



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EVIDENCIA DE LA ADSORCIÓN SELECTIVA EN EL PROCESO DE  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DURANTE LA DEGRADACIÓN  
DE UN COLORANTE ÁCIDO**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN:**

**INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**P.I.Q. JESÚS ADRIAN HERNÁNDEZ ZAMILPA**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS**

**MORELIA, MICHOACÁN.**

**Marzo de 2017.**

# ÍNDICE

|                                                                      | Página |
|----------------------------------------------------------------------|--------|
| ÍNDICE DE TABLAS .....                                               | iv     |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                              | iv     |
| RESUMEN .....                                                        | vi     |
| ABSTRACT .....                                                       | vii    |
| NOMENCLATURA .....                                                   | viii   |
| AGRADECIMIENTOS .....                                                | ix     |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....                                       | 1      |
| 1.1.- ANTECEDENTES.....                                              | 2      |
| 1.2.- DEFINICIÓN DEL PROBLEMA .....                                  | 4      |
| 1.3.- HIPÓTESIS .....                                                | 4      |
| 1.4.- OBJETIVO GENERAL.....                                          | 4      |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....                                      | 6      |
| 2.1.- MÉTODOS CONVENCIONALES .....                                   | 7      |
| 2.2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....                           | 7      |
| 2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA $\text{TiO}_2$ .....                 | 9      |
| 2.4.- MODELO CINÉTICO PSEUDO PRIMER ORDEN .....                      | 12     |
| 2.5.- DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ ).....                     | 13     |
| 2.6.- EVIDENCIA PARA $\text{OH}\cdot$ COMO EL OXIDANTE PRIMARIO..... | 15     |
| 2.7.- PARÁMETROS OPERACIONALES DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO.....       | 17     |
| CAPÍTULO 3. ESTADO DEL ARTE.....                                     | 23     |
| CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA .....                                        | 28     |
| 4.1.- EQUIPO Y MATERIALES.....                                       | 29     |
| 4.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....                                    | 31     |
| 4.3.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL Z .....                            | 31     |
| 4.4.- EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....                                 | 32     |
| 4.5.- REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES.....                            | 32     |
| CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....                  | 34     |
| 5.1.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....                          | 35     |

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.- DEGRADACIÓN EN CONDICIONES POR LOTES ( <i>BATCH</i> )..... | 38 |
| 5.3.-DEGRADACIÓN DE AA9 EN CONDICIONES SEMICONTINUO .....        | 43 |
| CONCLUSIONES.....                                                | 49 |
| ANEXOS .....                                                     | 51 |
| ANEXO A.....                                                     | 52 |
| REFERENCIAS.....                                                 | 54 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                 | Página |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabla 2-1.- Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada. ....               | 9      |
| Tabla 2-2.- Características del $\text{TiO}_2$ . ....                                           | 15     |
| Tabla 4-1.- Características físicas del $\text{TiO}_2$ para Sigma Aldrich y Degussa P25.....    | 29     |
| Tabla 5-1.- Constantes de velocidad cinética ( $\kappa$ ) obtenidas con los catalizadores. .... | 41     |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 2-1.- Mecanismo fotoinducido de la formación del par electrón-hueco en catalizador de $\text{TiO}_2$ con la presencia del contaminante. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación. .... | 10     |
| Figura 2-2.- Estructuras Cristalinas de Rutilo (a), Anatasa (b), y Brookita (c). ....                                                                                                                                                                                                                                                         | 14     |
| Figura 2-3.- Hidroxilo en la superficie de $\text{TiO}_2$ ; (a) Superficie libre de hidroxilo, (b) Adsorción física de agua, (c) Disociación de agua dando lugar a dos grupos $\text{OH}^-$ distintos , adaptada de (Turchi & Ollis, 1990). ....                                                                                              | 16     |
| Figura 2-4.- Doble Capa. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 19     |
| Figura 2-5.- Diagrama de Potencial Z. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 22     |
| Figura 4-1.- Estructura molecular del AA9. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 30     |
| Figura 4-2.- Reactor anular. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 31     |
| Figura 5-1.-Difracción de Rayos X de los dos catalizadores de $\text{TiO}_2$ utilizados, Sigma Aldrich y Degussa P25. ....                                                                                                                                                                                                                    | 36     |
| Figura 5-2.-Potencial Z medido a $\text{pH} \approx 6.5$ @ $25^\circ \text{C}$ para los catalizadores Aldrich Sigma y Degussa P25. ....                                                                                                                                                                                                       | 37     |
| Figura 5-3.-Degradación fotolítica de AA9, bajo irradiación UV-A a $25^\circ\text{C}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                  | 38     |
| Figura 5-4.-Fotodegradación del colorante azul ácido 9 (AA9) con catalizador comercial. a) Degussa P25. Las inserciones representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden. ....                                                                                                                   | 39     |
| Figura 5-5.-Fotodegradación del colorante azul ácido 9 (AA9) con catalizador comercial b) Sigma Aldrich. Las inserciones representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden. ....                                                                                                                  | 40     |
| Figura 5-6.- Interacciones superficiales entre la molécula de AA9 y la superficie del catalizador Sigma Aldrich. ....                                                                                                                                                                                                                         | 42     |
| Figura 5-7.- Interacciones superficiales entre la molécula de AA9 y la superficie del catalizador Degussa P25. ....                                                                                                                                                                                                                           | 43     |
| Figura 5-8.-Tiempos de degradación de AA9 con respecto al número de ciclos de reúso de los catalizadores comerciales Aldrich Sigma y Degussa P25. ....                                                                                                                                                                                        | 45     |
| Figura 5-9.-Espectros de degradación de colorante AA9 con la reutilización de catalizador Sigma Aldrich y Degussa P25. ....                                                                                                                                                                                                                   | 48     |

|                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Figura A-1.-Espectros de degradación de AA9 para 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> con catalizador Sigma Aldrich.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Figura A-2.-Espectros de degradación de AA9 para 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> con catalizador Degussa P25. ....</i>  | <i>53</i> |

# RESUMEN

## EVIDENCIA DE LA ADSORCIÓN SELECTIVA EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DURANTE LA DEGRADACIÓN DE UN COLORANTE ÁCIDO

Por

Jesús Adrian Hernández Zamilpa

Licenciatura en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. José Apolinar Cortés

La fotocatalisis heterogénea es considerada un proceso de oxidación no selectivo, siendo ventajosa para la degradación del sustrato principal y de los compuestos intermediarios, hasta una completa mineralización; sin embargo, dicha selectividad está condicionada por las propiedades superficiales del catalizador, naturaleza del contaminante y las condiciones de operación del reactor. El presente estudio busca analizar la fotodegradación de un colorante ácido, utilizando dos catalizadores comerciales. Las pruebas de fotodegradación se llevaron a cabo usando dos marcas comerciales de  $\text{TiO}_2$ : Sigma Aldrich y Degussa P25, ambos polvos de  $\text{TiO}_2$  fueron mezclados con Azul Ácido 9 (AA9) a diversas concentraciones con el fin de llevar a cabo la completa fotodegradación del colorante y posteriormente ser reutilizados en varios ciclos de degradación. Los resultados demostraron que; la fotodegradación del AA9 tiene un buen ajuste al modelo de pseudo primer orden para ambos catalizadores, obteniendo con el catalizador Sigma Aldrich mayor velocidad de degradación que con Degussa P25. Durante el reúso de catalizadores, la actividad entre ambos, mostró diferencias significativas, debido a la acumulación de productos intermediarios generados durante la reacción, resultando en una selectividad en el proceso, ya que el pH, pka y PZC afectan la capacidad de degradación del AA9 con el  $\text{TiO}_2$ .

**Palabras clave:** fotocatalisis, catalizadores, fotodegradación, colorante, selectividad.

# **ABSTRACT**

## **EVIDENCE ON SELECTIVE ADSORPTION IN THE PROCESS OF HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS DURING THE DEGRADATION OF AN ACID DYE**

By

Jesús Adrian Hernández Zamilpa

Bachelor's Degree in Chemical Engineering

Synod: Dr. José Apolinar Cortés

Heterogeneous photocatalysis is considered a non-selective oxidation process, being advantageous for the degradation of the main substrate and the intermediates, until a complete mineralization; However, such selectivity is conditioned by the surface properties of the catalyst, the nature of the contaminant and the operating conditions of the reactor. The present study aims to analyze the photodegradation of an acid dye using two commercial catalysts. The photodegradation tests were carried out using two commercial  $\text{TiO}_2$  brands: Sigma Aldrich and Degussa P25, both  $\text{TiO}_2$  reactants were mixed with Acid Blue 9 (AB9) at various concentrations in order to carry out complete photodegradation of the dye and subsequently be reused in several cycles of degradation. The results showed that; the photodegradation of the AB9 has a good fit to the pseudo first order model for both catalysts, obtaining with the Sigma Aldrich catalyst a higher rate of degradation than with Degussa P25. During the reuse of catalysts, the activity between the two showed significant differences, due to the accumulation of intermediates generated during the reaction, resulting in a selectivity in the process, since pH, pka and PZC affect the degradability of AB9 With  $\text{TiO}_2$ .

# NOMENCLATURA

## Parámetros

|          |                                                    |
|----------|----------------------------------------------------|
| $K$      | <i>Constante de Velocidad Cinética</i>             |
| $K_{ap}$ | <i>Constante de Velocidad Aparente</i>             |
| $K$      | <i>Constante de Equilibrio de Adsorción</i>        |
| $C$      | <i>Concentración del Sustrato Orgánico</i>         |
| $C_o$    | <i>Concentración Inicial del Sustrato Original</i> |
| $t$      | <i>Tiempo de Irradiación</i>                       |

## Abreviaturas

|         |                                               |
|---------|-----------------------------------------------|
| $COR'S$ | <i>Contaminantes Orgánicos Recalcitrantes</i> |
| $POA'S$ | <i>Procesos de Oxidación Avanzada</i>         |
| $PZC$   | <i>Point of Zero Charge</i>                   |
| $AA9$   | <i>Azul Ácido 9</i>                           |
| $DRX$   | <i>Difracción de Rayos X</i>                  |

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi más sincero agradecimiento a mi madre Yolanda Zamilpa Silva y a mi padre J.Trinidad Hernández Gallaga, por su apoyo incondicional, por ser los pilares donde he forjado mi camino, por su ejemplo de esfuerzo, trabajo, lucha, el amor y cariño que me han brindado.

A mis hermanos, Rocio Elena Hernández Zamilpa y Jorge Humberto Hernández Zamilpa, por el apoyo que me han brindado en este tiempo, por su cariño, amor, paciencia, por ser un ejemplo de superación, en pocas palabras, por ser los mejores hermanos.

A mi sobrina Camila, por ese carisma que te caracteriza, por tus sonrisas y ocurrencias, a mis cuñados Magdalena y Víctor, por ser parte fundamental de nuestra familia, por su apoyo, cariño y afecto, por la alegría que cada uno aporta para hacer de nuestra familia, una gran familia.

A Dios, por permitirme llegar a este punto de mi vida, por darme la oportunidad de finalizar una de las tantas metas propuestas, por estar presente en cada una de las personas que me rodean, por la familia que me ha tocado, por su amor y misericordia.

Al M.C. Francisco Ung Medina, por su gran apoyo, porque su ayuda fue fundamental para la realización de este trabajo, por el tiempo, el conocimiento y la paciencia brindados, pero sobre todo por compartir su amistad.

Al Dr. José Apolinar Cortés mi agradecimiento más sincero por la labor de dirección de este trabajo, por el apoyo brindado, cada momento de trabajo ha sido toda una experiencia de vida; a la Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga y al Dr. Rafael Huirache Acuña por todos los comentarios puntuales que fortalecieron éste trabajo.

A mis amigos y compañeros, Brenda, Esbeydi y Eder, a quienes agradezco por su compañerismo y por todas las experiencias que vivimos, por el apoyo, las risas, por su gran amistad.

A mis amigos, los Leo's, agradezco infinitamente por todos los momentos que pasamos juntos, por el apoyo brindado, aquellas risas y enojos, por compartir su amistad, conocí en cada uno de ustedes a personas con grandes cualidades y sentimientos, agradezco a la vida por ponerme en su camino, gracias por ser más que mis amigos, gracias por ser parte de mi familia.

A la Facultad de Ingeniería Química, por la oportunidad brindada, por los conocimientos y experiencias así como la formación que recibí.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## **1.1.- ANTECEDENTES**

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un problema actual, ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas, siendo las principales fuentes de contaminación, las aguas residuales municipales e industriales (Garcés Giraldo, Franco, Alejandro, & Santamaría Arango, 2012). Ha surgido la tradición de una actitud descuidada en el uso de los recursos hídricos, junto con un concepto de que sólo se requiere un gasto mínimo para la purificación de aguas residuales o para la protección de cuerpos de agua naturales (Shiklomanov, 1998).

En México, el 62.8% del agua utilizada proviene de fuentes superficiales y el restante 37.2% proviene de acuíferos subterráneos. El crecimiento demográfico y la migración interna a regiones semiáridas y áridas resultan en una sobreexplotación de los recursos hídricos de México. Según la comisión Nacional de Agua (CONAGUA), la sobre extracción del agua subterránea representa casi el 59.2% del uso total de ésta. Actualmente, sólo el 50.2% de las aguas servidas reciben algún tipo de tratamiento. La CONAGUA estima que el 52% del total de los recursos hídricos superficiales está muy contaminado, mientras que el 39% está contaminado de forma moderada y sólo el 9% es de calidad aceptable (Conagua, 2014).

La demanda de la sociedad para el tratamiento de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. 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 posterior del efluente tratado.

Los contaminantes orgánicos recalcitrantes (COR) tales como fenoles, tenso activos, tintes y pesticidas orgánicos pueden acumularse en el medio ambiente y dañar a los animales y seres humanos. Las técnicas convencionales de tratamiento como la adsorción, precipitación, floculación, la ósmosis inversa, simplemente transfieren los contaminantes orgánicos de una fase a otra o los concentran en una fase, sin eliminarlos (Khataee & Kasiri, 2010).

Los procesos de oxidación avanzada (POA), constituyen en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes, provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis.

La fotocátalisis mediada por dióxido de titanio es una poderosa herramienta para la mineralización total de una amplia gama de compuestos orgánicos, causada por la generación in situ de radicales hidroxilo mediante irradiación con luz ultravioleta, dichos radicales son no selectivos.

La fotocátalisis mediada por  $\text{TiO}_2$  en medios acuosos, radica en la capacidad de eliminación no selectiva de las moléculas orgánicas. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador permite la degradación selectiva de compuestos orgánicos así como la formación selectiva de productos orgánicos valiosos, estas ventajas abordan los mismos principios de fotocátalisis. La desorción y cristalinidad pueden inclinar el balance de la reacción desde la mineralización total hasta la formación selectiva. La atracción y adsorción de las moléculas sobre el catalizador (en base a su tamaño y cristalinidad) son responsables de las reacciones de degradación selectiva (Lazar & Daoud, 2013).

## 1.2.- DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La presencia de contaminantes orgánicos recalcitrantes en aguas residuales, genera la necesidad de implementar procesos de oxidación avanzada para degradarlos. Estos procesos aprovechan la “no selectividad” del radical hidroxilo para degradar los contaminantes y sus intermediarios hasta la mineralización; sin embargo, en fotocátalisis heterogénea  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  se tiene evidencia de que la ruta de degradación de los contaminantes, es función del contenido de fase(s) cristalina(s) en el catalizador, lo cual conlleva a la probable generación de productos intermediarios, que a su vez, podrían ser más tóxicos que la molécula inicial. Comúnmente, el seguimiento de la degradación de colorantes se determina a partir de la absorbancia de éstos en el espectro del visible, omitiendo la absorbancia de sus probables intermediarios y desconociendo la naturaleza de los mismos. En el presente estudio, se analiza la degradación del colorante azul ácido 9 con dos catalizadores comerciales, los cuales varían en su composición de fase cristalina. Con ello se podrá evaluar la degradación completa del colorante y sus intermediarios, o en su caso, estimar la presencia de selectividad en el proceso.

## 1.3.- HIPÓTESIS

La degradación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  genera diferentes rutas de degradación como una función del contenido de fases cristalinas en el catalizador, lo que conlleva a una selectividad en el proceso.

## 1.4.- OBJETIVO GENERAL

Evaluar la selectividad de la fotocátalisis heterogénea durante la degradación del Azul Ácido 9 con los catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25, operando el reactor fotocatalítico en condiciones por lotes (*batch*) y semicontinuo.

### **1.4.1.- OBJETIVOS PARTICULARES**

- Conocer las propiedades cristalinas y superficiales de los catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25.
- Evaluar la selectividad en la degradación del colorante AA9 con los dos catalizadores en condiciones por lotes (*batch*) y semicontinuo.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

## **2.1.- MÉTODOS CONVENCIONALES**

La presencia de compuestos orgánicos en la industria, se traduce en un grave problema de contaminación ambiental, generando aguas residuales con presencia de distintos contaminantes, los cuales pueden ser altamente tóxicos, persistentes y coloreados, por lo que es necesario aplicárseles un tratamiento.

Las tecnologías de tratamiento de agua actualmente disponibles, tales como la adsorción o la coagulación, se limitan a concentrar los contaminantes presentes transfiriéndolos a otras fases, pero aún permanecen y no son completamente "eliminados" o "destruidos" (Padmanabhan et al., 2006). Otros métodos convencionales de tratamiento de agua tales como las tecnologías de sedimentación, filtración química y de membrana implican altos costos de operación y pueden generar contaminantes secundarios tóxicos en el ecosistema (Gaya & Abdullah, 2008).

La persistencia de estos contaminantes tóxicos concentrados ha originado la preocupación y concientización de las legislaciones, debido al riesgo ambiental que conducen.

La presencia de contaminantes ha dado lugar rápidamente al campo de los "procesos de oxidación avanzados (POA's)" como tecnologías innovadoras de tratamiento de agua. Las razones de estos POA's se basan en la generación in situ de especies altamente reactivas y transitorias ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3$ ) para la mineralización de compuestos orgánicos refractarios, patógenos hídricos y subproductos de desinfección (Esplugas, Gimenez, Contreras, Pascual, & Rodríguez, 2002; Pera-Titus, Garcia-Molina, Baños, Giménez, & Esplugas, 2004).

## **2.2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Estos pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) altamente reactivos ya que presentan un muy elevado potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ eV}$ ), (Tabla 2-1) característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres, los

cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono (Urkiaga, 2000).

Las ventajas de los POA's son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una completa mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, característica interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Debido a que existen diferentes métodos para la generación del radical hidroxilo, los procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados para su estudio en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos; clasificación que se establece en función de la dependencia del aporte de energía fotónica externa, para que se lleve a cabo la producción del radical  $\text{OH}\cdot$ .

Tabla 2-1.- Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada.

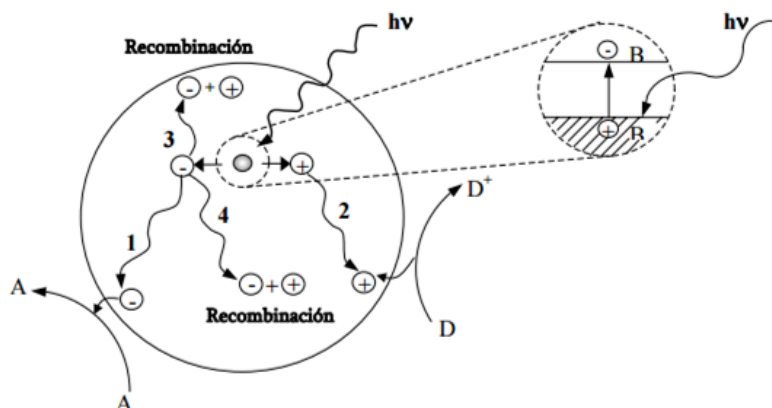
| PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | PROCESOS FOTOQUÍMICOS.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH</math>).</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>).</li> <li>• Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>) y relacionados.</li> <li>• Oxidación electroquímica.</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.</li> <li>• Plasma no térmico.</li> <li>• Descarga electrohidráulica</li> <li>• Ultrasonido.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica.</li> <li>• Procesos fotoquímicos.</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno.</li> <li>• UV/<math>O_3</math>.</li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas.</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea.</li> </ul> |

### 2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA $TiO_2$

La fotocatalisis heterogénea que emplea catalizadores semiconductores ha demostrado su eficacia en la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos refractarios ambiguos, en compuestos fácilmente biodegradables, y finalmente los mineraliza en dióxido de carbono y agua (S. Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009).

Los fundamentos de la fotofísica y la fotoquímica subyacente a la fotocatalisis heterogénea empleando el catalizador  $TiO_2$  se reportan en diversas investigaciones (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Gaya & Abdullah, 2008). El semiconductor  $TiO_2$  ha sido ampliamente utilizado como un fotocatalizador para inducir una serie de reacciones reductoras y oxidativas en su superficie. Esto solo es aportado por la energía del fotón ( $h\nu$ ) de mayor o igual a la energía de la band gap de  $TiO_2$  que ilumina sobre su superficie, usualmente 3.2 eV (anatasa) o 3.0 eV

(rutilo), el electrón solitario será fotoexcitado a la banda de conducción vacía. La Figura 2-1 representa el mecanismo de la formación del par hueco-electrón cuando la partícula  $\text{TiO}_2$  irradia con la adecuada  $h\nu$ . La longitud de onda de la luz para tal energía del fotón corresponde generalmente a  $\lambda < 400 \text{ nm}$ .



*Figura 2-1.- Mecanismo fotoinducido de la formación del par electrón-hueco en catalizador de  $\text{TiO}_2$  con la presencia del contaminante. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación.*

La excitación fotónica deja una banda vacía de valencia nula, creando así el par hueco-electrón. Las series de reacciones oxidativas-reductivas en cadena que se producen en la superficie activada por fotones se postulan ampliamente como sigue:

Cuando la energía incide sobre la superficie del catalizador se genera el par electrón-hueco.



A su vez, la acción del hueco positivo en la banda de valencia al entrar en contacto con la solución genera:



El exceso de electrones en la banda de conducción provoca una reacción con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrogeno:



Tanto el superóxido como el peróxido de hidrogeno son precursores del radical hidroxilo (OH•):



Una vez generadas las especies químicas altamente oxidantes (OH•), este radical ataca la molécula orgánica, abstrayendo un protón (H<sup>+</sup>) y de ésta forma se genera un radical orgánico R•:



El radical orgánico al encontrar oxígeno disponible se oxida para generar el radical peroxiacil, el cual al continuar el proceso de oxidación se descompone finalmente en CO<sub>2</sub>, agua, más otros compuestos inorgánicos altamente oxidados.



Este mecanismo aplica para la mayoría de los semiconductores, sin embargo no toma en cuenta los compuestos intermediarios formados entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico del semiconductor.

## 2.4.- MODELO CINÉTICO PSEUDO PRIMER ORDEN

El modelo de pseudo primer orden se desarrolló inicialmente para describir cuantitativamente las reacciones gas-sólido (Satterfield, 1970). Este modelo se empleó recientemente para describir las reacciones sólido-líquido (Ollis, 1985). En este modelo, la velocidad de reacción ( $r$ ) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $\theta$ ) (Fernández et al., 1995).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \kappa\theta \quad (2.13)$$

Considerando la ecuación de Langmuir:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.14)$$

$$r = -\frac{dc}{dt} = \kappa\theta = \kappa KC/(1 + KC) \quad (2.15)$$

Dado que  $\kappa$  es la verdadera constante de velocidad, que tiene en cuenta varios parámetros (Fernández et al., 1995), tales como la masa del catalizador, flujo eficiente de fotones, capa de  $O_2$ , etc.,  $K$  es la constante del equilibrio de adsorción del modelo. En estudios fotocatalíticos, el valor de  $K$  se obtiene empíricamente a través de un estudio cinético en presencia de luz, y es mejor que el obtenido en la oscuridad a partir de la isoterma de Langmuir (Mills & Le Hunte, 1997).  $C$  es la concentración del sustrato orgánico en cualquier momento  $t$ . Esta ecuación puede ser integrada (Unesco, Blanco Gálvez, & Malato Rodríguez, 2003), convirtiéndose:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = \kappa K t \quad (2.16)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial del sustrato orgánico y  $t$  es el tiempo de irradiación. La ecuación (2.16) será de orden cero cuando la concentración  $C$  ( $mol/l$ ) sea relativamente alta,  $>5 \times 10^{-3}$  (Herrmann, 1999),  $KC \gg 1$ , en cuyo caso la velocidad de reacción será máxima. Cuando la solución está muy diluida,  $C$  ( $mol/l$ )  $< 10^{-3}$  (Herrmann, 1999), el término  $KC$  se convierte en  $\ll 1$ , el denominador de la

ecuación (2.16) se desprecia y la reacción es esencialmente una reacción de primer orden aparente.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \kappa KC = \kappa_{ap}C \quad (2.17)$$

Donde  $K_{ap}$  es la constante de velocidad aparente de una reacción de pseudo primer orden. Por lo tanto, la ecuación (2.17) puede ser simplificada a una reacción de primer orden cuando  $C_0$  es muy pequeña, en cuyo caso se tiene:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \kappa_{ap}t \quad (2.18)$$

Ecuación (2.17) también puede simplificarse a una reacción de orden cero cuando la concentración de  $C_0$  es muy alta:

$$(C_0 - C) = \kappa t \quad (2.19)$$

La constante de velocidad obtenida por el modelo es útil para comparar la velocidad de reacción en diferentes condiciones experimentales.

## 2.5.- DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

El dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es  $\text{TiO}_2$ . Es utilizado en los procesos de fotocatalisis. Se encuentra en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica). 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 (Carp, Huisman, & Reller, 2004).

Tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad, es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial. En la Figura 2-2 se muestran las estructuras del  $\text{TiO}_2$ .

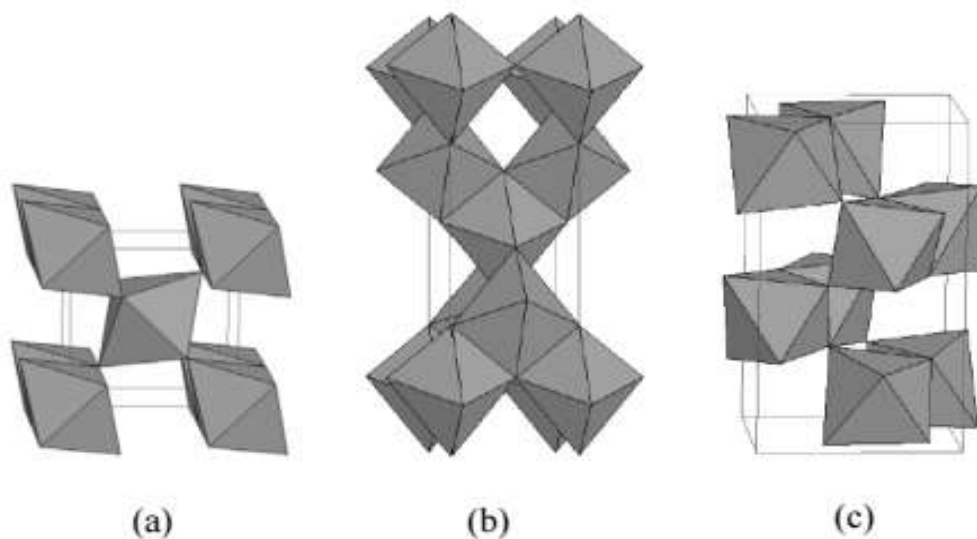


Figura 2-2.- Estructuras Cristalinas de Rutilo (a), Anatasa (b), y Brookita (c).

### 2.5.1.- PROPIEDADES GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfótero, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado.

La estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. El dióxido de titanio nanométrico con predominio de la fase anatasa, es el material más usado en fotocátalisis. También es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados (Cabrera, Alfano, & Cassano, 1996). Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado; la Tabla 2-2 resume algunas de las propiedades del Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) de diversos proveedores.

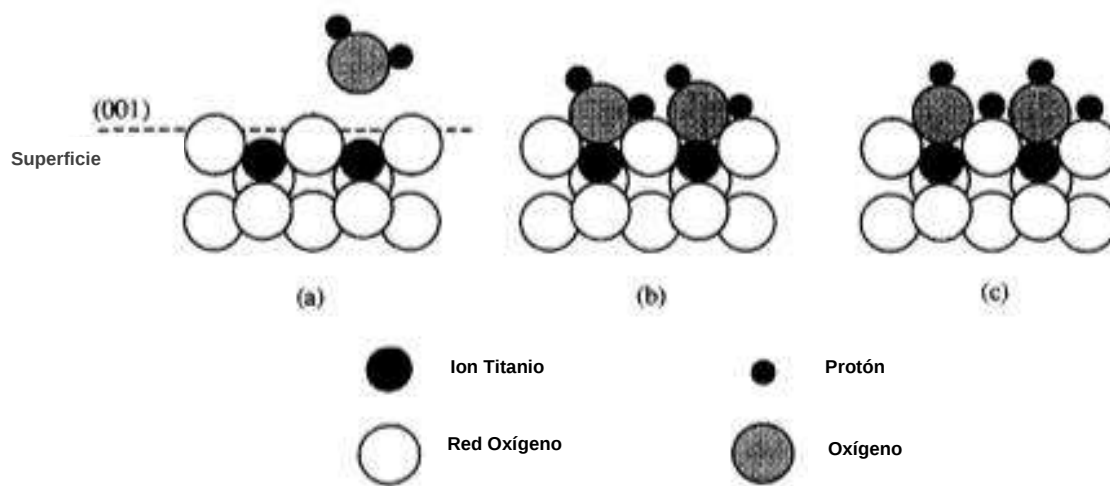
Tabla 2-2.- Características del  $\text{TiO}_2$ .

| Proveedor           | Tamaño de la partícula (nm) | Tamaño de los agregados (nm) | Área superficial por unidad de masa ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|---------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Aldrich</b>      | 150-200                     | 300                          | 9.6                                                           |
| <b>Marck</b>        | 100-200                     | 300                          | 10                                                            |
| <b>Fisher</b>       | 100-300                     | 400                          | 8.8                                                           |
| <b>Fluka</b>        | 100-400                     | 370                          | 9.2                                                           |
| <b>Degussa</b>      | 30-90                       | 700                          | 48                                                            |
| <b>Hombikat</b>     | 80-100                      | 900                          | 35.2                                                          |
| <b>Kamira 5-230</b> | -----                       | -----                        | 230                                                           |

## 2.6.- EVIDENCIA PARA $\text{OH}^\bullet$ COMO EL OXIDANTE PRIMARIO

Los fenómenos superficiales relacionados con la degradación fotocatalítica de los colorantes podrían analizarse a partir del contenido en fase cristalina de los catalizadores, que comprenden la presencia de grupos hidroxilo en los planos de superficie.

Está bien documentado que la superficie de  $\text{TiO}_2$  es fácilmente hidroxilada cuando el semiconductor está en contacto con la humedad (Holm & Kämpf, 1989). Tanto agua disociada como molecular están unidas a la superficie. Cuando el  $\text{H}_2\text{O}$  se disocia sobre una superficie de  $\text{TiO}_2$  pura, se forman dos grupos hidroxilo distintivos (Boehm & Herrmann, 1967), (Figura 2-3).



*Figura 2-3.- Hidroxilo en la superficie de  $\text{TiO}_2$ ; (a) Superficie libre de hidroxilo, (b) Adsorción física de agua, (c) Disociación de agua dando lugar a dos grupos  $\text{OH}^-$  distintos, adaptada de (Turchi & Ollis, 1990).*

La evidencia infrarroja y las consideraciones espaciales sugieren que ciertas caras cristalinas (100) y (101) unen sólo  $\text{H}_2\text{O}$  molecular, mientras que otras (110) y (001) producen pares de grupos hidroxilo como en la Figura 2-3, (Boehm, 1971; Suda & Morimoto, 1987; Katsumi Tanaka & White, 1982). Suponiendo que las partículas anatasa consisten en una mezcla de estos planos superficiales, la cobertura superficial completa por  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  debería estar representada por una densidad superficial de  $5\text{-}15 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ , dependiendo de las caras cristalinas presentes.

Los intermedios detectados durante la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos son estructuras típicamente hidroxiladas (Inoue, Fujishima, & Honda, 1980). Estos intermedios son consistentes con los encontrados cuando se hacen reaccionar compuestos aromáticos similares con una fuente conocida de radicales hidroxilo (Okamoto, Yamamoto, Tanaka, & Itaya, 1985), sugiriendo además que el  $\text{OH}^-$  es la especie atacante primaria.

Aunque el  $\text{OH}^-$  se produce claramente por reacción en la superficie del fotocatalizador, puede desorberse y reaccionar en la fase fluida (Ceresa, Burlamacchi, & Visca, 1983). Por lo tanto, existen varias posibilidades para las

vías de reacción entre las especies de radicales y las moléculas orgánicas, dependiendo de qué moléculas reaccionantes, si las hay, se adsorben a la superficie del fotocatalizador en el momento de la reacción.

## **2.7.- PARÁMETROS OPERACIONALES DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO**

Los estudios de fotocatálisis heterogénea a partir de procedimientos experimentales han destacado una compleja relación entre catalizadores, contaminantes y fuentes de luz, que interactúan entre sí bajo condiciones específicas en una configuración determinada del fotorreactor.

La tasa de degradación del colorante en los procesos fotocatalíticos se considera una función de la naturaleza tanto del catalizador como del contaminante (Ryu & Choi, 2007), donde las condiciones de operación tales como el pH o el régimen de fluidos podrían restringir las interacciones superficiales entre el catalizador y el contaminante debido a sus valores de punto cero de carga (PZC) y pKa, respectivamente; además, el tipo de fase cristalina del semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) podría conducir a aproximaciones estéricas preferenciales del contaminante a la superficie del catalizador (Kordouli, Bourikas, Lycourghiotis, & Kordulis, 2015a), indagando sobre la no selectividad del proceso fotocatalítico (Caudillo-Flores et al., 2016).

### **2.7.1.- pH**

En el sistema hídrico fotocatalítico heterogéneo, el pH es uno de los parámetros operativos más importantes que afectan la carga sobre las partículas de catalizador y el tamaño de los agregados catalizadores. Debido a la naturaleza del catalizador  $\text{TiO}_2$  utilizado, se sabe que cualquier variación en el pH de funcionamiento afecta al punto isoeléctrico o la carga superficial del fotocatalizador utilizado (Chong, Jin, Zhu, Chow, & Saint, 2009; Chong, Lei, Jin, Saint, & Chow, 2009).

### **2.7.2.- pka**

Los compuestos orgánicos en aguas residuales difieren en su comportamiento de especiación, solubilidad en agua e hidrofobicidad. Mientras que algunos compuestos están descargados en condiciones de pH comunes típicas de aguas naturales o aguas residuales, otros compuestos exhiben una amplia variación en la especiación (o carga) y propiedades fisicoquímicas. La ionización o especiación (pka) de un contaminante orgánico puede verse afectada por el pH de la solución. A pH por debajo de su valor de pKa, existe un compuesto orgánico como una especie neutra. Por encima de este valor de pKa, el compuesto orgánico alcanza una carga negativa. Algunos compuestos pueden existir en forma positiva, neutra, así como negativa en solución acuosa. Esta variación también puede influir significativamente en el comportamiento de degradación fotocatalítica (Ahmed, Rasul, Martens, Brown, & Hashib, 2011).

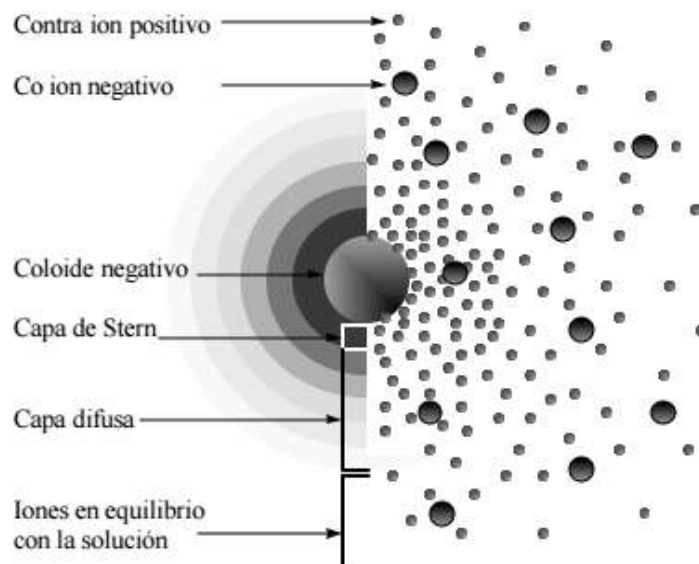
### **2.7.3.- COLOIDES**

Los sistemas coloidales presentan un interés especial debido en parte a la gran cantidad de aplicaciones que de ellos se obtienen. 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 (Ibáñez, de las Nieves López, & Rodríguez, 2004).

## MODELO DE LA DOBLE CAPA

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados (Figura 2-4), (Ravina & Moramarco, 1993).

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado. Efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contraion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. La capa difusa es la región donde los iones positivos y negativos están distribuidos de manera más uniforme, pero aún influenciados por la carga del coloide. Los iones en equilibrio con la solución están fuera de la capa difusa.



*Figura 2-4.- Doble Capa.*

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta

en la formación de una capa difusa de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

## **POTENCIAL Z**

Entre las propiedades de la doble capa que puede ser medida está el Potencial Z. El Potencial Z es una condición en la que la carga superficial de  $\text{TiO}_2$  es cero o neutra, que está en el intervalo de pH de 4.5-7.0, dependiendo de los catalizadores utilizados. En PZ de  $\text{TiO}_2$  la interacción entre las partículas del fotocatalizador y los contaminantes del agua es mínima, debido a la ausencia de cualquier fuerza electrostática. Cuando se opera el  $\text{pH} < \text{PZ} (\text{TiO}_2)$ , la carga

superficial para el catalizador se carga positivamente, se ejerce gradualmente y la fuerza de atracción electrostática es dirigida hacia los compuestos cargados negativamente. Tales atracciones polares entre el  $\text{TiO}_2$  y los compuestos orgánicos aniónicos cargados pueden intensificar la adsorción sobre la superficie  $\text{TiO}_2$  activada por fotones para reacciones fotocatalíticas posteriores (Gogniat, Thyssen, Denis, Pulgarin, & Dukan, 2006; Xu & Langford, 2000). Esto es particularmente significativo cuando los compuestos orgánicos aniónicos se presentan en un nivel de baja concentración. A  $\text{pH} > \text{PZ} (\text{TiO}_2)$ , la superficie del catalizador estará cargada negativamente y rechazará los compuestos aniónicos en agua. Un pH diferente afectará a la densidad de carga superficial del catalizador  $\text{TiO}_2$  (Rincón & Pulgarin, 2005), de acuerdo con las siguientes ecuaciones de equilibrio del agua:



Durante la reacción fotocatalítica, el pH inicial de funcionamiento generalmente cae ligeramente debido a la formación intermedia de productos que pueden presentar diferentes grupos funcionales químicos y afectan indistintamente el pH del agua (Stylidi, Kondarides, & Verykios, 2003).

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 formación 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 indicado por un Potencial Z menor. Generalmente si éste es menor que 25 mv., la suspensión flocula. 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 Zeta no es suficiente para predecir la estabilidad de las suspensiones (Figura 2-5). El potencial en el punto medio entre dos partículas es el que realmente determina la repulsión electrostática.

Debido a la naturaleza anfótera del  $\text{TiO}_2$ , 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.

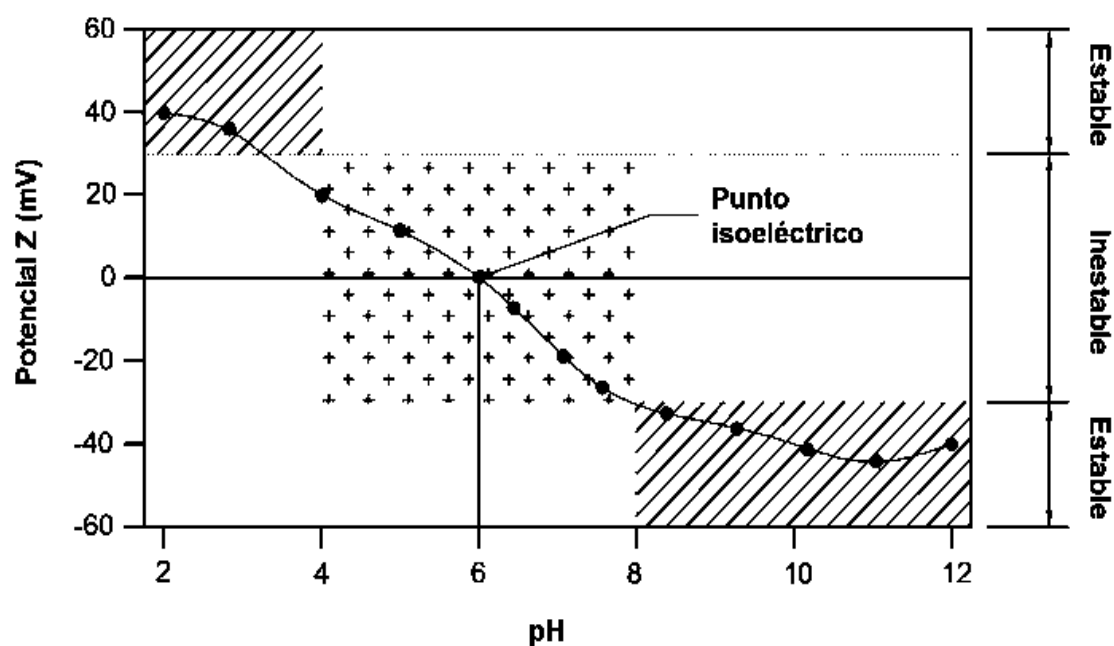


Figura 2-5.- Diagrama de Potencial Z.

## **CAPÍTULO 3. ESTADO DEL ARTE**

La fotocatalisis heterogénea mediada por el dióxido de titanio se considera generalmente como un proceso no selectivo en el tratamiento de aguas residuales. Una mejor evaluación de su desempeño es que las investigaciones raramente han prestado atención a la selectividad, ya que su objetivo es destruir completamente los contaminantes en el agua. Pero la selectividad es importante cuando se trata de una mezcla que contiene compuestos que necesitamos destruir. Actualmente, ya existen algunos trabajos en la bibliografía, en los cuales se reporta evidencia de selectividad en los procesos encaminados al tratamiento de aguas residuales.

Las investigaciones que a continuación se presentan, denotan la evidencia de selectividad como una función de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

Los estudios de (Caudillo-Flores et al., 2016), reportaron las pruebas realizadas a una serie de muestras de  $\text{TiO}_2$  en la fotodegradación en fase gaseosa de tolueno bajo condiciones de iluminación UV y luz solar. Se analizó su relación con la selectividad, observando que el benzaldehído crece con la temperatura de calcinación mientras que el  $\text{CO}_2$  lo hace en menor proporción. Para la selectividad observable, las variaciones entre las series de muestras fueron relativamente menores. Esto indicó que la temperatura de calcinación domina el comportamiento de la selectividad entre dichas muestras.

Por otra parte, (F. Zhang et al., 2005), investigaron el efecto de la morfología de la plata recubierta sobre la actividad fotocatalítica del nitrato (controlado por pH). Se obtuvo una alta conversión (98%) y una selectividad de casi 100% para el nitrógeno en la producción fotocatalítica de nitratos con el uso de aglomerados finos de Ag no tóxicos fotodispuestos sobre partículas de dióxido de titanio como catalizador ( $\text{Ag/TiO}_2$ ) y ácido fórmico como un depurador eficaz del hueco.

Además el estudio de (Augugliaro et al., 2008), abordó la oxidación fotocatalítica del alcohol bencílico (BA) y alcohol 4-metoxibencílico (MBA) en agua utilizando muestras comerciales de  $\text{TiO}_2$  y una muestra de  $\text{TiO}_2$  rutilo preparado a

partir de  $\text{TiCl}_4$  a baja temperatura. La muestra de rutilo preparada mostró una marcada selectividad hacia la formación de un aldehído aromático, resultando en una mejora de tres a siete veces en comparación con las muestras comerciales, siendo éste el más selectivo. Este hallazgo apunta a un mayor rendimiento de selectividad del rutilo preparado en relación con las muestras comerciales de  $\text{TiO}_2$ .

Por otro lado, (Kordouli, Bourikas, Lycourghiotis, & Kordulis, 2015b), demostraron la evidencia de selectividad como una función de la aproximación estérica del colorante hacia la superficie del catalizador, mediante el mecanismo de adsorción de dos colorantes azoicos representativos, uno ácido (Naranja G) y uno básico (Amarillo 28) sobre el  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25). El tipo de enlaces superficiales formados influyó en la cinética de la reacción fotocatalítica aunque la fuerte adsorción de ambos colorantes azoicos relacionados con la formación de compuestos superficiales favoreció su degradación fotocatalítica.

En la investigación realizada por (Palmisano et al., 2011), se encontró que para la oxidación parcial del glicerol en agua, las muestras comerciales de  $\text{TiO}_2$  más cristalinas muestran los mejores resultados tanto para las velocidades de reacción como para las selectividades del producto. La alta heterogeneidad de las superficies y la presencia de diferentes sitios activos determinan la formación de diferentes productos con selectividades relativamente bajas. Estos hallazgos indican que la selectividad depende no sólo de las muestras de fotocatalizador, sino también de la especificidad del sustrato y de los productos de oxidación.

El enfoque que se asigna a la evidencia de selectividad es una función de las propiedades o interacciones superficiales, del tipo de POA's utilizado o de la obtención de productos de valor agregado, dichas funciones son analizadas en los trabajos realizados por los siguientes autores.

La investigación de (Merouani, Hamdaoui, Saoudi, & Chiha, 2010), examinó los efectos de diversos aditivos como el  $\text{CCl}_4$ , el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entre otros, sobre la destrucción sonocquímica del colorante catiónico Rodamina B (RhB) en fase acuosa, que fue investigada a diferentes concentraciones iniciales de colorante,

potencia, pH y temperatura. La degradación sonoquímica de RhB se vio fuertemente afectada por la concentración inicial de sustrato, potencia ultrasónica, temperatura y pH. Demostrando que la selectividad es una función del pH, pKa y PZ.

El trabajo de investigación realizado por (Gosetti et al., 2004), evaluó la vía de degradación del AA9 en condiciones de oxidación obtenidas por adición de persulfato de potasio a diferentes relaciones molares, bajo irradiación solar natural. La identificación de especies orgánicas aún presentes en el colorante degradado mostraron evidencia de que la degradación completa no corresponde a una mineralización completa. La selectividad entonces se mostró en función de las técnicas de oxidación utilizadas.

El análisis de los resultados en la investigación de (M. Zhang, Chen, Ma, & Zhao, 2008), mostró que puede llevarse a cabo la transformación selectiva de alcoholes por radicales nitroxilo (tales como 2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidiniloxilo, TEMPO). La oxidación selectiva de alcoholes se consiguió bajo irradiación con luz visible en un sistema que contenía  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con colorante y TEMPO. Presentó muy buena selectividad porque el proceso no genera huecos en la banda de valencia de  $\text{TiO}_2$ . Dicha investigación indicó que la síntesis fotocatalítica de muchos productos químicos finos se puede lograr potencialmente con alta selectividad del producto cuando los sistemas de catálisis están correctamente ensamblados.

La descomposición parcial de un compuesto orgánico puede conducir a la formación de productos finales que son más tóxicos que el compuesto original, haciendo de este modo las medidas de toxicidad como una tarea indispensable (Evgenidou, Bizani, Christophoridis, & Fytianos, 2007). 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 PAO's, alcanzándose en algunos casos remociones del orden del 95%.

Hasta ahora, la mineralización total se ha observado para la degradación fotocatalítica de la mayoría de los colorantes, pero no para el AA9, incluso en períodos de irradiación más largos. Sólo en el caso de colorantes que contienen triazina, la mineralización no fue completa debido a la alta estabilidad del núcleo de triazina y se formó el ácido cianúrico estable, como en el caso de los herbicidas de s-triazina, que afortunadamente no es tóxico (Pelizzetti, Minero, Borgarello, Tinucci, & Serpone, 1993).

## CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

En el presente capítulo, se hace una descripción de los compuestos utilizados en la realización de la experimentación, detallando el equipo, los materiales empleados y la metodología utilizada.

## 4.1.- EQUIPO Y MATERIALES

### 4.1.1.- DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio es un compuesto químico, un óxido metálico semiconductor y presenta propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ( $\lambda \leq 400$  nm). El dióxido de titanio que se utilizó en los experimentos, es de dos tipos comerciales, Sigma Aldrich y Degussa P25 con número CAS de 75-05-8 y 13463-67-7, respectivamente. La Tabla 4-1, muestran las características físicas principales de dichos catalizadores.

*Tabla 4-1.- Características físicas del TiO<sub>2</sub> para Sigma Aldrich y Degussa P25.*

| Características Físicas                | Sigma Aldrich        | Degussa P25               |
|----------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| Densidad                               | 4 g/cm <sup>3</sup>  | 3.5 g/cm <sup>3</sup>     |
| Peso molecular                         | 79.9 UMA             | 79.9 UMA                  |
| Contenido de fase Anatasa              | >99%                 | -----                     |
| Contenido de fase Anatasa: Rutilo      | -----                | 80:20                     |
| Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)      | 10 m <sup>2</sup> /g | (50±20) m <sup>2</sup> /g |
| Tamaño medio de partícula              | 150-200 nm           | 20-30 nm                  |
| Diámetro de agregados formados en agua | 300 nm               | 700 nm                    |
| Pureza                                 | 99.8%                | 97 %                      |

### 4.1.2.- AZUL ÁCIDO 9 (AA9)

El colorante azul ácido 9 utilizado como molécula modelo, es un tinte sintético derivado del alquitrán de carbón y tiene la apariencia de un polvo azul-rojizo. 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. Su forma molecular se ilustra en la Figura 4-1.

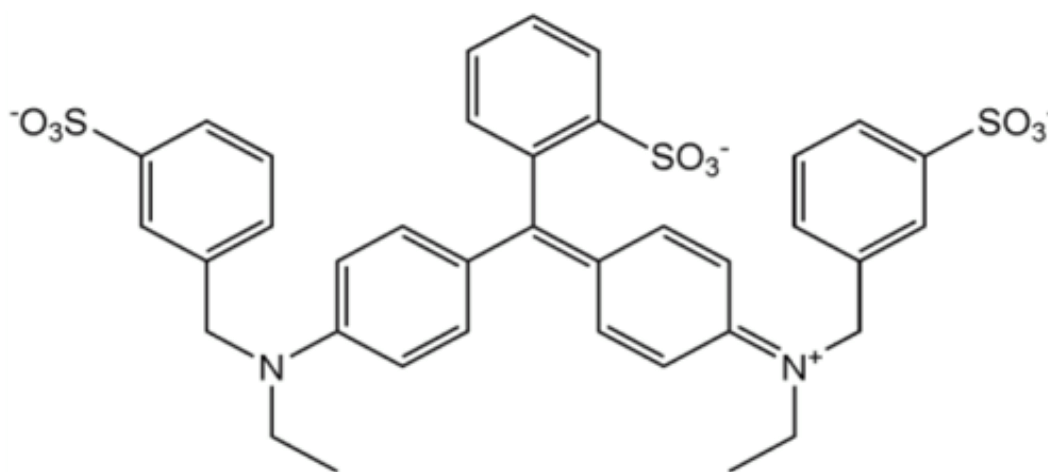
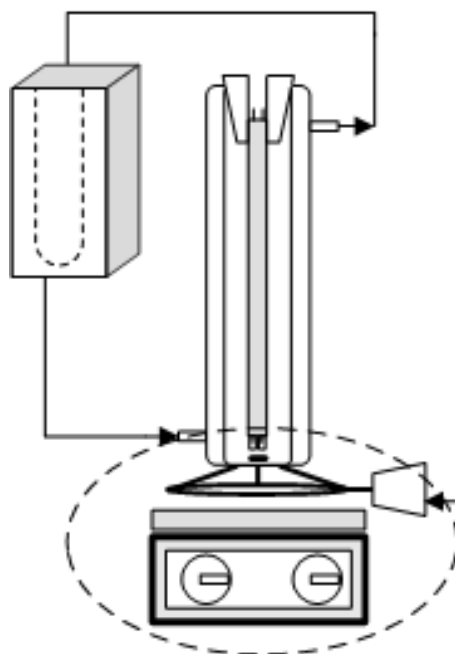


Figura 4-1.- Estructura molecular del AA9.

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

### 4.1.3.- FOTOREACTOR

Las reacciones de fotodegradación fueron realizadas en un reactor batch con espacio anular de reacción y mezclado perfecto, con suministro de aire por medio de un sistema de difusión de burbujas. El volumen de reacción fue de 200 ml y el volumen iluminado de 134 ml. La fuente de luz tipo UV-A fue una lámpara marca Tecnolite modelo F8T5BLB (potencia nominal de 8W) con pico máximo de emisión a 365 nm, localizada en el centro del reactor, (Figura 4-2).



*Figura 4-2.- Reactor anular.*

## 4.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las medidas de difracción de rayos X de los polvos sintetizados se realizaron en un difractómetro de polvos de rayos X marca SIEMENS modelo D5000, utilizando la radiación  $K\alpha$  del cobre ( $1.54\text{\AA}$ ) con filtro de níquel, los difractogramas se registraron para valores de  $2\theta$  comprendidos entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$  con un paso de barrido de  $0.04^\circ/\text{s}$  y un tiempo de acumulación de 5 s por punto. Para el tratamiento de los difractogramas se utilizó el programa MDI JADE 6.

## 4.3.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL Z

El Potencial Z de los catalizadores se midió con un equipo Nanobrook 90 Plus Zeta de la marca Brookhaven Instruments a pH de operación  $\approx 6.5$  y  $25^\circ\text{C}$ .

#### **4.4.- EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA**

Para llevar a cabo las degradaciones, se prepararon suspensiones acuosas de colorante azul ácido 9 (AA9) a un volumen de 200 ml, que contenían 400 ppm de catalizador (0.08 gr de  $\text{TiO}_2$  Sigma Aldrich y Degussa P25, en el caso correspondiente) y concentraciones de colorante de 5, 10, 15 y 20 ppm usando una solución desionizada. Los materiales se adquirieron comercialmente y se usaron sin tratamiento adicional. El reactor se llenó con 200 ml de suspensión, dejando que se agitara durante 20 minutos en condiciones oscuras permitiendo así que se lograra un equilibrio adsorción/desorción, después se encendió la lámpara para iniciar el proceso. La reacción se llevó a cabo en el reactor a temperatura constante de 25°C. El muestreo se realizó cada 5 minutos hasta observar degradación completa.

Las muestras extraídas (2 ml), fueron separadas utilizando una centrífuga miniSpin de la marca Eppendorf en un periodo de 4 min a 8000 rpm. Los espectros VU-Vis se midieron en un espectrofotómetro UV/Vis 6505 marca JENWAY, en un rango de 250 nm a 750 nm. El pico máximo de absorción de AA9 se encontró a 629 nm, parámetro que se utilizó como referencia para estimar la degradación del colorante y posteriormente el ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden. También se evaluó la fotólisis del AA9 (sin catalizadores). Se midió el valor de pH a la solución al inicio y al final del proceso.

#### **4.5.- REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Para llevar a cabo la reutilización de catalizadores (ciclos), se prepararon suspensiones acuosas de colorante azul ácido 9 (AA9) a un volumen de 200 ml, que contenían 400 ppm de catalizador (0.08 gr de  $\text{TiO}_2$  Sigma Aldrich y Degussa P25) y concentraciones de colorante de 10 ppm usando una solución desionizada. El proceso sigue la secuencia de una degradación normal (primer ciclo) como anteriormente se mencionó. El muestreo se realizó antes de iniciar el proceso y al observarse una completa degradación del colorante.

Para los ciclos posteriores, se añadieron a la mezcla degradada 4 ml de solución de AA9 a 500 ppm, y se siguió el mismo proceso de degradación, así hasta completar 4 ciclos. A las muestras extraídas se les centrifugó y midió la absorbancia a las condiciones y con los equipos anteriormente mencionados.

## **CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

## 5.1.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

### 5.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 5-1 el análisis DRX muestra la presencia de fases cristalinas (anatasa y rutilo), el catalizador Sigma Aldrich está conformado principalmente por fase anatasa, mientras que las fases anatasa/rutilo combinadas están presentes en el catalizador Degussa P25. Los picos de DRX a  $2\theta=25.28^\circ$  y  $2\theta=27.40^\circ$  son los picos característicos de la fase cristalina de anatasa (101) y rutilo (110), respectivamente, cuyos picos se asemejan a los reportados por otros autores (Qin, Jing, Tian, Qu, & Feng, 2009).

Las intensidades de estos picos y su ampliación se utilizan para estimar el contenido de anatasa y el tamaño de cristal de anatasa y rutilo en los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente.

La presencia a bajas concentraciones de rutilo, mejora la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , debido a la habilidad para generar pares de hueco-electrón con menor energía que la anatasa; sin embargo, el éxito del proceso depende de la densidad de los grupos hidroxilo formados en la superficie de los catalizadores. Por otra parte, la carga superficial de densidad causa una orientación estérica del contaminante cuando se aproxima a la superficie del catalizador (Kordouli et al., 2015b).

Este último argumento podría estar relacionado con el pKa de AA9 y el Potencial Z de los catalizadores comerciales. El pKa de AA9 define la presencia de especies iónicas de la especiación del colorante en la suspensión, mientras que el Potencial Z es el indicador de la carga de densidad superficial del catalizador (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

Para el presente caso, el pKa de AA9 tiene dos valores de 5.83, 6.58, que corresponde a la disociación del AA9 como sal de di-amonio (Flury & Flühler, 1994). Debe observarse que el pH de funcionamiento está próximo al segundo

valor de pKa; por lo tanto, las especies iónicas son ligeramente más negativas, debido a los equilibrios de disociación del colorante.

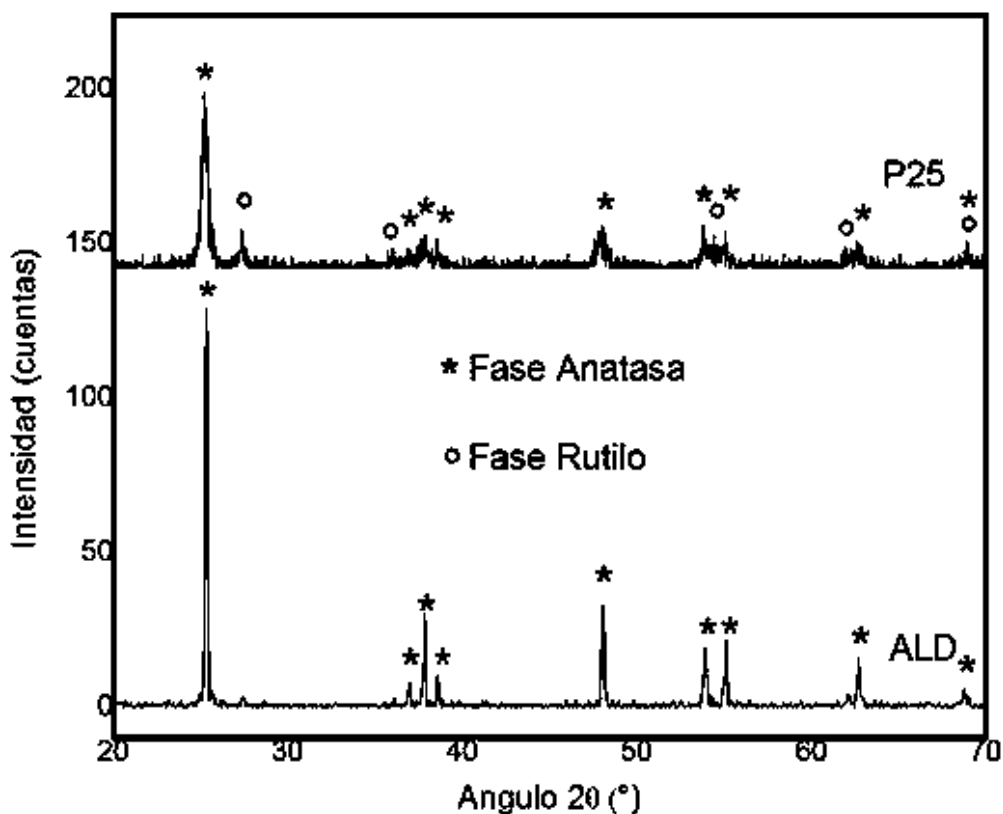
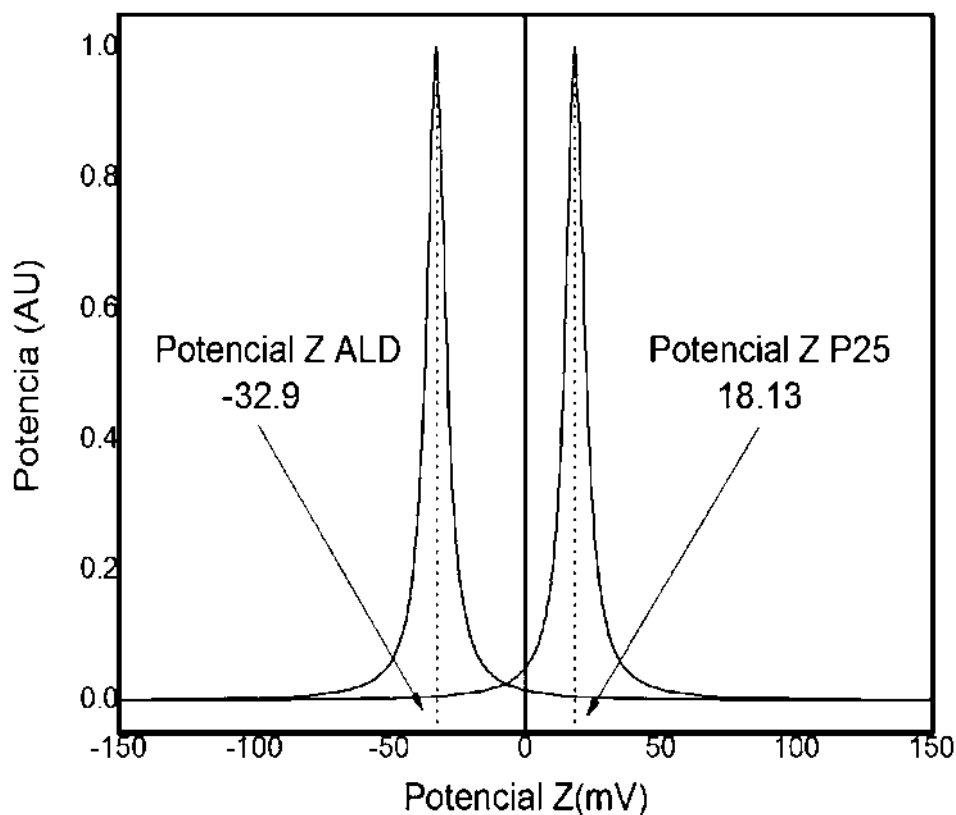


Figura 5-1.-Difracción de Rayos X de los dos catalizadores de  $\text{TiO}_2$  utilizados, Sigma Aldrich y Degussa P25.

### 5.1.2.- POTENCIAL Z.

Por otro lado, los valores de Potencial Z son -32.9 mV y 18.13 mV para los catalizadores Sigma Aldrich y Degussa P25 respectivamente (véase Figura 5-2); por lo tanto, sugiere que el grupo cromóforo de AA9 cargado positivamente ( $=\text{N}^+=\text{C}$ ) exhibe alta afinidad a la superficie del catalizador Sigma Aldrich, debido a la carga de densidad negativa en su superficie (mostró una adsorción selectiva de las especies catiónicas). Con respecto al catalizador Degussa P25, se sugiere que los grupos  $\text{SO}_3^-$  son la superficie inicial a alcanzar por el catalizador, estos grupos se oxidan primero y luego los compuestos cromóforos.



*Figura 5-2.-Potencial Z medido a pH  $\approx$  6.5 @ 25 ° C para los catalizadores Aldrich Sigma y Degussa P25.*

La carga superficial sobre  $\text{TiO}_2$  ayuda a atraer compuestos que transportan cargas opuestas desde la solución. Este principio se puede emplear para lograr la degradación selectiva de los contaminantes catiónicos y aniónicos. La forma convencional de hacer esto es cambiando el pH del medio de reacción. El "punto de carga cero" (PZC) de  $\text{TiO}_2$  está entre pH = 6.1- 6.5. Por debajo de este rango de pH el  $\text{TiO}_2$  adsorbe los iones  $\text{H}^+$  y adquiere una carga superficial positiva, mientras que por encima de este rango de pH adsorbe  $\text{OH}^-$  y adquiere una carga superficial negativa en solución acuosa (Lazar & Daoud, 2013). Con esto último se defiende la sugerencia dada respecto a los valores de Potencial Z obtenidos para los catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25.

## 5.2.- DEGRADACIÓN EN CONDICIONES POR LOTES (BATCH)

### 5.2.1.- DEGRADACIÓN FOTOLÍTICA DEL COLORANTE

#### AZUL ÁCIDO 9

Aunque los contaminantes orgánicos absorben la luz en una amplia gama de longitudes de onda, generalmente son más fuertes a las longitudes de onda más bajas. En cualquier caso, se centra aquí en parámetros fotocatalíticos básicos y por lo tanto, el efecto fotolítico se discutirá desde este punto de vista. Tales pruebas se realizan para descubrir las velocidades de descomposición del colorante sin el semiconductor. Cualquier efecto secundario de la velocidad de reacción fotolítica se puede cuantificar y restar de la velocidad global, para obtener la tasa de reacción fotocatalítica verdadera (Sixto Malato, Blanco, Vidal, & Richter, 2002). Un buen modelo de este es el caso del Azul Ácido 9. En él los efectos fotolíticos son también despreciables (Figura 5-3), hay una baja absorción de fotones a 365 nm del colorante Azul Ácido 9 (AA9); por consiguiente, la degradación de AA9 por fotólisis es despreciable.

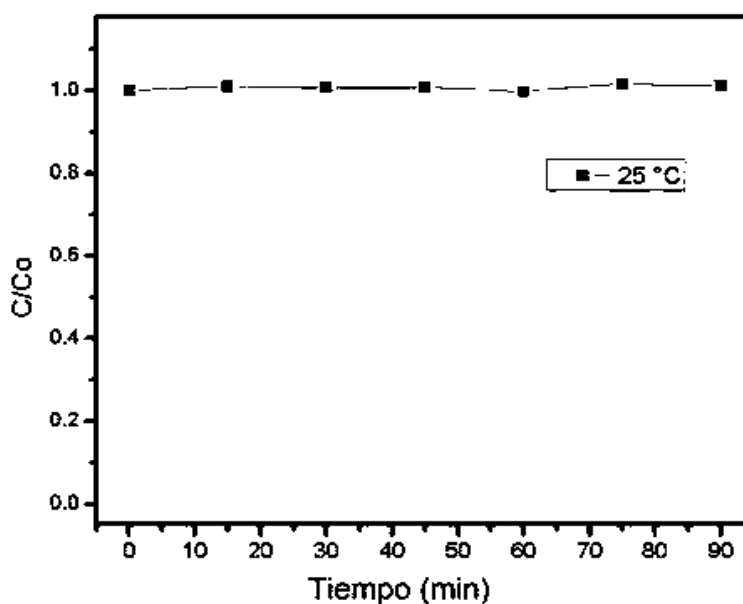


Figura 5-3.-Degradación fotolítica de AA9, bajo irradiación UV-A a 25°C.

## 5.2.2.- FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO 9

Los perfiles de degradación 5, 10, 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> de azul ácido 9 (AA9) con los catalizadores comerciales Degussa P-25 (P25) y Sigma Aldrich (ALD) y los efectos de adsorción se muestran en la Figura 5-4 y Figura 5-5, respectivamente. En la zona oscura, los efectos de adsorción del TiO<sub>2</sub> son observables, representan una disminución inferior al 10% de la concentración inicial y pueden considerarse insignificantes para ambos catalizadores. Lo anteriormente mencionado se debe a la cercanía entre el punto isoeléctrico del catalizador TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (6.3), el pKa del colorante AA9 (6.8) y el pH de la suspensión (6.4 - 6.7), mientras que para el catalizador TiO<sub>2</sub> Sigma Aldrich (4.4), (Ryu & Choi, 2007). En ambos casos la superficie del TiO<sub>2</sub> se considera neutra debido a la igualdad de proporción de las especies ionizadas del AA9, por lo que la adsorción es nula debido a la ausencia de cargas electrostáticas.

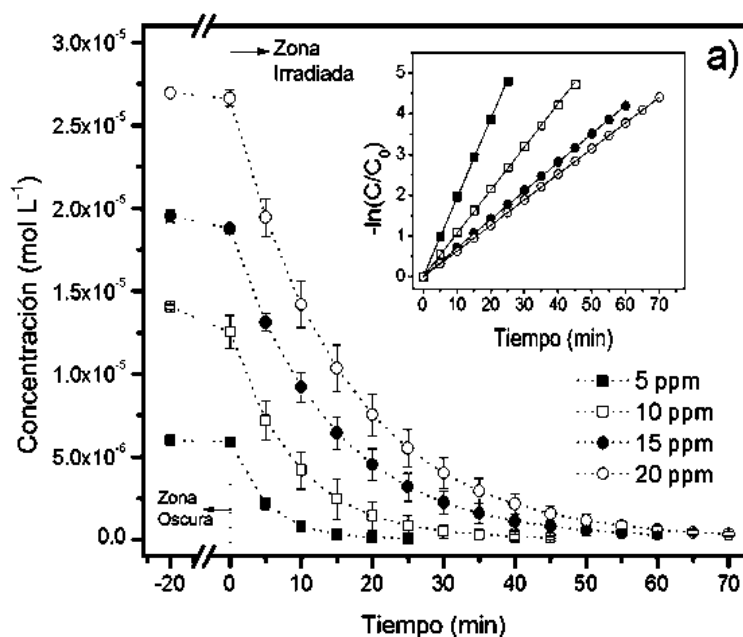
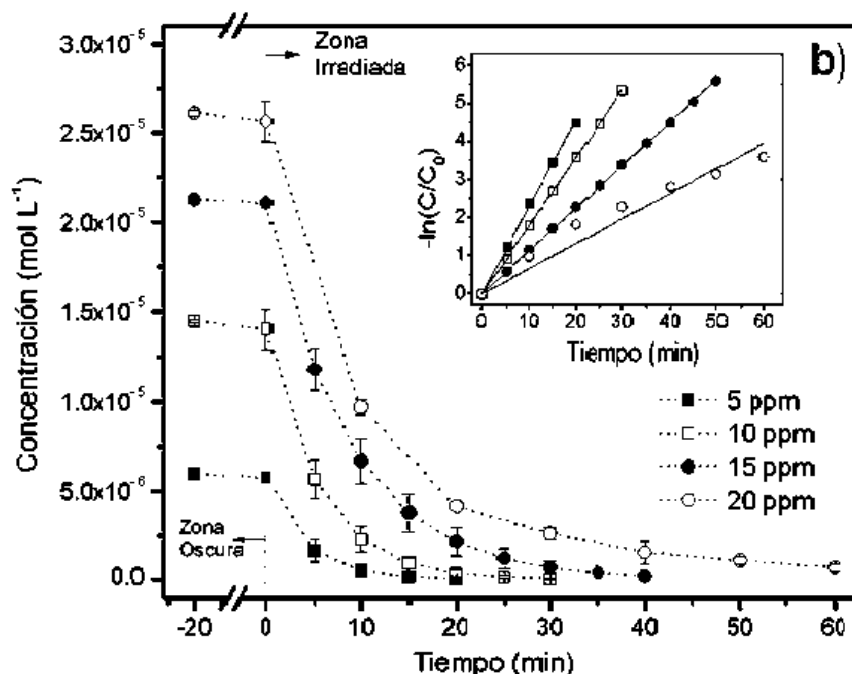


Figura 5-4.-Fotodegradación del colorante azul ácido 9 (AA9) con catalizador comercial. a) Degussa P25. Las inserciones representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden.



*Figura 5-5.-Fotodegradación del colorante azul ácido 9 (AA9) con catalizador comercial b) Sigma Aldrich. Las inserciones representan el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo primer orden.*

En la zona irradiada, la fotodegradación del colorante azul ácido 9 utilizando el catalizador Sigma Aldrich se presenta en los sitios cercanos a los grupos cromóforos, seguido de la destrucción fotocatalítica de los enlaces C-N= responsables del desvanecimiento del colorante (Khataee & Kasiri, 2010). Este colorante se carga positivamente debido a la presencia de un grupo cróforo, mientras que el TiO<sub>2</sub> se carga negativamente a pH alto (el punto isoeléctrico de TiO<sub>2</sub> a pH 4.3-6.5), (Keiichi Tanaka, Padermpole, & Hisanaga, 2000). Subiendo el pH aumenta la carga negativa de TiO<sub>2</sub> y por lo tanto promueve la adsorción del colorante a TiO<sub>2</sub>, que acelera la degradación.

En el catalizador Degussa P25, la fotodegradación del AA9 ocurre en la oxidación de los radicales -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, para posteriormente hacerlo con los grupos cromóforos. La superficie del catalizador se encuentra a un pH en el que permanece cargada positivamente, lo que favorecería la adsorción de la molécula del colorante. Sin embargo la disminución de la capacidad de adsorción es notoria,

posiblemente debido a que al estar muy cerca del pH del punto isoeléctrico del catalizador, los sitios cargados positivamente sean pocos y se saturen rápidamente, lo que ocasiona que la adsorción bajo estas condiciones disminuya la degradación.

En el caso de perfiles de degradación, se observa que se consigue una decoloración completa para todas las concentraciones de colorante en ambos catalizadores. En el ANEXO A, se presentan los espectros de degradación para las concentraciones de 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> de colorante Azul Ácido 9 con ambos catalizadores, Sigma Aldrich y Degussa P25.

### 5.2.3.- PARÁMETROS CINÉTICOS

Los valores de las constantes de velocidad cinética  $k$  obtenidas con ambos catalizadores se muestran en la Tabla 5-1. Se observa que todos los valores de  $k$  obtenidos con el catalizador Sigma Aldrich son mayores que los obtenidos con el catalizador Degussa P25. La confiabilidad del factor de correlación  $R^2$  en todos los casos muestra que los datos se ajustan a un modelo cinético de pseudo primer orden.

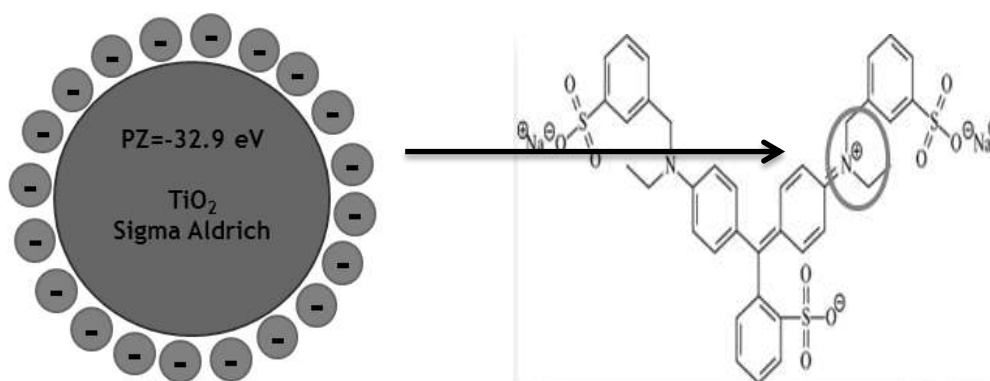
*Tabla 5-1.- Constantes de velocidad cinética ( $k$ ) obtenidas con los catalizadores.*

| $C_{\text{Colorante}}$<br>(ppm) | Sigma Aldrich               |       | Degussa P25                 |       |
|---------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
|                                 | $k$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $R^2$ | $k$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
| <b>5</b>                        | 0.2288                      | 0.999 | 0.1937                      | 0.999 |
| <b>10</b>                       | 0.1789                      | 0.999 | 0.1063                      | 0.999 |
| <b>15</b>                       | 0.1125                      | 0.999 | 0.0702                      | 0.999 |
| <b>20</b>                       | 0.0658                      | 0.981 | 0.063                       | 1     |

Cada catalizador entonces degradó completamente las especies adsorbidas, mostrando así una fotocatalisis completa.

Una manera de entender la diferencia entre las constantes de velocidad cinética ( $\kappa$ ), obtenida con los 2 catalizadores, podría ser explicada de la siguiente forma.

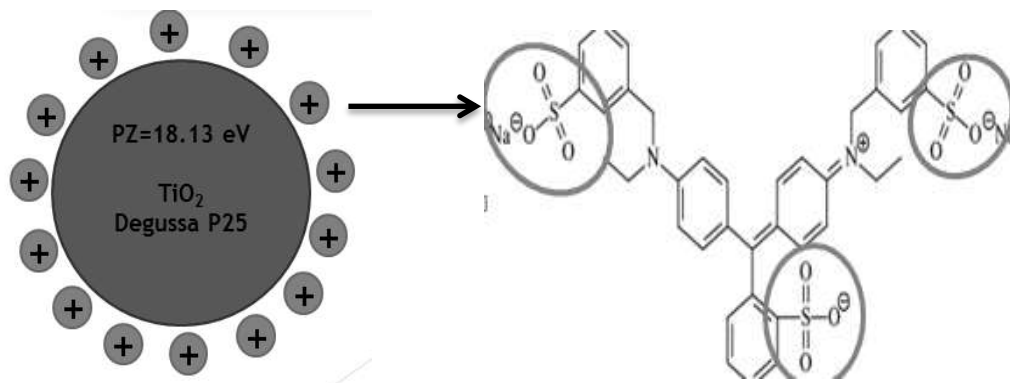
Para el caso de catalizador Sigma Aldrich, se sugiere la carga en su superficie está cargada negativamente, debido a un valor de Potencial Z negativo (-32.9 eV), por lo que muestra una afinidad por la molécula del colorante, especialmente por el grupo cromóforo cargado positivamente. Esta afinidad se traduce en un aumento en la adsorción del colorante en la superficie del catalizador, ya que el grupo cromóforo en la molécula del colorante es el encargado de la adsorción, por lo tanto la velocidad en la degradación del colorante se intensifica, resultando mayores constantes de velocidad cinética.



*Figura 5-6.- Interacciones superficiales entre la molécula de AA9 y la superficie del catalizador Sigma Aldrich.*

Por otra parte, para el catalizador Degussa P25 se sugiere que debido a su valor de Potencial Z obtenido (18.13 eV), la superficie de éste se carga positivamente por lo que la afinidad mostrada va dirigida a las especies aniónicas en la molécula del catalizador, las cuales corresponden a los radicales sulfito. Los sitios activos presentes en el catalizador son pocos y por tanto son saturados de forma inmediata, retardando la adsorción. Los radicales sulfito son oxidados para

posteriormente atacar al grupo cromóforo, resultando una disminución en la actividad fotocatalítica del catalizador y por tanto menor velocidad de degradación que se ve reflejada en sus constantes de velocidad cinética.



*Figura 5-7.- Interacciones superficiales entre la molécula de AA9 y la superficie del catalizador Degussa P25.*

### 5.3.-DEGRADACIÓN DE AA9 EN CONDICIONES SEMICONTINUO

#### 5.3.1.- REUTILIZACIÓN DE CATALIZADOR

La concentración de colorante AA9 de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  presentó un valor de pH de 6.21 unidades. 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 para los 2 tipos de catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25, las pruebas de fotodegradación con la reutilización de catalizadores, mostraron una completa degradación del colorante AA9.

Resultados de los ciclos de degradación con reutilización de catalizador se presentan en la Figura 5-8. De acuerdo con los resultados obtenidos, es notable que cuando se incrementa la concentración del colorante, el tiempo de degradación también se incrementa, debido a que al existir un mayor número de moléculas a degradar, es necesario mayor tiempo de irradiación para producir los radicales  $\text{OH}^\cdot$  suficientes para lograr la descomposición del color.

El comportamiento presentado durante el primer ciclo de degradación para el catalizador Sigma Aldrich indicó que el tiempo de remoción total del color está en el orden de 25 minutos y para el catalizador Degussa P25 bajo las mismas condiciones se logra en 45 minutos. Para el segundo ciclo el catalizador Sigma Aldrich presenta un incremento en el tiempo, degradándose ahora en 40 minutos, del mismo modo el Degussa P25 incrementa a 74 minutos, es a partir de este ciclo que se comienza a identificar el efecto de los productos intermediarios formados en la reacción, que muestran afinidad por los dos catalizadores, lo que se atribuye a la disminución de los sitios activos y a la baja producción de radicales  $\text{OH}^\cdot$ , con el incremento en el tiempo de reacción. En el tercer ciclo la afinidad de los productos intermediarios es marcada para el catalizador Sigma Aldrich que presenta un incremento en el tiempo de degradación, terminando en 70 minutos, efecto que no se observa con el Degussa P25 que se mantiene en 74 minutos, aquí se puede identificar como la actividad de los catalizadores disminuye. Para el cuarto y último ciclo se observa un incremento en el tiempo con el catalizador Sigma Aldrich llegando a un orden de 85 minutos, dicha condición no tiene un efecto similar para el catalizador Degussa P25, el cual presenta disminución de actividad catalítica manteniéndose en 74 minutos. El efecto anterior se puede atribuir a que el catalizador Degussa P25 contiene las fases anatasa y rutilo, y la carga en éstas permite poca adsorción de los compuestos intermediarios presentes en la descomposición del colorante, caso contrario al catalizador Sigma Aldrich que tiene una alta afinidad por dichos compuestos intermediarios y rápidamente es saturado por ellos. También para el cuarto ciclo el tiempo de reacción del catalizador Sigma Aldrich con respecto al Degussa P25 es mayor, esto debido a que al ser menor la cantidad de colorante a degradar menor cantidad de productos intermedios se forman y se adsorben sobre el catalizador.

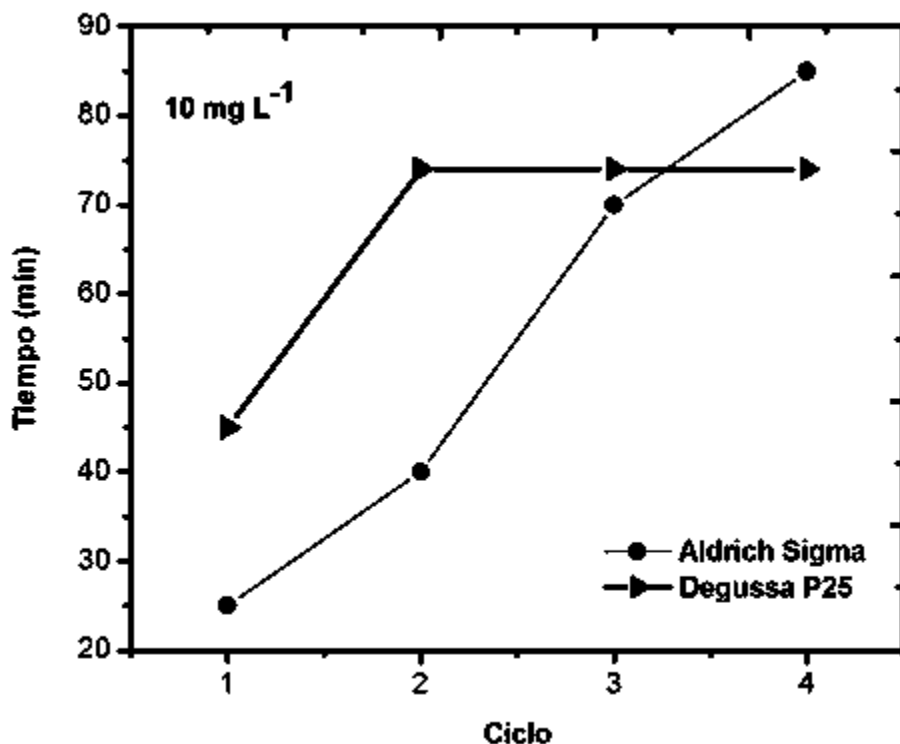


Figura 5-8.-Tiempos de degradación de AA9 con respecto al número de ciclos de reuso de los catalizadores comerciales Aldrich Sigma y Degussa P25.

Considerando la importancia del reuso del catalizador, se puede observar que para la concentración de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  que se trabajó, el catalizador Sigma Aldrich presenta mejores resultados en la degradación siempre y cuando sea reusado en 3 ciclos, mientras que para el catalizador Degussa P25 la conveniencia está hasta los 4 reusos.

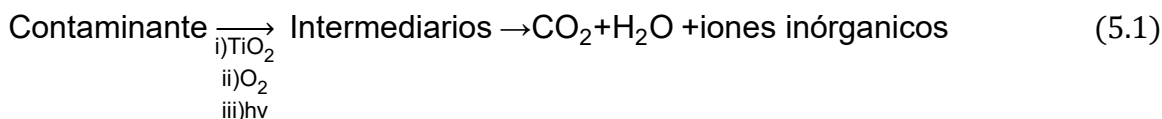
En la literatura se conocen algunos trabajos sobre el reuso de catalizadores, por ejemplo, Barbeni y colaboradores degradan ácido 2,4,5-tricloro fenoxiacético y no observan una baja en la eficiencia del catalizador en 14 reusos (Barbeni et al., 1987). Al-Sayyed y colaboradores han probado 10 reusos para degradar 4-clorofenol sin detectar ninguna disminución en la velocidad de degradación (Al-Sayyed, D'Oliveira, & Pichat, 1991). Estos autores no detectan problemas de pérdidas de eficacia de la fotocatalisis debido quizá a las bajas concentraciones del orgánico con el que trabajan.

Los resultados mostrados durante los ciclos muestran claramente la pérdida de eficiencia de ambos catalizadores cuando se reutiliza con ellos el colorante, lo cual parece estar asociado a la presencia de una concentración cada vez mayor de iones inorgánicos. Estos iones pueden bloquear las partes activas de la superficie del catalizador desactivándolo al impedir la adsorción de moléculas orgánicas.

### 5.3.2.- PRODUCTOS INTERMEDIARIOS

La eliminación del color se debe a reacciones que transforman los grupos cromóforos en no cromóforos, pero no asegura una completa degradación de la estructura orgánica (Gosetti et al., 2004).

Desde el inicio de la irradiación se produce la degradación directa (que ocurre a través de una serie de reacciones sobre la superficie del catalizador y producen intermedios que no se desorben en la solución). La importancia de esta vía depende de las propiedades físicoquímicas y estructurales del catalizador, también de las características del colorante que reacciona y de los compuestos producidos (Augugliaro et al., 2008). La degradación conduce a la conversión de carbono orgánico en  $\text{CO}_2$  y de los heteroátomos de nitrógeno y sulfato en iones inorgánicos, tales como nitrato y amonio, y iones sulfato, respectivamente (Evgenidou et al., 2007), (véase ecuación 5.1).



Se han reportado varios artículos sobre los mecanismos de degradación del AA9, algunos de ellos indican la eliminación de los grupos sulfonados, dando lugar a intermedios como iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , compuestos aromáticos (benceno, ácido bencensulfónico o grupos fenólicos) y compuestos de alto peso molecular, demostrando que la degradación del AA9 es una función del tipo de tratamiento usado, (Cortes et al., 2011; Gosetti et al., 2004; Song, Yao, He, Qiu, & Chen, 2008).

El comportamiento de degradación del colorante AA9 se muestra diferente para los 2 catalizadores utilizados en los reúsos. La conversión y selectividad disminuyen lentamente conforme avanza el tiempo de reacción. Probablemente, las muestras comerciales de catalizador Sigma Aldrich así como las de Degussa P25 produjeron especies intermediarias, iones inorgánicos y  $\text{CO}_2$ .

En la Figura 5-9 se observan los ciclos de degradación que se realizaron para los 2 catalizadores comerciales, se identifica el espectro inicial de la muestra con su correspondiente espectro de degradación, en ellos es posible notar la presencia de productos que absorben la luz en el inicio de la región UV/vis, debido a que la fuente de radiación emitida por la lámpara utilizada es de tipo UV-A cuyo máximo de emisión se encuentra en 365 nm, intervalo de longitud de onda en el que se presenta el rango de fotoactivación del  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda < 387$  nm para la fase anatasa,  $\lambda < 413$  nm para la fase rutilo). La persistencia de estos productos intermediarios se debe a dos posibles causas, la competencia por fotones o la no afinidad de las moléculas a la superficie del catalizador.

La superficie del catalizador Degussa P25 adquiere una carga positiva dada la naturaleza anfotérica del  $\text{TiO}_2$ , mientras que el colorante al tener una carga negativa generada por los radicales sulfitos, probablemente tiende a absorberse sobre la superficie del catalizador, y éste logra degradar los productos intermediarios en considerado tiempo.

Por otra parte, el catalizador Sigma Aldrich, al tener una superficie negativa, tal vez se provoque una baja adsorción del colorante, ya que las moléculas de colorante presentan una carga negativa por la presencia de los radicales sulfitos, los cuales generan un efecto de repulsión o no afinidad. Por ello, la degradación de estos productos intermediarios se presenta en mayores intervalos de tiempo. Es así como se puede notar la evidencia de selectividad en el proceso.

Algunos autores han propuesto diversas estructuras de las especies intermediarias formadas para el colorante AA9, las cuales dependen del tipo de proceso de oxidación utilizado.

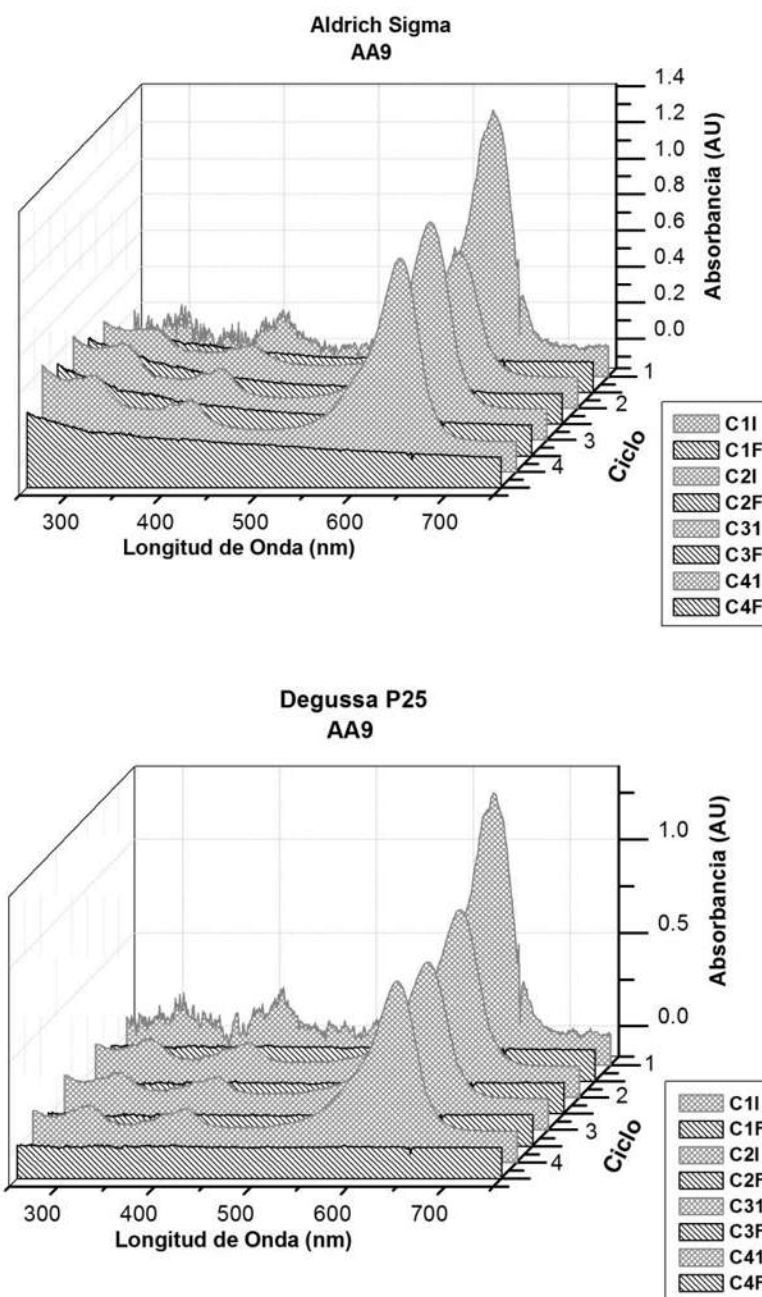


Figura 5-9.-Espectros de degradación de colorante AA9 con la reutilización de catalizador Sigma Aldrich y Degussa P25.

## CONCLUSIONES

Las conclusiones de acuerdo a lo planteado en este trabajo de tesis son las siguientes:

- ❖ Sí, existe selectividad en el proceso de fotocátalisis heterogénea  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ , al degradar al colorante azul ácido 9 con los catalizadores comerciales Sigma Aldrich y Degussa P25, debido a que exhiben diferencias en el contenido de fase cristalina y en el valor de potencial Z.
- ❖ Ninguno de los catalizadores muestra selectividad durante la degradación de la molécula inicial de AA9; sin embargo, el catalizador Aldrich presenta dificultad para degradar algunos intermediarios.
- ❖ En operación batch, el catalizador Degussa P25 exhibe menor velocidad de degradación del colorante AA9 cuando se compara con el catalizador Aldrich; mientras que, en operación semicontinua este mismo catalizador presenta un aumento en el tiempo de decoloración sólo en los primeros ciclos de reuso, para después mantener el mismo tiempo de degradación en los ciclos finales.
- ❖ El catalizador Aldrich presentó mayor velocidad de degradación en operación batch; sin embargo, el tiempo de decoloración en los ciclos de operación semicontinua exhibió aumento progresivo en cada uno de los mismos.
- ❖ La persistencia de los compuestos intermediarios en el caso del catalizador Aldrich, se atribuye a una baja afinidad superficial entre intermediarios y el catalizador; o bien, a la competencia por fotones, derivado de la absorción incrementada en el intervalo de emisión de la lámpara.

## ANEXOS

## ANEXO A

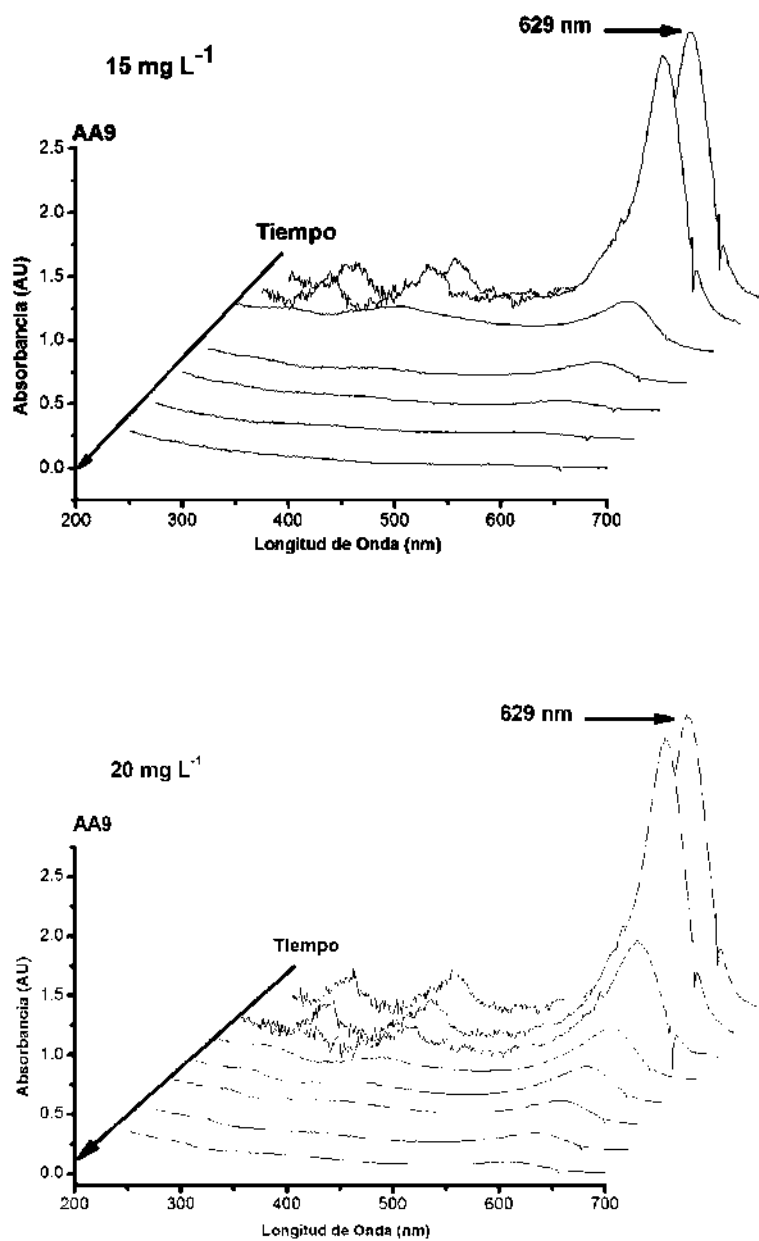


Figura A-1.-Espectros de degradación de AA9 para 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> con catalizador Sigma Aldrich.

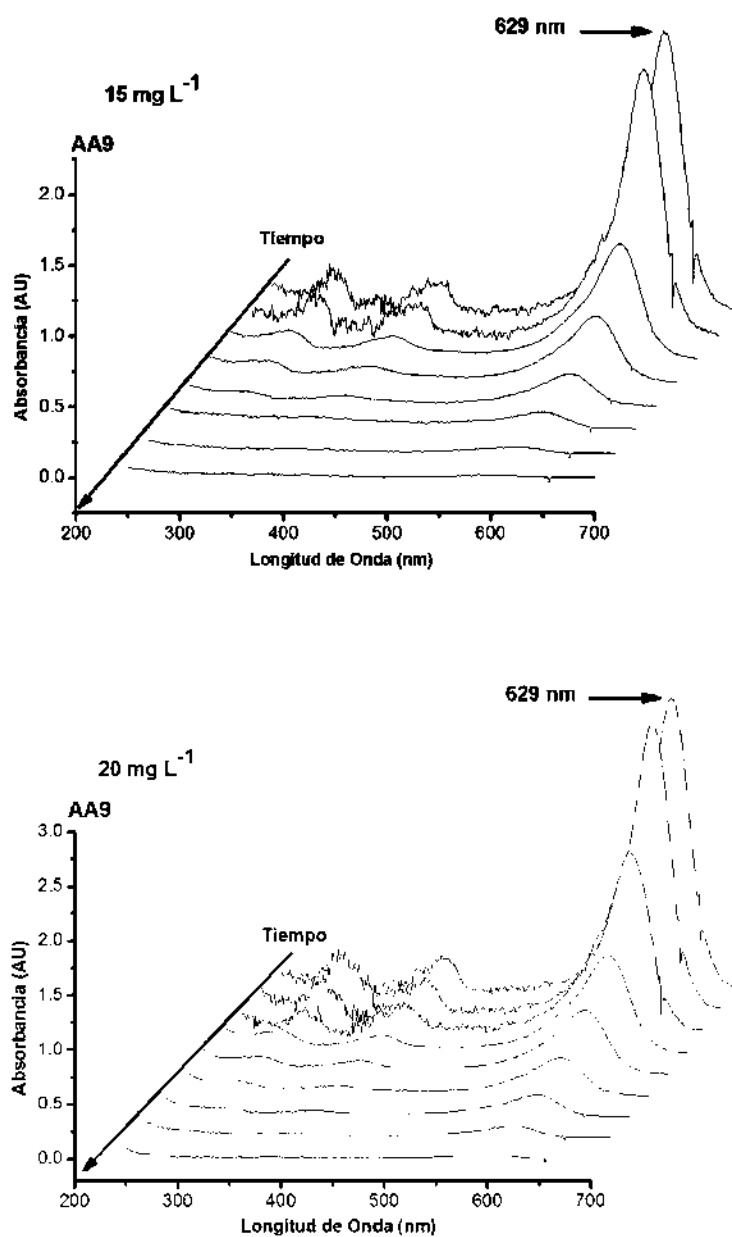


Figura A-2.-Espectros de degradación de AA9 para 15 y 20 mg L<sup>-1</sup> con catalizador Degussa P25.

## REFERENCIAS

- Ahmed, S., Rasul, M., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. (2011). *Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review*. (215). (1-4)
- Al-Sayyed, G., D'Oliveira, J.-C., & Pichat, P. (1991). *Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water*. (58). (1)
- Augugliaro, V., Caronna, T., Loddo, V., Marcì, G., Palmisano, G., Palmisano, L., & Yurdakal, S. (2008). *Oxidation of aromatic alcohols in irradiated aqueous suspensions of commercial and home-prepared rutile TiO<sub>2</sub>: a selectivity study*. (14). (15)
- Barbeni, M., Morello, M., Pramauro, E., Pelizzetti, E., Vincenti, M., Borgarello, E., & Serpone, N. (1987). *Sunlight photodegradation of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid and 2, 4, 5, trichlorophenol on TiO<sub>2</sub>. Identification of intermediates and degradation pathway*. (16). (6)
- Boehm, H. (1971). *Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces*. (52).
- Boehm, H., & Herrmann, M. (1967). *Über die chemie der oberfläche des titandioxids. I. Bestimmung des aktiven wasserstoffs, thermische entwässerung und rehydroxylierung*. (352). (3-4)
- Cabrera, M. I., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1996). *Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water*. (100). (51)
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. (32). (1)
- Caudillo-Flores, U., Muñoz-Batista, M. J., Ung-Medina, F., Alonso-Núñez, G., Kubacka, A., Cortés, J. A., & Fernández-García, M. (2016). *Effect of the anatase–rutile contact in gas phase toluene photodegradation quantum efficiency*. (299).
- Ceresa, E. M., Burlamacchi, L., & Visca, M. (1983). *An ESR study on the photoreactivity of TiO<sub>2</sub> pigments*. (18). (1)
- Conagua, S. (2014). *Estadísticas del agua en México*. Mexico DF.

- Cortes, J., Pérez-Robles, J., González-Hernández, J., Vorobiev, P., Vorobiev, Y., & García, A. (2011). *Mechanism of photo catalytic degradation of Brilliant Blue colorant in water suspension with TiO<sub>2</sub> catalyst*. (8). (6)
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*. (44). (10)
- Chong, M. N., Jin, B., Zhu, H., Chow, C., & Saint, C. (2009). *Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo Red in an annular slurry photoreactor*. (150). (1)
- Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., & Chow, C. W. (2009). *Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst*. (67). (3)
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. (36). (4)
- Evgenidou, E., Bizani, E., Christophoridis, C., & Fytianos, K. (2007). *Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation*. (68). (10)
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V., Justo, A., González-Elípe, A., Herrmann, J.-M., . . . Ait-Ichou, Y. (1995). *Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. (7). (1)
- Flury, M., & Flühler, H. (1994). *Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies—a toxicological overview*. (23). (5)
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. (1). (1)
- Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. (2012). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. (1).

- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*. (9). (1)
- Gogniat, G., Thyssen, M., Denis, M., Pulgarin, C., & Dukan, S. (2006). *The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity*. (258). (1)
- Gosetti, F., Gianotti, V., Angioi, S., Polati, S., Marengo, E., & Gennaro, M. (2004). *Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF: liquid chromatography–electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway*. (1054). (1)
- Herrmann, J.-M. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. (53). (1)
- Holm, R., & Kämpf, G. (1989). *J. Augustinsky, R. Reisfeld, CK Jørgensen, HD Lutz: Solid Materials, Vol. 69 aus der Reihe: Structure and Bonding. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London. Paris. Tokyo, Hongkong 1988. 134 Seiten. Preis: DM 118,—*. (93). (4)
- Ibáñez, P. F., de las Nieves López, F. J., & Rodríguez, S. M. (2004). *Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. CIEMAT.
- Inoue, T., Fujishima, A., & Honda, K. (1980). *Photoelectrochromic characteristics of photoelectrochemical imaging system with a semiconductor/solution (metallic ion) junction*. (127). (7)
- Khataee, A., & Kasiri, M. B. (2010). *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes*. (328). (1)
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., & Kordulis, C. (2015a). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128-135. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>

- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., & Kordulis, C. (2015b). *The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios.* (252).
- Lazar, M. A., & Daoud, W. A. (2013). *Achieving selectivity in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis.* (3). (13)
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview.* (37). (1)
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.* (147). Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109003344> (1)
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., & Chiha, M. (2010). *Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives.* (158). (3)
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). *An overview of semiconductor photocatalysis.* (108). (1)
- Okamoto, K.-i., Yamamoto, Y., Tanaka, H., & Itaya, A. (1985). *Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> powder.* (58). (7)
- Ollis, D. F. (1985). *Contaminant degradation in water.* (19). (6)
- Padmanabhan, P., Sreekumar, K., Thiyagarajan, T., Satpute, R., Bhanumurthy, K., Sengupta, P., . . . Warriar, K. (2006). *Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis.* (80). (11)
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Bellardita, M., Di Paola, A., García López, E., Loddo, V., . . . Yurdakal, S. (2011). *Titania photocatalysts for selective oxidations in water.* (4). (10)
- Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L., & Serpone, N. (1993). *Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine.* (9). (11)

- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., & Esplugas, S. (2004). *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.* (47). (4)
- Qin, X., Jing, L., Tian, G., Qu, Y., & Feng, Y. (2009). *Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and its mechanisms.* (172). (2)
- Ravina, L., & Moramarco, N. (1993). *Everything you want to know about coagulation & flocculation.*
- Rincón, A.-G., & Pulgarin, C. (2005). *Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater.* (101). (3)
- Ryu, J., & Choi, W. (2007). *Substrate-specific photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and multiactivity test for water treatment application.* (42). (1)
- Satterfield, C. N. (1970). *Mass transfer in heterogeneous catalysis.* The MIT Press.
- Shiklomanov, I. A. (1998). *World water resources.*
- Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., & Chen, J. (2008). *Effect of operational parameters on the decolorization of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation.* (152). (1)
- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2003). *Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions.* (40). (4)
- Suda, Y., & Morimoto, T. (1987). *Molecularly adsorbed water on the bare surface of titania (rutile).* (3). (5)
- Tanaka, K., Padermpole, K., & Hisanaga, T. (2000). *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.* (34). (1)
- Tanaka, K., & White, J. (1982). *Characterization of species adsorbed on oxidized and reduced anatase.* (86). (24)
- Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack.* (122). (1)
- Unesco, Blanco Gálvez, J., & Malato Rodríguez, S. (2003). *Solar detoxification.* Unesco.

- Urkiaga, A. (2000). *Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada*.
- Xu, Y., & Langford, C. H. (2000). *Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity*. (133). (1)
- Zhang, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., & Guan, N. (2005). *High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst with fine silver clusters*. (232). (2)
- Zhang, M., Chen, C., Ma, W., & Zhao, J. (2008). *Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols in a Coupled Photocatalytic System of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> and TEMPO*. (47). (50)