



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



TESIS

**“DEGRADACIÓN FOTOCATÁLITICA DEL
COLORANTE MAXILON BLUE 5G UTILIZANDO TiO_2 -
Sn SOPORTADO EN PERLAS DE VIDRIO”**

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUÍMICA

Presenta:

I.Q. Esther Serna Bautista

Director de tesis:

Dr. José Guillermo Sandoval Robles

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO



SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

Ciudad Madero, Tamps; a 08 de Enero de 2013.

OFICIO No.: U1.005/13
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. ESTHER SERNA BAUTISTA
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE MAXILON BLUE 5G UTILIZANDO TiO_2 -Sn SOPORTADOS EN PERLAS DE VIDRIO”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“Por mi patria y por mi bien”

Mra. Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo

MYCHC 'JLRA' ayge



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tels. (833) 3 57 48 20, Fax: (833) 357 48 20, Ext. 1002, email: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



DEDICATORIA

A Dios, el ser más extraordinario que existe en el universo, que me brinda la paz y la fortaleza en todo momento, y que me guía en este gran reto.

A mí esposo Juan Carlos García Cruz, por su amor, paciencia y comprensión, que han sido pieza clave en los momentos de flaqueza, por que siempre tiene palabras de aliento que me motivan a seguir adelante.

A mí madre Patricia Bautista Cortez, a quien profeso profundo respeto y amor, por su cariño y cuidados; a mí padre Hilario Serna Hernández, le agradezco haberme dado consejos de niña, que me han servido a lo largo de mi vida, consejos que están en lo más profundo de mi ser y que forman parte de mi existencia.

A mis hermanas y hermano: Leticia, Irma y Javier, por ser mí guía y compartir momentos maravillosos, por darme sobrinos que forman parte de nuestras alegrías.

Y por último a mis alumnos de la carrera de Ing. en Energía de la Universidad Politécnica de Altamira, que son jóvenes ansiosos de conocimiento, que como una servidora se ve reflejada en ellos para seguir aprendiendo.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con el número de registro 230832.

Al Dr. José Guillermo Sandoval Robles por su asesoría, su ayuda y por brindarme la oportunidad de vivir muchas experiencias de éxito en los concursos de creatividad y el apoyo para la realización de este proyecto.

A mis maestros de la maestría: Dr. Ricardo García Alamilla, Dr. Aarón Melo Banda, Dra. Rebeca Silva, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván, Dr. Hugo de Alva Salazar y la Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz. Gracias por brindarme sus conocimientos.

En particular a los doctores: Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, Dr. Ricardo García Alamilla, Dr. Aarón Melo Banda, Dra. Rebeca Silva, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, por apoyarme en la obtención de resultados de la investigación, gracias por su apoyo.

Al M.C. Teodoro Torres Lugo, que me brindó enseñanzas durante la realización de su trabajo de investigación.

Al I. T. C. M. por prestar sus instalaciones para la realización de este trabajo.

A todas las personas que me apoyaron para sacar adelante este proyecto de investigación.

ABSTRACT

This research studied the physicochemical properties of the catalysts TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (doped at 3%, 6% and 9% tin) which favor the photocatalytic degradation of the dye Maxilon Blue 5G. The catalysts were synthesized by sol-gel method and calcined at 350°C the impregnated catalyst at a 3% tin was calcined at 450°C , thus favoring the reaction time. The characterizations carried out at catalysts are: UV-Vis spectroscopy by diffuse reflectance to afford an energy band gap with results of 3.02-3.22 eV; nitrogen physisorption (BET) determined the specific area of the catalysts from 65-117 m^2/g , increasing when adding tin in TiO_2 ; X-ray diffraction (XRD) had as results the rutile and anatase crystalline structures in all catalysts and in higher percentage anatase phase in the catalyst calcined at 450°C ; Scanning electron microscopy (SEM) with high resolution, materials presenting spherical particles, whose sizes are 20-30 nm minimum for the primary particles (nanoparticles); energy dispersive spectroscopy (EDS) gave a general mapping of each catalyst, also the amounts of 1.18%, 3.31% and 11.97% in weight of tin catalysts; and finally transmission electron microscopy (TEM) showed micrographs of nanoparticles from 5 nm to 20 nm in diameter with orthorhombic structures characteristic anatase crystal structure.

Photocatalytic degradation reactions were carried out in an oxidation system which consists of a batch reactor with 0.20 g catalyst, 250 mL of Maxilon Blue 5G solution with a concentration of 20 ppm in the presence of air flow (28 mL/s) and illuminated with a UV lamp AQUA advantage-2 Trojan Technologies Inc. of 125 watts. Having tested all of the catalysts was determined that better photocatalytic activity which is present in powder TSn3-450 compared to TSn3/P-450 supported on glass pearls, mainly by the reaction time was less, this for 210 minutes (3 hours and 30 minutes) compared to 360 minutes (6 hours) carried out with catalyst supported on glass pearls.

RESUMEN

En este trabajo se estudió las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (dopado en 3%, 6% y 9% de estaño) que favorecen la degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G. Los catalizadores se sintetizaron por el método sol-gel y se calcinaron a 350°C , el catalizador impregnado en un 3% de estaño se calcinó a 450°C , favoreciendo así el tiempo de reacción. Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores son: espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa, obteniéndose una energía de banda prohibida con resultados de 3.02-3.22 eV; fisisorción de nitrógeno (BET) determinó el área específica de los catalizadores desde $65\text{ m}^2/\text{g}$ - $117\text{ m}^2/\text{g}$, incrementando al adicionar más porcentaje de estaño al TiO_2 ; difracción de rayos X (DRX) tuvo como resultados estructuras cristalinas rutilo y anatasa en todos los catalizadores y en mayor porcentaje fase anatasa en el catalizador calcinado a 450°C ; microscopía electrónica de barrido (SEM) con alta resolución, presentando los materiales partículas no esféricas, cuyos tamaños mínimos son de 20-30 nm para las partículas primarias (nanopartículas); espectroscopia dispersa de energía (EDS) proporcionó un mapeo general de cada catalizador, también las cantidades de 1.18%, 3.31% y 11.97% peso de estaño en los catalizadores; y por último la microscopía electrónica de transmisión (TEM) presentó microfotografías de nanopartículas de 5 nm a 20 nm de diámetro con estructuras ortorrómbicas características de la estructura cristalina anatasa.

Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un sistema de oxidación que consta de un reactor intermitente con 0.20 g de catalizador, 250 mL de solución de Maxilon Blue 5G con una concentración de 20 ppm en presencia de flujo de aire (28 mL/s) e iluminado con una lámpara UV AQUA advantage-2 Trojan Technologies inc de 125 watts. Al haber puesto a prueba todos los catalizadores, se determinó que el que mejor actividad fotocatalítica presenta es el TSn3-450 en polvo en comparación con el TSn3/P-450 soportado en perlas de vidrio, debido principalmente por el tiempo de reacción que fue menor, siendo este de 210 minutos (3 horas y 30 minutos), con respecto a los 360 minutos (6 horas) llevado a cabo con el catalizador soportado en las perlas de vidrio.

ÍNDICE

	PÁG.
INTRODUCCIÓN.....	1
	3
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO.....	
1.1 Fotocatálisis heterogénea.....	3
1.1.2 Procesos primarios en fotocatálisis.....	7
1.1.3 Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico...	10
1.2 Características del dióxido de titanio (TiO ₂).....	11
1.2.1 Técnica sol-gel.....	13
1.2.2 Material soportado.....	14
1.2.3 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato.....	15
1.3 Metales nobles y estaño.....	17
1.4 Diseño de fotoreactor.....	18
1.4.1. Concentración e iluminación del catalizador / diámetro del reactor	22
1.5 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética.....	23
1.6 Efluente de la industria textil.....	28
1.7 Maxilon Blue 5G.....	31
1.8 Antecedentes.....	33
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	38
2.1 Catalizadores de dióxido de titanio impregnado con estaño al 3%, 6% y 9% en peso.....	38
2.2 Síntesis de los catalizadores.....	39
2.3 Técnicas de caracterización.....	44
2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmicodiferencial (DTA).....	44
2.3.2 Difracción de rayos X.....	44
2.3.3 Fisorción de nitrógeno (BET).....	45

2.3.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.....	45
2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	46
2.4 Actividad fotocatalítica.....	46
2.4.1 Espectrofotometría UV-Vis.....	49
2.5 Análisis de la calidad del agua contaminada con colorante Maxilon Blue 5G.....	51
2.5.1 Demanda bioquímica de oxígeno en 5 días DBO ₅	51
2.5.2 Demanda química de oxígeno DQO.....	52
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmicodiferencial (DTA).....	53
3.2. Energía de banda prohibida.....	56
3.3 Fisorción de nitrógeno (BET).....	60
3.4 Difracción de rayos X (DRX).....	63
3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) con alta resolución.....	64
3.6 Espectroscopia dispersa de energía (EDS).....	74
3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	80
3.8 Actividad Fotocatalítica.....	86
3.8.1 Temperatura de calcinación de los catalizadores.....	88
3.8.2 Prueba del catalizador TSn3/P-450.....	90
3.8.3 Cinética de la reacción del colorante Maxilon Blue 5G.....	91
CAPITULO IV. CONCLUSIONES.....	94
BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXO 1.....	104
ANEXO 2.....	105

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	CONTENIDO	PÁG.
1.1	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	4
1.2	Constantes de velocidad (k en $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) del radical hidroxilo.....	4
1.3	Procesos primarios y tiempos característicos.....	9
1.4	Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato.....	15
1.5	Ejemplos estructurales de colorantes textiles.....	28
1.6	Diferentes tipos de radiaciones electromagnéticas.....	29
1.7	Radiación absorbida y color observado.....	30
1.8	Datos toxicológicos del colorante Maxilon Blue 5G.....	32
2.1	Catalizadores sintetizados.....	38
2.2	Nomenclatura de los catalizadores.....	41
2.3	Reactivos de síntesis de los catalizadores.....	42
2.4	Propiedades físicas de los reactivos.....	42
3.1	Longitud de onda y energía de banda prohibida.....	59
3.2	Propiedades de superficie de los materiales.....	63
3.3	Porcentaje en peso de los catalizadores.....	80
3.4	Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con los materiales sintetizados.....	87
3.5	Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con el catalizador TSn3-450.....	89
3.6	Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con el catalizador TSn3/P-450.....	90
3.7	Análisis de la calidad de agua contaminada con colorante Maxilon Blue 5G.....	93
3.8	Límites máximos permisibles correspondientes a la NOM-CCA-014-ECOL/1993.....	104
3.9	Límites máximos permisibles para contaminantes básicos correspondientes a la NOM-001-SEMARNAT-1996.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PÁG.
1.1	Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación.....	5
1.2	Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio.....	7
1.3	Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).....	12
1.4	Etapas del proceso dip-coating.....	16
1.5	Sistema fotocatalítico en recirculación con reactor iluminado mediante lámparas.....	20
1.6	Sistema fotocatalítico de reactor continuamente agitado iluminado con lámparas.....	21
1.7	Efecto de “apantallamiento” en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.....	23
1.8	Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción r.....	26
1.9	Transiciones electrónicas inducidas por la absorción de energía.....	31
1.10	Reacción de obtención del colorante Maxilon Blue 5G.....	31
1.11	Formula del colorante Maxilon Blue 5G.....	32
2.1	Preparación del catalizador.....	40
2.2	Etapas de añejamiento del catalizador.....	41
2.3	Diagrama de flujo de la síntesis del catalizador soportado en perlas de vidrio por el método sol-gel.....	42
2.4	Diagrama de flujo de la síntesis del catalizador en polvo por el método sol-gel.....	43
2.5	Diagrama del sistema de reacción del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores en forma de polvos.....	47
2.6	Diagrama del sistema de reacción para prueba del catalizador TSn3/P-450.....	48
2.7	Muestras estándar del colorante Maxilon Blue 5G.....	50
2.8	Curva de calibración del colorante Maxilon Blue 5G.....	51
3.1	Análisis TGA-DTA del precursor $Ti(OH)_4$ correspondiente al catalizador TiO_2 -350.....	54

3.2	Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti(OH)}_4\text{-Sn}$ correspondiente al catalizador TSn3-350.....	54
3.3	Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti(OH)}_4\text{-Sn}$ correspondiente al catalizador TSn6-350.....	55
3.4	Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti(OH)}_4\text{-Sn}$ correspondiente al catalizador TSn9-350.	55
3.5	Espectro de absorción del catalizador TiO_2	56
3.6	Espectro de absorción del catalizador TSn3-350.....	57
3.7	Espectro de absorción del catalizador TSn6-350.....	58
3.8	Espectro de absorción del catalizador TSn9-350.....	58
3.9	Espectro de absorción del catalizador TSn3-450.....	59
3.10	Isoterma del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$	61
3.11	Isoterma del catalizador TSn3-350.....	61
3.12	Isoterma del catalizador TSn6-350.....	62
3.13	Isoterma del catalizador TSn9-350.....	62
3.14	Difractograma de los catalizadores TSn3-450 y TSn3-350.....	64
3.15	Fotomicrografía SEM del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$ (-0.1mm x 20.0k).....	65
3.16	Fotomicrografía SEM del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$ (-0.1mm x 90.0k).....	65
3.17	Fotomicrografía SEM del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$ (-0.1mm x 200k SE).....	66
3.18	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (0.1mm x 22.0k SE).....	67
3.19	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (0.1mm x 40.0k SE).....	67
3.20	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (0.1mm x 110k SE).....	68
3.21	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (-0.1mm x 600k SE).....	68
3.22	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (0.2mm x 15.0k SE).....	69
3.23	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (0.2mm x 90.0k SE).....	69
3.24	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (0.2mm x 110k SE).....	70
3.25	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (0.2mm x 20.0k SE).....	71
3.26	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (0.2mm x 20.0k SE).....	71
3.27	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (0.2mm x 90.0k SE).....	72

3.28	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (0.2mm x 25.0k SE).....	73
3.29	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (0.2mm x 60.0k SE).....	73
3.30	Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (0.2mm x 130k SE).....	74
3.31	Mapeo general del catalizador TiO ₂ -350.....	75
3.32	Mapeo general del catalizador TSn3-350.....	76
3.33	Mapeo general del catalizador TSn6-350.....	77
3.34	Mapeo general del catalizador TSn9-350.....	78
3.35	Mapeo general del catalizador TSn4-450.....	79
3.36	Fotomicrografía TEM del catalizador TiO ₂ -350.....	80
3.37	Fotomicrografía TEM del catalizador TiO ₂ -350 (40000x).....	81
3.38	Fotomicrografía TEM del catalizador TiO ₂ -350 (800000x).....	82
3.39	Fotomicrografía TEM del catalizador TiO ₂ -350 (500000x).....	82
3.40	Fotomicrografía TEM de los catalizadores con estaño (30000x y 40000x).....	83
3.41	Fotomicrografía TEM de los catalizadores con estaño (100000x y 150000x).....	84
3.42	Fotomicrografía TEM de los catalizadores con estaño (600000x, 800000x y 1000000x).....	85
3.43	Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores impregnados con estaño a diferente porcentaje en peso.....	88
3.44	Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores calcinados a 350 ° C y 450 ° C.....	89
3.45	Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando TSn3-450 y TSn3/P-450 como catalizador.....	91
3.46	Cinética de la reacción ajustada a una reacción de pseudo primer orden, con el catalizador TSn3-350.....	92
3.47	Cinética de la reacción ajustada a una reacción de pseudo primer orden, con el catalizador TSn3-450.....	92

INTRODUCCIÓN

El proceso de elaboración de productos textiles consiste de un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas que utilizan diversas materias primas, como algodón, lana, fibras sintéticas, o mezclas de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es variado, por las materias primas, reactivos y de métodos de producción. En los efluentes se pueden encontrar sales, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de variada estructura, que provienen de las distintas etapas del proceso global.

En general, las corrientes de agua de descarga provienen principalmente del desengomado 15 %, descruce y mercerizado 20 % y del blanqueo, teñido y lavado 65 %. El mayor aporte de la carga orgánica proviene de la etapa del desengomado que aporta alrededor de 50 % del total de la DBO.

Los procesos de la industria textil no liberan grandes cantidades de metales; sin embargo, aun las pequeñas concentraciones involucradas pueden producir acumulación en los tejidos de animales acuáticos. Muchas veces los efectos se observan a largo plazo, y en la mayoría de los casos son difíciles y costosos de tratar. Las descargas pueden aumentar la población de algas debido a su alto contenido de nitrógeno, y agotar en el largo plazo el contenido de oxígeno disuelto en el agua.

Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de eliminación clásicos no son útiles, debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos. Sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. ^[1]

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocatalisis heterogénea, a

diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes ^[2]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental ^[3,4]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sustentable.

En este proyecto se establece condiciones para tratar el agua residual de la industria textil por medio de $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ (dióxido de titanio dopado con estaño) como catalizador que permita la degradación del colorante **Maxilon Blue 5G** principalmente.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Fotocatálisis heterogénea.

Para eliminar parte de la contaminación de las aguas con colorantes en la industria textil se han utilizado hasta la fecha diferentes tecnologías de tratamiento terciario, como son la nanofiltración, la microfiltración, la electrocoagulación, los procesos avanzados H_2O_2/UV y la fotocatálisis heterogénea y homogénea; así como, tratamientos combinados de fotocatálisis y oxidación electrolítica. En muchos de los casos la aplicación de algunas de estas metodologías ha disminuido la concentración de los colorantes en los efluentes tratados. ^[5, 6]

Las tecnologías de oxidación avanzadas (TAOs) ^[7,8] son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores ^[9].

Se basa en los procesos involucrados que poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $HO\bullet$. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

La tabla 1.1 que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $HO\bullet$ es el oxidante más energético. En la tabla 1.2 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Tabla 1.1 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes ^[2].

Especie	Eg (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 1.2 Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo ^[10].

Compuesto	HO•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁶ -10 ⁹	10 ⁻²

Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

La figura 1.1 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis.

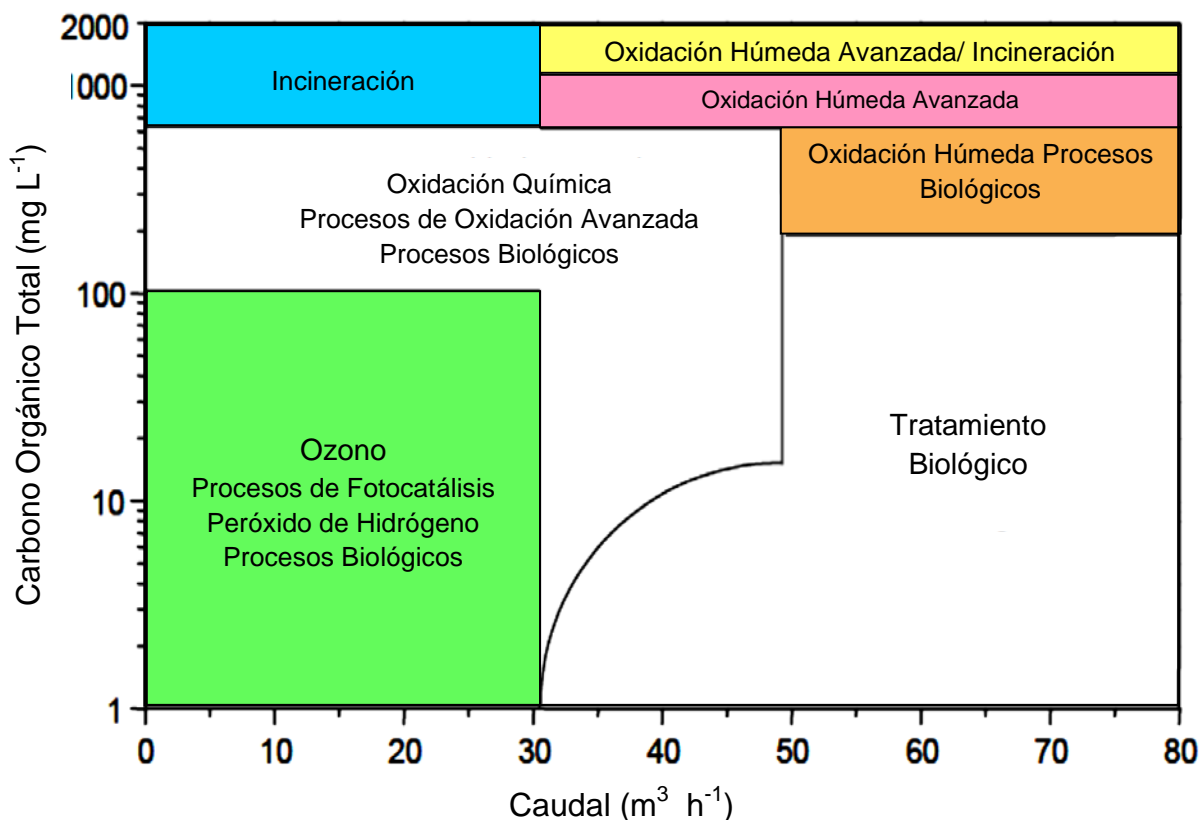


Figura 1.1 Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación. ^[11]

El tratamiento utilizado en este trabajo es el de fotocatalisis heterogénea, el cual pertenece al grupo de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's), conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes, permite la degradación, e incluso la mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción ^[12].

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatalisis con posibilidades de éxito:

Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L⁻¹. Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g L⁻¹ (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.^[13,14]

Sin embargo, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO₂. El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados.

En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

1.1.2 Procesos primarios en fotocatalisis.

Mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$, donde E_g es la energía del *bandgap*, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la primera ^[15].



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor (ver figura 1.2).

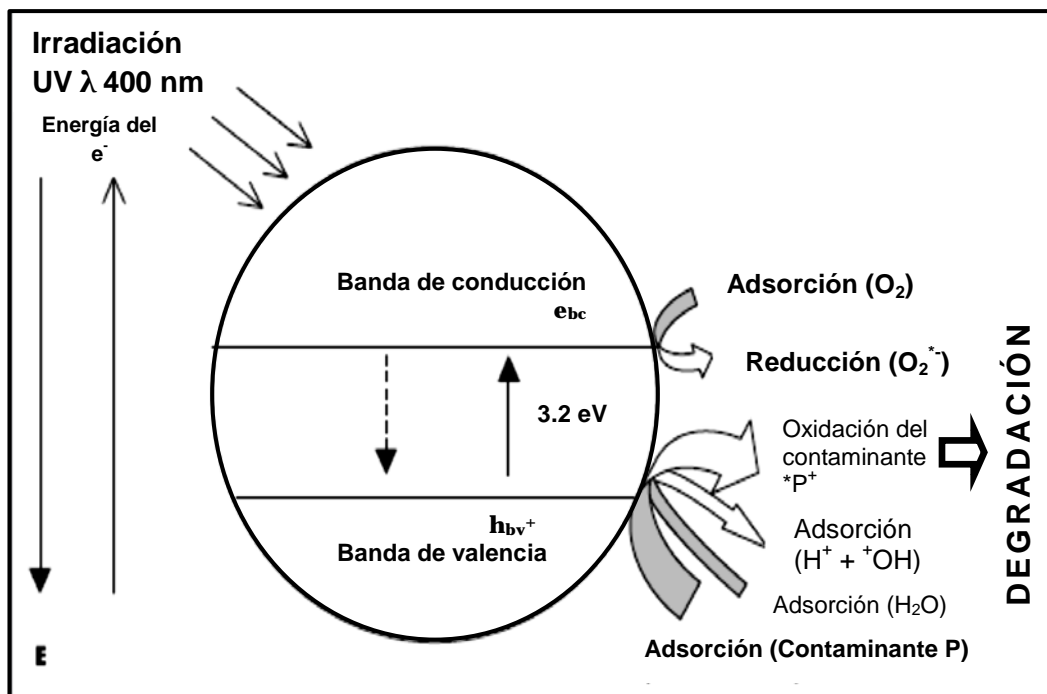


Figura 1.2 Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio.

En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH• superficiales formando radicales hidroxilo (ec. 2 y 3), normalmente retenidos en la superficie del catalizador [16].



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Entre tanto, los electrones presentes en la banda de conducción, libres o atrapados en la superficie, reducen al O₂ adsorbido para formar un radical superóxido (ec. 4):



En esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón.

Además, el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilo (como se verá más adelante). Alternativamente, los electrones pueden reaccionar con especies oxidantes presentes en el sistema. Los procesos mencionados constituyen una primera aproximación al problema. El estudio de la dinámica de los mismos ha recibido considerable atención en los últimos años con el advenimiento de las técnicas de láser resueltas en el tiempo [17]. Básicamente, éstas involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso de muy corta duración (nanosegundos a femtosegundos) seguida de la observación de las especies transitorias generadas por técnicas de absorción o fluorescencia.

En la tabla 1.3 se resume el conjunto de procesos primarios y los tiempos característicos determinados en soluciones coloidales de dióxido de titanio de diámetro de partícula igual a 6 nm, en condiciones de baja intensidad de irradiación (menos de un par hueco-electrón por partícula) [18, 19].

Tabla 1.3 Procesos primarios y tiempos característicos.

Generación de portadores de carga		
TiO_2	$+ hv$	$\xrightarrow{fs} e^-_{BC} + h^+_{BV}$
Captura de portadores de carga		
$e^-_{BC} + >Ti(IV)$	$\xrightarrow{10ns}$	$>Ti(III)$ irreversible
$e^-_{BC} + >Ti(IV)$		
	$OH \xrightarrow{100ps}$	$>Ti(III)OH$ equilibrio dinámico
$h^+_{BV} + >Ti(IV)OH$	$\xrightarrow{10ns}$	$>Ti(IV)OH^+$
Recombinación de portadores de carga		
$e^-_{BC} + >Ti(IV)OH^+$	$\xrightarrow{100ns}$	$>Ti(IV)OH$
$h^+_{BV} + >Ti(III)OH$	$\xrightarrow{10ns}$	$>Ti(IV)OH$
Transferencia electrónica interfacial		
$>Ti(IV)OH^+ + D$	$\xrightarrow{100ns}$	$>Ti(IV)OH + D^+$ oxidación
$e^-_{BC} + A$	\xrightarrow{ms}	A^- reducción

Dada la gran diferencia entre las energías de las bandas de valencia y de conducción (*band gap*, aproximadamente 3 eV) el dióxido de titanio es activo sólo en el ultravioleta. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos o recubriéndolo con colorantes que absorben radiación de menor energía [15]. En este último caso, la absorción de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado que es a la vez mejor donador y mejor aceptor de electrones que el estado fundamental [20]. La eficiencia de este proceso depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de

colorante sobre el semiconductor, ya que la transferencia de carga a la banda de conducción debe alcanzarse durante el tiempo de vida del estado excitado ^[21].

La sensibilización de TiO₂ y otros semiconductores se desarrolló fundamentalmente con la meta tecnológica de convertir luz solar en energía eléctrica en celdas fotoelectroquímicas ^[22], pero su utilización ha trascendido esta área y tiene también relevancia en fotocatalisis ^[23]. Ambas aplicaciones aprovechan para distintos fines el electrón generado en la banda de conducción por fotoexcitación del colorante: para cerrar el circuito de una celda fotoelectroquímica o para ser transferido a un aceptor en solución ^[24, 25].

1.1.3 Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

- A. **Modificación del semiconductor:** ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor ^[18]. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.

- B. **Uso de un sistema de semiconductores acoplados:** la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos ^[26]. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

- C. **Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos:** de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco.

Existen varios factores que pueden ser favorables o desfavorables para la eficiencia del método respecto a la degradación de la materia orgánica, a saber:

1. **El pH de la solución:** determina la carga de la superficie del semiconductor y la capacidad del sistema de formar radicales del sustrato, para ser transformado.^[27]
2. **La adsorción:** puede tener una particular importancia ya que las reacciones de fotocatálisis pueden realizarse en la interface solución-superficie del conductor, o bien ser promotores de que el sustrato se descomponga en distintas especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la solución.^[28]
3. **La cinética de la reacción:** depende de la concentración del sustrato a degradar y de que la energía que llegue a la solución (fotones de luz UV) sea suficiente para provocar la generación del par electrón-hueco.
4. **La temperatura:** cuando se incrementa puede disminuir la solubilidad del O₂ disuelto. Por lo tanto disminuye la disposición de éste en la reacción. Puede suponerse que cuando la temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del sustrato y del semiconductor.^[29]

1.2 Características del dióxido de titanio (TiO₂).

El TiO₂ en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa. Es el material comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas para la degradación de contaminantes; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. El dióxido de titanio TiO₂ ocurre 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 (figura 1.3) se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores y en la producción de *materiales cerámicos*.

El **dióxido de titanio** es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

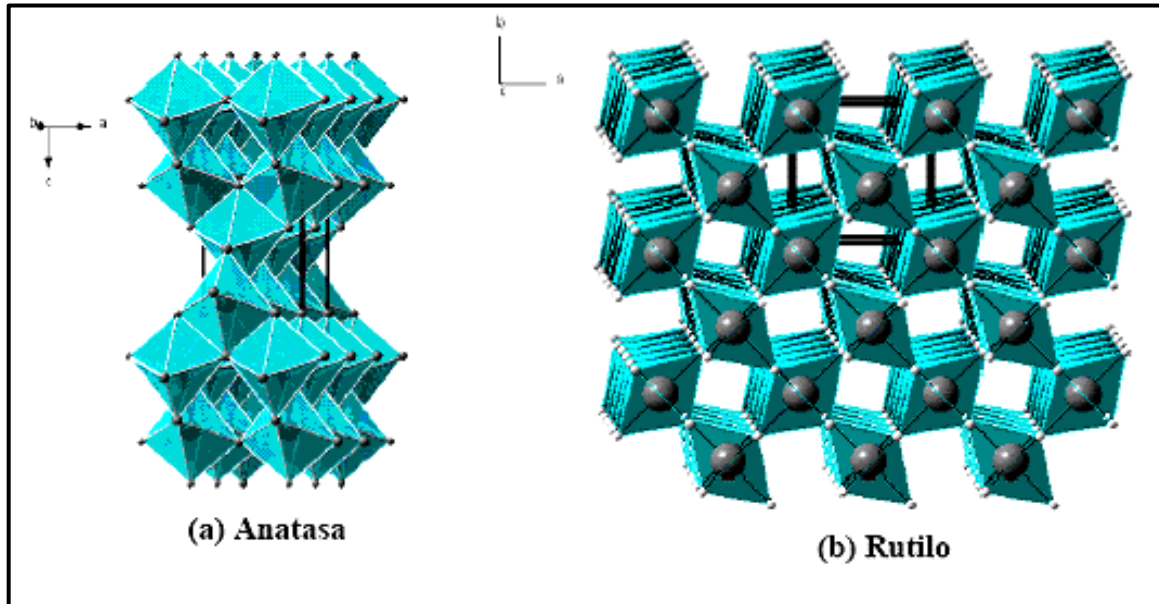


Figura 1.3 Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

La metodología de destrucción de contaminación que emplea el dióxido de titanio cumple varios objetivos, por ejemplo, es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente (reacción en condiciones suaves, bajo consumo energético), que actúa bajo la acción de la luz ultravioleta (puede ser luz solar), de manera limpia (idealmente, oxidando tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermedios generados en las reacciones de oxidación) y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente también, puede ser utilizado durante un largo periodo de tiempo). En la práctica es posible que el catalizador vaya desactivándose a medida que tiene lugar los procesos de oxidación en su superficie (por adsorción de especies que bloqueen los sitios activos) y será necesario, entonces aplicar medidas de reactivación del mismo. ^[30]

1.2.1 Técnica sol-gel.

En este caso las partículas de TiO_2 se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 . El proceso de formación de las películas involucra los siguientes pasos:

1. Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales.
2. Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti-O-Ti}\equiv$ con pérdida de agua.
3. Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
4. Gelificación con formación de una estructura tridimensional.
5. Deshidratación y densificación por calentamiento. Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis:
 - i) hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos^[31,32],
 - ii) hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas.^[33,34]

El tamaño de partícula y las características de las películas depende de las condiciones de síntesis del sol. Los soles poliméricos producen películas más compactas debido a la interpenetración de las unidades poliméricas durante la gelificación y secado. A partir de soles particulados se obtienen películas cuya porosidad depende del grado de agregación de las partículas del sol. Cuanto mayor es la repulsión entre las partículas, menor es la agregación, y durante el secado se empaquetan en forma compacta, generando películas microporosas; cuando hay poca repulsión entre las partículas, el empaquetamiento en las películas es menos compacto y son más porosas^[35].

En lo que respecta a la actividad fotocatalítica de las películas preparadas con uno u otro método, se han informado resultados algo contradictorios; probablemente porque no siempre los experimentos se realizaron en las mismas condiciones y/o porque no se consideraron efectos de limitación de transporte de masa ^[36]. En general se acepta que deben conseguirse áreas superficiales lo mayor posible y que la fase más fotoactiva es la anatasa. Sin embargo, tanto el área superficial como la fase presente luego del tratamiento térmico, dependen fuertemente del sustrato.

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopelículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil.

1.2.2 Material soportado.

El uso de TiO₂ en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases, donde la utilización del catalizador en polvo es impracticable. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO₂ soportado sobre sustratos fijos. Si bien este procedimiento trae algunos problemas, que mencionaremos a continuación, sus ventajas son evidentes en el tratamiento de gases y en la aplicación de fotocátalisis asistida por potencial.

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- a) El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar velocidades razonables.
- b) El soporte debe ser indiferente al medio de reacción. Debe conseguirse una muy buena adherencia del TiO₂ al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de aguas, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.

- c) Como el soporte juega un papel importante tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- d) La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aun después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; en particular, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador.
- e) Se puede agrupar a los distintos materiales soportados en dos grandes grupos: fotocatalizadores dispersos en una matriz que le sirve de soporte y fotocatalizadores en forma de recubrimientos, capas o películas.

1.2.3 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato.

En la tabla 1.4 se resumen algunos métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato ^[37].

Tabla 1.4 Métodos de depósito recomendados de acuerdo al sustrato.

Substrato	Agente de depósito	Método de depósito
Acero, aluminio, concreto, resina, papel, fibra textil, vidrio cristalino.	Polvo de titania con una resina que proteja al sustrato y sujete al sustrato el catalizador.	Grabado Dip coating Spray
Vidrio	Agente de cubrimiento basado en una síntesis sol-gel.	Dip coating Screen printing Spin coating
Cerámico	Sol de titania en una suspensión acuosa	Screen printing Spray Dip coating

Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato, existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método. En este trabajo se utilizó el método dip-coating.

Dip-coating: Se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño (figura 1.4).

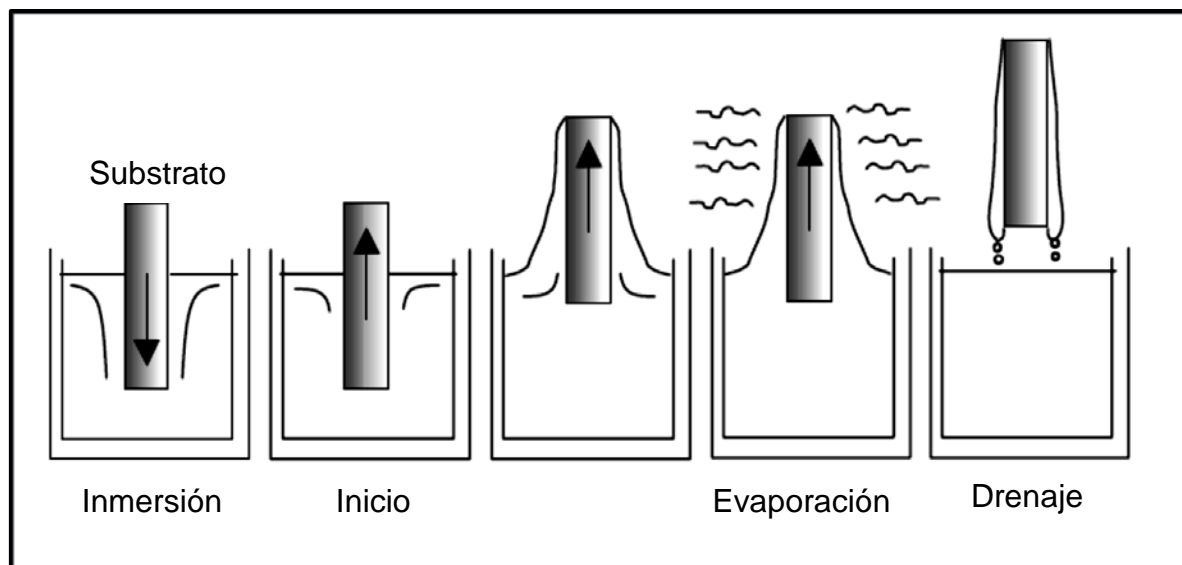


Figura 1.4 Etapas del proceso de dip-coating.

En los procesos sol-gel, viscosidad del líquido (η) y la velocidad con la que se retira el sustrato (U) no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial que adelgaza la película al incorporar el componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad:

$$h = 0.94(\eta U)\gamma^{-1/6}(\rho g)^{1/2} \quad (5)$$

1.3 Metales nobles y estaño.

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores ^[38], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO₂ con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO₂. El dopado con Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺ y Rh³⁺ a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co³⁺ y Al³⁺ provocó una disminución en la fotorreactividad. Se pudo correlacionar los efectos observados con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotorreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

El dióxido de titanio dopado con diferentes metales proporciona ventajas a la actividad fotocatalítica que hace atractivo este tema de investigación, en el cual se utilizó como metal dopante el estaño.

Estaño: de símbolo Sn, es un elemento metálico, utilizado desde la antigüedad. Pertenece al grupo 14 (o IVA) del sistema periódico y su número atómico es 50.

Metal mucho menos denso que el plomo, pero más que el zinc, es dúctil y brillante, de color blanco plata. Su estructura es cristalina, cuando se dobla en varillas se oye un crujido especial, llamado grito de estaño. El estaño es muy maleable, pudiendo ser laminado en hojas de papel de estaño de algunas milésimas de milímetro de espesor. No se altera en frío al aire seco o húmedo, es atacado por los óxidos y por las bases, por lo que hay que evitar el traslado de estos productos en recipientes estañados de hojalata.

El mineral principal del estaño es la casiterita (o estaño vidrioso), SnO₂, que abunda en Inglaterra, Alemania, la península de Malaca, Bolivia, Brasil y Australia. En la extracción de estaño, primero se muele y se lava el mineral para quitarle las

impurezas, y luego se calcina para oxidar los sulfuros de hierro y de cobre. Después de un segundo lavado, se reduce el mineral con carbono en un horno de reverbero; el estaño fundido se recoge en la parte inferior y se moldea en bloques conocidos como estaño en lingotes. En esta forma, el estaño se vuelve a fundir a bajas temperaturas; las impurezas forman una masa infusible. El estaño también puede purificarse por electrólisis.

Aplicaciones: El estaño es un metal muy utilizado en centenares de procesos industriales en todo el mundo. En forma de hojalata, se usa como capa protectora para recipientes de cobre, de otros metales utilizados para fabricar latas, y artículos similares. El estaño es importante en las aleaciones comunes de bronce (estaño y cobre), en la soldadura (estaño y plomo) y en el metal de imprenta (estaño, plomo y antimonio).

También se usa aleado con titanio en la industria aeroespacial, y como ingrediente de algunos insecticidas. El sulfuro de estaño (IV), conocido también como oro musivo, se usa en forma de polvo para broncear artículos de madera. Para su fabricación el revestimiento de estaño se puede aplicar por inmersión en cubetas de metal fundido o por electroposición.

Electroposición: Consiste en depositar un metal sobre el polo negativo o cátodo de una solución de sus iones y permite obtener recubrimientos de muy bajo espesor. Algunos compuestos de estaño tanto inorgánico como orgánico, han encontrado aplicación en el campo de la cerámica (vidriados especiales). Rara vez se encuentran en estado puro y en cantidades comerciales.

1.4 Diseño de fotoreactor.

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En este tipo de reactores es evidente que,

además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc, que juegan un papel relevante como ya se ha explicado anteriormente ^[39].

También se debe de tener en cuenta que el diseño y escalado de un reactor multifase, en las diferentes posibles opciones posibles (catalizador en suspensión o fijado en algún tipo de soporte para el caso de procesos en agua, o bien catalizador monolítico o también soportado para el caso de procesos en fase gaseosa), es un problema considerablemente más complejo que el diseño y escalado de un reactor químico convencional o un fotoreactor homogéneo.

Es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un foto-reactor que sea eficiente. Hasta la fecha, la investigación básica realizada a nivel de laboratorio se ha basado, normalmente, en dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no resultaba tan importante como la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso. Este planteamiento, que resulta adecuado desde un punto de vista científico, no es suficiente cuando se intenta realizar un cambio de escala para poder llevar a una aplicación práctica los conocimientos generados.

Los dos conceptos de reactores más comunes en sistemas fotoquímicos de laboratorio son los representados en las figuras 1.5 y 1.6. En el primer caso se representa un foto-reactor iluminado dentro de un sistema en recirculación, mientras que el segundo representa un sistema fotoquímico de reactor continuamente agitado.

Resulta claro que en este tipo de configuraciones, usadas típicamente en sistemas experimentales de laboratorio, solo un determinado porcentaje de los fotones útiles son interceptados por el reactor por lo que, desde un punto de vista práctico, son altamente ineficientes. No es hasta el planteamiento de los primeros diseños de plantas piloto que aparecen diseños optimizados de reactores para procesos de fotocatalisis con TiO_2 .

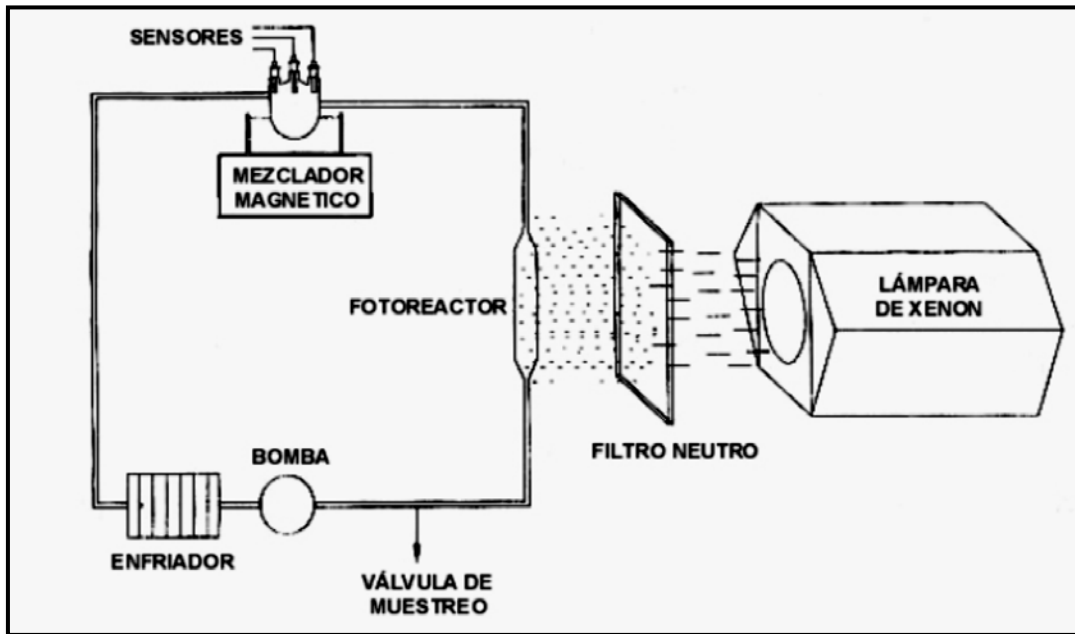


Figura 1.5 Sistema fotocatalítico en recirculación con reactor iluminado mediante lámparas.

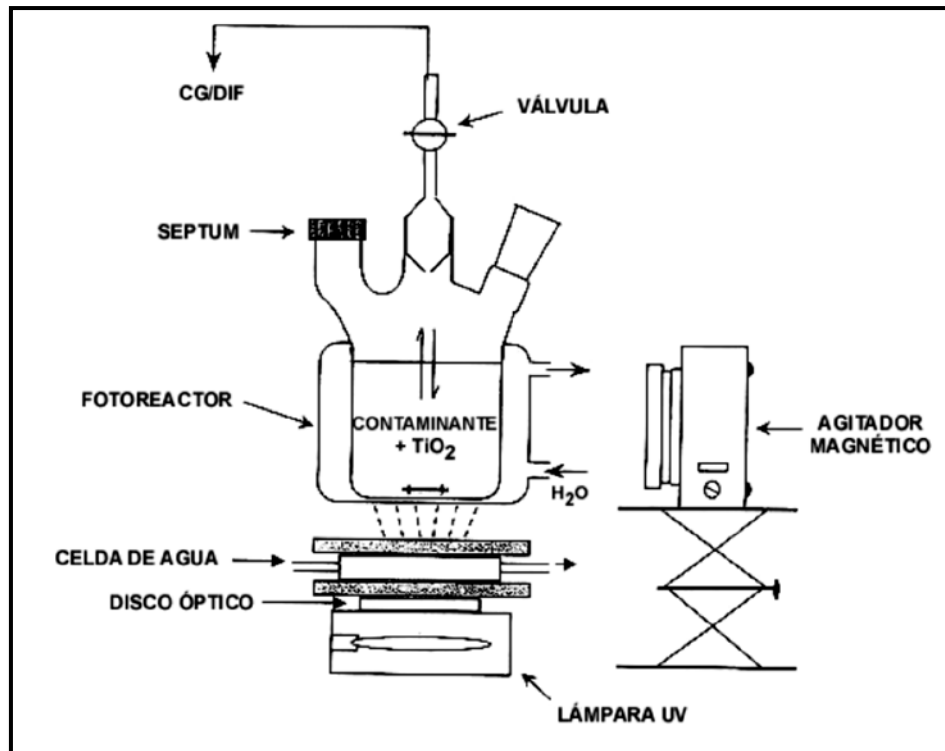


Figura 1.6 Sistema fotocatalítico de reactor continuamente agitado iluminado con lámparas.

La disposición del catalizador dentro del reactor, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, si no se quiere trabajar con suspensiones, es un aspecto todavía a desarrollar ya que existen múltiples propuestas y no hay una decisión sobre cuál sería más idónea ^[36]. Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son claras: se evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso. Las desventajas de utilizar soportes dentro del reactor serían:

- La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta al hacerlo el flujo de fotones.
- Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar.
- Aumento de la pérdida de carga del reactor. La consecuencia es un incremento de los costes energéticos, y del capital, ya que se deben instalar sistemas de bombeo de mayor potencia.

1.4.1 Concentración e iluminación del catalizador / diámetro del reactor.

En bibliografía, aparecen multitud de estudios realizados sobre la influencia de la concentración de catalizador en la eficiencia del proceso. Los resultados son muy diferentes, pero de todos ellos se deduce que la forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico de ésta en su interior, son fundamentales para determinar la concentración óptima de catalizador:

- Sí la lámpara está en el interior de reactor y coaxial con éste, la $[\text{TiO}_2]$ para r_{max} es muy alta (del orden de varios gramos por litro) si el camino óptico es corto (varios mm). En cambio, la $[\text{TiO}_2]$ para r_{max} es baja (cientos de mg por litro) si alcanza varios centímetros.
- Sí la lámpara está en el exterior, pero el camino óptico es corto (1-2 cm max.), r_{max} se consigue con 1-2 g L⁻¹ de TiO_2 .
- Sí la lámpara está en el exterior (similar a lo que se produce en un reactor iluminado por radiación solar), pero el camino óptico alcanza varios centímetros, la concentración adecuada de catalizador es de unos cientos de miligramos por litro.

En todos los casos anteriormente expuestos, se produce también un efecto de "apantallamiento", cuando la concentración de TiO_2 es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine (figura 1.7).

La intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO_2 . A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. Además, la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotónica, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador^[40]. Por todo ello, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar, en el caso de procesos en fase acuosa, la concentración mínima a la que se obtiene la velocidad de reacción máxima.

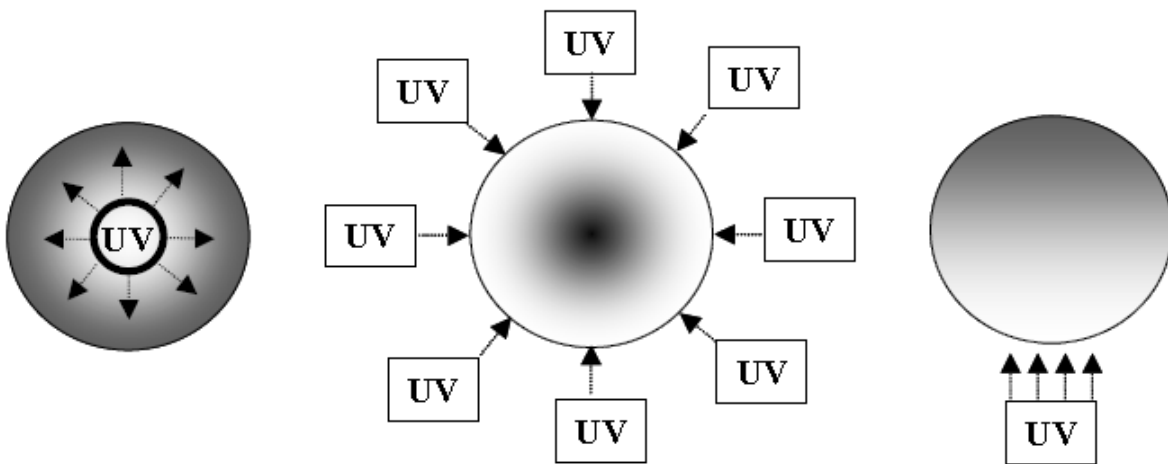


Figura 1.7 Efecto de "apantallamiento" en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.

1.5 Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética.

Masa del catalizador; Ya sea que se trate de fotorreactores de flujo estáticos, de mezcla o dinámicos, se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son

directamente proporcionales a la masa m del catalizador (figura 1.8 a). Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de m , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible.

Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían entre 0,2 y 2,5 g/L de titanía en fotorreactores *batch* tipo *slurry*.

Longitud de onda; Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (figura 1.8 b), con un umbral correspondiente a la energía del *bandgap*. Para TiO_2 con $EG = 3,02$ eV, es necesario: $\lambda = 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A).

Concentración inicial; En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento θ , ecuación (6), donde k es la verdadera constante de la velocidad, K es la constante del equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea.

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (6)$$

Para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que 5×10^{-3} M, ($KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero (figura 1.8 c).

Temperatura; A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente (figura 1.8 d). La verdadera energía de activación E_t , relativa a la verdadera constante de velocidad ($k = k_0 \exp \frac{-E_C}{RT}$), es nula, mientras que la energía de activación aparente E_a a menudo es muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario.

Flujo radiante; Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ (figura 1.8 e). Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los 25 mW/cm^2 en nuestros experimentos de laboratorio, la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual r es proporcional a Φ .^[41]

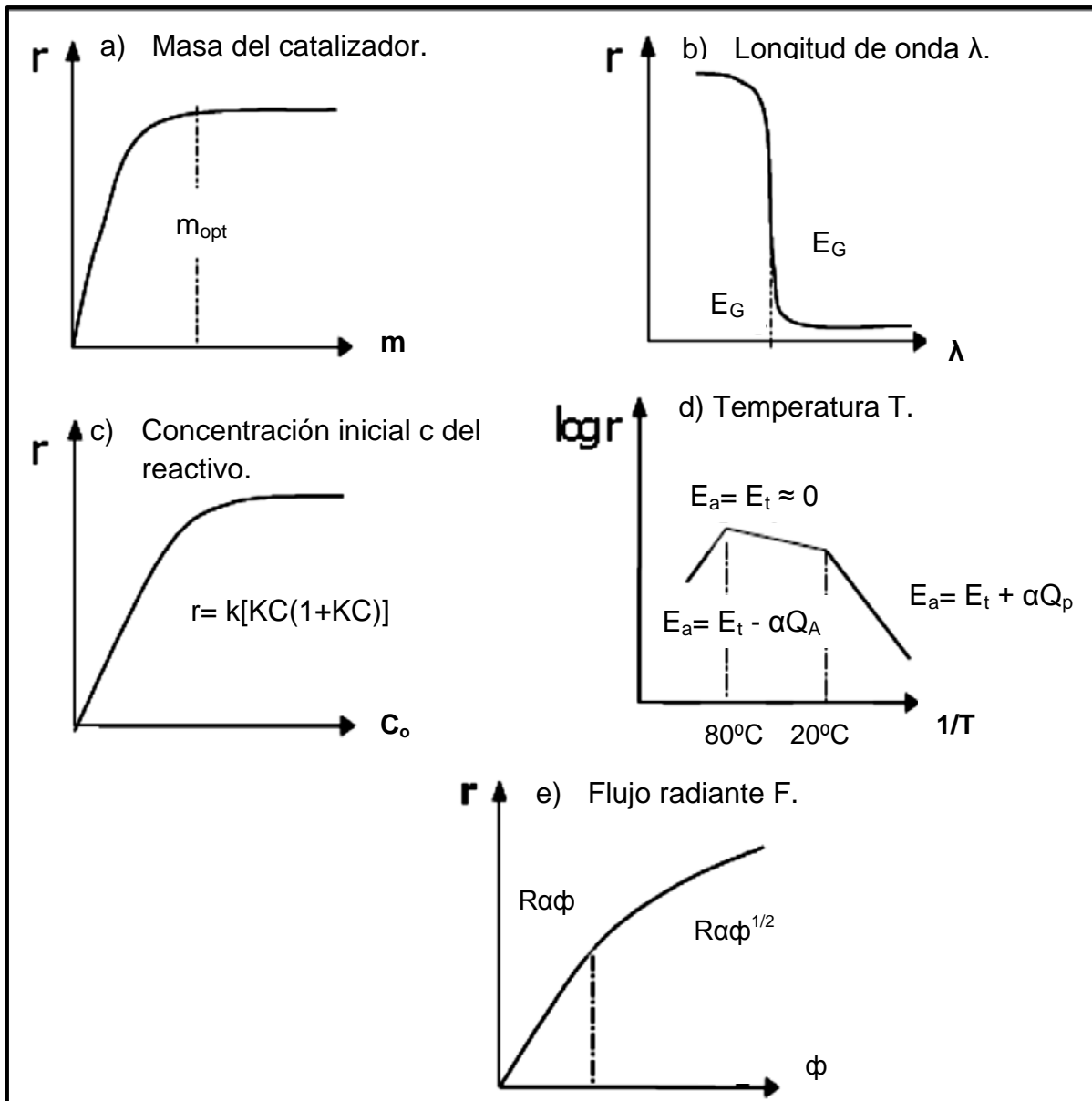


Figura 1.8 Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción r .

1.6 Efluente de la industria textil.

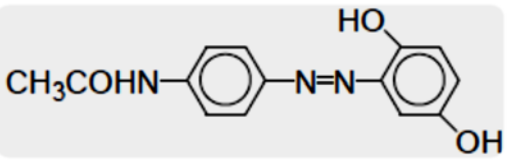
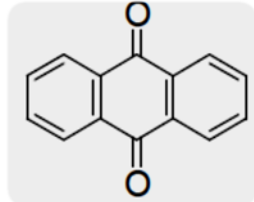
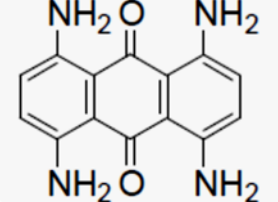
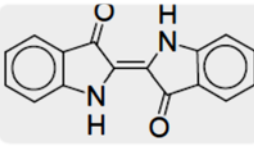
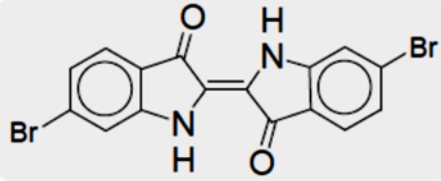

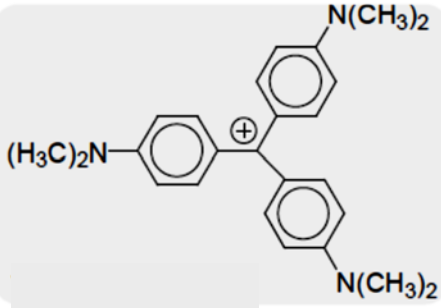
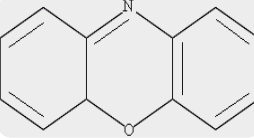
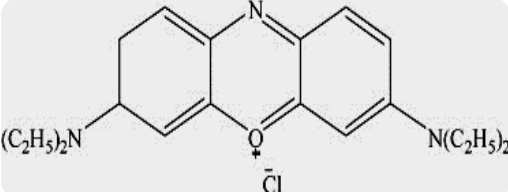
La industria textil, es generadora de grandes cantidades de aguas residuales. Los colorantes son los mayores contaminantes de este tipo de aguas, requiriéndose que sean eliminados, y las sustancias químicas que los conformen sean degradadas.

La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable, dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. Por ejemplo, en el teñido con colorantes dispersos, se utilizan entre 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto. En la tinción con colorantes reactivos, las cifras varían entre 125 y 170 litros por kilogramo de producto (EPA Office of Compliance Sector Notebook., 1997).^[42]

Por lo general, resulta bastante difícil tratar los efluentes textiles debido a que las industrias producen aguas residuales multicomponentes. Las aguas residuales coloridas contienen una gran cantidad de sólidos suspendidos, una alta demanda química de oxígeno y el pH es fluctuante, lo cual hace que sean difíciles de tratar (Bhattacharyya y Sarma, 2003).^[43] Además, el colorante contenido en los efluentes puede variar diariamente e incluso cada hora, estas variaciones oscilan entre 10 y 200 mg L⁻¹ (Doble y Kumar, 2005).^[44]

En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso en la industria textil actual son *colorantes reactivos*, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona, indólicos, oxazina (tabla 1.5), dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos compuestos.

Tabla 1.5 Ejemplos estructurales de colorantes textiles.

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores	Ejemplo
Azoicos	Ar-N=N-Ar Grupo azo	Amarillo-azul	 <p>Amarillo disperso 3</p>
Antraquinonas	 <p>Antraquinona</p>	Amarillo-violeta	 <p>Tetraaminoantraquinona</p>
Indólicos	 <p>Índigo</p>	Azul-violeta	 <p>Purpura de tiro</p>
Colorantes de triarilmetano	 <p>Cation trifenilmetilo</p>	Naranja-violeta	 <p>Violeta de cristal</p>
Oxazina	 <p>Oxazina</p>	Azul-verde	 <p>Maxilon Blue 5G</p>

Teoría del color

Los compuestos que presentan coloración pueden tener una estructura química muy variada, todos mantienen en común que son capaces de absorber y emitir radiación en el rango visible (rango de longitudes de onda de 380-750 nm). Las radiaciones electromagnéticas de mayor o menor longitud no son visibles al ojo humano (tabla 1.6).

Tabla 1.6 Diferentes tipos de radiaciones electromagnéticas.

Regiones del espectro electromagnético	
Radiación	Longitud de onda
Rayos γ	< 10 pm
Rayos X	< 10 nm
Ultravioleta lejano	< 200 nm
Ultravioleta cercano	< 380 nm
Visible	< 750 nm
Infrarrojo cercano	< 2.5 μm
Infrarrojo medio	< 50 μm
Infrarrojo lejano	< 1 mm
Microondas	< 30 cm
Ondas de radio de ultra alta frecuencia	< 1 m
Ondas de radio de muy alta frecuencia	< 10 m
Onda corta	< 180 m
Onda media (AM)	< 650 m
Onda larga	< 10 Km
Ondas de radio de muy baja frecuencia	> 10 Km

El color que presenta una sustancia es realmente el complementario del de la radiación que absorbe, ya que corresponde a la radiación que refleja. Así, una

sustancia que absorbe radiación correspondiente al color azul ($\lambda = 430-480$ nm) tiene color amarillo, mientras que otra que absorbe radiación amarilla, presenta color azul. La relación entre la radiación absorbida y el color reflejado por una sustancia se muestra en la tabla 1.7.

Tabla 1.7 Radiación absorbida y color observado.

Longitud de onda (nm)	Radiación absorbida	Color observado (complementario)
< 400	Zona UV (incoloro)	Incoloro
400-430	Violeta	Verde-amarillo
430-480	Azul	Amarillo
480-490	Verde-Azul	Naranja
490-510	Azul-verde	Rojo
510-530	Verde	Purpura
530-570	Amarillo-verde	Violeta
570-580	Amarillo	Azul
580-600	Naranja	Verde-Azul
600-680	Rojo	Azul-Verde
680-750	Purpura	Verde
> 750 nm	Zona IR (incoloro)	Incoloro

Si el contenido energético de la radiación incidente se corresponde con la diferencia de energía entre un nivel energético ocupado por un electrón y otro vacío, se produce la transición electrónica entre el estado fundamental y el correspondiente estado excitado (figura 1.9); es decir, la percepción del color está asociada con transiciones electrónicas entre niveles permitidos. Una vez que el sistema vuelve al estado fundamental, mediante diversos mecanismos de relajación, se emite energía, que puede ser en forma de radiación (fluorescencia, color, etc.).^[45]

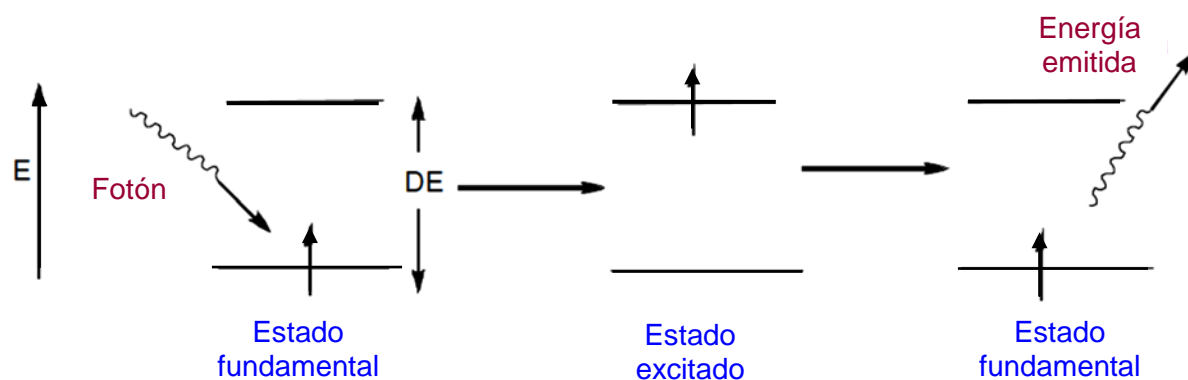


Figura 1.9 Transiciones electrónicas inducidas por la absorción de energía.

1.7 Maxilon Blue 5G

El colorante Maxilon Blue 5G es un tipo de tinte básico el cual es preparado con colorantes amarillo, azul marino y negro como base y colorantes verde azul, turquesa y verde olivo como componentes oscuros. El colorante Maxilon Blue 5G pertenece al grupo cromóforo oxazina (tabla 1.5), tiene un peso molecular de 359.89 uma y un tamaño molecular de 19.2\AA (Sepúlveda, Febrero 2011).^[46]

Es utilizado principalmente para teñir la fibra acrílica, este puede ser combinado con otros colorantes para obtener el tono adecuado. Se prepara mediante condensación del N,N-dietil-N-(3-metoxi-4-nitrosfenil) con 3-(dietilamina)fenol (figura 1.10).

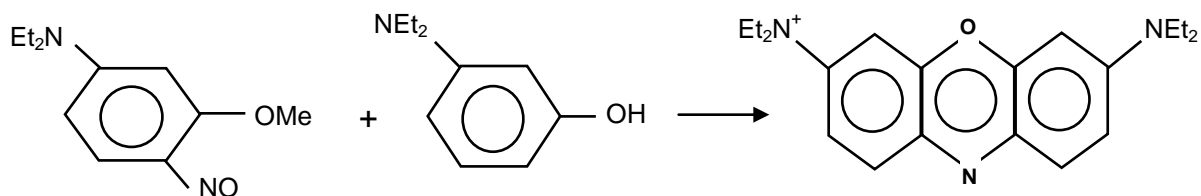


Figura 1.10 Reacción de obtención del colorante Maxilon Blue 5G.

La fórmula de Maxilon Blue 5G a degradar es la siguiente (figura 1.11).

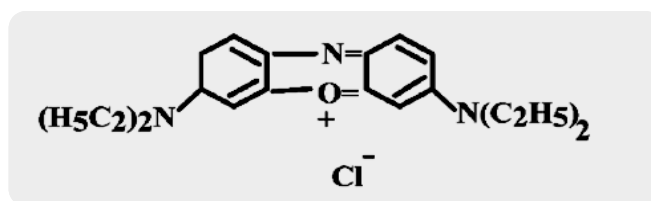


Figura 1.11 Fórmula del colorante Maxilon Blue 5G.

La hoja de seguridad (Huntsman International, LLC. MSDS) presenta los siguientes parámetros que determinan la toxicidad del colorante en la tabla 1.8:

Tabla 1.8 Datos toxicológicos del colorante Maxilon Blue 5G.

Parámetros	
DBO (mg/g)	267
DQO (mg/g)	837
pH	4.5

Efectos potenciales a la salud.

Contiene ácido acético. La inhalación de los vapores de ácido acético puede causar irritación a las membranas mucosas del sistema respiratorio, con congestión de la faringe a altas concentraciones de vapores. Repetidas inhalaciones de los vapores pueden causar una inflamación crónica del tracto superior respiratorio y bronquitis crónica. En la piel puede causar dermatitis y en los ojos causa irritación y posible daño en la retina; el ingerirlo causa irritación en el tracto digestivo el cual puede resultar en la perforación del esófago, vómitos y dolor de la garganta.

Medidas de seguridad.

- Ojos. Inmediatamente lave los ojos con abundante flujo de agua durante 15 minutos hasta que el químico sea removido.

- Piel. Si la ropa esta contaminada quite y lave antes de rehusarla. Limpie inmediatamente con jabón y suficiente agua.
- Inhalación. Salga a un lugar ventilado, si no cuenta con mascarilla de respiración artificial.
- Ingestión. No induzca el vómito.

Si persisten molestias en alguno de los casos anteriores busque atención médica.

Este colorante es usualmente utilizado en la industria textil, en la etapa del teñido de la fibra acrílica, y la corriente utilizada es desechada con el agua de proceso, el cual es tratada con microorganismos que eliminan los contaminantes, sin embargo este tratamiento biológico no es eficiente y las descargas de agua a las lagunas presentan aún colorante que hace evidente la contaminación generada.

1.8 Antecedentes.

Mediante los siguientes catalizadores: TiO_2 , SnO_2 y $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ inmovilizados sobre una superficie conductora transparente, formando una celda electrolítica con un contraelectrodo de platino se observó la eliminación total del color después de 30 minutos de irradiación. Al irradiar con $\lambda > 300 \text{ nm}$, una solución que contenía los colorantes naranja ácido-7 o naftol azul-negro, manteniendo un potencial positivo en el fotoelectrodo para minimizar la recombinación electrón-hueco (Vinodgopal y Kamat, 1996).^[47]

Se estudió la degradación de ocho colorantes comerciales de diferentes tipos: reactivo, directo, ácido y catiónico; utilizando suspensiones de TiO_2 y luz solar como fuente de radiación, se obtuvo un 90 % de decoloración y un 60 % de reducción del COT (acompañado por la formación de iones cloruro y sulfato) después de 240 minutos de irradiación (Y. Wang, 2000).^[48]

Con relación a los costos de cada tratamiento de colorante mediante la oxidación avanzada, se han informado algunas cifras basadas en el consumo energético (kWh) necesario para tratar un volumen fijo de colorante (m^3) y reducir el COT, o la concentración inicial del colorante, en un orden de magnitud. Este valor ha sido definido en la literatura como EE/O (en inglés, electric energy per order, kWh/ m^3) (Calgon Carbon Corporation, 1996).^[49]

En otra investigación de degradación de colorantes en efluentes, se encontraron algunas de las ventajas que derivan de la utilización de la electroquímica en ultrasonografía como

- a) Desgasificación en la superficie del electrodo.
- b) Alteración de la capa de difusión, lo que reduce el agotamiento de las especies electroactivas.
- c) La mejora en el transporte de masa de los iones a través de la capa de difusión.

La concentración inicial del colorante Maxilon Blue 5G fue de 15 mg/dm^3 y se degradó por medio de la sonoelectrólisis en 50 min. aprox., no así con la electrolisis y la sonólisis las cuales utilizaron más tiempo para la degradación (J. P. Lorimer y col., 2001).^[50]

En el 2008 se publicó un estudio en el cual, se prepararon películas delgadas de TiO_2/Ag nanocrystalino recubriendo esferas de poliestireno (PS) por el método sol-gel y por la técnica de recubrimiento spin.

Las películas de TiO_2/Ag se prepararon después de la calcinación a una temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas y se utilizaron tres diferentes tamaños de esferas de PS (50, 200 y 400 nm) para el recubrimiento.

El catalizador fue caracterizado por Difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido para revelar sus estructuras y las diferencias

morfológicas y las propiedades fotocatalíticas se evaluaron en la degradación de azul de metileno con radiación UV.

Los resultados de DRX mostraron que todas las películas de TiO_2/Ag presentan una importante fase anatasa. En la fotodegradación, el catalizador recubierto en esferas de PS de 200 nm y dopado con 1 mol% Ag presenta la mejor eficiencia fotocatalítica ya que el azul de metileno se descompone hasta un 100% alrededor de 8 horas (Chung-Chieh Chang y col., 2008).^[51]

Específicamente en el caso del colorante Maxilon Blue 5G, el uso de sepiolita para la eliminación de soluciones acuosas a diferentes tiempos de contacto, velocidad de agitación, concentración inicial del colorante, pHs intensidades iónicas y temperaturas fueron aplicadas en esta investigación, obteniéndose lo siguiente;

1. El proceso de adsorción alcanzó el equilibrio dentro de los 60 min.
2. La velocidad de agitación no tuvo un efecto importante.
3. Se demostró que la adsorción de Maxilon Blue 5G en sepiolita puede ser descrito por la ecuación de pseudo-segundo orden
4. El valor positivo de ΔH^* y ΔG^* muestra que el proceso es endotérmico y no espontáneo.
5. La energía de activación del sistema (E_a) se calculó como 19.25 kJ/mol (Dogan M. y col., 2008).^[52]

Presentar la fotocatalisis como una tecnología simple, económica, eficaz e innovadora, para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por colorantes, encontradas en los efluentes de varios procesos industriales es lo que pretende este proyecto; determinando las condiciones óptimas de operación e identificando los parámetros que rigen el proceso.

El atractivo de esta tecnología radica en su rentabilidad, fácil implementación y uso, y la inversión requerida de capital es mínima, en comparación con otras

tecnologías. La radiación UV proveniente del sol o de fuentes artificiales (lámparas UV), se usa para activar el catalizador (TiO_2) y con él, destruir muchos de los contaminantes orgánicos presentes en efluentes líquidos.

Además permite el cumplimiento de la norma oficial mexicana **NOM-CCA-014-ECOL/1993** y la **NOM-001-ECOL-1997** la cual se enuncia a continuación:

A. NOM-CCA-014-ECOL/1993: La norma oficial mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.

Considera que las descargas de aguas residuales en las redes colectoras, ríos, cuencas, cauces, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua y los derrames de aguas residuales en los suelos o su infiltración en los terrenos, provenientes de la industria textil, provocan efectos adversos en los ecosistemas, por lo que es necesario fijar los límites máximos permisibles que deberán satisfacer dichas descargas, ver anexo 1.

La Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos por conducto de la Comisión Nacional del Agua, es la autoridad competente para vigilar el cumplimiento de la presente norma oficial mexicana, coordinándose con la Secretaría de Marina cuando las descargas sean al mar y con la Secretaría de Salud cuando se trate de saneamiento ambiental.

El incumplimiento de la presente norma oficial mexicana será sancionado conforme a lo dispuesto por la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley de Aguas Nacionales y demás ordenamientos jurídicos aplicables, ver anexo 1. ^[53]

NOTA: Esta norma oficial mexicana coincide parcialmente con la norma Textile Mills (Fabricación de Textiles)-EPA 440/1-82/022 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América.

B. NOM-001-SEMARNAT-1996: la norma oficial mexicana; establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Objetivo y campo de aplicación

Esta norma oficial mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas. Esta norma no se aplica a las descargas de aguas provenientes de drenajes pluviales independientes, ver anexo 2. ^[54]

El estudio de la degradación fotocatalítica del colorante **Maxilon Blue 5G-01 Liq** tiene el propósito de evaluar los catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ preparado por el método sol-gel y soportado en perlas de vidrio. Se estudió la fotocatalisis, en un reactor fotoquímico diseñado en el laboratorio con luz UV.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1 Catalizadores de dióxido de titanio impregnado con estaño al 3%, 6% y 9% en peso.

En este proyecto de investigación se prepararon catalizadores de TiO_2 por el método sol-gel (ver tabla 2.1), impregnado con diferente porcentaje en peso de estaño de 3%, 6% y 9%, además otra de las variables de la síntesis que se modificó fue la temperatura de calcinación del catalizador, siendo de 350 °C y 450°C.

El catalizador impregnado con 3% en peso de estaño fue soportado en perlas de vidrio de 4 mm de diámetro, para estudiar su comportamiento en la actividad fotocatalítica, ya que es probable la recuperación del catalizador después de la reacción.

La variación de las temperaturas en la etapa de calcinación del catalizador se contempla como un parámetro que determine una posible mejora en la degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G.

Tabla 2.1 Catalizadores sintetizados.

Nomenclatura	Presentación	Porcentaje de Estaño	Temperatura de Calcinación (°C)
TiO₂-350	Polvo	0	350
TSn3-350	Polvo	3	350
TSn6-350	Polvo	6	350
TSn9-350	Polvo	9	350
TSn3-450	Polvo	3	450
TSn3/P-450	Perla	3	450

2.2 Síntesis de los catalizadores.

Los reactivos que se mencionan a continuación fueron utilizados para la preparación de los catalizadores.

Ácido nítrico (HNO_3): es un líquido cuyo color varía de incoloro a amarillo pálido, de olor sofocante. Es soluble en agua, generándose calor. No es combustible, pero puede acelerar el quemado de materiales combustibles y causar ignición. Propiedades físicas y termodinámicas; punto de fusión: $-42\text{ }^\circ\text{C}$, punto de ebullición: $86\text{ }^\circ\text{C}$, viscosidad dinámica (a 20°C): 0,746 cps, peso molecular: 63.02 g/mol, grado de pureza: 66.3%.^[55]

Aire (gas): el aire es un gas que se obtiene mediante la compresión de aire atmosférico o a partir de una mezcla elaborada de sus componentes (oxígeno y nitrógeno) mediante la destilación criogénica. El aire no tiene color, olor, ni sabor. No es un gas combustible pero favorece la combustión. Es considerado un gas oxidante.

1-Butanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$): el butanol de marca J.T Baker (alcohol butílico o 1-butanol) es un alcohol primario constituido por 4 carbonos cuya fórmula es $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; es un líquido incoloro, flamable, con un olor característico, su vapor irrita las membranas mucosas produciendo un efecto narcótico a altas concentraciones. El butanol es miscible en solventes orgánicos comunes y parcialmente miscible en agua (Lee *et al.*, 2008).^[56] Propiedades físicas y termodinámicas; punto de ebullición: $118\text{ }^\circ\text{C}$, punto de fusión: $-89\text{ }^\circ\text{C}$, punto de inflamación: $37\text{ }^\circ\text{C}$, viscosidad (a 20°C): 3.7 cSt, peso molecular: 74.121 g/mol, grado de pureza: 99.9%.^[55]

Butóxido de titanio IV ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$): nombre químico ácido ortotitánico tetrabutilester de la marca Aldrich, cuyo peso molecular es de 340.32 g/mol, densidad de 1.00 g/cm^3 , con un punto de fusión de $55\text{ }^\circ\text{C}$, punto de ebullición de $206\text{ }^\circ\text{C}$ y grado de pureza de 97%.^[55]

Cloruro de estaño II, dihidratado (SnCl_2): agente fuertemente reductor. Reacciona fuertemente con peróxidos y agentes oxidantes, al calentarla intensamente forma humos corrosivos y tóxicos. La sustancia absorbe oxígeno del aire y forma oxiclورو insoluble, soluble en agua, álcalis, ácido tartárico y etanol. Propiedades físicas y termodinámicas; punto de ebullición: 623 °C, punto de fusión: 246.8 °C, peso molecular: 189.61 g/mol. ^[55]

a) Preparación del precursor de dióxido de titanio impregnado con estaño.

El método de síntesis empleado es sol-gel ^[57]. Se pesa la cantidad de alcóxido (butóxido de titanio IV, 97% Aldrich) dentro de una cámara con atmósfera inerte de N_2 , el alcóxido es mezclado con $\frac{3}{4}$ partes del peso total del alcohol (1-butanol, 99.9% J.T.Baker) en un reactor de vidrio de 500 mL de capacidad, utilizando un agitador mecánico se homogeniza la mezcla durante 1 hora a 1000 rpm. Posteriormente, se añade gota a gota el resto del alcohol total, la cantidad de agua destilada calculada para llevar a cabo la hidrólisis (sol) y el ácido nítrico (HNO_3 , 66.3% Baker) para obtener 4 de pH. El estaño (Sn) es agregado en un 3, 6 y 9 % de peso para cada catalizador y se agita la mezcla durante 10 min (figura 2.1).

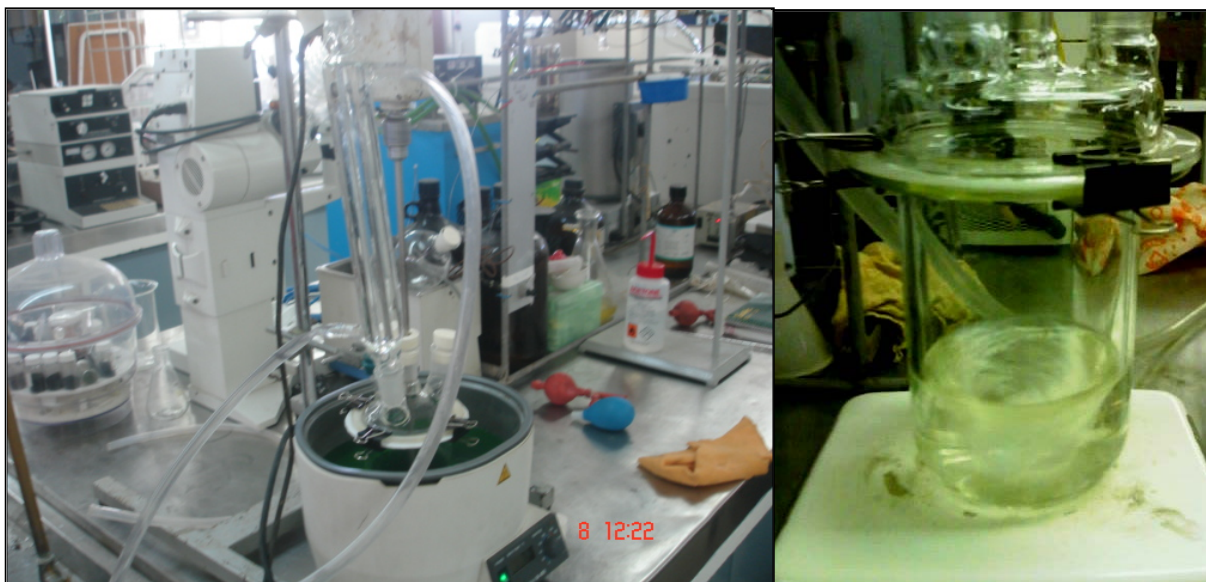


Figura 2.1 Preparación del catalizador.

b) Soporte del precursor sobre las perlas de vidrio.

El precursor de dióxido de titanio impregnado con estaño es soportado en las perlas de vidrio por medio de la técnica dip-coating. Las perlas son previamente tratadas con metanol y agua destilada por 3 horas en un baño de ultrasonido y secado 24 horas a 80 °C. Las perlas de vidrio soportadas son añejadas (reposo) durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente secadas a 100 °C durante 24 horas. El polvo se obtuvo con el resto de la solución, el cual recibió un tratamiento hidrotérmico con reflujo en un baño de etilenglicol a una temperatura constante de 65°C durante 2 horas, añejado y secado ver figura 2.2, como el tratamiento que recibieron las perlas.



Figura 2.2 Etapa de añejamiento del catalizador.

c) Calcinación de las perlas y el polvo.

Las perlas y el polvo fueron calcinados a 350 °C y 450 °C durante 2 horas en atmósfera dinámica con aire aproximadamente de 20 mL/min y una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran el procedimiento de elaboración de los catalizadores:

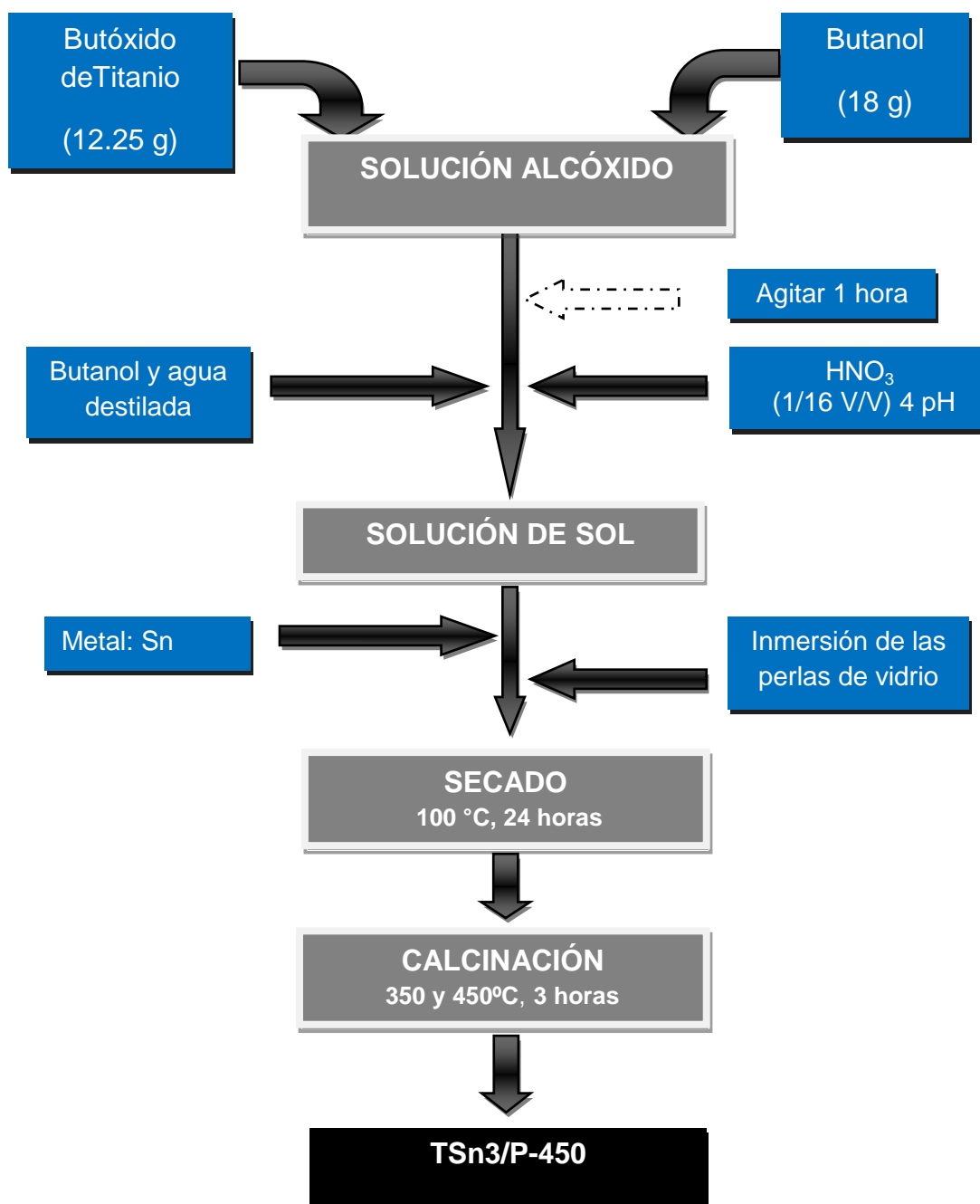


Figura 2.3 Diagrama de flujo de la síntesis del catalizador soportado en perlas de vidrio por el método sol-gel.

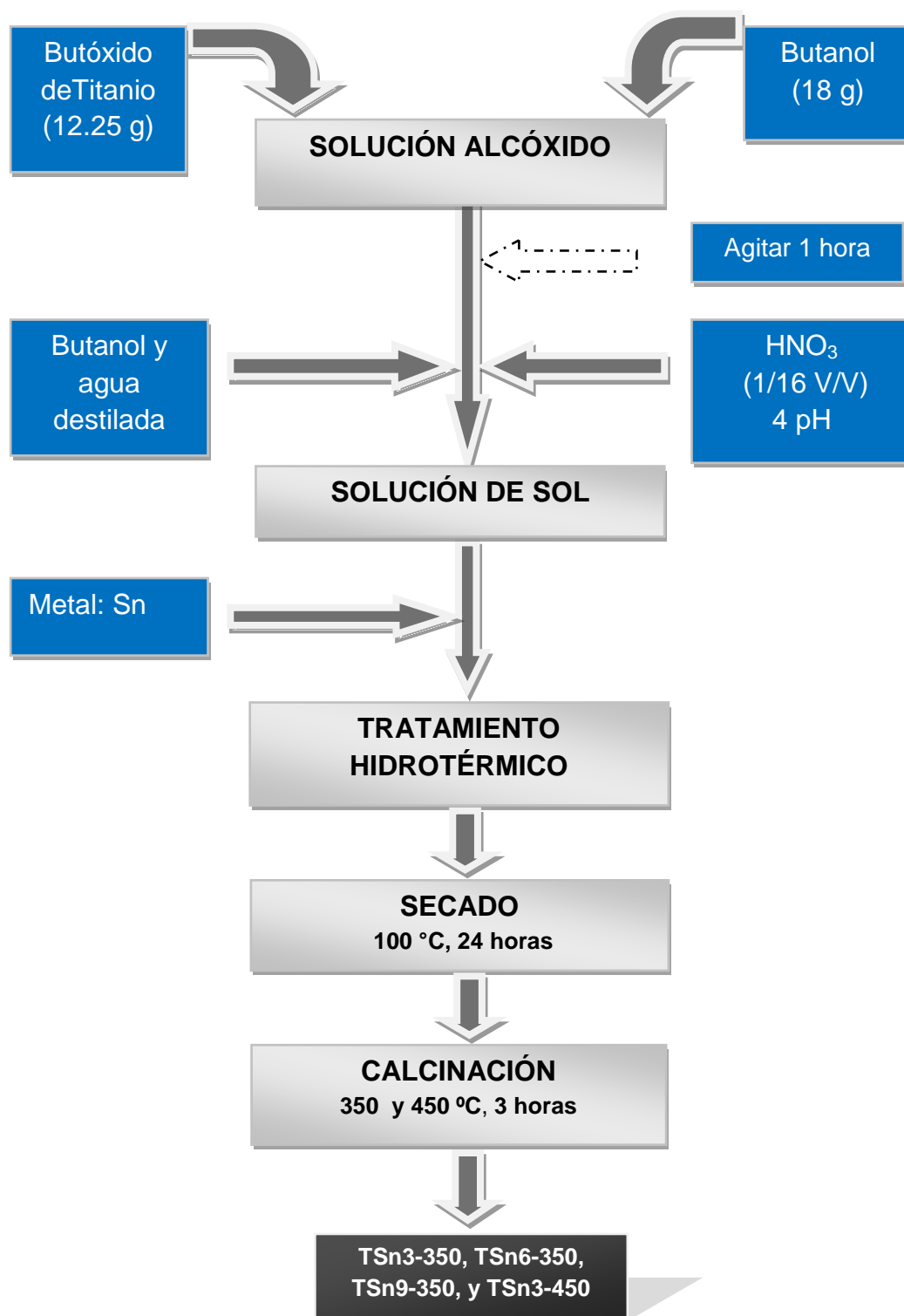


Figura 2.4 Diagrama de flujo de la síntesis del catalizador en polvo por el método sol-gel.

2.3 Técnicas de caracterización.

En este proyecto se emplearon técnicas de caracterización en los catalizadores de dióxido de titanio soportado con estaño ($\text{TiO}_2\text{-Sn}$) y dióxido de titanio (TiO_2) para poder determinar las propiedades que permitan una mejora a la actividad fotocatalítica.

2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y Análisis térmicodiferencial (DTA).

Con estos análisis se determinó la estabilidad de los catalizadores sintetizados: como la pérdida de peso principalmente por la eliminación del agua y materia orgánica contenida en el precursor y los intervalos de temperatura en la cuál dichos materiales sufren cambios estructurales por efectos de temperatura como transiciones de fase (fusión, inversión en la estructura cristalina, evaporación, sublimación) o cambios químicos (reacciones de disociación, descomposición, oxidación, reducción). Se evaluó la temperatura a la cual el catalizador ya no tiene pérdida de peso, además se estudió los cambios térmicos posibles debido a reordenamientos estructurales del catalizador.

Para este análisis, se utilizó un equipo TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA con el que se cuenta en los laboratorios del posgrado en Ingeniería Química del ITCM.

2.3.2 Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X permitirá caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección $[h\ k\ l]$. Esta técnica puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como cuantitativo, identificando con esto los compuestos químicos cristalinos que constituyen el catalizador. Para este análisis se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS D8 Advance, en el cual se emplean 0.5 gr de muestra y el método de polvos.

2.3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

El analizador de adsorción física marca Quantachrome modelo Autosorb - 1 trabaja con los gases nitrógeno y helio, para determinar el área de la superficie y realizar el análisis del tamaño de poro, en este caso utilizó el gas nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, operando en forma automática por medio de un software. La determinación del área específica de la muestra, se realiza a partir de las isotermas de adsorción utilizando el modelo BET para adsorción en multicapas.

2.3.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.

La energía de banda prohibida (E_g) propuesta por Ibáñez y cols ^[58] se calculó mediante esta técnica, la cual consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra longitud de onda. La posición de este punto, en términos de longitud de onda (λ_g), se localiza en la intersección de las dos líneas tangentes a la curva. El valor de la E_g para el dióxido de titanio comercial (Degussa) es localizada alrededor de 3.1 electronvolts (eV), la cual se calculó con la siguiente expresión:

$$E_g = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) eV \quad (7)$$

Este análisis se llevó a cabo con una esfera de integración acoplada al espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-240. Para la realización de los análisis sólo es necesario secar la muestra y molerla para poder colocarla en el portamuestra. Se usó sulfato de bario como referencia. ^[59]

2.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos, la cual normalmente es utilizada para entender el comportamiento de las superficies. Así, un examen por microscopia de

electrones es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) determina la distribución de tamaño y localización de los componentes específicos; para el caso presente se trata de partículas metálicas o metales soportados en los catalizadores de TiO_2 en este caso dopados con Sn de los materiales micro y mesoporosos.

En este análisis se utilizó un equipo SEM Hitachi S-5500 acoplado con análisis elemental el cual se llevó a cabo en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

2.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La técnica tiene como finalidad observar la estructura interna y los detalles ultraestructurales de la muestra analizada. Es muy empleada para indicar el tamaño del cristal del metal soportado, y cambios en su estructura, tamaño y posición, debido al uso del catalizador.

Es muy útil para obtener datos de:

- ✓ Morfología (tamaño y forma)
- ✓ Cristalografía (disposición y orientación)
- ✓ Composición (concentración).

2.4 Actividad fotocatalítica

Las pruebas fotocatalíticas de cada uno de los catalizadores se llevó a cabo en la degradación del colorante Maxilon Blue 5G; las reacciones se realizaron en un sistema de oxidación el cuál consta de un reactor por intermitente, lámpara UV AQUA advantage-2 Trojan Technologies inc. de 25 watts (figura 2.5).

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones fueron las siguientes:

Temperatura = 30 °C

Presión = atmosférica

Masa del catalizador = 0.20 g

O₂ = 28 mL/s

Concentración de Maxilon Blue 5G = 20 ppm

Volumen de la solución = 250 mL

Tiempo de reacción = 2 a 7 horas.

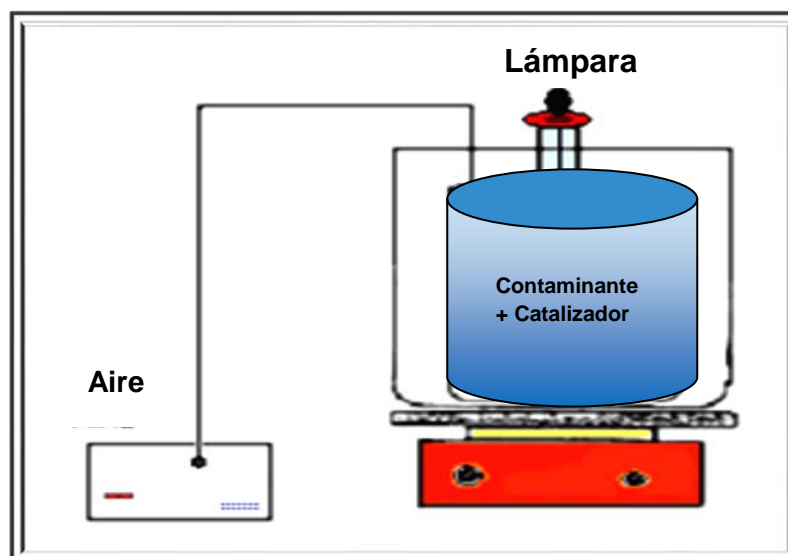


Figura 2.5 Diagrama del sistema de reacción del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores en forma de polvos.

El sistema está provisto de agitación constante. La concentración del colorante se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis Milton Roy 21 D.

Para las pruebas fotocatalíticas del catalizador TSn3/P-450 se utilizó un sistema de oxidación, el cuál consta de un reactor semicontinuo con una lámpara UV AQUA advantage-2 Trojan Technologies inc. de 25 watts (figura 2.6).

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones fueron las siguientes:

Temperatura = 30 °C

Presión = atmosférica

Masa del catalizador = 150 perlas con catalizador de TSn3/P-450

O₂ = 28 mL/s

Concentración de Maxilon Blue 5G = 20 ppm

Volumen de la solución = 250 mL

Tiempo de reacción = 6 horas y media.

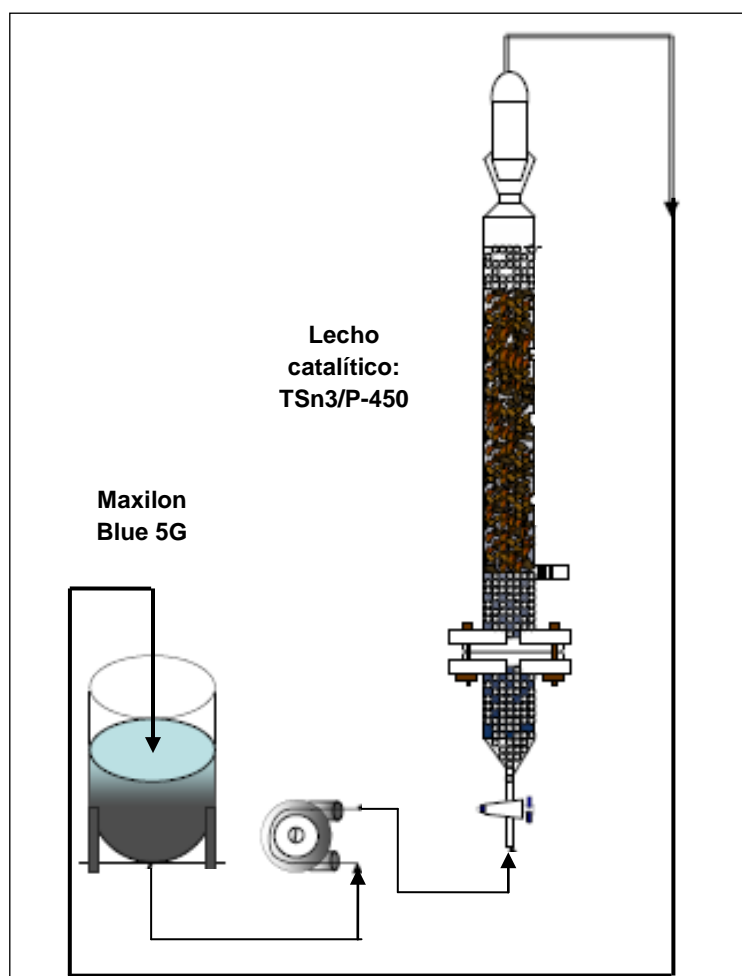


Figura 2.6 Diagrama del sistema de reacción para prueba del catalizador TSn3/P-450.

2.4.1 Espectrofotometría UV-Vis.

La espectrofotometría se refiere a la medición relativa de la luz transmitida como una función de longitud de onda. Las mediciones son relativas porque la intensidad de luz transmitida por el material muestra (I_s) está relacionada con la intensidad de la luz transmitida por el material de referencia (I_r) o “blanco”. La transmitancia, entonces es la relación entre $\frac{I_s}{I_r}$. Por la ley de Beer, la transmitancia (T) esta relacionada inversamente proporcional con la concentración (c) de la sustancias absorbentes y la longitud del paso de luz (b) a través de la muestra. ^[60]

$$T = \frac{I_s}{I_r} = 10^{-abc} \quad (8)$$

Aunque la espectrofotometría mide la cantidad relativa de luz transmitida. Este valor es comúnmente convertido a absorbancia, por una tabla o por conversión electrónica, para observar los resultados directamente en absorbancia (*absorbancia* $A = -\log T$). Esta es directamente proporcional a la concentración, por lo tanto de mayor utilidad para el operador.

$$A = abc. \quad (9)$$

Esta ecuación se mantiene para soluciones “verdaderas”. Pues las partículas en suspensión pueden causar errores. Estas absorben y dispersan luz pero de una forma no relacionada a la ley de Beer. Generalmente, se desean los resultados en absorbancia para relacionarlos directamente con la concentración por la ley de Beer,

$$\text{Absorbancia} = \text{absortividad} \times \text{long. de paso} \times \text{concentración}. \quad (10)$$

Cuando se utiliza la absorbancia, se puede construir una curva de calibración de la solución problema con los valores de absorbancia contra los valores de concentración de las muestras estándar. La concentración desconocida de las sustancias se obtendrá interpolando los valores de absorbancia en la curva estándar

construida. Las mediciones de absorbancia son muy útiles para estudios cinéticos y para reacciones que no cumplen con la ley de Beer y por lo tanto no tienen una curva estándar lineal.

Por medio de espectrofotometría UV-Vis se realizaron las mediciones de concentración del colorante Maxilon Blue 5G y se calculó la cinética de reacción.

Obtención de la curva de calibración.

Como primer término, se calculó la curva de calibración del colorante, para poder determinar las diferentes concentraciones que se obtienen a lo largo de la reacción. La longitud de onda utilizada es de 654 nm, y se utilizaron concentraciones del colorante Maxilon Blue 5G de 10, 15, 20 y 25 partes por millón (ppm), figura 2.7.



Figura 2.7 Muestras estándar del colorante Maxilon Blue 5G.

La curva de calibración es de tendencia lineal, con la ecuación dada y = $0.0801x + 0.0517$ obtenida mediante regresión lineal, para los cálculos de las concentraciones a medir, ver figura 2.8.

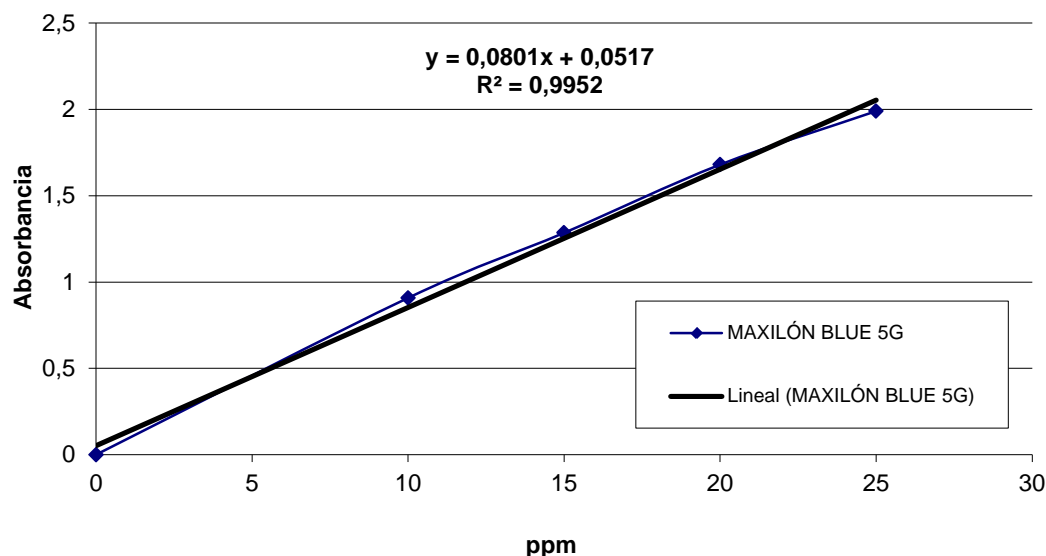


Figura 2.8 Curva de calibración del colorante Maxilon Blue 5G.

2.5 Análisis de la calidad del agua contaminada con colorante Maxilon Blue 5G.

Al término de las reacciones, se realizaron pruebas de DBO, DBO5 y DQO, para analizar si se descontaminó el agua con presencia de Maxilon Blue 5G y así cumplir la NORMA Oficial Mexicana **NOM-CCA-014-ECOL/1993** (anexo 1), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil.

2.5.1 Demanda bioquímica de oxígeno en 5 días (DBO₅).

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es la cantidad de oxígeno usado por la actividad respiratoria de los microorganismos que utilizan la materia orgánica del agua residual para crecer y para metabolizar a partir de ella y de otros microorganismos sus componentes celulares. Es necesario distinguir entre el ensayo del la DBO y otros ensayos que se le realizan a las aguas contaminadas como los ensayos del TOC (carbón orgánico total) y de la DQO (demanda química de oxígeno). Los resultados de estos ensayos guardan ciertas relaciones entre sí, pero

tienen significados diferentes. La DBO_5 se mide como mg/L o ppm de O_2 consumidas durante un período de 5 días a $20\text{ }^\circ\text{C}$ en la oscuridad. La DBO es la medida por excelencia utilizada por las agencias reguladoras en todo el mundo para medir el impacto de la contaminación causada por las aguas residuales. ^[61]

2.5.2 Demanda química de oxígeno DQO

Es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la totalidad de la materia oxidable, tanto orgánica como mineral. Se mide en ppm o mg/L. Es el resultado de una oxidación química en húmedo por medio de mezcla sulfo-crómica en caliente. Guarda cierta relación con la DBO_5 , siendo esta última una fracción de la primera que oscila entre el 2 y el 70 %. En desechos poco biodegradables como la gasolina y los hidrocarburos, se dan las relaciones mas bajas. En aguas poco contaminadas deberá ser inferior a 50 ppm.

La demanda bioquímica de oxígeno al quinto día (DBO_5), la residual ($DBOr$) y demanda química de oxígeno (DQO) se calcularon de acuerdo a lo reportado en la literatura, empleando la siguiente ecuación: ^[61]

$$DBO_5 = DBO_u (1 - e^{-kt}) \quad (11)$$

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de esta investigación proporcionan bases para entender el comportamiento de los catalizadores preparados y las condiciones que contribuyen a que las reacciones de degradación del colorante *Maxilon Blue 5G* se desarrollen favorablemente.

3.1 Análisis termogravimétrico (TGA) y Análisis térmicodiferencial (DTA).

La figura 3.1 presenta la curva del análisis termogravimétrico (TGA) que indica la pérdida de peso del precursor del catalizador de TiO_2 en función de la temperatura, siendo este alrededor de un 13% en el intervalo de 40 a 400°C, lo que sugiere pérdida de agua y combustión de materia orgánica; sin embargo, a partir de los 400 °C hasta 500 °C, el dióxido de titanio no registra pérdida de peso debido a que el material presenta un ordenamiento estructural. En la curva del análisis térmico diferencial (DTA) se observan picos exotérmicos a los 90°C, 210° y 280 °C debido a evaporación de agua y la combustión de la materia orgánica^[62], también se observan picos endotérmicos a 230 °C y 390 °C. Después de los 400 °C los picos son de menor intensidad estos corresponden a reordenamientos estructurales y cambios de fase cristalina rutilo y anatasa.

La figura 3.2 del precursor del catalizador de dióxido de titanio impregnado con 3% peso de estaño, presenta características similares al TiO_2 , aunque se puede observar en ambas curvaturas (TGA-DTA) pérdida de materia orgánica y reordenamiento estructural en el material alrededor de 90 °C, 225 °C, 260 °C y 450 °C en el cual se registran picos exotérmicos, hay picos exotérmicos a 250 °C, 280 °C.

En el caso de las siguientes figuras 3.3 y 3.4, muestran una pérdida de peso de menos del 10% y estabilidad en su estructura después de 400 °C con picos endotérmicos menos intensos, el comportamiento es similar en ambos precursores.

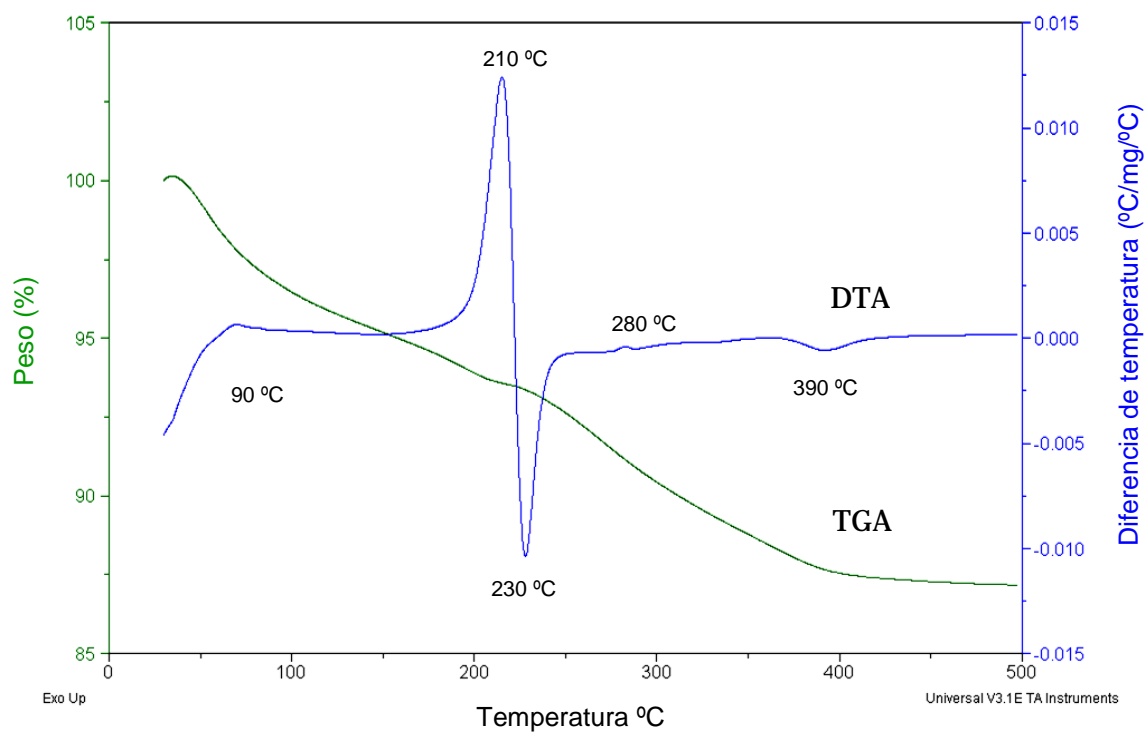


Figura 3.1 Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti}(\text{OH})_4$ correspondiente al catalizador TiO_2 -350.

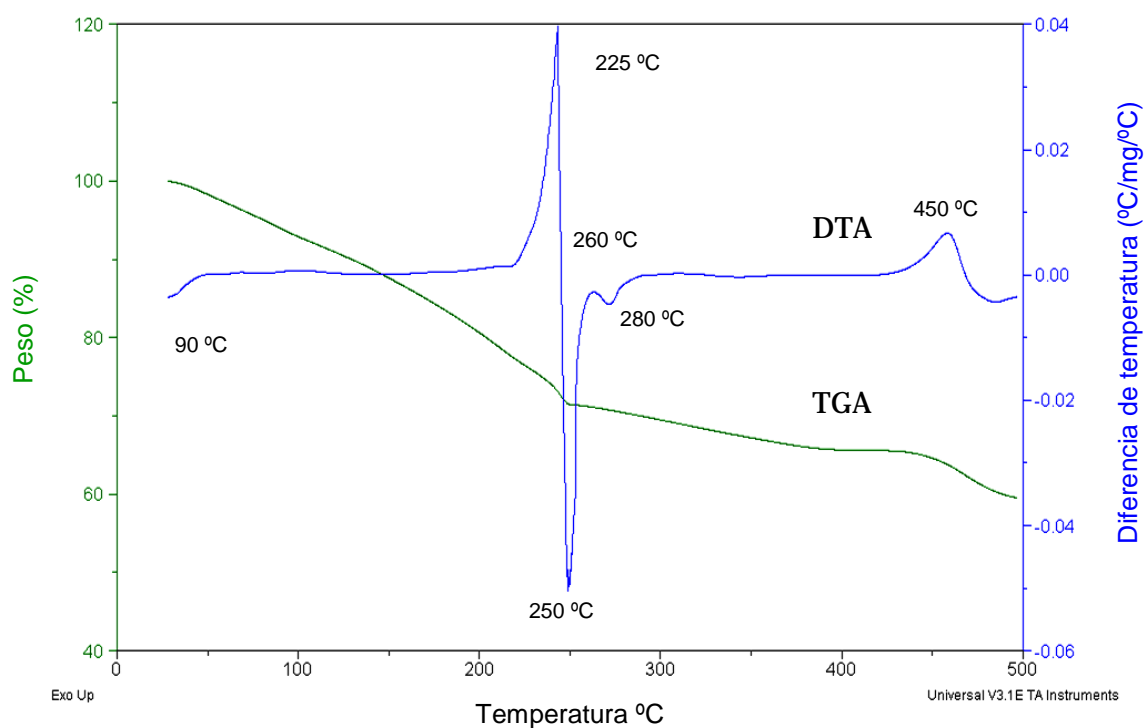


Figura 3.2 Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -Sn correspondiente al catalizador TSn3-350.

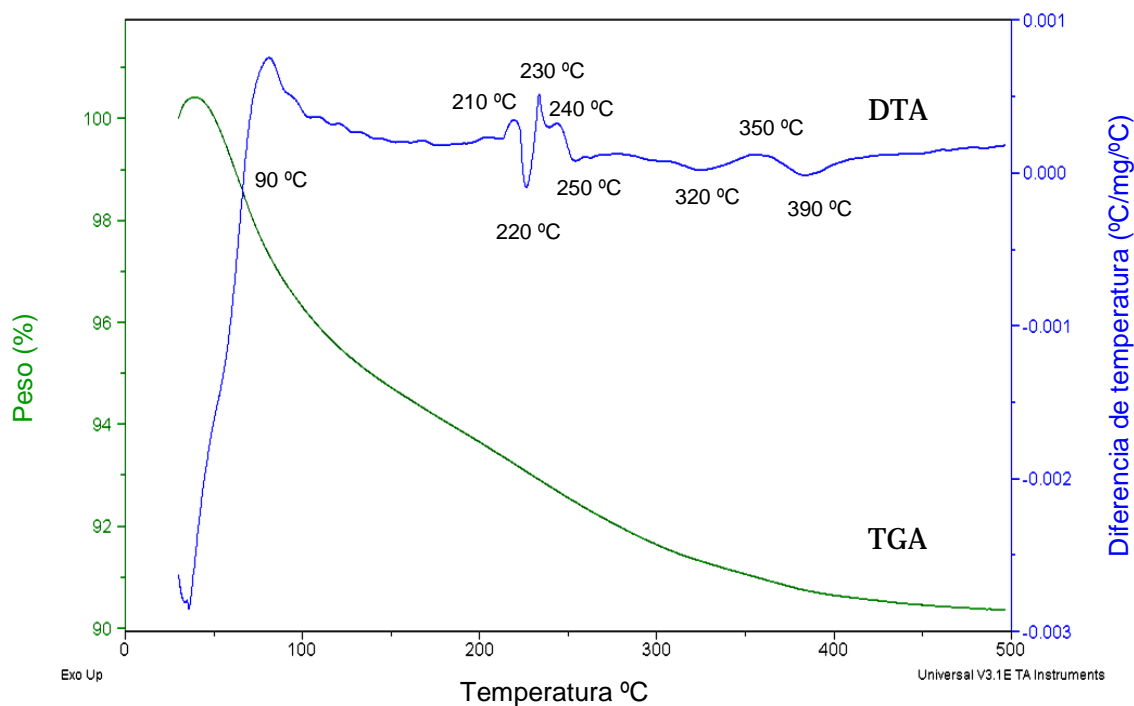


Figura 3.3 Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Sn}$ correspondiente al catalizador TSn6-350.

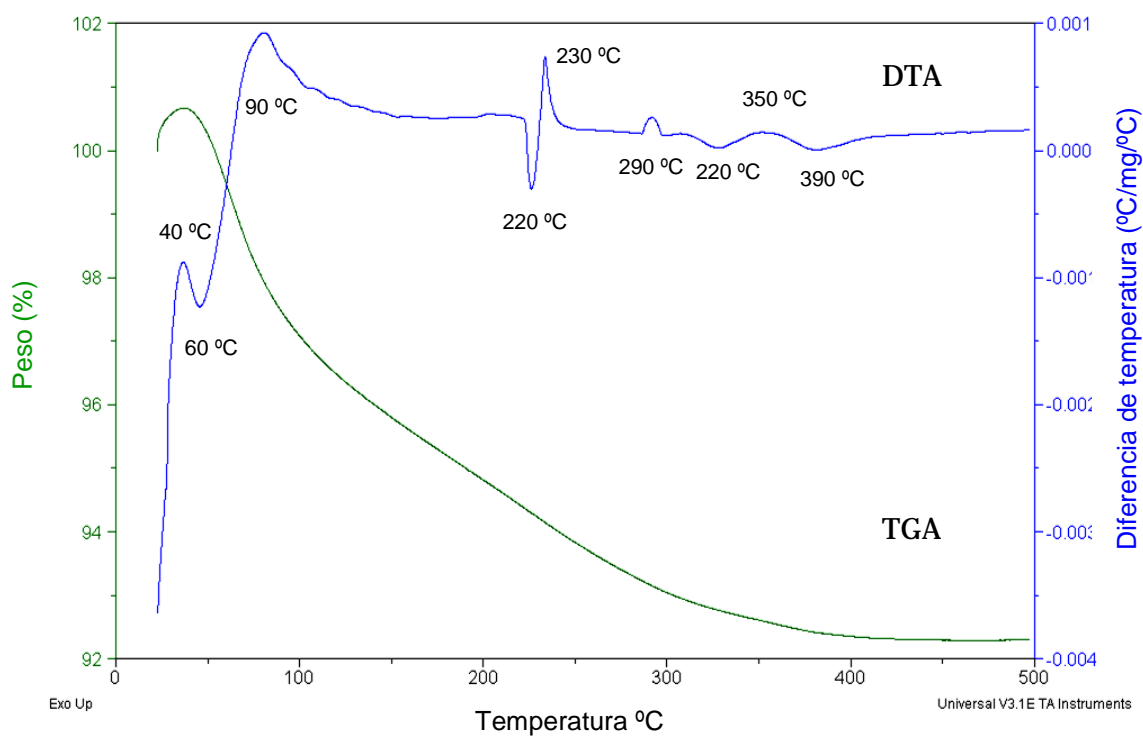


Figura 3.4 Análisis TGA-DTA del precursor $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Sn}$ correspondiente al catalizador TSn9-350.

3.2. Energía de banda prohibida.

La determinación de la longitud de onda de activación del catalizador se hace por medio de la técnica de reflectancia difusa. Con esta técnica es posible estimar la energía de la banda prohibida (E_g) para cada catalizador.

Dvoranová y col (2002) ^[63] reportan 3.2 eV, para fase anatasa y 3.02 eV para la fase rutilo, valores semejantes, coincidiendo que son valores de E_g adecuados para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de reflectancia difusa de los materiales sintetizados, así como la longitud de onda a la cual el catalizador se activa; en el caso del TiO_2 (figura 3.5) la longitud de onda resultante fué 395 nm que corresponde a una energía de banda prohibida (E_g) de 3.16 eV.

Los cálculos se obtuvieron mediante la ecuación 7 vista en el capítulo anterior.

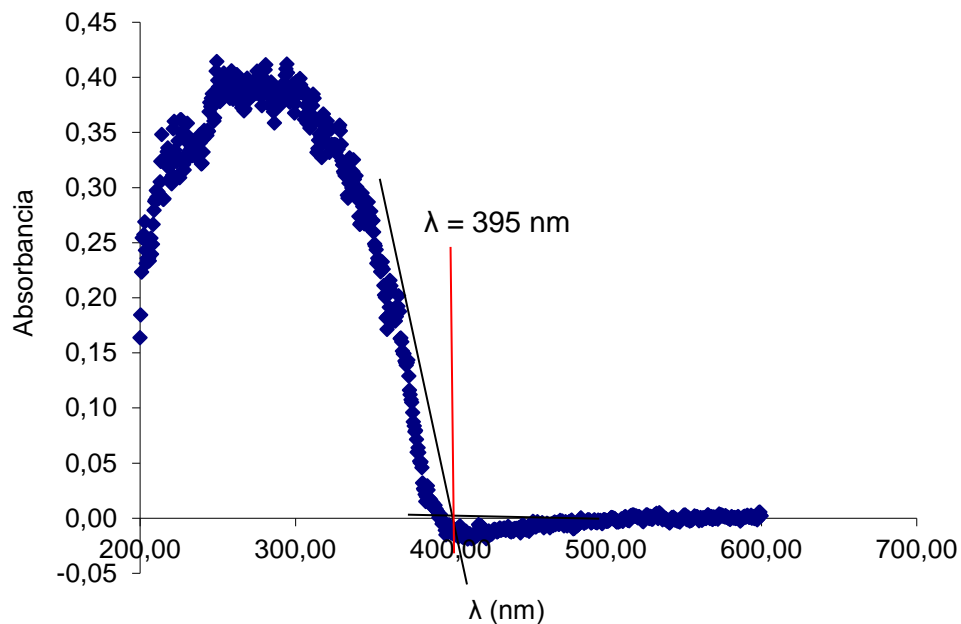


Figura 3.5 Espectro de absorción del catalizador TiO_2 .

En la figura 3.6, correspondiente al espectro de absorción del catalizador TSn3-350, el cual su longitud de onda resultante fue de 411 nm, con una energía de banda prohibida de 3.02 eV. Este catalizador presentó la energía de banda prohibida más baja.

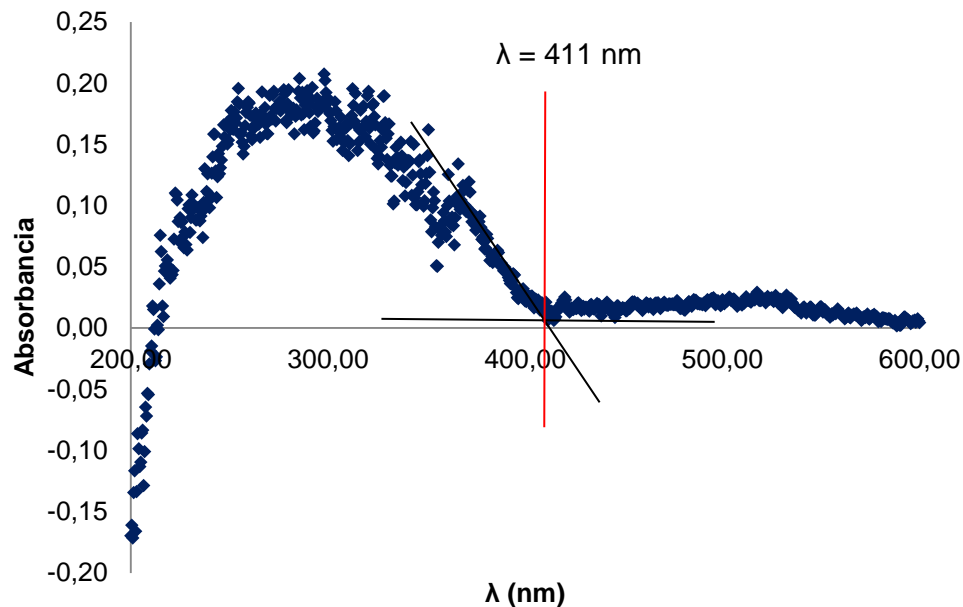


Figura 3.6 Espectro de absorción del catalizador TSn3-350.

Los espectros de absorción de los catalizadores TSn6-350 y TSn9-350 tienen una longitud de onda resultante de 398 nm y 395 nm, con energía de banda prohibida de 3.12 eV y 3.16 eV, energía de banda prohibida similar al dióxido de titanio sintetizado (figura 3.7 y 3.8).

El catalizador TSn3-450 presenta un espectro de absorción con una longitud de onda de 382 nm y energía de banda prohibida de 3.22 eV la más alta en comparación con los otros catalizadores, ver figura 3.9.

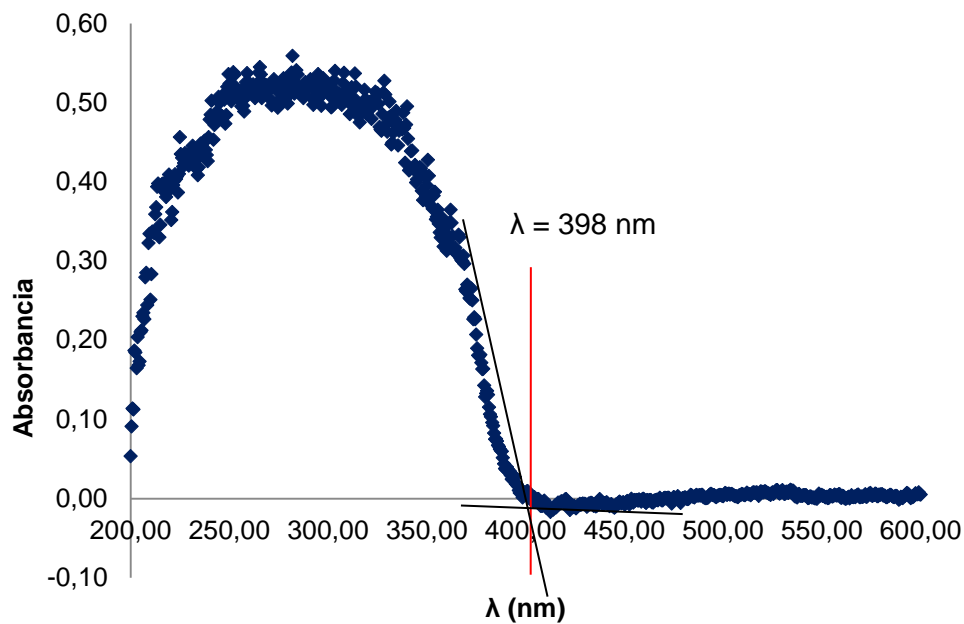


Figura 3.7 Espectro de absorción del catalizador TSn6-350.

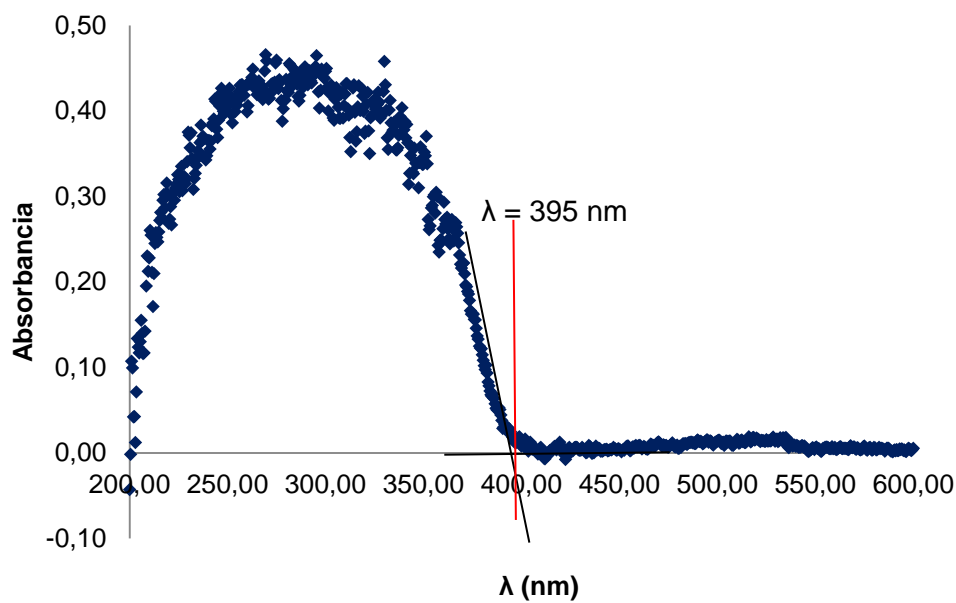


Figura 3.8 Espectro de absorción del catalizador TSn9-350.

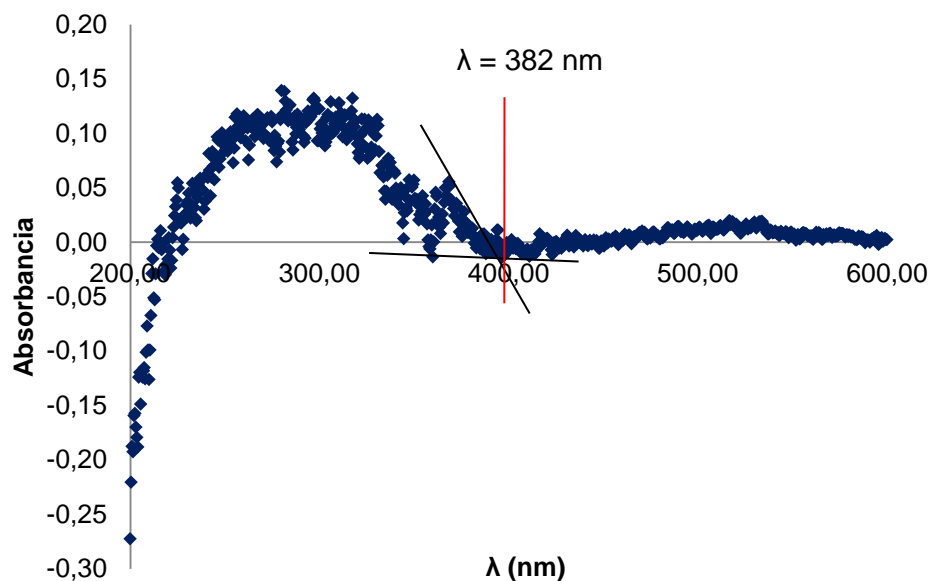


Figura 3.9 Espectro de absorción del catalizador TSn3-450.

La siguiente tabla resume los valores obtenidos en el análisis a los catalizadores.

Tabla 3.1 Longitud de onda y energía de banda prohibida.

Catalizadores	Temperatura °C	λ (nm)	E_g (eV)
TiO ₂ Degussa P-25	-----	387	3.20
TiO ₂ -350	350	395	3.16
TSn3-350	350	411	3.02
TSn6-350	350	398	3.12
TSn9-350	350	395	3.16
TSn3-450	450	382	3.22

En la tabla 3.1 se muestran los valores de longitud de onda y energía de la banda prohibida para el dióxido de titanio preparado por sol gel, así como el de los catalizadores impregnados con estaño.

La energía de banda prohibida en todos los casos se encuentra alrededor de 3.1 eV, el cual es un valor adecuado para las reacciones fotocatalíticas. La impregnación con estaño de la titania ocasionó incremento ligero del valor de la E_g respecto a la titania pura, estas últimas tienen un valor similar a la del dióxido de titanio comercial (Degussa P-25) $E_g = 3.1 \text{ eV}$ ^[58]; sin embargo, el catalizador TSn3-450 calcinado a 450 °C obtuvo un valor de $E_g = 3.22 \text{ eV}$, siendo mejor este resultado para la reacción de oxidación reducción del colorante Maxilon Blue 5G.

3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).

Este análisis permite determinar las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en catalizadores, con la finalidad de calcular el área específica de estos materiales, el diámetro promedio de poro y el volumen promedio de poro.

Las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 muestran isothermas de adsorción-desorción de N_2 , todos los catalizadores tienen isothermas de tipo IV características de materiales mesoporosos, corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

La histéresis para TiO_2 es de tipo H1 propia de materiales con tamaño y forma de poro uniforme. La adición del estaño modificó esencialmente el fenómeno de desorción, presentando un tipo de histéresis H3, generalmente encontrados en sólidos constituidos de agregados o aglomerados de partículas, generando una forma de poro de tamaño de 73, 82 y 88 Å y forma no uniforme en los catalizadores TSn9-350, TSn6-350 y TSn3-350 (ver figuras 3.11, 3.12 y 3.13).

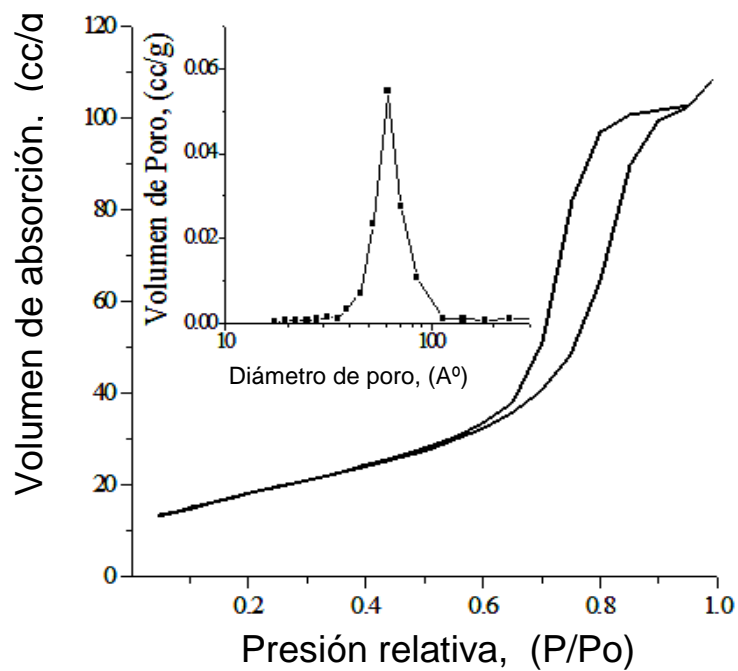


Figura 3.10 Isotherma del catalizador TiO₂-350.

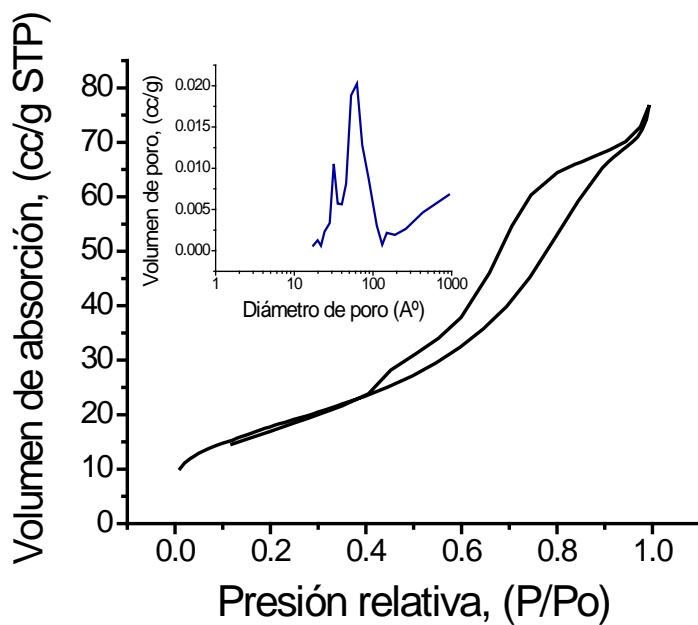


Figura 3.11 Isotherma del catalizador TSn₃-350.

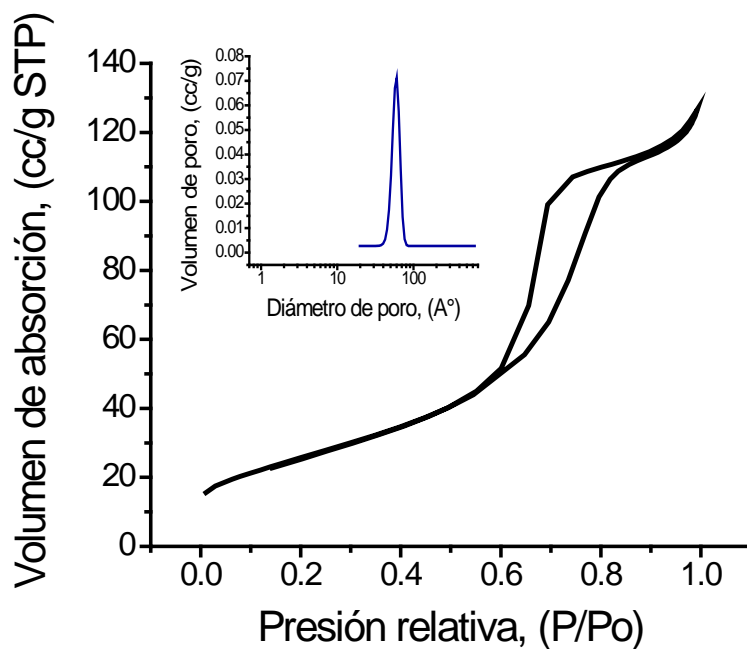


Figura 3.12 Isotherma del catalizador TSn6-350.

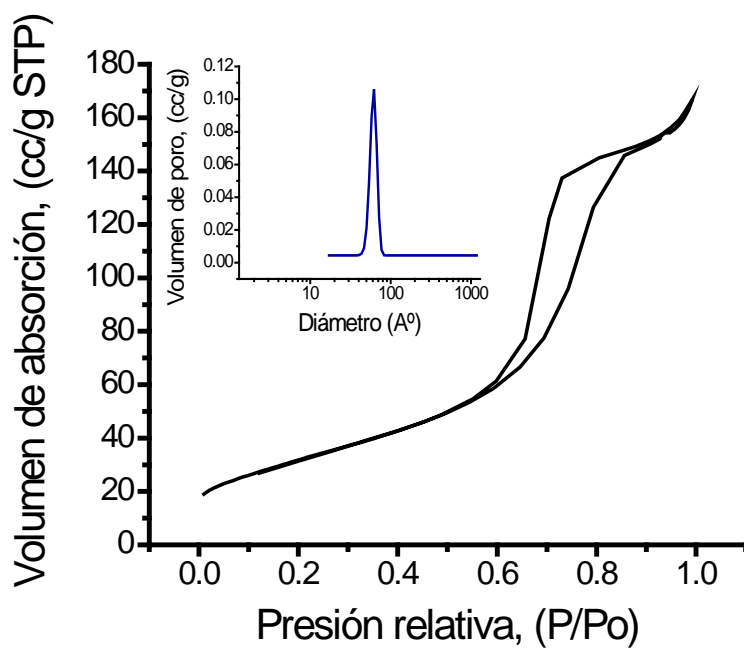


Figura 3.13 Isotherma del catalizador TSn9-350.

La tabla 3.2 resume las propiedades de los catalizadores determinados por el método BET; en donde se puede observar que al adicionar el estaño se mejoraron las propiedades texturales del catalizador.

El catalizador TSn9-350 que presenta un 9 % peso de estaño, es el que tiene un área específica, un volumen promedio de poro y diámetro de poro mayor que los demás catalizadores con 3 % y 6 % peso de estaño.

Tabla 3.2 Propiedades de superficie de los materiales.

Catalizadores	As (m ² /g)	Vc (cc/g)	Dp (Å)	Tipo de isoterma (T) / histéresis (H)
TiO ₂ Degussa P-25	55	-----	-----	-----
TiO ₂ -350	66	0.145	78	TIV / H1
TSn3-350	65	0.12	73	TIV / H3
TSn6-350	94	0.19	82	TIV / H3
TSn9-350	117	0.26	88	TIV / H3

3.4 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica proporcionó las fases cristalinas presentes en los materiales. La figura 3.14 muestra los difractogramas del óxido de titanio impregnado en 3% de estaño y calcinado a 350 y 450°C, este material está constituido de una mezcla de fase anatasa-rutilo.

Este análisis permitió observar que las fases cristalinas del catalizador están en función de la temperatura de calcinación del precursor, el tamaño de cristal disminuye gradualmente con la temperatura de calcinación, el crecimiento de la fase rutilo se presenta en (69.47°) y fase anatasa (25.21°, 37.81°, 47.74°, 54.89°, 62.35°, 74.7°) considerada como la más foto-reactiva en los procesos fotocatalíticos ^[64].

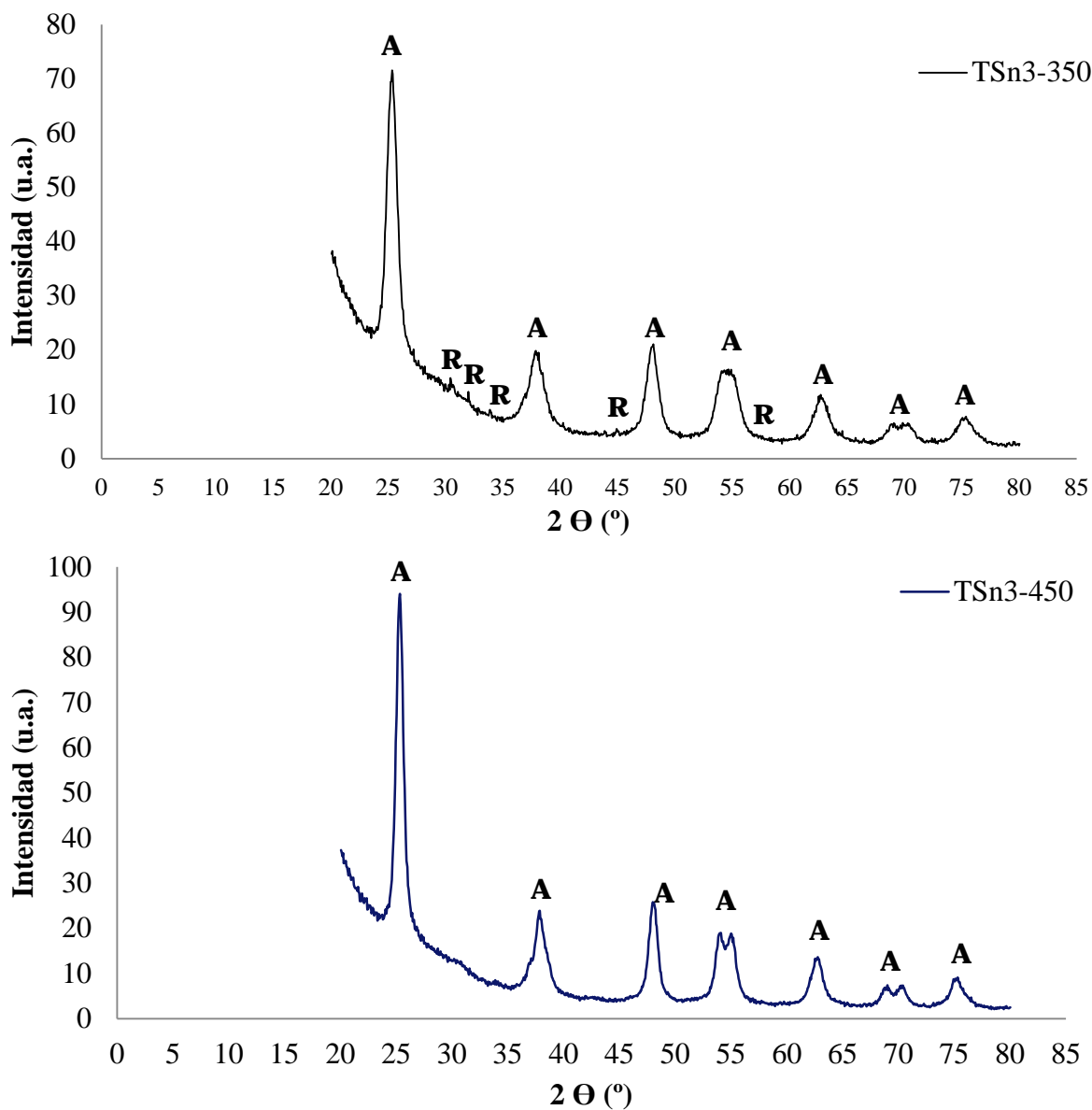


Figura 3.14 Difractogramas de los catalizadores TSn3-350 y TSn3-450.

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) con alta resolución.

SEM de TiO₂-350.

Las imágenes 3.15 y 3.16, muestran fotomicrográficas del catalizador TiO₂-350 a 20.0k y 90.0k, en las cuales se observa la superficie uniforme con destellos debido al reflejo cristalino de las partículas.

En la fotomicrografía 3.17 del TiO_2 -350 a 200 k, se observan partículas no esféricas, cuyos tamaños mínimos son de 20-30 nm para las partículas primarias (nanopartículas). Las estructuras son de tipo rutilo (estructura tetragonal) y anatasa (estructura octahédrica), principalmente.

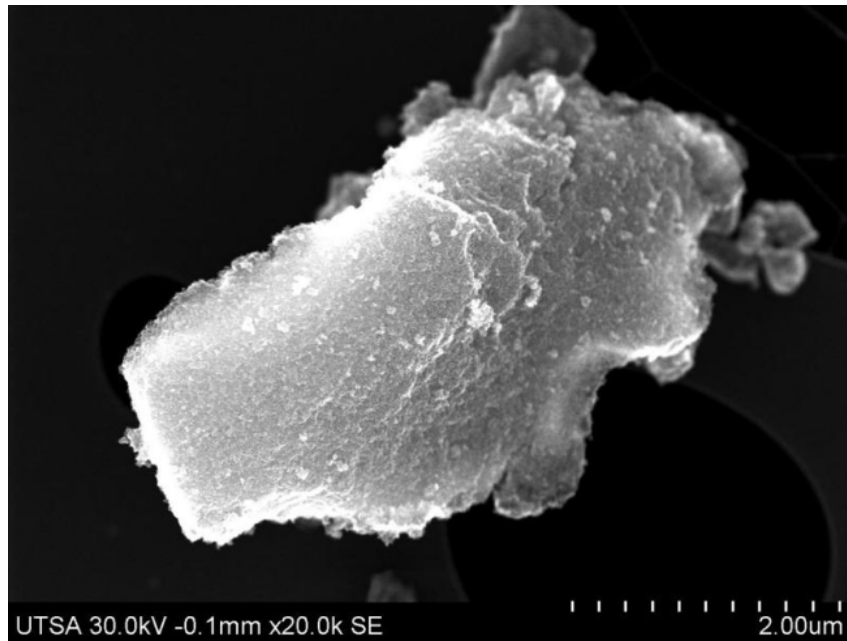


Figura 3.15 Fotomicrografía SEM del catalizador TiO_2 -350 (20.0k SE).

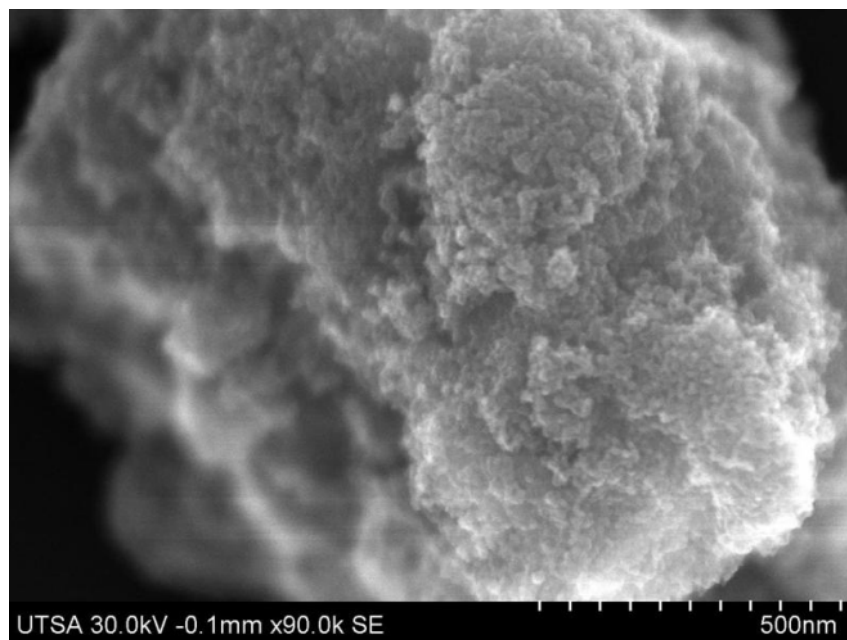


Figura 3.16 Fotomicrografía SEM del catalizador TiO_2 -350 (90.0k SE).

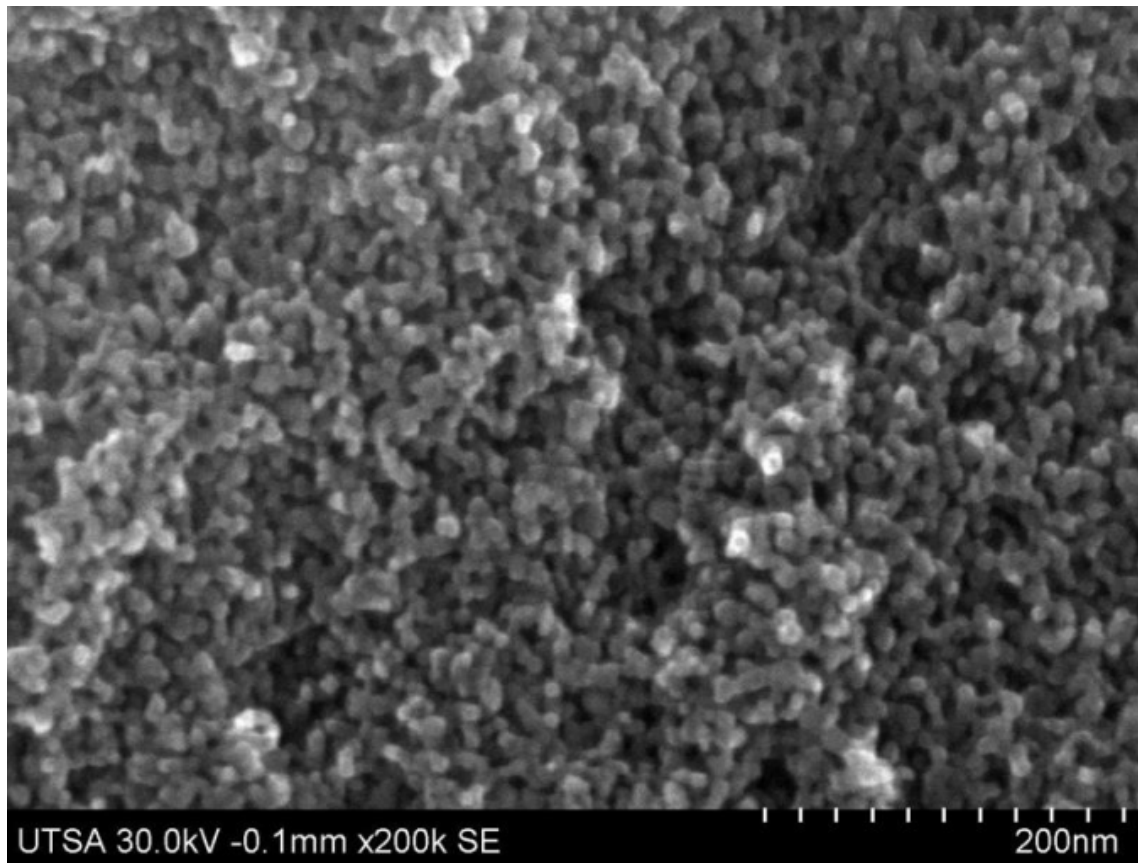


Figura 3.17 Fotomicrografía SEM del catalizador TiO_2 -350 (200k SE).

SEM de TSn3-350.

En las imágenes 3.18 y 3.19, se muestran fotomicrografías del catalizador TSn3-350 a 22.0 k y 40.0 k, que al igual que el TiO_2 -350 presentan la superficie uniforme, sin embargo, la figura 3.18 muestra aglomerados transparentes debido a que la partícula es cristalina.

Se observa claramente en la figura 3.19 una muestra de $2.16 \mu\text{m}$ constituida por placas y aglomerados en la superficie con distintos diámetros de $0.27 \mu\text{m}$ a $0.81 \mu\text{m}$.

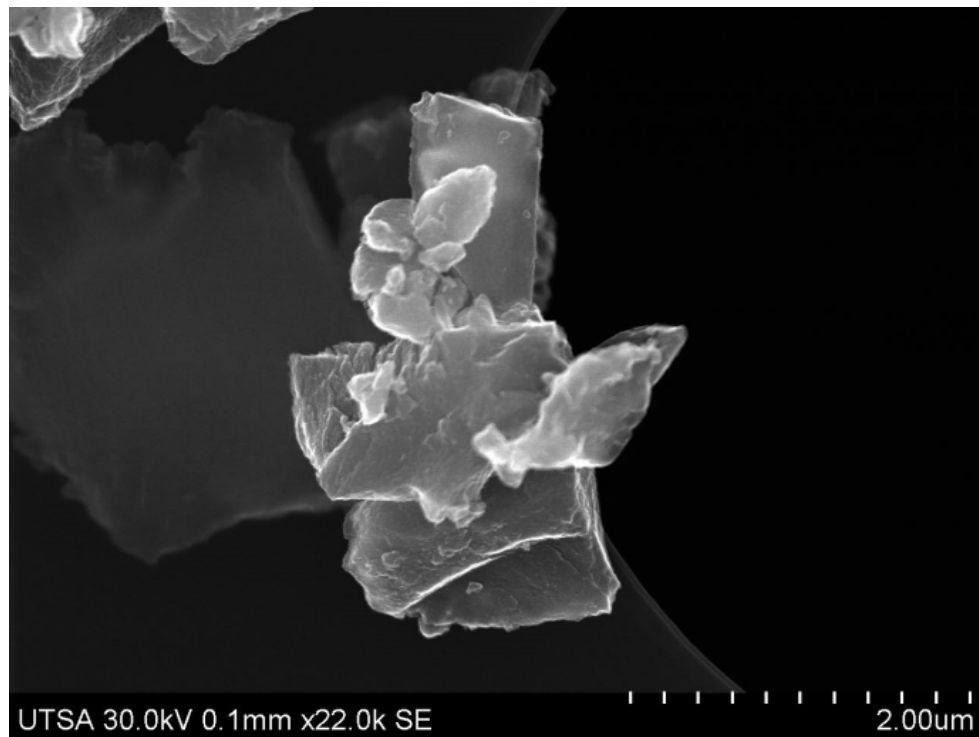


Figura 3.18 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (22.0k SE).

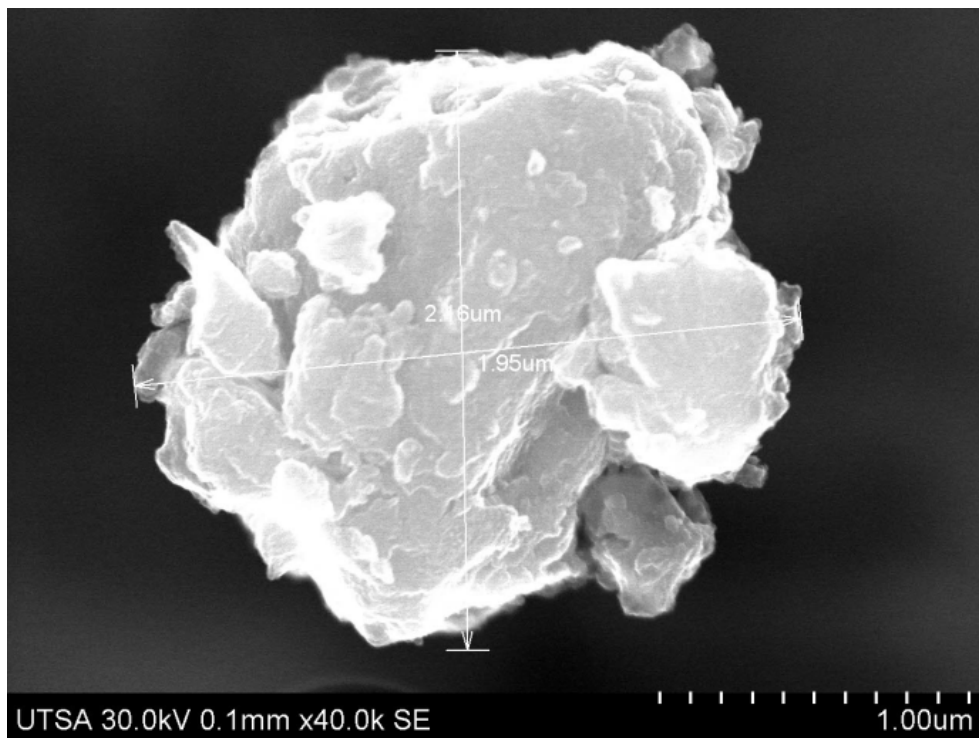


Figura 3.19 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (40.0k SE).

La figura 3.20 presenta una muestra del catalizador a 110 k, con un tamaño aproximado de 833 nm y partículas primarias no tan esféricas e irregulares de 125 nm.

Al adicionar Sn al TiO_2 en un 3% en peso, genera un tamaño de aglomerado mayor con respecto al TiO_2 -350, además el catalizador TSn3-350, presentó alta transparencia no así con el catalizador TiO_2 -350.

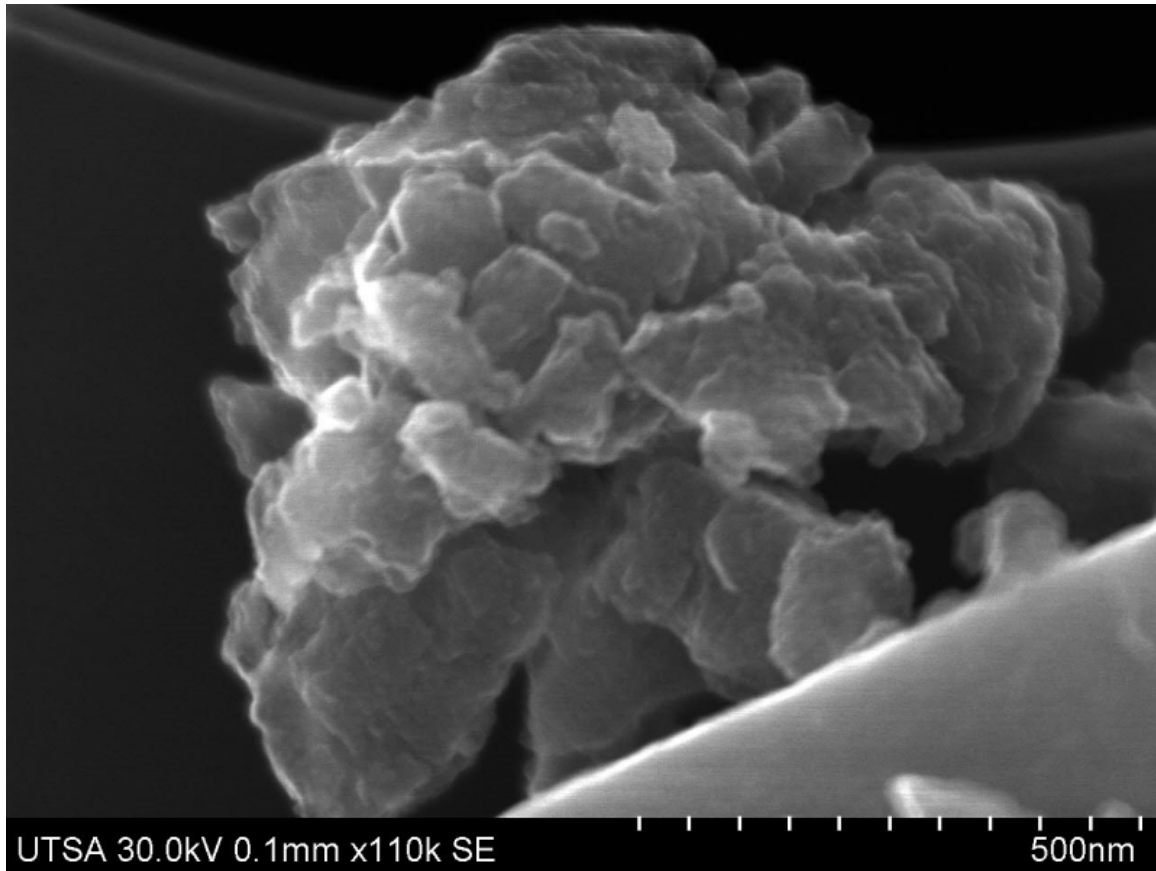


Figura 3.20 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (110k SE).

La fotomicrografía 3.21 del catalizador TSn3-350 fue tomada a mayor resolución a 600 k, presenta partículas no esféricas, cuyos tamaños mínimos son de 20-30 nm para las partículas primarias (nanopartículas) al igual que el catalizador anterior.

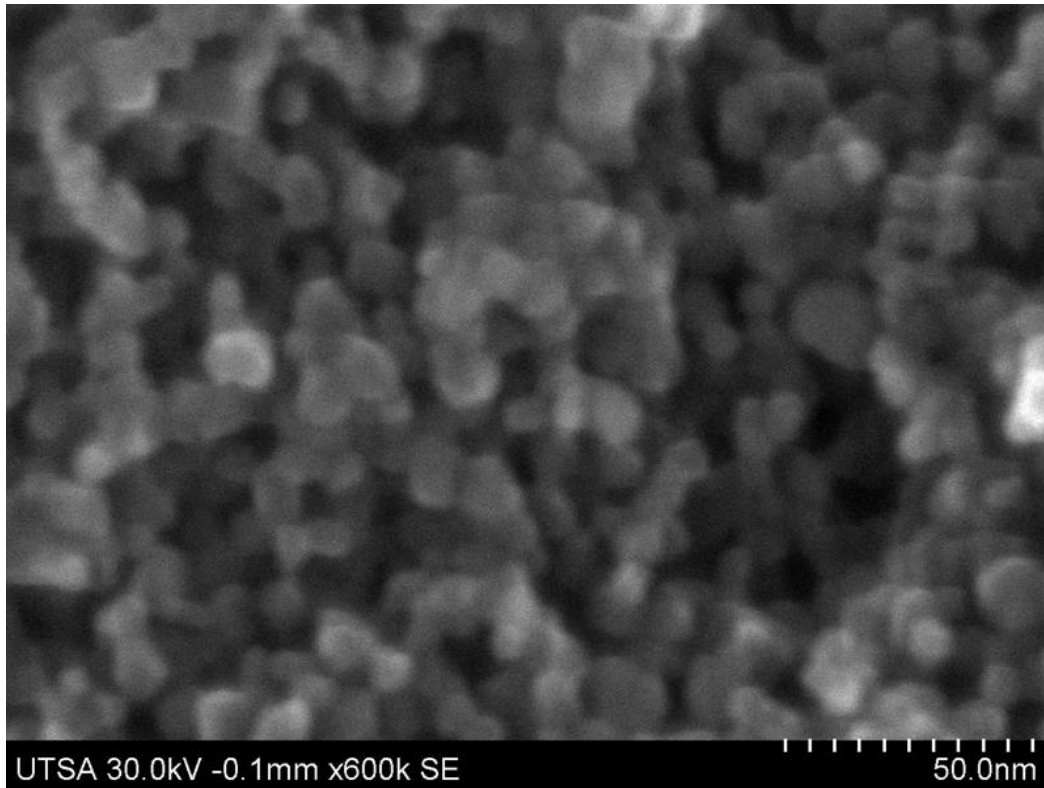


Figura 3.21 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-350 (600k SE).

SEM de TSn6-350.

Las fotomicrografías 3.22 y 3.23, corresponden al catalizador TSn6-350 tomada a 15.0 k y 90.0 k, en los cuales se observa una muestra con un tamaño aproximado de 3 μm y con aglomerados de 0.2 μm ; en la figura 3.23 se observa uniformidad en la superficie del catalizador y un aglomerado de 244 nm de diámetro.

La figura 3.24 muestra la imagen de las partículas del catalizador TSn6-350 a 110 k, se observa partículas esféricas de tamaños variables de 170 nm a 315 nm, con un color blanco, menos transparente que el catalizador TSn3-350.

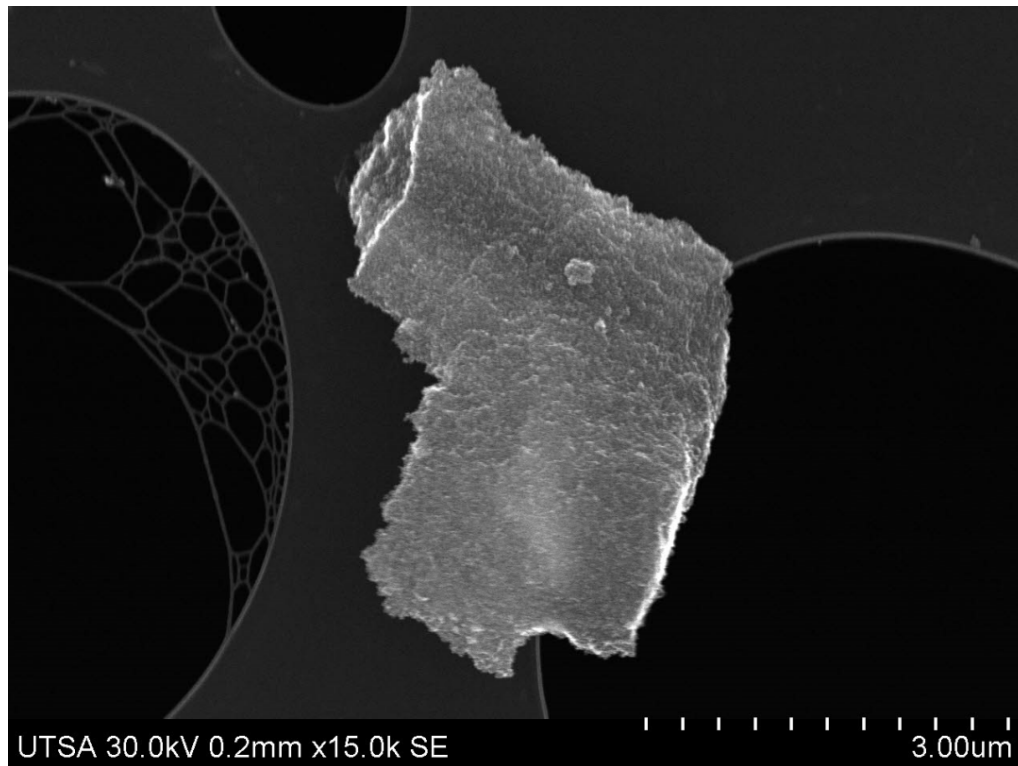


Figura 3.22 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (15.0k SE).

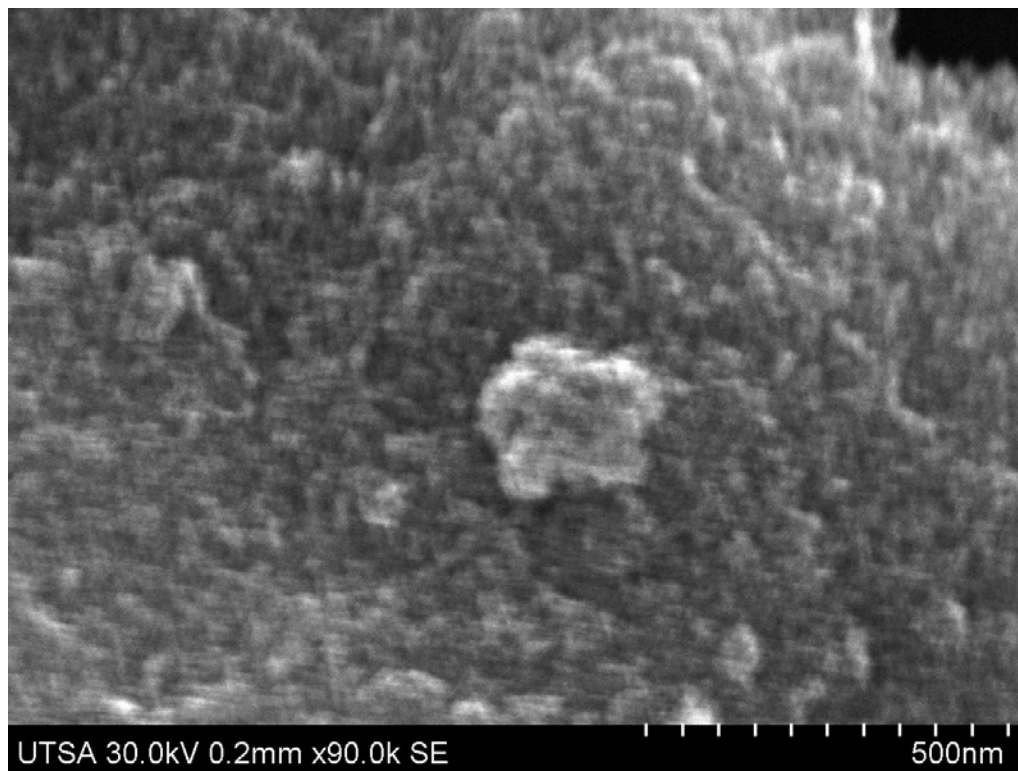


Figura 3.23 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (90.0k SE).

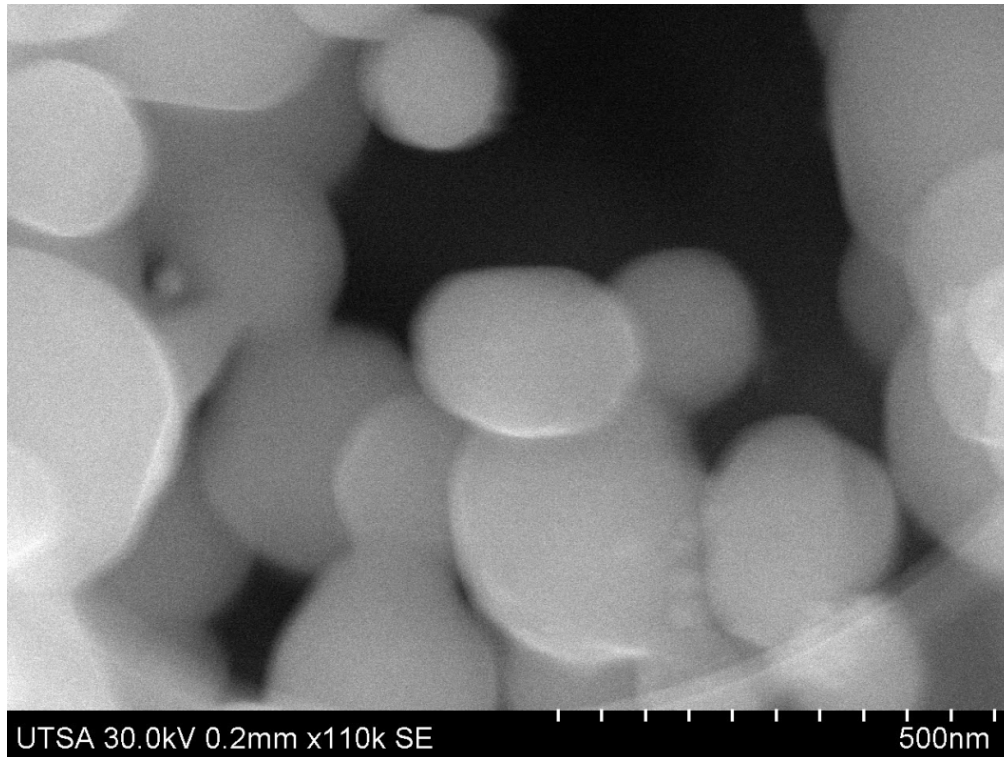


Figura 3.24 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn6-350 (110k SE).

SEM de TSn9-350.

El catalizador TSn9-350 el cual contiene 9 % peso de estaño está constituido aparentemente por placas sólidas con superficies irregulares, estas observaciones se muestran en la fotomicrografías 3.25 y 3.26 tomadas a 28.0 k y 20.0 k. La primera imagen corresponde a una partícula con tamaño aproximado de 5 μm con aglomerados de hasta 1.25 μm , la segunda corresponde a una muestra de 3.55 nm y aglomerados de 0.387 μm .

En la fotomicrografía 3.27 se muestra al catalizador TSn9-350 a 70.0 k, en esta imagen se observan aglomerados grandes de 350 nm como tamaño aproximado, con estructuras irregulares en la superficie y algunos destellos por la cristalinidad de la partícula.

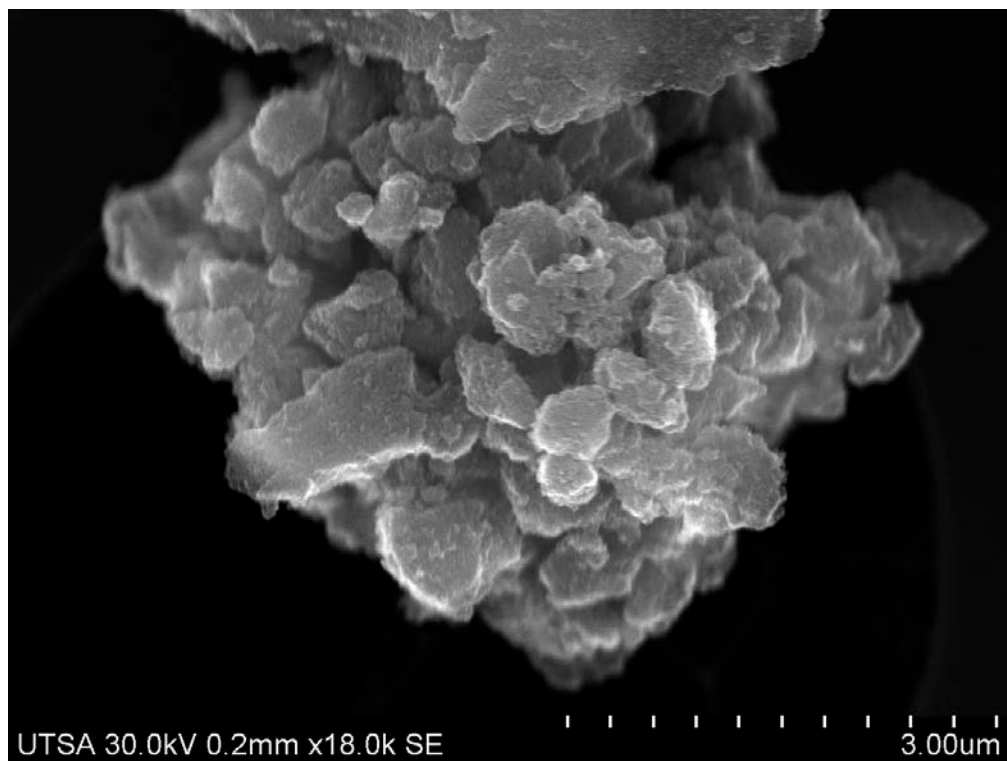


Figura 3.25 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (18.0k SE).

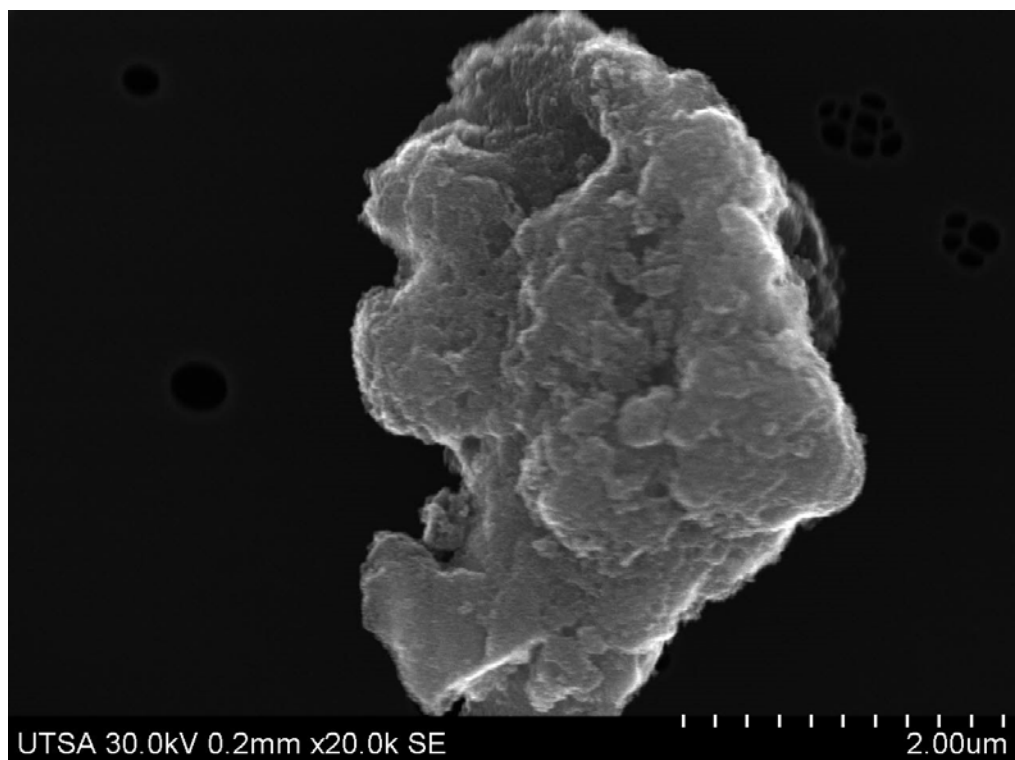


Figura 3.26 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (20.0k SE).

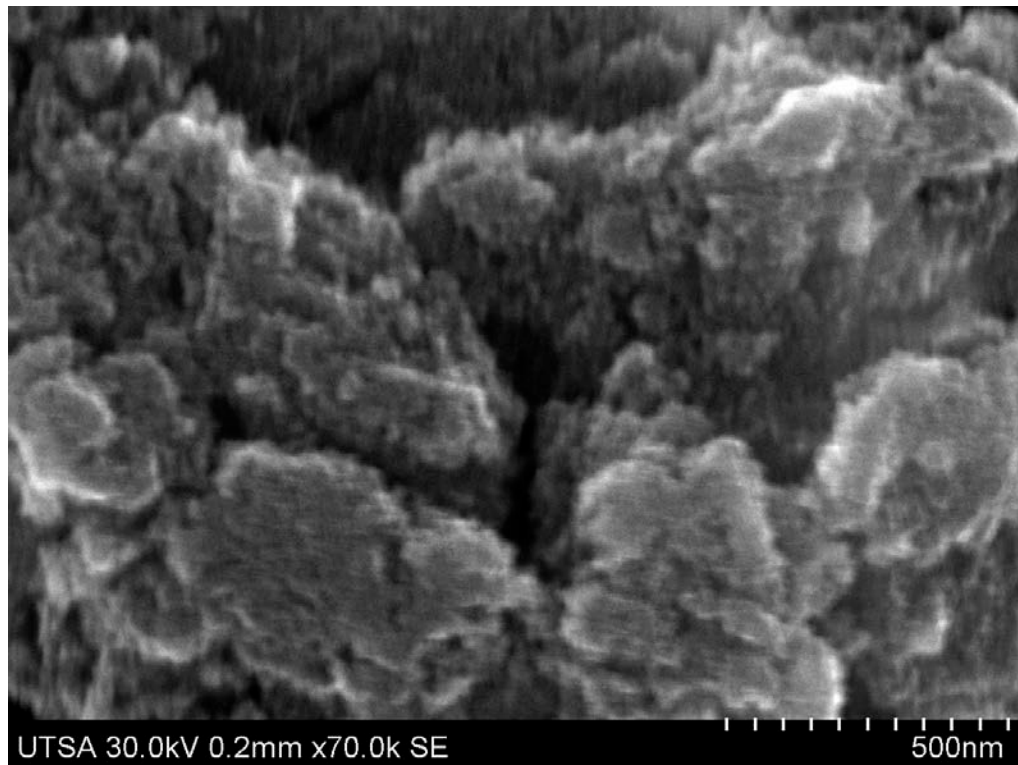


Figura 3.27 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn9-350 (70.0k SE).

SEM de TSn3-450.

Las fotomicrografías 3.28 y 3.29, corresponden al catalizador TSn3-450 a 25.0 k y 60.0 k, en la primera imagen se observan aglomerados de 0.4 μm de tamaño aproximado y en la segunda de 430 nm respectivamente, la muestra tiene partículas con estructuras esféricas definidas, y se observa destellos correspondiente a la característica cristalina.

En la última fotomicrografía del catalizador TSn3-450 tomada a 130 k, se observa el tamaño de la partícula de aproximadamente 320 nm, con una superficie uniforme. Este material tiene una cantidad de 3% peso de estaño y calcinada a 450 $^{\circ}\text{C}$, lo que estabilizó la estructura y la uniformidad del material.

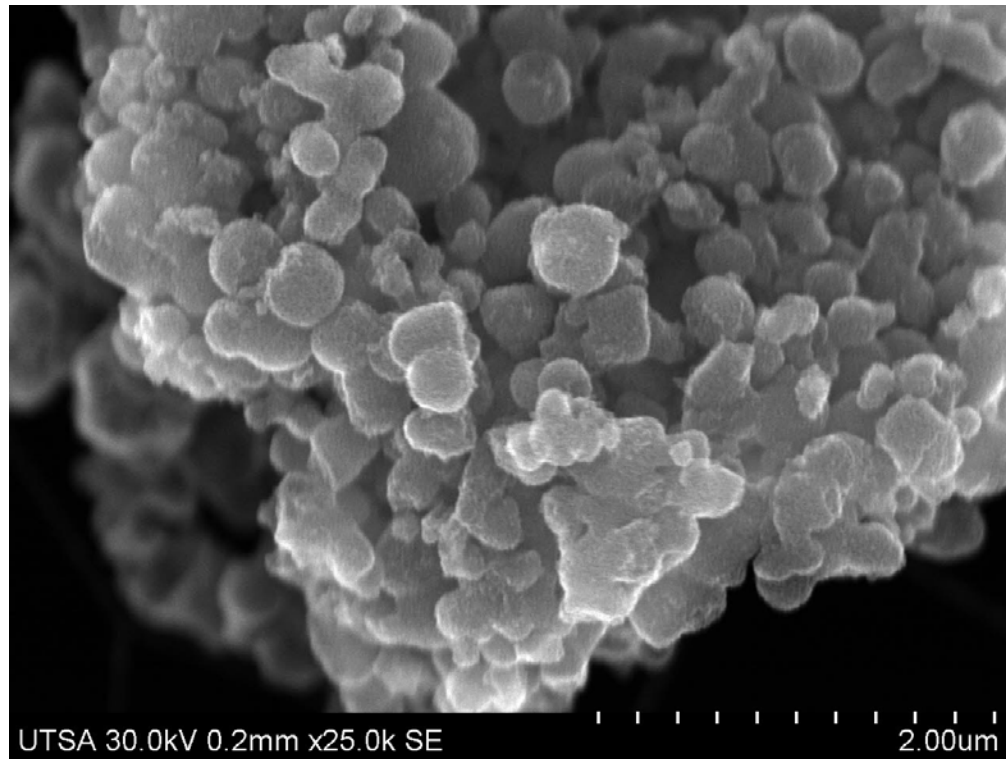


Figura 3.28 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (25.0k SE).



Figura 3.29 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (60.0k SE).

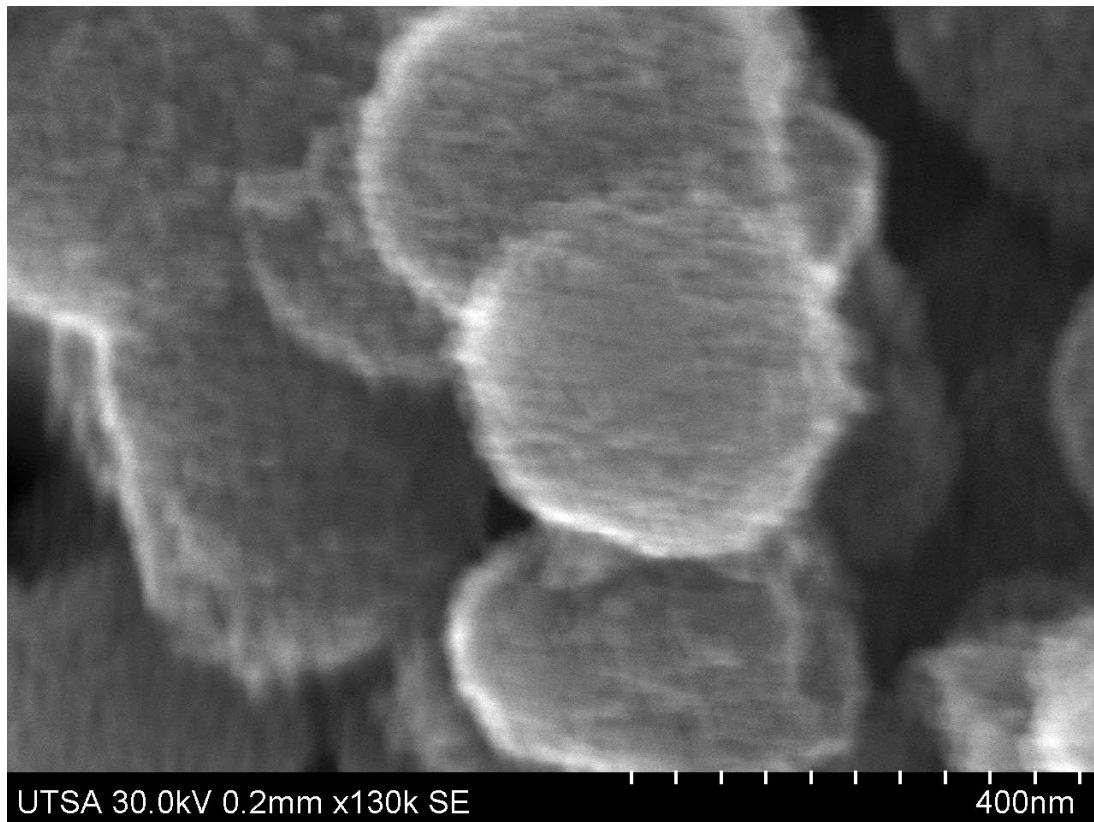


Figura 3.30 Fotomicrografía SEM del catalizador TSn3-450 (130k SE).

3.6 Espectroscopia dispersa de energía (EDS).

Se presentan resultados del análisis por espectroscopia dispersa de energía (EDS) y se relaciona con el SEM para poder determinar el comportamiento y la influencia de los componentes en el catalizador. La distribución de la cantidad de concentración en % peso de Ti, O, Sn, C por este método se detecta en cantidades superiores a 0.01 % en peso y en diversas zonas del catalizador.

En la figura 3.31, se muestra un mapeo general del catalizador TiO_2 -350 tomada a un aumento de 150000x con un HV de 30.0 kV, en el cual se observa la cantidad presente de cada elemento que contiene; los puntos verdes es la cantidad de titanio y los azules la cantidad de oxígeno.

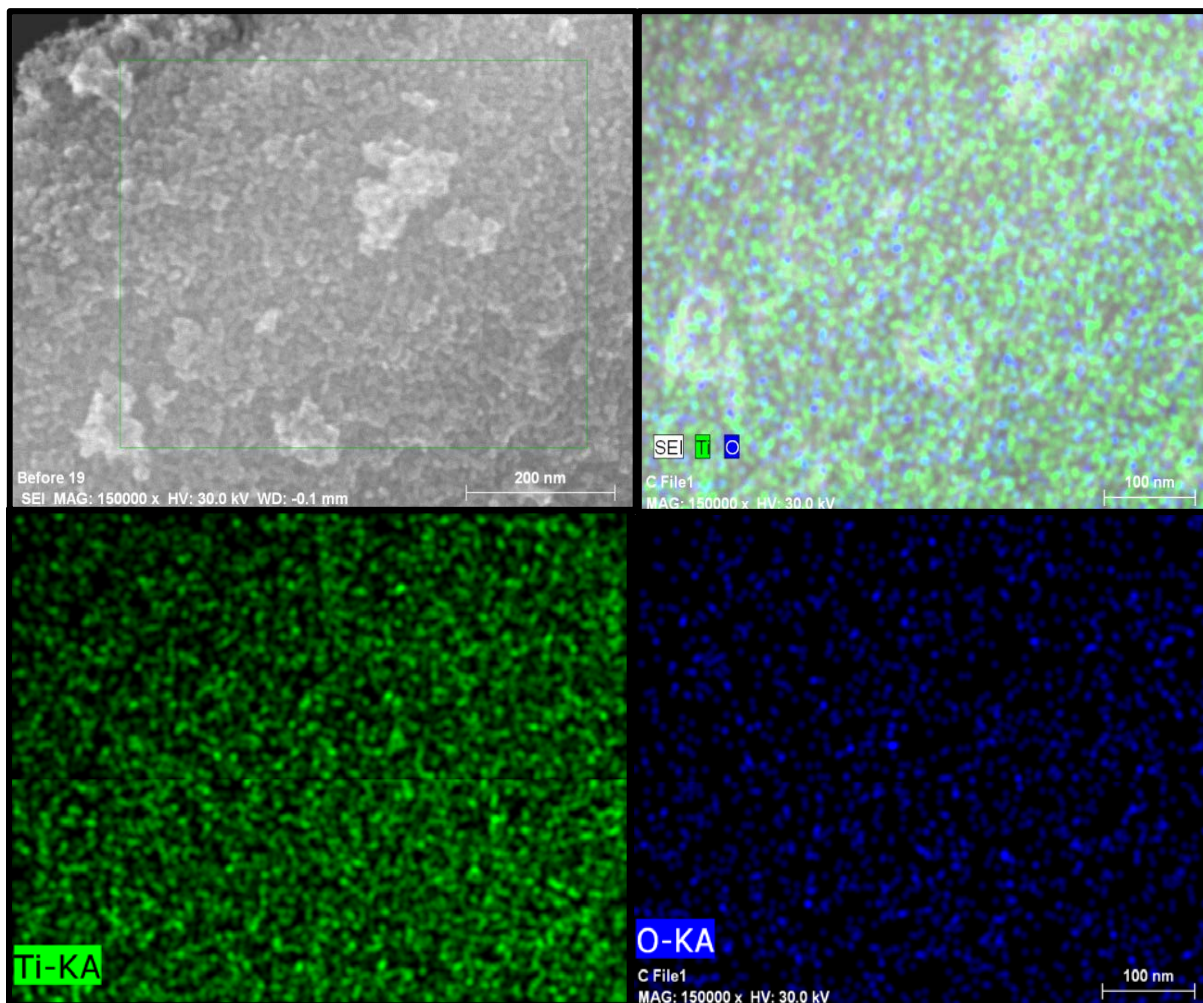


Figura 3.31 Mapeo general del catalizador TiO_2 -350.

Con el análisis elemental EDS se determina exactamente las cantidades de Ti, y O presente, en mayor cantidad se observa el oxígeno, esta información se resume en la tabla 3.3.

El mapeo realizado a un aumento de 35000x con un HV de 30.0 kV al catalizador TSn3-350 corresponde a una partícula cuyo tamaño es de 2.8 μm (figura 3.32). Para realizar el mapeo del catalizador TSn3-350, fue necesario poner un recubrimiento de Au, para poder trabajar con el SEM, debido a la cristalinidad que presenta el catalizador. El Sn presente de color azul turquesa está esparcido sobre el

catalizador uniformemente, siendo 1.18 % peso (tabla 3.3). En esta muestra el estaño no corresponde al 3 % peso propuesto inicialmente.

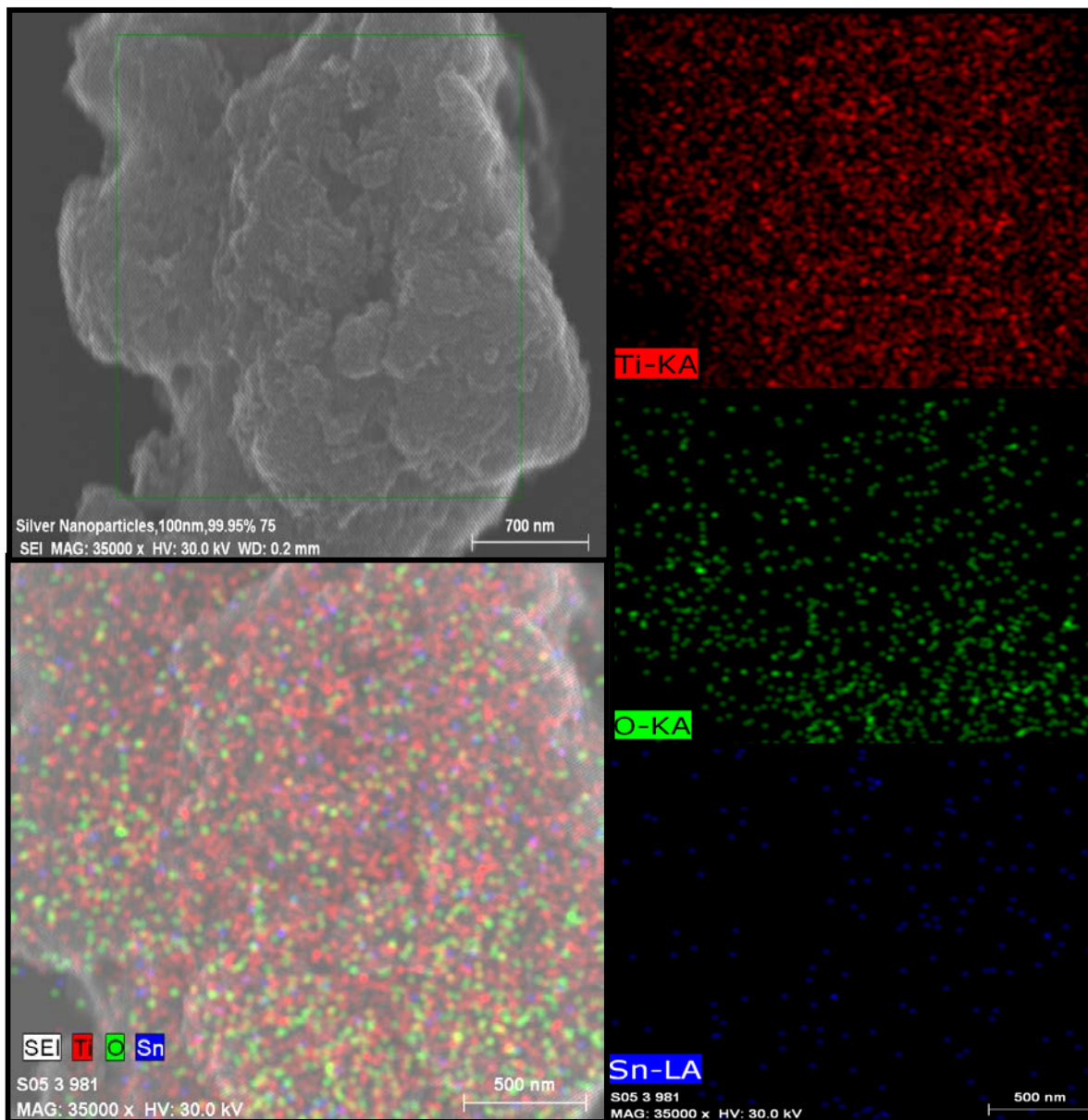


Figura 3.32 Mapeo general del catalizador TSn3-350.

La figura 3.33, muestra un mapeo realizado a un aumento de 30000x con un HV de 30.0 kV al catalizador TSn6-350, corresponde a una partícula cuyo tamaño es de 2.16 μm . El Sn presente de color azul, está esparcido sobre el catalizador uniformemente y con un % peso de 3.31 (tabla 3.3).

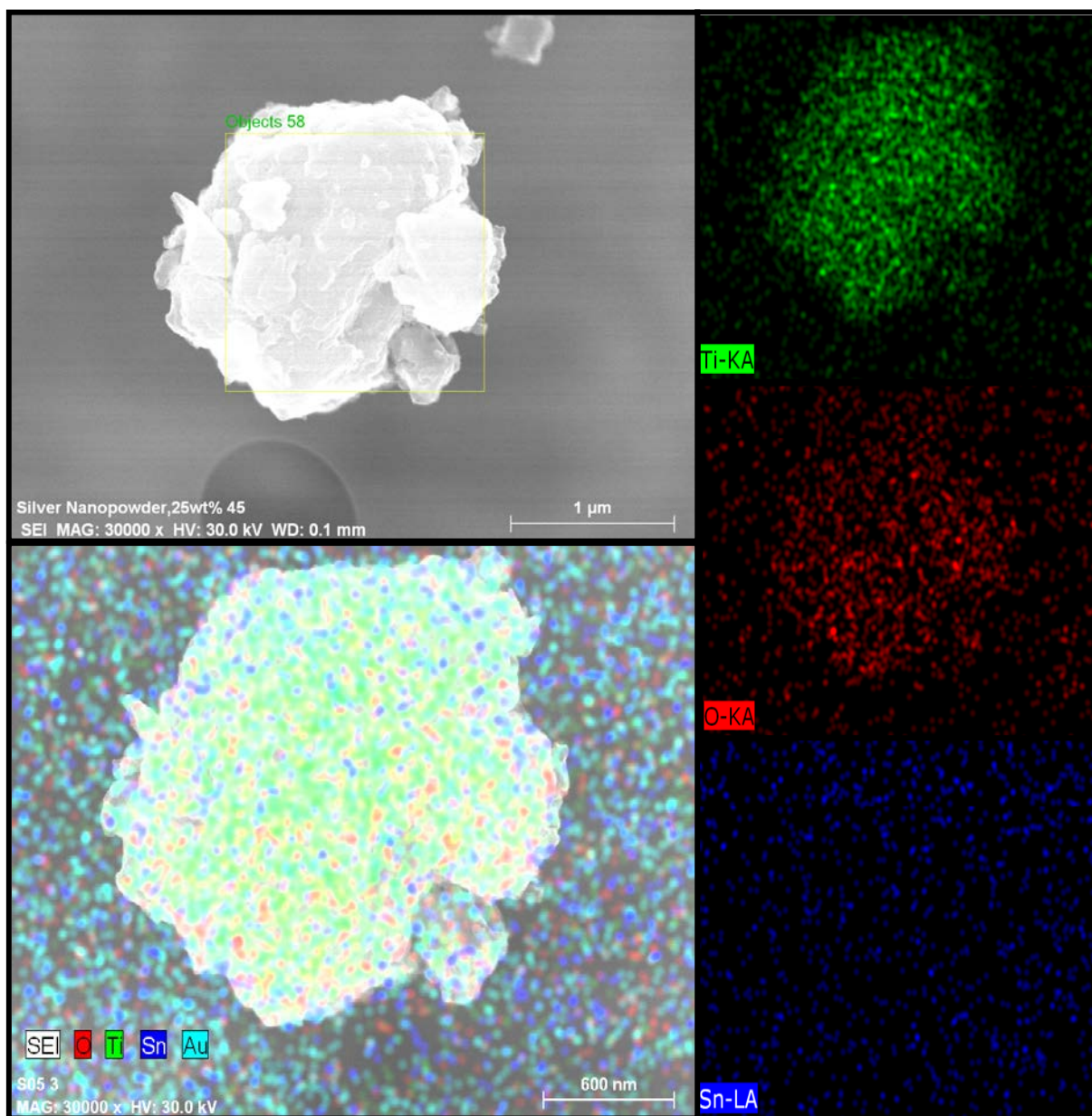


Figura 3.33 Mapeo general del catalizador TSn6-350.

El mapeo realizado a un aumento de 11000x con un HV de 30.0 kV al catalizador TSn9-350 corresponde a una partícula cuyo tamaño es de 10.5 µm, figura 3.34. El Sn presente de color verde es de mayor cantidad con respecto a los catalizadores TSn3-350 y TSn6-350, el porcentaje en peso obtenido mediante el análisis EDS es de 11.97 (tabla 3.3).

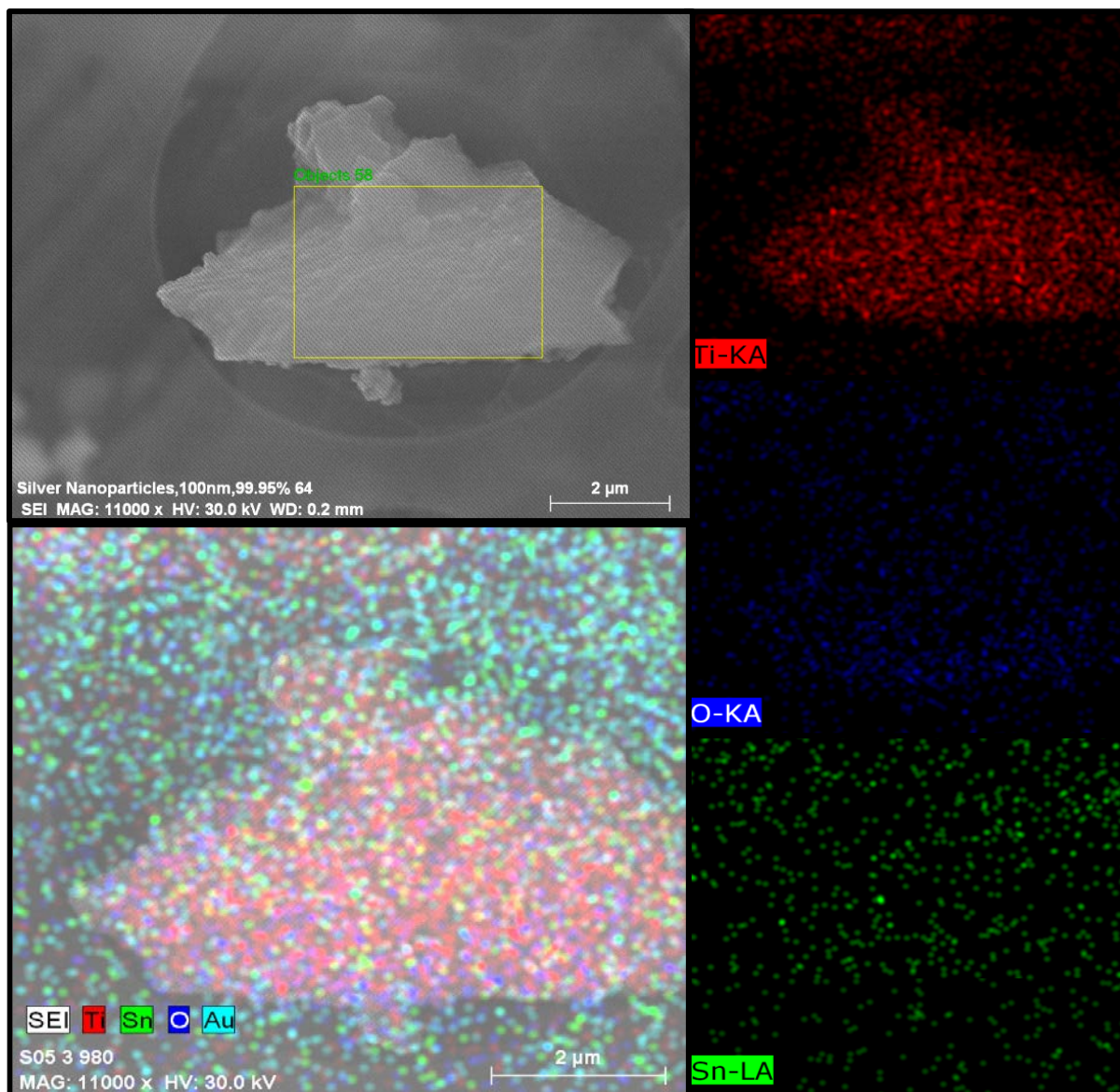


Figura 3.34 Mapeo general del catalizador TSn9-350.

Por último al catalizador TSn3-450, se le realizó un mapeo a un aumento de 100000x con un HV de 30.0 kV, correspondiente a una nanopartícula cuyo tamaño es de 325 nm, figura 3.35. El Sn presente de color verde está esparcido sobre el catalizador uniformemente y el porcentaje en peso obtenido mediante el análisis EDS es de 0.38 (tabla 3.3).

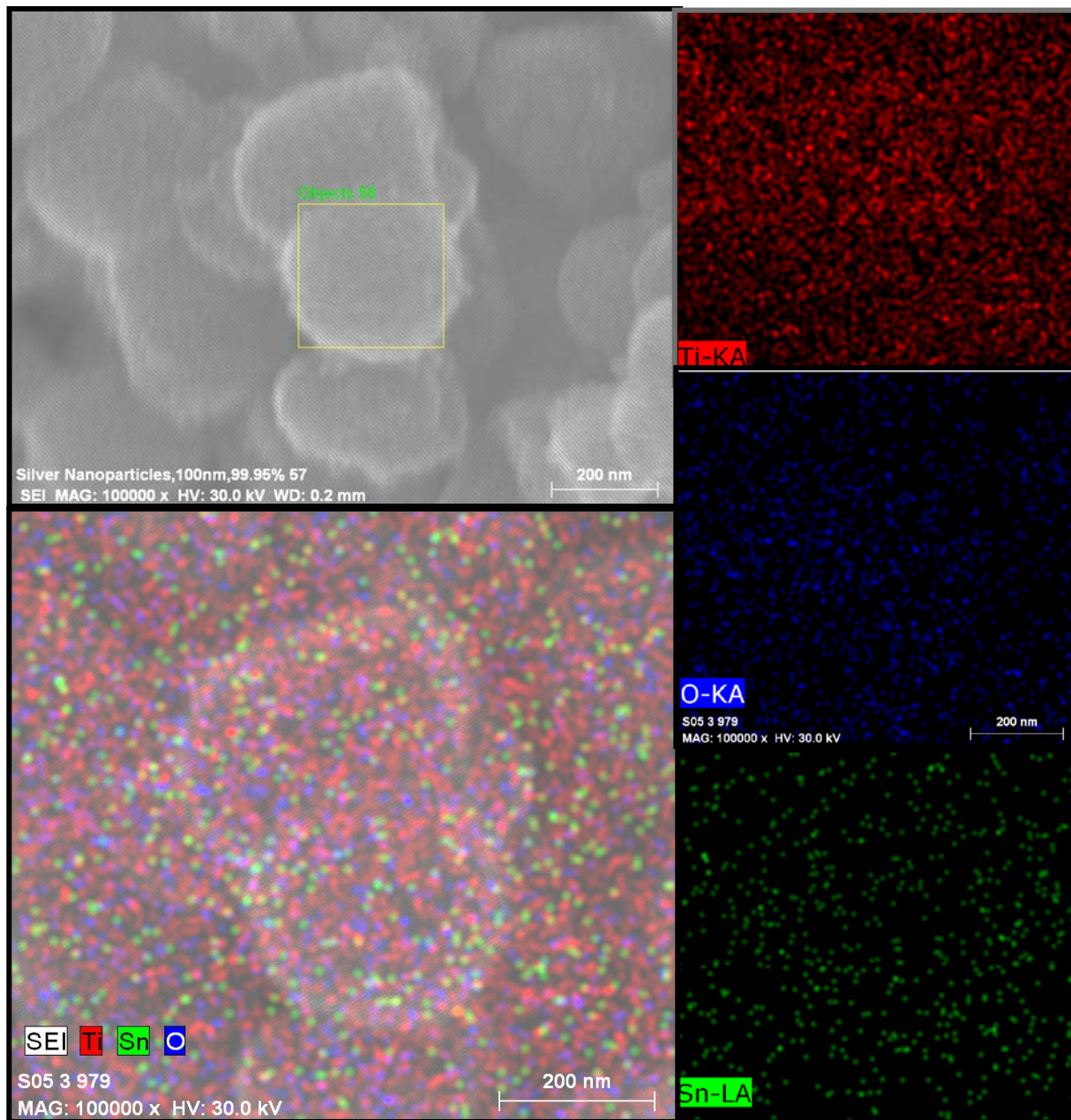


Figura 3.35 Mapeo general del catalizador TSn4-450.

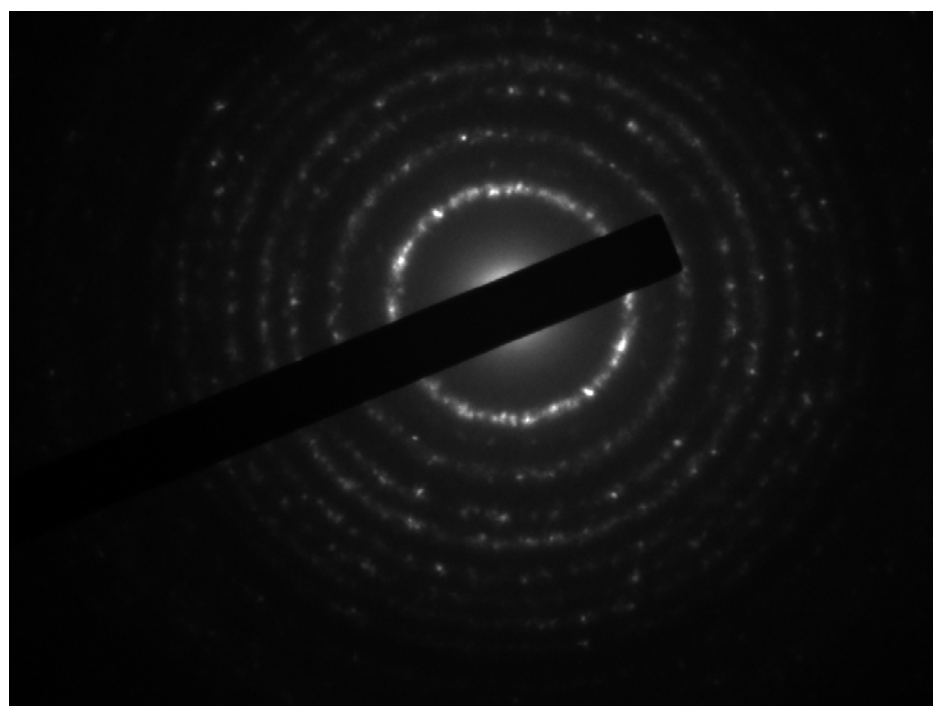
A continuación la tabla 3.3 resume el % peso de cada elemento que compone cada catalizador.

Tabla 3.3 Por ciento en peso de los catalizadores.

Catalizadores	% Peso		
	Ti	O	Sn
TiO ₂ -350	29.09	70.91	-----
TSn3-350	40.03	58.79	1.18
TSn6-350	23.86	72.83	3.31
TSn9-350	2.46	85.57	11.97
TSn3-450	29.67	69.95	0.38

3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La fotomicrografía 3.36, muestra la nanopartícula del catalizador TiO₂-350 con un tamaño de enfoque de 10 Å y un HV de 200.0 kV.

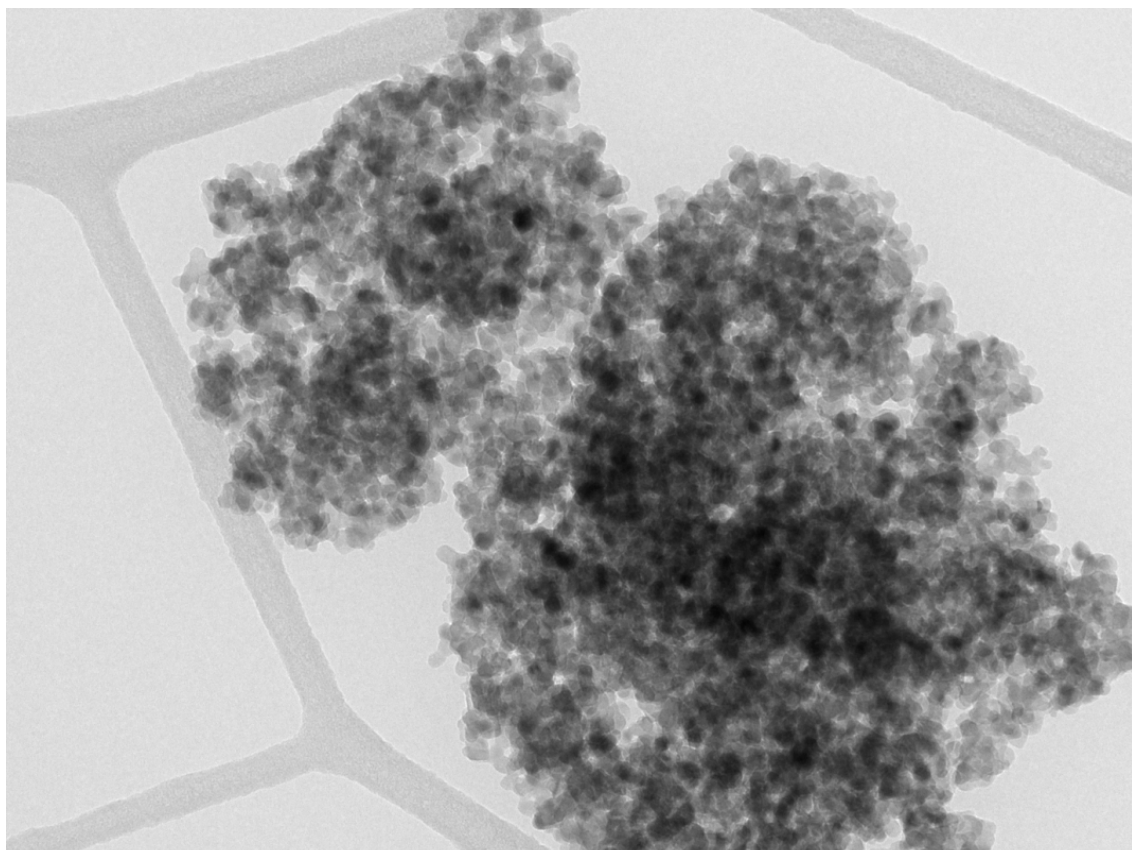


10 Angstroms
HV=200.0kV

Figura 3.36 Fotomicrografía TEM del catalizador TiO₂-350.

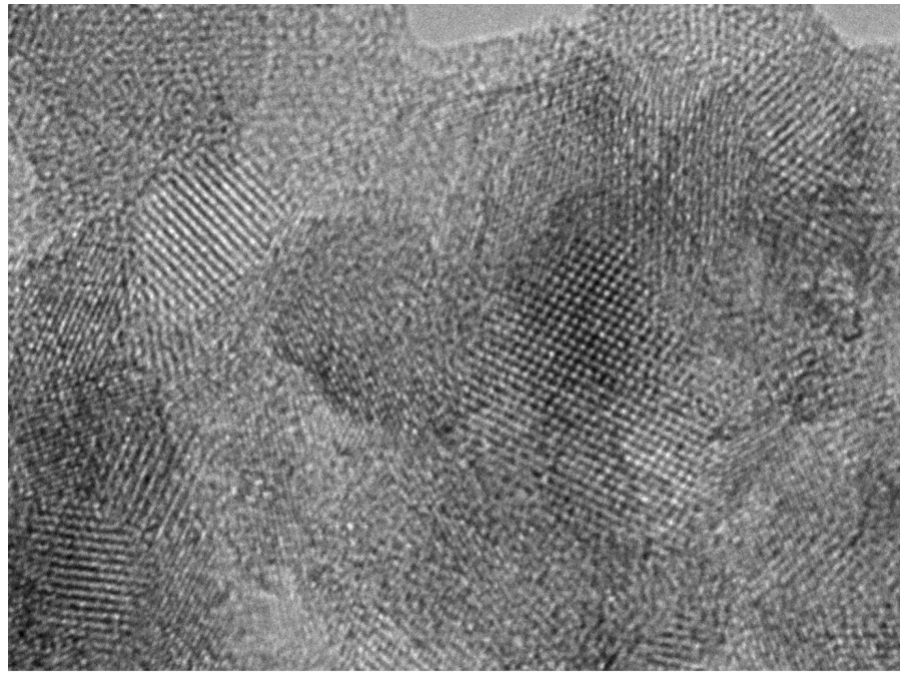
En la figura 3.37, se observa un aglomerado del catalizador TiO_2 -350, en el cual aparecen ciertos puntos negros los cuales podrían ser materia orgánica presente, esta fotomicrografía TEM se realizó a un aumento de 40000x.

La fotomicrografía tomada a un aumento de 800000x muestran nanopartículas de hasta 5 nm de diámetro con estructuras ortorrómbicas características de la estructura cristalina anatasa al igual que la fotomicrografía tomada a 500000x, estas son correspondientes a las figuras 3.38 y 3.39.



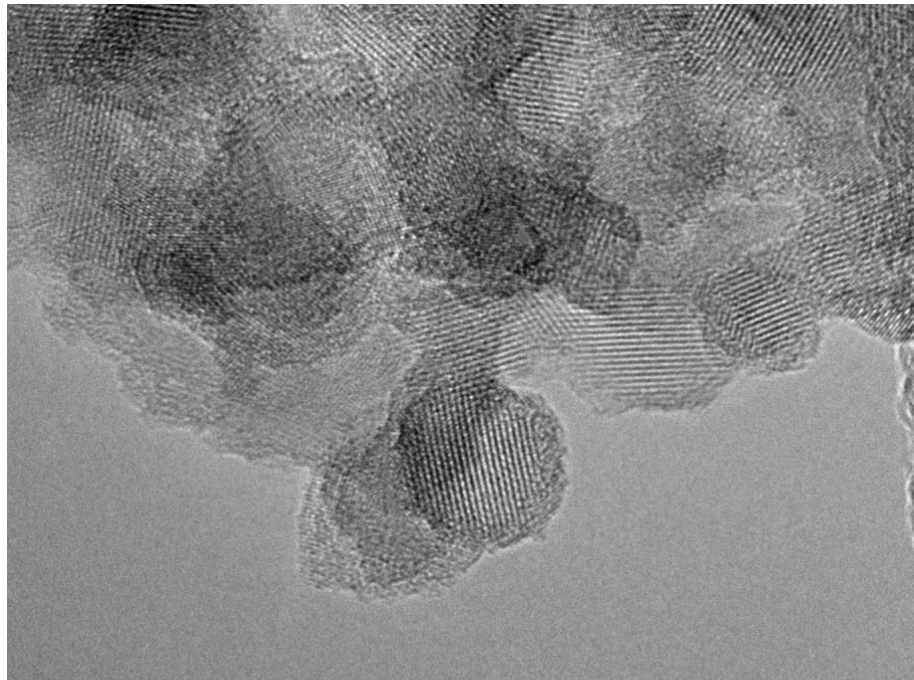
100 nm
HV=200.0kV

Figura 3.37 Fotomicrografía TEM del catalizador TiO_2 -350 (40000x).



5 nm
HV=200.0kV

Figura 3.38 Fotomicrografía TEM del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$ (800000x).



5 nm
HV=200.0kV

Figura 3.39 Fotomicrografía TEM del catalizador $\text{TiO}_2\text{-350}$ (500000x).

La caracterización TEM, correspondiente a los catalizadores TSn3-350, TSn6-350, TSn9-350 y TSn3-450 registrados en la fotomicrografías 3.40, 3.41, 3.42 y 3.43, fueron analizados a aumentos de 30000x y 40000x con un HV de 200.0 kV; se observa que los cuatro catalizadores que contienen estaño presentan pequeños puntos oscuros, debido a la sombra que genera el material, con muy similar estructura.

Las muestras de los catalizadores tienen los siguientes tamaños: TSn3-350 partícula de 450 nm, TSn6-350 una partícula de 275 nm, TSn9-350 una partícula de 330 nm y el catalizador TSn3-450 un tamaño de 350 nm, con nanopartículas en su composición de tamaños variados.

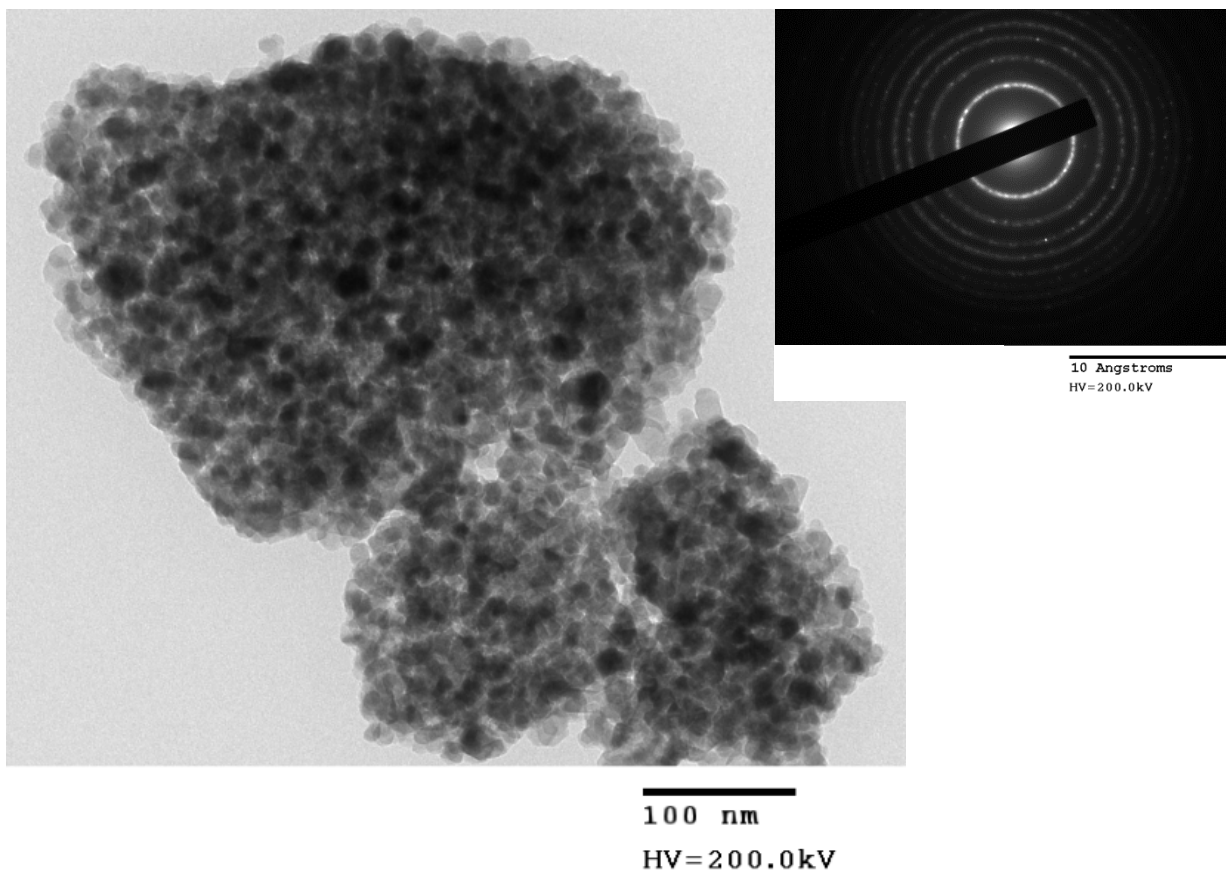


Figura 3.40 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn3-350 (40000x).

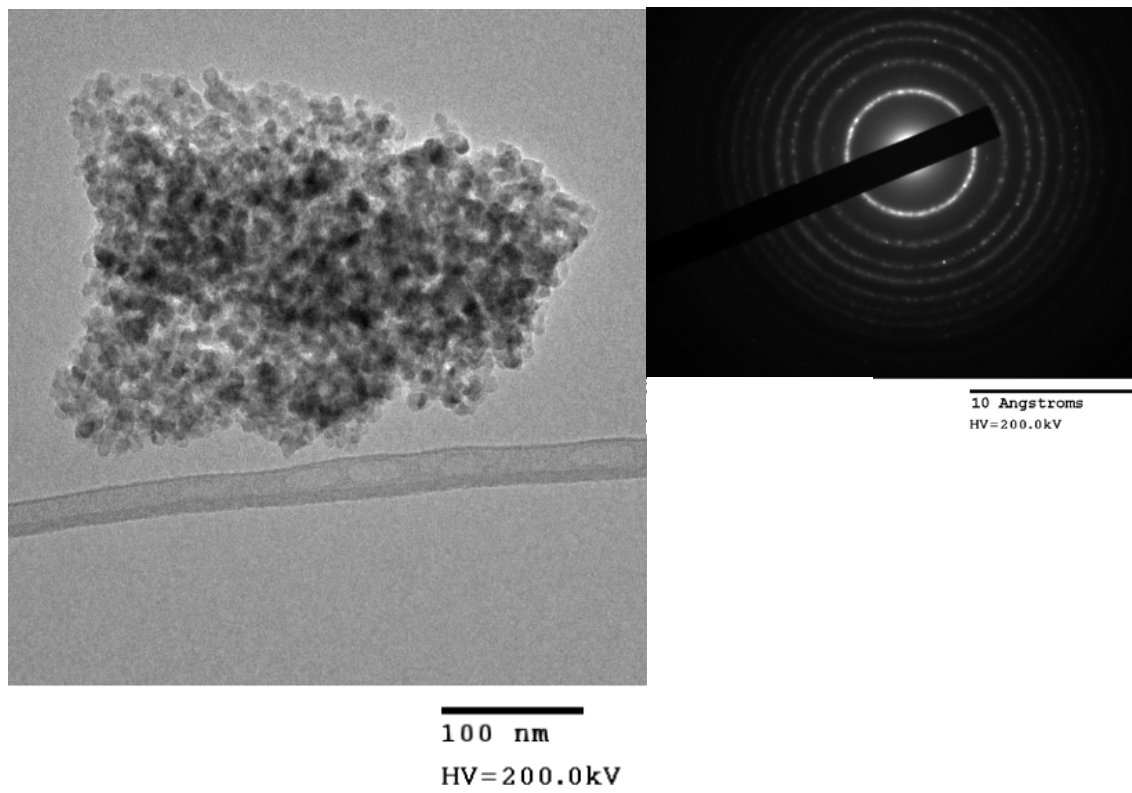


Figura 3.41 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn6-350 (40000x).

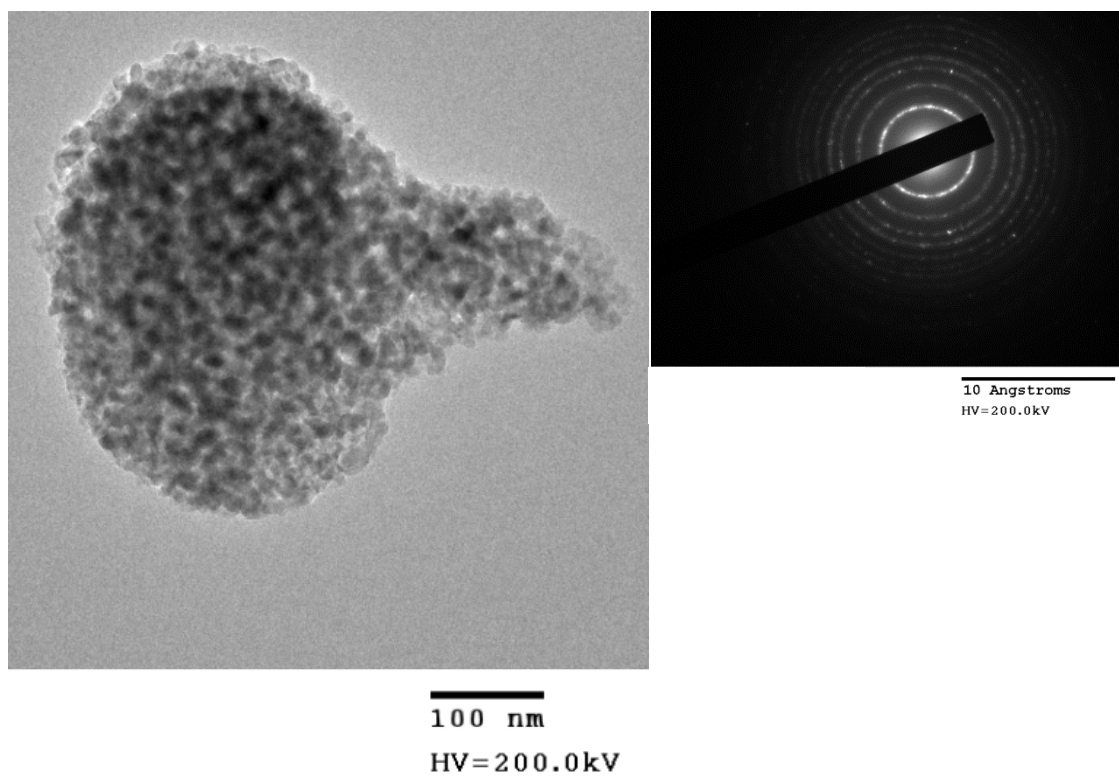


Figura 3.42 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn9-350 (30000x).

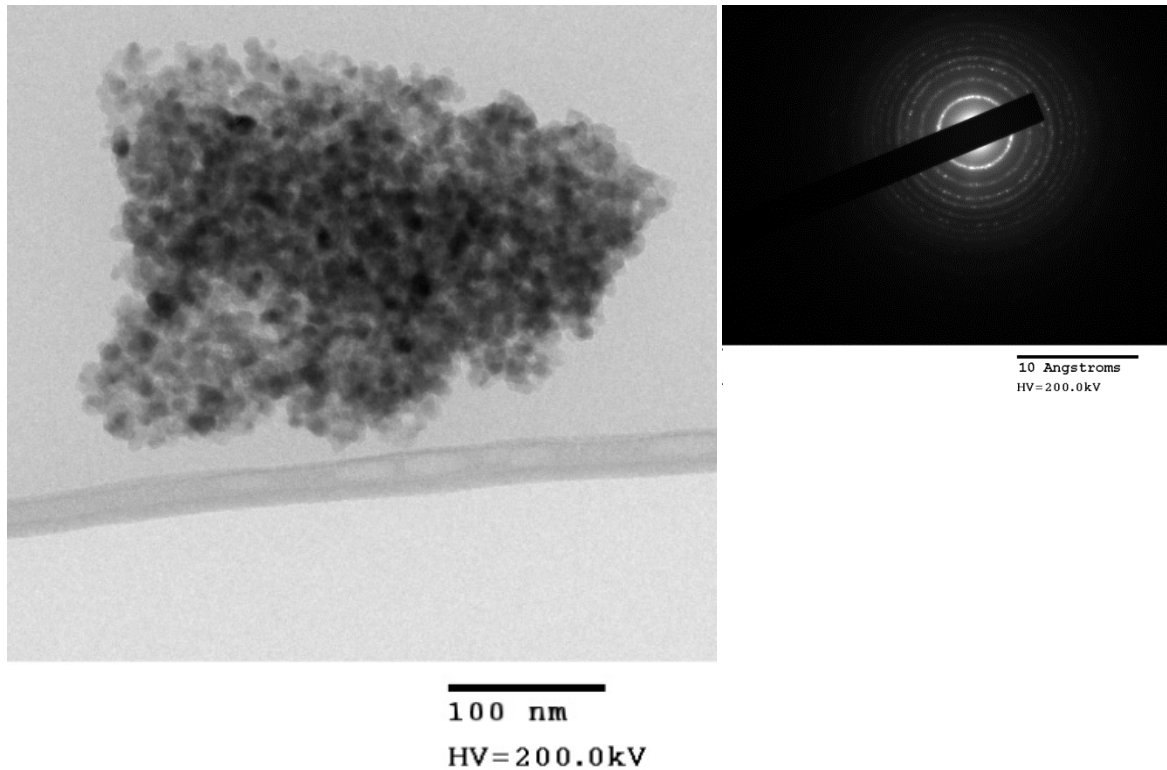
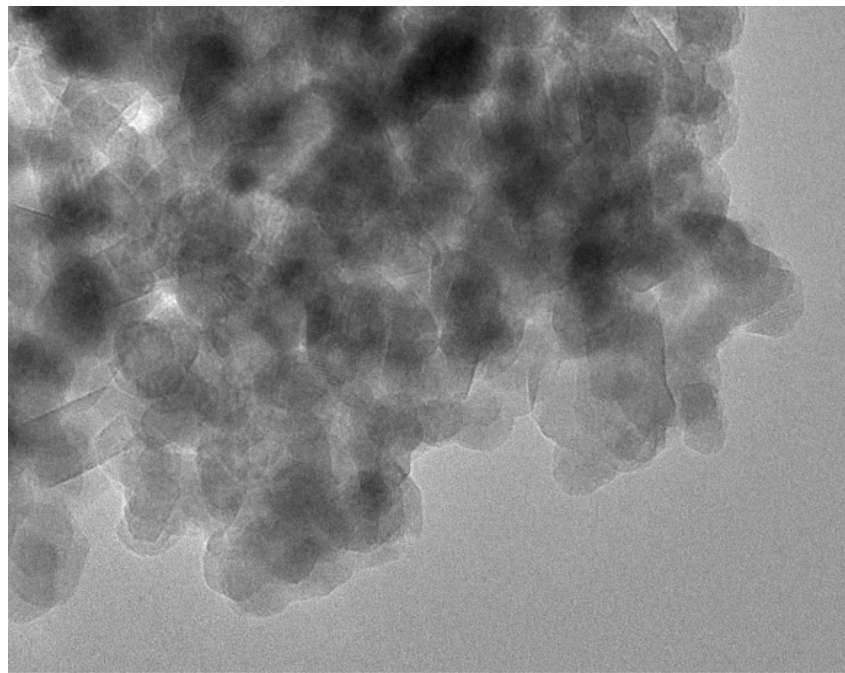


Figura 3.43 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn3-450 (40000x).

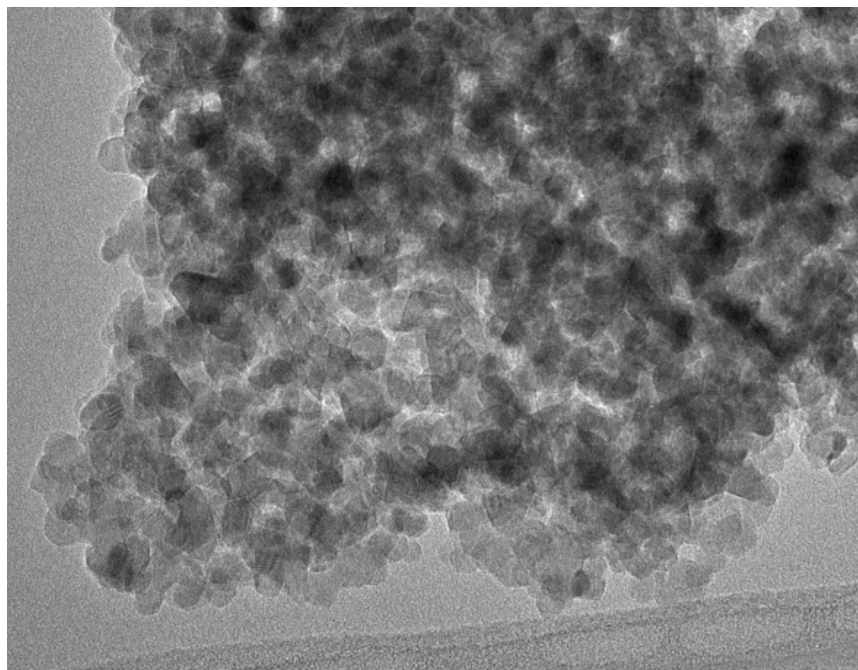
El estaño en los catalizadores provocó un aumento de aglomeración en las partículas. Además influyó en la brillantez del catalizador haciéndolo aún más cristalino.

En las imágenes 3.44, 3.45, 3.46 y 3.47 se observan claramente las estructuras ortorrómbicas características de la estructura cristalina anatasa, que es la que predomina principalmente en los catalizadores, el análisis se realizó a un aumento de 100000x para los catalizadores TSn6-350, TSn9-350 y TSn3-450, y un aumento de 150000x para TSn3-350, todos estos análisis con un HV de 200.0 kV.



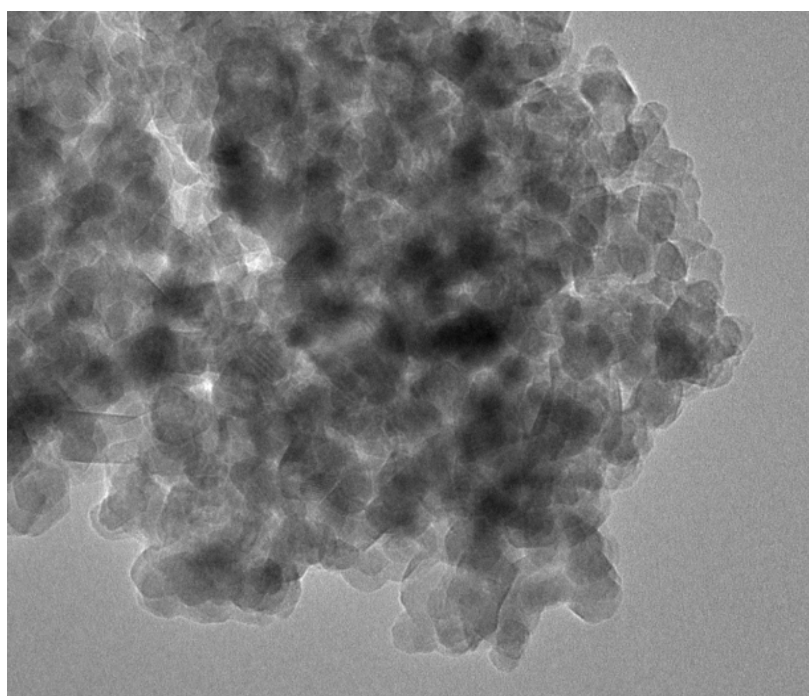
20 nm
HV=200.0kV

Figura 3.44 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn3-350 (150000x).



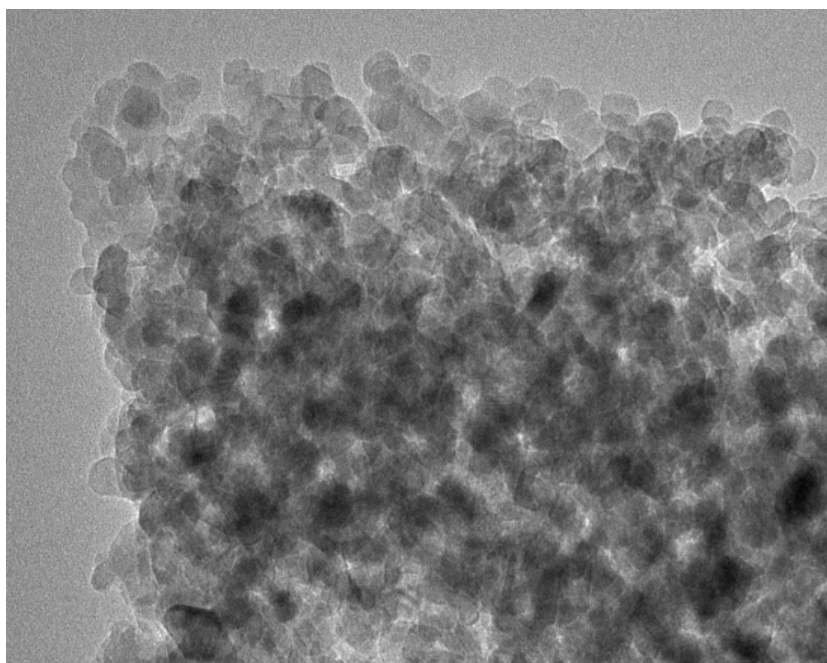
20 nm
HV=200.0kV

Figura 3.45 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn6-350 (100000x).



20 nm
HV=200.0kV

Figura 3.46 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn9-350 (100000x).



20 nm
HV=200.0kV

Figura 3.47 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn9-350 (100000x).

Se obtuvo al igual que el dióxido de titanio puro, nanopartículas de 5 nm, en la mayoría de los casos. Fotomicrografías 3.48, 3.49, 3.50 y 3.51 tomadas a aumentos de 600000x, 800000x y 1000000x con un HV de 200.0 kV. Las nanopartículas presentaron estructuras hexagonales muy definidas, prevaleciendo la fase anatasa antes que rutilo.

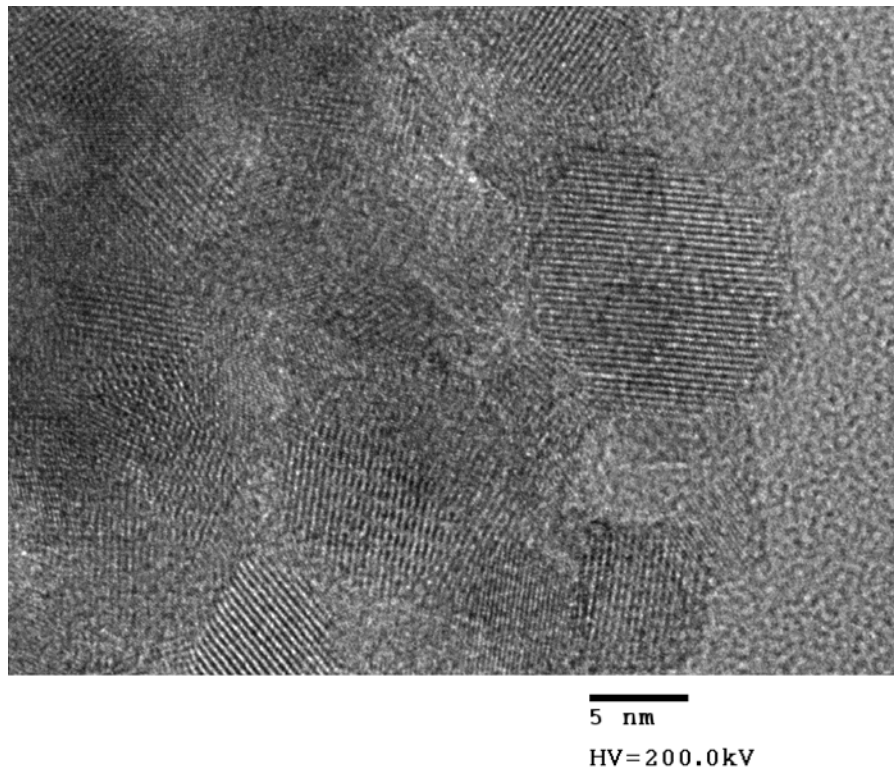
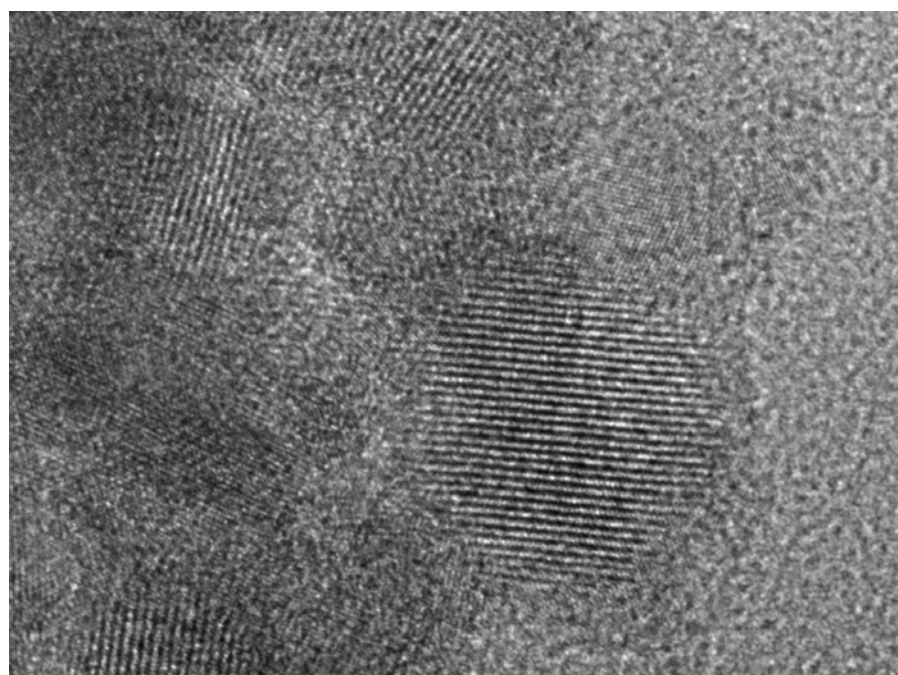


Figura 3.48 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn3-350 (600000x).



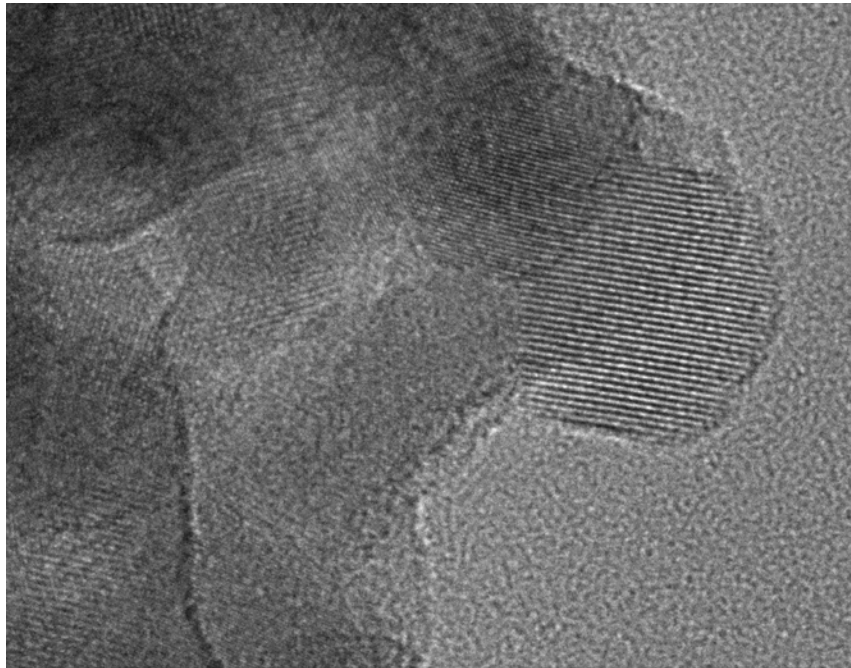
5 nm
HV=200.0kV

Figura 3.49 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn6-350 (1000000x).



5 nm
HV=200.0kV

Figura 3.50 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn9-350 (800000x).



5 nm

HV=200.0kV

Figura 3.51 Fotomicrografía TEM del catalizador TSn3-450 (600000x).

Como siguiente punto, se realiza las pruebas a los materiales, para analizar su actividad.

3.8 Actividad fotocatalítica.

Los catalizadores fueron probados en reacciones de degradación fotocatalítica del colorante **Maxilon Blue 5G**, al cuál se le realizaron análisis en el espectrofotómetro UV-Vis, con la finalidad de obtener las concentraciones generadas durante las reacciones. Además de obtener la cinética de las reacciones generadas. En las reacciones de degradación fotocatalítica del colorante se utilizaron los catalizadores calcinados a 350°C.

La tabla 3.4 presenta las concentraciones obtenidas del colorante Maxilon Blue 5G a diferentes tiempos durante la reacción, así como el pH de solución.

El tiempo de reacción de degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G utilizando el TiO₂-350 como catalizador, fue de 390 minutos y el pH de la solución disminuyó de 8 a 7 en treinta minutos comenzada la reacción. Con el catalizador TSn3-350 el tiempo de reacción se redujo a 330 minutos, el pH de solución se redujo de 8 a 7 en 60 minutos.

El catalizador TSn6-350 presentó un tiempo de reacción a 360 minutos y el pH de solución disminuyó de 8 a 7 en 120 minutos, no mejorando el tiempo de reacción, al igual que el TSn9-350, cuyo tiempo de reacción aumentó a 410 minutos; sin embargo, el pH de solución disminuyó de igual manera de 8 a 7 en 90 minutos, en menor tiempo que los anteriores catalizadores TSn3-350 y TSn6-350.

El catalizador que mejor resultado presentó en la reacción de degradación del colorante Maxilon Blue 5G fue el TSn3-350, este presenta menor porcentaje de estaño de 3 %, el estaño le proporciona al dióxido de titanio mejores propiedades catalíticas que favorecen el tiempo de reacción; cabe mencionar que en pequeñas cantidades el estaño da excelentes propiedades a la titania pura, ya que al aumentar el % peso de estaño disminuye la eficiencia en la reacción de degradación del colorante Maxilon Blue 5G.

Tabla 3.4 Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con los materiales sintetizados.

CAT.	TiO ₂ -350		TSn3-350		TSn6-350		TSn9-350	
	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH
0	20.08	8	20.08	8	20.08	8	19.70	8
30	17.58	7	18.08	8	17.71	8	17.83	8
60	15.40	7	15.58	7	16.83	8	16.71	8
90	14.59	7	14.34	7	15.40	8	15.52	7
120	11.81	7	10.22	7	11.59	7	13.84	7
150	8.99	7	6.60	7	9.52	7	12.31	7
180	7.63	7	4.35	7	7.41	7	10.72	7
210	5.85	7	2.48	7	5.52	7	8.72	7
240	4.15	7	1.73	7	3.67	7	7.09	7
270	3.15	7	0.60	7	2.14	7	5.35	7
300	1.75	7	0.42	7	0.63	7	3.80	7
330	0.99	7	0.22	7	0.47	7	2.40	7
360	0.49	7	--	--	0.05	7	1.25	7
390	0.00	7	--	--	--	--	0.32	7
410	--	--	--	--	--	--	0.02	7

La figura 3.52 muestra el gráfico de concentración del colorante Maxilon Blue 5G con respecto al tiempo de la reacción, para los diferentes catalizadores. El catalizador con el cual se obtuvo menor tiempo de reacción del colorante es el TSn3-350; con base en este resultado, se determina crear un nuevo catalizador, que contenga la misma cantidad de estaño que el catalizador TSn3-350 ya que generó las mejores condiciones de reacción, sin embargo se establece otro parámetro a

evaluar, la temperatura de calcinación de los catalizadores. Este parámetro se estudia a continuación.

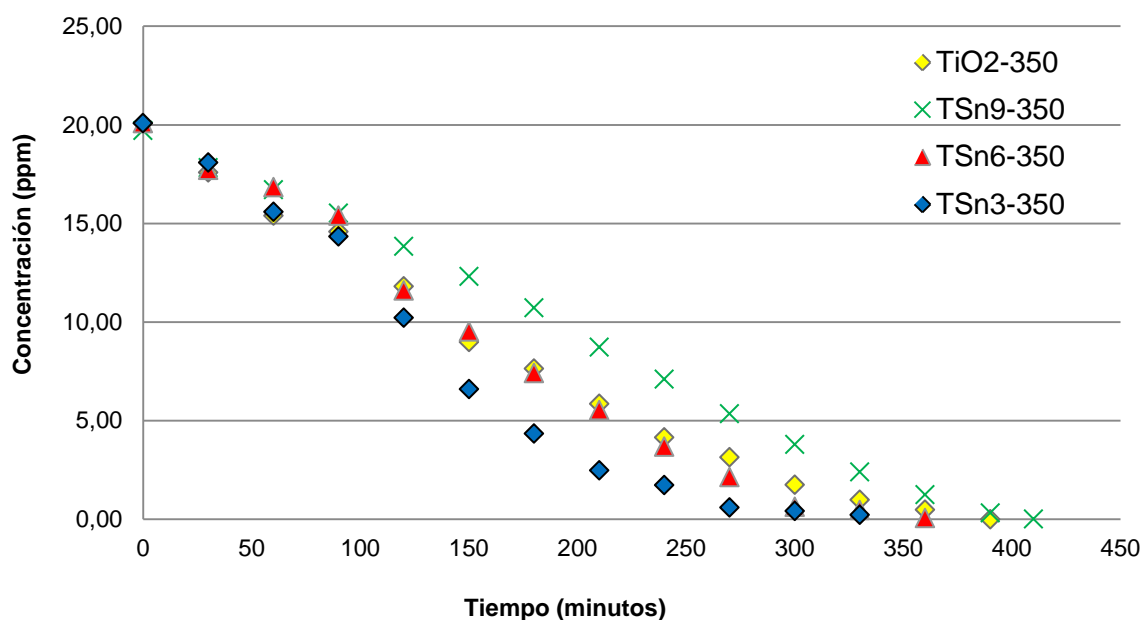


Figura 3.52 Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores impregnados con estaño a diferente porcentaje en peso.

3.8.1 Temperatura de calcinación de los catalizadores.

La temperatura de calcinación de los catalizadores, es una variable a estudiar muy importante, ya que de esta depende el reacomodo estructural cristalino del catalizador.

Para el nuevo catalizador, la temperatura de calcinación es de 450 °C, ya que la fase cristalina que predomina a esta temperatura es la anatasa, se realiza un comparativo con el catalizador calcinado a 350 °C. La figura 3.53 muestra que el catalizador TSn3-450 proporciona menor tiempo de reacción de degradación del colorante. La temperatura de 450 °C de calcinación del catalizador mejora la actividad fotocatalítica en las reacciones de oxidación.

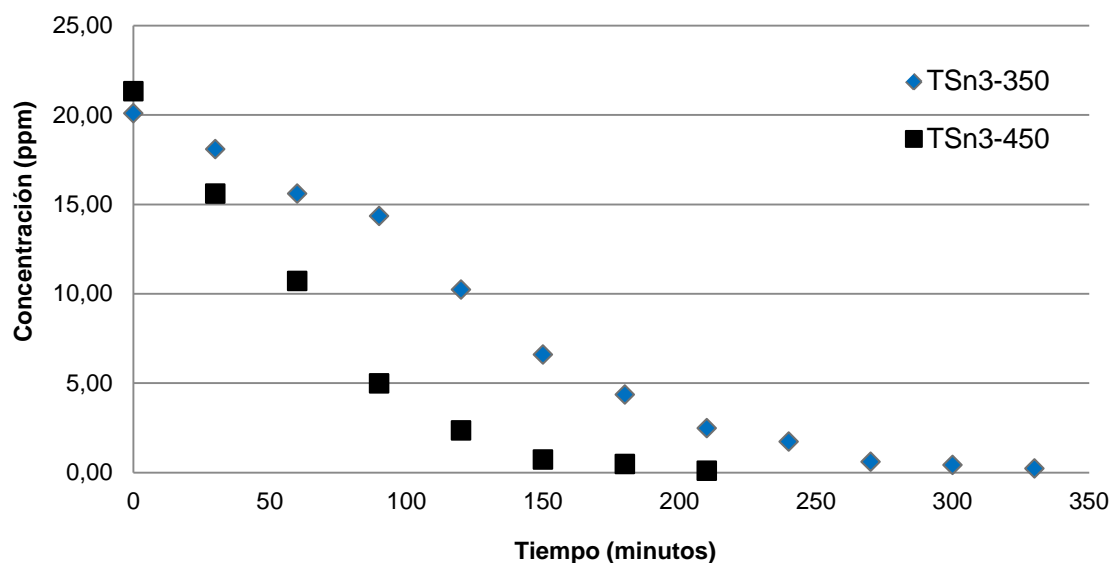


Figura 3.53 Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando catalizadores calcinados a 350 ° C y 450 ° C.

La tabla 3.5 muestra las concentraciones del Maxilon Blue 5G, durante la reacción, con el catalizador TSn3-450, para comparar con el catalizador TSn3-350, el cual dio buenos resultados.

Tabla 3.5 Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con el catalizador TSn3-450.

Catalizador utilizado: TSn3-450		
θ (min)	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH
0	21.33	8
30	15.58	8
60	10.72	7
90	4.97	7
120	2.35	7
150	0.73	7
180	0.48	7
210	0.09	7

El tiempo de reacción del colorante Maxilon Blue 5G es de 210 minutos, mucho menor que el que se obtuvo con el catalizador TSn3-350. El pH de la solución disminuyó de 8 a 7 en 60 minutos, dejando la solución neutra, esto debido a la descomposición de la molécula básica que corresponde al colorante, cuyo grupo cromóforo es la oxazina.

3.8.2 Prueba del catalizador TSn3/P-450.

Al haber puesto a prueba todos los catalizadores en polvo, se determina que el que mejor actividad fotocatalítica presenta es el TSn3-450. Es por ello que este catalizador en polvo, se soporta en perlas de vidrio de 4 mm de diámetro y se prueba con el colorante Maxilon Blue 5G, con la finalidad de recuperar el catalizador y que sea reutilizado. Para esta reacción de degradación fotocatalítica del colorante se utilizó un reactor tipo semicontinuo (tabla 3.6).

Tabla 3.6 Concentraciones de Maxilon Blue 5G obtenidas con el catalizador TSn3/P-450.

Catalizador utilizado: TSn3/P-450		
θ (min)	Maxilon Blue 5G (ppm)	pH
0	20.08	8
30	17.21	8
60	15.58	7
90	13.90	7
120	11.31	7
p150	8.979	7
180	7.27	7
210	5.37	7
240	3.69	7
270	2.15	7
300	0.97	7
330	0.14	7
360	0.00	7

El catalizador TSn3/P-450 no mejoró las reacciones de degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G puesto que el tiempo de reacción fue de 6 horas en comparación con el catalizador TSn3-450 que fue de 3 horas y media, como se puede observar en la figura 3.54; sin embargo, una de las ventajas que aporta el catalizador soportado en perlas de vidrio es que el catalizador puede ser recuperado fácilmente que el catalizador en polvo.

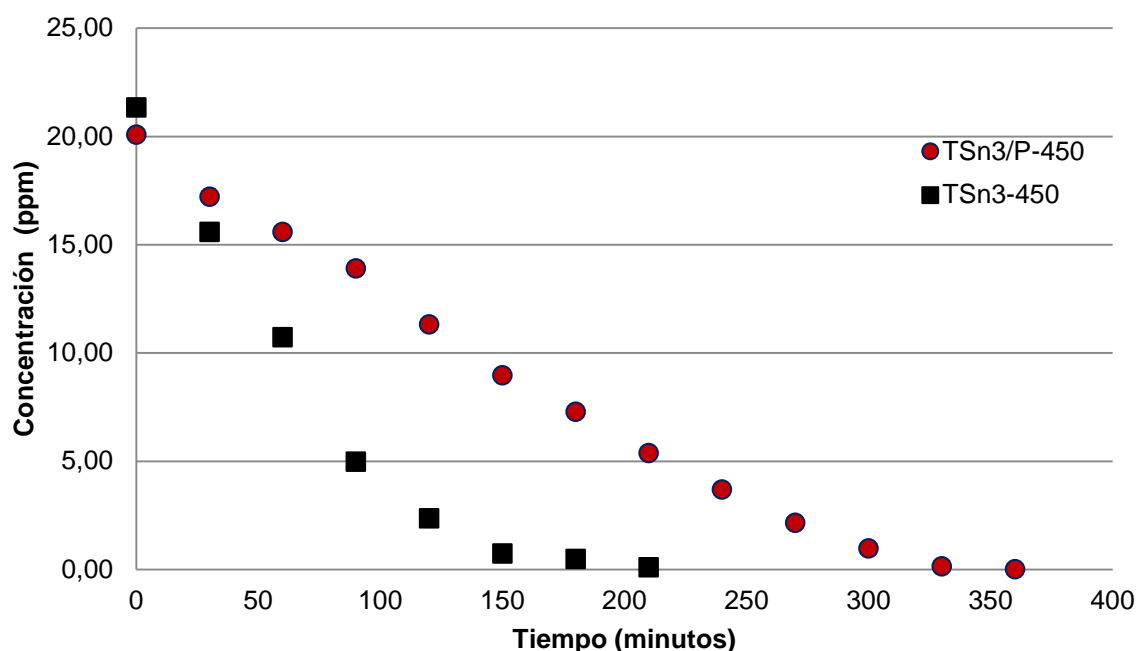


Figura 3.54 Degradación del colorante Maxilon Blue 5G utilizando TSn3-450 y TSn3/P-450 como catalizador.

3.8.3 Cinética de la reacción del colorante Maxilon Blue 5G.

El orden de las reacciones de degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G es de primer orden. La velocidad de la reacción con el catalizador TSn3-350 es $r_A = 0.011 \frac{1}{min}$ y con el catalizador TSn3-450 es $r_A = 0.057 \frac{1}{min}$. Aumentando la velocidad de reacción al utilizar el catalizador calcinado a 450°C, gráfica 3.55 y 3.56.

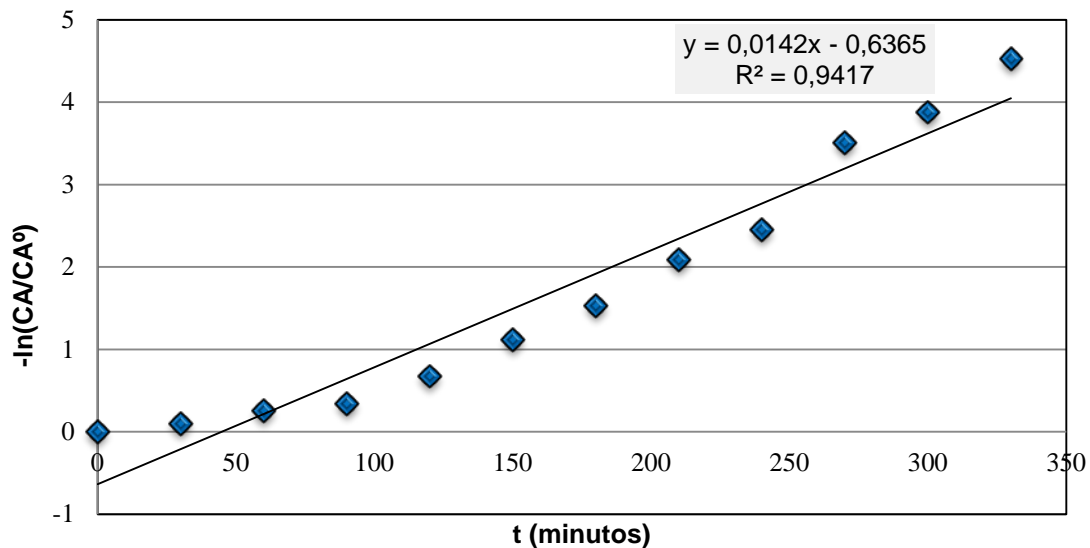


Figura 3.55 Cinética de la reacción ajustada a una reacción de pseudo primer orden, con el catalizador TSn3-350.

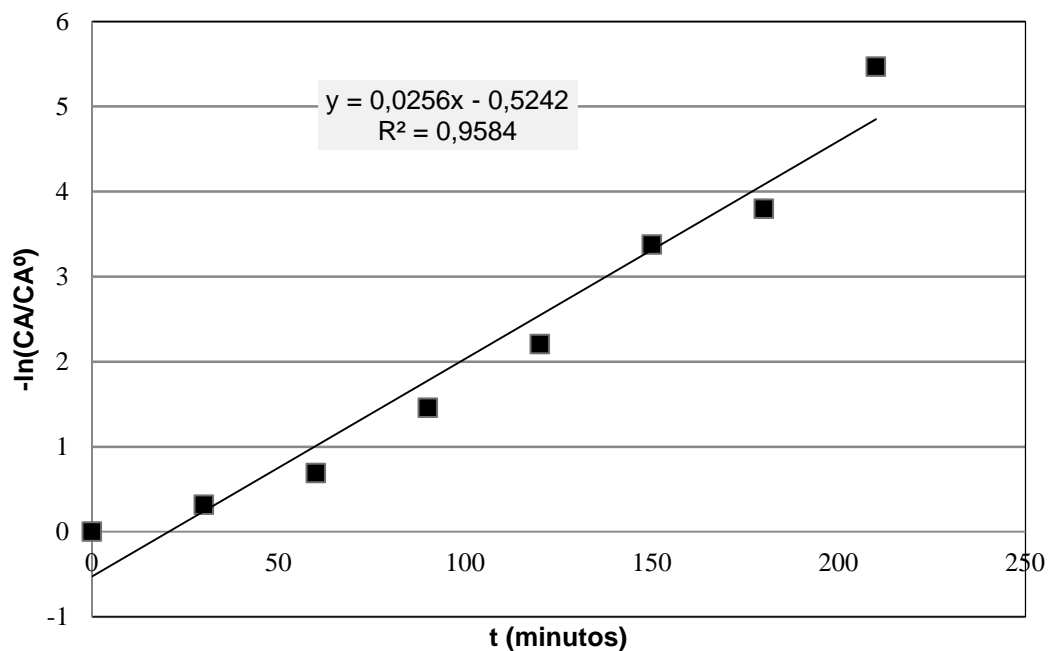


Figura 3.56 Cinética de la reacción ajustada a una reacción de pseudo primer orden, con el catalizador TSn3-450.

El análisis realizado al agua contaminada con Maxilon Blue 5G después de la reacción de degradación, tuvo como resultado que esta dentro de los límites máximos permisibles que determina las normas **NOM-CCA-014-ECOL/1993** y **NOM-001-SEMARNAT-1996** (ver anexo 1 y 2).

La tabla 3.7 presenta los resultados obtenidos de DBO_5 , DBO_r y DQO. Se puede observar que en el caso de utilizar el catalizador TSn3-450, resulta más favorable la disminución del DBO_r . Hasta el momento, no se ha reportado este tipo de análisis para el colorante Maxilon Blue 5G.

Tabla 3.7 Análisis de la calidad de agua contaminada con colorante Maxilon Blue 5G.

Catalizador utilizado	Concentración de Maxilon Blue 5G (ppm)	DBO_5 mg/L inicial	DBO_r mg/L final	DQO mg O_2
TSn3-350	20	38.16	3.0	46.35
TSn3-450	20	38.17	1.20	46.36
TSn3/P-450	20	38.17	1.21	46.38

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación, se obtuvieron resultados que permiten establecer los parámetros adecuados, para la reacción de degradación fotocatalítica del colorante Maxilon Blue 5G sobre materiales $\text{TiO}_2\text{-Sn}$.

El Análisis termogravimétrico (TGA) y Análisis térmicodiferencial (DTA), permitió determinar las temperaturas a las cuales el precursor no presenta cambios en su estructura y se vuelve más estable, con respecto al dióxido de titanio se observó una pérdida de peso del 13% en un intervalo de temperatura de 40°C a 400°C y presenta estabilidad después de los 400°C ; en el precursor del catalizador de dióxido de titanio impregnado con 3% de estaño se observa solo pérdida de peso del 10 %, existe un reordenamiento de estructura alrededor de los 450°C ; es por ello que se decide calcinar este catalizador a una temperatura de 350°C y 450°C (TSn3-350 y TSn3-450). Los precursores de los catalizadores TSn6-350 y TSn9-350 presentan el mismo comportamiento que TSn3-350 y TSn3-450, únicamente el reordenamiento a los 450°C , no se visualizan los picos exotérmicos tan intensos alrededor de los 200°C de igual manera como en ambos catalizadores.

La energía de banda prohibida de los catalizadores sintetizados es de 3.02 eV hasta 3.22 eV. El estaño produjo un ligero incremento de energía de banda prohibida de 3.02 hasta 3.16 eV en los catalizadores TSn3-350, TSn6-350, TSn9-350; el catalizador calcinado a 450°C presentó una energía de banda prohibida de 3.22 eV. El incremento de este parámetro favoreció las reacciones de oxidación, que se enunciarán posteriormente.

El área específica de los catalizadores es de $65\text{ m}^2/\text{g}$ hasta $117\text{ m}^2/\text{g}$, incrementando esta al adicionar mayor porcentaje de estaño al TiO_2 .

Difracción de rayos X (DRX) proporcionó como resultados estructuras cristalinas rutilo y anatasa en todos los catalizadores y en mayor porcentaje fase anatasa en el catalizador calcinado a 450°C. La degradación del colorante Maxilon Blue 5G fue promovido principalmente al utilizar el catalizador TSn3-450 que corresponde al catalizador con fase cristalina anatasa que fase rutilo.

Con la caracterización SEM, se observó que la morfología de los catalizadores presenta partículas no esféricas, cuyos tamaños mínimos son de 20-30 nm para las partículas primarias (nanopartículas). La superficie es uniforme para todos los catalizadores, según lo muestran las fotomicrografías.

El mapeo general de cada catalizador, proporcionó las cantidades de 0.38%, 1.18%, 3.31% y 11.97% peso de estaño en los catalizadores; TSn3-450, TSn3-350, TSn6-350, TSn9-350, respectivamente. La distribución del estaño se muestra de manera uniforme en los catalizadores. El porcentaje de estaño que favorece al dióxido de titanio como catalizador en las reacciones de degradación del colorante Maxilon Blue 5G es de 0.38% en peso, el cual fue proporcionado por el EDS para el TSn3-450.

Los análisis TEM presentaron nanopartículas de 5 nm a 20 nm de diámetro, con estructuras hexagonales características de la estructura cristalina anatasa para la mayoría de los catalizadores.

El catalizador que presentó mejor actividad fotocatalítica es TSn3-450, debido a que redujo el tiempo de degradación del colorante Maxilon Blue 5G, el cual es de 3 horas y 30 minutos; por consiguiente el parámetro cinético de la velocidad de reacción aumentó para este catalizador. La velocidad de la reacción para el catalizador TSn3-350 es $r_A = 0.011 \frac{1}{\text{min}}$ y TSn3-450 es $r_A = 0.057 \frac{1}{\text{min}}$. Esta reacción corresponde a una reacción de pseudo primer orden.

En cuanto a la calidad del agua que se obtuvo con el tratamiento fotocatalítico aplicado al Maxilon Blue 5G, se observa que al realizar el cálculo de la DQO, DBO_r y DBO₅, los parámetros están dentro de las especificaciones que reportan las normas **NOM-CCA-014-ECOL/1993** y **NOM-001-SEMARNAT-1996** ver anexos 1 y 2.

El trabajo de investigación obtenido proporciona una alternativa efectiva para la remoción del colorante Maxilon Blue 5G, proveniente de la etapa de teñido dentro de la industria textil. Además, los materiales obtenidos no solo remueven el colorante Maxilon Blue 5G, también otros colorantes utilizados en esta etapa, pero este sería otro caso de estudio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mansilla, Hector D., Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez. *“Tratamiento de residuos líquidos de la industria textil y celulosa”*. Consultado el 15-8-2011 en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf>, (2002).
2. Blanco, Gálvez Julián, Sixto Malato Rodríguez, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez. *“Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech”*., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2,.540-550, Moscow, Russia, (1994).
3. Ollis, D.F. y Al-Ekabi, H. *“Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air”*. Elsevier, Amsterdam. 593-622 páginas. Kluwer Academic Publishers (1993).
4. Blanco, Gálvez Julián, Sixto Malato Rodríguez. *“Tecnología de fotocátalisis solar”*. Cuadernos Monográficos, 31. ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería, 210 páginas. (1996).
5. Valladales, Julio. *“Fotocalizadores y energía solar en la detoxificación de aguas contaminadas: Aplicaciones potenciales”*. Monterrey, México: Centro de calidad ambiental. Universidad Tecnológica de Monterrey, (1998).
6. LI. X.Z. y ZHAO, Y.G. *“Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. In: Water Science and Technology”*, Vol 39. Num 10-11, 249-255 páginas. (1999).
7. Legrini, O., E. Oliveros y A.M. Braun. *“Photochemical processes for water treatment”*. Chem. Rev., vol. 93, 671-698 páginas (1993).
8. Bolton J.R. y S.R. Cater, *“Aquatic and Surface Photochemistry”*, 467-490 páginas. FL, EEUU (1994).

9. Scott, J.P. y D.F. Ollis. "Engineering models of combined chemical and biological processes", *Journal of Environmental Engineering-Asce. Progress*, 14, 88-103 páginas (1996).
10. The AOT Handbook, *Calgon Carbon Oxidation Technologies*, Ontario (1996).
11. Handbook of Environmental Chemistry, 1999 and M.A. Blesa, 2001.
12. Peiró, A. M. "Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde". Tesis Doctoral de la Universidad Autónoma de Barcelona. Pág. 22. (Enero 2003).
13. Blake, D. M. National Renewable Energy Laboratory. *Technical Report NREL/TP-570-26797*. (Agosto 1999).
14. Blake D.M. National Renewable Energy Laboratory. *Technical Report NREL/TP-430-6084*. (Mayo 1994).
15. Serpone, N. y A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, 303 (1999).
16. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, 69 página (1995).
17. Zhang, J.Z.J., *Phys. Chem. B*, 104 página, 7239 (2000).
18. Rothenberger, G., J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone y D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 página, 8054 (1985).
19. Cavalieri, J.J., D.P. Colombo, y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem. B.*, 102 página, 1341 (1998).

20. Grätzel M. y K. Kalyanasundaram. "*Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*", K. Kalyanasundaram y M. Grätzel, Editores, Kluwer Academic Publishers, 247 (1993).
21. Zang, L.; Rodgers, M.A., *J. Phys. Chem. B*, 104, 468 (2000).
22. Fox, M.A.; Dulay, M.T., *Chem. Rev.*, 93, 341 (1993).
23. J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, M.I. y E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 5081 (1996).
24. Hagfeldt, A. y M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).
25. Kamat, P.V., *Chem. Rev.*, 93, 267 (1993).
26. Spanhel, L., H. Weller y A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6632 (1987).
27. G., G. Luís Fernando. "*Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar*". Pág. 220; Universidad de Antioquia. Ingeniería Ambiental. Medellín, (2003).
28. G., Catherine, B. Allen y K. Lowell. "*Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂, and VIS/TiO₂*". Comparative mechanistic and kinetic investigations. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Vol. 130, N° 1. (2000); p: 35-47.
29. U. Ceyda Senem y B. Miray. "*Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy*". In: *Catalysis Today*. Vol. 101, N° 3-4 (2005); p.1-8.

30. Blanco, Gálvez Julián, Sixto Malato Rodríguez, P. Fernández Ibáñez, J. Cáceres Vázquez, A. Campos Rodríguez, A. Carrión Muñoz. *Informes Técnicos CIEMAT*, 923, (febrero 2000).
31. Yoldas B.E., *J. Mater. Sci.*, 21, 1087 (1986).
32. Xu Q. y M.A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1939-1945 (1994).
33. Xu Q. y M.A. Anderson, *J. Mater. Res.*, 6, 1073-1081, (1991).
34. Burnside, S.D., V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks y M. Gratzel, *Chem Mater.*, 10, 2419-2425 (1998).
35. Brinker, C.J., G.W. Scherer; *Sol-Gel Science*, Capítulo 13, 787-837. Academic Press INC, (1990).
36. Pozzo R.L., M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catalysis Today*, 39, 219-231 (1997).
37. Fujishima, A., K. Hashimoto y T. Watanabe. "*TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications*", Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd., Japan, (1999).
38. Choi, W., A. Termin y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98, 13669-13679 (1994).
39. Serpone, N., E. Borgarello y E. Pelizzetti. "*Photocatalysis and Environment*", 527-565. M. Schiavello Editor, Editorial Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, (1988).
40. Fernández, Ibáñez P., S. Malato y F.J. De Las Nieves, *Catalysis Today*, 54, 195-204, (1999).

41. Miller, R. y R. Fox. *“Photocatalysis, Fundamentals and Applications”*, N. Serpone ad E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, 573, (1989).
42. EPA Office of Compliance Sector Notebook, Project: *“Profile of the Textile Industry”*, <http://www.cluin.org/download/toolkit/textilsn.pdf> (1997).
43. Bhattacharyya, G. Krishna. y Arunima Sarma. *“Adsorption characteristics of the dye, brilliant green, on neem leaf powder”*. Dyes and Pigments, 57:211–222 páginas, (2003).
44. Doble, M., Kumar A. *“Biotreatment of industrial Effluents”*, Elsevier-Butterworth-Heinemann, página 337, (2005).
45. John Wiley & Sons, Inc., Ullmann’s. *“Encyclopedia of Industrial Chemistry 6a edición”*. (Version CD-ROM), 2001. Contiene varios artículos dedicados a colorantes y pigmentos.
46. Sepúlveda, Cuevas Luisa Antonia. *“Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica”*, tesis de Doctorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química , Campinas, SP. (2011).
47. Vinodgopal, K., I. Vedja y P. Kamat, *Chem. Mater.*, 43, 2180 (1996).
48. Wang, Y., *Wat. Res.*, 34, 990 (2000).
49. Calgon Carbon Corporation, *The AOT Handbook*, Vol. 1, Cap. 4 (1996).
50. Lorimer, J. P., T. J. Mason, M. Plattes, S. S. Phull, and D. J. Walton. *“Degradation of dye effluent”*, Chemical engineering journal (2001).

51. Dogan, M., Alkan, M., y . Turhan, O. Demirbas, P. Turan. “*Adsorption kinetics and mechanism of Maxilon Blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions*”, Chemical engineering journal ISSN 1385-8947; vol. 139, N° 2, pp. 213-223 páginas (2008).
52. Chung-Chieh, J. Chen, T. Hsu, L. Chung-Kwei, C. Chih-Chieh. “*Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films*”, Journal: Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol: 516, Issue: 8, Date: 2008-2-29, Pages: 1743-1747.
53. <http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/215/cca14.html>.
54. http://www.hgm.salud.gob.mx/descargas/pdf/noticias/programa_mercurio/marco/norma_001.pdf.
55. Perry, Robert H. y Don W. Green. *Manual del Ingeniero Químico, Vol. 1*
56. Lee SY, Park JH, Jang SH, Nielsen LK, Kim J & Jung KS. “*Fermentative butanol production by Clostridia*”. Biotechnol. Bioeng. 101: 209-228 páginas, (2008).
57. López, Tristán. “*El uso de diferentes biomasas para la eliminación de metales pesados de sitios contaminados*”, tesis de Maestría, UASLP-FCQ-CIEP, San Luis Potosí, S.L.P, 2002.
58. Ibañez, J. G., Solarza, O., Gómez del Campo E. Journal of Chemical Education, Vol. 68, N° 10, Octubre (1991).
59. Milton Roy Company. Manual Spectronic Milton Roy 21 D. (1988).
60. Tebbutt, T. H. Y. “*Fundamentos de control del agua*”. Ed. Limusa. México, (1990).

61. APHA, AWWA, WPCE. *“Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales”*. 17^o ed. Madrid, (1989).
62. Martínez A.I., Acosta D., López A., *Revista de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío: Superficies y Vacío* 16(1), 5-9, (marzo 2003).
63. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malatí. *“Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts”*. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 91-105 páginas, (2002).
64. H. I. Ki, S.Jung y H. Chul. *“Photocatalytic behaviour of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process”*. *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006).

Límites máximos permisibles correspondientes a la NOM-CCA-014-ECOL/1993.

PARAMETROS	LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES	
	PROMEDIO DIARIO	INSTANTANEO
pH (unidades de pH)	6-9	6-9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	100	120
Demanda química de oxígeno (mg/L)	200	240
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0	1.2
Grasas y aceites	20	30
Sólidos suspendidos totales (ml/L)	100	120
Cromo total (mg/L)	1.0	1.2
Sulfuros (mg/L)	0.2	0.4
Fenoles (mg/L)	0.1	0.2

Límites máximos permisibles para contaminantes básicos correspondientes a la **NOM-001-SEMARNAT-1996**.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																					
PARÁMETROS	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERA						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)		
	Uso de riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros y usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)				
(miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	
Temperatura °C (1)	N.A	N.A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A	N.A	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	
Materia Flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	
Sólidos Sedimentables (mL/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A	N.A	1	2	
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125	
Demanda Bioquímica de Oxígeno	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	74	125	75	125	N.A	N.A	75	125	
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	

(1) Instantáneo, (2) Muestra simple Promedio Pondera, (3) Ausente según el Método definido en la NMX-AA-006. P.D.- Promedio Diario; P.M.- Promedio Mensual; N.A.- No es aplicable. (A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.