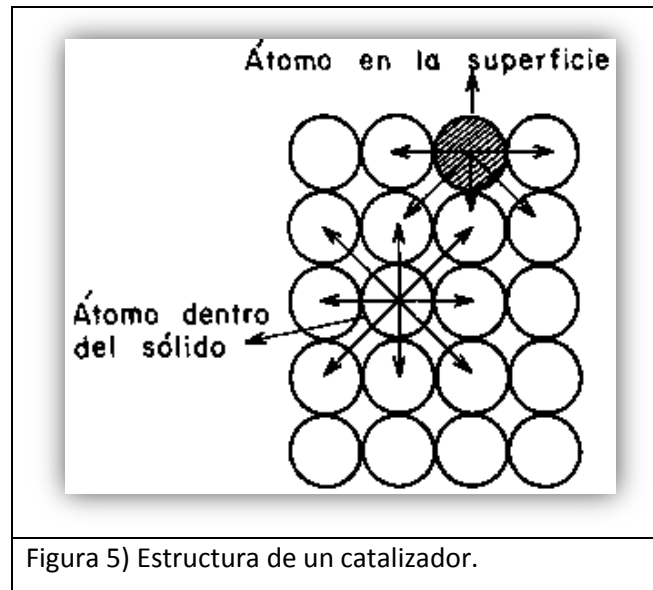


Figura 5) Estructura de un catalizador.

Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Que es la que permite el fenómeno de la catálisis.

Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un re-arreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o quimisorción.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado *adsorción física* o menos frecuentemente, fisorción.

Dentro de la catálisis heterogénea tenemos una rama que se llama foto catalítica. Que a continuación desarrollaremos.

Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el foto catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). La excitación puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor.
- Por excitación indirecta donde las moléculas reaccionantes se adsorben en el catalizador y son ellas las que inyectan la excitación al catalizador.

Esta fotocatalisis no es selectiva. Es una degradación muy rápida de los contaminantes complejosⁱ. Y debido a que se tiene presencia de radiación UV en el sol eso nos permite no tener un gasto energético lo cual nos hace económicamente atractivo. Y al no necesitar energía humana nos sirve para el cuidado del medio ambiente. La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976ⁱⁱ.

A mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, tuvo una efervescencia por el creciente estudio de los temas ambientales. Y es cuando se empieza a ubicar la fotocatalisis en tratamientos de contaminantes en el aguaⁱⁱⁱ. Después del gran impacto y la viabilidad del proceso se tomo como un proceso universal y se inicia el estudio para aplicaciones reales de procesos.

En nuestros tiempos se está desarrollando tecnología para llevar estos procesos acabo, quitando varias dudas y realizando avances en la velocidad de degradación que es donde más dudas se generaban.

A continuación mostramos un grafico del crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación foto catalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

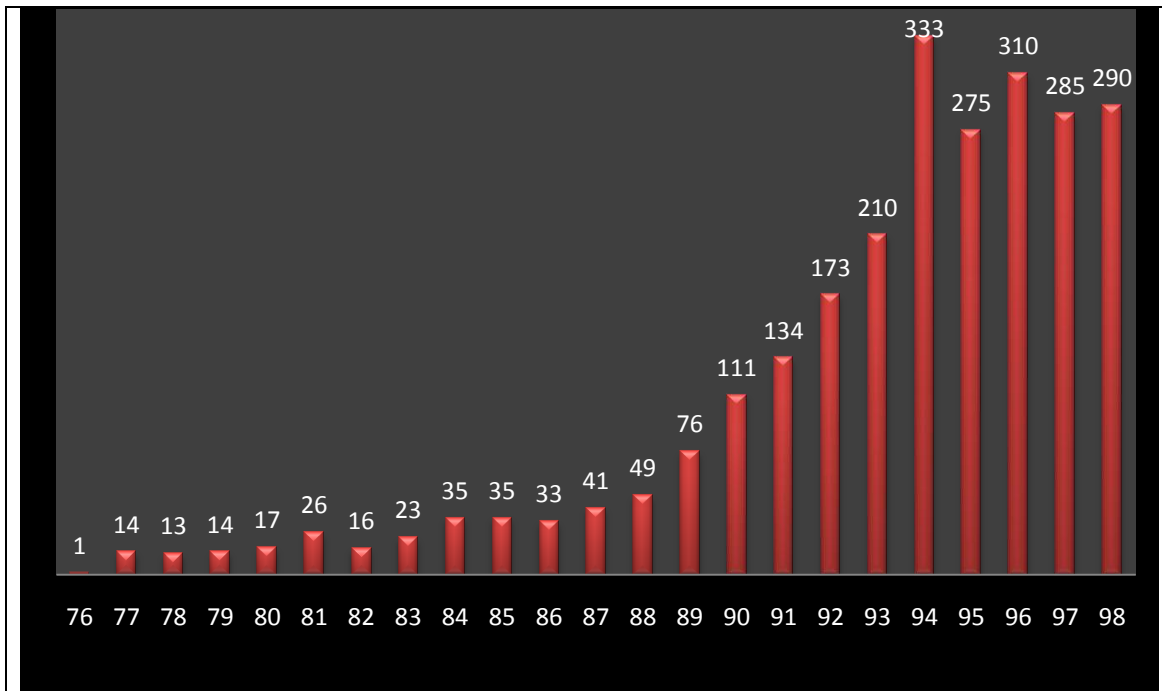


Figura 6) Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998^{iv}.

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las llamadas Tecnologías avanzadas de oxidación.

El desarrollo de la tecnología foto catalítica se ha visto que puede tener éxito en los siguientes casos:

Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg/L.

Tiene mucha eficiencia para procesos con concentraciones no mayores a 100 ppm, dependiendo de la naturaleza de los contaminantes. Si las concentraciones son superiores a las 100 ppm, entonces se hace necesaria la dilución, para que los tiempos de degradación disminuyan.

Contaminantes no biodegradables.

Algunos contaminantes no son biodegradables por lo que se puede utilizar este método de fotocatalisis.

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.

Como no tiene selectividad se puede utilizar para hacer la degradación de compuestos biodegradables o no biodegradables de una sola etapa.

Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.

Cuando los tratamientos son muy complicados o muy costosos se buscan alternativas diferentes a las ya utilizadas donde la catálisis tiene gran aplicación.

2.6. CONTROL DEL PROCESO DE FOTOCATALISIS.

Para el proceso es necesario demostrar que el contaminante ha sido degradado a otros productos, sin que esos productos intermedios en los que se transforma la molécula sean ofensivos para el medio ambiente para que esta solución sea integral.

En procesos se ha demostrado que existen muchos compuestos intermedios que aparecen y se degradan simultáneamente en la degradación por lo que demuestra la complejidad del proceso.

No basta con la degradación parcial del contaminante, sino lo que se busca es que totalmente se mineralice, produciendo H_2O y compuestos inorgánicos con el más alto grado de oxidación.

Para la medición del grado de descomposición de la materia orgánica, es necesario la utilización de medidas globales indirectas como son:

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO). Consiste en medir la cantidad de oxígeno disuelta al inicio de la prueba y al final de esta, cuando es expuesta el agua residual a un consorcio de bacterias. Esta prueba nos indica de forma preliminar el grado de biodegradabilidad que tienen los compuestos presentes en el agua residual.

Carbono Orgánico Total (COT). Mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación. Esta prueba se determina una muestra se poniendo en una cámara de reacción a temperatura alta con un catalizador. Los gases obtenidos se mandan un analizador infrarrojo nos da la cantidad total de carbón. El carbón orgánico es determinado aparte y la diferencia es el COT y si el valor es cercano a cero nos indica que se ha logrado el objetivo.

Los procesos de medición anteriores son complementarios. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el COT permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatálisis.

Determinación de productos inorgánicos. También puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato. Resultados de la eliminación u oxidación.

Toxicidad. Es una prueba clave. Se genera un producto libre de efectos nocivos. No existe una metodología única, o un organismo único de prueba de toxicidad que demuestre el cumplimiento de esta norma de conservación y protección ambiental, y es necesario usar un amplio repertorio de pruebas y organismos acuáticos bien definidos. El tipo de prueba y los organismos empleados dependerán del tipo de toxicidad. El método más común para la toxicidad es el sistema Microtox® (mortalidad de *Daphnia magna* y peces *Pimephales promelas*). La toxicidad crónica se determina mediante pruebas de crecimiento de *Ceriodaphnia dubia* y *Arbacia punctulata* e inhibición de crecimiento de *Selenastrum capricornutum*. La toxicidad es un parámetro

vital en el acoplamiento de los procesos de degradación foto catalítica con tratamientos biológicos.

2.7. VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOXIDACION.

Existen muchas variables que intervienen en el proceso de fotocatalisis que generan la oxidación-reducción de los compuestos.

PH.

La fotocatalisis tiene muy buenos resultados en medios ácidos. Se manifiesta en la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El dióxido de titanio es una solución reguladora, con un punto isoeléctrico según la síntesis de la cual provenga.

Características del catalizador.

Lo más importante en este punto es su área superficial, una uniformidad en el tamaño de partícula, forma esférica y ausencia de porosidad interna. La anatasa (forma mineral del dióxido de titanio) tiene mejores propiedades foto catalíticas por la mayor capacidad de foto adsorción para el oxígeno molecular y sus formas ionizadas, al activarse con luz ultravioleta, ya que su energía de activación es del orden de 3.2 eV.

Diseño del reactor.

La geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. Afecta el rendimiento.

Existen 2 tipos de reactores uno que consiste en la utilización de luz solar y otro en función de lámparas ultravioletas.

Para los reactores con funcionamiento de lámparas ultravioletas usan lámparas de mercurio de xenón y los denominadores simuladores solares cuya longitud de onda es menor o cercana a 400 nm monocromática.

Este tipo de reactores tienen los catalizadores soportados. Eliminando la necesidad de recuperar el catalizador. Presentando un costo alto en el soporte del catalizador lo que lo convierte en un proceso caro.

Los reactores con funcionamiento con luz solar: se empezó a impulsar en los años 80, partiendo de diseños de colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin almacenamiento. Con la modificación de inserción de reflectores solares y de receptores de luz y quitando materiales de aislamiento reduciendo costos.

Las desventajas que presentan que deben tener partes móviles para el seguimiento de rayos solares teniendo costo extra el mantenimiento y consumibles en el proceso.

La segunda desventaja es que no se puede concentrar los rayos difusos y la cantidad de fotones es muy baja y por eso tiende a bajar el rendimiento del proceso.

Naturaleza y concentración del contaminante.

La ecuación más sencilla y usada para describir la cinética del proceso de degradación es la de Langmuir-Hinshelwood:

—

La ecuación representa originalmente una reacción que hay un equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. Aunque se ha demostrado que para la fotocatalisis permite modelar el comportamiento del sistema.

La ecuación representa la transformación gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C .

La reacción puede hacerse compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. Al llegar a esta ecuación:

—

Aditivos.

Los que más se usan son aniones inorgánicos (cloruros, sulfatos y fosfatos) que inhiben el proceso. La inhibición se manifiesta en la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante.

Por otro lado, los agentes oxidantes son necesarios para la degradación de los contaminantes, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de uno de los dos pasos de la reacción (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso^v.

El oxígeno es el oxidante más empleado por su bajo precio y su abundancia.

2. 8. APLICACIONES POTENCIALES

La principal aplicación de la fotocatalisis es la utilización de la inmensa energía solar para el tratamiento de aguas residuales donde los tratamientos biológicos no pueden ser aplicados. Con la desventaja que se necesita mucha infraestructura para poder manejar mucha cantidad de aguas residuales.

La fotocatalisis tiene grandes aplicaciones para los siguientes compuestos:

Fenoles.

Son sustancias muy tóxicas que degradan el sabor desde muy bajas concentraciones (1 ppm). Con la ventaja que no hay necesidad de tener un límite máximo para la concentración en comparación con los tratamientos biológicos. Sin

importar que otros compuestos se encuentren presentes como (formol, ácido ftálico, ácido fumárico, ácido maleico, glicoles, xileno, tolueno, metanol, butanol, feniletileno, etc.).

Compuestos orgánicos clorados.

Estos compuestos tienen gran eficiencia con energía solar. Para los compuestos halogenados llamados VOCs, compuestos orgánicos volátiles (diclorometano, cloroformo, tricloroetileno y tetracloroetileno), para el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado que controlan e impiden la emisión de VOCs a la atmósfera, o las plantas que producen PVC.

Productos farmacéuticos.

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos bioácidos que no se tratan con medios biológicos.

Residuos de la limpieza de tanques portuarios.

Muchos transportes de materiales químicos se hacen por mar. Deben ser limpiados periódicamente o para cambio de sustancias. Y estas limpiezas Generan grandes cantidades de agua con concentración bajas de las sustancias almacenadas.

Eliminación de iones metálicos.

Hasta ahorita se han tratado sólo compuestos orgánicos. Pero también se tiene degradación para iones metálicos. Mediante la aceleración las reacciones redox lo que facilita la remoción de la solución acuosa. Teniendo la ventaja de que se puede llevar a cabo la degradación orgánica y la reducción del ion en un solo proceso. Cuanta más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos^{vi}.

Degradación de cianuros.

La degradación foto catalítica de cianuros es otra aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el

cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos^{vii}.

Plaguicidas.

Esta aplicación comprende un amplio rango de productos químicos, utilizados en agricultura que tienen diferentes presentaciones como solubles en agua, dispensados como suspensiones, base oleica y otros son utilizados como polvos. Sin embargo, la mayoría de ellos están disueltos, suspendidos o emulsionados en agua antes de pulverizar y la cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso (limpieza y enjuague del equipo de pulverización, modo de disposición del caldo de pulverización sobrante, reciclado de botellas de plástico, etc.) y desechos de su producción^{viii}. La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocátalisis^{ix}.

Limpieza de suelos contaminados.

Es otra aplicación muy interesante solo depende de la naturaleza para tratar de forma acuosa o gaseosa.

Desinfección de agua.

Existen métodos más efectivos para producir agua limpia como el uso de radiación ultravioleta de 254 nm, mediante lámparas y el proceso de fotocátalisis mediante TiO₂, utilizando luz solar con longitudes de onda desde 290 hasta 400 nm.

2.9. ENVENENAMIENTO DE UN CATALIZADOR

Con frecuencia pequeñas cantidades de sustancias extrañas que se tienen en el sistema o las mismas sustancias que reaccionan son suficientes para detener considerablemente la actividad catalítica, tales sustancias se denominan venenos de los catalizadores y son de dos clases temporales y permanentes. En los venenos temporales el envenenamiento tiene lugar en el periodo en que estos están en contacto con el catalizador y en cuanto este se remueve se restaura la actividad catalítica. Un envenenamiento permanente involucra un intercambio químico entre la

superficie y el contaminante, para producir una superficie que es inerte químicamente^x.

2.10. PRUEBAS DE CARACTERIZACION

A continuación mencionaremos una explicación de las pruebas de caracterización que presentamos en el marco teórico.

2.10.1. Microscopio Electrónico de Barrido:

La microscopia electrónica, tanto de transmisión como de barrido y las técnicas asociadas a ella, proporcionan información local (y no media, como ocurre en la mayoría de técnicas) sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-1500kv) a partir de los fenómenos de interacción, nos muestra como es la materia en su estructura.

Los fenómenos más importantes en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) son la emisión de electrones secundarios de baja energía (hasta 50 eV) y la emisión de electrones retrodispersados, de mayor energía (entre 50 eV y la energía del haz incidente). El MEB construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Los electrones de baja energía son aquellos que consiguen salir de la muestra. Por lo que la imagen que forman presentan las características superficiales de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados dependen del número atómico promedio de la muestra. Lo que nos permite generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor número atómico promedio.

2.10.2. Espectroscopia infrarroja:

Esta técnica permite observar las transiciones que se producen entre estados energéticos vibracionales en el nivel electrónico fundamental al irradiar la muestra con radiación infrarroja. Es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, por lo que permite identificar especies químicas, al determinar el número de onda a la

que los grupos funcionales presentan bandas de adsorción. La intensidad de las bandas da información respecto a la concentración.

Se puede analizar la transmisión de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Si la muestra dispersa la radiación o ésta se deposita sobre un soporte que absorbe la radiación infrarroja se puede analizar la reflectancia, tanto externa como interna.

3. Definición del Problema

En estudios preliminares se ha observado que existe disminución de la actividad catalítica del TiO_2 conforme se re-usa en el proceso de oxidación avanzada; sin embargo no se ha determinado cual es el nivel máximo de veces que puede utilizarse.

4. OBJETIVOS

Evaluar la disminución de la actividad del Dióxido de Titanio en base a su tiempo de reacción.

4.1 OBJETIVO PARTICULAR

Observar el cambio de las características de la partícula conforme se reutiliza en el proceso de degradación del colorante azul ácido 9.

5. Metodología

La evaluación experimental que se desarrolló para determinar el nivel de desactivación del catalizador conforme se reúsa, se programó de la siguiente manera:

El compuesto que se utilizó como contaminante a seguir fue el azul ácido 9, debido a que éste compuesto es utilizado en la industria textil, curtición y alimentaria.

El dióxido de Titanio comercial que se utilizó para llevar a cabo la degradación del componente fue marca Sigma Aldrich fase anatasa con pureza del 99%.

El reactor foto catalítico empleado, fue en un reactor “discontinuo”, con espacio anular de reacción, y elemento de emisión de radiación ultravioleta centrado con capacidad de 0.2 L.

Preparación de las soluciones de colorante:

Se procedió a la preparación de una mezcla de colorante con concentración de 100 ppm (mg L^{-1}), de donde se tomaron muestras de 10 mL y se aforaron a 200 mL con el fin de tener una concentración inicial dentro del reactor de 5 ppm.

Con el fin de tener una concentración de catalizador dentro de la suspensión de 625 ppm, se pesaron 125 mg del polvo y se colocaron en los 200 mL de la mezcla de colorante.

Con el fin de tener una concentración homogénea, se procedió a la agitación de la suspensión, para posteriormente ser vertida al reactor.

Con el fin de suministrar el oxígeno adecuado para la reacción y que al mismo tiempo se mantuviera el sólido en suspensión, se inició el burbujeo de aire.

Simultáneamente con el burbujeo de aire, se inicia la irradiación de luz ultravioleta y se muestreo el nivel de degradación cada 5 minutos, hasta que el colorante se degradó completamente, quedando solamente como color residual la tonalidad blanca del catalizador.

Una vez alcanzada la eliminación total del color proveniente del colorante, se descargó el reactor y se vertió la suspensión en un recipiente para permitir la sedimentación y reusó del catalizador.

Para evaluar el nivel de desactivación se propuso el siguiente diseño del experimento:

Tabla 1. Diseño de pruebas

Una degradación con: 5 ppm de colorante y 125 ppm de anatasa	Dos degradaciones con: 5 ppm de colorante y 125 ppm de anatasa	tres degradaciones con: 5 ppm de colorante y 125 ppm de anatasa	Cuatro degradaciones con: 5 ppm de colorante y 125 ppm de anatasa	cinco degradaciones con: 5 ppm de colorante y 125 ppm de anatasa
1				
1	2			
1	2	3		
1	2	3	4	
1	2	3	4	5

En la tabla uno se muestra el número y orden de pruebas que se realizaron; primeramente se realizaron las pruebas de degradación marcadas con el número 1, con el fin de determinar el tiempo en el cual se logró la eliminación del color. Posterior

mente, las pruebas de eliminación marcadas con el número 2 se desarrollaron utilizando por segunda vez el catalizador y se evaluaron con éstas condiciones el tiempo de degradación. Sucesivamente se desarrollaron las pruebas 3, 4 y 5, cuyo número significa cuantas veces se utilizó el catalizador en el proceso de degradación, evaluándose el tiempo de degradación total para cada degradación. Cabe hacer mención que cada prueba se realizó por duplicado con el fin de observar la repetividad del experimento.

Con el fin de observar las modificaciones que sufre el catalizador conforme crece el número de usos, este se secó y se le realizaron pruebas de caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido JEDK JSM – 6400 Scanning microscope (figura 7) y radiación infra-roja BRUKER TENSOR 27 (figura 8); además fue necesaria tener la referencia del catalizador sin haber sido utilizado con el fin de establecer una comparativa.





Figura 8) Radiación infra-roja BRUKER TENSOR 27

6. Resultados

6.1. Tiempo de degradación con diferentes usos del catalizador.

En la tabla 2, se muestran los resultados de los tiempos que se requirieron para la degradación del colorante, el tiempo reportado de 37 minutos para la primera corrida (con un uso del catalizador) se obtuvo del promedio de todas las mediciones 1 de las diferentes pruebas. En lo que respecta al tiempo para dos corridas, se observa que cuando el catalizador es utilizado 2 veces, el tiempo de degradación se incrementa 35 minutos, dando un tiempo total de degradación de 72 minutos. Cuando se utiliza el catalizador por tercera vez se observa nuevamente un incremento en el tiempo de degradación de 31 minutos con respecto a cuando el catalizador se utiliza dos veces, dando un tiempo total de 103 minutos. Cuando el catalizador se utiliza por cuarta ocasión, el tiempo total de degradación continua incrementándose, para éste caso el tiempo total de degradación es de 122 minutos. De igual forma que en las etapas anteriores, cuando el catalizador es utilizado 5 veces, se sigue manteniendo la tendencia de incremento total en el tiempo de degradación, dando como resultado final un tiempo de 145 minutos.

Tabla 2. Tiempos de degradación

Numero corrida	Tiempo
Con una corrida	37 minutos
Con dos corridas	72 minutos
Con tres corridas	103 minutos
Con cuatro corridas	122 minutos
Con cinco corridas	145 minutos

De forma general, se observa que mientras más veces se utiliza el catalizador por más ocasiones éste pierde su actividad foto catalítica al incrementarse el tiempo total de degradación del colorante. Esta tendencia es representada en la grafica 2, en

la cual al parecer el incremento en el tiempo de degradación presenta una tendencia lineal, lo que a su vez hace suponer que el bloqueo de los centros activos es proporcional al número de compuestos, radicales y/o elementos que se adhieren al catalizador. En la figura también se observa que ésta proporcionalidad puede ser representada por la ecuación lineal $F(t)=26.6(X)+16$, en la cual el parámetro de X representa el número de veces que ha sido utilizado el catalizador, y la función F(t) es el tiempo que se tarda en degradar conforme se va incrementando el número de veces que se reutiliza el catalizador.

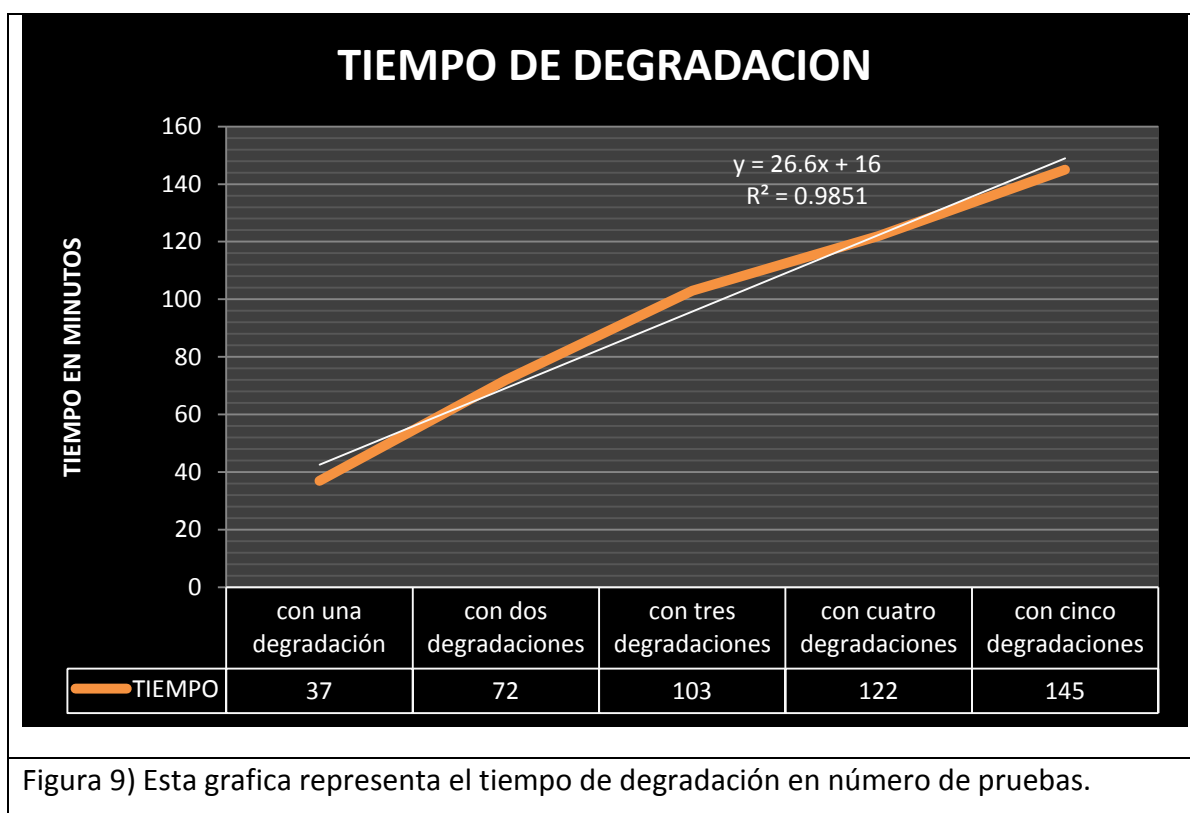


Figura 9) Esta grafica representa el tiempo de degradación en número de pruebas.

De forma general, se infiere que, de seguirse utilizando el catalizador, llegará un momento en el cual se bloquearán los centros activos y éste perderá su actividad catalítica, provocando que no se dé la degradación.

6. 2 Caracterización del catalizador.

De acuerdo con la figura 10, en la cual se muestra el catalizador de TiO_2 sin utilizar para degradación, se observa que los aglomerados que se tienen son esponjosos, de forma esferoide con un tamaño menor a $1 \mu\text{m}$.

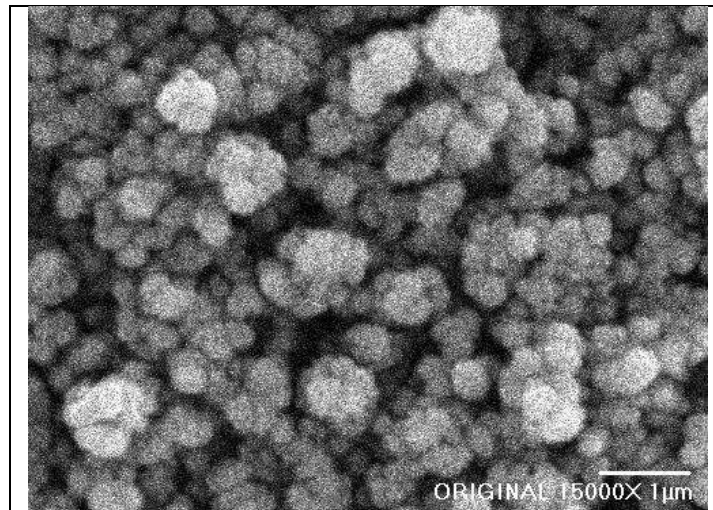
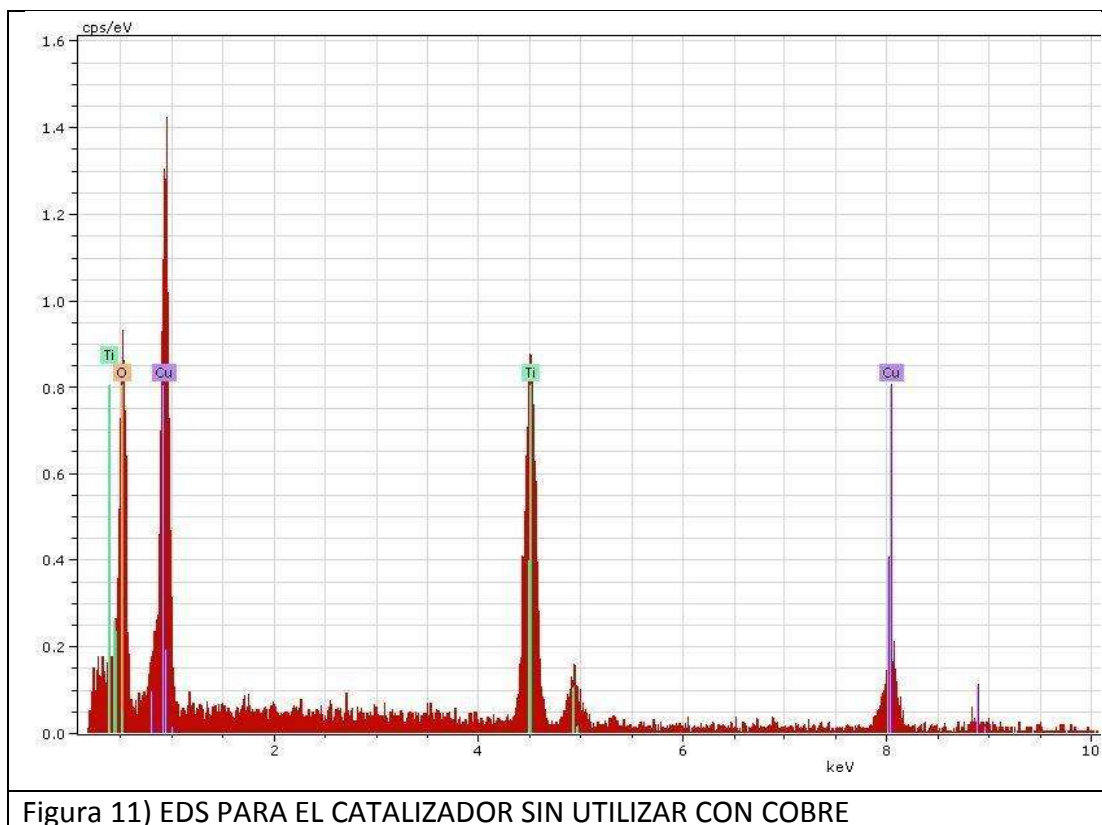


Figura 10) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador sin utilizar.

Los resultados de EDS de la muestra catalizador sin utilizar, se muestran en la figura 11, e indican la presencia de los elementos Titanio (Ti), Oxígeno (O) que son las base del catalizador, cabe hacer mención que la presencia del elemento cobre (Cu) es parte del material de preparación de la muestra.



En la figura 12 se muestra la imagen obtenida del microscopio electrónico de barrido cuando el catalizador fue utilizado una vez; en ésta no se observan cambios apreciables en el tamaño y morfología, con respecto al TiO_2 sin utilizar (figura 10).

En el análisis de EDS que se muestra en la figura 13, no se observa que existan concentraciones de compuestos adsorbidos sobre la superficie del catalizador; sin embargo la disminución en la actividad catalítica, hace inferir que éstas cantidades todavía no son detectables por éste método.

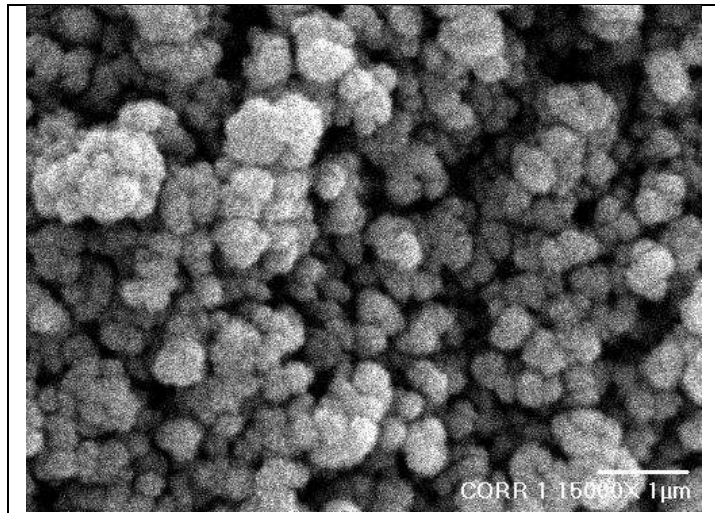


Figura 12) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con una utilizada.

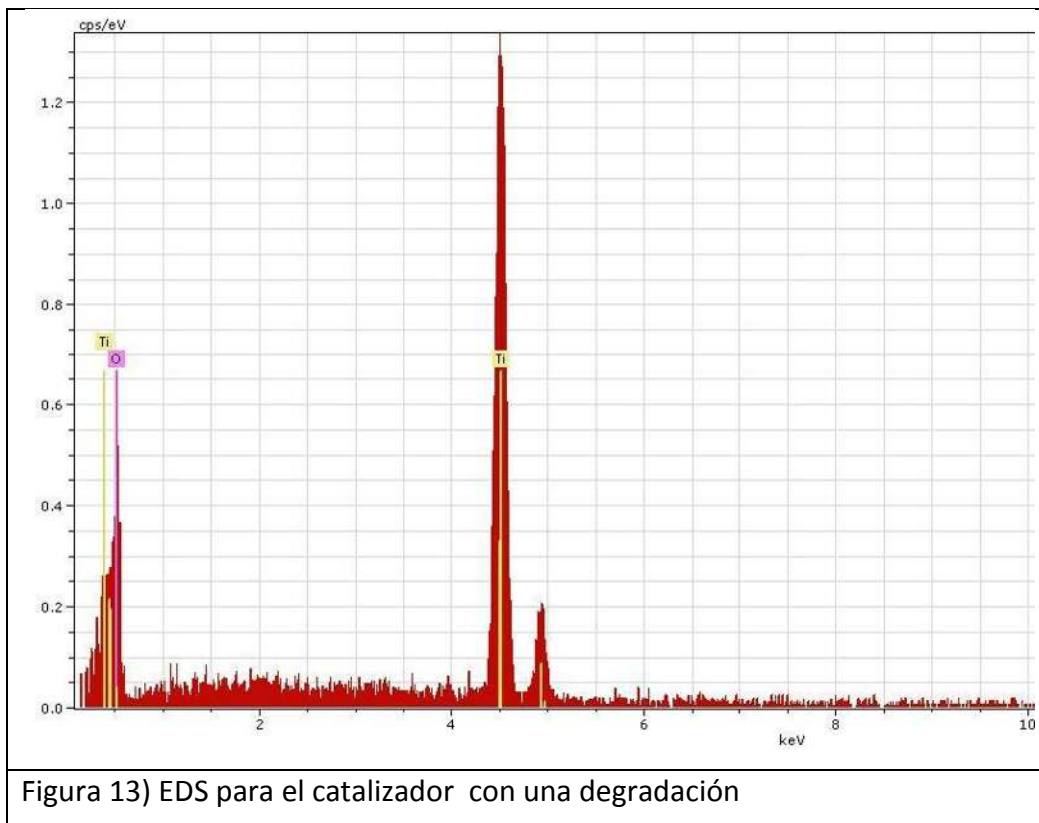


Figura 13) EDS para el catalizador con una degradación

La figura 14 muestra la imagen del catalizador cuando se ha utilizado dos veces, comparada ésta imagen con la figura 10, no se observan cambios físicos apreciables sobre el tamaño y forma del catalizador.

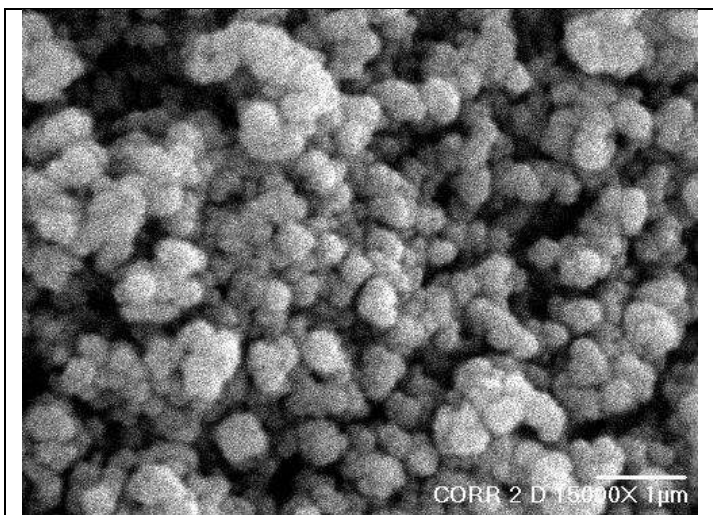


Figura 14) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con dos degradaciones.

La figura 15 del análisis elemental del catalizador, tampoco muestra que se haya depositado algún material; sin embargo, las pruebas foto catalíticas indican que hay una disminución en la actividad.

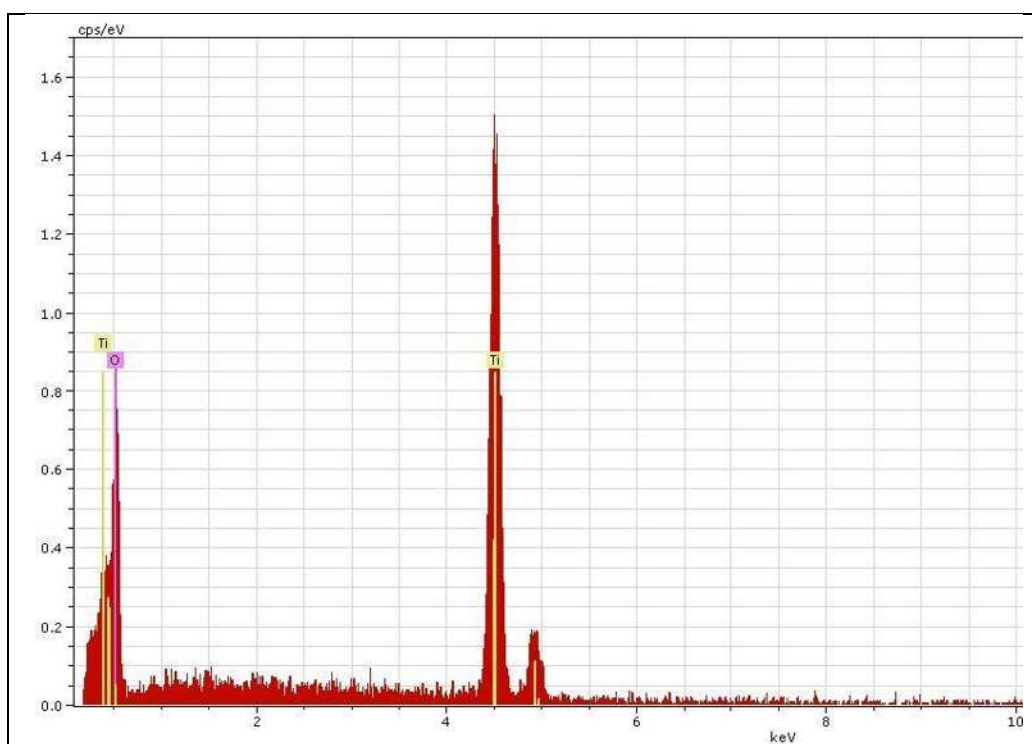


Figura 15) EDS para el catalizador con dos degradaciones.

En la figura 16 se muestra la imagen del catalizador cuando se ha utilizado 3 veces, en ésta figura se observa que los aglomerados de las partículas se encuentran más dispersos aun y cuando prácticamente sus tamaños sean los mismos.

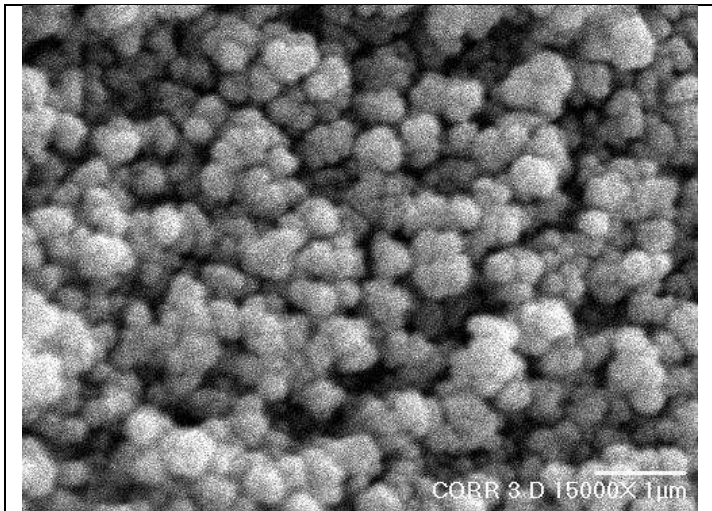


Figura 16) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con tres degradaciones.

El análisis elemental del EDS para cuando el catalizador tiene tres corridas que se muestra en la figura 17, indica la presencia de carbono en la superficie del catalizador, lo que hace suponer que algún compuesto que se forma en el proceso de degradación de la molécula de colorante azul ácido 9, encuentra las condiciones para adsorberse sobre la superficie del catalizador.

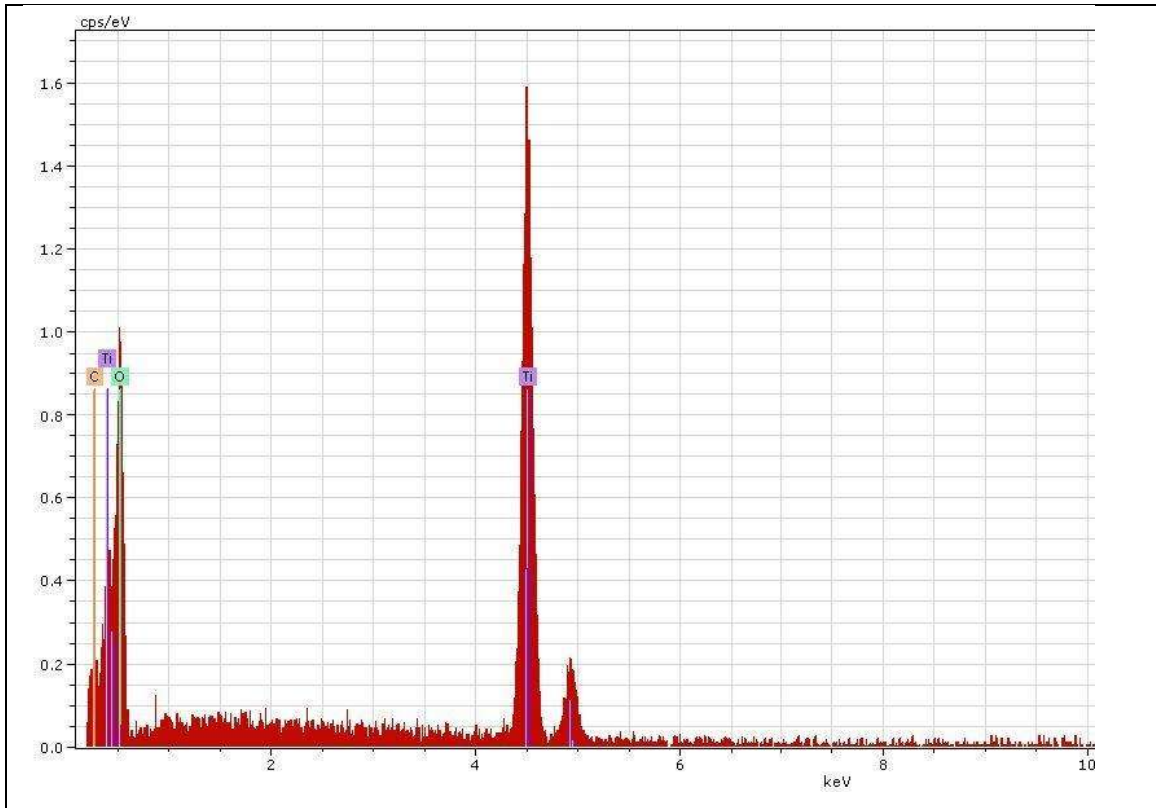


Figura 17) EDS para el catalizador con tres degradaciones.

En la figura 18 que representa el catalizador TiO_2 con cuatro degradaciones, se observa una ligera dispersión y disminución en el tamaño de los aglomerados.

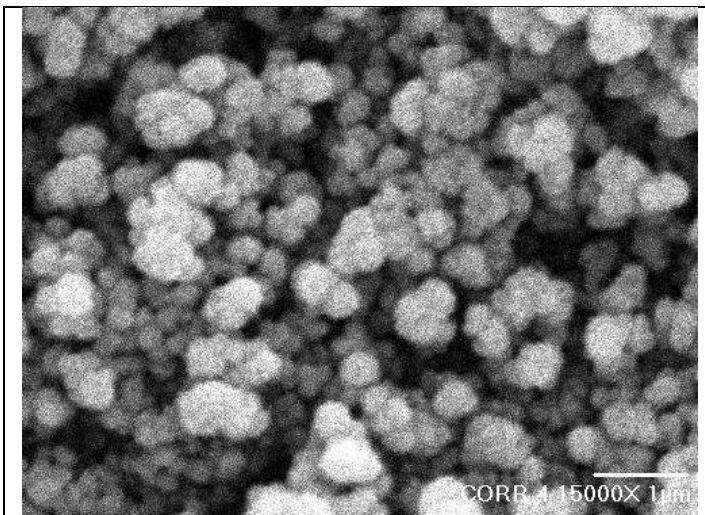


Figura 18) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con cuatro degradaciones.

El análisis elemental con EDS que se muestra en la figura 19, confirma la presencia de compuestos orgánicos adsorbidos, al reportarse carbono en la superficie del catalizador.

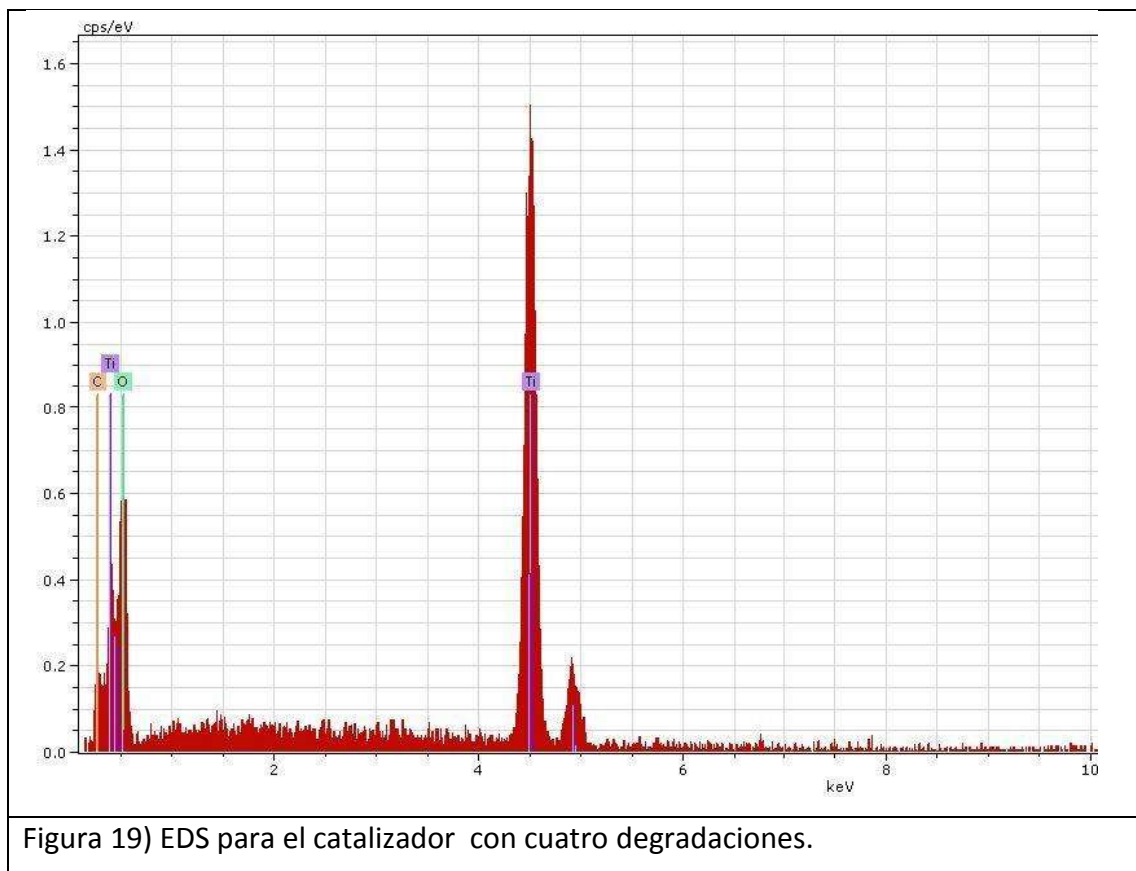


Figura 19) EDS para el catalizador con cuatro degradaciones.

Con 5 veces la utilización del catalizador, se observa disminución en el tamaño de los aglomerados; condición que se muestra en la figura 20.

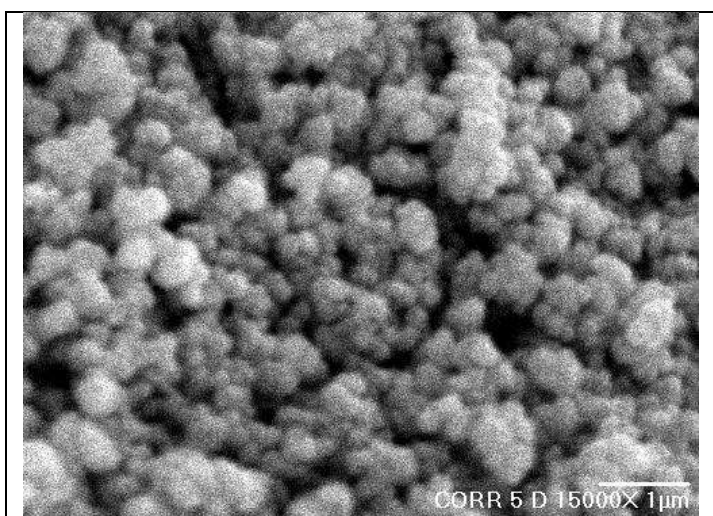
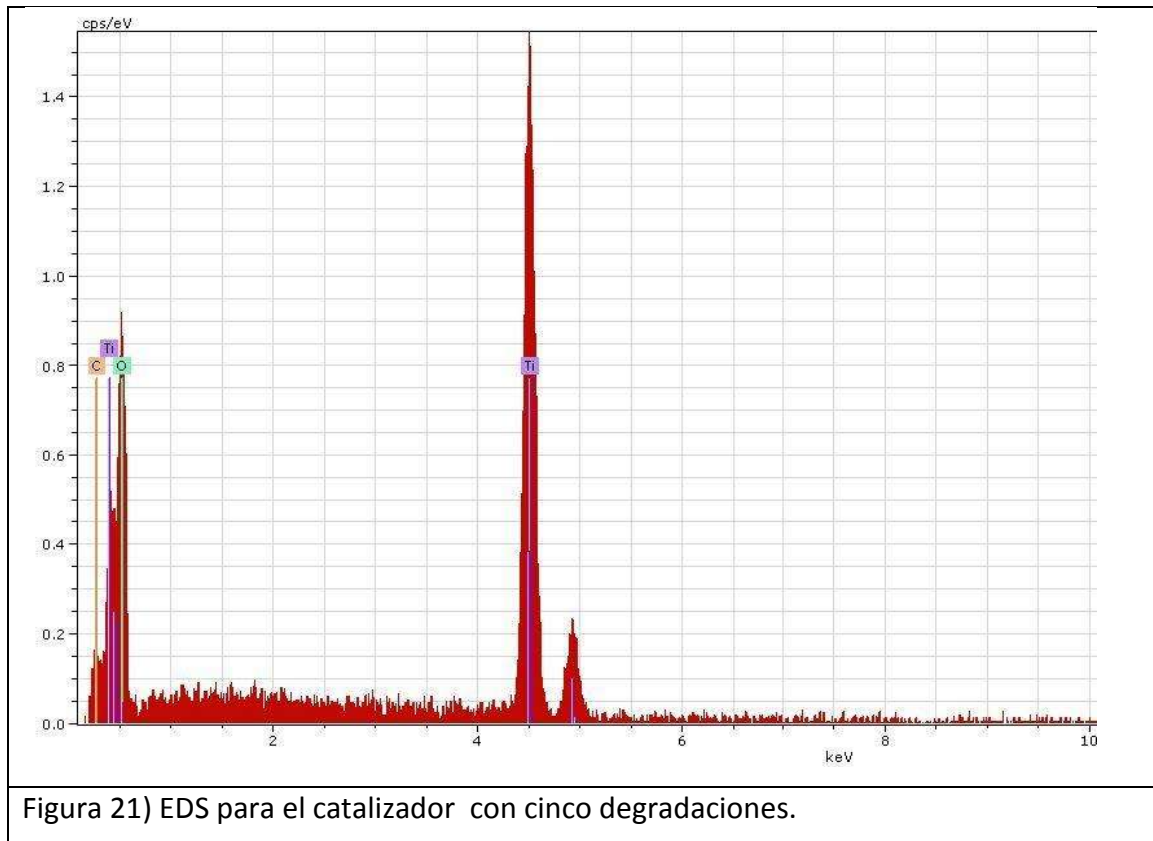


Figura 20) Microscopia a 15000 aumentos del catalizador con cinco degradaciones.

El análisis elemental por EDS (figura 21) del catalizador con 5 utilizaciones continúa mostrando la presencia de carbono sobre la superficie del catalizador, condición que confirma la presencia de algún compuesto orgánico.



6.3. Espectroscopia infrarroja:

La figura 22 muestra los espectros infrarrojos del material de TiO₂ sin utilizar y cuando se utilizó en diferentes ocasiones. El espectro que se muestra con el color rosa, muestra el TiO₂ cuando no ha sido utilizado en el proceso de fotocatalisis, en este espectro se observan las bandas características que aparecen a: 3418.02 cm⁻¹, 2249.66 cm⁻¹, 1643.24 cm⁻¹, 1384.24 cm⁻¹, 1155.81 cm⁻¹, 683.73 cm⁻¹ y 514.28 cm⁻¹.

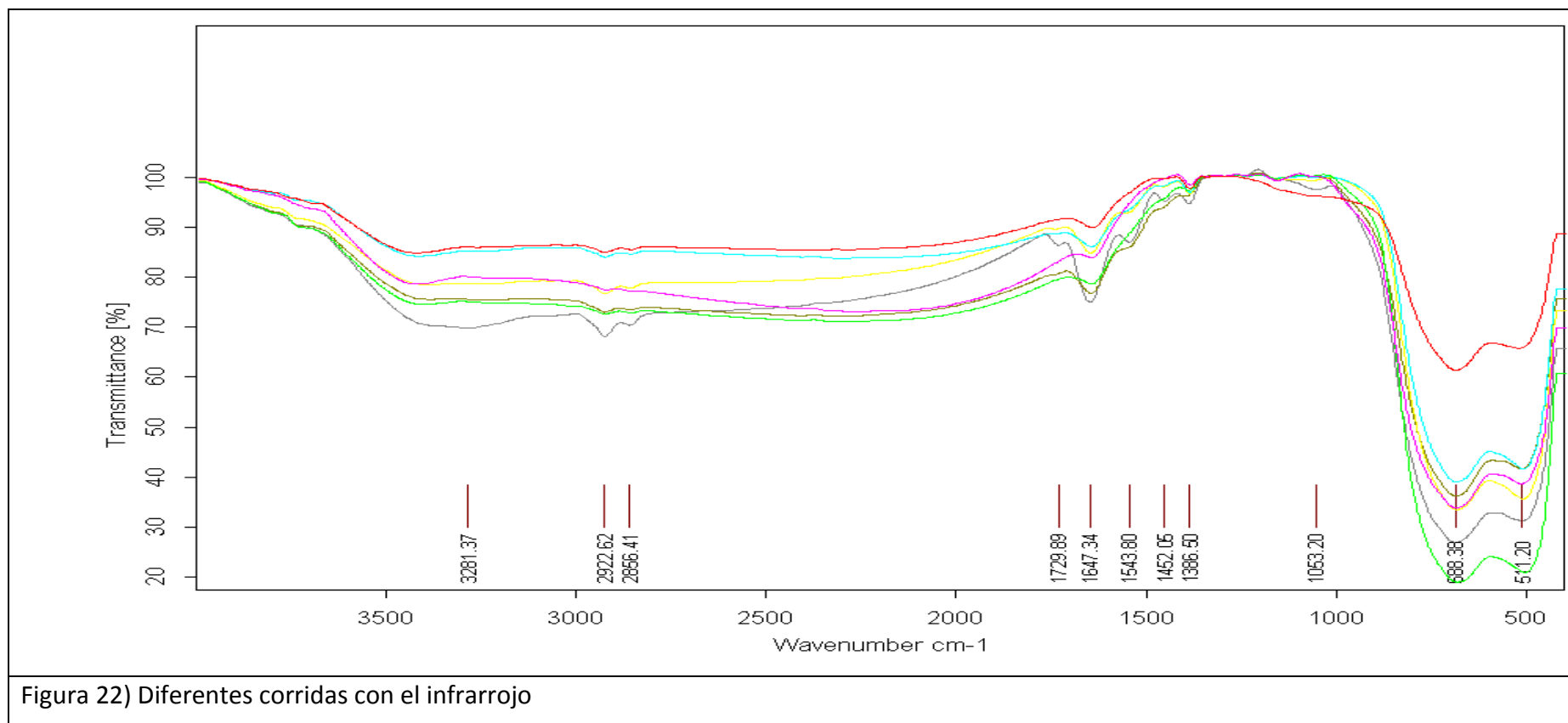


Figura 22) Diferentes corridas con el infrarrojo

Catalizador con 5 usos	3281.37	1729.89	1647.34	1452.05 1543.8	1386.15		1053.2	688.38	511.2
Catalizador con 4 usos	3331.42	1736.32	1646.05	1454.16	1385.52		1066.34	385.18	510.32
Catalizador con 3 usos	3383.58		1645.98	1455.22	1385.16		1065.55	684.29	509.47
Catalizador con dos usos	3415.5	2308.37	1643.19		1385.34	1160.05	1067.50	683.38	508.35
Catalizador con un uso	3396.54	2297.68	1643.68		1388.01 1232.8	1155.33	1067.67	680.49	504.87
Catalizador sin usar	3418.02	2249.66	1643.24		1384.24	1155.81		683.73	514.28
	Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5	Banda 6	Banda 7	Banda 8	Banda 9

Tabla 3. Principales bandas en el espectrofotómetro de infrarrojo

El espectro en color verde pasto, se muestra el espectro infrarrojo del TiO₂, cuando se ha utilizado una vez, las bandas principales se presentan a: 3396.54, 2297.68, 1643.68, 1388.01, 1232.80, 1155.33, 1067.67, 680.49, 504.87 . La variación en las bandas que se presentan de éste análisis se encuentra en el orden de 1232 , lo cual corresponde a compuestos que contiene butano^{xi}.

El espectro en color azul turquesa se muestra el espectro infrarrojo del TiO₂, cuando se ha utilizado dos veces, las bandas principales se presentan a: 3415.5, 2308.37, 1643.19, 1385.34, 1160.05, 683.38, 505.35 . En esta segunda utilización del catalizador, se observan prácticamente las mismas bandas de energía con pequeñas variaciones en sus valores principales; en ésta corrida también se observa la desaparición de los compuestos que contienen butano, lo cual puede ser probable por acciones degradativas.

El espectro en color amarillo se muestra el espectro infrarrojo del TiO₂, cuando se ha utilizado tres veces, las bandas principales se presentan a: 3383.58, 1645.98, 1455.22, 1385.16, 1065.55, 684.29, 509.47 . Cuando se utiliza el catalizador por tercera vez, se observa la presencia de compuestos que contienen radicales que absorben en el orden de 1455.22 , lo cual corresponde probablemente a compuestos que contienen metanol^{xii}.

El espectro en color gris se muestra el espectro infrarrojo del TiO₂, cuando se ha utilizado cinco veces, las bandas principales se presentan a: 3281.37, 1729.89, 1647.34, 1543.80, 1452.05, 1386.50, 1053.20, 688.38, 511.20 . Cuando se utiliza el catalizador 5 veces, se observa con respecto a las bandas de absorción del catalizador sin utilizar, que de nueva forma aparecen radicales que absorben en 1452.05, 1729.89 y 1543.8 , los cuales pueden corresponder a los compuestos dimetil éter y acetona.

7. CONCLUSIONES

Con el análisis hecho de los resultados obtenidos con la metodología aplicada. Llegamos a las siguientes conclusiones:

1.- Que existe una disminución en la actividad catalítica del TiO_2 en función a las veces que se está reutilizando.

2.- Que el aumento del tiempo de degradación en el rango de estudio, tiene una tendencia lineal

3.- Existe una disminución apreciable en la cantidad de aglomerados y de volumen que presenta el catalizador con respecto al catalizador sin utilizar.

4.- Se encontró que existe algún compuesto de carbono en la superficie del catalizador que es lo que implica la disminución de la actividad de la caída.

5.- Se observó la aparición de ciertas perturbaciones en el infrarrojo a diferentes longitudes de onda.

8. Bibliografía

ⁱ J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).

ⁱⁱ J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16(6)**, 697-701 (1976).

ⁱⁱⁱ Al-Ekabi y N Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731 (1988).

^{iv} D.M. Blake, *National Renewable Energy Laboratory*. Technical Report NREL/TP-570-26797. Agosto 1999.

^v M. Anpo y H. Yamashita, *Wiley Ser. Photosci. Photoeng.*, **1** (Surface Photochemistry), 117-164 (1996).

^{vi} M.R. Prairie y M.S. Berta, *Proceedings of Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. Second International Symposium*, 428-441. Technomic Publishing Company (1994).

^{vii} V. Augugliaro, J. Blanco, J. Cáceres, E. García, V Loddo, M.J. López, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello y J. Soria, *Catalysis Today*, **54**, 245–253 (1999).

^{viii} S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Chemosphere*, **38(5)**, 1145-1156 (1999).

^{ix} S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Applied Catalysis B: Environmental*, **28**, 163–174 (2000).

^x Jesús blanco y Ricardo Linarte, *catálisis fundamentos y aplicaciones industriales* 1976.

^{xi} <http://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser.html>

^{xii} <http://webbook.nist.gov/chemiyghbhvgstry/vib-ser.html>