



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZO CON ZnO  
NANOESTRUCTURADO SOPORTADO**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA AMBIENTAL

P R E S E N T A:

**GERARDO ANTONIO FONSECA HERNÁNDEZ**

TUTOR:

**DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ**

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. DICIEMBRE 2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA  
Secretario: Dr. RAFAEL ALMANZA SALGADO  
Vocal: Dra. MONSERRAT BIZARRO SORDO  
1<sup>er</sup> Suplente: Dr. ALFONSO DURÁN MORENO  
2<sup>do</sup> Suplente: Dr. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas,  
Unidad Académica del Instituto de Ingeniería, Campus UNAM Juriquilla, QRO.

**TUTOR DE TESIS**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'G. Buitrón', is written over a horizontal line. To the left of the signature, the initials 'V.B.' are written.

Dr. Germán Buitrón Méndez

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto 100298 y por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico-UNAM (Proyecto PAPIIT IN104710)

*A Dios por estar conmigo en cada momento de mi vida,  
por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente,  
por darme tantas bendiciones, la más grande de ellas  
mi familia.*

*A la memoria de mi padre,  
que siempre estará conmigo en mi mente y mi corazón,  
gracias por todo el amor que me diste, por permitirme ser  
una persona de bien, a tí te debo lo que soy. Siempre serás  
mi ángel de la guarda. Te amo papá.*

*A mi madre, por darme la vida,  
por todos sus consejos, enseñanzas, amor,  
por creer en mí y alentarme en los momentos difíciles.  
Mi admiración por todo lo que has hecho  
para salir adelante con tus hijos.  
Si volviera a nacer, sería contigo amor. Te amo mamá.*

*A mis hermanos Laura y David,  
por compartir alegrías y tristezas conmigo,  
por sus consejos y amor. Siempre serán parte importante  
de mi vida, los quiero mucho. Esto es dedicado para ustedes.*

## *Agradecimientos*

Al Dr. Germán Buitrón Méndez, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por dirigir la presente tesis, por sus comentarios y ayuda en la realización del proyecto, por sus consejos y amistad. Muchas gracias.

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por todo su apoyo y confianza brindada, por su asesoría y comentarios tan acertados a lo largo de este trabajo, por la síntesis de los materiales y sobre todo le agradezco por lo más importante que me brindó: su amistad.

A la Dra. María Teresa Orta Ledesma por formar parte de mi comité tutorial, por sus aportaciones que enriquecieron el contenido de este trabajo.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por sus comentarios, apoyo y sugerencias que mejoraron el contenido del trabajo.

Al Dr. Rafael Almanza Salgado por formar parte de mi jurado, por sus comentarios, asesoría y sugerencias aportadas para este trabajo.

Al M en I. Jaime Pérez Trevilla por su asesoría técnica en el uso de los equipos de análisis, por su ayuda y ser una gran persona dentro y fuera del laboratorio. Muchas gracias Marcelo.

A la M en I. Gloria Moreno Rodríguez por su ayuda y apoyo técnico en el laboratorio. Muchas gracias maestra por su amistad.

Al Dr. Gilles Levresse del Centro de Geociencias de la UNAM-Juriquilla por su colaboración con las mediciones de la estación ambiental y proporcionar los datos de la misma.

A mis maestros, el Dr. Alejandro Vargas Casillas y el Dr. Iván Moreno Andrade por todos sus conocimientos transmitidos a lo largo de la maestría, sus comentarios y su amistad.

A la Dra. Miriam Rocío Estévez González, por su confianza, amistad y apoyo que siempre me ha tenido desde que la conocí, por alentarme a continuar estudiando, por escucharme, por sus sabios consejos de la vida y ser mi mentora. Por ser como una segunda madre. La quiero mucho.

A la Mtra. Carmen Vázquez Ramos, por ser parte importante de mi vida, por permitirme compartir su experiencia y conocimientos, por todos aquellos momentos en que hicimos equipo para sacar el trabajo adelante y hacer tan amenas las tardes en su compañía a la hora de la comida. La quiero mucho.

A Carlos Cuando, por ser mi amigo y único compañero de generación, por su ayuda dentro y fuera del laboratorio, por escucharme y darme consejos. Gracias por tu amistad.

A Ivonne Mar, por ser mi amiga y compañera, por compartir muy buenos momentos juntos, por su ayuda invaluable, por sus consejos, por sus muestras de cariño y afecto. Gracias por tu amistad.

A Dorian, por sus consejos, ayuda y comentarios para este trabajo, por su amistad, gracias pichiruchis. A Xitlalli, por su ayuda y consejos, por llevarnos tan bien al final. A Javier Naranjo, por sus consejos y amistad brindada. A Gama, por sus ocurrencias y momentos tan divertidos que compartimos y sobre todo por su amistad. A Víctor, Vianey y Christian por aquellas platicas tan amenas. Me llevo un aprendizaje de cada uno de ustedes.

A todos mis amigos y miembros del equipo Atl-II (Jaime, Javier, Julián, Gerardo, Ixbalank, Iván, René, Axel, Israel y Juan), por aquellos grandes juegos dentro del césped artificial y la obtención del campeonato. Gracias.

Finalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme ser parte de ella y contribuir a mi formación, me siento profundamente orgulloso de ser universitario.

*“Por mi raza hablará el espíritu”*

## *Resumen*

En este trabajo se estudió un proceso de fotocatalisis heterogénea mediante el uso de películas nanoestructuradas de ZnO:Al, para la degradación de colorantes tipo azo. La investigación fue dividida en dos etapas, la primera de ellas fue orientada a la evaluación de las mejores condiciones de decoloración mediante un diseño de experimentos, mientras que la segunda etapa tuvo como objetivo evaluar las películas dentro de un reactor tipo colector parabólico compuesto. El proceso fotoquímico se llevó a cabo aplicando energía solar.

En el estudio se evaluó la capacidad de degradación del material para romper el enlace azo y generar sub-productos más biodegradables. El trabajo se centró al tratamiento de los colorantes naranja ácido 7 (NA7), azul ácido (AA113) y rojo ácido (RA151).

Los resultados mostraron que el proceso para la degradación de colorantes tipo azo con ZnO:Al nanoestructurado, permite la decoloración eficiente de los colorantes. Esto es debido a la generación de especies altamente oxidantes que son capaces de romper los enlaces azo y formar subproductos que posteriormente pueden ser llevados a una segunda etapa de degradación como un tratamiento biológico. Por otra parte se observó una disminución en la eficiencia de las películas al someterlas a varios ciclos; esta disminución está relacionada con un proceso de adsorción en el material.



## *Abstract*

In this work a heterogeneous catalysis process using nanostructured ZnO:Al films was applied for the degradation of azo dyes. This research was divided into two stages. The first one was oriented to the evaluation of the best decolourisation condition with an experimental design. The second stage was to evaluate the films within a compound parabolic collector reactor. The photochemical process was carried out using solar energy.

The study evaluated the capacity of degradation of the material to break the azo bond and generate more biodegradable sub-products. The work was initially focused to on the treatment of acid orange 7 (A07), acid blue 113 (AB113) and acid red 151 (AR151).

The results showed that the process of degradation of azo dyes with ZnO:Al nanostructured allowed efficient decolourisation of the azo dyes., due to the generation of highly oxidizing species that are capable of breaking azo bonds to form products which can then be taken to a second degradation stage such as a biological treatment.

We observed a decrease of the activity of films when subjected to several cycles related to an adsorption process in the material.

## *Tabla de contenido*

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Resumen.....</b>  | <b>I</b>    |
| <b>Abstract.....</b>   | <b>II</b>   |
| <b>Tabla de contenido.....</b>                                     | <b>III</b>  |
| <b>Lista de figuras .....</b>                                      | <b>VI</b>   |
| <b>Lista de tablas .....</b>                                       | <b>VIII</b> |
| <b>1. Tratamiento de colorantes azo por diversas técnicas.....</b> | <b>1</b>    |
| 1.1 Introducción.....  | 1           |
| 1.2 Problemática de los efluentes textiles .....                   | 1           |
| 1.3 Procesos de oxidación homogénea.....                           | 8           |
| 1.4 Procesos de oxidación heterogénea.....                         | 11          |
| 1.4.1 Fotocatálisis solar heterogénea .....                        | 11          |
| 1.5 Mecanismo de la fotocatalisis .....                            | 13          |
| 1.6 Fotocatalizadores soportados .....                             | 14          |
| 1.7 Métodos de preparación del catalizador .....                   | 16          |
| <b>2. Objetivos .....</b>  | <b>24</b>   |
| 2.1 Objetivo general .....   | 24          |
| 2.2 Objetivos específicos .....                                    | 24          |
| 2.3 Metas .....  | 24          |
| 2.4 Hipótesis .....  | 24          |
| <b>3. Metodología Experimental.....</b>                            | <b>25</b>   |
| 3.1 Estrategia experimental.....                                   | 25          |
| 3.2 Películas de ZnO:Al .....                                      | 26          |
| 3.3 Descripción de los colorantes.....                             | 28          |
| 3.4 Diseño experimental .....                                      | 30          |
| 3.5 Metodología experimental .....                                 | 33          |
| 3.6 Pruebas con los colorantes NA7, AA113 y RA151 .....            | 34          |
| 3.7 Descripción del reactor colector parabólico compuesto .....    | 35          |
| 3.8 Pruebas en el reactor.....                                     | 37          |
| 3.9 Energía acumulada .....  | 39          |
| 3.10 Pruebas de desorción.....                                     | 40          |
| 3.11 Pruebas de adsorción sin presencia de luz .....               | 40          |

|  |            |
|--|------------|
| 3.12 Pruebas de eficiencia y tratamiento térmico.....                                      | 41         |
| 3.13 Técnicas analíticas.....  | 42         |
| 3.13.1 Determinación de la concentración de colorantes mediante<br>espectrofotometría..... | 42         |
| 3.13.2 Preparación de las muestras.....  | 43         |
| 3.13.3 Instrumentación.....  | 43         |
| 3.13.4 Determinación de carbono orgánico.....  | 43         |
| 3.13.5 Pruebas mediante HPLC.....  | 45         |
| 3.13.6 Determinación del contenido aromático.....  | 48         |
| <b>4. Resultados.....</b>  | <b>49</b>  |
| 4.1 Evaluación de las películas de ZnO:Al.....   | 49         |
| 4.2 Análisis cinético a lo largo del tiempo en el diseño de experimentos.....              | 52         |
| 4.3 Análisis cinético con energía acumulada en el diseño de experimentos.....              | 62         |
| 4.4 Resultados de COT en el diseño de experimentos.....                                    | 66         |
| 4.5 Remoción de aromáticos en el diseño de experimentos.....                               | 67         |
| 4.6 Resultados de desorción.....   | 70         |
| 4.7 Resultados para las pruebas de adsorción.....  | 73         |
| 4.8 Superficies de respuesta en función de la decoloración.....                            | 74         |
| 4.9 Resultados de la eficiencia.....   | 76         |
| 4.10 Resultados en el reactor Colector Parabólico.....                                     | 81         |
| 4.11 Resultados con energía acumulada.....   | 83         |
| 4.12 Análisis de intermediarios.....   | 86         |
| 4.13 Resultados en el reactor de carbono orgánico total.....                               | 89         |
| 4.14 Cantidad de colorante por unidad de área.....   | 91         |
| <b>Conclusiones.....</b>   | <b>92</b>  |
| <b>Referencias.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>Anexos.....</b>   | <b>102</b> |
| <b>Anexo 1</b> Desorción con metanol en películas con colorante AA113.....                 | 102        |
| <b>Anexo 2</b> Desorción con hexano en películas con colorante AA113.....                  | 102        |
| <b>Anexo 3</b> Desorción con metanol en películas con colorante RA151.....                 | 103        |
| <b>Anexo 4</b> Desorción con hexano en películas con colorante RA151.....                  | 103        |
| <b>Anexo 5</b> Curva de calibración para el colorante NA7.....                             | 104        |
| <b>Anexo 6</b> Curva de calibración para el colorante AA113.....                           | 105        |
| <b>Anexo 7</b> Curva de calibración para el colorante RA151.....                           | 105        |
| <b>Anexo 8</b> Datos de operación de las curvas de calibración para los 3 colorantes...    | 106        |
| <b>Anexo 9</b> Curva de calibración para el carbono orgánico.....                          | 106        |
| <b>Anexo 10</b> Cromatograma del ácido oxálico.....  | 107        |

|                 |   |     |
|-----------------|---|-----|
| <b>Anexo 11</b> | Cromatograma del ácido sulfanílico .....                            | 107 |
| <b>Anexo 12</b> | Cromatograma del ácido láctico.....                                 | 107 |
| <b>Anexo 13</b> | Cromatograma del ácido acético .....                                | 108 |
| <b>Anexo 14</b> | Cromatograma del ácido succínico .....                              | 108 |
| <b>Anexo 15</b> | Cromatograma de la hidroquinona.....                                | 108 |
| <b>Anexo 16</b> | Cromatograma de la benzoquinona .....                               | 109 |
| <b>Anexo 17</b> | Cromatograma de la mezcla de estándares .....                       | 109 |
| <b>Anexo 18</b> | Cromatograma correspondiente al 2do ciclo del colorante NA7.....    | 109 |
| <b>Anexo 19</b> | Cromatograma correspondiente al 2do ciclo del colorante AA113.....  | 110 |
| <b>Anexo 20</b> | Cromatograma correspondiente al 3er ciclo del colorante AA113 ..... | 110 |
| <b>Anexo 21</b> | Cromatograma correspondiente al 2do ciclo del colorante RA151 ..... | 110 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.1</b> Sistema de clasificación general de reacción Fenton.....   | 9  |
| <b>Figura 1.2.</b> Mecanismo de la fotoactivación de un semiconductor catalizador .....  | 14 |
| <b>Figura 3.1</b> Estrategia experimental aplicada.....  | 26 |
| <b>Figura 3.2</b> Películas de ZnO:Al .....  | 27 |
| <b>Figura 3.3</b> Estructura de los colorantes tipo azo .....  | 28 |
| <b>Figura 3.4</b> Espectros característicos de los colorantes.....   | 29 |
| <b>Figura 3.5</b> Diseño factorial de experimentos tipo CCD .....  | 31 |
| <b>Figura 3.6</b> Esquema general del montaje de las pruebas.....  | 33 |
| <b>Figura 3.7</b> Montaje del diseño de experimentos para el NA7.....  | 34 |
| <b>Figura 3.8</b> Toma cercana de un vaso con la película y su agitador .....  | 34 |
| <b>Figura 3.9</b> Representación esquemática del reactor .....   | 35 |
| <b>Figura 3.10</b> Reactor Solar CPC.....  | 36 |
| <b>Figura 3.11</b> Películas de ZnO colocadas dentro del reactor CPC.....  | 38 |
| <b>Figura 3.12</b> Películas de ZnO en una toma superior dentro del reactor solar .....  | 38 |
| <b>Figura 3.13</b> Gráfico de la radiación solar incidente durante el día expresado<br>en $W/m^2$ .....  | 39 |
| <b>Figura 3.14</b> Esquema de las pruebas de desorción.....  | 40 |
| <b>Figura 3.15</b> Películas de ZnO:Al dentro de la mufla.....   | 42 |
| <b>Figura 3.16</b> Representación de la degradación del NA7<br>en presencia del radical $\cdot OH$ .....   | 46 |
| <b>Figura 3.17</b> Representación de la degradación del AA113<br>en presencia del radical $\cdot OH$ .....   | 47 |
| <b>Figura 3.18</b> Representación de la degradación del RA151<br>en presencia del radical $\cdot OH$ .....   | 47 |
| <b>Figura 4.1</b> Espectro característico de degradación del NA7 a un pH de 4.18.....  | 50 |
| <b>Figura 4.2</b> Espectro característico de degradación del AA113 a un pH de 7.....   | 51 |
| <b>Figura 4.3</b> Espectro característico de degradación del RA151 a un pH de 4.18.....  | 51 |
| <b>Figura 4.4</b> Evolución de la constante cinética en función de los ciclos<br>de tratamiento para el colorante NA7.....                           | 53 |
| <b>Figura 4.5</b> Evolución de la concentración en función del tiempo<br>para el colorante NA7 en el diseño de experimentos.....                     | 57 |
| <b>Figura 4.6</b> Porcentaje de decoloración en función del tiempo<br>para el colorante NA7 en el diseño de experimento .....                        | 58 |
| <b>Figura 4.7</b> Evolución de la constante cinética de la concentración<br>más baja y alta para los 3 colorantes en el diseño de experimentos ..... | 59 |
| <b>Figura 4.8</b> Evolución de la constante cinética del primer bloque<br>para el colorante NA7 con energía acumulada .....                          | 63 |
| <b>Figura 4.9</b> Evolución de la constante cinética del primer bloque<br>para el colorante AA113 con energía acumulada.....                         | 64 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.10</b> Evolución de la constante cinética del primer bloque para el colorante RA151 con energía acumulada ..... | 64 |
| <b>Figura 4.11</b> Constantes cinéticas de las diferentes concentraciones para los 3 colorantes.....                        | 65 |
| <b>Figura 4.12</b> Remoción de carbono orgánico total para diferentes concentraciones en el diseño de experimentos.....     | 66 |
| <b>Figura 4.13</b> Evolución de la absorbancia a distintas longitudes de onda.....  | 68 |
| <b>Figura 4.14</b> Desorción con metanol en películas con colorante NA7 .....   | 70 |
| <b>Figura 4.15</b> Desorción con hexano en películas con colorante NA7 .....  | 71 |
| <b>Figura 4.16</b> Películas de ZnO:Al con NA7 después de ser sometidas a un proceso de desorción .....                     | 72 |
| <b>Figura 4.17</b> Películas de ZnO:Al con AA113 después de ser sometidas a un proceso de desorción.....                    | 72 |
| <b>Figura 4.18</b> Películas de ZnO:Al con RA151 después de ser sometidas a un proceso de desorción.....                    | 72 |
| <b>Figura 4.19</b> Decoloración de cada colorante en ausencia de radiación .....  | 73 |
| <b>Figura 4.20</b> Superficie de respuesta para el NA7 .....  | 74 |
| <b>Figura 4.21</b> Superficie de respuesta para el AA113.....   | 75 |
| <b>Figura 4.22</b> Superficie de respuesta para el RA151 .....  | 75 |
| <b>Figura 4.23</b> Constante cinética en la prueba de eficiencia para los 3 colorantes con y sin tratamiento térmico .....  | 76 |
| <b>Figura 4.24</b> Evolución de la decoloración para los cinco ciclos en las pruebas de eficiencia.....                     | 78 |
| <b>Figura 4.25</b> Cantidad de masa depositada de ZnO:Al para las prueba de eficiencia.....                                 | 78 |
| <b>Figura 4.26</b> Cinéticas de reacción del 1er y 5to ciclo en el reactor para los 3 colorantes .....                      | 82 |
| <b>Figura 4.27</b> Energía acumulada del primer ciclo de los 3 colorantes para decolorar el 50% .....                       | 83 |
| <b>Figura 4.28</b> Cromatograma para el colorante NA7 del primer ciclo en el reactor .....                                  | 88 |
| <b>Figura 4.29</b> Cromatograma para el colorante AA113 del primer ciclo en el reactor .....                                | 88 |
| <b>Figura 4.30</b> Cromatograma para el colorante RA151 del primer ciclo en el reactor .....                                | 88 |
| <b>Figura 4.31</b> Remoción de Carbono Orgánico Total en el reactor a distintos tiempos.....                                | 89 |
| <b>Figura 4.32</b> Cantidad de colorante transformado para cada colorante con diferentes concentraciones .....              | 91 |

## *Lista de Tablas*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1.1</b> Ventajas e inconvenientes de las distintas técnicas de tratamiento de aguas residuales con colorantes .....       | 5  |
| <b>Tabla 1.2.</b> Diversos estudios de películas delgadas de ZnO en la degradación de colorantes .....                             | 22 |
| <b>Tabla 1.3.</b> Diversos estudios de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> y la evaluación en la degradación de colorantes..... | 23 |
| <br>   |    |
| <b>Tabla 3.1</b> Dimensiones y condiciones de las películas de ZnO:Al .....  | 27 |
| <b>Tabla 3.2</b> Condiciones de estudio para cada colorante .....  | 29 |
| <b>Tabla 3.3</b> Condiciones llevadas en el diseño experimental .....  | 30 |
| <b>Tabla 3.4</b> Diseño experimental para el proceso con películas delgadas.....   | 32 |
| <b>Tabla 3.5</b> Características del reactor CPC.....  | 37 |
| <b>Tabla 3.6</b> Características espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin-Elmer) .....  | 43 |
| <b>Tabla 3.7</b> Relación mg C/mg Colorante de cada compuesto azo .....  | 44 |
| <b>Tabla 3.8</b> Características y condiciones del HPLC .....  | 48 |
| <br>   |    |
| <b>Tabla 4.1</b> Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante NA7.....                                      | 54 |
| <b>Tabla 4.2</b> Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante AA113.....                                    | 55 |
| <b>Tabla 4.3</b> Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante RA151 .....                                   | 56 |
| <b>Tabla 4.4</b> Porcentaje de remoción en la zona de aromáticos para el diseño de experimentos .....                              | 69 |
| <b>Tabla 4.5</b> Valores óptimos para cada colorante de acuerdo a la superficie de respuesta en función de la decoloración.....    | 75 |
| <b>Tabla 4.6</b> Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante NA7.....  | 79 |
| <b>Tabla 4.7</b> Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante AA113 .....   | 79 |
| <b>Tabla 4.8</b> Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante RA151.....  | 80 |
| <b>Tabla 4.9</b> Fotocatalizadores empleados en la degradación de colorantes .....   | 80 |
| <b>Tabla 4.10</b> Resultados dentro del reactor para el colorante NA7.....   | 84 |
| <b>Tabla 4.11</b> Resultados dentro del reactor para el colorante AA113 .....  | 85 |
| <b>Tabla 4.12</b> Resultados dentro del reactor para el colorante RA151.....   | 85 |
| <b>Tabla 4.13</b> Subproductos encontrados por HPLC con sus respectivos tiempos de retención.....                                  | 87 |
| <b>Tabla 4.14</b> Masa promedio de ZnO:Al dentro del reactor .....   | 90 |

## *1. Tratamiento de Colorantes Azo*

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

Los colorantes orgánicos son uno de los mayores grupos de contaminantes liberados en las aguas residuales de la industria textil y de otros procesos industriales. Debido a la toxicidad potencial de los colorantes y su visibilidad en las aguas superficiales, la eliminación y la degradación de los colorantes orgánicos han sido objeto de considerable interés. Entre la amplia gama de métodos desarrollados se pueden destacar los procesos foto-catalíticos heterogéneos.

### **1.2 Problemática de los efluentes textiles**

Grandes cantidades de colorantes se producen anualmente y son aplicados en diferentes industrias, incluyendo la textil, cosméticos, papel, cuero, farmacéutica y alimenticia (Lourenc et al, 2001). Hay más de 100,000 colorantes disponibles en el mercado con una producción anual estimada de  $7 \times 10^5$  toneladas (Robinson et al., 2001). La presencia de trazas de colorantes en los efluentes es muy visible y no deseable (Hai et al., 2007). La liberación de colorantes en el ecosistema es una fuente notable de contaminación estética, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática (Gemeay et al., 2003).

Los efluentes con colorantes contienen productos químicos que por lo general son tóxicos, cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos para especies microbiológicas y peces (Hai et al., 2007). La preocupación surge ya que muchos colorantes se fabrican a partir de carcinógenos tales como la bencidina y algunos compuestos aromáticos (Robinson et al., 2001). También se ha reportado que los compuestos nitro y azo que se reducen en los sedimentos de organismos acuáticos producen potencialmente aminas cancerígenas que se propagan en el ecosistema (Verma et



al., 2003). La presencia de colorantes o sus productos de degradación en el agua también pueden causar trastornos en la salud humana tales como náuseas, hemorragias, ulceración en la piel y membranas mucosas (Solpan et al., 2003) y puede causar graves daños a los riñones, sistema reproductor, hígado, cerebro y sistema nervioso central (Kadirvelu et al., 2003). Estas preocupaciones han dado lugar a nuevas normas más estrictas relativas a los vertidos de aguas residuales con color. Sin embargo debido a su origen sintético y estructura compleja que se deriva de la utilización de los diferentes grupos cromóforos, los colorantes son extremadamente recalcitrantes (Robinson, 2001).

De los colorantes disponibles en el mercado hoy en día, aproximadamente el 50 al 70% son compuestos azo seguidos por el grupo de la antraquinona. Los colorantes pueden ser clasificados también a partir de la naturaleza del grupo cromóforo y/o auxócromo presentes en azo, antraquinona, xanteno, ftalocianina, triarilmetano, oxazinas, etc. Igualmente, pueden ser clasificados, según el método de aplicación en ácidos, básicos, directos, reactivos, dispersos, sulfurados, mordentes, tina, etc., (Hunger, 2003; dos Santos et al., 2007).

Junto con la naturaleza recalcitrante de las aguas residuales con colorantes, la variabilidad diaria de las características de estas aguas se añade a la dificultad de tratamiento. A pesar de que prácticamente todas las técnicas fisicoquímicas y biológicas han sido estudiadas para la decoloración (Hai et al., 2007), ninguna se ha convertido en un remedio universal.

La presencia de colorantes en los efluentes producidos por los procesos de la industria textil, conducen a la contaminación de cuerpos de aguas residuales. Además de que contiene contaminantes tóxicos y peligrosos, la presencia de color es inaceptable. En la actualidad una gran variedad de métodos para la eliminación de contaminantes y decoloración de las aguas residuales están disponibles (Peijen

et al., 2010). Aunque las plantas de tratamiento de aguas residuales textiles utilizan procesos de tratamiento biológico para eliminar la DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) y la DQO (Demanda Química de Oxígeno), la mayoría de los colorantes no pueden ser totalmente biodegradados por los procesos biológicos.

Varios procesos de tratamiento biológico incluyendo el de lodos activados, el de biopelícula, los sistemas fijos de películas o combinaciones de ellos se han utilizado en aguas residuales con colorantes. Aunque se han reportado el uso de bacterias aerobias para romper los enlaces de los colorantes tipo azo, así como la utilización de compuestos azo como fuente de carbono y energía (que conduce a la mineralización), los colorantes en general, son muy resistentes a la degradación bajo condiciones aerobias (Banat, 1996; Stolz et al., 2001). La toxicidad de las aguas residuales con colorantes por mencionar alguno de varios factores, impiden la penetración del colorante a través de la membrana celular microbiana, disminuyendo así la eficacia de la degradación biológica.

La eliminación del colorante, actualmente se produce en los tanques de sedimentación primaria de una planta de tratamiento de agua residual para las clases de colorantes insolubles en agua (dispersos, sulfurados, azoicos, tina), mientras que el mecanismo principal de remoción para colorantes básicos y directos solubles en agua en sistemas aerobios convencionales es mediante adsorción por lodos biológicos. Los colorantes reactivos y ácidos presentan una pobre adsorción en lodos (Pagga et al., 1994).

La decoloración de compuestos azo mediante procesos anaerobios es considerada poco específica ya que diversas cepas pueden romper el enlace azo de manera específica (van der Zee y Villaverde, 2005). Se han llevado a cabo estudios para la degradación de mezclas de colorantes azo mediante sistemas híbridos (Prato et al., 2011). Debido a que la reducción del enlace azo se puede alcanzar bajo condiciones

que prevalecen en un biorreactor anaerobio, y el color resultante de las aminas aromáticas puede ser mineralizado en condiciones aerobias (Brown et al., 1983), la combinación de sistemas de tratamiento para colorantes azo anaerobio-aerobio son una alternativa viable. Melgoza et al., 2004 estudiaron el tratamiento aerobio-anaerobio presentes en los efluentes textiles. También se ha estudiado el monitoreo en línea de la degradación del naranja ácido 7 por un reactor discontinuo secuencial anaerobio-aerobio (Buitrón et al., 2006).

Las combinaciones de técnicas fisicoquímicas convencionales con los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) han aparecido como opciones atractivas. Los sistemas biológicos también se han explorado fusionando procesos fisicoquímicos y de oxidación avanzada. (Hai et al., 2007).

Existen impedimentos adicionales en el tratamiento de aguas residuales con colorantes, como lo es la concentración de los mismos, tal es el caso de los POAs que sólo son eficientes para concentraciones muy bajas de colorantes orgánicos; por lo tanto es necesario la dilución.

La presencia de aditivos e impurezas en los colorantes como precursores sintéticos, subproductos, sales y agentes dispersivos, causan bajas eficiencias en el proceso de degradación (Hai et al., 2007). Sin embargo, estos procesos generan un gran número de radicales libres altamente reactivos (Cisneros et al., 2002). Por lo tanto se cree firmemente que la combinación de estos radicales aumenta la velocidad de reacción (Gogate et al., 2004). La tabla 1.1 muestra las ventajas y desventajas de las diferentes técnicas individuales.

**Tabla 1.1** Ventajas e inconvenientes de las distintas técnicas de tratamiento de aguas residuales con colorantes

| Proceso                              | Ventajas   | Desventajas   | Fuente                                       |
|--------------------------------------|--|---|--|
| <b>Biológico</b>                     | Opción costo-competencia, directa, los colorantes básicos tienen buena adsorción en lodos activados.       | Colorantes tóxicos y muy resistentes a la biodegradación. Colorantes ácidos y reactivos son altamente solubles en agua y tienen pobre adsorción en lodos. Necesidad de condiciones aerobias y anaerobias. | (Pagga et al., 1994)                         |
| <b>Coagulación-Floculación</b>       | Económicamente viable, eliminación de colorantes dispersos, azufre y colorantes naturales.                 | La eliminación depende del pH, produce una gran cantidad de lodos, No remueve los colorantes altamente solubles. Resultados negativos con colorantes azo, reactivos, ácidos y básicos.                    | (Fu et al., 2001)<br>(Robinson et al., 2001) |
| <b>Adsorción con Carbón Activado</b> | Buena eliminación de gran variedad de colorantes tipo azo, reactivos y ácidos, especialmente para básicos. | La eliminación depende del pH, resultado negativo por dispersión, azufre y colorantes naturales. Regeneración cara, pérdida de adsorbentes.   | (Fu et al., 2001)<br>(Robinson et al., 2001) |
| <b>Intercambio iónico</b>            | El adsorbente puede regenerarse sin pérdida, hay recuperación del colorante.                               | Las resinas de intercambio iónico son adecuadas para colorantes específicos, la regeneración es cara, costosa a gran escala.  | (Robinson et al., 2001)                      |
| <b>Membranas de filtración</b>       | Las membranas apropiadas pueden eliminar todos los tipos de colorantes.                                    | Concentra la producción de lodos y el remplazo de la membrana es costosa, impide su uso generalizado.   | (Hai et al., 2007)                           |
| <b>Oxidación Química</b>             | Inicia y acelera la ruptura del enlace azo.  | Limitaciones termodinámicas y cinéticas junto con una contaminación secundaria asociada con diferentes oxidantes. No aplicable a colorantes en dispersión, posible liberación de aminas aromáticas.       | (Robinson et al., 2001)                      |

---

|                                      |                  |  |   |   |
|--------------------------------------|------------------|--|---|---|
| <b>Procesos de Avanzada (POAs)</b>   | <b>Oxidación</b> | Generan un gran número de radicales libres y superan a los oxidantes convencionales en la decoloración.  | Producen productos tóxicos indeseables, no es posible la mineralización completa. Alto costo  | (Hai et al., 2007)                            |
| <b>UV/O<sub>3</sub></b>              |                  | Aplicado en estado gaseoso, sin pérdida de volumen, buena eliminación de casi todos los tipos de colorantes, especialmente para colorantes reactivos, no forma lodos. Tiempos de reacción cortos | La eliminación depende del pH (neutro a ligeramente alcalino), baja eliminación de colorante dispersos. Problema de adicionar agua con ozono. Aumento de nivel de turbidez en los efluentes, baja remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO). | (Fu et al., 2001)<br>(Gogate et al., 2004).   |
| <b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> |                  | No implica la formación de lodos, requiere tiempos de reacción cortos, posible disminución de DQO.   | No es aplicable para todo tipo de colorantes, requiere la separación de sólidos en suspensión.  | (Gogate et al., 2004).                        |
| <b>Reactivo Fenton</b>               |                  | Decoloración eficaz tanto de colorantes solubles como insolubles, aplicable a altas concentraciones de sólidos suspendidos, equipos simples y fácil implementación,                              | Efectivo dentro del rango de pH <3.5, generación de lodos, largos tiempos de reacción.  | (Robinson et al., 2001)<br>(Hai et al., 2001) |
| <b>Fotocatálisis</b>                 |                  | No hay producción de lodos, disminución considerable de DQO, potencial utilización de luz solar.   | Limitado a la penetración de la luz, contaminación de los catalizadores, problemas con la separación del catalizador del líquido tratado (mezcla en el reactor), presencia de subproductos.   | (Konstantinou et al., 2004)                   |

---

---

|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| <b>Electroquímica</b>                  | Decoloración efectiva de colorantes solubles/insolubles, disminución de DQO. No se ve afectado por presencia de sales en aguas residuales                 | Producción de lodos y contaminación secundaria (a partir de compuestos orgánicos clorados, metales pesados) se asocian con electrocoagulación y oxidación indirecta respectivamente. La oxidación anódica directa requiere un mayor desarrollo para la aceptación industrial. El alto costo de la electricidad es un impedimento. La eficiencia depende de la naturaleza del colorante. | (Robinson et al., 2001)<br>(Hai et al., 2007) |
| <b>Sonólisis</b>                       | No requiere adición de reactivos químicos, no produce lodos.  | Requiere una gran cantidad de gas disuelto (O <sub>2</sub> ), completa decoloración y mineralización solo por sonicación. No es económico.  | (Hai et al., 2007)                            |
| <b>Radiaciones ionizantes</b>          | No hay producción de lodos, oxidación efectiva a escala de laboratorio.   | Requiere una gran cantidad de O <sub>2</sub> disuelto, no es posible la decoloración completa ni la mineralización por separado, no se ha logrado un aumento de energía eficiente.  | (Robinson et al., 2001)                       |
| <b>Oxidación con Aire Húmedo (OAH)</b> | Tecnología bien establecida especialmente adecuada para efluentes diluidos por incineración y muy tóxicos y/o concentrados para el tratamiento biológico. | No se logra la mineralización completa. Altos costos de capital y operación asociados a la alta presión y temperatura empleada.   | (Hai et al., 2007)                            |

---

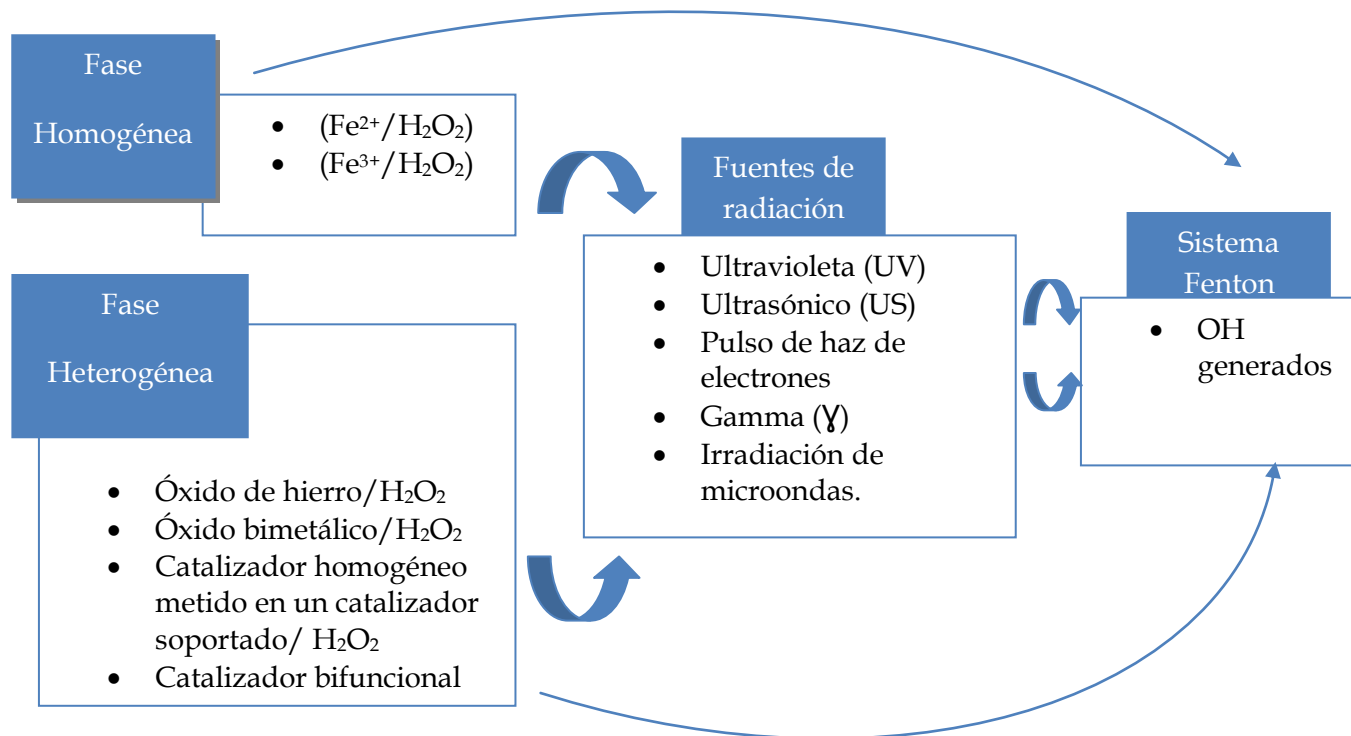
### *1.3 Procesos de Oxidación Homogénea*

Los POAs en fase homogénea sobresalen como una de las alternativas más atractivas para el tratamiento de efluentes textiles (Pignatello et al., 2006; Hai et al., 2007). Esto es debido a la generación eficiente de radicales OH·. Mediante radiación solar, energía eléctrica, ondas sonoras y altas temperaturas (Blanco y Malato, 2003; Malato-Rodríguez, 2008).

Los sistemas asistidos con radiación solar han demostrado ser una alternativa de gran interés ya que hacen uso de una fuente renovable de energía para la generación de especies oxidantes (Muñoz et al., 2006; Malato-Rodríguez et al., 2009). Durante el tratamiento fotoasistido resulta común una rápida desaparición del color y la generación de moléculas oxidadas que permanecen incluso después de varias horas de tratamiento (Pignatello et al., 2006; Hai et al., 2007).

Los POAs se han utilizado como etapas de pre-acondicionamiento del efluente antes del tratamiento biológico, además de la desinfección y desactivación de los microorganismos patógenos que son difíciles de inactivar biológicamente (Anastasiou et al 2009., Karimi et al., 2009, Erden et al., 2010, Mandal et al., 2010).

El proceso Fenton es un POA que puede degradar compuestos recalcitrantes y el control sobre la concentración del catalizador es simple (Bouasla et al., 2010). El proceso puede llevarse a cabo en forma homogénea y heterogénea, en diversas combinaciones como se muestra en la Figura 1.1



**Figura 1.1** Sistema de clasificación general de reacción Fenton.

Los sitios activos en el proceso Fenton se derivan de iones de hierro que sirven de catalizador para romper las moléculas de peróxido de hidrógeno en numerosos radicales hidroxilos. El término de “reactivo de Fenton” se refiere a la mezcla de peróxido de hidrógeno con iones de hierro. La velocidad de reacción en este proceso puede ser mayor por la utilización de fuentes de radiación ultravioleta conocido por el nombre de proceso Foto Fenton asistido (Lofrano et al., 2009, Aleksic et al., 2010).

En la fase homogénea, los cambios químicos que tienen lugar dependen exclusivamente de la naturaleza de las interacciones de las sustancias y de los reactivos Fenton con los compuestos a degradar (Neyens et al., 2003).



Sin embargo en la fase heterogénea, las medidas físicas, además de los cambios químicos tienen lugar en la superficie del catalizador en los sitios activos donde la transferencia total de adsorción está limitada a las moléculas de reactivo que se producen.

Al final de la reacción, las moléculas producidas son desorbidas y dejan los sitios activos disponibles para un conjunto de moléculas reactivas para unirse a la superficie y reaccionar (Dalrymple et al., 2010). Sin lugar a dudas, estos pasos complejos dan las características de la superficie (Pirkanniemi et al., 2002) y la estructura porosa del catalizador sólido es importante, ya que esto afectará en gran medida, su tasa de cinética, eficacia y estabilidad en la reacción Fenton.

Con catalizadores heterogéneos es más fácil separar los productos del líquido. Pueden disminuir la concentración final de iones de hierro en mayor parte después del tratamiento, por lo tanto con la ayuda de la radiación UV, la formación de complejos de  $Fe^{3+}$  pueden ser destruidos, lo que permite que los iones  $Fe^{3+}$  participen en el ciclo catalítico Fenton (Kasiri et al., 2008).

Una forma alternativa de obtener radicales libres es mediante fotocatalisis. El proceso fotocatalítico puede llevarse a cabo simplemente utilizando mezcla de partículas dispersas del catalizador en fase líquida en un reactor o mediante catalizadores soportados/inmovilizados.

Los fotocatalizadores aplicados en polvo al efluente que se desea descontaminar, sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia de la degradación de los contaminantes, por la disminución del área superficial disponibles definida por el tamaño de partícula del semiconductor. Su uso requiere además la incorporación de una etapa de separación y recuperación del fotocatalizador ultrafino en el proceso de descontaminación de aguas (Yongjun et al., 2006). Las limitaciones en los reactores de mezcla son la baja eficiencia de irradiación, debido a la opacidad de la mezcla,

ensuciamiento de la superficie por la descomposición del fotocatalizador a través de la fuente de radiación.

Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos sobre un sustrato fijo. Sin embargo surgen limitaciones adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta al efluente en comparación con los polvos. Por otro lado problemas de adherencia del semiconductor al sustrato y del envenenamiento del catalizador son comunes.

Óxidos tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc. o sulfuros como  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Se han utilizado como fotocatalizadores en diferentes estudios. Sin embargo, el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa es el fotocatalizador más utilizado (Hai et al., 2007). Por otra parte, también proporciona ventajas de ser insoluble, comparativamente barato y no tóxico, además de ser resistente a la fotocorrosión e inmunidad biológica (An et al., 2002).

#### ***1.4 Procesos de oxidación heterogénea***

##### ***1.4.1 Fotocatálisis solar heterogénea***

La fotocatálisis solar heterogénea consiste en hacer uso de la región del UV cercano en el espectro solar (longitudes de onda por debajo de los 400 nm) al foto-excitar un catalizador en contacto con agua y en presencia de oxígeno. Algunos catalizadores pueden absorber por encima de los 400 nm ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ , etc). Especies oxidantes (radicales hidroxilo OH, producidos por los huecos generados) que atacan contaminantes oxidables, se generan originando una progresiva ruptura de las moléculas produciendo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Las características más importantes que lo convierten en un proceso aplicable al tratamiento de efluentes acuosos contaminados son:

- El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- La oxidación de moléculas orgánicas en CO<sub>2</sub> y otras especies inorgánicas es completa.
- El oxígeno necesario para la reacción se puede obtener directamente de la atmósfera.
- El catalizador es barato, inocuo y se puede reutilizar.
- El catalizador se puede unir a diferentes tipos de matrices inertes.
- La energía para la fotoexcitación del catalizador se puede obtener del Sol.

Los semiconductores (por ejemplo: TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS y ZnS) pueden actuar como sensibilizantes de luz inducida por procesos de reducción debido a su estructura electrónica que se caracteriza por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de un fotón de energía superior a la energía de la brecha prohibida conduce a la formación del par electrón-hueco (Malato et al., 2009).

Investigaciones actuales revelan que el óxido de zinc (ZnO) es un fotocatalizador de bajo costo con la capacidad de fotodegradación comparable y en algunos casos mejor que el TiO<sub>2</sub> debido a la generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> más eficientes que este último (Bizarro et al., 2010), así como un mayor número de sitios activos con alta superficie reactiva y eficiencias de absorción a radiaciones solares. La mayor parte de la literatura hace referencia en cuanto a la síntesis y propiedades de nanopartículas de ZnO, polvos y coloides que presentan una alta eficiencia fotocatalítica (Gouvea et al., 2000, Ullah et al., 2008).

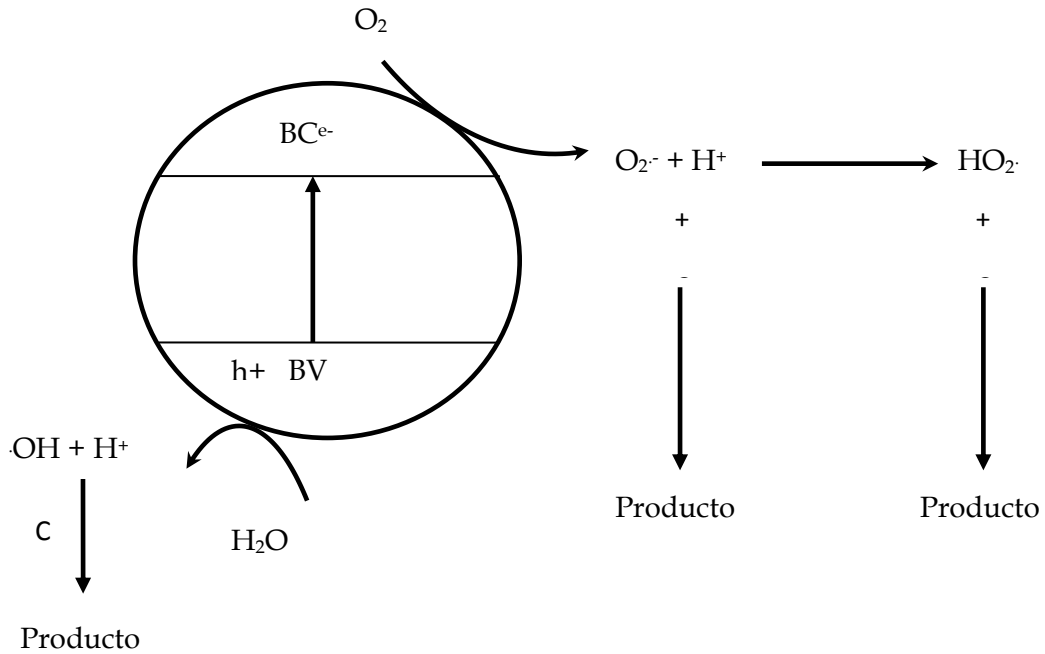
### *1.5 Mecanismo de la fotocatálisis*

Los mecanismos de oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, en particular sustancias semiconductoras implican múltiples procesos.

En un principio, un par electrón hueco ( $e^-/h^+$ ) es generado en las partículas del semiconductor (Ying et al., 2010) cuando la radiación de mayor energía o igual que la brecha prohibida incide en la superficie. Los electrones son excitados de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) de los semiconductores, creando así una vacancia electrónica en la banda de valencia.

El hueco de la banda de valencia es fuertemente oxidante, mientras que el electrón de la banda de conducción es muy reductor. El hueco puede migrar a la superficie y oxidar un donante de electrones, mientras en la superficie, los semiconductores pueden donar electrones para reducir un aceptor de electrones (Ying et al., 2010).

La figura 1.2 describe el mecanismo simplificado para la fotoactivación de un catalizador semiconductor (Chatterjee et al., 2005). En general, el mecanismo de fotocatálisis se puede clasificar en cinco pasos: (1) transferencia de los reactivos en la fase líquida a la superficie; (2) adsorción de los reactivos; (3) la reacción en la fase de adsorción; (4) desorción de los productos; y (5) la eliminación de los productos en la región de la interfaz (Herrmann et al., 1999).



**Figura 1.2** Mecanismo de la fotoactivación de un semiconductor catalizador. Abreviaciones:  $H_2O$ : molécula de agua;  $OH$ : radical hidroxilo;  $H^+$ : ion hidrógeno;  $O_2$ : oxígeno;  $O_2^{\cdot-}$ : ion superóxido;  $C$ : contaminantes;  $e^-$ : electrón;  $h^+$ : hueco; BV: banda de valencia; BC: banda de conducción.

### 1.6 Fotocatalizadores soportados

Desde el punto de vista práctico, el soporte ideal para un material fotocatalítico debe satisfacer los siguientes criterios:

- (1) Fuerte adhesión entre el catalizador y el soporte; ya que la unión debe resistir presiones derivadas de las interacciones partícula-partícula y partícula-fluido dentro del reactor, con el fin de evitar que se desprenda el catalizador del soporte.
- (2) No degradación de la actividad del catalizador por el proceso de unión; debido a que puede verse afectada por varios factores, por ejemplo: alteración de la estructura cristalina del catalizador (originado por tratamientos térmicos para su

fijación); decremento en el área de superficie activa del catalizador debido a la aglomeración de partículas del catalizador, capturándolas en el interior de los microporos, donde la radiación no puede penetrar.

- (3) Ofrecer una alta superficie específica y tener una fuerte afinidad a la adsorción de los contaminantes (compuestos orgánicos e inorgánicos); este criterio elimina los compuestos intermedios producidos durante la degradación fotocatalítica e incrementa la transferencia de masa para una eficiente fotodegradación.
- (4) El material de soporte debe permitir la rápida y fácil recuperación del catalizador, esto con el fin de ser reutilizado (Pozzo et al., 1997; Fabiyi et al., 2000; Puma et al., 2008).

Ha surgido el interés en tratar de inmovilizar las partículas mediante el uso de diversas técnicas de depósito tales como el rocío pirolítico, depósito químico de vapor, spin coating y el proceso sol-gel para preparar películas delgadas sobre diferentes sustratos (Peijen et al., 2006).

Se han explorado varios materiales como soportes para la fotodegradación de contaminantes en el agua. La inmovilización puede llevarse a cabo en sustratos transparentes (vidrio, sílice fundida y otros) o en sustratos opacos (carbón activado, metales y otros). Los soportes ampliamente utilizados incluyen el vidrio, carbón activado, sílica gel y materiales poliméricos. También muchos materiales no muy comunes que incluyen celulosa, acero inoxidable, arcillas recubiertas con  $\text{TiO}_2$ , etc. (Belessi et al., 2007).

La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  es considerada cada vez más atractiva para el tratamiento de colorantes orgánicos. Para aumentar la actividad del  $\text{TiO}_2$  y ampliar el rango de longitud de onda de la respuesta del  $\text{TiO}_2$  a la región visible, se han desarrollado diferentes métodos para la modificación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con metales nobles, metales de transición, metales lantánidos, metales alcalinos, no metales y películas delgadas. (Han et al., 2009).

En los últimos años para superar estos inconvenientes, las investigaciones sobre la fotocatalisis del  $\text{TiO}_2$  se han enfocado a nuevas modificaciones del fotocatalizador. Cada una de estas modificaciones mejora la superficie química, aumentan la recombinación del par electrón-hueco fotogenerado y aceleran la fotoexcitación y formación de especies oxidantes (Arabatzis et al., 2003).

### ***1.7 Métodos de preparación del catalizador***

Una estrategia prometedora para producir una gran actividad fotocatalítica es la unión estable de las partículas del catalizador en un soporte sin ningún tipo de reducción en la actividad.

Precursores como alcóxido de titania, tetracloruro de titanio y el halogenuro de titanio se calientan a altas temperaturas de calcinación para obtener propiedades deseadas del cristal y una fuerte adhesión al soporte. El tratamiento térmico es una práctica común y conveniente para la manipulación de las propiedades físicas del catalizador para mejorar la actividad catalítica. Las propiedades físicas en la fotocatalisis juegan un papel importante en el proceso de fotodegradación de ciertos compuestos orgánicos. La estructura del cristal, el área superficial, porosidad, microestructuras y otras afectan la actividad fotocatalítica del fotocatalizador (Ying et al., 2010)

La mayor parte de los estudios referentes a la fotodegradación de compuestos orgánicos usando  $\text{ZnO}$  se han realizado con suspensiones de polvo fino en soluciones acuosas (Dindar et al., 2001, Ullah et al., 2008). Aunque el uso de polvos finos aumenta la eficiencia catalítica debido a la alta superficie efectiva del material, para aplicaciones de tratamiento de agua, la desventaja es que son difíciles de filtrar, recuperar y reciclar e incluso pueden producir riesgos ambientales como la contaminación del agua por diversos contaminantes, afectando su calidad (Bizarro et al., 2010).

Para evitar este problema es conveniente utilizar un fotocatalizador inmovilizado como película delgada, porque de esta manera se evita la separación del catalizador del agua limpia, reduciendo tiempos de procesamiento y costos. La desventaja de un catalizador soportado se encuentra en la disminución de su área superficial, por lo tanto la producción de películas ásperas, porosas y/o nanoestructuradas es muy importante (Bizarro et al., 2010).

Hay varios factores que influyen en la actividad fotocatalítica de la película delgada modificada, incluido el método de dopaje, la cantidad de dopaje, las temperaturas de calcinación de las muestras, etc. Entre estos factores, la cantidad de dopaje o la concentración de la solución de inmersión es un parámetro muy importante que influye en la actividad fotocatalítica de la película.

También dicha actividad de los nanomateriales depende fuertemente de la estructura porosa, defectos, tamaño de partícula, etc., que están influenciadas por la ruta de preparación. Por esta razón es importante buscar nuevas rutas o modificar las técnicas conocidas para obtener películas altamente fotoactivas.

Bizarro et al., 2009 desarrollaron películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de spin coating; para incrementar el área de superficie de contacto, incorporaron microesferas en la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$ , creando diferentes rugosidades y morfologías. Las propiedades fotocatalíticas de las muestras fueron analizadas por la degradación de una solución de 10 ml de  $10^{-5}$  M (molar) de Naranja de Metilo ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ), midiendo el espectro de absorción cada 2 horas. Los resultados indicaron que las muestras que fueron modificadas con microesferas de  $\text{TiO}_2$  presentan una tasa de reacción de fotodegradación 62 veces más alta que la obtenida por las películas de  $\text{TiO}_2$  lisas.



Bizarro et al., 2010 produjeron películas de ZnO dopadas con Al (Aluminio) mediante la técnica de rocío pirolítico. Añadieron diferentes concentraciones de una solución precursora de Al/Zn para estudiar el efecto de la actividad catalítica del ZnO con la degradación del colorante Naranja de Metilo bajo iluminación UV. La adición del aluminio no cambia la estructura cristalina del ZnO, pero cambia la morfología de la superficie e incrementa la actividad de las películas de ZnO reduciendo el tiempo que toma degradar el 80% del colorante de 4 a tan solo 1.25 horas. El buen desempeño de las películas de ZnO dopadas con Al muestran que se puede utilizar como un fotocatalizador efectivo para aplicaciones de tratamiento de agua. Se encontró que las películas dopadas degradan casi todo el colorante (alrededor del 90%) en solo 3 horas, mientras que las películas sin dopar alcanzan el mismo valor después de casi 5 horas de iluminación. Para propósitos comparativos la degradación del mismo colorante mediante películas de TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina de anatasa alcanza el 90% de degradación en 7.5 horas.

Rahul et al., 2007 estudiaron la degradación fotocatalítica de cuatro colorantes reactivos (Negro Reactivo B-5, Azul Turquesa-15, Azul Reactivo-4, Naranja Reactivo-16) usando TiO<sub>2</sub> en suspensión e inmovilizándolo. Los experimentos se llevaron en concentraciones iniciales de 25 a 100 mg/L y la carga del catalizador de 0.5 a 1 g/L. Los estudios demostraron que cerca del 30 al 70% de la remoción del color, dependen de la concentración del colorante, la estructura del colorante (grupos funcional y reactividad del colorante) y de la cantidad del catalizador. La película delgada en la superficie del fotorreactor, es capaz de remover de 90-98% del color dependiendo de la concentración inicial y el tiempo de exposición.

Gouvea et al., 2000 estudiaron la degradación fotoquímica de colorantes reactivos mediante el uso de semiconductores en polvo. En un sistema oxigenado UV-ZnO se logró casi en su totalidad la decoloración del Remazol Azul Brillante R, Remazol Negro B, Azul Reactivo 221 y Azul Reactivo 222 en tiempos de reacción de 60 minutos. Extendiendo el tratamiento químico, arriba de 120 minutos se observó para todos los colorantes que la

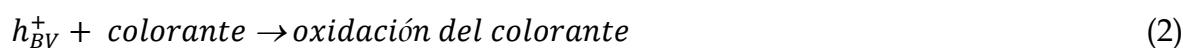
mineralización es superior al 80%. Un estudio de optimización sistemática llevada a cabo por un diseño factorial mostró que para las pruebas a los colorantes, el ZnO presenta una mejor eficiencia que la observada por el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa.

Stambolova et al., 2010 estudiaron películas de ZnO porosas nanocristalinas depositadas sobre sustratos de alúmina mediante rocío pirolítico de soluciones de nitrato y acetato de zinc. Las películas usando el acetato de zinc muestran mejor actividad catalítica para la degradación del colorante Verde Malaquita que las obtenidas por la solución modificada de nitrato de zinc que explican ellos por la baja porosidad. Se ha comprobado que a 450°C es el límite de temperatura de tratamiento para la preparación de películas de ZnO con una buena actividad catalítica.

En la tabla 1.2 y 1.3 se presentan diversos estudios relacionados con el uso de catalizadores en forma de película delgada y la evaluación de su actividad catalítica. Algunos semiconductores de óxidos metálicos tales como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO), óxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>), titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>), y hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) han demostrado ser fotocatalizadores dinámicos. La mayoría de estos semiconductores fotocatalizadores tienen una brecha prohibida en la región ultravioleta (UV), es decir, equivalente o superior a 3.2 eV ( $\lambda = 387$  nm). Por lo tanto se promueve la fotocatalisis por iluminación con radiación UV. Desafortunadamente el espectro solar consiste solo de 7.5 % de luz UV, mientras que el 46% y 47% del espectro tiene luz visible y radiación infrarroja respectivamente.

El área superficial y los defectos en la superficie juegan un papel importante en las actividades fotocatalíticas de óxidos metálicos. La razón es que, el dopaje del óxido metálico con metal y/o metales de transición aumenta los defectos superficiales. Además de que afecta las propiedades ópticas y electrónicas, y se puede suponer que se desplaza la absorción óptica. Esto puede posteriormente activar estos fotocatalizadores modificados con óxidos metálicos sobre irradiación de luz visible (Ullah et al., 2008).

La oxidación fotocatalítica es un método alternativo para la completa degradación de los colorantes azo. Se ha comprobado que la degradación fotocatalítica de la materia orgánica en solución se inicia con la fotoexcitación del semiconductor, seguido por la formación de un par electrón-hueco en la superficie del catalizador (por ejemplo, ZnO) como se muestra en la ec. (1). El alto potencial de oxidación del hueco ( $h_{BV}^+$ ) en el catalizador permite la oxidación directa de la materia orgánica (colorante) en los reactivos intermediarios (ec. (2)). Los radicales hidroxilos reactivos también se pueden formar, ya sea por la descomposición del agua (Ec. (3)) o por la reacción del hueco con  $OH^-$  (Ec. (4)). El radical hidroxilo es extremadamente fuerte, lleva a cabo la degradación de productos químicos orgánicos. El electrón en la banda de conducción ( $e_{BC}^-$ ) en la superficie del catalizador puede reducir el oxígeno molecular a un anión superóxido (ec. (6)). Este radical puede formar peróxidos orgánicos (ec. (7)) o el peróxido de hidrógeno (ec. (8)). Los electrones en la banda de conducción son también responsables de la producción de radicales hidroxilo, que son la causa principal de la mineralización de la materia orgánica como se indica en la ec. (8) (Modirshahla et al., 2011).



El óxido de zinc (ZnO) es reconocido como uno de los materiales más prometedores para aplicaciones de protección del medio ambiente, relacionados con la purificación del aire,

remediación de residuos peligrosos, y purificación del agua. En la actualidad se han desarrollado dos métodos principales para la fabricación de nanoestructuras de ZnO, en fase gaseosa y la síntesis en fase solución (Wang et al., 2011).

El ZnO tiene una actividad fotocatalítica competitiva en algunos casos más grandes que el TiO<sub>2</sub>, por ejemplo en la decoloración del Reactivo Azul 19, un colorante textil tipo antraquinona, en suspensión acuosa. Por otra parte se ha encontrado que las películas delgadas de ZnO descomponen soluciones acuosas de colorantes reactivos, así como el fenol y el clorofenol, y otros contaminantes ambientales. A pesar de la importancia del ZnO en procesos fotocatalíticos, poco trabajo se ha hecho en películas delgadas de ZnO y en sus propiedades fotocatalíticas (Torres et al., 2009).

En los últimos años, materiales semiconductores heterogéneos de óxidos metálicos, tales como TiO<sub>2</sub> y ZnO se han desarrollado y atraído una considerable atención debido a su capacidad fotocatalítica en la degradación de diversos contaminantes ambientales, tales como colorantes, pesticidas, detergentes y compuestos orgánicos volátiles bajo irradiación de la luz ultravioleta (Fujishima et al., 2000, Bhatkhande et al., 2001, Pirkannieni et al., 2002, Konstantinou et al., 2004).

Como resultado de esta revisión se concluye que los efluentes procedentes de la industria textil han resultado altamente complejos de tratar mediante el uso de una tecnología en particular. La dificultad para resolver dicho problema está asociado a las características recalcitrantes de las moléculas de colorantes, a los subproductos de síntesis del agente de tinción, a la complejidad del proceso productivo debido entre otras cosas a las múltiples etapas requeridas, al elevado número de productos químicos utilizados como auxiliares de manufactura y finalmente a las grandes variaciones en las principales características del agua residual (Prato 2010).

**Tabla 1.2** Evaluación de películas delgadas de ZnO en la degradación de colorantes.

| <b>Tipo de Catalizador</b>                                   | <b>Colorante</b>  | <b>Concentración</b>                      | <b>Método de deposición</b>        | <b>% Degradación</b>           | <b>Referencia</b>      |
|--|-------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| <b>Película delgada ZnO y ZnO:Al</b>                         | Naranja de metilo | $1 \times 10^{-5}$ M                      | Rocío pirolítico                   | 80% en 4 h<br>80% en 1.25 h    | (Bizarro 2010)         |
| <b>Película delgada ZnO y ZnO:Al</b>                         | Naranja de metilo | $1 \times 10^{-5}$ M                      | Rocío pirolítico                   | 90% en 5 h<br>90% en 3 h       | (Bizarro et al., 2010) |
| <b>Nanopartículas de ZnO y ZnO: Mn</b>                       | Azul de metileno  | $1 \times 10^{-6}$ M                      | Química húmeda                     | 50% en 10 min<br>50% en 30 min | (Ullah et al., 2008)   |
| <b>Películas nanoestructuradas ZnO</b>                       | Rodamina B        | $1 \times 10^{-5}$ M                      | Oxidación hidrotérmica             | 80% en 3 h                     | (Wang et al., 2011)    |
| <b>Películas delgadas de ZnO</b>                             | Azul de metileno  | $2.5 \times 10^{-5}$ M                    | Sol-gel                            | 82% en 5 h                     | (Torres et al., 2009)  |
| <b>ZnO nanoestructurado</b>                                  | Azul de metileno  | $1.6 \times 10^{-5}$ M                    | Plasma confinado magnéticamente    | 75% en 6 h                     | (Ali et al., 2010)     |
| <b>Películas delgadas de ZnO</b>                             | Verde malaquita   | $5.4 \times 10^{-6}$ M                    | Sol-gel                            | -                              | (Kaneva et al., 2010)  |
| <b>ZnO soportado</b>   | Naranja de metilo | $6 \times 10^{-5}$ M                      | Método del Zinc                    | 65% en 3 h                     | (Akyol et al., 2010)   |
| <b>Películas delgadas de Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O</b> | Violeta cristal   | $5 \times 10^{-5}$ M                      | Rocío pirolítico                   | 70% en 3 h                     | (Boshta et al., 2010)  |
| <b>Películas delgadas ZnO</b>                                | Negro reactivo 5  | $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$ M | Deposición de vapor física térmica | 60% en 3 h                     | (Fouad et al., 2006)   |
| <b>ZnO y TiO<sub>2</sub> nanoestructuras.</b>                | Naranja de metilo | $3 \times 10^{-6}$ M                      | Hidrotérmico                       | -                              | (Guo et al., 2011)     |

**Tabla 1.3** Evaluación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en la degradación de colorantes.

| Tipo de catalizador                                    | Colorante                                     | Concentración   | Método de deposición                                  | %<br>Degradación   | Referencia             |
|--|---|---|---|--|------------------------|
| Película delgada<br>Ag <sup>+</sup> -TiO <sub>2</sub>  | Naranja<br>de metilo                          | 1.9 x 10 <sup>-5</sup> M                              | Spin coating.   | 90% en 2 h<br>(pH inicial=<br>9.2)                                 | Arabatzis et al., 2003 |
| Película delgada<br>Ag-TiO <sub>2</sub>                | Naranja<br>de metilo                          | 1.52 x 10 <sup>-5</sup> M                             | Spin y dipcoating<br>sol-gel                          | 100% en 2 h<br>(pH inicial<br>=4.5).                               | Han et al., 2009       |
| Película delgada<br>Au-TiO <sub>2</sub>                | Naranja<br>de metilo                          | 2 M   | Evaporación con haz de<br>electrones                  | 100% en 2.5 h  | Arabatzis et al., 2003 |
| Película delgada<br>Pt-TiO <sub>2</sub>                | Naranja<br>de metilo                          | 3.05 x 10 <sup>-5</sup> M                             | Microemulsión   | 97% en 2 h   | Zhang et al., 2006     |
| Película delgada<br>Fe <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub> | Naranja<br>de metilo                          | 1.53 x 10 <sup>-3</sup> M                             | Deposición en fase<br>líquida                         | tasa más alta<br>de<br>degradación<br>9.30 x 10 <sup>-4</sup> /min | Yu et al.,2006         |
| Película delgada<br>Sn <sup>4+</sup> -TiO <sub>2</sub> | Rodamina<br>B                                 | 4.17 x 10 <sup>-6</sup> M                             | Sistema de magnetrón<br>de pulverización<br>catódica. | 80% en 160<br>min  | Zheng et al., 2002     |
| Película delgada<br>N-TiO <sub>2</sub>                 | Azul de<br>metileno<br>y Naranja<br>de metilo | 6.25 x 10 <sup>-5</sup> M<br>6.1 x 10 <sup>-5</sup> M | Deposición por pulsos<br>de laser                     | -  | Zhao et al., 2008      |

## **2. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el desempeño de películas nanoestructuradas de ZnO:Al , en la degradación de soluciones sintéticas de colorantes azo a escala piloto en un proceso fotocatalítico utilizando energía solar.

### **2.1 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Determinar en reactores en lote las mejores condiciones para la decoloración de tres compuestos azo: RA151 (Rojo ácido 151), NA7 (Naranja ácido 7) y AA113 (Azul ácido 113) mediante un proceso fotocatalítico que utiliza un material nanoestructurado soportado (ZnO:Al) en función del pH y la concentración.
- Evaluar la degradación de tres colorantes azo por medio de un reactor solar tipo colector parabólico compuesto con nanopartículas soportadas de ZnO:Al.

### **2.2 METAS**

- Mediante un diseño experimental determinar las mejores condiciones para la degradación de los colorantes.
- Implementar un reactor fotoquímico con óxidos metálicos nanoestructurados y soportados para la decoloración de tres colorantes azo, utilizando los valores óptimos previamente determinados con el diseño experimental.

### **2.3 HIPÓTESIS**

- Existe una concentración y un pH tales que maximizan la decoloración de compuestos azo mediante un proceso fotocatalítico que utiliza un material nanoestructurado basado en ZnO:Al.
- Es posible llevar a cabo eficientemente la decoloración de compuestos azo en un reactor solar tipo colector parabólico compuesto con nanopartículas soportadas de ZnO:Al.

### 3. METODOLOGÍA

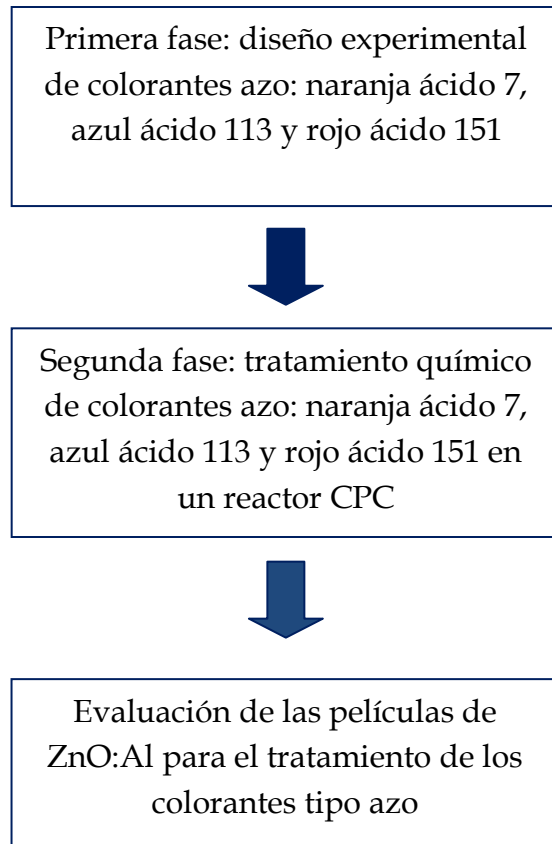
#### 3.1 Estrategia Experimental

La alternativa sugerida en este trabajo para el tratamiento de los colorantes azo corresponde a una estrategia de tratamiento mediante películas de ZnO:Al siendo este un material nanoestructurado. Una primera fase donde se realizó un diseño de experimentos y una segunda fase o etapa llevada a cabo en un reactor colector parabólico compuesto. La parte experimental del trabajo de investigación se indica en la figura 3.1.

La primera fase se realizó en vasos de precipitado, la alternativa de tratamiento químico estudiada en este proyecto incluye un proceso en fase heterogénea (fotocatalizador nanoestructurado soportado en forma de película delgada de ZnO:Al). Esta fase tuvo como objetivo preliminar obtener las mejores condiciones para el tratamiento de los colorantes. Además, en esta etapa se realizó una superficie de respuesta.

En la segunda fase se evaluaron las películas de ZnO:Al y esto se realizó en un reactor colector parabólico compuesto operado con las mejores condiciones obtenidas en el diseño de experimentos de la primera fase. Durante esta etapa se estudió qué tantos ciclos pueden resistir las películas.





**Figura 3.1** Estrategia experimental aplicada

### **3.2 Películas de ZnO:Al**

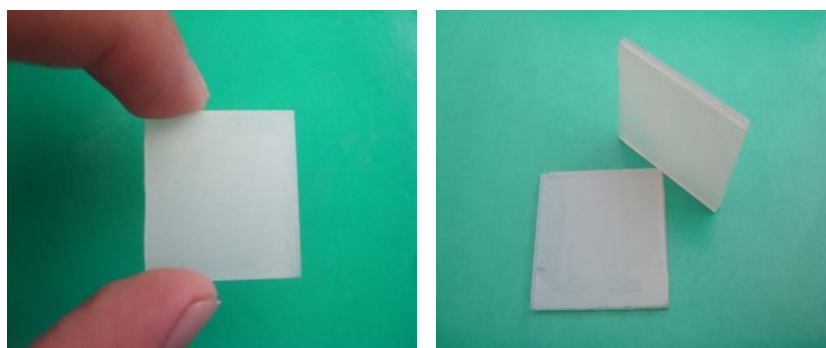
Las películas de ZnO:Al fueron preparadas en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM (Bizarro, 2010) mediante la técnica de rocío pirolítico la cual consiste en la formación de gotas de una solución precursora que se forman debido a la fricción entre el líquido y el aire.

Los sustratos utilizados para el depósito de las películas fueron portaobjetos de vidrio los cuales se sometieron a un proceso de limpieza dentro de un baño ultrasónico con tres solventes sucesivamente: tricloroetileno, acetona y metanol. Posterior a la limpieza de los sustratos, estos se cubren por una de sus caras con grafito para evitar que el sustrato se

pegue en el baño de estaño. Finalmente se realiza el depósito. El porcentaje de impurezas de Aluminio fue de 25% atómico en la solución precursora. En la figura 3.2 se observa la película de ZnO:Al. La tabla 3.1 muestra las dimensiones de las películas utilizadas para el tratamiento de colorantes tipo azo, así como las condiciones de elaboración de las mismas.

**Tabla 3.1** Dimensiones y condiciones de las películas de ZnO:Al

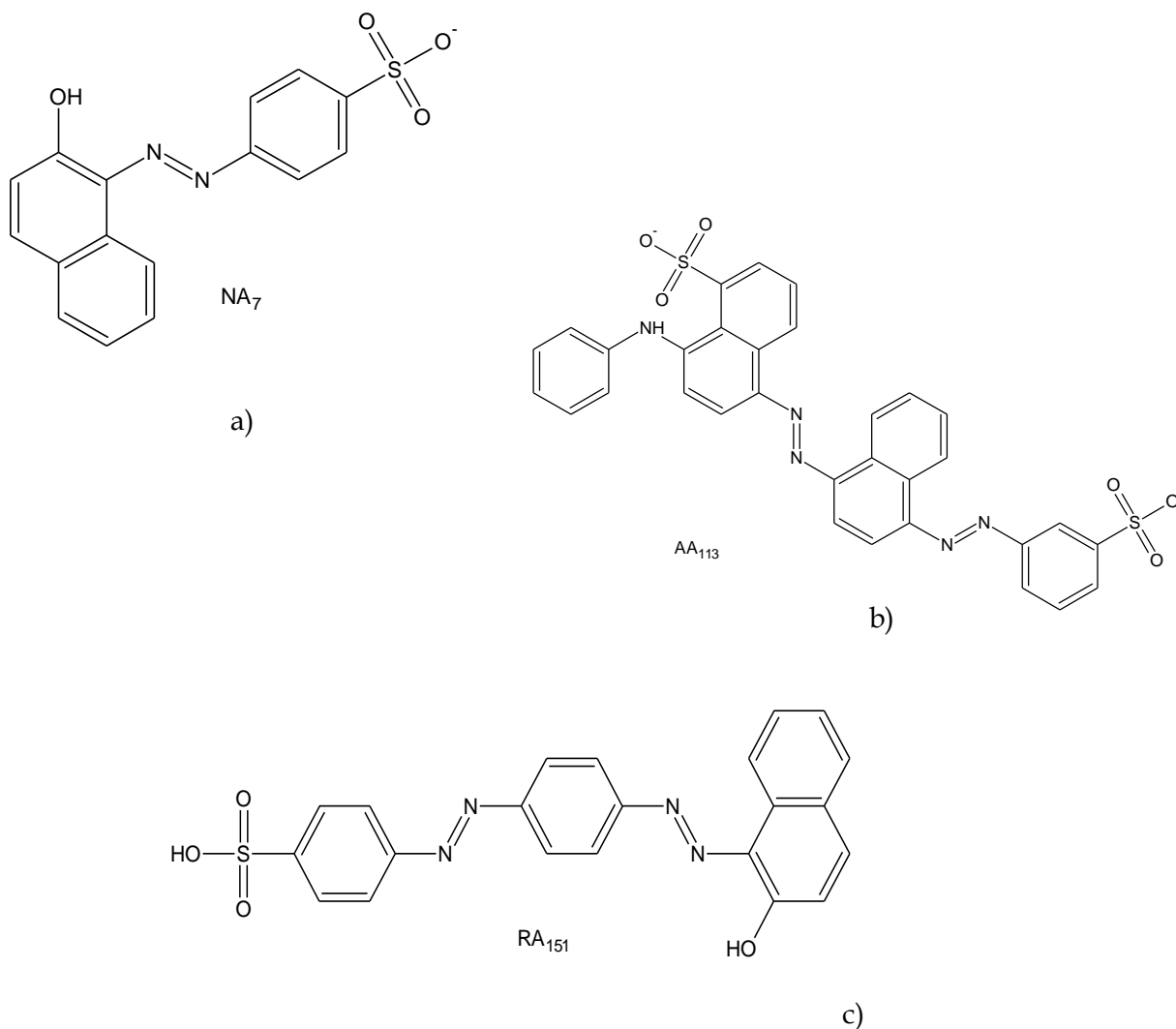
| <b>Dimensiones</b>       |                     |
|--------------------------|---------------------|
| Largo                    | 25 mm               |
| Ancho                    | 25 mm               |
| Área                     | 625 mm <sup>2</sup> |
| Temperatura del sustrato | 450 °C              |
| Flujo de solución        | 10 mL/min           |
| Flujo de aire            | 1028 mL/min         |
| Tiempo de depósito       | 5 min               |



**Figura 3.2** Películas de ZnO:Al

### 3.3 Descripción de los colorantes

Los colorantes Rojo Ácido 151 (RA151,  $C_{22}H_{15}N_4NaO_4S$ , CI: 26900), Naranja Ácido 7 (NA7,  $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ , CI: 15510) son de tipo comercial (Clariant S.A. de C.V.). El colorante Azul Ácido 113 (AA113,  $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ , CI: 26360) fue suministrado por Sigma-Aldrich (50% de pureza en peso). Las soluciones base de los colorantes (500 mg/L) fueron preparadas con agua desionizada (Elix 3 Water Purification System MILLIPORE®). La figura 3.3, muestra las estructuras de los colorantes tipo azo.

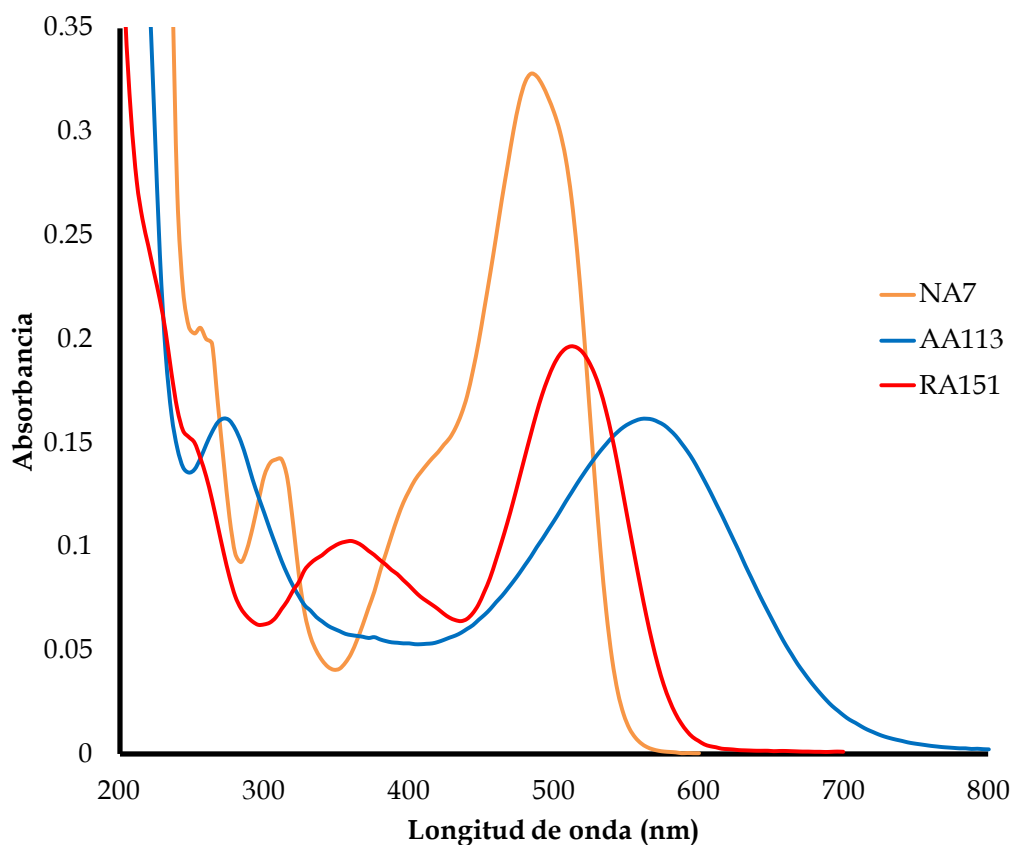


**Figura 3.3** Estructura de los colorantes tipo azo a) NA7, b) AA113 y c) RA151

La figura 3.4 muestra los espectros característicos obtenidos mediante el espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin-Elmer) de cada colorante NA7, AA113 y RA151 respectivamente. De cada uno de los espectros se tomó el máximo punto de absorción y se midió su evolución a lo largo del tiempo, quedando resumido en la tabla 3.2 de la siguiente manera:

**Tabla 3.2** Condiciones de estudio para cada colorante

| Colorante | Intervalo de longitud de onda (nm) | Longitud de onda estudiada (nm) |
|-----------|------------------------------------|---------------------------------|
| NA7       | 200-600                            | 484                             |
| AA113     | 200-800                            | 544                             |
| RA151     | 200-700                            | 516                             |



**Figura 3.4** Espectros característicos de los colorantes NA7, AAA13 y RA151

### 3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el caso de nuestro estudio consideraremos el efecto de la concentración del colorante y el pH de un proceso fotoquímico utilizando radiación solar. Sea la concentración del colorante el factor A, y sean 2, 4 y 6 mg/L los tres niveles de interés. El pH es el factor B, con el nivel alto denotando el uso de un pH de 9, un nivel medio de 7 y el nivel bajo denotando el uso de un pH de 5. Se hicieron tres ciclos del experimento, y los datos se presentan en la tabla 3.3

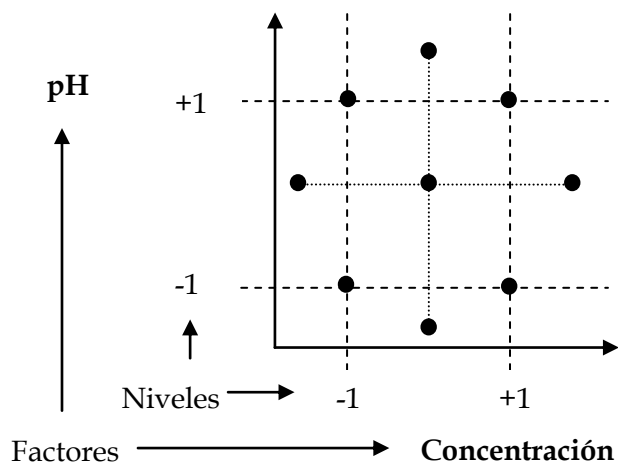
**Tabla 3.3** Condiciones llevadas en el diseño experimental

| <b>Factores</b>                      | <b>Bajo (-)</b>                        | <b>Medio (0)</b>                       | <b>Alto (+)</b>                        |
|--------------------------------------|--|--|--|
| <b>Conc. colorante NA7 (mol/L)</b>   | $5.71 \times 10^{-6} = 2 \text{ mg/L}$ | $1.14 \times 10^{-5} = 4 \text{ mg/L}$ | $1.71 \times 10^{-5} = 6 \text{ mg/L}$ |
| <b>Conc. colorante RA151 (mol/L)</b> | $4.4 \times 10^{-6} = 2 \text{ mg/L}$  | $8.8 \times 10^{-6} = 4 \text{ mg/L}$  | $1.32 \times 10^{-5} = 6 \text{ mg/L}$ |
| <b>Conc. colorante AA113 (mol/L)</b> | $2.93 \times 10^{-6} = 2 \text{ mg/L}$ | $5.87 \times 10^{-6} = 4 \text{ mg/L}$ | $8.8 \times 10^{-6} = 6 \text{ mg/L}$  |
| <b>pH</b>                            | 5                                      | 7                                      | 9                                      |

El estudio y selección de las mejores condiciones operativas para la degradación de los tres colorantes azo se realizó mediante un diseño experimental tipo CCD (Central Composite Design) mediante el programa Statgraphics Centurion XVI (Stat Point Technologies, Inc). Los factores tomados en consideración para el desarrollo del modelo matemático fueron la concentración del colorante y el pH.

El CCD estuvo compuesto por trece experimentos descritos de la siguiente manera: cinco puntos centrales, los cuales serán usados para el cálculo del error experimental, cuatro experimentos ubicados sobre las aristas (figura 3.5) y finalmente cuatro puntos externos (puntos axiales).

La distancia entre los puntos axiales y centrales fue fijada de manera arbitraria en 1.414 (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas et al., 2010). Como variable de respuesta fue seleccionada la eficiencia de decoloración a la longitud de onda de máxima absorbancia.



**Figura 3.5** Diseño factorial de experimentos tipo CCD.

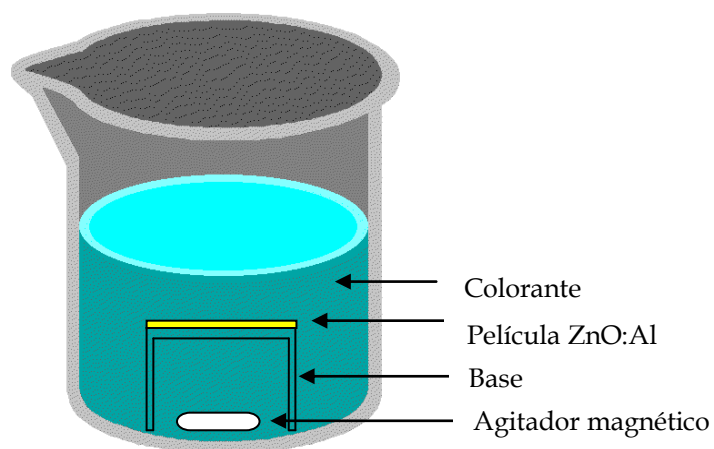
La tabla 3.4 muestra el diseño experimental para el proceso con películas delgadas, siendo las variables codificadas los números -1.41, -1, 0, 1, 1.4. Mientras que los números dentro del paréntesis son las variables naturales o valores reales de los factores de interés que fueron concentración y pH.

**Tabla 3.4** Diseño experimental para el proceso con películas delgadas

| Experimento | Colorante NA7      |              | Colorante RA151    |              | Colorante AA113    |              |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
|             | Nivel experimental |              | Nivel experimental |              | Nivel experimental |              |
|             | pH                 | Conc. (mg/L) | pH                 | Conc. (mg/L) | pH                 | Conc. (mg/L) |
| 1           | 1(9)               | 1(6)         | 1(9)               | 1(6)         | 1(9)               | 1(6)         |
| 2           | 0(7)               | -1.41(1.2)   | 0(7)               | -1.41(1.2)   | 0(7)               | -1.41(1.2)   |
| 3           | 0(7)               | 0 (4)        | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         |
| 4           | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         |
| 5           | -1(5)              | 1(6)         | -1(5)              | 1(6)         | -1(5)              | 1(6)         |
| 6           | 1.41(9.8)          | 0(4)         | 1.41(9.8)          | 0(4)         | 1.41(9.8)          | 0(4)         |
| 7           | 1(9)               | -1(2)        | 1(9)               | -1(2)        | 1(9)               | -1(2)        |
| 8           | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         |
| 9           | -1(5)              | -1(2)        | -1(5)              | -1(2)        | -1(5)              | -1(2)        |
| 10          | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         |
| 11          | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         | 0(7)               | 0(4)         |
| 12          | 0(7)               | 1.41(7)      | 0(7)               | 1.41(7)      | 0(7)               | 1.41(7)      |
| 13          | -1.41(4.2)         | 0(4)         | -1.41(4.2)         | 0(4)         | -1.41(4.2)         | 0(4)         |

### 3.5 Metodología experimental

Se prepararon 50 mL de cada colorante a partir de una solución inicial de 500 mg/L, manteniendo la relación mol/cm<sup>2</sup> que se tiene como referencia (Bizarro et al., 2010). Posteriormente, se ajustó el pH seleccionado, para lo cual se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH 1 M para ajustarlo a valores ácidos y alcalinos respectivamente. Con base en la matriz de diseño que se puede ver en la tabla 3.4, se seleccionaron las condiciones de los factores. El diseño experimental se ejecutó en 2 bloques, es decir se llevaron a cabo 7 experimentos en un día y posteriormente los 6 restantes al siguiente día, procurando que las condiciones climatológicas fueran siempre las mismas, esto es que se presentará una radiación solar similar por lo que se inició a la misma hora cada uno de los bloques del diseño. Se realizó el montaje para las pruebas de degradación de colorante como se muestra en la figura 3.6, esto se hizo en presencia de radiación solar para activar el material fotocatalítico, en un volumen de 50 mL, así como una sola película con la cara expuesta hacia arriba donde se encuentra depositado el material y un agitador magnético que estuviera recirculando la solución.



**Figura 3.6** Esquema general del montaje de las pruebas

Se tomaron muestras de 4 mL a tiempo  $t = 0, 30, 60, 120, 180, 240$  y  $300$  min, se midió su concentración en el espectrofotómetro Perkin Elmer, manteniendo el volumen constante



de 50 mL (se retornó la muestra una vez que fue medida). Al terminar cada uno de los bloques del diseño experimental, las películas se sometieron a tratamiento térmico para su regeneración a 450°C durante 10 min, lo anterior con el fin de poder usarlas nuevamente y evaluar la pérdida de eficiencia por cada ciclo.

### ***3.6 Pruebas con los colorantes naranja ácido 7, azul ácido 113 y rojo ácido 151.***

Se realizaron un total de 13 experimentos por triplicado, llevándose a cabo en vasos de precipitado con un volumen total de 50 mL y variando las concentraciones y pH de acuerdo a la tabla 3.4, como se muestra en la figura 3.7.

Se colocaron agitadores magnéticos para proveer una agitación constante, simulando la circulación que estará presente cuando se monte el reactor colector parabólico compuesto en presencia de una bomba peristáltica. En la figura 3.8 se hace una toma de cerca donde se puede apreciar la película delgada montada sobre la base, así como el agitador que se mencionó previamente.



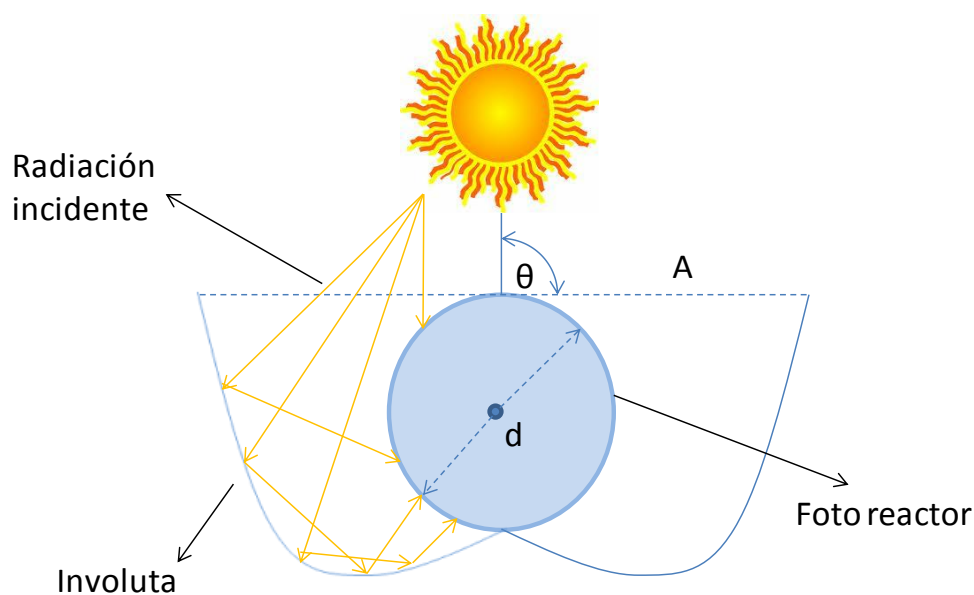
**Figura 3.7** Montaje del diseño de experimentos para el NA7



**Figura 3.8** Toma cercana de un vaso con película y su agitador

### 3.7 Descripción del reactor Colector Parabólico Compuesto

El reactor solar tipo Colector Parabólico Compuesto (CPC) fue usado para evaluar las películas de ZnO:Al para degradar los tres compuestos azo, una vez obtenidas las mejores condiciones de operación de los mismos. El reactor consta de un tubo pyrex y un colector tipo CPC integrado por dos involutas que actúan como superficies reflectoras (figura 3.9). El reactor diseñado operó en condiciones estancadas con una relación  $V_R/V_T$  igual a 1 ( $V_R/V_T$  corresponde a la relación entre el volumen de reacción y el volumen total).

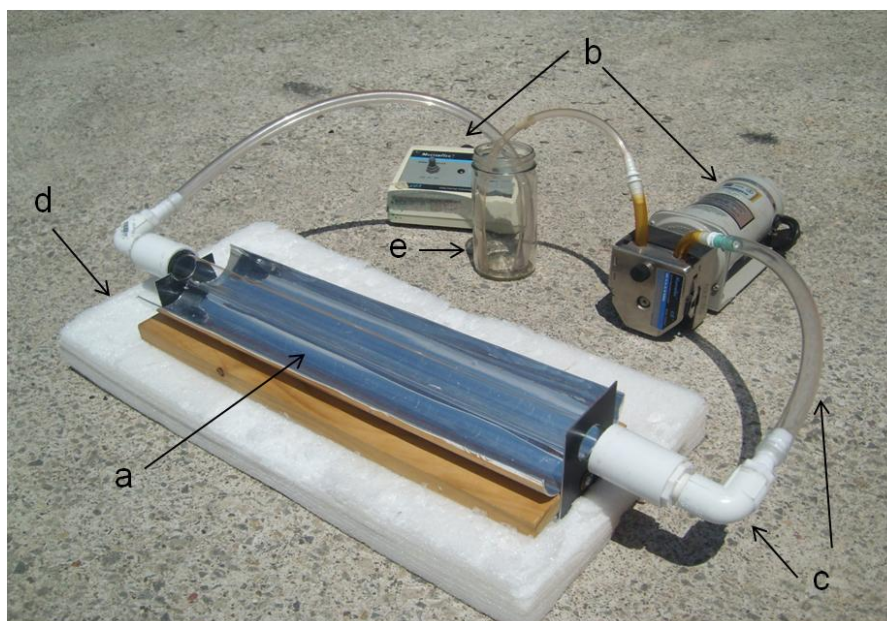


**Figura 3.9** Representación esquemática del reactor

**Nota:** A: apertura del colector, d: diámetro,  $\theta$ : ángulo de aceptación del reactor.

Los datos básicos del diseño y construcción del colector solar CPC fueron obtenidos de la literatura (Blanco y Malato, 2003; Malato y Rodríguez et al., 2004; 2007). Se utilizó un reactor CPC previamente construido en la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Las características se mencionan a continuación:

El reactor consta de un panel solar tipo CPC recubierto con papel aluminio autoadhesivo (área superficial:  $0.043 \text{ m}^2$ ), un tubo pyrex (volumen:  $0.3 \text{ L}$ ), tanque de mezclado ( $0.5 \text{ L}$ ), bomba de recirculación peristáltica (7553-70 Masterflex), conexiones y mangueras (figura 3.10). El reactor tiene un volumen total de  $0.6 \text{ L}$ . El agua es recirculada del tanque de mezclado al reactor por medio de la bomba a una velocidad de  $2 \text{ L/min}$ . Los colorantes (NA7, AA113 y RA151) son añadidos en el tanque de mezclado.



**Figura 3.10** Reactor Solar CPC

**Nota:** a) Colector solar, b) bomba y control de velocidad, c) accesorios, d) plataforma inclinada  $20^\circ$ , e) tanque de mezclado

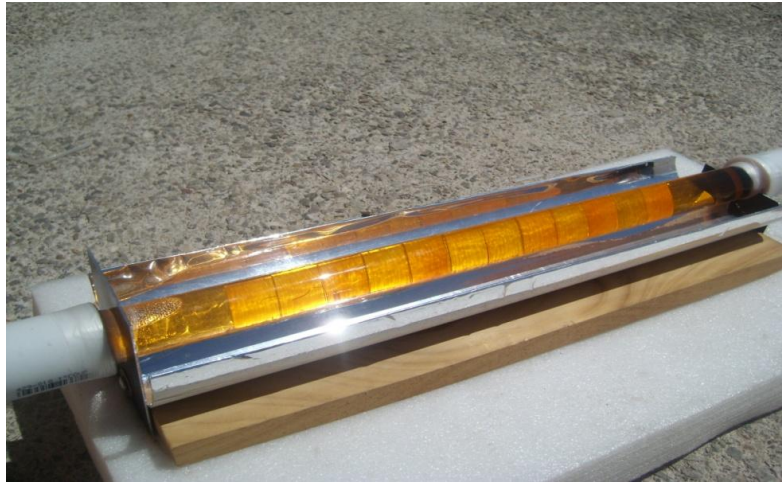
La tabla 3.5 resume las características generales del reactor CPC utilizado en los experimentos.

**Tabla 3.5** Características del reactor CPC

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| Longitud efectiva del tubo | 46 cm   |
| Diámetro interno           | 2.85 cm |
| Espesor                    | 0.01 cm |
| Ángulo de inclinación      | 20°     |
| Ángulo de aceptación       | 90°     |
| Volumen total              | 600 mL  |
| Flujo                      | 2 L/min |

### *3.8 Pruebas en el Reactor*

Todas las pruebas se iniciaron aproximadamente a las 11:00 a.m. y se concluyeron a las 4:30 pm. En la parte interior del tubo, se colocaron un total de 12 películas de ZnO:Al (preparadas en el Instituto de Investigación en Materiales, UNAM) que equivalen a un área total de 7500 mm<sup>2</sup>, mediante un carril de PVC que se diseñó para poder fijarlas y que al estar en un régimen turbulento no se fueran a desprender o mover de su posición. En la figura 3.11 se aprecian las películas dentro del colector parabólico, así como la radiación incidente que es colectada debido a la involuta que funciona como superficie reflectora. Mientras tanto en la figura 3.12 se muestran las películas en una vista superior.



**Figura 3.11** Películas de ZnO:Al colocadas dentro del reactor CPC



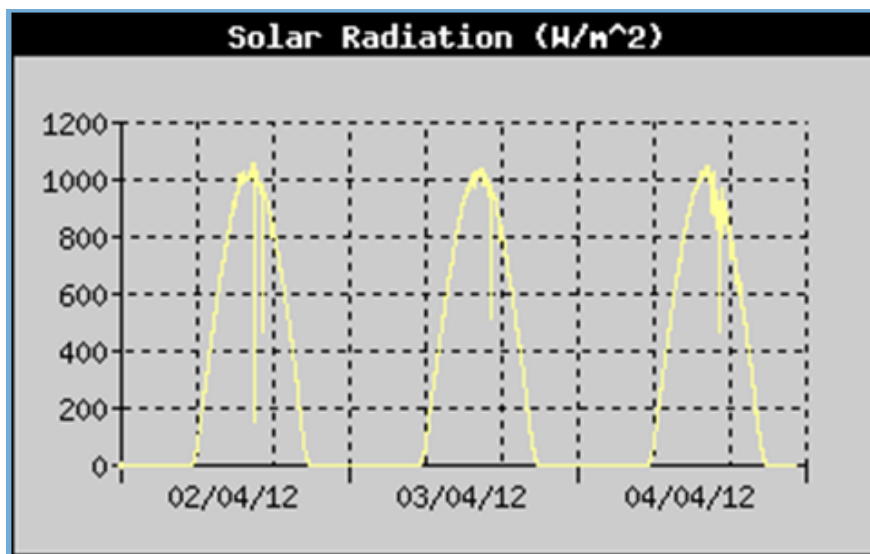
**Figura 3.12** Películas de ZnO:Al en una toma superior dentro del reactor solar

### 3.9 Energía Acumulada

Debido a que existe una variación incidente a lo largo del día, la cinética de fototratamiento fue analizada en función de la energía acumulada por el reactor. La energía captada ( $W/m^2$ ) fue expresada como  $Q_{UV,n}$  que es la energía acumulada por unidad del volumen del reactor ( $kJ/L$ ) como se indica en la ecuación 9.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t UV_{g,n} \left( \frac{A_{concen}}{V_{total}} \right) \quad \text{ecuación 9}$$

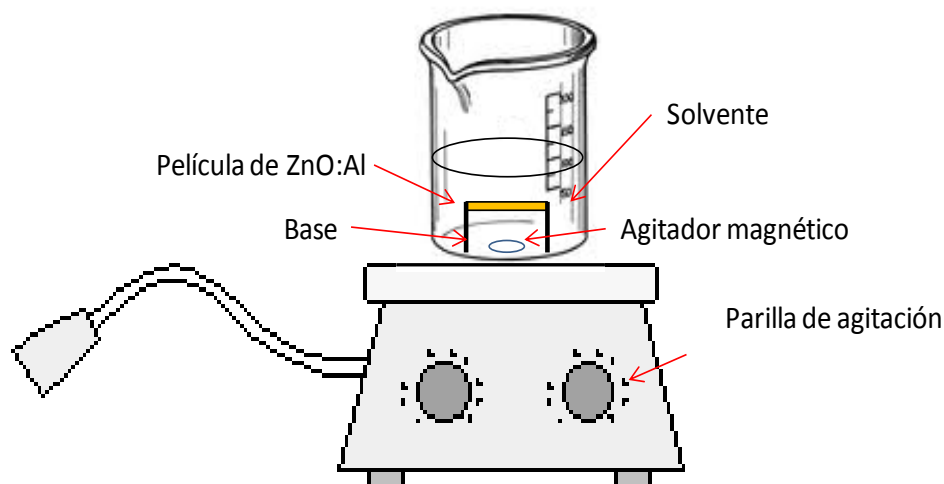
Donde,  $\Delta t$  es el tiempo de muestreo (min),  $A_{concen}$ : el área del CPC ( $m^2$ ),  $V_{Total}$  el volumen total del reactor (L),  $Q_{UV,n-1}$  es la energía acumulada del dato anterior expresada en ( $kJ/L$ ) y  $UV_{g,n}$ , la radiación incidente ( $W/m^2$ ). La radiación incidente fue medida cada minuto con un piranómetro (Davis Instruments Vantage Pro2™ Weather Station) con un rango espectral entre 300-1100 nm midiendo la radiación global (componentes directa y difusa de la irradiancia solar). Los datos fueron suministrados cada minuto por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla. La figura 3.13 muestra un ejemplo de la variación de la relación solar en función del tiempo tomado de [http://132.248.185.112/CurrentMonitorHTML/Medicion\\_actual.htm](http://132.248.185.112/CurrentMonitorHTML/Medicion_actual.htm).



**Figura 3.13** Gráfico de la radiación solar incidente durante el día expresado en  $W/m^2$

### 3.10 Pruebas de desorción

Para esta prueba se tomaron 2 películas para cada colorante, la cuales fueron sometidas a 3 ciclos de degradación y 2 de tratamiento térmico (450°C por 10 min). Se eligieron las películas del experimento #5 y #12 (6 y 7 mg/L respectivamente) siendo estas las mayores concentraciones en el diseño experimental. A las películas del experimento #5 se les colocaron 30 mL de metanol (solvente polar), mientras que a las películas del experimento #12 fueron 30 mL de hexano (solvente no polar). Todo esto se llevo a cabo en un vaso de precipitado de 50 mL, en agitación y se tomaron muestras a los 60 y 240 min. El montaje de los experimentos se muestra en la figura 3.14, cabe mencionar que todos los experimentos se ejecutaron en una misma corrida.



**Figura 3.14** Esquema de las pruebas de desorción

### 3.11 Pruebas de adsorción sin presencia de luz

Las pruebas en ausencia de radiación solar fueron realizadas en un vaso de precipitado de 50 mL forrado con papel aluminio autoadhesivo y se utilizaron 3 películas nuevas de ZnO:Al, una para cada colorante. Esto se llevo a cabo para evaluar el porcentaje de

adsorción que aporta cada colorante a las películas nanoestructuradas. Las pruebas tuvieron una duración fija de 5 h, durante las cuales las películas fueron sometidas a agitación constante. El montaje de la prueba de adsorción es similar al esquema de la figura 15, solo que en lugar del solvente, al vaso se le adicionó colorante NA7, AA113 y RA151 con las concentraciones adecuadas de acuerdo al diseño de experimentos.

### ***3.12 Pruebas de eficiencia y Tratamiento Térmico***

El tratamiento térmico se le conoce como un recocido y consiste básicamente en un calentamiento dentro de la mufla a una temperatura de 450°C por 15 minutos, seguido de un enfriamiento lento, esto con el fin de eliminar el material orgánico adherido a la película y poder reutilizarlas. Es importante mencionar que cuando el recocido se lleva por un tiempo largo, el tamaño de grano de los cristales puede cambiar, incrementando su tamaño. Esto puede resultar en una película más densa y menos “nanoestructurada” y podría reducir un poco la actividad.

Para las pruebas de eficiencia, se utilizaron 6 películas nuevas, ya que se tomaron 2 películas por cada colorante, a la primera se le dio un tratamiento térmico y se sometió a un nuevo ciclo, mientras que a la segunda no se le dio tratamiento térmico, esto con la finalidad de evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre las películas. El experimento anterior se llevó a cabo en vasos de precipitado de 50 mL, con agitación constante con las condiciones óptimas obtenidas del diseño experimental, las películas fueron sometidas a 5 ciclos y se analizó la evolución de la decoloración en un lapso de 300 min (5 h). En la figura 3.15 a) se muestran las películas dentro de la mufla a punto de ser llevadas a un tratamiento térmico, mientras que en la figura 3.15 b) es una toma cercana donde se pueden apreciar las películas.





a)



b)

**Figura 3.15** a) Películas de ZnO:Al dentro de la mufla, b) toma cercana de las películas en tratamiento térmico

### 3.13 TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 3.13.1 Determinación de la concentración de colorantes mediante espectrofotometría.

La evolución de la decoloración de las muestras fue evaluada mediante técnicas espectrofotométricas. El porcentaje de decoloración se determinó mediante espectrofotometría en celdas de cuarzo (tabla 3.6) a partir de la ecuación 10,

$$D = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{ecuación 10}$$

Donde, D representa el porcentaje de decoloración,  $A_0$  y  $A_t$  la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia al inicio de la prueba ( $t_0$ ) y en un tiempo ( $t > t_0$ ) respectivamente.

### 3.13.2 Preparación de las muestras

Las soluciones de los colorantes fueron preparadas partiendo de una concentración inicial de 500 mg/L; la dilución se realizó en matraces aforados de 500 mL con agua destilada hasta alcanzar las concentraciones deseadas. Se ajustó el pH para cada colorante y las absorbancias fueron medidas en el espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin-Elmer).

### 3.13.3 Instrumentación

Se utilizó el espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin-Elmer, USA), sus características principales se enlistan en la tabla 3.6 que a continuación se presenta:

**Tabla 3.6** Características espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin-Elmer)

|                          | <b>Características</b>  |
|--------------------------|---|
| <b>Longitud de onda</b>  | 200-800 nm  |
| <b>Ancho de banda</b>    | 4 nm  |
| <b>Celda</b>             | 2 celdas de cuarzo de 10 mm   |
| <b>Fuente de Luz</b>     | Doble haz de luz de lámparas prealineadas de deuterio y halógenas de tungsteno con encendido automático |
| <b>Tamaño</b>            | 650 mm x 560 mm x 233 mm  |
| <b>Peso</b>              | 26 kg   |
| <b>Velocidad de Scan</b> | 240 nm/min  |
| <b>Software</b>          | UV WinLab   |

Fuente: Información de Perkin-Elmer (2004).

### 3.13.4 Determinación de Carbono Orgánico

Se evaluó el contenido total de carbono en su forma orgánica, ya que se puede tener buena decoloración, pero debemos asegurarnos de que el contaminante se transformó. El carbono orgánico se oxida a CO<sub>2</sub> en presencia de un catalizador. El CO<sub>2</sub> producido fue cuantitativamente medido por medio de un analizador infrarrojo, para esto se tomó 1 ml

del efluente, se aciduló y se inyectó en el analizador de Carbono Orgánico Shimadzu 5050 con automuestreador por duplicado. Las muestras fueron previamente filtradas con un filtro de 0.45  $\mu\text{m}$  de nitrato de celulosa y aciduladas con ácido nítrico. Se inyectaron 30  $\mu\text{L}$  de la muestra. Previamente se realizaron curvas de calibración en el intervalo de medición, la curva se presenta en el anexo 9.

También se efectuaron cálculos para tener un valor aproximado de la pureza de los colorantes y poder conocer la relación de mg C/mg colorante, los cuales se presentan en la tabla 3.7

**Tabla 3.7** Relación mg C/mg colorante de cada compuesto azo

| <b>Colorante</b> | <b>PM</b> | <b>PMC</b> | <b>Pureza</b> | <b>mg C/mg col</b> |
|------------------|-----------|------------|---------------|--------------------|
| <b>NA7</b>       | 350.32    | 192        | 0.27          | 0.249              |
| <b>RA151</b>     | 454.43    | 264        | 0.26          | 0.151              |
| <b>AA113</b>     | 681.65    | 384        | 0.5           | 0.282              |

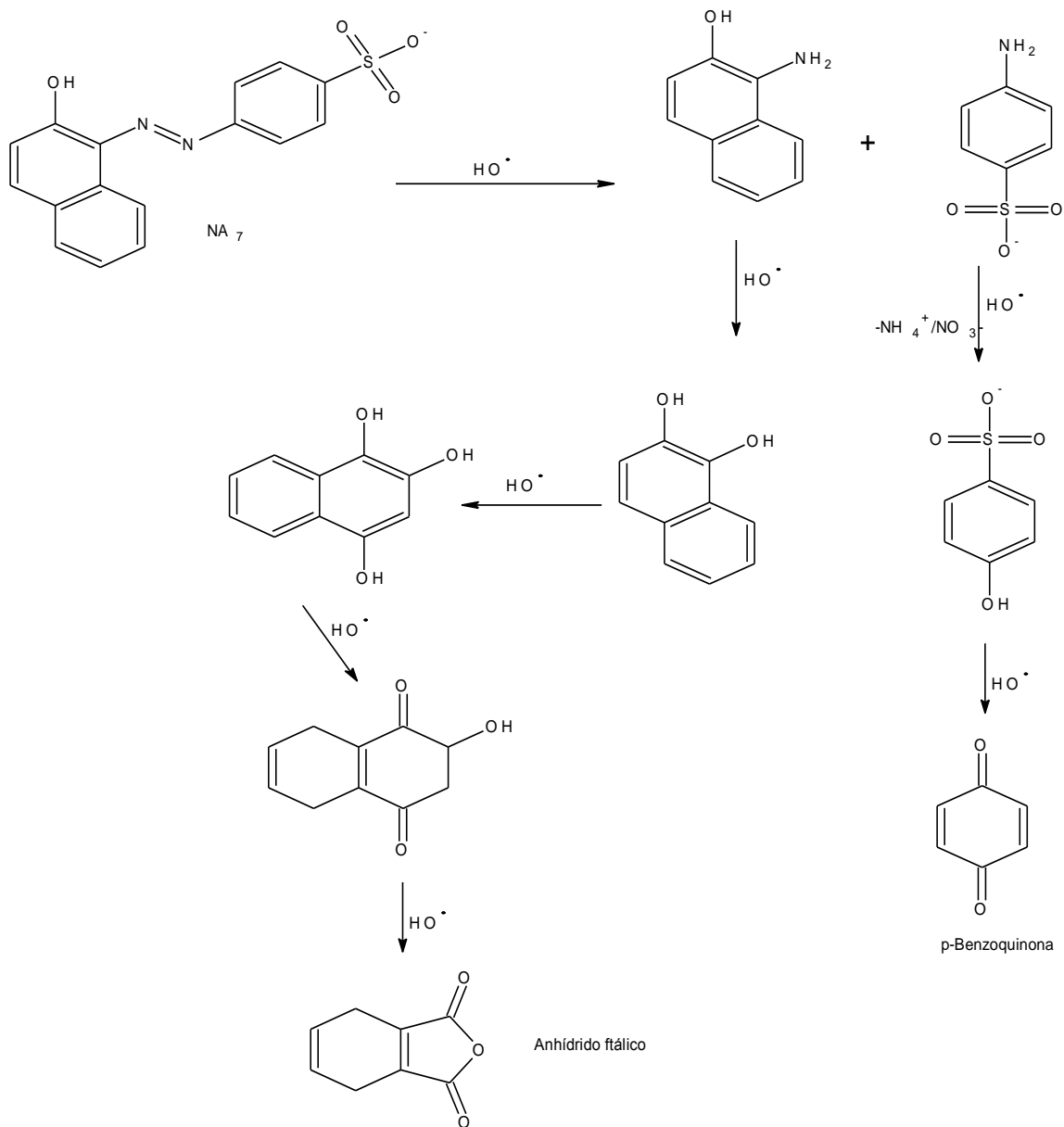
**Nota;** PM: Peso molecular, PM C: Peso molecular de carbono.

### 3.13.5 Pruebas mediante HPLC

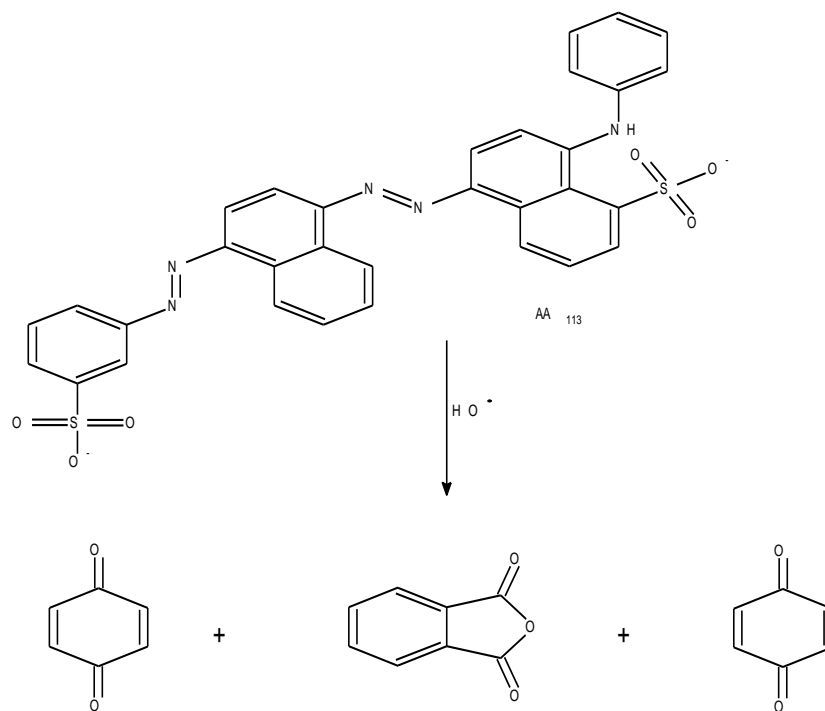
Para comprobar que realmente se está llevando a cabo un proceso de degradación y por consecuencia se presente el rompimiento del enlace azo, fue necesario hacer pruebas mediante un cromatógrafo HPLC para detectar los subproductos. Para esto previamente se inyectaron estándares con los principales subproductos como ácido oxálico, sulfanílico, láctico, acético, succínico, anhídrido ftálico, hidroquinona y benzoquinona.

En la figura 3.16 se presenta el esquema de la vía de degradación para el colorante NA7 si el enlace azo se rompe, y sólo si se pretende que la reacción llegue a la decoloración. Antes de que se llegue a la mineralización, los intermediarios generados son el anhídrido ftálico para el doble anillo y la p-benzoquinona para el anillo simple.

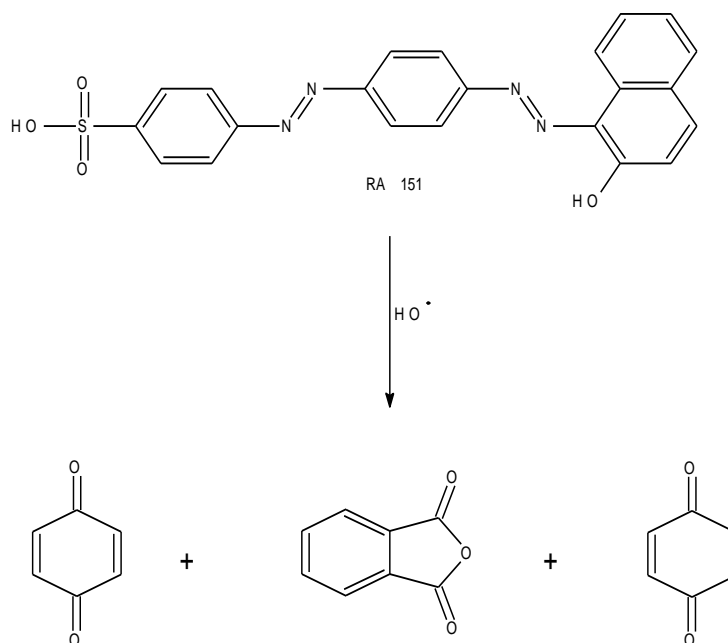
Las figuras 3.17 y 3.18 muestran la degradación de los colorantes AA113 y RA151 respectivamente, los cuáles también son generadores de p-benzoquinona, anhídrido ftálico y ácido sulfanílico.



**Figura 3.16** Representación de la degradación del NA7 en presencia del radical  $\cdot\text{OH}$  (Hammami et al, 2008).



**Figura 3.17** Representación de la degradación del AA113 en presencia del radical  $\cdot\text{OH}$



**Figura 3.18** Representación de la degradación del RA151 en presencia del radical  $\cdot\text{OH}$

Las pruebas de HPLC se llevaron a cabo en un cromatógrafo HP modelo Agilent 1100, para hacer el análisis cualitativo se utilizó como eluyente un buffer de fosfatos 25 mM a un pH=2.5. Todas las muestras fueron previamente filtradas con un filtro de 0.45 µm. Las características del equipo, así como las condiciones, se muestran en la tabla 3.8

**Tabla 3.8 Características y condiciones del HPLC**

| <b>Características del HPLC</b> |   |
|---------------------------------|---|
| <b>Modelo</b>                   | HP 110 HPLC-DAD (Agilent 1100)  |
| <b>Descripción</b>              | Bomba cuaternaria, detector de arreglo de diodos, automuestreador, desgasificador de vacío. |
| <b>Columna</b>                  | Grace previal organic acid, 5u, 250 mm x 4.6 mm   |
| <b>Precolumna</b>               | Grace previal organic acid, 5u, 7.5 mm x 4.6 mm   |
| <b>Software</b>                 | ChemStation   |
| <b>Flujo</b>                    | 1mL/min   |
| <b>Temperatura</b>              | 30°C  |
| <b>Presión</b>                  | 100 bar   |
| <b>Buffer</b>                   | 100% Fosfatos   |
| <b>Inyección</b>                | 20 µL   |

### 3.13.6 Determinación del contenido aromático

La evolución de la degradación del contenido aromático se realizó mediante la lectura de la absorbancia de la muestra a 254 nm y 310 nm. Se utilizó el índice SUVA (Specific Ultraviolet Absorption, cm<sup>-1</sup> mg C<sup>-1</sup>L) el cual expresa el contenido aromático de la muestra como la relación entre la absorbancia a 254 nm y el contenido de carbono (mg C/L). El porcentaje de remoción del índice SUVA se determinó a partir de la ecuación 11. En dicha ecuación SUVA<sup>rem</sup> representa el porcentaje de remoción de aromaticidad a 254 nm. SUVA<sup>i</sup> - SUVA<sup>f</sup> representan el índice SUVA inicial y final de la muestra respectivamente.

$$SUVA^{rem} = \frac{SUVA^i - SUVA^f}{SUVA^i} * 100$$

ecuación 11

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Evaluación de las películas de ZnO:Al

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la evaluación de las películas de ZnO:Al. Todas las pruebas se llevaron a cabo en presencia de radiación solar. Para procesos fotocatalíticos utilizando radiación solar, la intensidad influye en forma prácticamente lineal en el proceso de degradación. La radiación solar que alcanza la superficie de la atmósfera de la Tierra, pero ha sido dispersada se denomina radiación difusa, y la suma de ambas se denomina radiación global. En otras palabras, es la radiación directa la que produce sombra cuando un objeto opaco la bloquea; la radiación difusa no lo hace. Debido al diseño del CPC, casi toda la radiación UV que llega a la superficie en la apertura del colector (no solo directa, sino también difusa) puede ser recopilada y estar disponible para el proceso en el reactor (Blanco et al., 2001).

Las determinaciones analíticas realizadas mediante espectroscopia UV-Visible sugieren que durante el fototratamiento se presenta un rompimiento del enlace azo. Esto se manifiesta como una reducción de la absorbancia como se muestra más adelante. El orden en que se presentan la degradación de los colorantes está relacionado con la secuencia en la que se trabajaron. En la figura 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los espectros característicos del colorante NA7, AA113 y RA151 respectivamente.

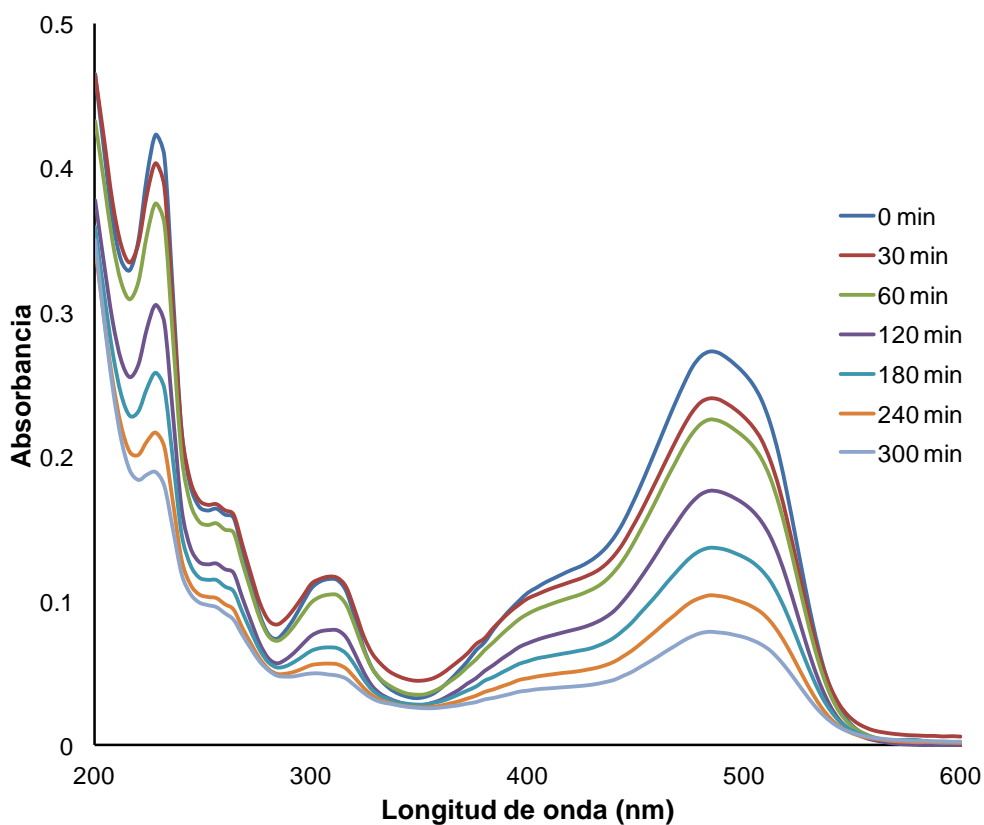
En la figura 4.1 se puede observar el comportamiento del colorante NA7, el análisis de la evolución de la decoloración que está relacionada como una disminución de su absorbancia, se hizo a una longitud de onda de 484 nm, cabe mencionar que el barrido del espectro se hizo de 200 a 600 nm.

En la figura 4.2 se presenta el espectro para el caso del colorante AA113, llevándose a cabo un barrido entre 200 y 800 nm. Antes de iniciar estas pruebas fue necesario hacer un

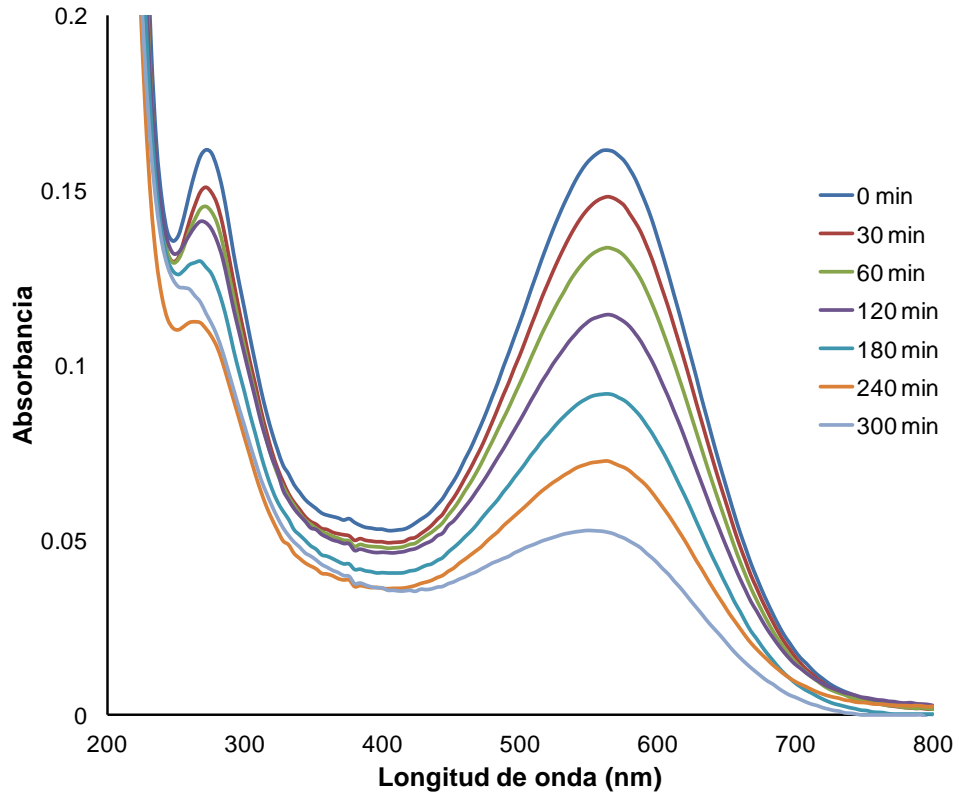


barrido de una concentración conocida a los diferentes pH's que se tenían que utilizar para realizar el diseño de experimentos, esta especie se ve influenciada por el efecto del pH por lo que su análisis se efectuó en el punto isobéptico (que es donde se interceptan los espectros de absorción y todos tienen el mismo valor de absorbancia) correspondiente a una longitud de onda de 544 nm.

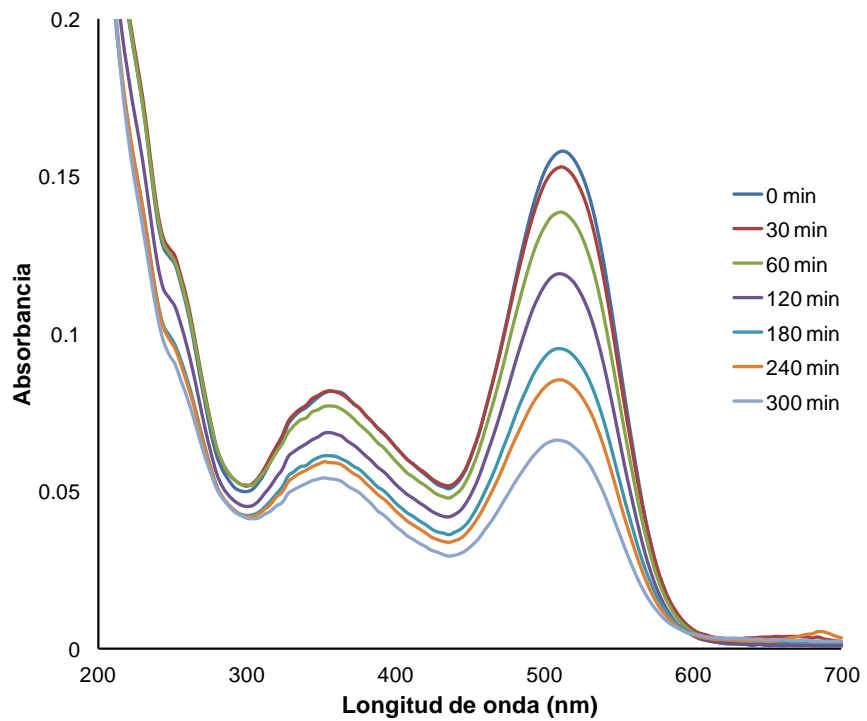
Por último en la figura 4.3 se aprecia el comportamiento a lo largo del tiempo del colorante RA151 con un barrido entre 200 y 700 nm, el análisis de la evolución de la decoloración, se hizo a una longitud de onda de 516 nm.



**Figura 4.1** Espectro característico de decoloración del NA7 a un pH de 4.18



**Figura 4.2** Espectro característico de decoloración del AA113 a un pH de 7



**Figura 4.3** Espectro característico de decoloración del RA151 a un pH de 4.18

## *4.2 Análisis cinético a lo largo del tiempo en el diseño de experimentos*

En la figura 4.4 se muestran los valores de las constantes cinéticas de la reacción que corresponden al experimento 8 del colorante NA7, para la cual se graficó el valor de cada constante expresada en  $(h)^{-1}$  en función del número de ciclos de tratamiento a los que fueron sometidas las películas de ZnO:Al. Se puede observar un decremento en el valor de la constante cinética conforme se utilizan las películas en cada uno de los ciclos, teniendo una pérdida en el tercer ciclo del 40% del valor inicial.

Este comportamiento se presenta de forma general para los tres colorantes en cuanto a la reducción en la eficiencia del catalizador.

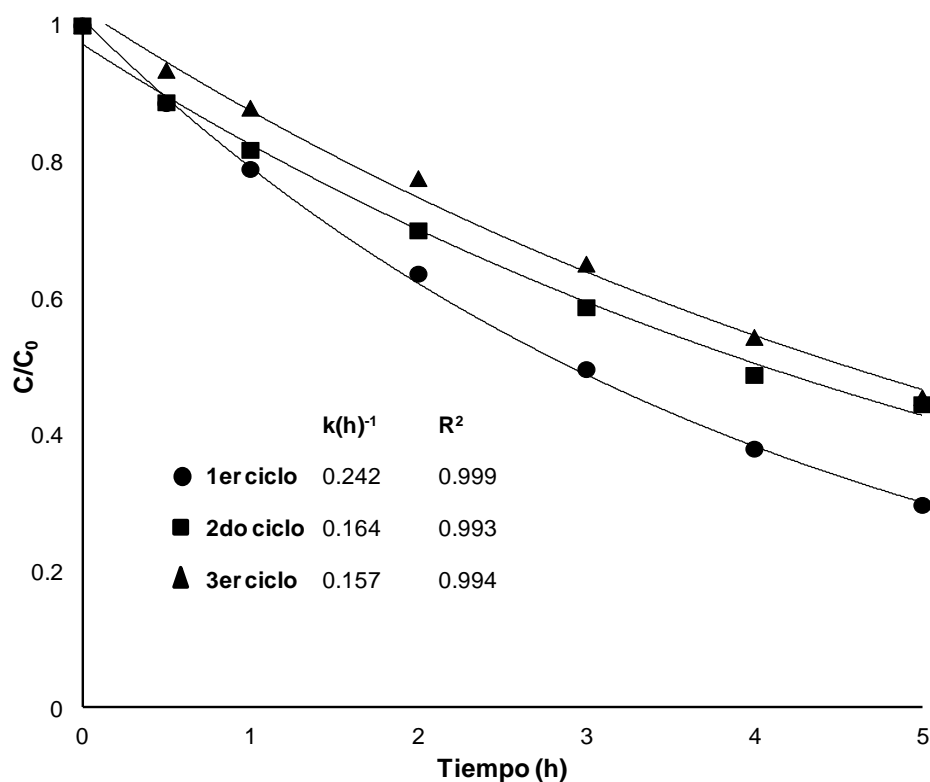
La eficiencia del proceso se ve reducida por la dispersión de luz solar, la cual determina que la penetración de la radiación incidente a las que estuvieron sometidas durante las pruebas sea escasa pues aquí no se utilizó un colector parabólico.

Otro factor es la estabilidad de las películas en las que se puede estar presentando un fenómeno prematuro de envejecimiento y/o envenenamiento del catalizador que no es deseable en este tipo de sistemas.

Las constantes de la reacción se obtienen de la ecuación 12, que es válida para cinéticas de primer orden y se explica con el modelo de Langmuir-Hinshelwood para bajas concentraciones de colorante. (Bizarro et al., 2009).

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = kt \quad \text{ecuación 12}$$

Donde  $C_0$  = concentración inicial del colorante (mg/L),  $C$  es la concentración después de un tiempo de irradiación  $t$  (h),  $k$  es una velocidad de reacción de primer orden.



**Figura 4.4** Evolución de la constante cinética en función de los ciclos de tratamiento para el colorante NA7

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se pueden ver resumidos los datos obtenidos en el diseño de experimentos de la decoloración de los colorantes NA7, AA113 y RA151 respectivamente, tanto para el primer ciclo como para el promedio del segundo y tercer ciclo.

En estos datos destacan el porcentaje de decoloración a la longitud de onda máxima, las constantes cinéticas expresadas tanto en unidades de tiempo  $(h)^{-1}$  como de energía acumulada  $(kJ/m^3)^{-1}$ , esta última debido a que todo se llevo a cabo en presencia de radiación solar y resulta más aceptable que el tiempo para evaluar la degradación (Blanco y Malato, 2003).

**Tabla 4.1** Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante NA7.

|           |   | Número de experimento |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Colorante | Primer ciclo  | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |       |
| NA7       | Promedio 2 y 3er ciclo                                |                       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|           | % Decoloración  | 71                    | 58    | 68    | 37    | 67    | 82    | 73    | 70    | 56    | 64    | 67    | 57    | 78    |       |
|           |   | 36                    | 11.5  | 13    | 25    | 30.5  | 32    | 42    | 55    | 45.5  | 57    | 56.5  | 41.5  | 74.5  |       |
|           | constante cinética (h) <sup>-1</sup>                  |                       | 0.232 | 0.220 | 0.180 | 0.079 | 0.226 | 0.295 | 0.238 | 0.242 | 0.168 | 0.170 | 0.228 | 0.149 | 0.211 |
|           |   |                       | 0.111 | 0.048 | 0.035 | 0.049 | 0.088 | 0.090 | 0.118 | 0.167 | 0.124 | 0.170 | 0.157 | 0.139 | 0.239 |
|           | constante cinética (kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> |                       | 2.705 | 2.561 | 2.103 | 0.926 | 2.635 | 3.442 | 2.777 | 2.777 | 1.941 | 1.969 | 2.640 | 1.734 | 2.462 |
|           |   |                       | 1.327 | 0.606 | 0.435 | 0.606 | 1.098 | 1.116 | 1.445 | 2.096 | 1.709 | 2.138 | 1.974 | 1.758 | 2.996 |
|           | Energía acumulada promedio (kJ/L)                     |                       | 220.5 | 220.5 | 220.5 | 220.5 | 220.5 | 220.5 | 220.5 | 221.6 | 221.6 | 221.6 | 221.6 | 221.6 | 221.6 |
|           |   |                       | 214.9 | 214.9 | 214.9 | 214.9 | 214.9 | 214.9 | 214.9 | 210.2 | 210.2 | 210.2 | 210.2 | 210.2 | 210.2 |
|           | Masa depositada ZnO:Al (mg) en el sustrato            |                       | 3.5   | 1.4   | 1.8   | 2.4   | 3.4   | 4.1   | 4     | 4.3   | 4.1   | 4.3   | 4.6   | 2.6   | 4.6   |

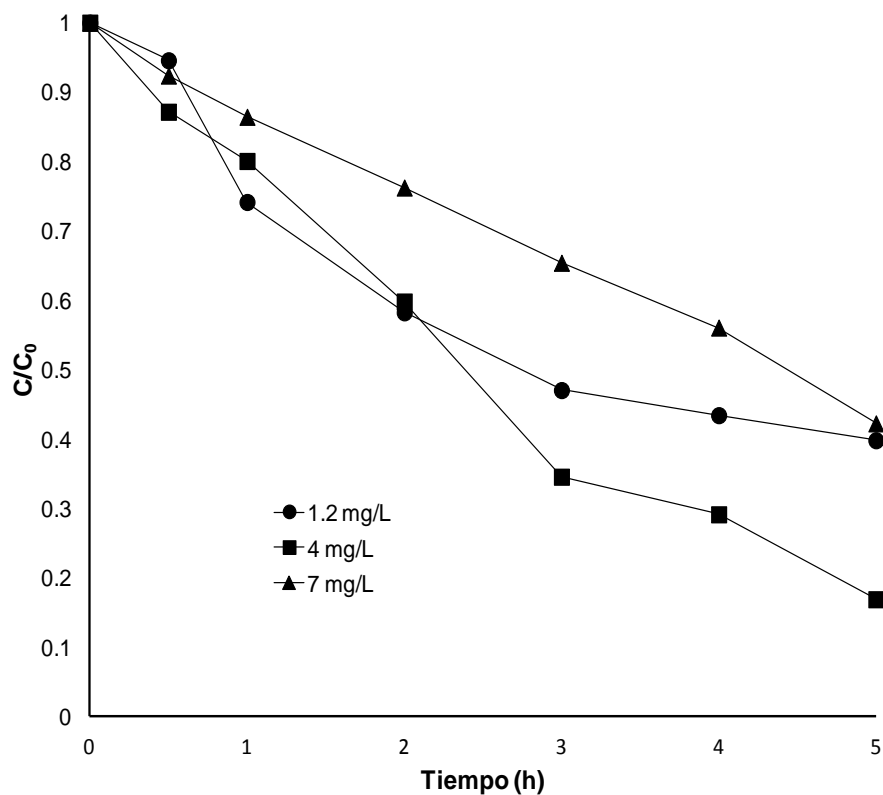
**Tabla 4.2** Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante AA113.

| Colorante | Primer ciclo  | Número de experimento |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           |   | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
| AA113     | Promedio 2 y 3er ciclo                                |                       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|           | % Decoloración  | 70                    | 50    | 61    | 72    | 55    | 74    | 70    | 77    | 82    | 67    | 68    | 66    | 86    |
|           |   | 51.5                  | 28    | 38    | 53.5  | 30.5  | 53.5  | 54.5  | 60.5  | 45    | 54.5  | 62.5  | 52.5  | 59    |
|           | constante cinética (h) <sup>-1</sup>                  | 0.243                 | 0.198 | 0.230 | 0.298 | 0.191 | 0.271 | 0.256 | 0.235 | 0.302 | 0.247 | 0.282 | 0.140 | 0.424 |
|           |   | 0.172                 | 0.219 | 0.197 | 0.208 | 0.080 | 0.180 | 0.237 | 0.223 | 0.157 | 0.201 | 0.254 | 0.224 | 0.230 |
|           | constante cinética (kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 3.115                 | 2.549 | 2.975 | 3.857 | 2.476 | 3.475 | 3.266 | 2.984 | 3.858 | 3.157 | 3.607 | 1.788 | 5.415 |
|           |   | 2.213                 | 2.829 | 2.558 | 2.680 | 1.046 | 2.334 | 3.064 | 3.025 | 2.167 | 2.737 | 3.459 | 3.072 | 3.176 |
|           | Energía acumulada promedio (kJ/L)                     | 208.1                 | 208.1 | 208.1 | 208.1 | 208.1 | 208.1 | 208.1 | 208.1 | 203.5 | 203.5 | 203.5 | 203.5 | 203.5 |
|           |   | 201.8                 | 201.8 | 201.8 | 201.8 | 201.8 | 201.8 | 201.8 | 201.8 | 195.9 | 195.9 | 195.9 | 195.9 | 195.9 |
|           | Masa depositada ZnO:Al (mg) en el sustrato            | 1.9                   | 1.5   | 2     | 2.3   | 1.6   | 3.6   | 1.6   | 6.2   | 6.1   | 1.8   | 1.8   | 1.9   | 4.5   |

**Tabla 4.3** Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para el colorante RA151.

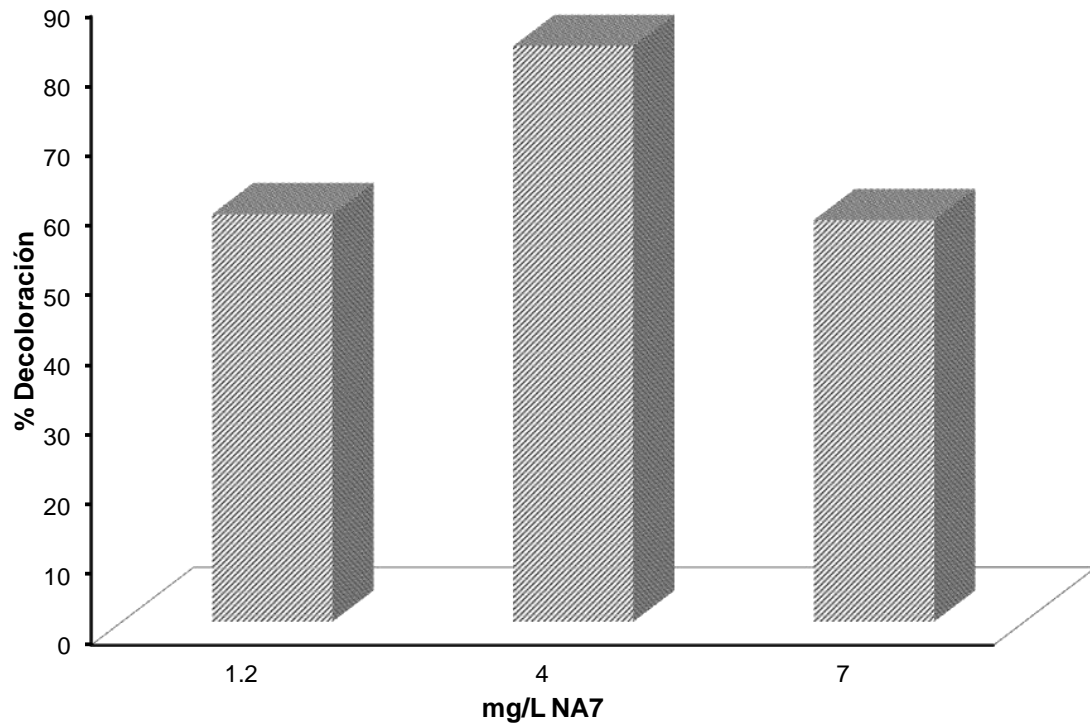
| Colorante | Primer ciclo  | Número de experimento |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           |   | 1                     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
| RA151     | Promedio 2 y 3er ciclo                                |                       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|           | % Decoloración  | 68                    | 30    | 44    | 54    | 52    | 69    | 72    | 44    | 69    | 42    | 47    | 52    | 69    |
|           |   | 36.5                  | 21.5  | 30    | 27.5  | 43.5  | 38.5  | 41.5  | 29    | 53.5  | 27.5  | 29    | 39.5  | 62.5  |
|           | constante cinética (h) <sup>-1</sup>                  | 0.200                 | 0.073 | 0.131 | 0.130 | 0.176 | 0.181 | 0.220 | 0.079 | 0.214 | 0.078 | 0.084 | 0.138 | 0.217 |
|           |   | 0.082                 | 0.066 | 0.073 | 0.077 | 0.117 | 0.085 | 0.122 | 0.059 | 0.124 | 0.056 | 0.059 | 0.092 | 0.195 |
|           | constante cinética (kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 2.677                 | 1.001 | 1.808 | 1.737 | 2.391 | 2.408 | 2.903 | 1.005 | 2.742 | 1.008 | 1.085 | 1.776 | 2.786 |
|           |   | 1.124                 | 0.905 | 1.002 | 1.065 | 1.638 | 1.159 | 1.684 | 0.767 | 1.655 | 0.740 | 0.801 | 1.244 | 2.66  |
|           | Energía acumulada promedio (kJ/L)                     | 198.7                 | 198.7 | 198.7 | 198.7 | 198.7 | 198.7 | 198.7 | 198.7 | 203.5 | 203.5 | 203.5 | 203.5 | 203.5 |
|           |   | 192.5                 | 192.5 | 192.5 | 192.5 | 192.5 | 192.5 | 192.5 | 192.5 | 196.6 | 196.6 | 196.6 | 196.6 | 196.6 |
|           | Masa depositada ZnO:Al (mg) en el sustrato            | 3.8                   | 1.2   | 3.1   | 3.1   | 3.6   | 4.2   | 4.1   | 2.8   | 5.3   | 2.6   | 2.6   | 3.3   | 5.9   |

También es importante mencionar que los valores más altos en cuanto al porcentaje de decoloración en cada uno de los colorantes y por ende su constante cinética está relacionada con la cantidad de depósito de las películas de ZnO:Al, como se muestra en las tablas, ya que por ejemplo para el caso particular del colorante NA7 los tres mejores resultados fueron los experimentos con el número 6, 7 y 13 que corresponden a un 4.1, 4 y 4.6 mg de material depositado, esto quiere decir que a mayor depósito o espesor de la película se tiene un mejor funcionamiento del catalizador.



**Figura 4.5** Evolución de la concentración en función del tiempo para el colorante NA7 en el diseño de experimentos

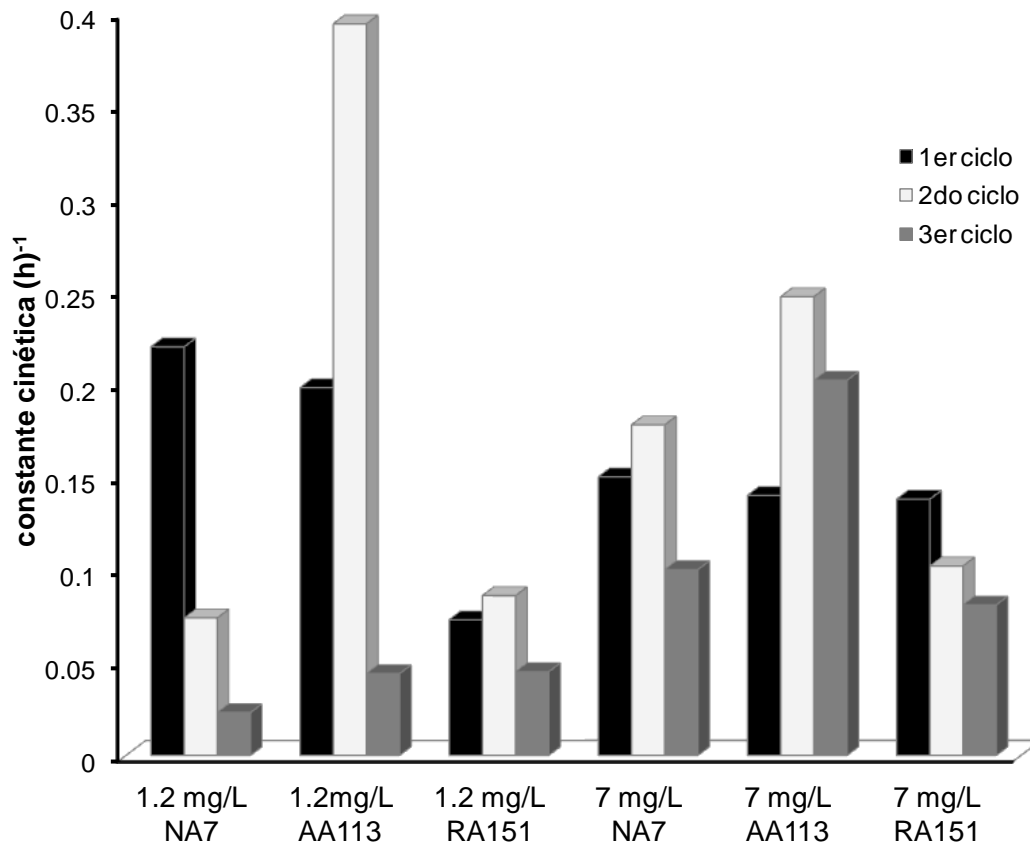




**Figura 4.6** Porcentaje de decoloración en función de diferentes concentraciones para el colorante NA7 en el diseño de experimentos

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestra la evolución de la concentración y el porcentaje de decoloración en función de tres diferentes concentraciones para el colorante NA7 respectivamente. La mejor decoloración (arriba del 80%) corresponde a la concentración de 4 mg/L; seguidas por la de 1.2 y 7 mg/L.

Debemos destacar que aunque el valor más alto y bajo de concentraciones tuvieron un rendimiento cercano al 60%, este tipo de sistemas trabajan mejor a concentraciones bajas e influye la cantidad de depósito en la película, pues a pesar de que para la concentración más alta se tiene casi el doble de material depositado que para el de 1.2 mg/L, decoloraron lo mismo; mientras que para el valor intermedio de 4 mg/L se presentaron los mejores resultados pues la cantidad de depósito es el doble (ver tabla 4.1).



**Figura 4.7** Evolución de la constante cinética de la concentración más baja y alta para los 3 colorantes en el diseño de experimentos

En la figura 4.7 se muestran los valores de las constantes cinéticas para las concentraciones más altas de cada uno de los colorantes en estudio. En la cual se indica que el colorante que presenta una mayor constante de reacción es el colorante AA113, seguido por el colorante NA7 y finalmente el RA151.

Para el caso de los porcentajes de decoloración los tres colorantes tipo azo decoloran el 50% de su concentración al pasar las 4 h de estar sometidas a tratamiento, y en la cual influye la cantidad de depósito en cada una de las películas que se puede ver en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

Asimismo en la figura 4.7, se muestran las concentraciones más bajas para cada uno de los colorantes. De la misma manera que se presentó a la concentración más alta, la mejor eficiencia es del colorante AA113 en cuanto a la reducción en su concentración, no así en el porcentaje de decoloración que fue solo del 50%, mientras que para el colorante NA7 fue alrededor de 60% y el del colorante RA151 tan solo de un 30%, que para este último al tratarse de un colorante complejo, el envenenamiento del catalizador es inmediato, lo que lleva a bajas eficiencias en el tratamiento de este tipo de sistemas.

Para los colorantes NA7 y RA151 el depósito promedio de material en el diseño de experimentos fue de 3.5 mg, mientras que para el AA113 fue de 2.83 a 3 mg/L.

En la degradación de los colorantes, aun cuando la concentración es la misma, la velocidad de las constantes a las que degrada varía, esto se debe en gran medida a la cantidad de depósito de material, además de que cada colorante está constituido por diferentes sustancias que les proporcionan estructuras diferentes, aunque los tres colorantes se caracterizan por contener un grupo sulfónico, que es responsable de su elevada solubilidad en agua.

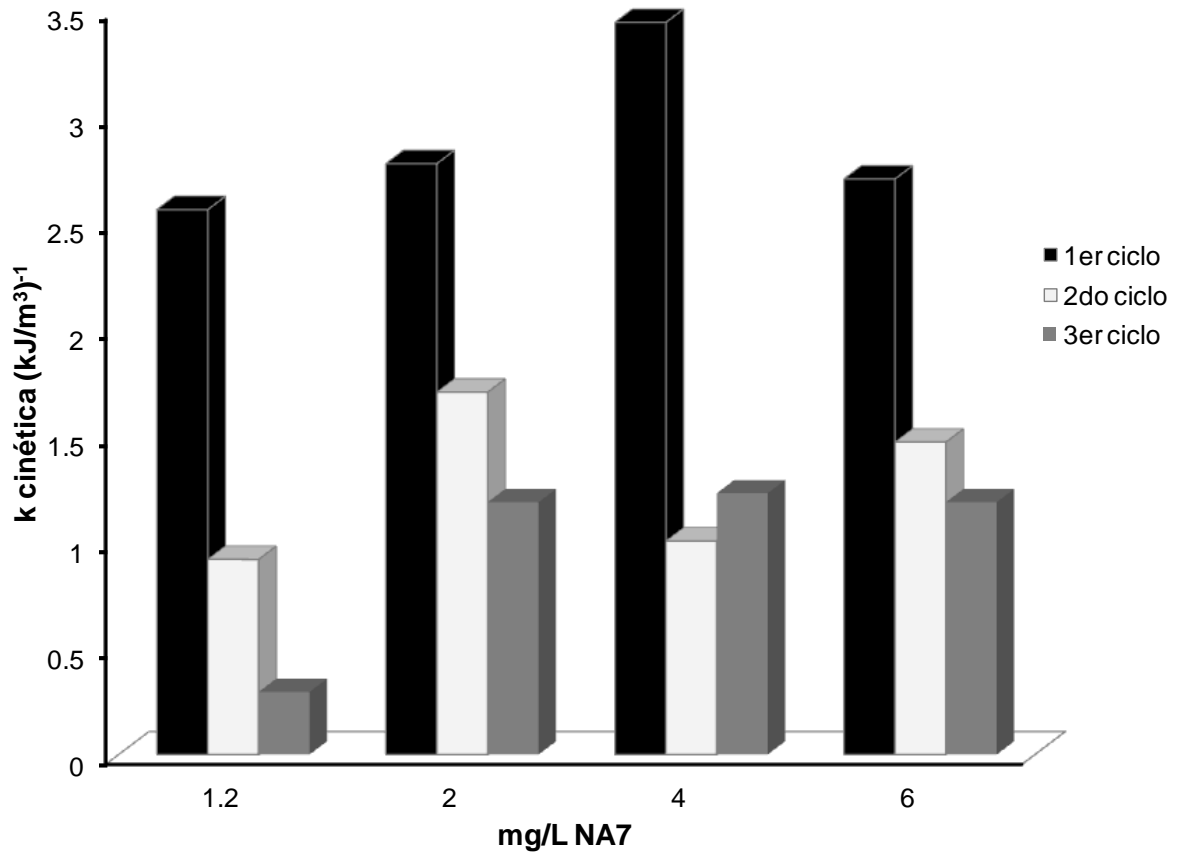
Durante la experimentación se presentó el fenómeno de adsorción sobre las películas. Es por esto que las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico que en las tablas 1, 2 y 3 corresponden al promedio del segundo y tercer ciclo. En cuanto a la energía acumulada, se presenta un promedio de toda la reacción fotocatalítica que tuvo una duración de 5h (300 min) para cada colorante. Se observa que para cada colorante la energía acumulada presenta valores muy parecidos, por lo que se puede decir que los experimentos se ejecutaron bajo las mismas condiciones de radiación.

El hecho de que los procesos en fase heterogénea estén en desventaja frente a los procesos en fase homogénea según Muñoz y colaboradores (2005,2006), se debe a las limitaciones de transferencia de masa, además de la ineficiencia fotocatalítica del semiconductor empleado (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran et al., 2008; Gaya y Abdullah, 2008; Malato-Rodriguez et al., 2009). Sin embargo, últimamente el desarrollo de semiconductores dopados con metales (nobles y de transición) y el uso de nanopartículas (soportadas y en solución) se demuestra que son alternativas prometedoras en el campo de la fotocatalisis.

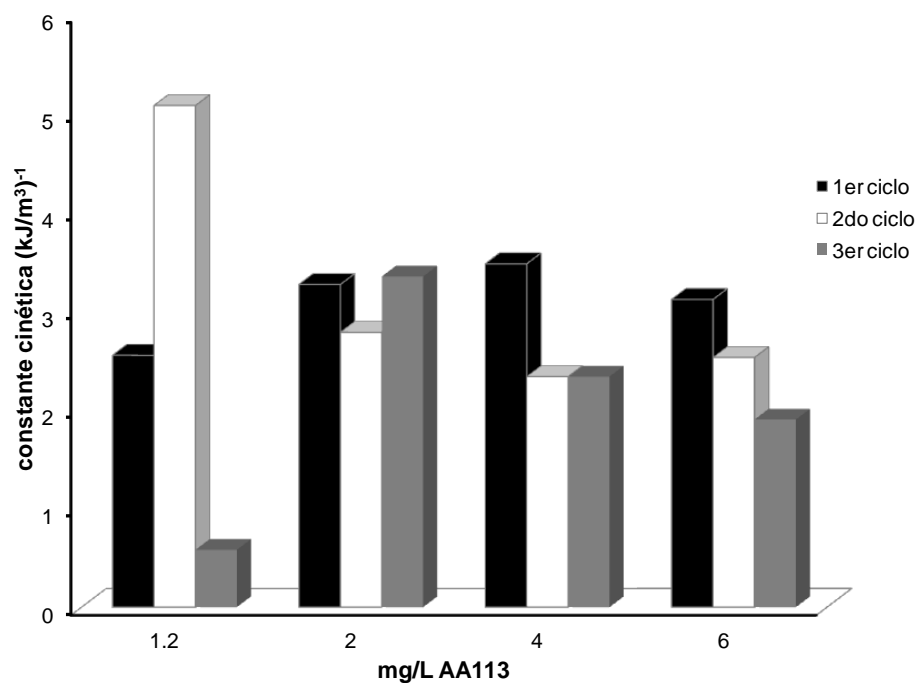
### ***4.3 Análisis cinético con energía acumulada en el diseño de experimentos***

En las figura 4.8, 4.9 y 4.10 se muestran los valores cinéticos expresados en  $(\text{kJ}/\text{m}^3)^{-1}$  de las diferentes concentraciones llevadas a cabo en el diseño de experimentos que corresponden al primer bloque para el colorante NA7, AA113 y RA151 respectivamente. Los colorante AA113 y RA151 presentan un comportamiento muy parecido en cuanto al tratamiento de las diferentes concentraciones se refiere, pues en ambos la que corresponde a 2 mg/L fue la que tuvo un mejor comportamiento, y los valores cinéticos más bajos fueron para la concentración de 1.2 mg/L (figuras 4.9 y 4.10).

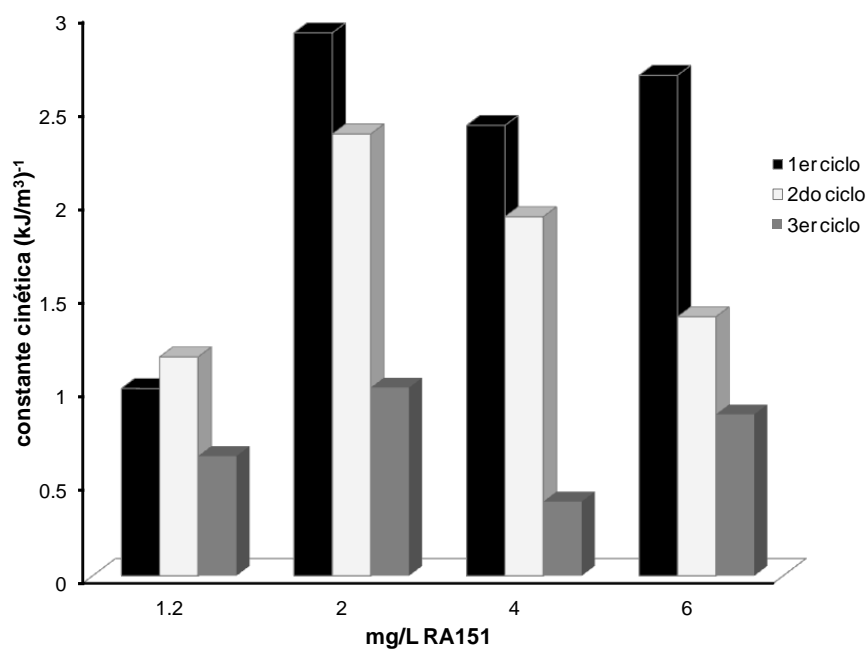
Para el caso del colorante NA7 (figura 4.8), la concentración que presentó un mejor rendimiento, esto es constantes cinéticas más altas fue la de 4 mg/L seguida de la de 2, 6 y 1.2 mg/L. Tanto el primer bloque como el segundo, este último no presentado (comportamiento parecido al primero) se monitorearon durante 5 h. El flujo de irradiancia aumenta al incrementarse el tiempo, en promedio no fue mayor a 450 kJ/L durante toda la experimentación.



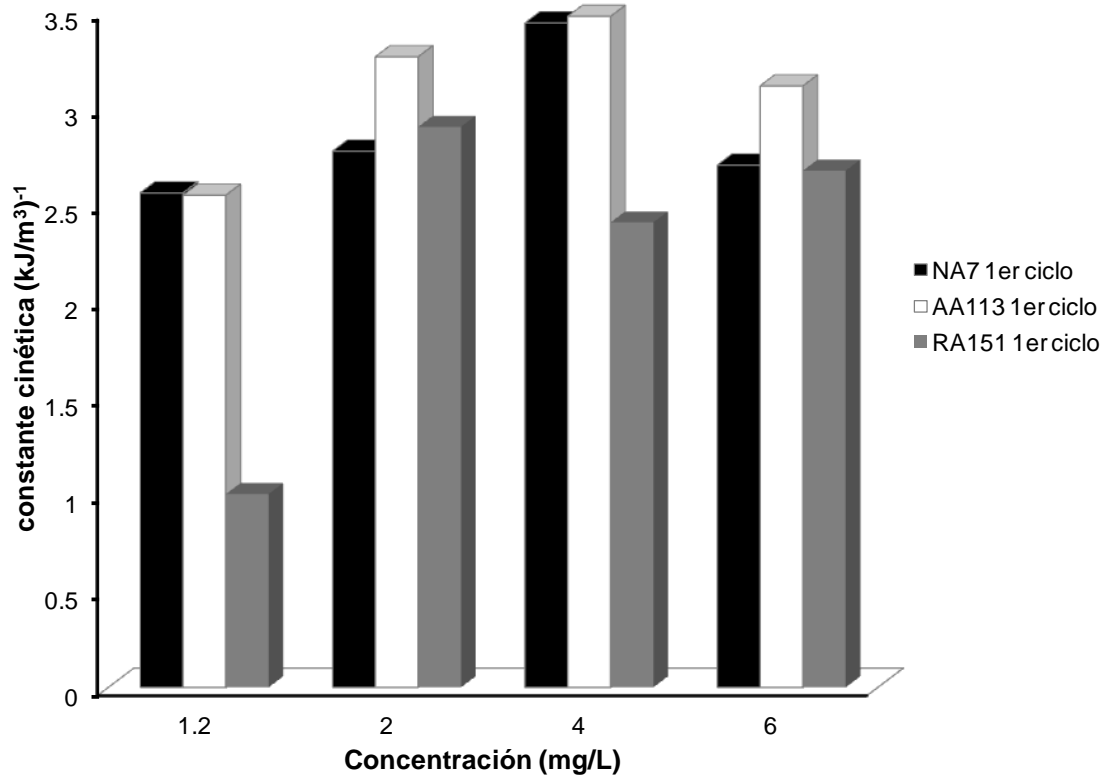
**Figura 4.8** Evolución de la constante cinética del primer bloque para el colorante NA7 con energía acumulada



**Figura 4.9** Evolución de la constante cinética del primer bloque para el colorante AA113 con energía acumulada



**Figura 4.10** Evolución de la constante cinética del primer bloque para el colorante RA151 con energía acumulada



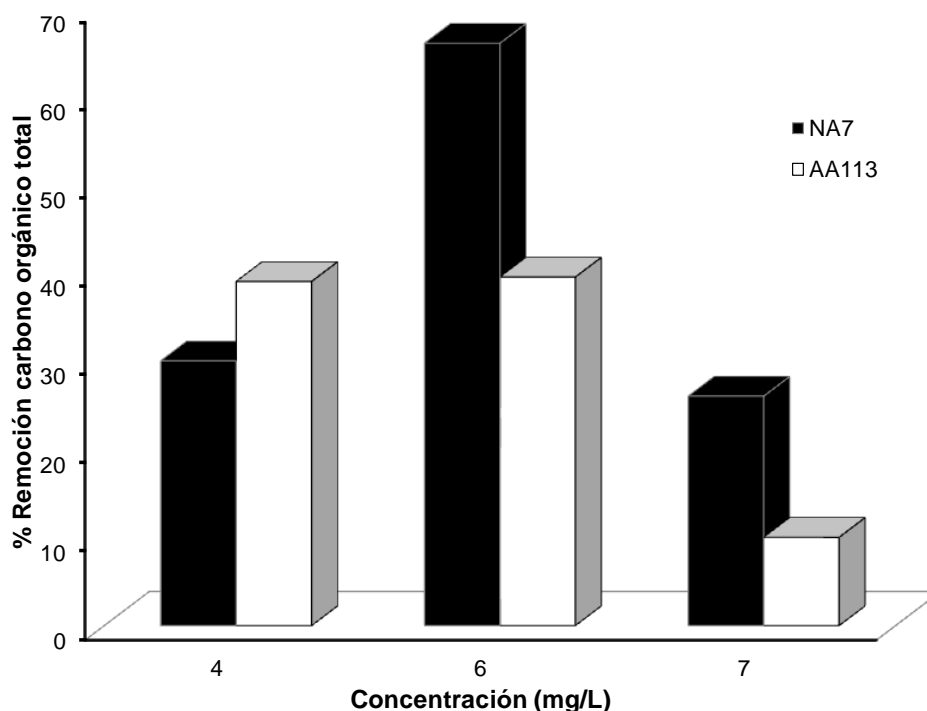
**Figura 4.11** Constantes cinéticas de las diferentes concentraciones para los 3 colorantes.

La figura 4.11 muestra las constantes cinéticas para las diferentes concentraciones de cada uno de los 3 colorantes, se puede apreciar que para la concentración más baja (1.2 mg/L), su constante cinética oscila entre 2.5 y 2.7 (kJ/m³)⁻¹ para el caso de los colorantes NA7 y AA113, mientras que para el RA151 está por debajo de 1 (kJ/m³)⁻¹.

Asimismo, para la concentración más alta en el primer bloque del diseño de experimentos (6 mg/L), las constantes cinéticas tienen valores cercanos a 3 (kJ/m³)⁻¹ para los colorantes NA7 y RA151, mientras que el AA113, por arriba del valor mencionado anteriormente. Finalmente los valores más altos de las constantes cinéticas se presentan para la concentración de 2 mg/L y 4 mg/L con valores por arriba de 3.5 (kJ/m³)⁻¹ para el caso particular de los colorantes AA113 y NA7 respectivamente.



#### 4.4 Resultados del carbono orgánico total para el diseño de experimentos



**Figura 4.12** Remoción del carbono orgánico total para diferentes concentraciones en el diseño de experimentos

La determinación del carbono orgánico total es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. Mediante técnicas de fotocatalisis, se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales.

El proceso fotocatalítico en la gran mayoría de los casos puede conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio. En este proyecto no es necesario alcanzar el 100% de la mineralización, ya que mucho antes se habrá alcanzado siempre un nivel suficiente de biodegradabilidad que va a permitir transferir el agua a un proceso de tratamiento biológico.

En la figura 4.12 se observa el porcentaje de remoción de carbono para los colorantes NA7 y AA113, en cuanto a las concentraciones más altas en el diseño de experimentos que son de 4, 6 y 7 mg/L , cabe mencionar que para el caso particular del colorante RA151 no se obtuvieron resultados favorables.

En el caso del colorante NA7 se aprecia que para el primer ciclo hay un porcentaje de remoción de carbono del 30%, mientras que para el segundo ciclo se duplicó alcanzando alrededor de un 66% para finalizar con un 28% de remoción de carbono orgánico total.

El comportamiento del AA113 fue que para el primer ciclo como para el segundo, el porcentaje de remoción se mantuvo aproximadamente en un 40% para finalmente en el tercer ciclo caer hasta un 10%, como en todos los análisis anteriores esto se debe a los diversos ciclos a los que son sometidas las películas generan una pérdida en la eficiencia que en este caso se refleja en la remoción de carbono.

#### ***4.5 Remoción de aromáticos en el diseño de experimentos***

La figura 4.13 muestra el comportamiento en la región de los aromáticos para el caso particular del colorante NA7, en esta figura destacamos la evolución de la absorbancia a las longitudes de onda de 254 nm y 310 nm.

Para las concentraciones restantes, los comportamientos son variados, esto en cuanto al porcentaje de remoción y es debido a que el depósito de las películas es distinto, no se tiene un espesor óptimo que sea uniforme o que se deposite de manera homogénea.

Para tener información adicional, en la tabla 4.4 se hace un compilado con los tres colorantes azoicos para el porcentaje de decoloración en la zona de los aromáticos. Siendo los principales a las longitudes de onda de 254 y 310 nm, donde se presenta el rompimiento de los anillos aromáticos.

También en dicha tabla, se presentan los resultados del promedio del primer y segundo ciclo al que fueron sometidas las películas de ZnO:Al, así como la cantidad de depósito para cada uno de los experimentos que conformaron el diseño.

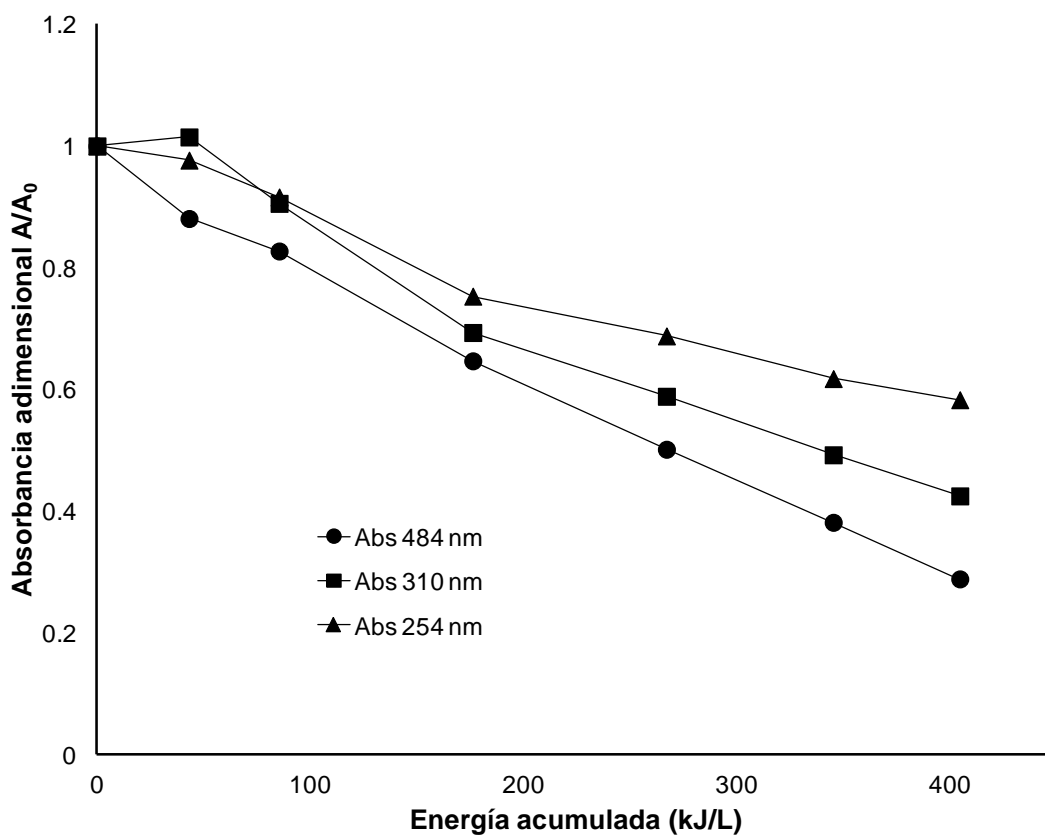


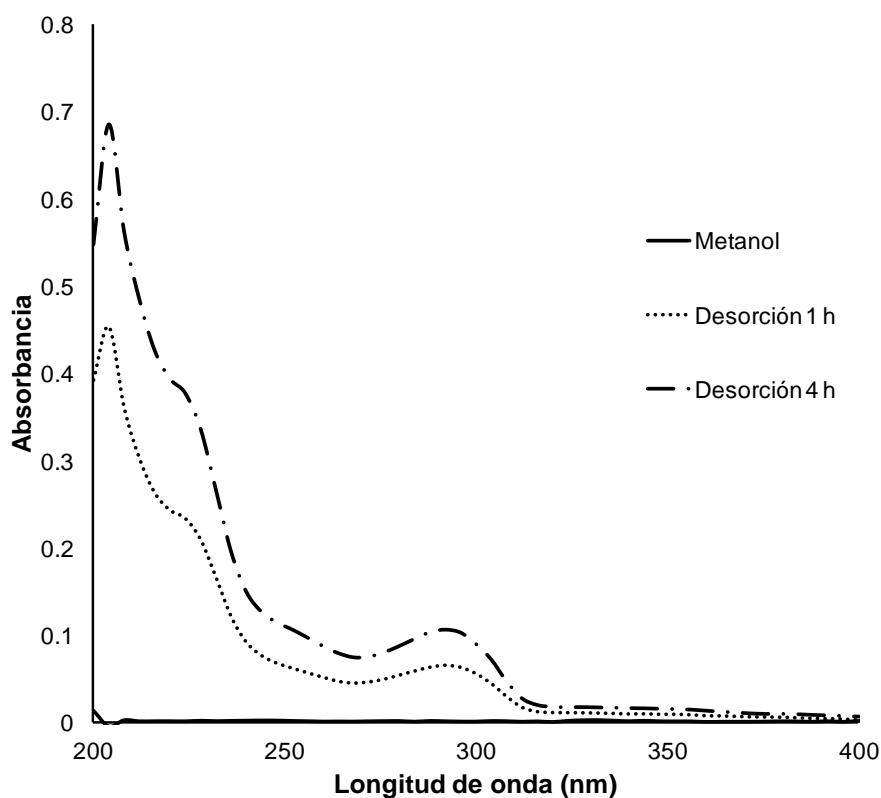
Figura 4.13 Evolución de la absorbancia a distintas longitudes de onda

**Tabla 4.4** Porcentajes de remoción en la zona de los aromáticos para el diseño de experimentos

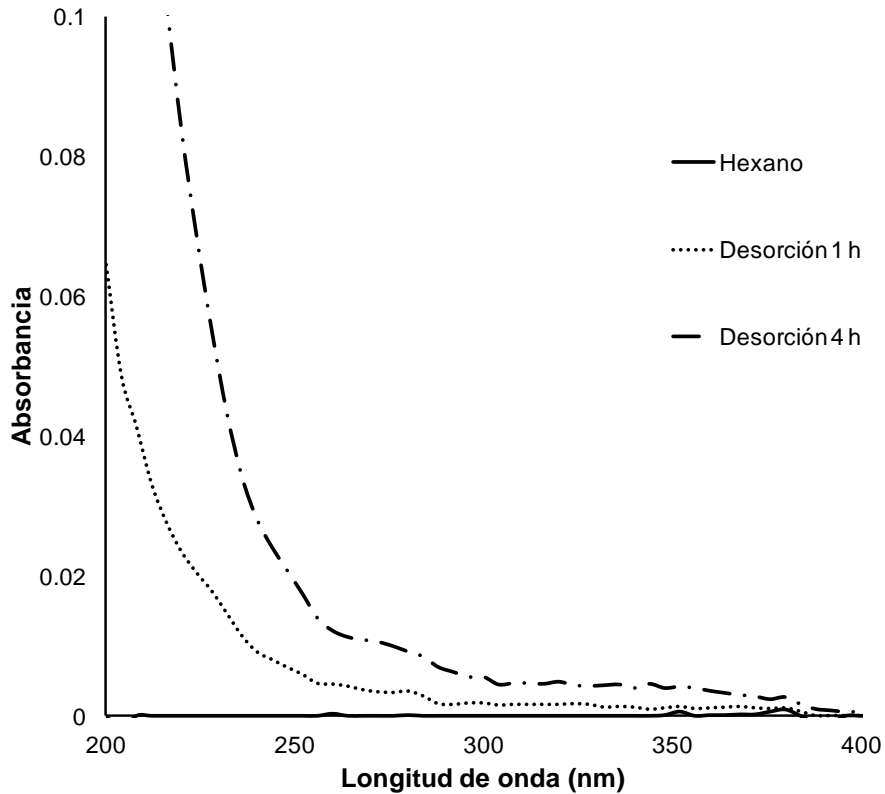
| Colorante | Primer ciclo                 | Número de experimento |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------------------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|           |                              | 1                     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   |
| NA7       | Promedio 2 y 3er ciclo       |                       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|           | % Remoción aromáticos 254 nm | 41.7                  | 62.6 | 74.6 | 25.8 | 35.7 | 45.7 | 18.9 | 23.2 | 32.5 | 49.8 | 25.2 | 40.2 | 57.6 |
|           |                              | 12.6                  | 20   | 15.5 | 14.7 | 18   | 19.6 | 21.5 | 1.3  | 19.3 | 27.0 | 36.1 | 16   | 45   |
|           | % Remoción aromáticos 310 nm | 58.2                  | 80   | 64.9 | 42.5 | 59.7 | 79.1 | 46.3 | 41.2 | 46.3 | 68.8 | 43   | 56.1 | 68.1 |
| AA113     |                              | 14.7                  | 41.5 | 21.8 | 18.4 | 11.1 | 11.5 | 44.9 | 44.1 | 34.8 | 44.2 | 55.6 | 26.6 | 63.8 |
|           | % Remoción aromáticos 254 nm | 20.9                  | -    | 36.8 | -    | -    | 1.1  | 31.2 | 6.2  | 44.1 | 27.9 | -    | 27   | 4.4  |
|           |                              | 26.1                  | -    | 39   | 9.2  | 12.4 | 29.3 | 39.2 | 9.7  | 18.3 | 21   | 3.5  | 17.1 | 12.8 |
|           | % Remoción aromáticos 310 nm | 35.8                  | -    | 25   | 6.7  | 14.6 | 29.3 | 40.7 | 37.8 | 57.5 | 55.4 | 23.3 | 31.8 | 46.9 |
| RA151     |                              | 36.9                  | -    | 26   | 16.7 | 22.4 | 26.1 | 29.0 | 28.2 | 26.3 | 21.3 | 30.7 | 18.8 | 24.6 |
|           | % Remoción aromáticos 254 nm | 47                    | 57.1 | 42.8 | 13.8 | 24.8 | 53.8 | 53.4 | 20.4 | 38.4 | 15.8 | 18.5 | 17.8 | 39.2 |
|           |                              | 11.6                  | 32   | 31.5 | 18.9 | 6.8  | 10.3 | 32.7 | 30.4 | 16.2 | 12.2 | 12.9 | 14.6 | 21.5 |
|           | % Remoción aromáticos 310 nm | 52.8                  | 25.2 | 28.2 | 14.8 | 25.8 | 44.6 | 43.5 | 23.7 | 38.1 | 20.1 | 20.8 | 15.1 | 38.9 |
|           | 15.8                         | 32.5                  | 36.9 | 31.1 | 16.7 | 27.3 | 35.5 | 41.8 | 29.8 | 25.1 | 22.4 | 17.5 | 26.7 |      |

#### 4.6 Resultados de desorción

Las figuras 4.14 y 4.15 corresponden al colorante NA7 en presencia de metanol y hexano respectivamente, para los otros dos colorantes, el comportamiento es parecido, el cual se presenta en los anexos 1 y 2. Podemos observar que en la región visible no se presenta algún cambio, sobre todo en la región donde absorbe dicho colorante (484 nm), se pensaría que al permanecer por más tiempo la muestra en el solvente, el color disminuiría en esa región, pero no es el caso. Sin embargo en la región UV se presenta un incremento, esto puede ser debido a que los aromáticos que se liberan por el solvente, tienen un aporte en el espectro.



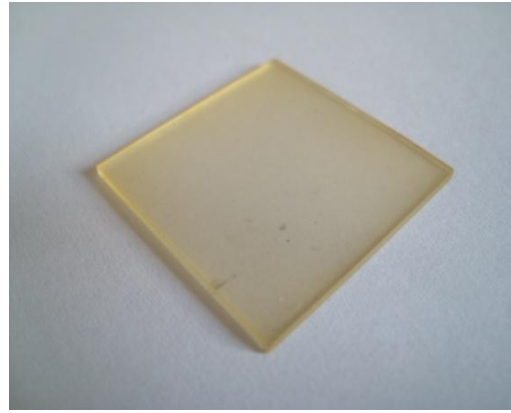
**Figura 4.14** Desorción con metanol en películas con colorante NA7.



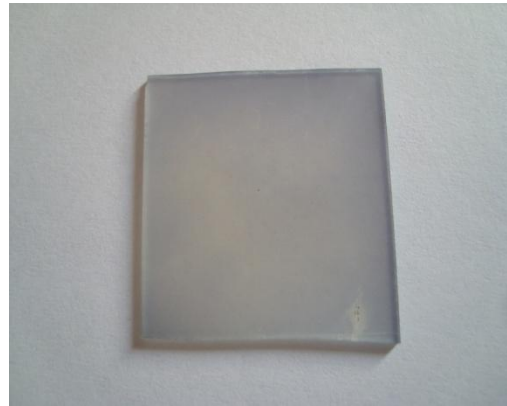
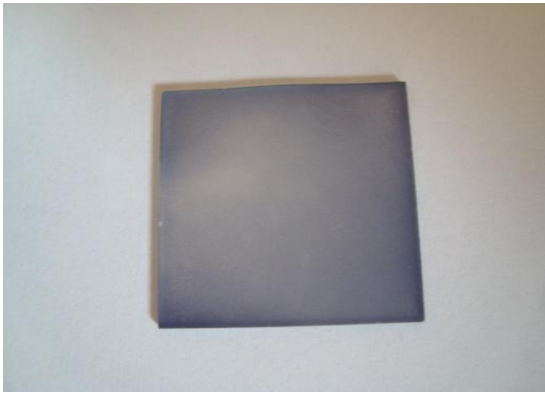
**Figura 4.15** Desorción con hexano en películas con colorante NA7

En las figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se pueden apreciar las fotografías de las películas con el colorante que fueron sometidas a la prueba de desorción de NA7, AA113 y RA151 respectivamente. Básicamente se observa que existe una fuerte adhesión entre la película y el colorante, pues la poca o mucha interacción de las moléculas del solvente no logró remover el colorante.

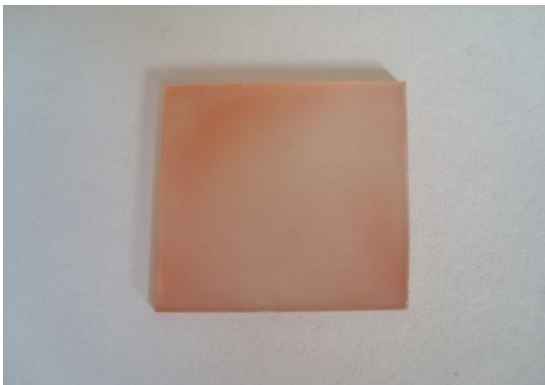
Se podría tratar de explicar este fenómeno con lo que pasa en el vidrio como medio de soporte para las películas de ZnO:Al, ya que estos presentan una gran adherencia que se le atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico.



**Figura 4.16** Películas de ZnO:Al con NA7 después de ser sometidas a un proceso de desorción



**Figura 4.17** Películas de ZnO:Al con AA113 después de ser sometidas a un proceso de desorción

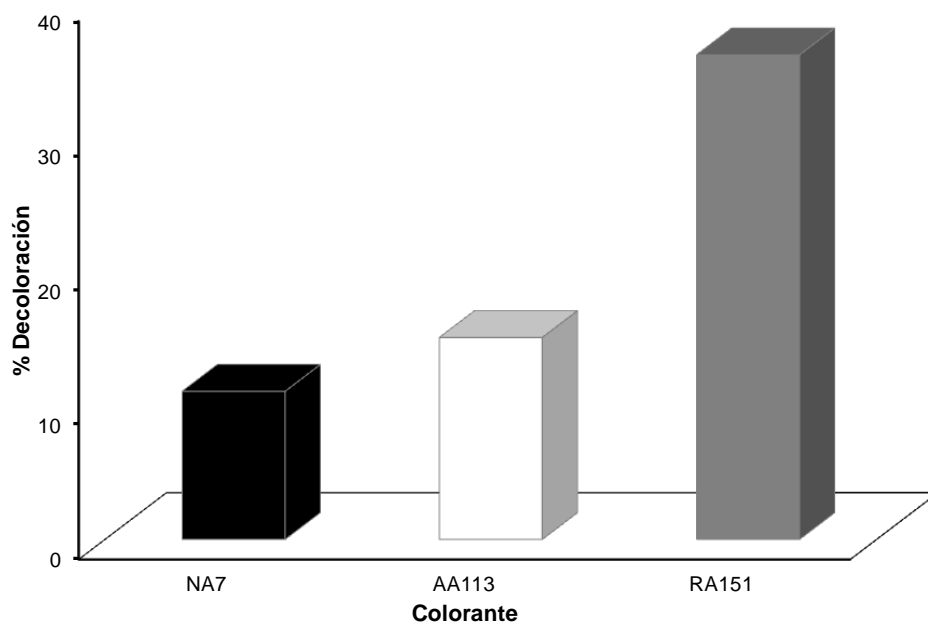


**Figura 4.18** Películas de ZnO:Al con RA151 después de ser sometidas a un proceso de desorción

#### 4.7 Resultados para las pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción sirvieron para saber qué porcentaje de degradación es debido solo al hecho de que el colorante se adhiera a la película y descartar que todo el colorante se queda impregnado al catalizador. La figura 4.19 presenta la decoloración de cada colorante en ausencia de radiación, siendo el colorante RA151 por ser el de molécula más compleja el que aporta el mayor porcentaje de adsorción, aproximadamente del 36%, mientras que el colorante NA7 es el que menor porcentaje de adsorción presenta con un poco más del 10%.

Además del reactivo que se esté tratando, existe la posibilidad de que otras moléculas sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Podría ser el caso del disolvente, productos intermedios de la reacción, productos finales o cualquier otro reactivo que se encuentre en el medio.



**Figura 4.19** Decoloración de cada colorante en ausencia de radiación



#### 4.8 Superficies de Respuesta en función de la decoloración

La metodología de superficies de respuesta es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar esta respuesta.

En las figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se presentan las superficies de respuesta de la decoloración para los colorantes NA7, AA113 y RA151 respectivamente.

En la figura 4.20 y figura 4.22 que representa la superficie de respuesta para el NA7 y RA151 respectivamente, se puede interpretar que presentan un comportamiento parecido, ya que la decoloración se ve favorecida en pH ácidos y en concentraciones en un punto intermedio.

Mientras que en la figura 4.21 que representa la superficie de respuesta para el AA113 la mayor decoloración se alcanza en los puntos centrales. En la tabla 4.5 se muestran los valores óptimos para alcanzar la mayor decoloración en cada colorante estudiado.

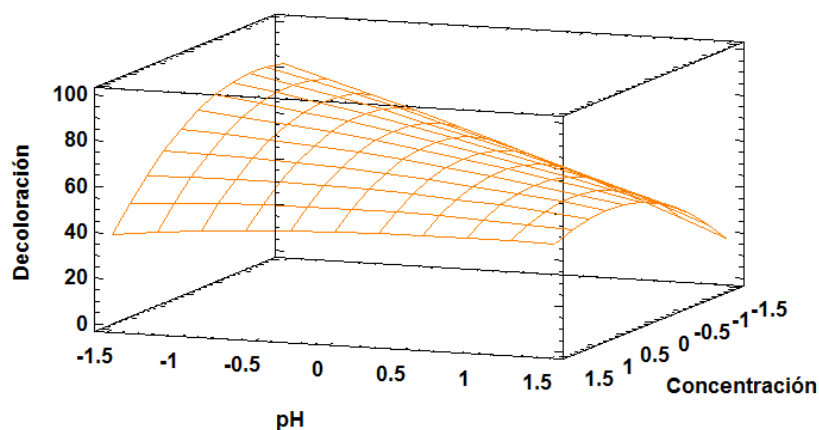


Figura 4.20 Superficie de respuesta para el NA7.

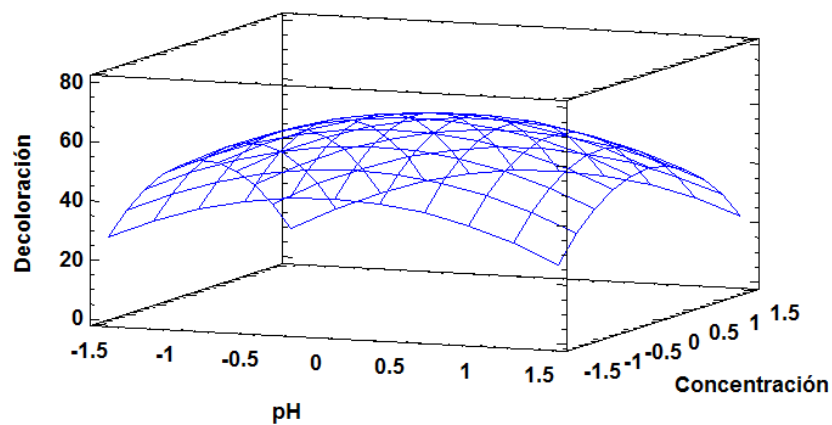


Figura 4.21 Superficie de respuesta para el AA113.

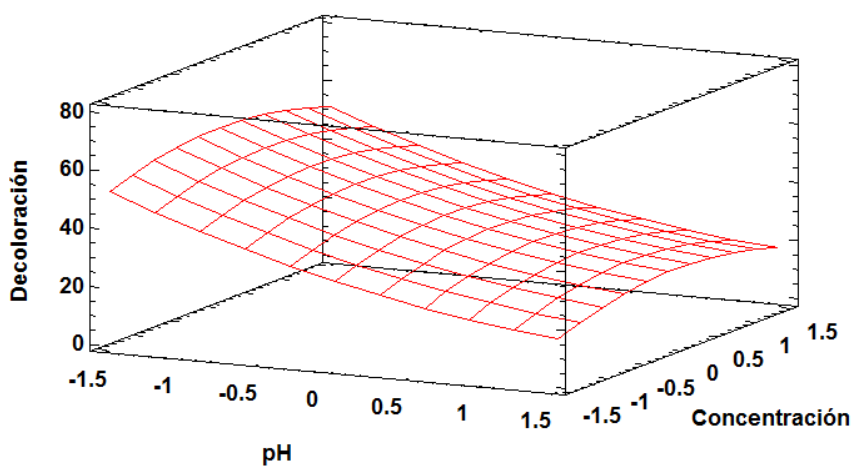


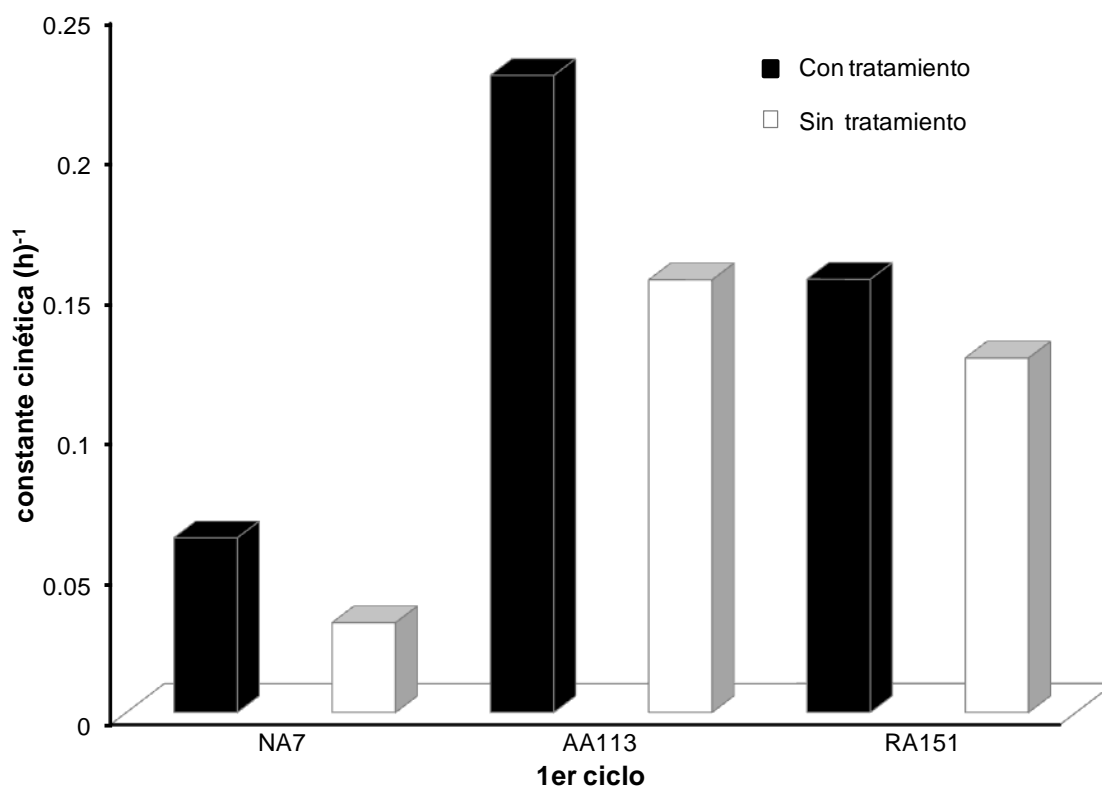
Figura 4.22 Superficie de respuesta para el RA151.

Tabla 4.5 Valores óptimos para cada colorante de acuerdo a la superficie de respuesta en función de la decoloración.

| Colorante | pH   | Concentración (mg/L) | % Decoloración |
|-----------|------|----------------------|----------------|
| NA7       | 4.18 | 3                    | 83             |
| AA113     | 7    | 4                    | 63             |
| RA151     | 4.18 | 4                    | 57             |

#### 4.9 Resultados de eficiencia

En la figura 4.23 podemos ver que el tratamiento térmico, mejora la eficiencia del catalizador, respecto del que no tiene. Se puede argumentar primeramente que el catalizador pierde su eficiencia cuando es sometido a varios ciclos, sin embargo como la película presenta el fenómeno de adsorción, los sitios activos presentes en las nanopartículas se llegan a obstruir o se envenenan debido al colorante. Es por esto que al darles un tratamiento térmico quedan libres y tienen un mejor rendimiento.



**Figura 4.23** Constante cinética en las pruebas de eficiencia para los 3 colorantes con y sin tratamiento térmico

En la figura 4.23 se muestra el valor de la constante cinética expresada en  $(h)^{-1}$  en función de cada uno de los colorantes estudiados, haciendo un comparativo con las películas que tienen tratamiento térmico con las que no lo tienen. Cabe mencionar que estas pruebas se

realizaron con los valores óptimos obtenidos en el diseño de experimentos. Al hacer el comparativo con las películas que fueron sometidas a tratamiento térmico con las que no lo tienen es evidente que las que se llevaron a la calcinación tienen mejores rendimientos ya que se regenera la película, dejando la superficie del catalizador libre de compuestos orgánicos procedentes del colorante.

La figura 4.24 muestra la evolución del porcentaje de la decoloración para los tres colorantes en función de los cinco ciclos (con y sin tratamiento térmico) a los que fueron sometidos las películas de ZnO:Al. De manera general, los tres colorantes presentan la misma tendencia al disminuir el porcentaje de decoloración al incrementarse el número de ciclos.

La figura 4.25 presente la cantidad de masa depositada en las películas que fueron sometidas a las pruebas de eficiencia. Notamos que el tratamiento térmico mejora el rendimiento de las películas, aún con aquellas que presentan un mayor depósito (caso de los colorantes NA7 y RA151).

En las tablas 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los resultados que se obtuvieron en las pruebas de eficiencia para los colorantes NA7, AA113 y RA151 respectivamente en los cinco ciclos a los que fueron sometidas las películas, con y sin tratamiento térmico. Se despliegan los porcentajes de decoloración, y el valor de las constantes cinéticas en unidades de tiempo así como de energía acumulada. En la tabla 4.9 se presentan las constantes cinéticas de algunos fotocatalizadores empleados en la degradación de colorantes.

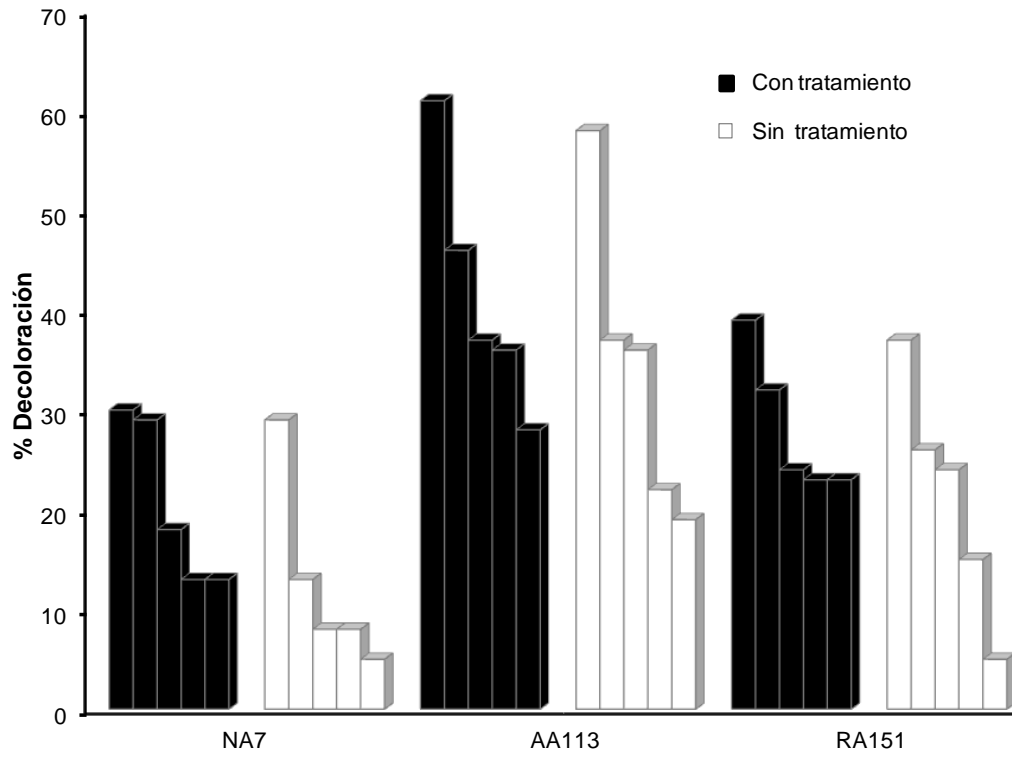


Figura 4.24 Evolución de la decoloración para los cinco ciclos en las pruebas de eficiencia

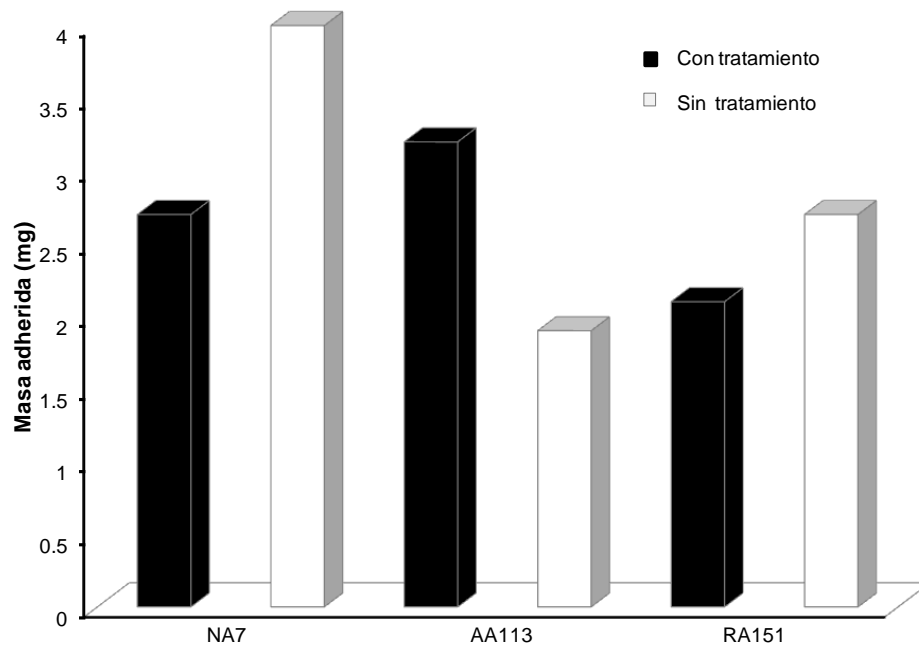


Figura 4.25 Cantidad de masa depositada de ZnO:Al para las pruebas de eficiencia

**Tabla 4.6** Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante NA7

|                  |  | Ciclos          |           |           |           |           |
|------------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Colorante<br>NA7 | Con tratamiento  | 1               | 2         | 3         | 4         | 5         |
|                  |  | Sin tratamiento |           |           |           |           |
|                  | % Decoloración   | 30              | 29        | 18        | 13        | 13        |
|                  |  | 29              | 13        | 8         | 8         | 5         |
|                  | Constante cinética<br>(s) <sup>-1</sup>                  | 1.728E-05       | 2.611E-05 | 1.444E-05 | 6.944E-06 | 9.444E-06 |
|                  |  | 1.944E-05       | 8.611E-06 | 9.444E-06 | 9.444E-06 | 6.111E-06 |
|                  | constante cinética<br>(kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 1.120           | 1.666     | 0.866     | 0.421     | 0.552     |
|                  |  | 1.222           | 0.551     | 0.574     | 0.569     | 0.373     |

**Tabla 4.7** Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante AA113

|                    |  | Ciclos          |           |           |           |           |
|--------------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Colorante<br>AA113 | Con tratamiento  | 1               | 2         | 3         | 4         | 5         |
|                    |  | Sin tratamiento |           |           |           |           |
|                    | % Decoloración   | 61              | 46        | 37        | 36        | 28        |
|                    |  | 58              | 37        | 36        | 22        | 19        |
|                    | Constante cinética<br>(s) <sup>-1</sup>                  | 6.305E-05       | 3.917E-05 | 2.639E-05 | 4.472E-05 | 2.333E-05 |
|                    |  | 6.278E-05       | 4.278E-05 | 3.472E-05 | 2.361E-05 | 1.917E-06 |
|                    | constante cinética<br>(kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 3.996           | 2.453     | 1.629     | 2.747     | 1.38      |
|                    |  | 3.929           | 2.686     | 2.147     | 1.452     | 1.127     |

**Tabla 4.8** Resultados de la prueba de eficiencia para el colorante RA151

| Colorante | Con tratamiento                                       | Ciclos    |           |           |           |           |
|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|           |   | 1         | 2         | 3         | 4         | 5         |
| RA151     | Sin tratamiento                                       |           |           |           |           |           |
|           | % Decoloración  | 39        | 32        | 24        | 23        | 23        |
|           |   | 37        | 26        | 24        | 15        | 5         |
|           | Constante cinética (s) <sup>-1</sup>                  | 4.278E-05 | 3.528E-05 | 1.444E-05 | 7.222E-06 | 2.444E-05 |
|           |   | 3.5E-05   | 2.417E-05 | 1.639E-05 | 1.083E-05 | 3.980E-04 |
|           | constante cinética (kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 2.633     | 2.235     | 0.901     | 0.446     | 1.443     |
|           |   | 2.161     | 1.515     | 1.007     | 0.664     | 5.434     |

**Tabla 4.9** Fotocatalizadores empleados en la degradación de colorantes

| Fotocatalizador   | Constante cinética (s) <sup>-1</sup> | Referencia             |
|---|--------------------------------------|------------------------|
| Película TiO <sub>2</sub>                                   | 1.08E-04                             | Bizarro et al., 2010   |
| Película ZnO  | 1.36E-04                             | Bizarro et al., 2010   |
| Película TiO <sub>2</sub>                                   | 8.88E-07                             | Bizarro et al., 2009   |
| Película TiO <sub>2</sub> + microesferas deTiO <sub>2</sub> | 5.56E-05                             | Bizarro et al., 2009   |
| Película TiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> en polvo P25   | 1.15E-04                             | Bizarro et al., 2009   |
| ZnO soportado   | 1.16E-04                             | Akyol et al., 2010     |
| TiO <sub>2</sub> en polvo                                   | 1.1E-04                              | Bansal et al., 2010    |
| ZnO en polvo  | 1.03E-04                             | Ali et al., 2010       |
| Película ZnO  | 1.33E-04                             | Kaneva et al., 2010    |
| Película TiO <sub>2</sub>                                   | 1.92E-04                             | Arabatzis et al., 2003 |
| Película TiO <sub>2</sub> /Ag                               | 1.02E-05                             | Arabatzis et al., 2003 |

#### *4.10 Resultados en el Reactor Colector Parabólico Compuesto*

Las pruebas fueron realizadas en un reactor tipo Colector Parabólico Compuesto, que ha resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones en fotocatalisis, pues proporcionan una mejor óptica para sistemas de baja concentración. La concentración y pH de los colorantes fue fijado según los resultados entregados por el diseño de experimentos, siendo para el colorante NA7 una concentración de 3 mg/L a un pH=4.18, para el AA113 de 4 mg/L a un pH=7 y finalmente el RA151 de 3 mg/L a un pH=4.18. El tratamiento fue realizado en un horario comprendido entre las 11a.m.-4 p.m. Cada experimento tuvo una duración de 300 min (que van aproximadamente de los 400 a 800 kJ/L).

De acuerdo con los principios de la fotocatalisis para el ZnO, se genera el par electrón-hueco en las partículas del semiconductor cuando la radiación de mayor energía incide en la superficie del catalizador, es decir cuando se ilumina por una luz UV superior o igual a su brecha prohibida. Los huecos pueden reaccionar con el agua adhiriéndose a la superficie de las películas para formar radicales hidroxilos altamente reactivos.

En las pruebas, el semiconductor (ZnO) presentó primeramente una fotoexcitación, seguido por la formación de los pares electrón-hueco, permitiendo la oxidación directa del colorante debido a los potenciales de oxidación de los huecos en el catalizador.

En la figura 4.26 se muestran las cinéticas de reacción correspondientes al primer y quinto ciclo de los 3 colorantes azoicos dentro del reactor. Podemos observar que la reacción es de pseudo primer orden. La velocidad de reacción se relaciona con la formación de los radicales hidroxilo en la superficie del catalizador y la probabilidad de que dicho radical reaccione con la molécula del colorante. También se presenta el valor del coeficiente de correlación que sustenta el comportamiento de la reacción.



Asimismo la concentración inicial de los colorantes disminuye conforme aumentó el tiempo de exposición a los rayos UV de los compuestos en el reactor. Para todas las concentraciones iniciales del colorante, la cantidad del catalizador y el poder de los rayos UV no es el mismo. Dado que la generación de radicales permanece constante, la probabilidad de que la molécula del colorante reaccione con el radical hidroxilo disminuye.

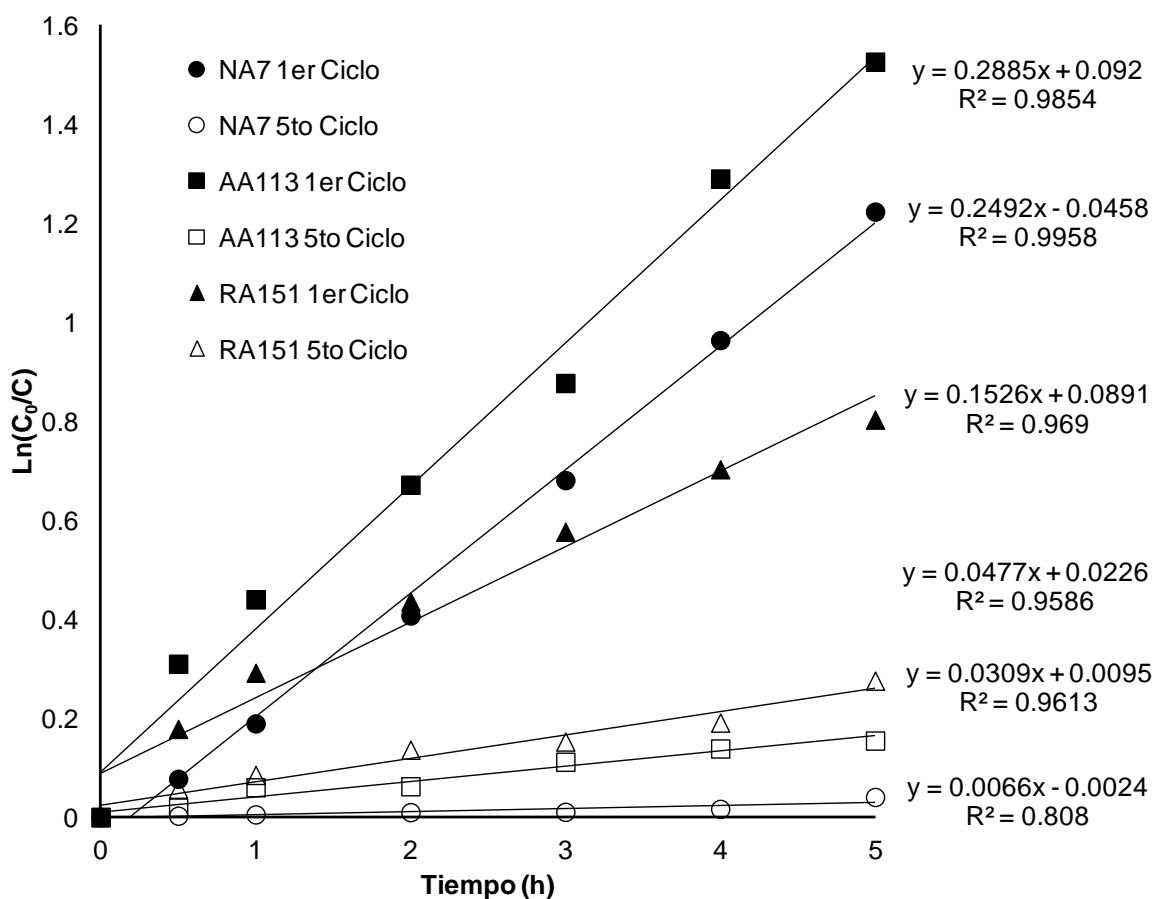
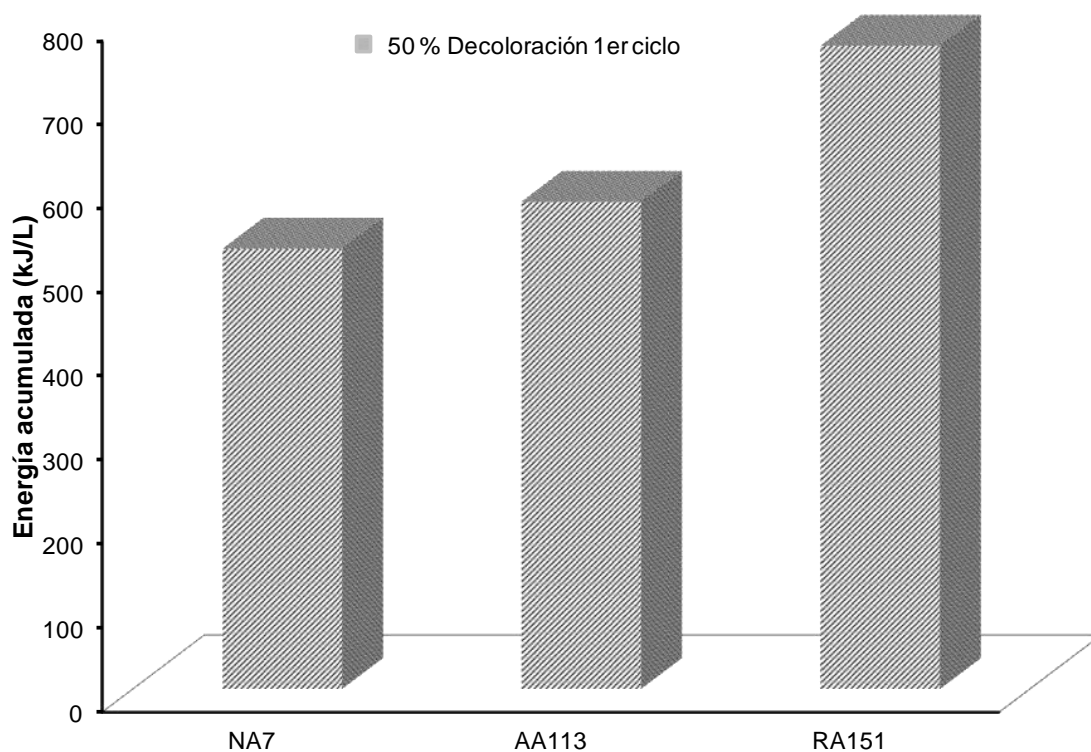


Figura 4.26 Cinéticas de reacción del 1er y 5to ciclo en el reactor para los 3 colorantes

#### 4.11 Resultados en el reactor con energía acumulada

En la figura 4.27 se grafica la energía acumulada del primer ciclo expresada en (kJ/L) necesaria para decolorar el 50% los tres colorantes azo dentro del reactor. El colorante que necesita más energía para llegar al 50% de la decoloración es el RA151 con un valor de 767 (kJ/L), seguido por el AA113 con 581 (kJ/L) y finalmente el NA7 que requiere 525 (kJ/L). La radiación influye mucho en el proceso de la oxidación avanzada debido a que se favorecen reacciones en la superficie del catalizador como lo es la generación de los huecos. Dichas reacciones además de que permiten la remoción de carbono, facilitan la generación de oxidantes adicionales. (Pignatello et al., 2006; Malato-Rodríguez et al., 2009).



**Figura 4.27** Energía acumulada del primer ciclo de los 3 colorantes para decolorar el 50%

Con el fin de resumir todos los resultados obtenidos en el reactor CPC se presentan las tablas 4.10, 4.11 y 4.12 correspondientes a los colorantes NA7, AA113 y RA151 respectivamente.

**Tabla 4.10** Resultados dentro del reactor para el colorante NA7

| NA7                                  | Ciclos   |          |          |          |          |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                      | I        | II       | III      | IV       | V        |
| % Decoloración                       | 71       | 57       | 38       | 24       | 4        |
| ( $\lambda$ máx.)                    |          |          |          |          |          |
| % 310                                | 48       | 28       | 24       | 33       | 13       |
| Remoción nm                          |          |          |          |          |          |
| aromáticos 254                       | 24       | 26       | 27       | 28       | 20       |
| nm                                   |          |          |          |          |          |
| k (h) <sup>-1</sup>                  | 0.214    | 0.138    | 0.074    | 0.041    | 0.005    |
| k (kJ/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | 1.321    | 0.826    | 0.431    | 0.196    | 0.023    |
| Tiempo, min                          | 300      | 300      | 300      | 300      | 300      |
| (Energía, kJ/L)                      | (417.53) | (431.15) | (442.36) | (563.73) | (597.58) |

En la Tabla 4.10 se puede apreciar que es posible remover el color mediante el uso de películas delgadas de ZnO:Al, no tanto como en los procesos Fenton y foto Fenton donde la decoloración es mayor al 98% . En el primer ciclo la decoloración es de (71%), en cuanto a aromáticos a 254 nm es de (48%) y 310 nm (24%) es alcanzado después de 300 min de tratamiento.

Es evidente que cada uno de los valores mencionados sufre una disminución al ser sometidas las películas a diferentes ciclos. Este hecho supone el caso de que el catalizador pierde eficiencia aun cuando es sometido a una regeneración. Asimismo aunque el catalizador puede ser reutilizado no más de tres ciclos, no se necesita de una etapa para la recuperación del catalizador.

Cuando la concentración del colorante es muy alta, la turbidez impide una mayor penetración de la luz en el reactor, en cualquier aplicación, se tiene que encontrar las concentraciones óptimas a ser tratadas con el fin de evitar un exceso de colorante y asegurar la absorción total de fotones eficientes.

**Tabla 4.11** Resultados dentro del reactor para el colorante AA113

|  | <b>Ciclos</b> |           |            |           |          |
|--|---------------|-----------|------------|-----------|----------|
| <b>AA113</b>                               | <b>I</b>      | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>IV</b> | <b>V</b> |
| <b>% Decoloración</b><br>( $\lambda$ máx.) | 78            | 66        | 49         | 21        | 14       |
| <b>% 310 nm</b>                            | 51            | 50        | 49         | 16        | 14       |
| <b>Remoción aromáticos 254 nm</b>          | 38            | 46        | 54         | 24        | 22       |
| <b>k (h)<sup>-1</sup></b>                  | 0.439         | 0.321     | 0.065      | 0.091     | 0.041    |
| <b>k (kJ/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup></b>   | 2.466         | 2.123     | 0.422      | 0.788     | 0.187    |
| <b>Tiempo, min</b>                         | 300           | 300       | 300        | 300       | 300      |
| <b>(Energía, kJ/L)</b>                     | (451.75)      | (375.39)  | (406.84)   | (436.22)  | (606.44) |

**Tabla 4.12** Resultados dentro del reactor para el colorante RA151

|  | <b>Ciclos</b> |           |            |           |          |
|--|---------------|-----------|------------|-----------|----------|
| <b>RA151</b>                               | <b>I</b>      | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>IV</b> | <b>V</b> |
| <b>% Decoloración</b><br>( $\lambda$ máx.) | 55            | 44        | 38         | 31        | 24       |
| <b>% 310 nm</b>                            | 39            | 24        | 18         | 13        | 12       |
| <b>Remoción aromáticos 254 nm</b>          | 22            | 23        | 20         | 12        | 12       |
| <b>k (h)<sup>-1</sup></b>                  | 0.238         | 0.107     | 0.146      | 0.179     | 0.071    |
| <b>k (kJ/m<sup>3</sup>)<sup>-1</sup></b>   | 1.352         | 0.621     | 0.794      | 0.855     | 0.316    |
| <b>Tiempo, min</b>                         | 300           | 300       | 300        | 300       | 300      |
| <b>(Energía, kJ/L)</b>                     | (439.85)      | (448.72)  | (455.61)   | (595.02)  | (617.76) |

La tabla 4.11 presenta los resultados obtenidos para el colorante AA113, si se comparan con los otros dos colorantes, se obtiene el mayor porcentaje de decoloración del (78%), para la remoción de aromáticos a una longitud de onda de 254 nm es de (51%), mientras que para 310 nm es de (38%).

En la tabla 4.12 los resultados corresponden al colorante RA151 donde se obtuvo un porcentaje de decoloración del (55%). Para los aromáticos a 254 y 310 nm fue de (39 y 22% respectivamente). Se manejó un flujo de 2L/min dentro del reactor para los tres colorantes, debido a esto la decoloración se ve favorecida ya que mantiene la solución en agitación continua lo que propicia una mejor transferencia de masa en el sistema empleado.

#### ***4.12 Análisis de intermediarios***

Muchos de los intermediarios primarios de las degradaciones fotocatalítica de diferentes contaminantes aromáticos detectados e identificados por diversas técnicas analíticas se forman por la hidroxilación del anillo bencénico.

Debido a la fuerte absorción de los derivados aromáticos en la región ultravioleta, resulta factible evaluar de manera rápida la evolución del proceso de degradación. Los picos observados entre 232-265 nm son frecuentemente relacionados con un anillo aromático tipo benceno-poli-sustituido, mientras que los picos observados entre 300 y 330 nm representan por lo general naftalenos poli-sustituidos (Pinheiro et al., 2004, Xiao et al., 2005).

Los subproductos observados durante el tratamiento de los colorantes permitieron suponer la presencia de estructuras con carácter aromático en los primeros 15 minutos del tratamiento, como se puede apreciar en las figuras 4.28 y 4.29 correspondientes a los cromatogramas para el colorante NA7 y AA113 respectivamente.

Los análisis por HPLC confirmaron la generación de estructuras más sencillas como el anhídrido ftálico, los ácidos acético y láctico. La desaparición de los ácidos carboxílicos está ligada principalmente a las reacciones de foto-descarboxilación debido a que los ácidos de cadena corta presentan baja reactividad frente a los radicales OH. Los posibles subproductos con sus tiempos de retención se muestran en la Tabla 4.13

**Tabla 4.13** Subproductos encontrados por HPLC con sus respectivos tiempos de retención.

| <b>Subproductos</b>      | <b>Tiempo de retención (min)</b><br><b><math>\lambda = 210 \text{ nm}</math></b> |
|--------------------------|--|
| <b>Ácido oxálico</b>     | 2.632  |
| <b>Ácido sulfanílico</b> | 2.986  |
| <b>Anhídrido ftálico</b> | 3.557  |
| <b>Ácido láctico</b>     | 4.970  |
| <b>Ácido acético</b>     | 5.562  |
| <b>Ácido succínico</b>   | 7.958  |
| <b>Hidroquinona</b>      | 13.330   |
| <b>Benzoquinona</b>      | 13.332   |

En la figuras 4.28, 4.29 y 4.30 se presentan los cromatogramas de los colorantes NA7, AA113 y RA151, únicamente para el primer ciclo, los restantes se encuentran en el apartado de anexos que corresponden a los números 18, 19, 20 y 21. Se pueden apreciar que los subproductos que se forman para el caso de los colorantes NA7 y AA113 son: anhídrido ftálico, ácido láctico y acético. Finalmente para el colorante RA151 el único subproducto que se pudo detectar fue el anhídrido ftálico.

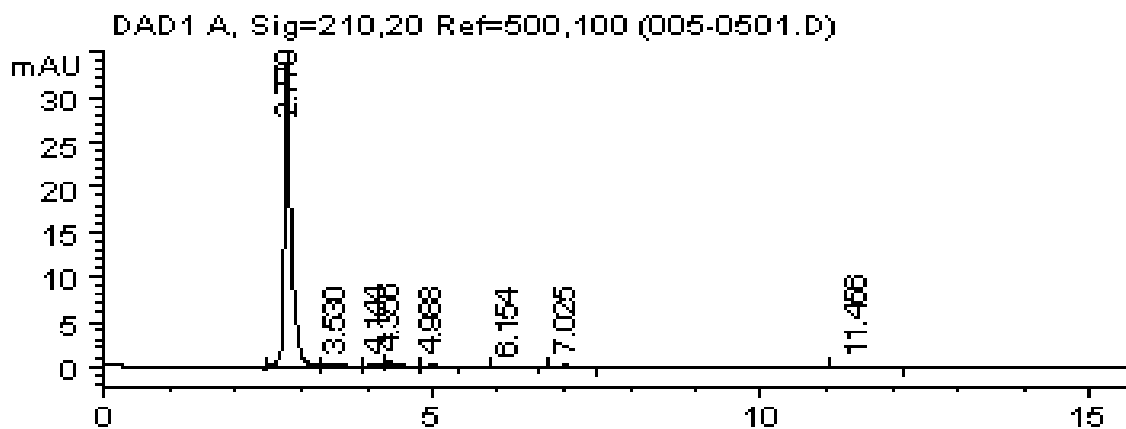


Figura 4.28 Cromatograma para el colorante NA7 del primer ciclo en el reactor

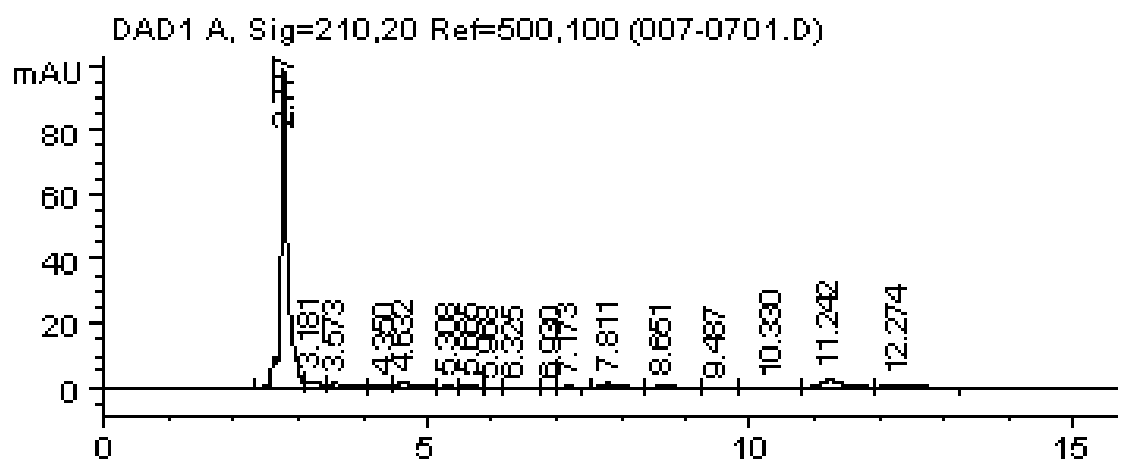


Figura 4.29 Cromatograma para el colorante AA113 del primer ciclo en el reactor

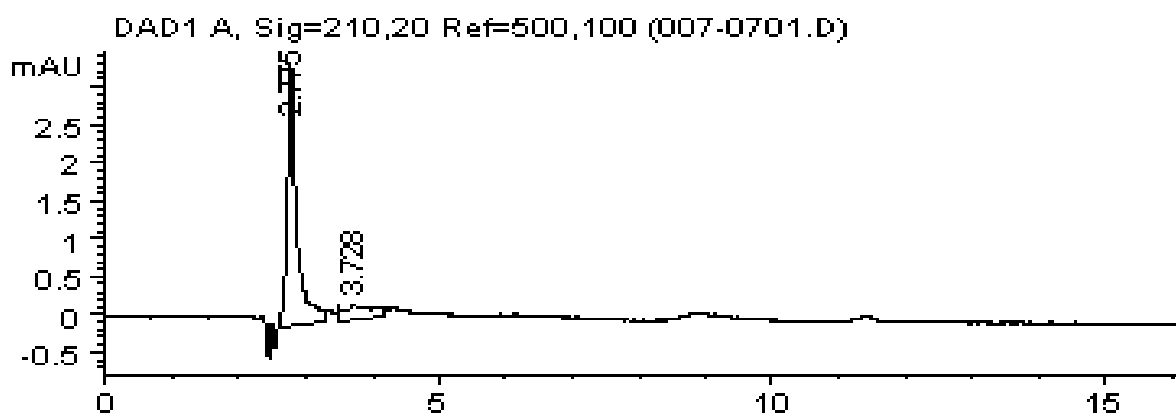
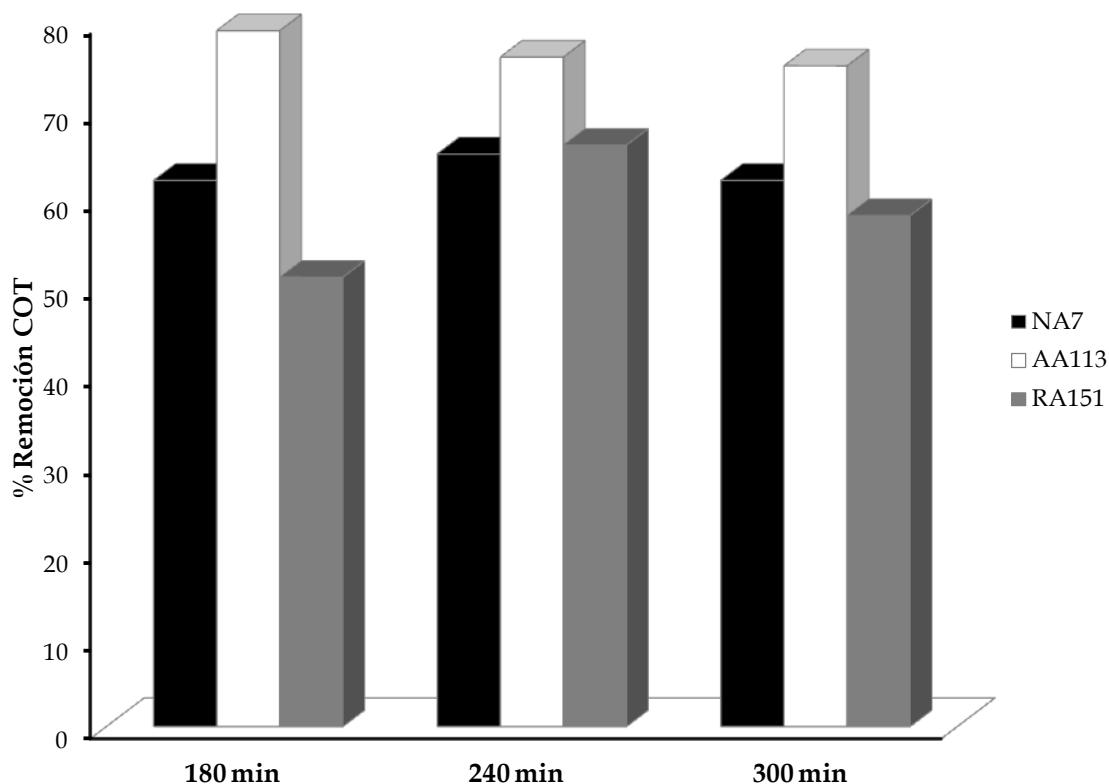


Figura 4.30 Cromatograma para el colorante RA151 del primer ciclo en el reactor

#### 4.13 Resultados en el reactor de Carbono Orgánico Total

En la figura 4.31 se grafica el porcentaje de remoción del carbono orgánico total a distintos tiempos, para los tres colorantes azo, se hicieron las pruebas por duplicado y se tomó un promedio. Para el colorante NA7 el porcentaje de decoloración se mantiene en un 60%. El colorante AA113 es el que presenta un mayor porcentaje respecto a los otros dos colorantes, y este valor oscila entre 75 y 80%. Finalmente para el caso del colorante RA151 los valores están en el intervalo de 50 a 60%.



**Figura 4.31** Remoción de COT en el reactor a distintos tiempos

Los procedimientos oxidativos resultan muy efectivos en la transformación de los grupos cromóforos, ya que hacen desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reúso del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procesos habituales de oxidación. El



proceso de oxidación avanzada se muestra como una alternativa adecuada para el tratamiento de los tres colorantes azo, debido a su eficiencia para la remoción de contenido aromático a 254 y 310 nm.

Las constantes de la tasa de decoloración dependen del espesor de la película. Como era de esperar las constantes de velocidad aumentan con el espesor de las películas lo cual se atribuye a dos factores: (a) aumento en la cantidad de ZnO:Al que participa en la reacción fotocatalítica, b) aumento de la concentración de los portadores de carga. Sin embargo, se puede observar un valor límite en las películas gruesas debido a: a) agregado de partículas de ZnO en la región interior del espesor de las películas, causando una disminución del número de sitios activos en la superficie. Y b) aumentar la opacidad y dispersión de la luz que conduce a una disminución en el paso de la irradiancia a través de la película.

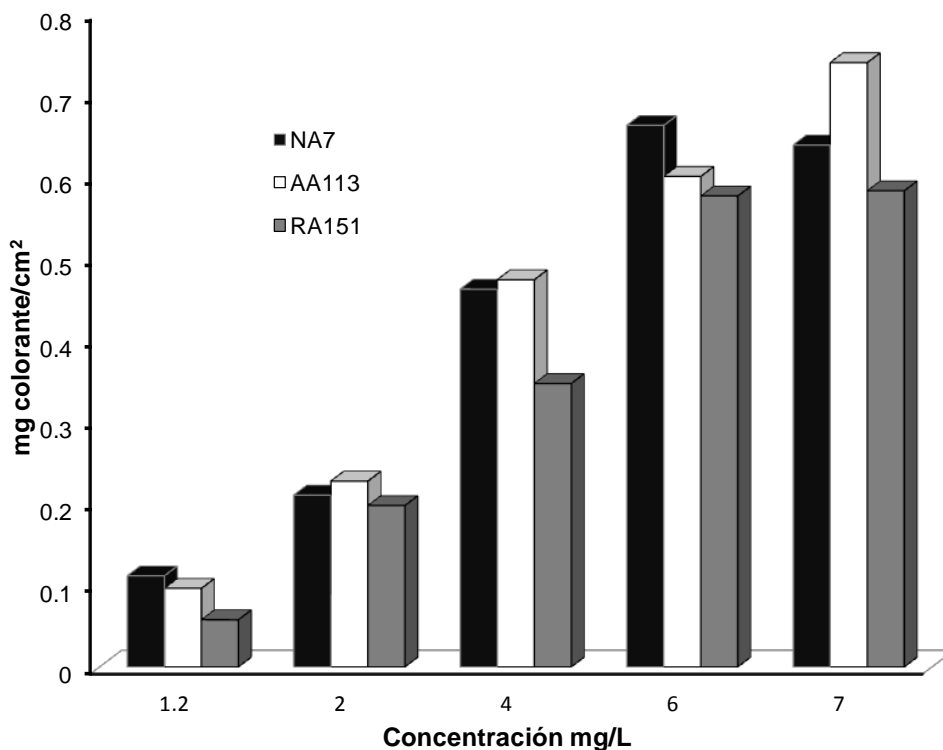
En la tabla 4.14 se muestra la masa promedio de las películas de ZnO dentro del reactor para cada colorante, correspondiendo la masa promedio más baja al colorante RA151.

**Tabla 4.14** Masa promedio de ZnO:Al dentro del reactor

| <b>Colorante</b> | <b>Masa de ZnO:Al<br/>(mg)</b> |
|------------------|--------------------------------|
| NA7              | 10.83                          |
| AA113            | 11.51                          |
| RA151            | 3.39                           |

#### 4.14 Cantidad de colorante por unidad de área

Finalmente en la figura 4.32 se grafica la cantidad de colorante por unidad de área para cada una de las concentraciones que se evaluaron a lo largo de este trabajo. Se observa una cierta tendencia conforme se aumenta la concentración de colorante a tratar. Al aumentar la concentración inicial, la cantidad de colorante transformado es mayor. Lo anterior indica que se requiere una menor área de películas para adsorber una cantidad dada. Esto se presenta para los tres colorantes. Sin embargo, se observó que para 7 mg/L la capacidad de transformación disminuye para NA7 y para RA151. Por ejemplo, el área necesaria para remover la masa de 1.0 mg de NA7, será de 10 cm<sup>2</sup>, si la concentración del colorante es de 1 mg/L, pero solo 1.5 cm<sup>2</sup> si la concentración inicial es de 7 mg/L. Lo que nos indica que el material presenta un excelente potencial para ser aplicado.



**Figura 4.32** Cantidad de colorante transformado por unidad de área para cada colorante con diferentes concentraciones

## **CONCLUSIONES**

Mediante el uso de diseño de experimentos y metodología de superficie de respuesta, fue posible seleccionar las mejores condiciones de las películas de ZnO:Al para la degradación de los tres colorantes azo. Las cuales fueron para el NA7 de 3 mg/L a un pH de 4.18, para el AA113 de 4 mg/L a un pH de 7 y finalmente el RA151 de 4 mg/L a un pH de 4.18.

Las pruebas de evaluación de las películas de ZnO:Al indicaron que la eficiencia de degradación disminuye conforme son sometidas a varios ciclos, siendo 3 ciclos los máximos a utilizar con resultados favorables.

Las películas de ZnO:Al presentaron actividad fotocatalítica al ser expuestas a radiación solar mediante el uso de un reactor del tipo Colector Parabólico Compuesto, y fue posible degradar los colorantes tipo azo como lo son el NA7, AA113 y RA151. Se obtuvieron porcentajes de decoloración superiores al 70% para los colorantes NA7 y AA113, y del 55% para el RA151 en 5 horas de exposición a la luz solar.

A pesar de que el porcentaje de decoloración se ve influenciado por un fenómeno de adsorción donde el colorante NA7 aporta un 10%, el AA113 15% y el RA151 36%, también se presenta la degradación de los compuestos azoicos al romperse en enlace y generar sub-productos más biodegradables como el anhídrido ftálico, ácido láctico y acético que se comprobó con las pruebas de cromatografía líquida HPLC.

Las películas con mayor cantidad de depósito de material presentaron una mejor actividad fotocatalítica en el tratamiento de los colorantes y resulta atractivo el hecho de que dichos materiales se activan con la radiación solar, la cual implica un ahorro en energía.

La cantidad de colorante por unidad de área indica que al aumentar la concentración inicial, la cantidad de colorante transformado es mayor. Lo anterior indica que se requiere una menor área de películas para adsorber una cantidad dada. Por ejemplo, el área necesaria para remover la masa de 1.0 mg de NA7, será de 10 cm<sup>2</sup>, si la concentración del colorante es de 1 mg/L, pero solo 1.5 cm<sup>2</sup> si la concentración inicial es de 7 mg/L. Lo que nos indica que el material presenta un excelente potencial para ser aplicado.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akyol, A., Bayramoglu, M., Mahmut, Bayramoglu., (2010). Preparation and characterization of supported ZnO photocatalyst by zincate method. *Journal of Hazardous Materials.*, **175**, 484–491.

Aleksic, M., Kusic, H., Koprivanac, N., Leszczynska, D., Bozic, A.L., (2010) Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination.*, **257**, 22–29.

An, T. C., Zhu, X.H., and Xiong, Y., (2002) Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere.*, **46**, 897-903.

Anastasiou, N., Monou, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., (2009) Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. *Desalination.*, **248**, 836–842.

Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G., Falaras, P., (2003) Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **42**, 187–201.

Arshid M. Ali., Emma A.C. Emanuelsson., Darrell A. Patterson., (2010) Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **97**, 168–181.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R., (1996) Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review. *Bioresource Technology.*, **58**, 217-227.

Bansal, P., Singh, D., Sud, D., (2010) Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology.*, **72**, 357-365.

Baran, W., Adamek, E., Makowski, A., (2008) The influenced of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal.*, **145**, 242-248.

Belessi, V., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., Katsoulidis, A., Pomonis, P., Petridis, D., Albanis, T., (2007) Structure and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **73**, 292-299.

Bizarro, M., (2010) High photocatalytic efficiency of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **97**, 198-203.

Bizarro, M., Sánchez-Arzate., Garduño-Wilches, I., Alonso, J.C., Ortiz, A., (2010) Synthesis and characterization of ZnO and ZnO:Al by spray pyrolysis with high photocatalytic properties. *Catalysis Today.*, **166**, 129-134.

Bizarro, M., Tapia-Rodríguez, M-A., Ojeda, M.L., Alonso, J.C., Ortiz, A., (2009) Photocatalytic activity enhancement of TiO<sub>2</sub> films by micro and nano-structured surface modification. *Applied Surface Science.*, **255**, 6274-6278.

Blanco, J., Malato, S., (2003) Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almería- United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

Bouasla, C., Samar, M.E., Ismail, F., (2010) Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination.*, **254**, 35-41.

Brown, D., and Laboureur, P., (1983) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere.*, **12(3)**, 405-14.

Buitrón, G., Martínez, K.M., Vargas, A., (2006) Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology.*, **54(2)**, 187-192.

Chatterjee, D., Dasgupta, S., (2005) Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, **6**, 186-205.

Cisneros, R.L., Espinoza, A. G., and Litter, M.I., (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere.*, **48**, 393-399.

Dalrymple, O.K., Stefanakos, E., Trotz, M.A., Goswami, D.Y., (2010). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **98**, 27-38.

Damodar, R.A., Jagannathan, K., Swaminathan, T., (2007) Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation. *Solar Energy.*, **81**, 1-7.

Damodar, R.A., Swaminathan, T., (2008) Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO<sub>2</sub> catalyst for azo dye degradation. *Chemical Engineering Journal.*, **144**, 59-66.

Dhananjay, S. B., Vishwas, G. P., Anthony, A. C., M. B., (2003) Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. *Water Research.*, **37**, 1223-1230.

Dindar, B., Icli, S., (2001) Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry.*,**140**, 263–268.

Dos Santos, A., Cervantes, F., Van Lier, J., (2007) Review paper on current technologies for decolourisation of textile wasterwaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology.*, **98**, 2369-2385.

Erden, G., Filibeli, A., (2010) Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion. *Desalination.*, **251**, 58–63.

Fabiyi, M.E., Skelton, R.L., (2000) Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO<sub>2</sub>-coated polystyrene beads. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry.*, **132**,121–128.

Fouad, O.A., Ismail, A.A., Zaki, Z.I., Mohamed, R.M., (2006). Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **62**,144–149.

Fu, Y. and Viraraghavan, T., (2001) Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresource Technology.*, **79**, 251-262.

Fujishima A., Rao, T.N., Tryk, D.A., (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry.*, **1**, 1-21.

Gaya, U., Abdullah, A., (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemical and Photobiology C: Photochemistry Reviews.*, **9**, 1-12.

Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G., and Zaki, A.B. (2003) Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **193**, 109-120.

Gogate, P.R., and Pandit, A.B. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced in Environmental Research.*, **8**, 553-597.

Gouvea, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., (2000) Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere.*, **40**, 433–440.

Guo, M.Y., Fung, M.K., Fang, F., Chen, X.Y., Ng, A.M.C., Djuricic, A.B., Chan, W.K., (2011). ZnO and TiO<sub>2</sub> 1D nanostructures for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds.*, **509**, 1328–1332.

Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi K., (2007) Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Review in Environmental and Science Technology.*, **37**, 315-377.

Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., (2008) Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated ·OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere.*, **73**, 678-684.

Han, F., Rao, V., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., (2009) Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General.*, **359**, 25–40.

Herrmann, J., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., Blanco, J., (1999) Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today.*, **54**, 255–265.

Hunger, K., (2003) Industrial dyes chemistry, properties, applications. Wiley VCH (ed), 3<sup>rd</sup> edn, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgAa, Weinheim, pp. 1-111.

Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., and Pattabhi, S. (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology.* **87**, 129-132.

Kaneva, N., Stambolova, I., Blaskov, V., Dimitriev, Y., Vassilev, S., Dushkin, C., (2010) Photocatalytic activity of nanostructured ZnO films prepared by two different methods for the photoinitiated decolorization of malachite green. *Journal of Alloys and Compounds*, **500**, 252–258.

Karimi, S., Abdulkhani, A., Ghazali, A.H.B., Ahmadun, F.R., Karimi, A., (2009) Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. *Desalination.*, **249**, 870–877.

Kasiri, H., Aleboyeh, A., (2008) Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **84**, 9–15.

Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A., (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **49**, 1-14.



- Lofrano, G., Rizzo, L., Grassi, M., Belgiorno, V., (2009) Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo Fenton processes. *Desalination.*, **249**, 878–883.
- Lourenco, N. D., Novais, J. M., and Pinheiro, H. M., (2001) Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology.*, **89**, 163-174.
- Lu, P., Chien C.W., Chen T.S, Chern J.M, (2010) Azo dye degradation kinetics in TiO<sub>2</sub> film-coated photoreactor. *Chemical Engineering Journal.*, **163**, 28–34.
- Malato-Rodríguez, S., (2008). Removal of emerging contaminants in wastewater treatment: removal by photo-catalytic processes. *The Handbook of Environmental Chemistry.*, **5**, 177-197.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Fernández, P., Alarcón, D., Collares, M., Farinha, J., (2004) Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy.*, **77**, 513-524.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Gernjak, W., (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overviews and trends. *Catalysis Today.*, **147**, 1-59.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Fernández, P., (2007a) Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering.*, **129**, 4-16.
- Mandal T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S., (2010) Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination.*, **250**, 87–94.
- Melgoza, R.M, Cruz, A., Buitrón G., (2004) Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Science and Technology*, **50 (2)**, 149-155.
- Modirshahla, N., Hassani A., Behnajady M.A, Rahbarfam, R., (2011) Effect of operational parameters on decolorization of Acid Yellow 23 from wastewater by UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO<sub>2</sub> photocatalysts. *Desalination.*, **271**, 187–192.
- Muñoz, I., Ayllón, J. Malato, S., Passarinho, P., (2006) Life cycle assesment of a couple solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Research.*, **40**, 3533-3540.
- Muñoz, I., Domenéch, J., Peral., J., Rieradevall, J., Torrades, F., (2005) Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, **79**, 369-375.

Myers, R., Montgomery, D., (2002) Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using design experiments, John Wiley and Sons, USA.

Neyens, E., Baeyens, J., (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. **98**, 33–50.

Pagga, U., and Taeger, K. (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Research*., **28**, 1051-1057.

Perkin-Elmer, (2004). Technical specifications for the Lambda 25/35/45 UV/Vis spectrophotometers, Perkin Elmer Inc.

Pignatello, J. J., Oliveros, E., Mackay, A., (2006) Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environmental Science and Technology*., **31**, 2399-2406.

Pinheiro, H., Thomas, O., Touraud, E., (2004) Aromatic amines from azo dyes reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry of wastewaters. *Dyes and Pigments*., **61**, 121-139.

Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., (2002) Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*., **48**, 1047–1060.

Pozzo, R.L., Baltanas, M.A., Cassano, A.E., (1997) Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*., **39**, 219–231.

Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2009) Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes. *Water Science and Technology*., **59(5)**, 965-973.

Prato G, Dorian., (2010) Degradación de colorante tipo azo mediante un sistema híbrido químico – biológico. Tesis de doctorado, UNAM, Instituto de Ingeniería.

Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2011) Degradation of Azo Dye Mixtures through Sequential Hybrid Systems: Evaluation of Three Advanced Oxidation Processes for the pre-Treatment Stage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*., **223**, 103– 110.

Puma, G.L., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J.G, (2008) Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials*., **157**, 209–219.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*., **77**, 247-255.

Sakkas, V., Islam, Md., Stalikas, C., Albanis, T., (2010) Review: Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials.*, **175**, 33-44.

Solpan, D., Güven, O., Takács, E., Wojnárovits, L., and Dajka, K. (2003) High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: steady-state gamma radiolysis experiments. *Radiation Physics and Chemistry.*, **67**, 531-534.

Stambolova, V., Blaskova, M., Shipochkaa, S., Vassilevb, C., Dushkinc, Y., Dimitrievd., (2010) Porous photocatalytically active ZnO films obtained from ethylcellulose modified solutions by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics.*, **121**, 447-452.

Stolz, A. (2001) Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology.*, **56**, 69-80.

Torres Delgado, G., Zúñiga Romero, C.I., Mayén Hernández, S.A., Castanedo Pérez, R., Zelaya Angel, O., (2009) Optical and structural properties of the sol-gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, **93**, 55-59.

Ullah, R., Dutta, J., (2008) Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials.*, **156**, 194-200.

Van der Zee, F., Villaverde, S., (2005) Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. *Water Research.*, **3**, 1425-1440.

Verma, P., Baldrian, P., and Nerud, F., (2003) Decolorization of structurally different synthetic dyes using cobalt (II)/ascorbic acid/hydrogen peroxide system. *Chemosphere.*, **50**, 975-979.

Wang, L., Zheng, Y., Li, X., Dong, W., Tang, W., Chen, B., Chaorong, Li., Xiao, Li., Zhang, T., Xu, W., (2011) Nanostructured porous ZnO film with enhanced photocatalytic activity. *Thin Solid Films.*, **519**, 5673-5678.

Wu C. H., H.-W. Chang, J.-M. Chern, (2006) Basic dye decomposition kinetics in a photocatalytic slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials.*, **137 B**, 336-343.

Xiao, L., Zhang, T., Wei, Xu., (2011) Nanostructured porous ZnO film with enhanced photocatalytic activity. *Thin Solid Films.*, **519**, 5673-5678.

Xiao-yan L., Cui. Y., Xie, Z., Ji-Dong Gu., (2005) Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research.*, **39**, 1972-1981.

Xin Z., Feng Z., Kwong-Yu C., (2006) The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics.*, **97**, 384-389.

Ying S.A., Mohd, G.T.I., Abdul, R.S., (2010) Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General.*, **389**, 1-8.

Yu J., Yu H. Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C., Ho W., ., (2006) Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO<sub>2</sub>. *Thin films.*, **496**, 273-280.

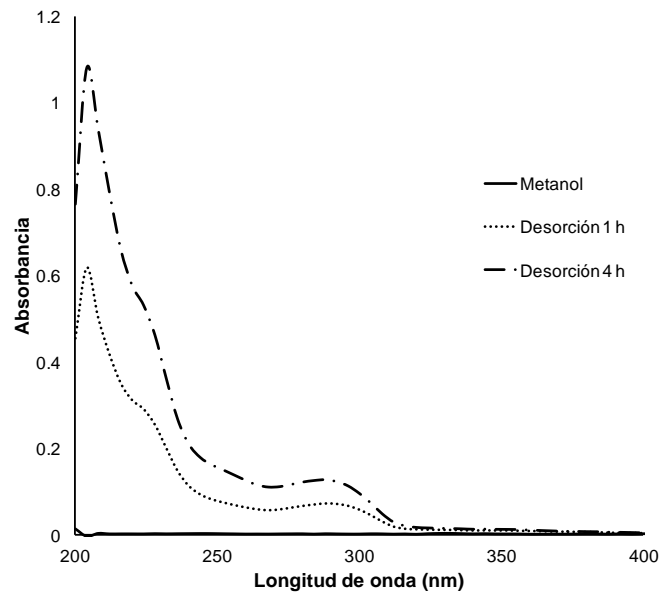
Zainal, Z., Lee K.H., Hussein, M.Z., Taufiq-Yap, Y.H., Abdullah, A.H., Ramli, J., (2005) Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. *Journal of Hazardous Materials.*, **B 125**, 113-120.

Zhang, X., Zhang, F., Chan, K.Y., (2006) The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics.*, **97**, 384-389.

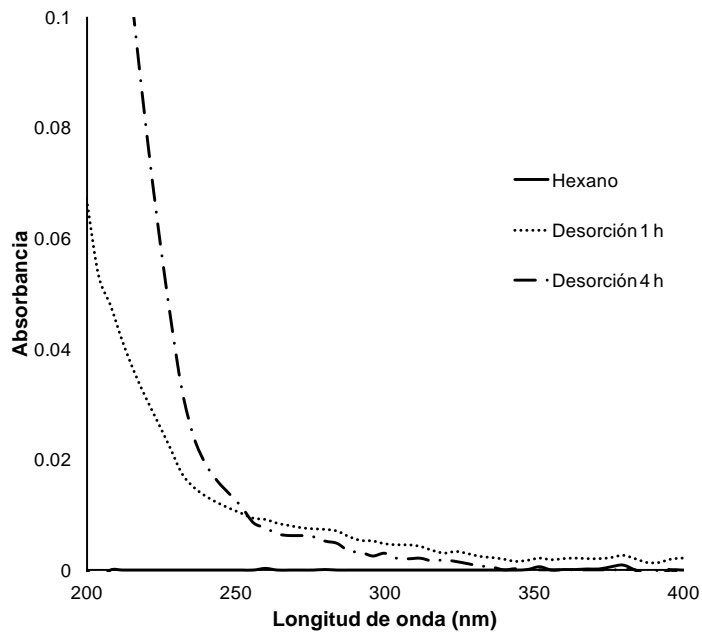
Zhao, L., Jiang, Q., Lian J., (2008) Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin film prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science.*, **254**, 4620-4625.

Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C., Shen, R., (2002) Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin film by Sn ion implantation. *Vacuum.*, **65**, 155-159.

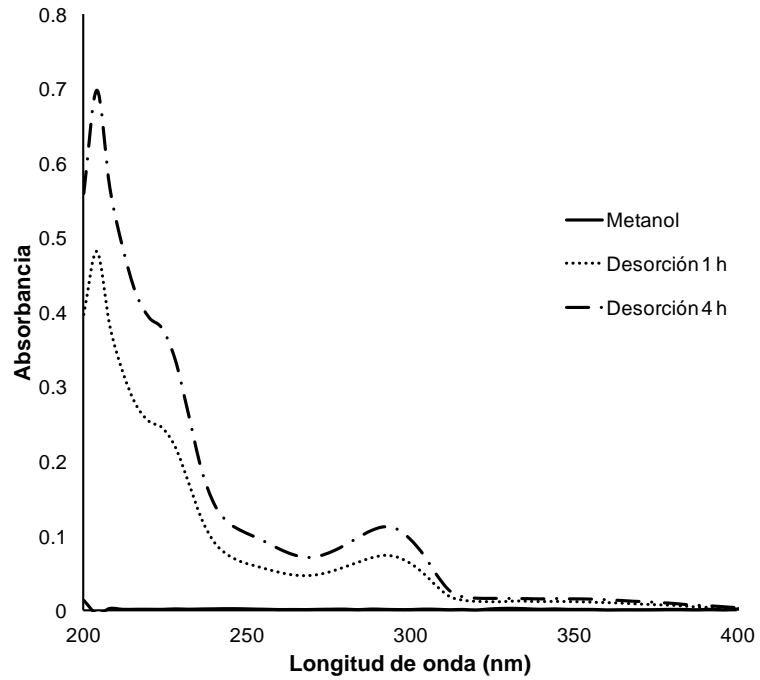
## ANEXOS



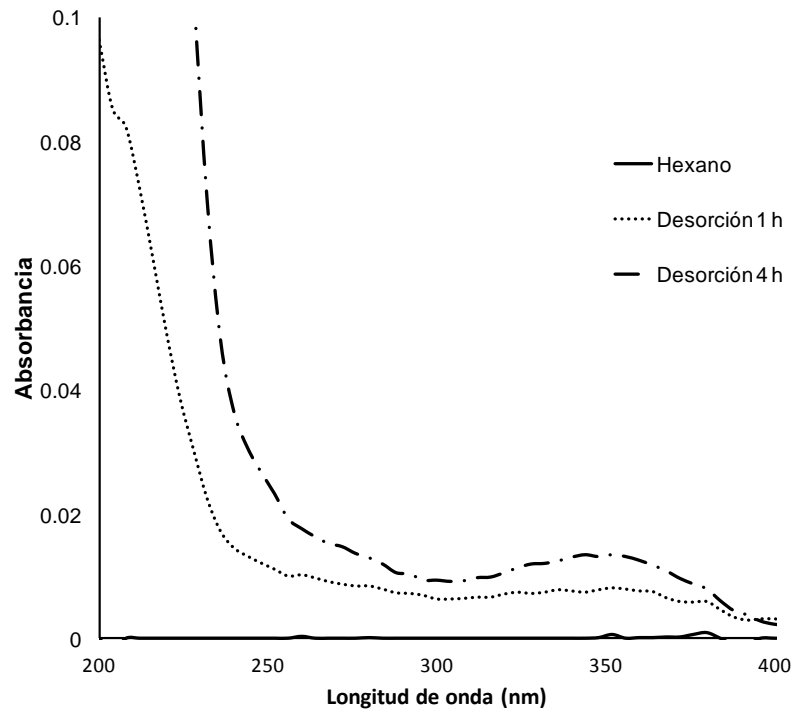
**Anexo 1.** Desorción con metanol en películas con colorante AA113



**Anexo 2.** Desorción con hexano en películas con colorante AA113



**Anexo 3.** Desorción con metanol en películas con colorante RA151

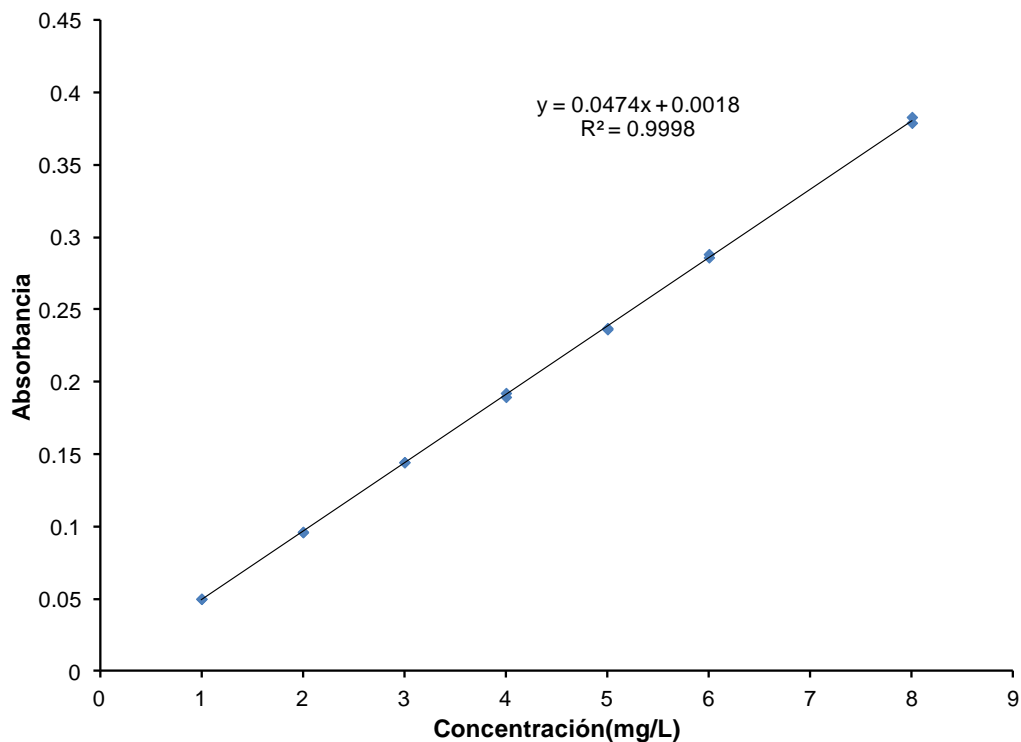


**Anexo 4.** Desorción con hexano en películas con colorante RA15

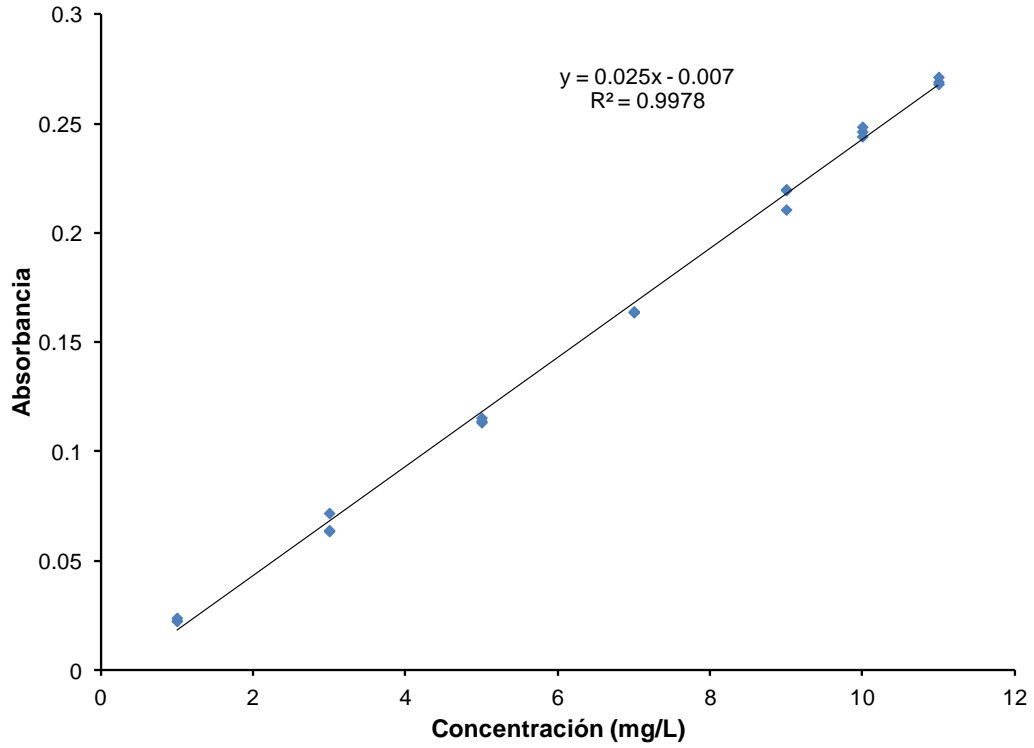
## Curvas de Calibración

Antes de iniciar con la experimentación fue necesario generar las curvas de calibración para cada colorante.

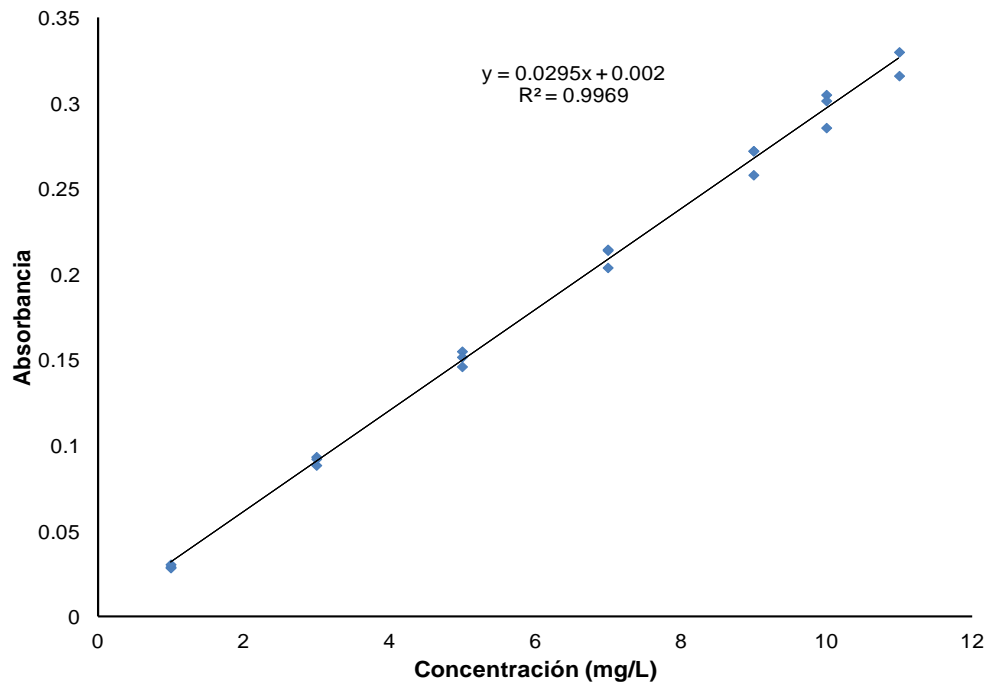
En el anexo 5, 6 y 7 se muestra el gráfico de la curva de calibración para el colorante naranja ácido 7, azul ácido 113 y rojo ácido 151. El anexo 8 engloba los datos de operación de cada una de las curvas, esto es rango de trabajo (concentraciones), límite de detección y cuantificación.



**Anexo 5.** Curva de calibración para el colorante NA7.



**Anexo 6.** Curva de calibración para el colorante AA113.



**Anexo 7.** Curva de calibración para el colorante RA151.

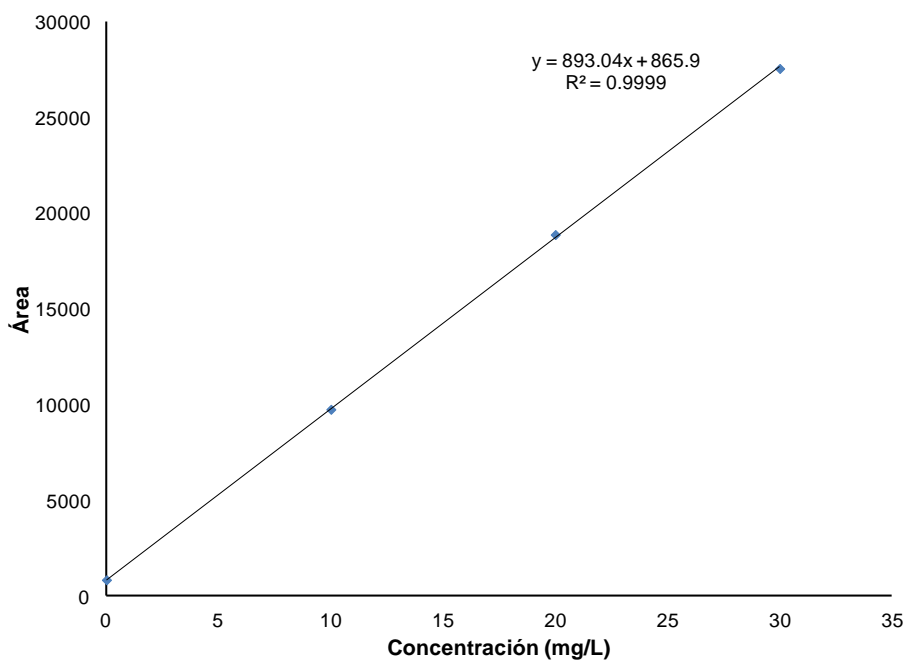


### Anexo 8. Datos de operación de las curvas de calibración para los tres colorantes

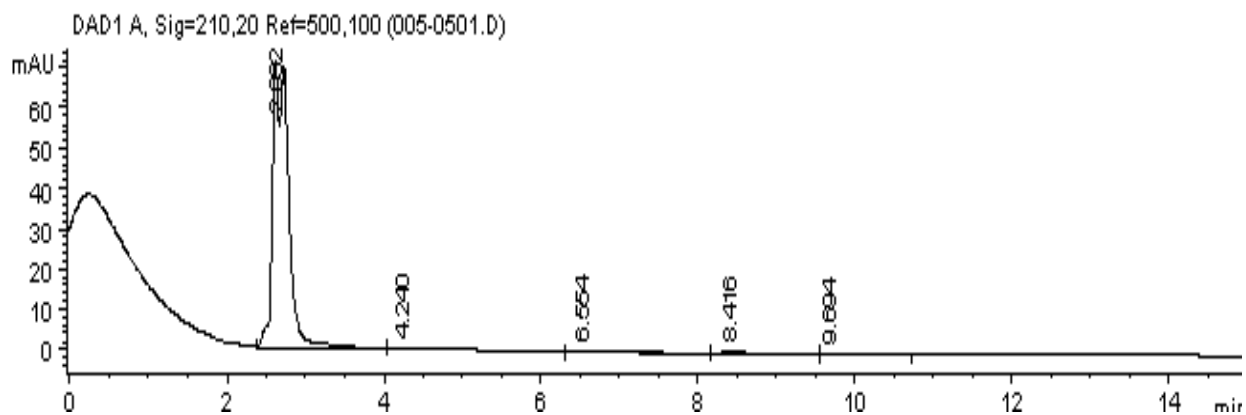
| Colorante | Rango de trabajo, mg/L | L.D., <sup>a</sup><br>mg/L | L.C., <sup>b</sup><br>mg/L | r <sup>2</sup> |
|-----------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|
| NA7       | 0-8                    | 0.0148                     | 0.0495                     | 0.999          |
| AA113     | 0-12                   | 0.2940                     | 0.9804                     | 0.998          |
| RA151     | 0-12                   | 0.2047                     | 0.6823                     | 0.997          |

Nota: Número de muestras empleadas para la calibración: 7, <sup>a</sup> L.D. Límite de detección del instrumento, <sup>b</sup> L.C. Límite de cuantificación del instrumento.

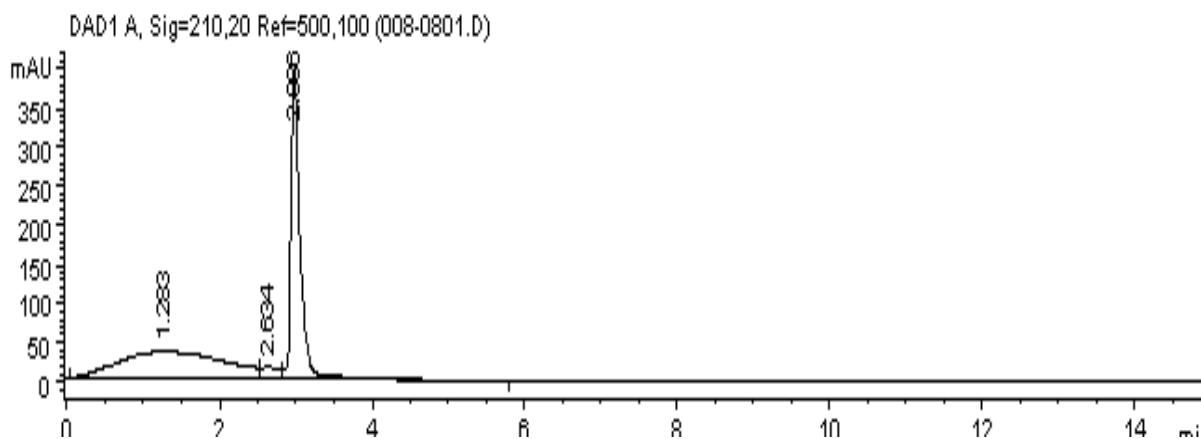
En el anexo 9 se muestra la curva de calibración para las pruebas de carbono orgánico total.



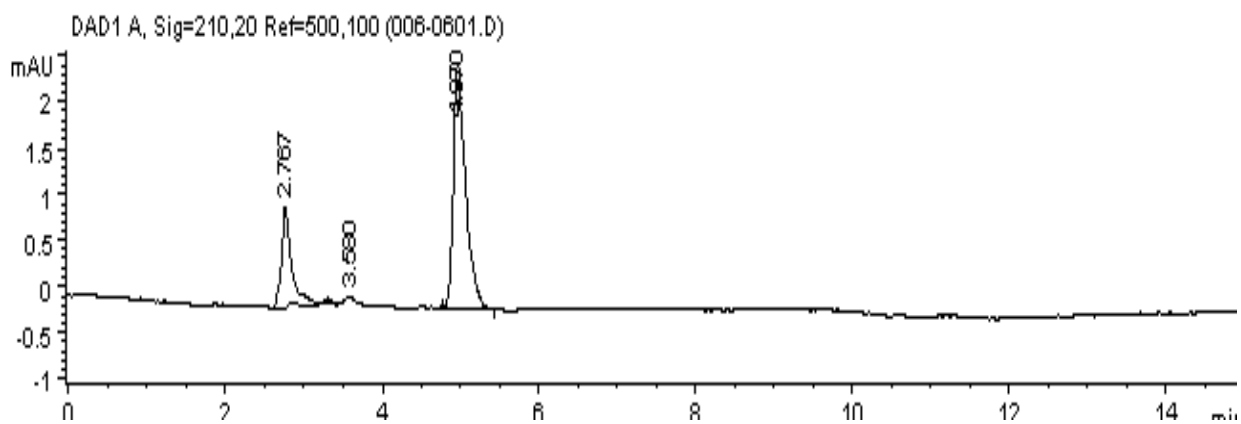
Anexo 9. Curva de calibración para el carbono orgánico total



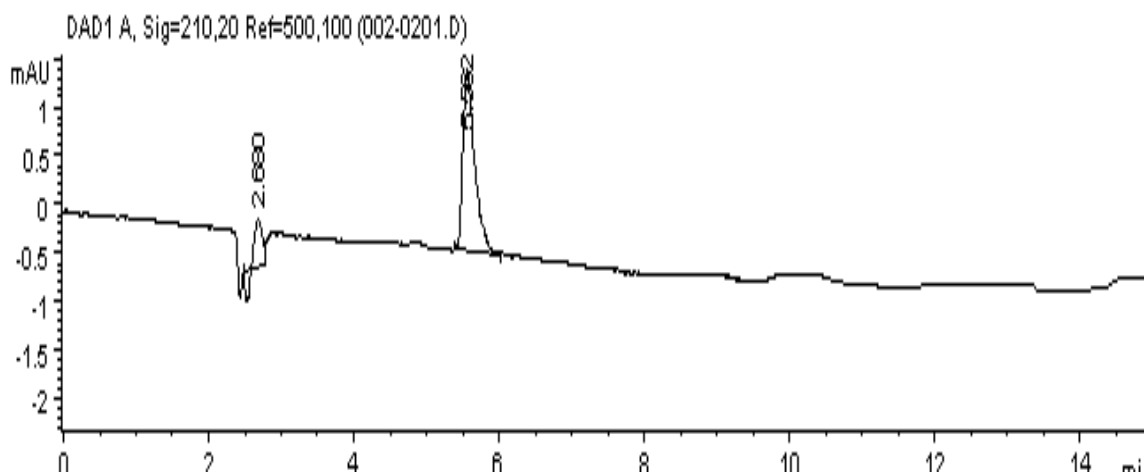
**Anexo 10.** Cromatograma del ácido oxálico, tiempo de retención = 2.632



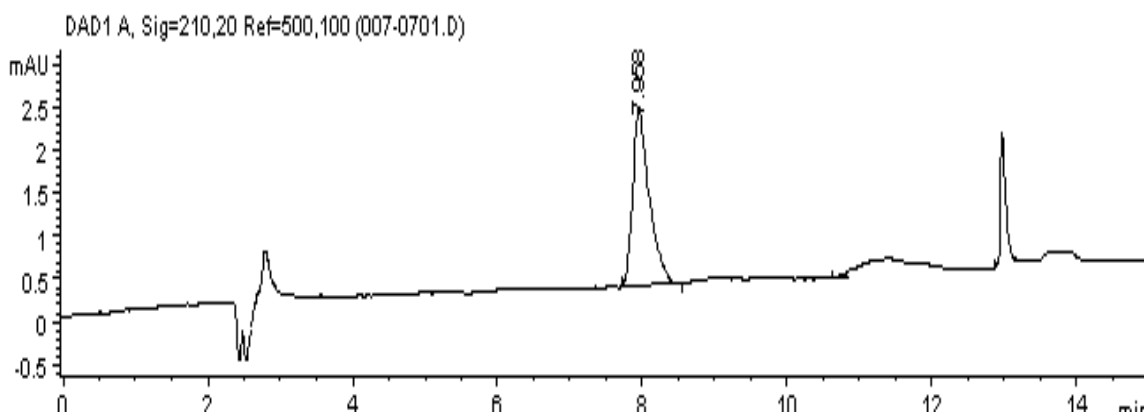
**Anexo 11.** Cromatograma del ácido sulfanílico, tiempo de retención= 2.986



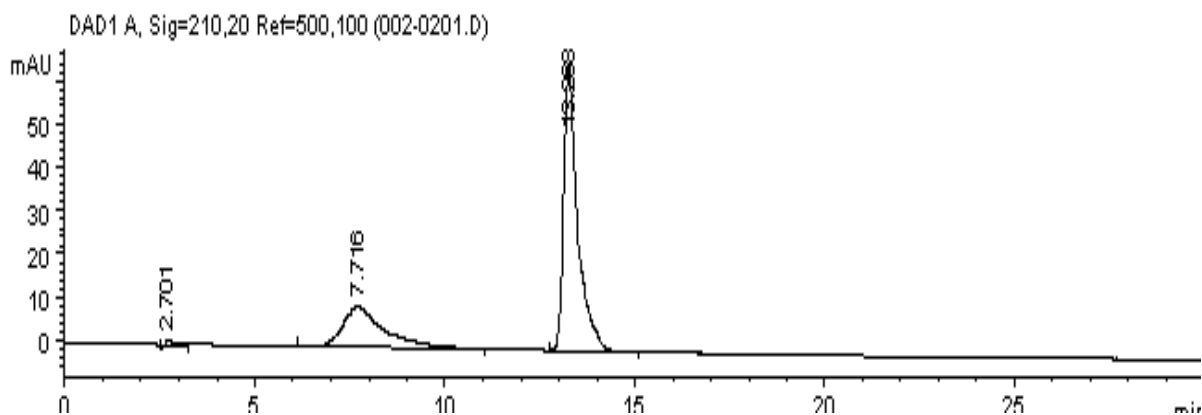
**Anexo 12.** Cromatograma del ácido láctico, tiempo de retención= 4.97



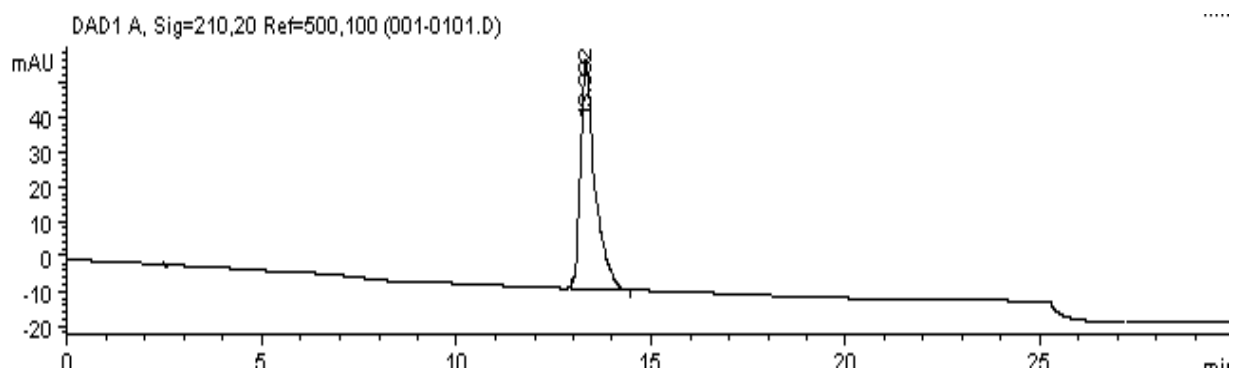
**Anexo 13.** Cromatograma del ácido acético, tiempo de retención= 5.562



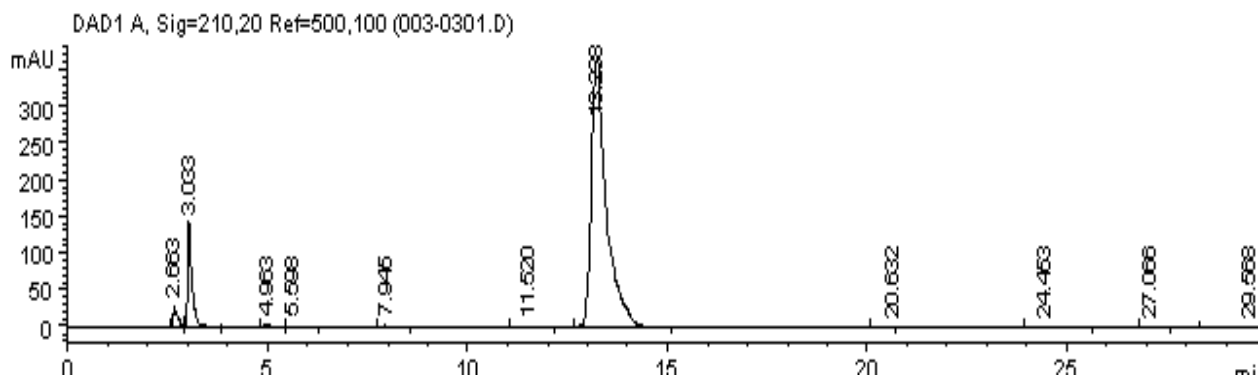
**Anexo 14.** Cromatograma del ácido succínico, tiempo de retención= 7.958



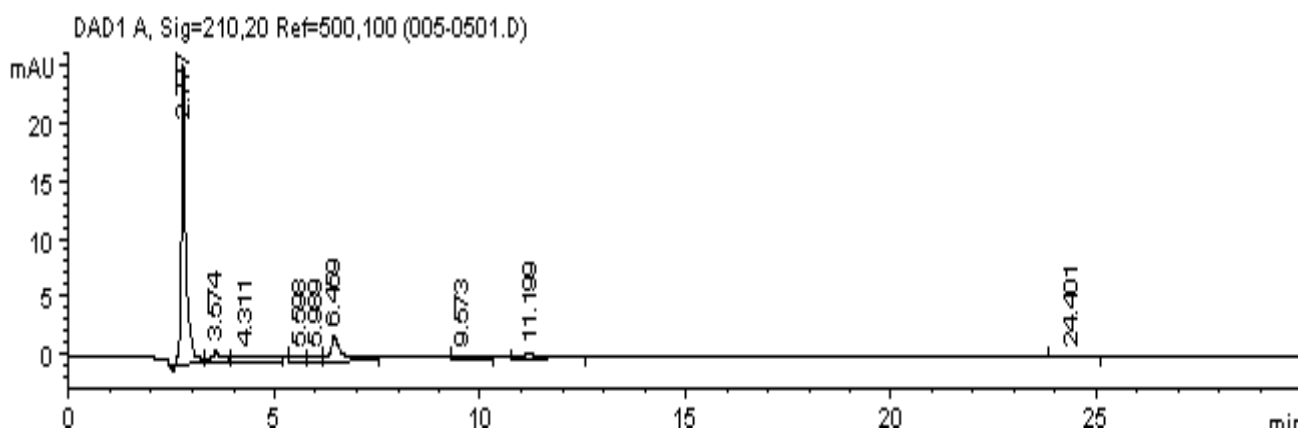
**Anexo 15.** Cromatograma de la hidroquinona, tiempo de retención= 13.330



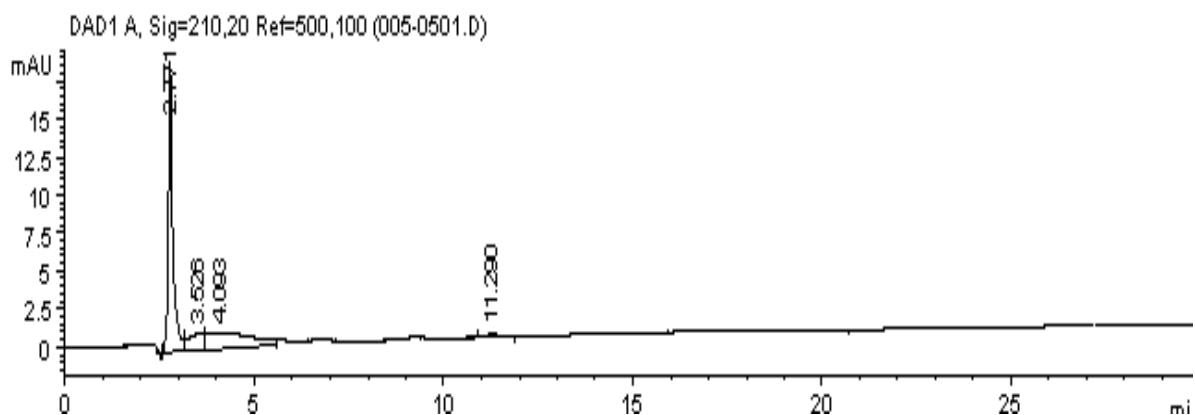
**Anexo 16.** Cromatograma de la benzoquinona, tiempo de retención= 13.332



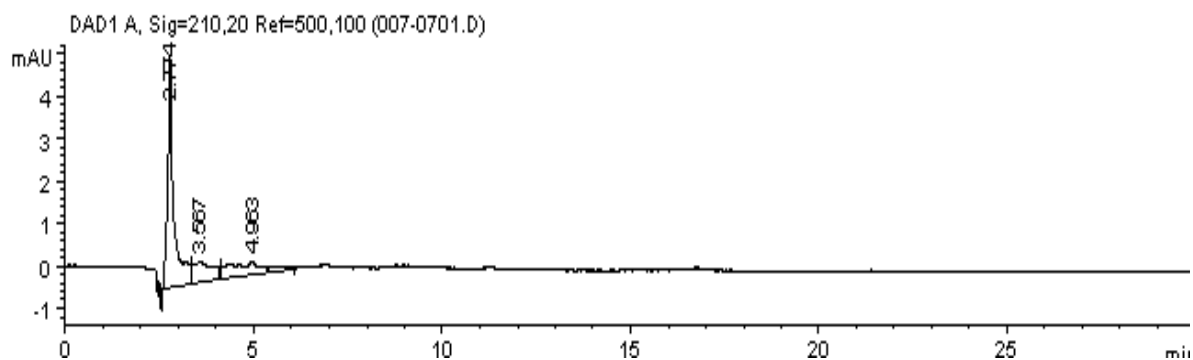
**Anexo 17.** Cromatograma de la mezcla de estándares



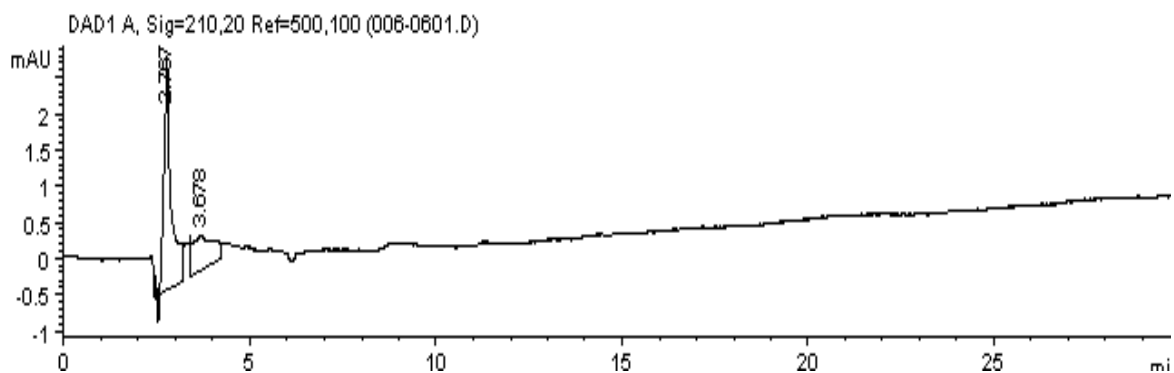
**Anexo 18.** Cromatograma correspondiente al 2do Ciclo del colorante NA7



**Anexo 19.** Cromatograma correspondiente al 2do Ciclo del colorante AA113



**Anexo 20.** Cromatograma correspondiente al 3er Ciclo del colorante AA113



**Anexo 21.** Cromatograma correspondiente al 2do Ciclo del colorante RA151