



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE TEXTIL MODELO
AZUL REACTIVO 69**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GLORIA ELIANA ARIAS LOAIZA

DRA.-ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. MAYO 2013



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: Dr. Federico Alfredo García Jiménez
Secretario: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Vocal: Dr. Eduardo Guillermo Delgado Lamas
Vocal: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Vocal: Dra. Refugio Rodríguez Vázquez

TUTOR DE TESIS:

Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Firma

A mi madre Olga Lucía Loaiza Reina por ser mi base, mi sentido y mi motor

A mi familia: Julieta, Sebastián, Juan David, Yadira, Alejandro,

Marleny, Harold y mi abuela María por guiarme y cuidarme

A César por su apoyo incondicional y su amor

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme las herramientas necesarias para realizar este trabajo.

Al Conacyt por la beca otorgada para la realización de estudios y trabajo de investigación de Maestría en Ciencias Químicas, con número de becaria 410659.

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez por su apoyo, confianza y asesoría durante estos dos años de trabajo en los laboratorios de Química Ambiental.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias y observaciones sobre el trabajo realizado.

A los Maestros Rolando García y Landy Ramírez y a la Dra. Marisela Bernal por sus enseñanzas y contribuciones al proceso de investigación.

Al personal, investigadores y compañeros de los Laboratorios 301 a 303 de Química Ambiental e Ingeniería Química Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM por toda su colaboración y compañía en este proceso: Benjamín Ramírez, Sra. Margarita Velázquez, Sr. Hilario Becerril, Sra. Otilia Cruz, José Manuel Barrera, Angélica Velázquez, Guadalupe Soto, María Salinas, Leonel Amábilis, Paulina Sarabia, Daniel García, Demetrio Hernández, Tania Espinosa, Susana Tomás, Elizabeth Gordillo, Diana Toscano, Fátima Bonilla, Flor Sánchez, Miguel Gutiérrez, Beatriz Flores, Vívian Pérez, Carlos Camacho, Mario Alarcón, Elizabeth Tenorio, Enrique García, Juan José Villacís, Irina Salgado, Anaith Poblano, Samuel Mendoza, Sonia Carillo, Oziel Castillo, Luz Gálvez.

A mis amigos: Nahury Castellanos, Diego Tapias, Marisol Bermúdez, Liliana Henao, Ángela Páramo, Arturo Ortiz, Claudia Barragán y familia, Gynna Angarita, Yuly Gamboa, Yuly Bernal, Diana Molina, Diana Aldana, Marcela Luque, Rosse Mary Duarte, John Muñoz, Carolina Acuña, Paola Mora y Giovanni Hernández; por estar siempre conmigo y darme los ánimos y fuerza necesarios para emprender y continuar este proyecto.

De manera muy especial hago un reconocimiento a la familia Cuauhtémoc por el incontable número de ocasiones compartidas y por su cálida bienvenida y acogida en la familia. Agradezco todo el apoyo brindado para cumplir mis metas.

Por aquellas personas que han sido partícipes de mis vivencias y me han ayudado a crecer a nivel profesional, académico y personal y han contribuido en el comienzo de un nuevo ciclo... Gracias

Resumen

El tratamiento fotocatalítico se ha constituido como un método eficaz para degradar contaminantes altamente persistentes. Actualmente, se presenta un interés creciente por degradar los contaminantes a través de dichos métodos, debido a las características que presentan, principalmente la eficiencia. Por tal motivo, el proyecto se enfoca en la degradación fotocatalítica del colorante textil modelo, el Azul Reactivo 69, una especie contaminante altamente persistente y potencialmente peligrosa para la vida acuática. De esta manera, se aborda como primera fase la caracterización del colorante textil por la técnica FT-IR, espectrofotometría UV-Vis y la caracterización del catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ en una relación 0.7:10, Fe:Ti, empleando la técnica de difracción de rayos X. Posteriormente, se realizó la degradación fotocatalítica a escala de laboratorio en un reactor de 500mL con el colorante a una concentración de 100ppm, pH de 3.0 regulado con ácido nítrico al 5% en volumen. La reacción catalítica se llevó a cabo con el fotocatalizador de Fe/TiO₂/SiO₂ en presencia de 0.25 mL de H₂O₂ a una concentración de 30% en volumen, en presencia de luz UV-A proporcionada por una lámpara de 13 W. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo midiendo la degradación del colorante como DQO, COT y por decoloración analizada en un espectrofotómetro UV-Vis, obteniendo remociones del 42, 31 y 100%, respectivamente. A medida que la degradación avanzaba se observó la disminución de la banda de absorción del colorante modelo identificado por CLAR-UV, con un tiempo de retención de 2.92 min ($\lambda = 254\text{nm}$). Se propone una metodología para determinar los compuestos intermedios por CLAR-EM. Adicionalmente, se realizó una propuesta de la posible ruta de degradación del colorante a partir del patrón de fragmentación obtenido por espectrometría de masas y con base en lo reportado por otros autores.

Palabras clave: Azul Reactivo 69, colorante textil antraquinónico, degradación fotocatalítica, procesos avanzados de oxidación.

Abstract

The photocatalytic or advanced treatment methods have been established as an effective method for degrading highly persistent pollutants. Currently, there is an increasing interest to degrade pollutants through these methods, because of the characteristics they present, mainly the efficiency. Therefore, the project is focused on the photocatalytic degradation of the model textile dye, Reactive Blue 69, a highly persistent pollutant potentially dangerous for aquatic life. The first phase is the textile dye characterization by FT-IR technique, and UV-Vis spectrophotometry. Also, the characterization of the Fe/TiO₂/SiO₂ catalyst in a ratio of 0.7:10, Fe: Ti, was carried out using the X-ray diffraction technique. Then, the photocatalytic degradation was performed at laboratory scale in a 500mL reactor using dye aqueous solution at a concentration of 100 ppm at pH 3.0 regulated by using 5% nitric acid. The catalytic reaction was carried out with Fe/TiO₂/SiO₂ photocatalyst in the presence of 0.25 mL of H₂O₂ in a 30% concentration, and a 13W UVA-light lamp. The reaction follow-up was performed by COD, TOC, and UV-Vis spectrophotometry, obtaining removal values of 42, 31, and 100%, respectively. As degradation progressed, the decrease of the peak of the dye pattern was observed in the identified band by HPLC-UV, with a retention time of 2.92 min ($\lambda = 254\text{nm}$). A methodology to determine the intermediates by HPLC-MS is proposed for future experiments. In addition, a possible route for the degradation of this dye is shown, obtained according to the fragmentation pattern by mass spectrometry, and based on data reported by other authors.

Key words: Anthraquinonic textile dye, Reactive Blue 69, photocatalytic degradation, advanced oxidation processes.

Contenido

	Pág.
Agradecimientos	
Resumen	I
Abstract	II
Capítulo I. Problemática	9
1.1. Introducción	9
1.2. Objetivos	10
1.2.1. Objetivo general	10
1.2.2. Objetivos particulares	10
1.3. Justificación	11
1.4. Alcance	12
Capítulo II. Fundamentos	13
2.1. El recurso hídrico	13
2.2. Sistemas convencionales de tratamiento	14
2.3. Procesos avanzados de oxidación química	15
2.3.1. Procesos fotoquímicos	16
2.3.2. Fotocatálisis heterogénea	16
2.3.2.1. Parámetros importantes en la fotocatálisis	17
2.3.2.2. Mecanismo de reacción de la fotocatálisis heterogénea	18
<i>Estructura del catalizador</i>	19
2.3.3. Foto-Fenton	21
2.4. Agentes contaminantes del agua	22
2.4.1. Colorantes textiles	22
<i>Colorante modelo Azul Reactivo-69</i>	24
2.4.1.1. Mecanismos de degradación de colorantes textiles antraquinónicos	27
2.4.1.2. Otras técnicas empleadas en el tratamiento del colorante Azul Reactivo 69	38
Capítulo III. Metodología	39
3.1. Reactivos y equipos	39
3.2. Síntesis del catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂	40

	Pág.	
3.3.	Caracterización del catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂	40
3.4.	Caracterización del colorante textil Azul Reactivo 69	41
3.4.1.	Propiedades fisicoquímicas	41
3.4.2.	Análisis de la estructura del colorante textil Azul Reactivo 69 por la técnica de espectroscopía vibracional <i>FT-IR</i>	41
3.5.	Degradación fotocatalítica del colorante modelo Azul Reactivo-69	41
3.6.	Metodología para el estudio de la degradación fotocatalítica	44
3.6.1.	Espectroscopía vibracional <i>FT-IR</i> .	44
3.6.2.	Espectrometría de masas (<i>MS</i> , por sus siglas en inglés)	44
3.6.3.	Cromatografía de líquidos de alta resolución CLAR (<i>HPLC</i> , por sus siglas en inglés) con detector UV	45
3.6.4.	Metodología propuesta para la identificación de compuestos intermediarios	46
Capítulo IV.	Análisis y discusión de resultados	47
4.1.	Resultados experimentales	47
4.1.1.	Caracterización del catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂	47
4.1.2.	Caracterización del colorante modelo Azul Reactivo 69	49
4.1.3.	Degradación fotocatalítica del colorante modelo (AR-69)	54
4.1.3.1.	Seguimiento del proceso fotocatalítico por decoloración	54
4.1.3.2.	Seguimiento del proceso fotocatalítico por mediciones de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno	56
4.1.3.3.	Análisis de los espectros <i>FT-IR</i>	57
4.1.3.4.	Análisis de los espectros de masas del patrón de fragmentación del colorante modelo (AR-69)	61
4.1.3.5.	Análisis por cromatografía de líquidos con detección UV	64
4.2.	Propuesta teórica del mecanismo de degradación del colorante modelo Azul Reactivo 69	65
Capítulo V.	Conclusiones y perspectivas	67

	Pág.
Anexos	71
Anexo 1. Hoja de seguridad - Azul Reactivo 69	71
Anexo 2. Unidad de Gestión Ambiental, UGA (disposición de residuos)	75
<i>Fase I. Síntesis del catalizador y caracterización de materiales</i>	75
<i>Fase II. Degradación fotocatalítica del colorante AR-69</i>	76
Bibliografía	77

Listado de figuras y tablas

	Pág.
Figura 2.1. Proceso en la superficie del semiconductor – catalizador (Domènech y col., 2001)	17
Figura 2.2. Anchos de banda prohibida para catalizadores empleados en diferentes investigaciones (Gaya y Abdullah, 2008)	20
Figura 2.3. Modelo de estructura del fotocatalizador TiO ₂ /SiO ₂ (Hu y col., 2003)	20
Figura 2.4. Estructura del colorante (a) en estado sólido (b) en forma ácida	24
Figura 2.5. Procedimiento de tinción con colorantes textiles tipo lanasol (Church y col., 1999)	25
Figura 2.6. Mecanismo de reacción de colorantes Lanasol y la lana (Church y col., 1999)	26
Figura 2.7. a, b. Esquemas de degradación del colorante Azul Reactivo 19 (RB19) (Saquib y Muneer, 2002)	29 30
Figura 2.8. Intermediarios detectados por CLAR-EM para la degradación fotocatalítica del Azul Ácido 25 (AB25) (Bouzaida y col., 2004)	31
Figura 2.9. Propuesta de mecanismo de degradación del Azul Reactivo 19 (RB19) (He y col., 2008)	32
Figura 2.10. Propuesta de mecanismo de degradación del Azul Reactivo 4 (RB4) (Gözmen y col., 2009)	33
Figura 2.11. Propuesta de degradación del Azul Reactivo 19 (RB19) (Marques y col., 2010)	34
Figura 2.12. Propuesta de mecanismo de degradación fotocatalítica del Azul Brillante Reactivo KN-R (RBB KN-R) (Liu y col., 2010)	35
Figura 2.13. Propuesta de degradación del Rojo Alizarina (AR) (Jin y col., 2011)	36
Figura 2.14. Propuesta de mecanismo de degradación del Verde Ácido 25 (AG25) (Khataee y col., 2011)	37
Figura 2.15. Propuesta de rutas de degradación del Azul Disperso 3 (DB3) (Salazar y col., 2012)	38
Figura 3.1. Reactores fotocatalíticos	42
Figura 4.1. Perfiles de decoloración del AR-69 en presencia de H ₂ O ₂ y luz UV-A, empleando el catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂ (a) diferentes concentraciones de hierro y titanio (b) determinación de la concentración de catalizador (Gordillo-Cruz, 2012)	47
Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X para el catalizador seleccionado Fe/TiO ₂ /SiO ₂ (0.7:10:89.3)	48
Figura 4.3. Espectro <i>FT</i> -IR del catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂	49
Figura 4.4. Espectro UV-Vis del colorante Azul Reactivo 69	51
Figura 4.5. Espectro de masas del colorante Azul Reactivo 69 a 100 ppm en el modo ión positivo	52
Figura 4.6. Espectro IR del colorante Azul Reactivo 69 (a) en estado sólido (b) en solución acuosa	53

	Pág.
Figura 4.7. Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69	54
Figura 4.8. Remoción de colorante modelo durante la degradación (600min)	55
Figura 4.9. Decoloración del AR69 con el catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂	55
Figura 4.10. Concentración de hierro en la solución durante la decoloración del AR69 con el catalizador Fe/TiO ₂ /SiO ₂ (proceso de desorción)	56
Figura 4.11. (a) Demanda química de oxígeno y (b) carbono orgánico total en el reactor	57
Figura 4.12. Espectro <i>FT-IR</i> modo reflectancia difusa para la degradación fotocatalítica del AR69 durante 480 min (en fase sólida)	
a. De 400 a 1250 cm ⁻¹	58
b. De 1250 a 4000 cm ⁻¹	59
Figura 4.13. Espectros infrarrojo en solución acuosa para el proceso de degradación del AR69	60
Figura 4.14. Espectro de masas del patrón de fragmentación del colorante Azul Reactivo 69 a 100 ppm en el modo ión positivo	63
Figura 4.15. Espectro de masas del patrón de fragmentación del colorante Azul Reactivo 69 a 100 ppm en el modo ión negativo	63
Figura 4.16. Cromatogramas del proceso de decoloración del AR69 por Fe/TiO ₂ /SiO ₂ de 0 a 360 minutos	64
Figura 4.17. Propuesta del esquema de reacciones para el mecanismo de degradación del colorante antraquinónico Azul Reactivo 69 (AR69)	66
Tabla 2.1. Clasificación de colorantes. Basado en Rauf y col. (2011)	23
Tabla 2.2. Colorantes antraquinónicos degradados por tratamiento fotocatalítico	28
Tabla 4.1. Valores estimados de las propiedades fisicoquímicas del AR69	50
Tabla 4.2. Prueba de solubilidad del colorante AR69	51
Tabla 4.3. Porcentaje de remoción de carbono orgánico total en el momento de la decoloración y en el punto final	57
Tabla 4.4. Grupos funcionales asociados a los picos encontrados en los espectros <i>FT-IR</i> durante la degradación	60
Tabla 4.5. Fragmentos identificados de los espectros de masas	62

Siglas y nomenclatura

AR69	Azul Reactivo 69. Colorante textil modelo empleado en el estudio
CG/EM	Siglas para cromatografía de gases y espectrometría de masas (acoplamiento)
<i>C.I.</i>	Siglas en inglés para índice de colores
CLAR	Siglas para cromatografía de líquidos de alta resolución
COT	Siglas para la medición de contaminantes disueltos en agua como carbono orgánico total
DQO	Siglas para la medición de contaminantes disueltos en agua como demanda química de oxígeno
<i>NHE</i>	Siglas en inglés para electrodo normal de hidrógeno (ENH), también llamado electrodo estándar de hidrógeno
<i>EPA</i>	Siglas en inglés para <i>Environmental Protection Agency</i>
<i>ESI</i>	Siglas en inglés para ionización por electroaspersión (IEA) (<i>Electro Spray Ionization</i>)
<i>FT-IR</i>	Siglas en inglés para espectroscopía Infrarroja vibracional empleando transformadas de Fourier (IR-TF)
<i>HPLC</i>	Siglas en inglés para cromatografía de líquidos de alta resolución (<i>high performance liquid chromatography</i>)
PAO	Siglas para procesos avanzados de oxidación
<i>PZC</i>	Siglas en inglés para potencial de cero carga (PCC)
<i>TLC</i>	Siglas en inglés para cromatografía en capa fina (<i>thin layer chromatography</i>) (CCF)
UV – Vis	Siglas para espectroscopía ultravioleta-visible

Capítulo I Problemática

1.1. Introducción

Durante décadas el ser humano ha arrojado indiscriminadamente contaminantes a espacios naturales poniendo en peligro su propia existencia. La gran cantidad de sustancias contaminantes ha llegado de manera directa e indirecta a las diferentes esferas ambientales en las que se ha dividido el planeta para su estudio, como son el agua, la atmósfera, el suelo y subsuelo e incluso las especies vivientes (Manahan, 2007).

La transferencia de contaminantes tiene lugar en todo espacio y sentido. Un proceso ocurre a través de la cadena trófica y, de esta manera, la carga contaminante puede integrarse a moléculas afines que tengan la capacidad de desplazarla hasta organismos desarrollados. Un ejemplo de este proceso lo constituye la contaminación por agentes radiactivos.

Otra manera de integrar contaminantes de manera indirecta tiene lugar durante la precipitación, debido a que el agua tiene una gran capacidad de solubilizar en la atmósfera especies químicas que llegan al suelo y cuerpos de agua a través de las lluvias.

Por lo anterior, es de vital importancia el uso racional de los recursos naturales, para lo cual ha surgido la denominada Química Verde (Manahan, 2012). Esta ciencia persigue la utilización completa de todas las materias primas en la cadena de producción, resultando una nula o mínima cantidad de residuos, que permitan su fácil y económico tratamiento y evacuación.

La Química Verde ha surgido como una propuesta de compensación ante las actividades poco responsables de la humanidad. Entre ellas se llevan a cabo procesos que tienden a mejorar las condiciones de fabricación y consumo de productos en términos de los recursos naturales, independientemente de que sean o no renovables.

Una atención especial se ha centrado en la preservación del recurso hídrico con base en tratamientos accesibles y de remoción al 100%, que permitan disponer de este recurso en cantidades ilimitadas.

Estos procesos de remoción de contaminantes presentes en los efluentes han permitido vislumbrar un entorno sostenible bajo el supuesto de preservación y reutilización del agua, incorporando prácticas amigables con el ambiente.

La sostenibilidad es un término que ha adquirido mayor relevancia en la actualidad dadas las ventajas que representa para la sociedad y su aplicabilidad es global, es decir, no se restringe a sectores exclusivos de la población, sino que todos los individuos están inmersos en el proceso.

Cada ambiente proporciona un frente de acción que busca generar actitudes positivas en los ciudadanos e incentivar la creación de estrategias que mejoren la calidad de vida sin perder de vista la utilización apropiada de los recursos.

Desde allí se proponen diferentes mecanismos de acción para cada esfera ambiental, haciendo énfasis en el recurso hídrico por las implicaciones que tiene su contaminación y uso indiscriminado.

Los procesos para el tratamiento de agua residual pueden ser clasificados en procesos físicos y químicos, procesos microbiológicos y procesos avanzados de oxidación (PAO). Este último grupo es de gran importancia, dado que su efectividad supera los tratamientos convencionales para contaminantes altamente persistentes, los cuales representan un peligro para la población en cantidades mínimas.

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los procesos avanzados de oxidación. Este proceso permite la degradación completa de un contaminante que esté presente en el efluente y que, por su naturaleza química, otros tipos de tratamientos no logran degradar. La fotocatalisis heterogénea consiste en activar con energía un catalizador (semiconductor) en una fase diferente a la del contaminante con el fin de generar un par de cargas $e^- - h^+$, las cuales promoverán, por un lado, la reducción y, de otro lado, la oxidación de diferentes compuestos orgánicos transformándolos en compuestos más simples y deseablemente inocuos.

Este proceso tiene un amplio rango de acción en los efluentes provenientes de diferentes industrias, entre las cuales se ubica la industria textil. Esta industria consume cantidades considerables de agua y sale de sus procesos teñida de diferentes colorantes, siendo vertida al entorno sin ninguna restricción. Por ello, con base en esta problemática y una posible solución, a continuación se presentan los objetivos de esta investigación.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Proponer un sistema a escala de laboratorio para la degradación fotocatalítica de un colorante textil modelo (Azul Reactivo-69), bajo condiciones experimentales controladas.

1.2.2. Objetivos particulares

- Efectuar la degradación fotocatalítica heterogénea del colorante textil modelo Azul Reactivo 69 bajo condiciones experimentales controladas.
- Hacer el seguimiento del grupo funcional carbonilo en la degradación fotocatalítica del colorante Azul Reactivo 69 mediante la técnica de espectroscopía vibracional (*FT-IR*, en inglés).
- Proponer una técnica analítica para identificar los compuestos Intermediarios por la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (por sus siglas en inglés, HPLC).

- Proponer el esquema de reacciones de la degradación fotocatalítica de colorante Azul Reactivo 69, de acuerdo con los compuestos intermediarios.

1.3. Justificación

El tratamiento adecuado de aguas residuales ha sido un amplio campo de investigación, cuyo mayor desafío es la construcción de un proceso cíclico para el uso y reciclado de agua; donde se logre recuperar un alto porcentaje tanto de los contaminantes como del agua empleada en diferentes escenarios de la humanidad al mínimo costo posible y con el mínimo impacto para el ambiente.

Los procesos avanzados de oxidación, PAO, son una visión más amplia de la desintoxicación de aguas residuales. Constituyen un proceso completo de degradación de sustancias contaminantes, con el consecuente valor agregado del agua que se obtiene a través del tratamiento para su reutilización. Dentro de los PAO, se ubica la fotocatalisis heterogénea, la cual resulta poco selectiva y altamente eficaz en la remoción o transformación de contaminantes altamente tóxicos y persistentes a los procesos convencionales. La transformación de contaminantes en productos intermediarios con capacidad de degradarse por algún proceso convencional reduce los costos operativos del proceso de tratamiento. La ventaja de operar en condiciones heterogéneas es la fácil separación de los catalizadores empleados para su reciclado.

Las industrias de proceso, como textil, cosmética, del papel, alimentaria, entre otras, generan aguas con alta carga contaminante, debido a la presencia de concentraciones elevadas de sustancias indeseables.

En el caso de la primera, la industria textil, sus aguas residuales presentan concentraciones variables de colorantes, los cuales están fabricados justamente para permanecer en las fibras a pesar del “ataque” de detergentes, condiciones de intemperismo, luz solar, etc., y, por ello, son de difícil extracción y/o degradación. La implementación del proceso fotocatalítico en la degradación de los diferentes colorantes, a escala de laboratorio y bajo condiciones controladas, permite el seguimiento de la reacción para la depuración del agua y la determinación de la reproducibilidad y de los parámetros importantes, con objeto de que en estudios subsecuentes se vea el escalamiento de la investigación científica para su aplicación industrial.

Uno de estos parámetros a estudiar es justamente el desempeño de un sistema de degradación fotocatalítica para una especie coloreada modelo, a través del cual se pueda establecer la información pertinente respecto a la descomposición de la molécula del colorante modelo a compuestos intermediarios más fácilmente biodegradables, asegurando con ello la depuración del agua y su posible reutilización.

1.4. Alcance

El desarrollo del proyecto es a escala de laboratorio permitiendo establecer un sistema de degradación fotocatalítica de un colorante textil modelo. Se usarán muestras del colorante comercial Azul Reactivo 69, proporcionadas por la empresa fabricante en la concentración sugerida por ellos mismos. En investigaciones previas se definieron las mejores condiciones para la fotocatálisis, proporción de fotocatalizador a solución coloreada, proporción de peróxido de hidrógeno a solución coloreada, pH de operación, lapso de reacción fotocatalítica, tamaño y geometría del reactor de laboratorio (Barrera-Andrade, 2011; Barrera-Andrade y col., 2011a,b; Gordillo-Cruz, 2012). Consecuentemente, el fotocatalizador sintetizado en el laboratorio corresponde a $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ en proporciones 0.07:10:89.03 en presencia de 0.5mL/L de H_2O_2 , a pH de 3, empleando como fuente de radiación una lámpara de 13W de luz UV-A.

Se emplearán los resultados experimentales que se obtengan y el soporte teórico necesario para alcanzar los objetivos establecidos.

Capítulo II Fundamentos

2.1. El recurso hídrico

El ciclo hidrológico es un proceso que relaciona el agua en sus diferentes estados, sólido, líquido y gaseoso y el transporte de sustancias desde un lugar a otro como resultado de las interacciones que se realizan en los diferentes espacios de la esfera ambiental. De esta manera, el agua es capaz de transportar sustancias sin importar su grado de toxicidad a diferentes lugares, debido a la alta solubilidad de algunos compuestos y a la capacidad de arrastre del agua.

En la Tierra, aproximadamente el 97% es agua salada y el 3% restante es agua dulce que se encuentra distribuida en forma de ríos, lagos, lagunas, icebergs¹, etc. De la cantidad de agua dulce presente, el 2% se encuentra atrapado en zonas de difícil acceso, como los casquetes polares. Solamente un porcentaje menor al 1% es agua disponible y corresponde a las formas de agua subterránea y superficial (Manahan, 2007).

Dependiendo del origen y destino, el agua se puede clasificar en diferentes tipos:

- Agua para consumo humano (agua envasada y agua potable). En distintos países se han adoptado normativas para regular las características físicas, químicas y microbiológicas del agua que se destina para consumo. La mayor problemática en torno al agua apta para el consumo humano o potable es su escasez como resultado del crecimiento desmesurado de la población y el aumento de producción de aguas residuales domésticas.
- Agua para recreación (lagos, presas, zonas costeras, spas², piscinas, etc.). Actualmente se emplean diferentes sistemas de tratamiento y reutilización para disminuir costos y el consumo desmesurado de agua en los establecimientos comerciales que explotan estos recursos.
- Agua residual. Dentro de esta clasificación se encuentran:

¹ **Iceberg.** (Del ingl. *iceberg*, y este del neerl. medio *ijsberg*). 1. m. Gran masa de hielo flotante, desgajada del polo, que sobresale en parte de la superficie del mar (DICCIONARIO DE LA LENGUA ESPAÑOLA - Vigésima segunda edición, <http://www.rae.es>) (RAE, 2011)

² El término **spa** se deriva del nombre de una población en Bélgica, Spa, nombre que viene de la época romana, cuando esa localidad se llamaba *Aquae Spadanae* (Nathaniel Altman, *Healing springs: the ultimate guide to taking the waters: from hidden springs to the world's greatest spas*. Inner Traditions / Bear & Company, 2000. ISBN 0892818360), conectado algunas veces pero incorrectamente a la palabra latina "spargere" que significa asperjar o humedecer. Está asociado con los tratamientos terapéuticos relacionados con el agua. También se conoce como balneoterapia, ciudades spa o centros recreativos spa (que incluyen las fuentes termales) y que incluyen varios tipos de tratamientos. Las creencias sobre los poderes curativos de las aguas minerales se remontan a tiempos prehistóricos (<http://en.wikipedia.org/wiki/Spa>)

- Aguas residuales de tipo doméstico. A pesar de ser agua producto del uso en hogares, corresponde a un alto porcentaje de aguas residuales derivado de la gran cantidad de habitantes y el consumismo.
- Aguas residuales de tipo industrial. Aunque tienen un bajo nivel de producción comparado con las aguas de tipo doméstico, su problemática radica en el alto porcentaje de contaminantes y su tipo ya que, en general, esos contaminantes que aportan las industrias son poco biodegradables e incluso tóxicos para los seres vivos.
- Aguas residuales de tipo agrícola. En muchos países representan un rubro muy importante del consumo de agua dulce. Se contaminan por efecto de los insumos químicos usados para los cultivos intensivos (plaguicidas, fertilizantes, etc.), además de arrastrar parte de la cubierta del suelo y disolver muchos de los minerales presentes en esa cubierta de suelo, empobreciéndola de sus nutrientes y volviendo la adición de agroquímicos un círculo vicioso.

Aproximadamente el 70% de los componentes esenciales de los seres vivos es agua para la realización de los procesos biológicos. Por ello, la interrupción del ciclo hidrológico o una mínima alteración puede causar efectos catastróficos en los ecosistemas provocando migraciones, adaptaciones o en caso extremo la pérdida de especies, siendo este último el predominante, dado el rápido cambio de las condiciones del medio y las dificultades que presentan las especies para adaptarse al entorno cambiante.

De ello se deriva la creciente preocupación de algunos sectores de la población por recuperar este preciado líquido mediante el uso de las 3R:

- Reducir el consumo.
- Reutilizar (“reusar”) el agua residual.
- Reciclar el agua.

Medidas que se aplican en todas las esferas ambientales (suelo, aire, energía, etc.) con el fin de preservar al máximo los recursos naturales disponibles.

2.2. Sistemas convencionales de tratamiento

Los tratamientos del agua, independientemente de si se trata de agua para consumo humano o de agua residual se han subdividido en sistemas convencionales y no convencionales. Los primeros se basan en una imitación de los mecanismos naturales de autodepuración de los cuerpos de agua en el planeta y, generalmente, se dividen en tres espacios de acuerdo con el nivel del proceso (Durán-de-Bazúa, 1994):

Tratamiento primario: Corresponde básicamente a procesos físicos que tienden a disminuir el contenido de contaminantes en fase diferente a la del agua mejorando las características del agua a tratar.

Tratamiento secundario: Son tratamientos de tipo biológico, los cuales se emplean para mejorar las características del agua adicionando diferentes compuestos o induciendo un

proceso o procesos que, tras la separación física, eliminen los contaminantes disueltos en el agua.

Tratamiento terciario. Se relaciona con los procesos que no son convencionales en el sentido estricto. Pueden ser físicos como la filtración en todas sus vertientes (desde la filtración macro hasta los procesos de membranas, pasando por la micro, ultra y nanofiltración e incluso la ósmosis inversa) y la adsorción. También pueden ser químicos como el gran grupo denominado procesos avanzados de oxidación (PAO) cuyo fin es eliminar aquellos contaminantes (principalmente metales y compuestos orgánicos) que no han podido ser eliminados en los procesos anteriores. Otro tipo de procesos químicos son aquellos en los que se adicionan reactivos que se combinan con los contaminantes y por precipitación se pueden separar del agua o los que eliminan a organismos vivos, como la desinfección, entre otros.

Dado que esta investigación se enfoca a estos sistemas no convencionales, a continuación se detallan sus principios.

2.3. Procesos avanzados de oxidación química

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) se caracterizan por una secuencia de reacciones en serie, cuyo fin es lograr la completa degradación de la carga contaminante. Los PAO se subdividen en procesos fotoquímicos y procesos no-fotoquímicos. Como su nombre lo indica, los primeros requieren de la acción de fotones para mejorar su efectividad o bien para llevarse a cabo.

De acuerdo con Domènech y col. (2001), los PAO, tanto los fotoquímicos como los no fotoquímicos representan las siguientes ventajas:

- Transforman químicamente el contaminante
- Producen una degradación completa con la consecuente descomposición de los contaminantes y la oxidación de la materia orgánica
- Usualmente no generan residuos
- Son especialmente útiles para contaminantes refractarios y los transforman en productos tratables con métodos más económicos
- Se pueden tratar contaminantes a baja concentración, del orden de partes por billón
- No genera subproductos de reacción o bien, especies de baja concentración
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua
- Requieren un menor consumo de energía que los procesos terciarios convencionales
- Eliminan los efectos dañinos sobre la salud de desinfectantes y compuestos oxidantes residuales como el cloro

Los PAO generan especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) que produce la remoción de la carga contaminante:

Ozonización en medio alcalino
Ozono / H_2O_2

- Reactivo de Fenton
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis gamma (γ) y procesos con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Descarga electrohidráulica – Ultrasonido
- Oxidación en agua subcrítica y supercrítica

2.3.1. Procesos fotoquímicos

Este tipo de procesos representan varias ventajas como son (Domènech y col., 2001): la posibilidad de utilizar los procesos fotolíticos directos; evitar el uso de ozono o reducir su proporción; aumentar la velocidad de la reacción; evitar cambios drásticos de pH; aumentar la flexibilidad del sistema, ya que cuenta con una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad y reduce los costos operativos. Las técnicas empleadas han sido:

- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- UV/H₂O₂
- UV/O₃
- Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III)
- Fotocatálisis heterogénea
- Foto – Fenton

2.3.2. Fotocatálisis heterogénea

Es un proceso de oxidación avanzado que involucra la excitación directa de un material semiconductor, que será el catalizador (fotocatalizador) de la reacción, a través de fotones generados de manera artificial o capturados de una fuente natural de energía radiante.

El fotocatalizador es irradiado con cuantos de luz que producen la excitación de electrones que son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. De esta manera se genera un par de cargas, el electrón en la banda de conducción capaz de producir reacciones catódicas y el hueco fotogenerado, donde tendrán lugar las reacciones de oxidación (Fig. 2.1).

Los catalizadores que pueden usarse en esta práctica son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha como el TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, entre otros (Rajeshwar y col., 2008), siendo comúnmente usado TiO₂ por las ventajas que representa; como su bajo costo, comparado con los demás catalizadores; el fácil acceso al catalizador, ya que se encuentra en la naturaleza de esta forma; el amplio rango de uso, en términos de condiciones de laboratorio y de las aguas residuales disponibles, como por ejemplo los valores de pH.

Las principales aplicaciones de este proceso han tenido lugar en aguas residuales con concentraciones de materia orgánica que no superen 1g/L. Su efectividad radica principalmente en contaminantes no biodegradables, contaminantes peligrosos presentes

en mezclas de compuestos orgánicos complejos debido a su escasa selectividad o para contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil o poco efectivo.

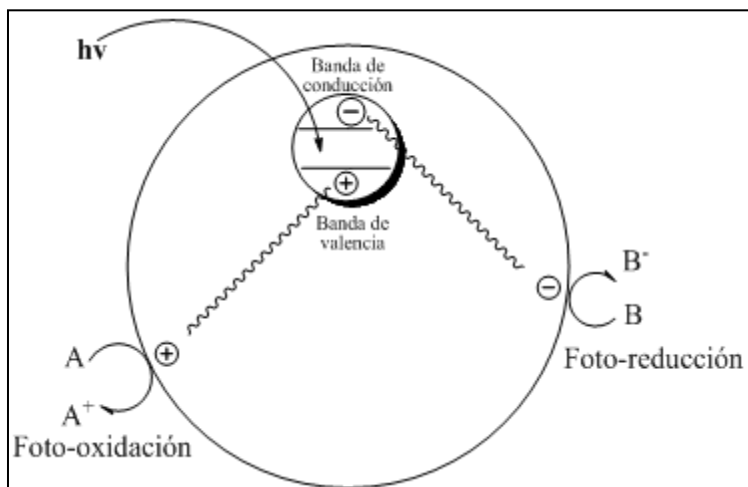


Figura 2.1. Proceso en la superficie del semiconductor – catalizador (Domènech y col., 2001)

2.3.2.1. Parámetros importantes en la fotocatalisis

Los parámetros que deben tenerse en cuenta en el proceso de oxidación-reducción por fotocatalisis (Domènech y col., 2001) son:

pH. Dependiendo del fotocatalizador puede variar, pero es un factor determinante en el éxito del proceso. Para el caso de TiO_2 , por tratarse de una especie anfótera cuyo punto isoeléctrico es variable se requiere un medio ácido con un pH entre 3 y 5.

Catalizador. Debe tener alta área superficial y una distribución de tamaño de partícula uniforme, deseablemente con partículas de forma esférica y ausencia de porosidad interna.

Temperatura. La velocidad de la reacción no se modifica apreciablemente con los cambios de temperatura.

Intensidad de la radiación. La eficacia de la reacción depende en gran medida de este factor que debe limitar la recombinación de los pares electrón-hueco. En el caso de la luz producida de manera artificial, se debe tener en cuenta la longitud de onda, el tipo de lámpara que se usará y el tipo de luz de acuerdo con la reacción que se favorecerá.

Diseño del reactor. Características que contribuyen al proceso son la geometría óptica, la distribución de la luz y el tipo de flujo.

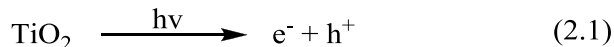
Carga contaminante. La velocidad de la reacción dependerá en gran medida de la concentración y el tipo de contaminantes presentes en el agua residual. Aunque es importante mencionar que la velocidad de descomposición no es directamente proporcional a la concentración.

Aditivos. Algunas especies presentes pueden influir en la reacción inhibiendo o acelerando el proceso.

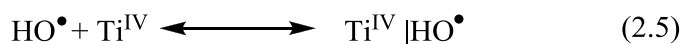
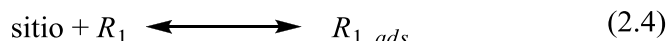
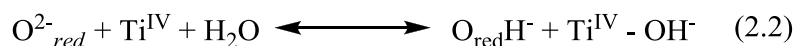
2.3.2.2. Mecanismo de reacción de la fotocatalisis heterogénea

Turchi y Ollis (1990) propusieron el siguiente esquema general de reacciones para el proceso de fotocatalisis heterogénea, empleando como catalizador TiO_2 :

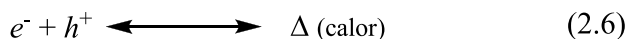
Activación



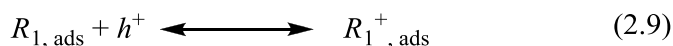
Adsorción



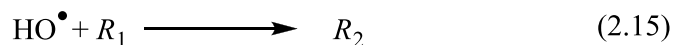
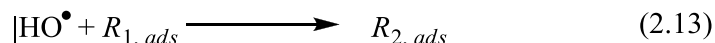
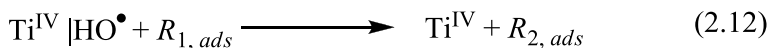
Recombinación



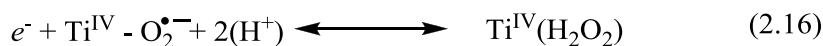
Aceptación de cargas



Ataque del radical hidroxilo



Reacciones de otros radicales



La parte más importante es, naturalmente, el catalizador. A continuación se dan algunos lineamientos al respecto.

Estructura del catalizador

El catalizador debe contar con características únicas que influyen en su eficiencia para el soporte de la reacción de fotocatalisis, como son: un alta área superficial, distribución uniforme de tamaño de partícula, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Como puede observarse en la Figura 2.2 (Gaya y Abdullah, 2008), varios semiconductores han sido utilizados en el tratamiento fotocatalítico de diferentes especies contaminantes. Entre ellos destaca el dióxido de titanio debido a que es un semiconductor con el mínimo ancho de banda de energía prohibida en la fase cristalina anatasa y, por tanto, representa una buena alternativa para este tipo de sistemas.

El dióxido de titanio existe en cuatro formas (Akpan y Hameed, 2009): anatasa, rutilo, brookita y óxido de titanio. La forma cristalina anatasa corresponde con el sistema tetragonal o bipiramidal y es comúnmente usado en fotocatalisis con luz UV. El rutilo tiene también una estructura cristalina tetragonal (prismática). La brookita es orto-rómbica, mientras el dióxido de titanio es un mineral monoclinico.

La degradación del colorante Azul Reactivo-69 por procesos tipo foto-Fenton ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$) se ha llevado a cabo a nivel de laboratorio, logrando una remoción completa de color en los primeros 30 minutos de reacción (Orozco y col., 2008).

El dióxido de titanio (TiO_2) soportado en silice (SiO_2) impregnado con especies de hierro ha probado también ser un medio eficaz para llevar a cabo reacciones de decoloración y degradación de colorantes (Hu y col., 2003). La cantidad de hierro presente en el catalizador representa una variable importante, ya que la cantidad adecuada es capaz de mejorar las propiedades fotocatalíticas del catalizador por fenómenos de absorción; pero una cantidad más alta puede inhibir el proceso fotocatalítico debido a que promoverá la recombinación de los pares electrón-hueco (Rauf y col., 2011).

Un modelo aproximado a la estructura del fotocatalizador, sin impregnar con hierro, es presentado por Hu y col. (2003), el cual se ilustra en la Figura 2.3. Esta estructura del catalizador muestra átomos de oxígeno disponibles para dopar con especies de hierro. Es importante considerar y estudiar este esquema, ya que las características físicas y ópticas del catalizador influyen en el mecanismo de adsorción de la moléculas de colorante sobre la superficie del catalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y, por ende, en la cinética de degradación de los colorantes.

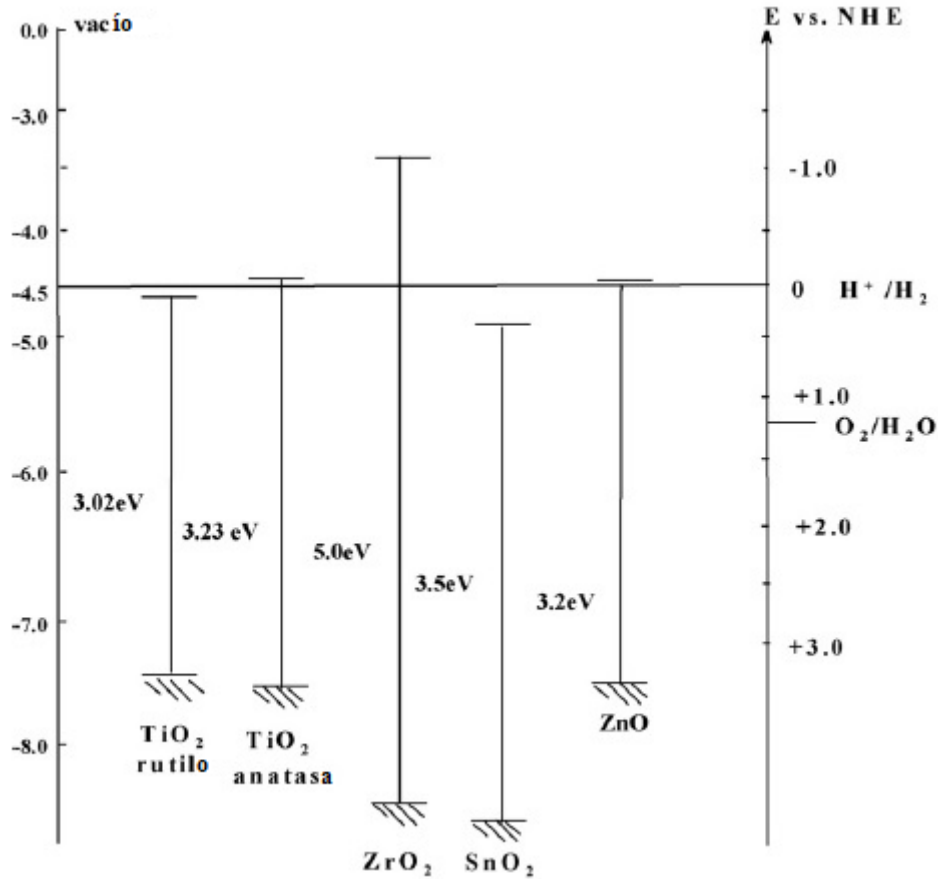


Figura 2.2. Anchos de banda prohibida para catalizadores empleados en diferentes investigaciones (Gaya y Abdullah, 2008)

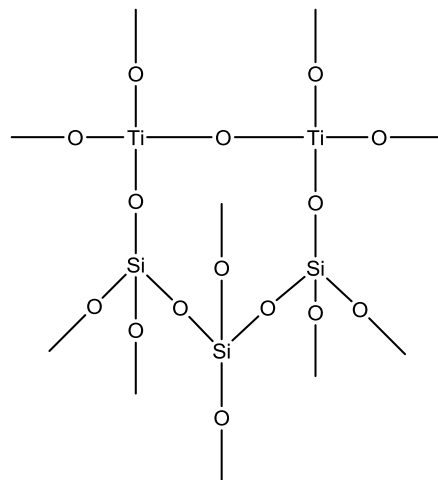


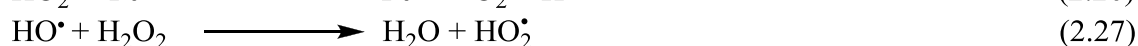
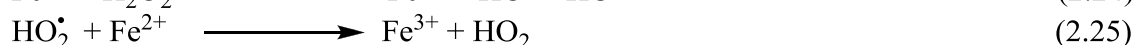
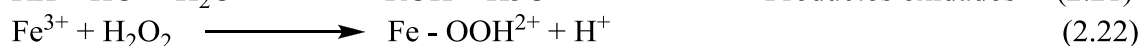
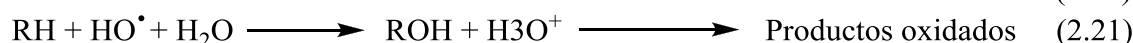
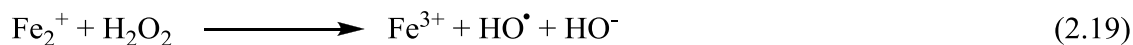
Figura 2.3. Modelo de estructura del fotocatalizador TiO_2/SiO_2 (Hu y col., 2003)

El objetivo de dopar el catalizador con hierro es promover el desplazamiento de la banda de absorción del catalizador hacia la región visible del espectro, aumentando de esta manera la eficiencia, mejorando las condiciones y reduciendo los costos operacionales en el sistema.

2.3.3. Foto – Fenton

El proceso de oxidación Fenton (Fenton, 1894), consistente en el empleo de peróxido de hidrógeno y sales de hierro (II) en medio ácido para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales HO^\bullet , los cuales oxidan la materia orgánica presente en el agua residual, supone una alternativa eficaz para el tratamiento de aguas residuales de origen textil (Aguado-Alonso, 2009).

El esquema de reacciones es el siguiente (Haber y Weiss, 1934; Domènech y col., 2001):



Las ventajas que representa este método según Aguado-Alonso (2009) y Domènech y col. (2001) son el bajo costo del precursor de Fe^{2+} , la fácil utilización del peróxido de hidrógeno y su descomposición en productos inocuos para el ambiente y la sencilla instalación de un espacio para este tipo de procesos a gran escala. Entre sus desventajas se tiene el alto costo del peróxido.

La eficiencia del proceso depende de varios factores como el pH, ya que el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ presenta su máxima actividad catalítica a pH 2.8-3.0. La temperatura, la dosis de catalizador y la concentración de peróxido son otros factores relevantes.

Este proceso de oxidación carece de selectividad o especificidad, con lo cual aumenta su importancia para el tratamiento de aguas residuales. Se han obtenido buenos resultados empleando simultáneamente el reactivo de Fenton y lámparas de luz UV, rescatando la importancia de las características del material de partida (Pérez y col., 2002).

Este proceso se tiene en cuenta, ya que durante el tratamiento es posible que parte del hierro en la superficie del catalizador se desorba y ocurran reacciones tipo Fenton en la solución, a pesar de que se tenga una cantidad de H_2O_2 relativamente baja.

Ghodbane y Hamdaoui (2010) degradaron el colorante textil antraquinónico Azul Ácido 25 por el proceso Fenton, empleando un sistema $\text{Fe(II)}/\text{UV}$. Los resultados demostraron que la mejor concentración de partida es de 30mg/L Fe(II) y demostraron que una alta acidez del medio influye directamente en la eficiencia de la reacción. De igual manera, el colorante Azul Reactivo 4 ha sido degradado empleando un sistema $\text{Fe(III)}/\text{TiO}_2$ durante

60 minutos, luego de un baño ultrasónico, obteniendo remociones mayores al 90% (Jamalluddin y Abdullah, 2011).

Las ventajas que representa la oxidación de colorantes por la reacción de Fenton aunadas a las ventajas del proceso de fotocatalisis heterogénea se reflejan en un tratamiento altamente eficaz para la detoxificación de aguas residuales de la industria textil.

2.4. Agentes contaminantes del agua

Los tratamientos primarios y secundarios de aguas residuales resultan ser poco efectivos para los colorantes textiles, debido a su estabilidad química y su condición no biodegradable, provocando un gran impacto ambiental (Gutowska y col., 2007).

Dentro de los agentes contaminantes destacan aquellas moléculas químicas que son difícilmente descompuestas por los sistemas de tratamiento convencionales. Unas de ellas son las conformadas por los colorantes textiles, que son el objeto de esta investigación y que se describen a continuación.

2.4.1. Colorantes textiles

Los colorantes están compuestos por tres entidades que definen su comportamiento y caracterización química:

Cromóforo. Es la sección de la molécula (el radical) que contiene el grupo funcional encargado de definir el color del compuesto.

Auxocromo. Es la zona de la molécula que intensifica la coloración y mejora la afinidad del colorante con la fibra.

Cromógeno. La estructura completa que incluye el radical y el auxocromo recibe el nombre de cromógeno.

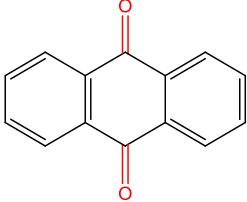
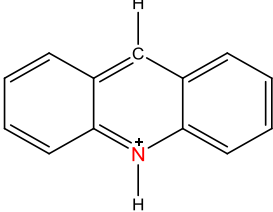
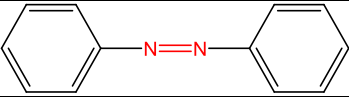
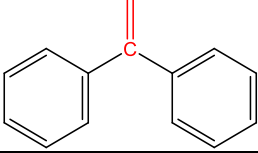
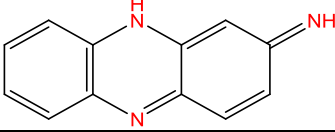
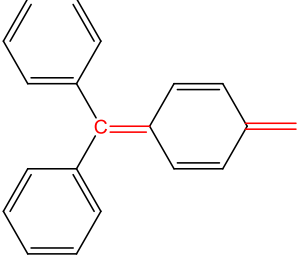
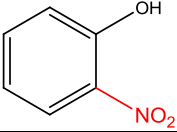
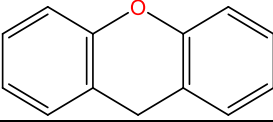
Los colorantes se clasifican de acuerdo con el grupo cromóforo en los tipos que se describen la Tabla 2.1.

La sección seleccionada corresponde al cromóforo, es decir, la parte de la molécula encargada del color y de acuerdo con esta estructura se clasifican los colorantes.

Los colorantes antraquinónicos se clasifican como los segundos más importantes, luego de los colorantes azoicos.

Los colorantes antraquinónicos son un grupo de compuestos derivados de la antraquinona. Se obtienen principalmente por oxidación de derivados antraquinónicos en medio básico y tiñen fuertemente los tejidos, debido a su estabilidad.

Tabla 2.1. Clasificación de colorantes. Basado en Rauf y col. (2011)

Tipo	Estructura
Antraquinónico	
Acridina	
Azoico	
Diarilmetano	
Quinona – Imina	
Triarilmetano	
Nitro	
Xanteno	

A continuación se describe el colorante modelo que se empleará en esta investigación.

Colorante modelo Azul Reactivo 69

De acuerdo con el llamado índice de colores, *C.I.*, por sus siglas en inglés, el Azul Reactivo 69, corresponde a un colorante de tipo reactivo, usado principalmente en la tinción de lanas y algodón (fibras naturales). La Figura 2.4 presenta su estructura química.

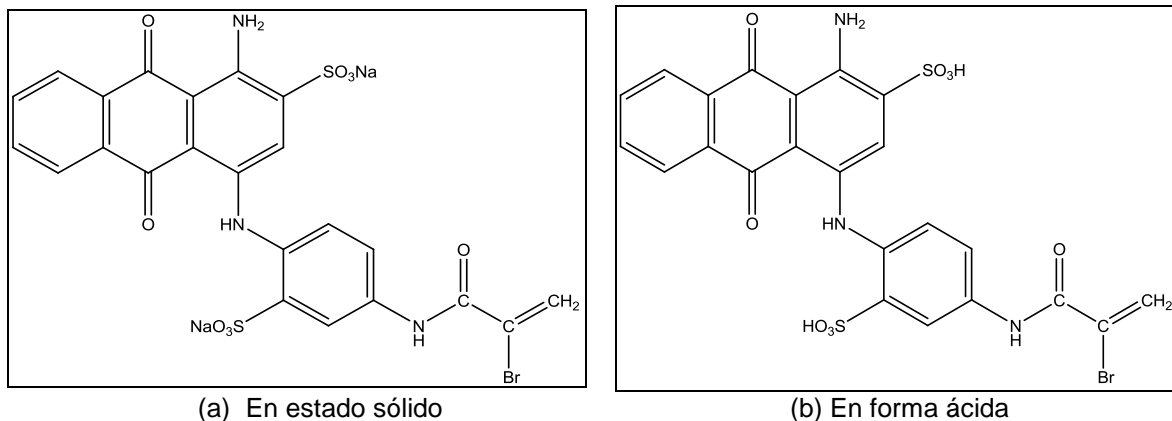


Figura 2.4. Estructura del colorante

Su nombre en forma de sal (Figura 2.4a) es 1-amino-4-[4-[(2-bromo-1-oxo-2-propen-1-il)amino]-2-sulfofenil]amino]-9-10-dihidro-9,10-dioxoantraceno-2-sulfonato de sodio (1:2). La Figura 2.4b recibe el nombre de ácido 2-antraceno sulfónico, 1-amino-4-[4-[(2-bromo-1-oxo-2-propen-1-il)amino]-2-sulfofenil]amino]-9-10-dihidro-9,10-dioxo sal de sodio (1:2). Otros nombres característicos del Azul Reactivo-69 son Azul Lanazol-3G y Azul Astrazol AG-3G. CAS 59800-32-7 C.I. 612037 (*Color Index*).

El colorante Azul Reactivo-69 es una molécula de masa³ molecular de 666.4 g/mol, cuya fórmula química es C₂₃H₁₄BrN₃Na₂O₉S₂. Los grupos funcionales presentes corresponden a: amina primaria y secundaria, amida, derivado antraquinónico, sulfonato, halógeno, enolato y anillo bencénico trisustituido, derivado de la anilina.

Este colorante es clasificado como reactivo debido a la presencia del grupo α-bromo acrilamido, el cual forma un enlace covalente con la fibra durante el proceso de tinción.

³ El **peso**, en física, es la medida de la fuerza que ejerce la gravedad sobre la masa de un cuerpo. Normalmente, se considera respecto de la fuerza de gravedad terrestre. El peso depende de la intensidad del campo gravitatorio, de la posición relativa de los cuerpos y de la masa de los mismos. La **masa** es una propiedad característica de los cuerpos: La cantidad de materia no depende de la intensidad del campo gravitatorio, ni de su posición en el espacio. Por ejemplo, una persona de 60 kg de **masa**, pesa 60 **kg-fuerza** en la superficie de la Tierra; pero, la misma persona, en la superficie de la Luna pesaría sólo unos 10 kg-fuerza; sin embargo, su masa seguirá siendo de 60 kg. Las unidades de **peso** y **masa** tienen una larga historia compartida, en parte porque su diferencia no fue bien entendida cuando dichas unidades comenzaron a utilizarse. Cotidianamente, el término "peso" se utiliza a menudo **erróneamente** como sinónimo de masa. La unidad de masa del Sistema Internacional, SI, es el kilogramo, kg (<http://en.wikipedia.org/wiki/mass>)

El grupo responsable del color en la molécula corresponde al grupo quinoide que genera su clasificación como antraquinónico. El grupo auxocromo es la parte de la molécula que corresponde al grupo sulfónico, al cual debe la fijación del color.

La fórmula química en su forma ácida es $C_{23}H_{16}BrN_3O_9S_2$ con masa molecular más baja que en su forma de la sal de sodio; para este caso corresponde a 622.4 g/mol.

Se disocia en agua adquiriendo su conformación iónica mediante la separación de los dos átomos de sodio de los correspondientes grupos sulfonato, de donde posteriormente se anclará la molécula al catalizador, como lo reporta el estudio de Orozco y col. (2008).

El colorante AR-69 (también conocido como Azul Lanazol 3G) tiene gran afinidad con las fibras como refleja el estudio de extracción de colorantes de fibras textiles de Macrae y Smalldon (1979). Esto puede atribuirse al establecimiento de un enlace covalente entre el colorante y la celulosa, característico de los colorantes de tipo reactivo.

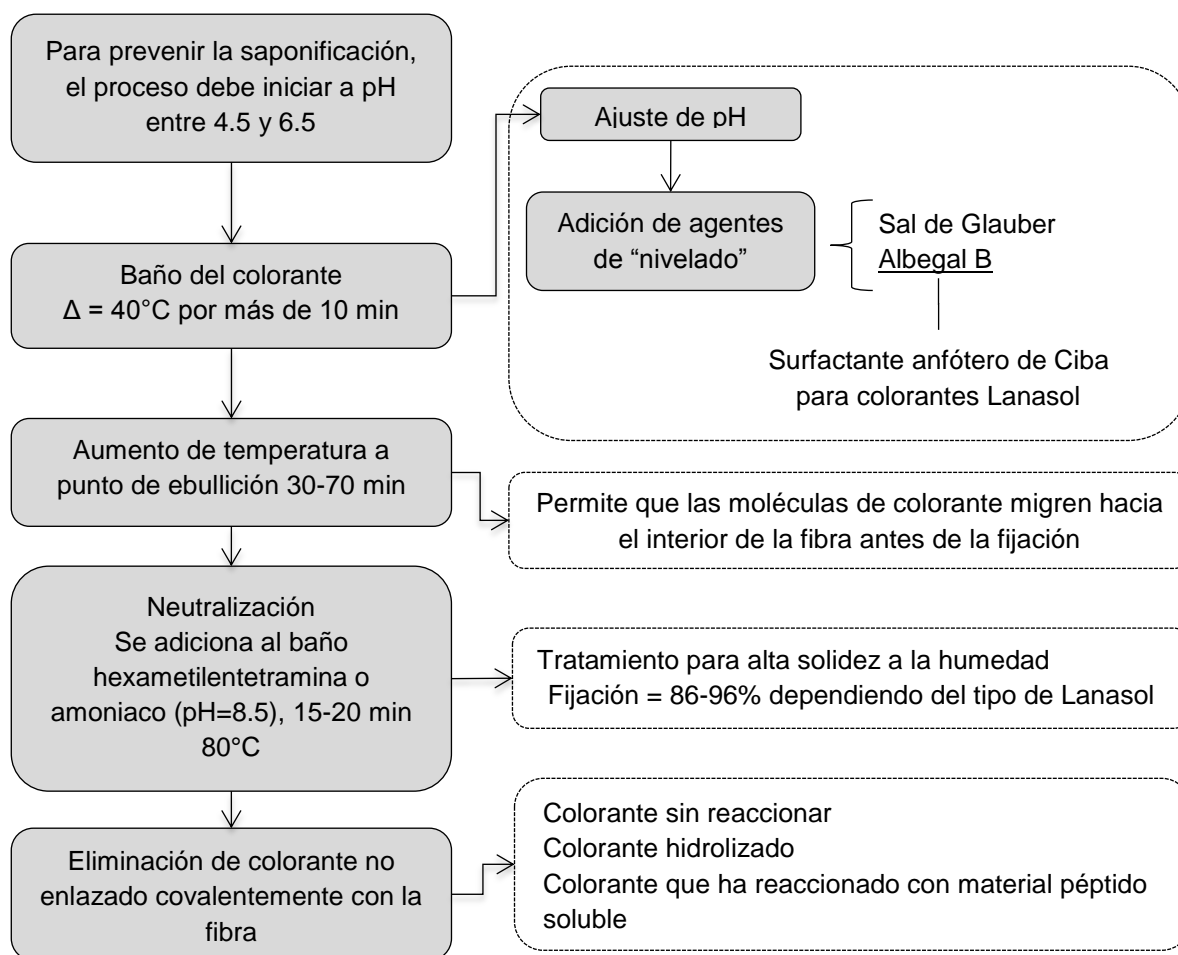


Figura 2.5. Procedimiento de tinción con colorantes textiles tipo Lanazol (Church y col., 1999)

Los colorantes Lanazol son aquellos que tienen la capacidad de teñir la lana. Ésta corresponde a otra clasificación de los colorantes, de acuerdo con el tipo de fibra que pueden teñir, de allí que el nombre común del colorante sea Azul Lanazol 3G. Su

procedimiento de tinción puede observarse en la Figura 2.5. Durante la etapa final del proceso puede eliminarse entre 4 y 14% de colorante (Church y col., 1999), dependiendo del tipo de Lanazol empleado, puesto que es el remanente del compuesto sin reaccionar o que se ha hidrolizado.

Para entender mejor el proceso de tinción es importante reconocer el mecanismo de reacción entre los colorantes tipo Lanazol y la fibra. En la Figura 2.6 se presenta una aproximación al mecanismo de reacción entre el grupo α -bromoacrilamido y la lana (Church y col., 1999). Este grupo funcional es el que confiere la característica de reactivo al colorante modelo en estudio y permite su unión a las fibras, principalmente lana y algodón, mediante un enlace covalente.

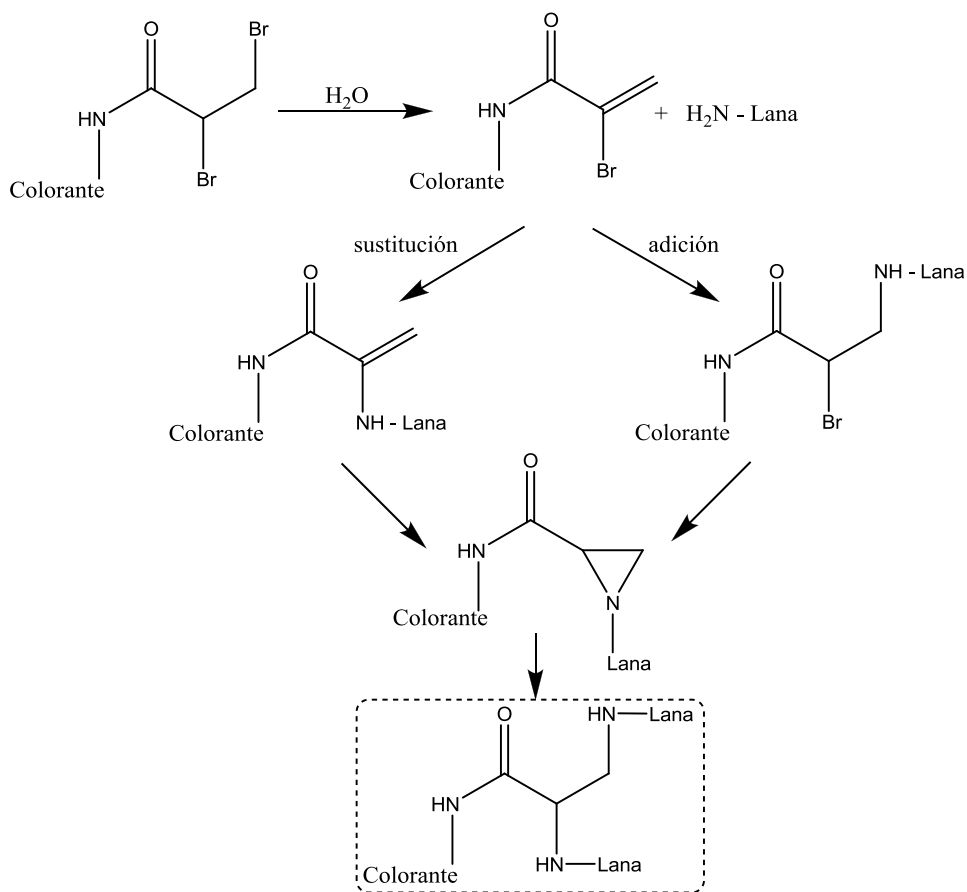


Figura 2.6. Mecanismo de reacción de colorantes Lanazol y la lana (Church y col., 1999)

Por otro lado, existen reportes de diferentes investigadores en el establecimiento de mecanismos de reacción de la fotodegradación de colorantes principalmente azoicos (Carneiro y col., 2007; Gomathi-Devi y col., 2009) pero en cuanto a colorantes antraquinónicos hay pocos reportes que reflejen investigaciones en este sentido. Con referencia al colorante modelo seleccionado para esta investigación (AR69) se han

realizado degradaciones por medio de procesos avanzados de bio-oxidación como reportan Bani y col. (2008).

2.4.1.1. Mecanismos de degradación de colorantes textiles antraquinónicos

La degradación de colorantes de la industria textil ha adquirido mayor relevancia por su amplia utilización. Debido a que los colorantes son altamente persistentes, no pueden tratarse las aguas que los contienen por métodos primarios y secundarios convencionales, por lo cual se utilizan métodos de oxidación avanzada, siendo los de tipo azoico los que reportan más eficiencia en los informes publicados para diferentes técnicas de degradación. De hecho, es de los que hay más información.

Tal es el caso de la degradación de un colorante de tipo azoico (Naranja Reactivo-113) por parte de Gutowska y col. (2007), a través del cual se establecen comparaciones entre reacciones tipo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y ozono. A pesar de la decoloración al 100%, se obtuvo como resultado una degradación incompleta y, en comparación, el tratamiento con ozono es más efectivo que el tratamiento tipo Fenton para este caso. El mecanismo de reacción que se presenta comienza con la ruptura del enlace $\text{N}=\text{N}$ y la consecuente ruptura del enlace de la amina secundaria originando tres compuestos: benceno y naftaleno mono-sustituido y la correspondiente triazina. Posteriormente, se produce la degradación de los anillos aromáticos.

Entre los colorantes de tipo triarilmetano, se encuentra el colorante Victoria Azul R (Mai y col., 2008), donde se obtiene una remoción de color del 82.8% por tratamiento fotocatalítico con dióxido de titanio tipo anatasa y lámparas de luz UV. Se separaron e identificaron 44 intermediarios. El mecanismo que proponen los autores resalta el rompimiento del doble enlace carbono-carbono, con la consecuente formación de una cetona que, por fraccionamientos sucesivos y salida de aldehídos, generará los productos finales de degradación.

Algunos de los estudios en torno a la degradación de colorantes antraquinónicos se relacionan en la Tabla 2.2. En estos casos, se realiza el tratamiento fotocatalítico con el fin de evaluar las características del catalizador (eficiencia del TiO_2 en sus diferentes formas). El seguimiento del proceso se lleva a cabo mediante espectroscopía UV-Vis y mediciones de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno en algunos casos.

A pesar de que los colorantes antraquinónicos ocupan el segundo lugar en importancia y uso, las investigaciones que giran en torno a la decoloración y degradación de los compuestos son pocas. Sólo en algunos casos se reportan posibles intermediarios y se propone un esquema de reacción de acuerdo con los resultados obtenidos, principalmente por métodos cromatográficos.

En el caso de la degradación de colorantes antraquinónicos, el colorante Azul Reactivo 4, ha sido degradado en presencia de TiO_2 (Degussa P-25) y luz solar. Transcurridas 24 horas, se obtiene la degradación completa del colorante y los productos finales son CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ (Neppolian y col., 2002).

Saquib y Muneer (2002) proponen un mecanismo para la degradación del colorante antraquinónico Azul Remazol Brillante R, también conocido por su estructura como Azul Reactivo 19, en presencia de dióxido de titanio y agentes oxidantes. El mecanismo de la Figura 2.7 está propuesto con base en los hallazgos por cromatografía de gases/espectrometría de masas.

Bouzaida y col. (2004) identificaron algunos intermediarios tras la degradación por fotocatalisis heterogénea del colorante Azul Ácido 25 en presencia del material Degussa P25 y luz UV durante 480 minutos de degradación. La técnica empleada para la identificación de intermediarios consiste en cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas y se pueden observar en la Figura 2.8.

Tabla 2.2. Colorantes antraquinónicos degradados por tratamiento fotocatalítico

Colorante antraquinónico	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Radiación	Catalizador	Tiempo de seguimiento (min)	Referencia
Alizarina Cyanine Green	640	UV	CS TiO ₂ y Degussa P25	120	Vinu y col. (2010)
Azul Solvente 59	641				
Azul Ácido 45	$\lambda_{\text{máx}}$	UV y solar	Degussa P25 y Hombikat UV100	100	Tariq y col. (2008)
Azul Ácido 40	620	UV	Degussa P25	60	Tang y An (1995)
Azul Brillante Reactivo X-BR	$\lambda_{\text{máx}}$	UV	TiO ₂ Nanotubos y P25	120	Sun y col. (2012)
Azul Brillante Reactivo X-NR	600	UV/Vis	N-TiO ₂	120	Hu y col. (2010)
Azul Reactivo 19	592	UV	TiO ₂ y ZnO	30	Lizama y col. (2002)
Azul Reactivo 19	590	UV	TiO ₂ y ZnO	60	Peralta-Zamora y col. (1999)
Azul Reactivo 19	580	UV	TiO ₂ /C	60	da Costa y col.(2012)
Azul Reactivo 4	596	-	TiO ₂ nanotubos (sonólisis)	70	Pang y Abdullah (2012)
Azul Reactivo 4	596 y 253	UV y solar	Degussa P25	1440	Neppolian y col. (2002)
Azul Reactivo KBL	591	UV	Tiona PC 500 - Al	-	Harrelkas y col. (2008)
Rojo de Alizarina S	$\lambda_{\text{máx}}$	UV	N-TiO ₂	120	Babu y col. (2011)
Rojo Alizarina	532	UV	Degussa P25	60	Mahmood y col. (2009)
Violeta Ácido 43	560	UV	TiO ₂ nanopartículas 5-SA-TiO ₂ (sintetizado por el método sol-gel)	1440	Li y col. (2012)

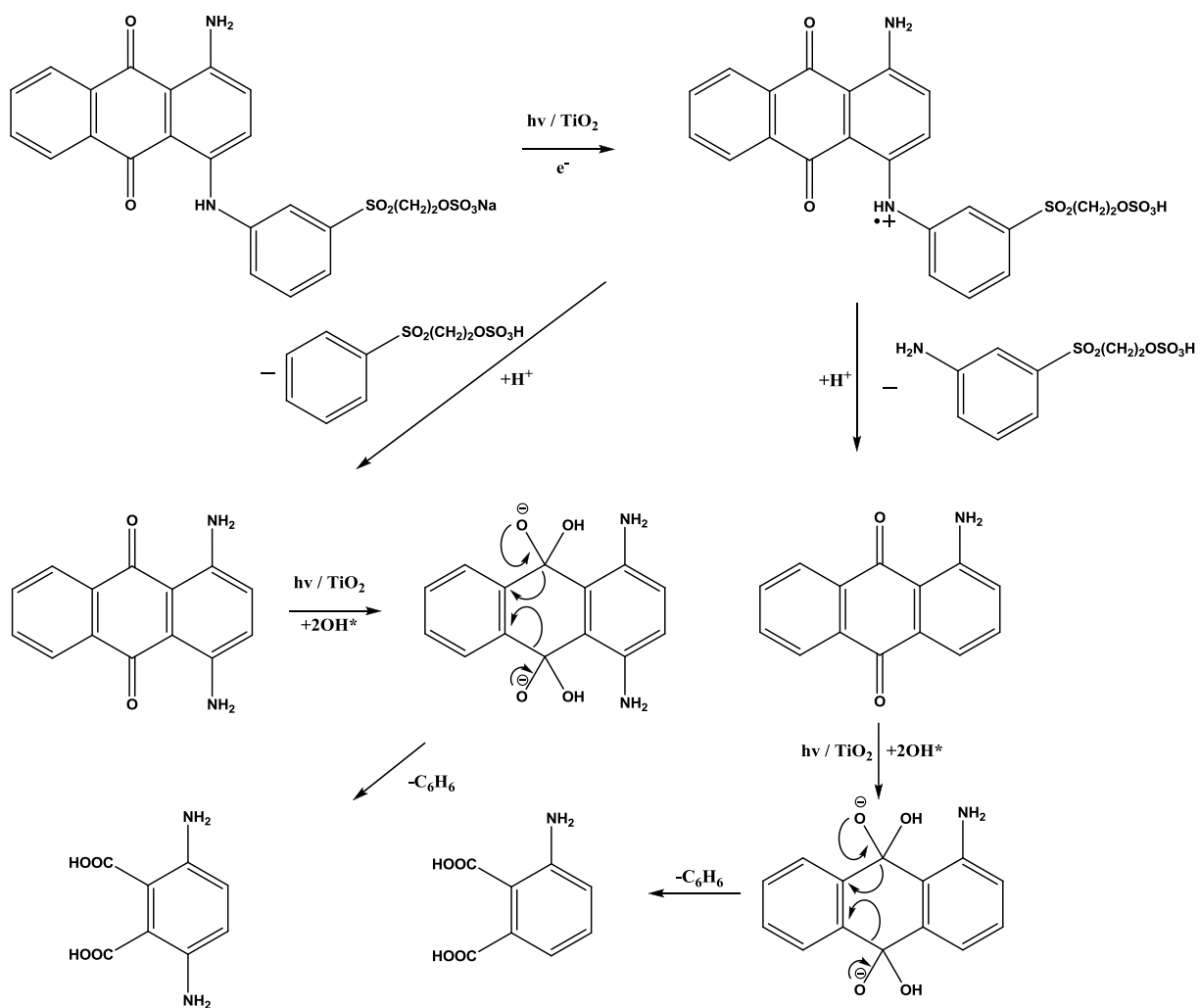


Figura 2.7a. Esquemas de degradación del colorante Azul Reactivo 19 (RB19) (Saqib y Muneer, 2002)

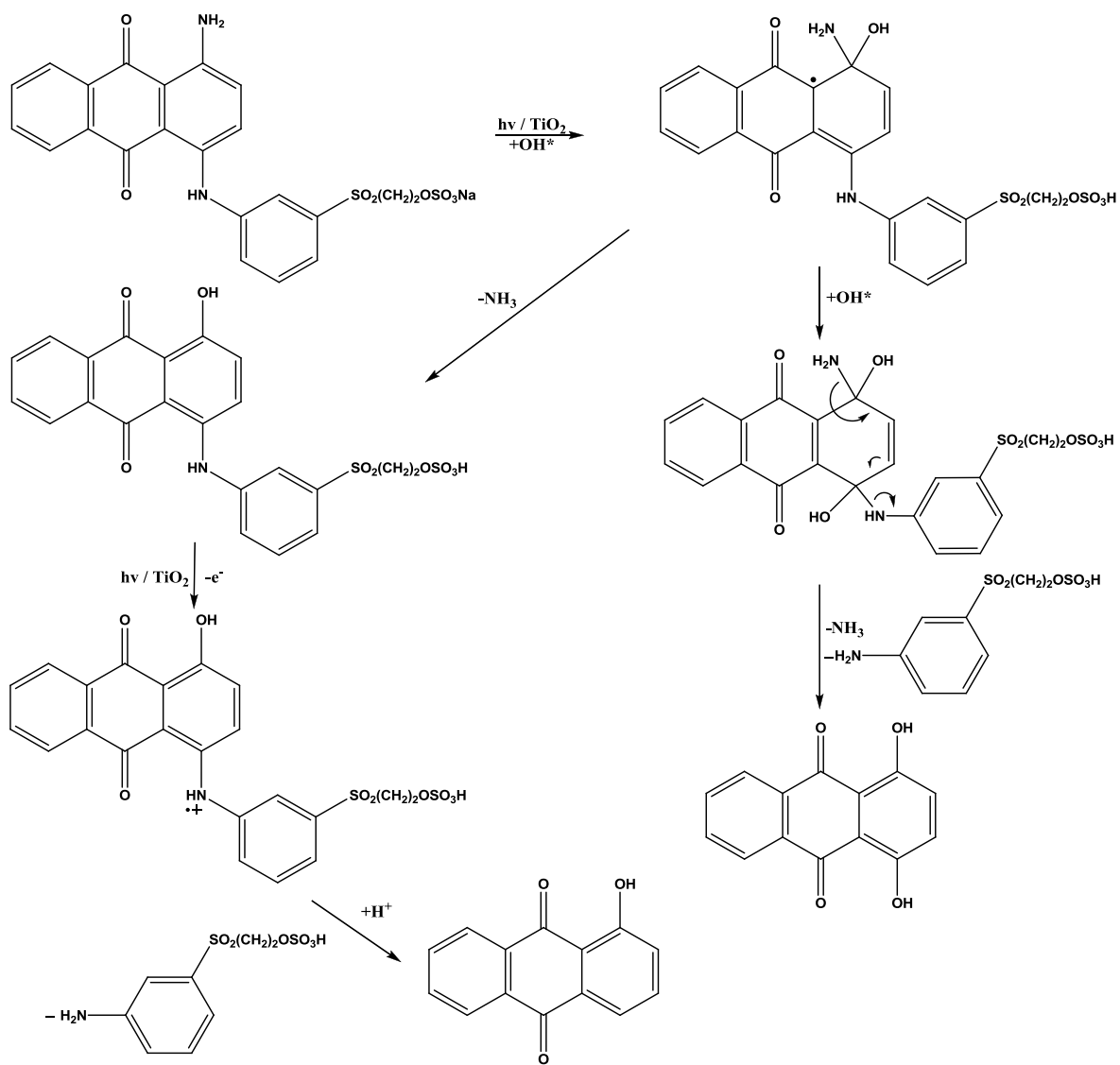


Figura 2.7b. Esquemas de degradación del colorante Azul Reactivo 19 (RB19) (Saquib y Muneer, 2002)

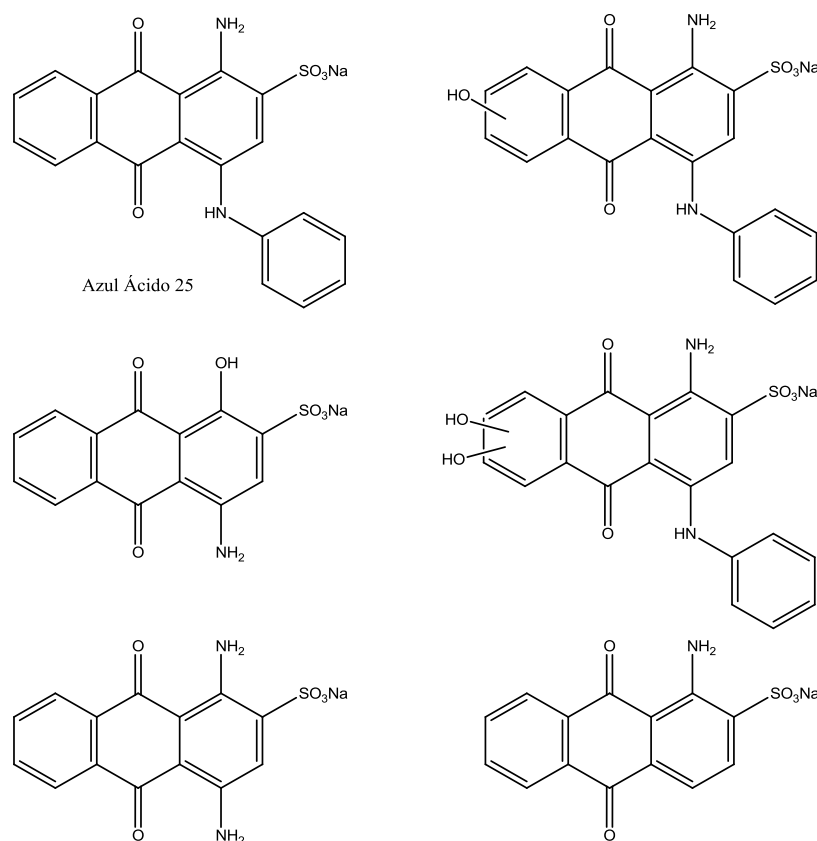


Figura 2.8. Intermediarios detectados por CLAR-EM para la degradación fotocatalítica del Azul Ácido 25 (AB25) (Bouzaida y col., 2004)

Por su parte He y col. (2008) propusieron un mecanismo de degradación del colorante Azul Reactivo 19 en un tratamiento de ozonización combinado con sonólisis basados en los compuestos intermediarios determinados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (Figura 2.9). Algunos de los intermediarios identificados son anilina, ácido ftálico, quinona, ácido oxálico, ácido acético, entre otros.

En un trabajo posterior, Gözmen y col. (2009) realizan una evaluación más detallada de la degradación del colorante antraquinónico Azul Reactivo 4 por tres diferentes procesos avanzados de oxidación (PAO): oxidación húmeda con aire, oxidación húmeda con peróxido y oxidación fotocatalítica, utilizando para el último proceso peryodato como agente oxidante. En términos de tiempo, el que reporta mejores resultados es la oxidación húmeda con peróxido. Por su parte, el tratamiento fotocatalítico, aunque reporta una degradación del 99% su proceso necesita 60min.

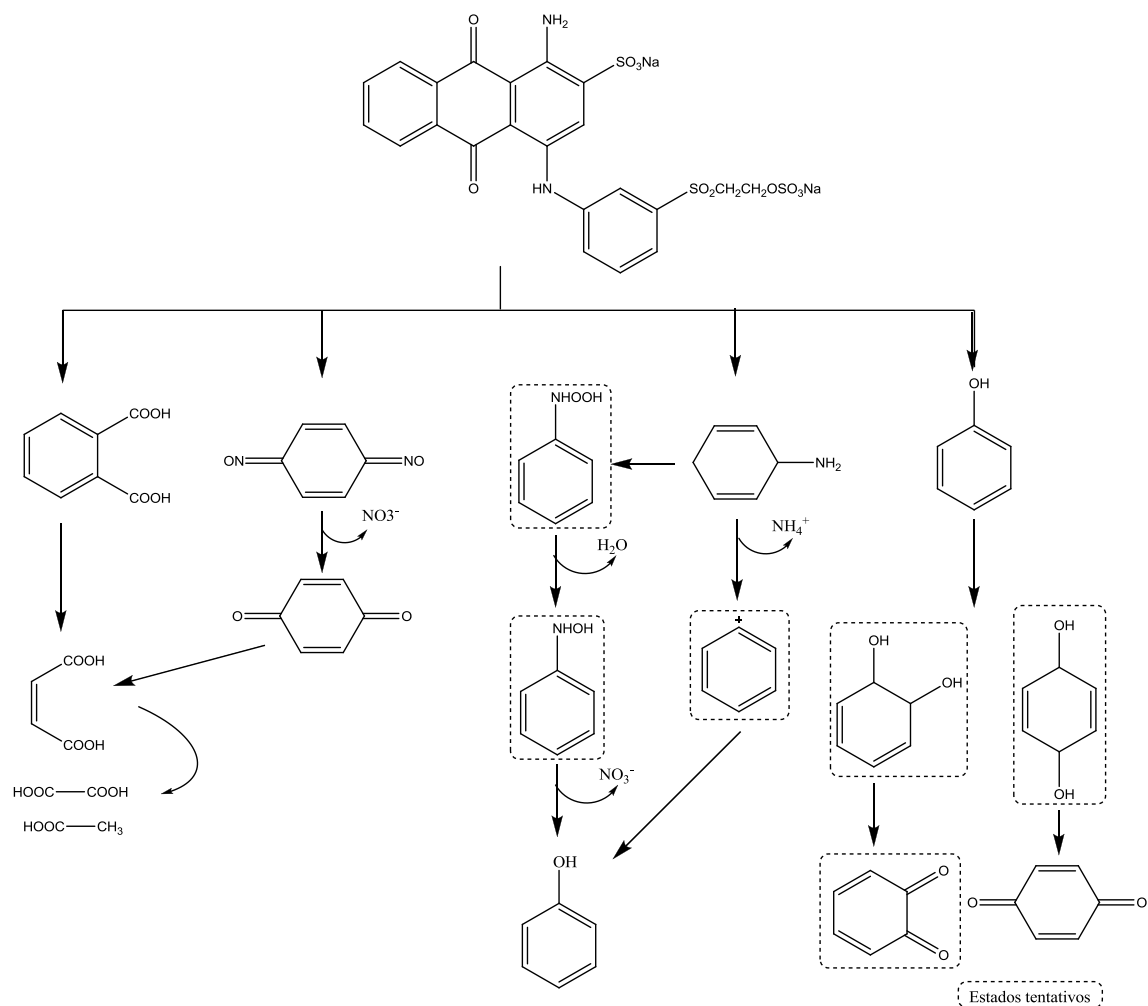


Figura 2.9. Propuesta de mecanismo de degradación del Azul Reactivo 19 (RB19) (He y col., 2008)

En el mecanismo de degradación se propone el ataque del radical hidroxilo a la amina y al sulfonato que se encuentran enlazados al grupo antraquinónico. La consecuente generación de compuestos más pequeños involucra intermediarios tales como derivados del fenol, de la triazina y de la quinona (Figura 2.10).

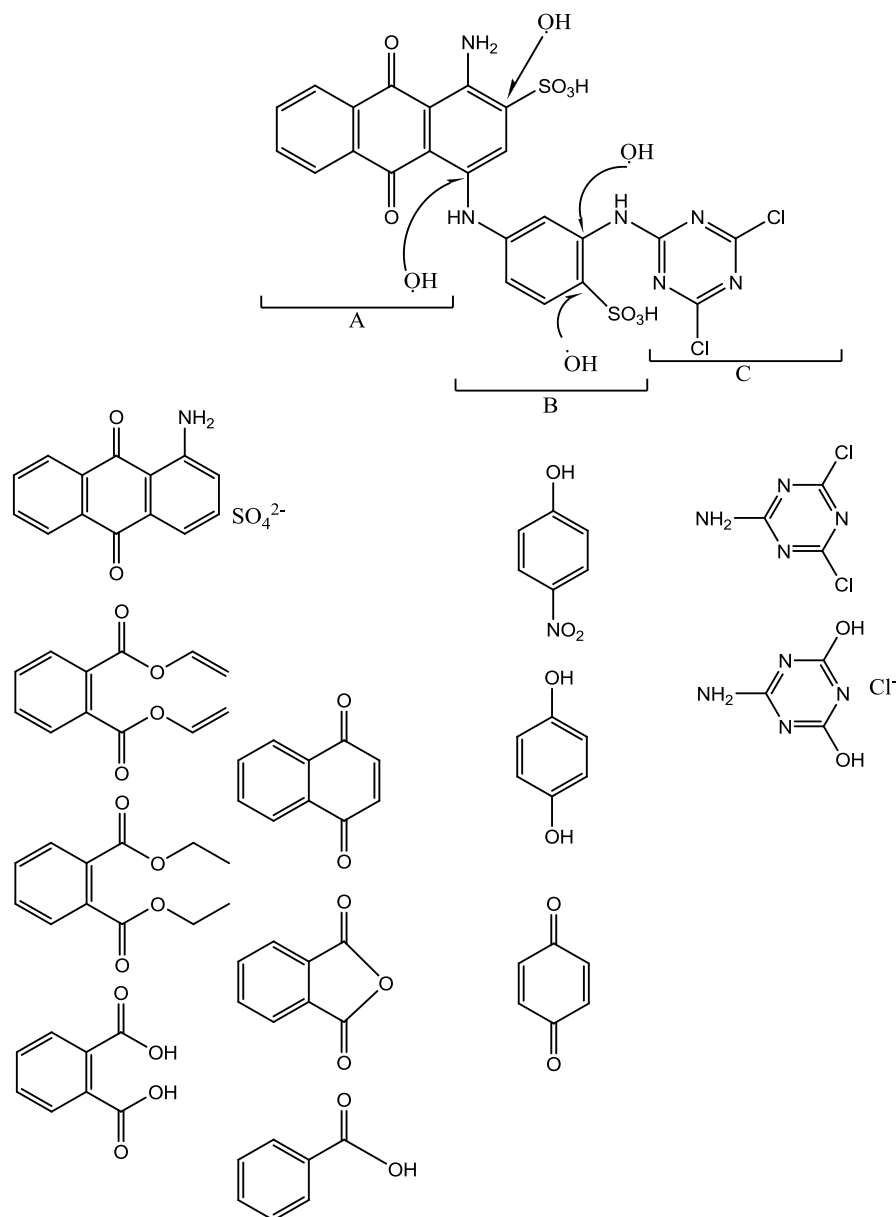


Figura 2.10. Propuesta de mecanismo de degradación Azul Reactivo 4 (RB4) (Gözmen y col., 2009)

Marques y col. (2010) degradaron el colorante Azul Reactivo 19, también conocido como Brillante Remazol, en presencia del catalizador de TiO_2 dopado con nitrógeno e irradiado con luz ultravioleta/visible. Los autores proponen un mecanismo de degradación teórico, basado en los resultados obtenidos por estudios de otros autores. De acuerdo con sus aproximaciones, la interacción de los radicales hidroxilo con el enlace C-N ocasiona una primera ruptura. Posteriormente, la oxidación de los anillos da lugar a la formación del ácido ftálico y dependiendo de las condiciones de la reacción, pueden producirse quinonas, fenol y estructuras de cadena abierta (Figura 2.11).

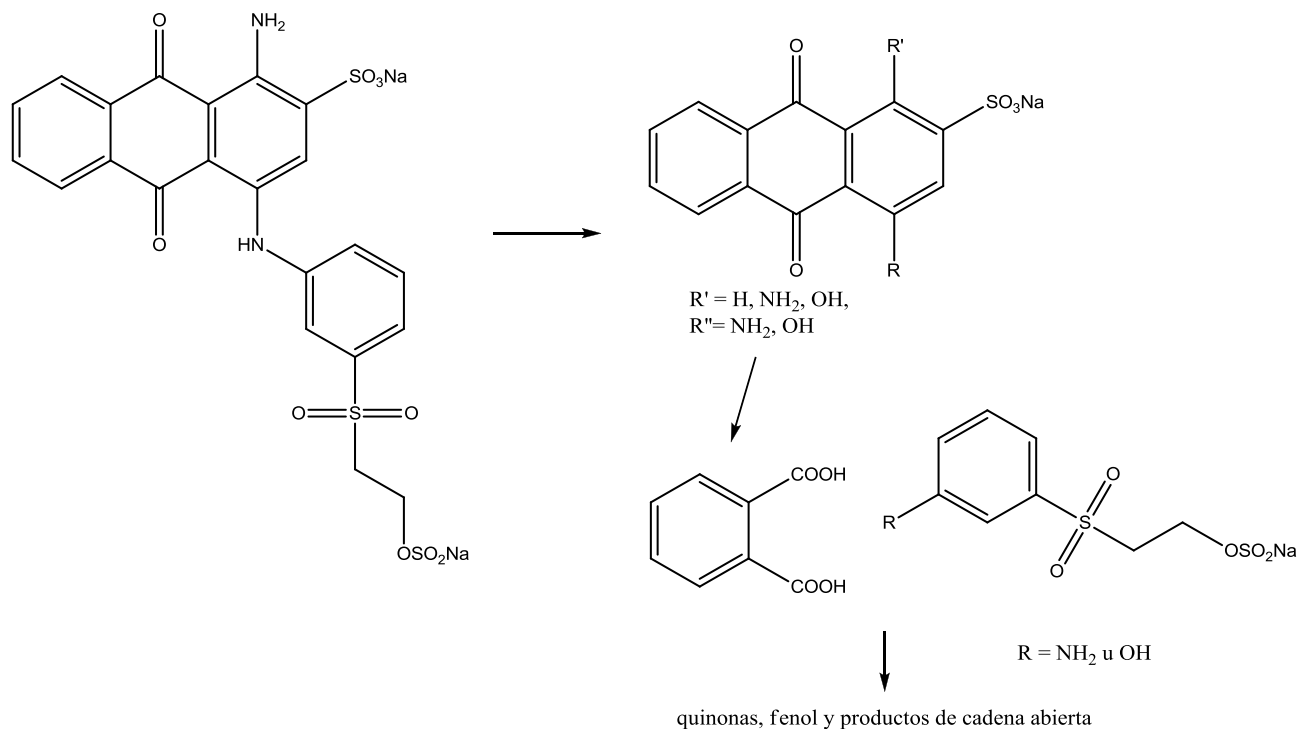


Figura 2.11. Propuesta de degradación del Azul Reactivo 19 (RB19) (Marques y col., 2010)

La degradación fotocatalítica del colorante Azul Brillante Reactivo KN-R en presencia de TiO_2 y luz UV, genera como resultado un 97.7% de remoción de color, 57.6% de reducción en carbono orgánico total y 72.2% en demanda química de oxígeno tras 3 horas de tratamiento (Liu y col., 2010).

Los intermediarios se identificaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con el fin de proponer un mecanismo de degradación. *O*-xileno, dimetilbenceno y derivados del ácido ftálico fueron algunos compuestos detectados tras 30 y 60 minutos de degradación (con diferencia de intensidad) como puede observarse en la Figura 2.12.

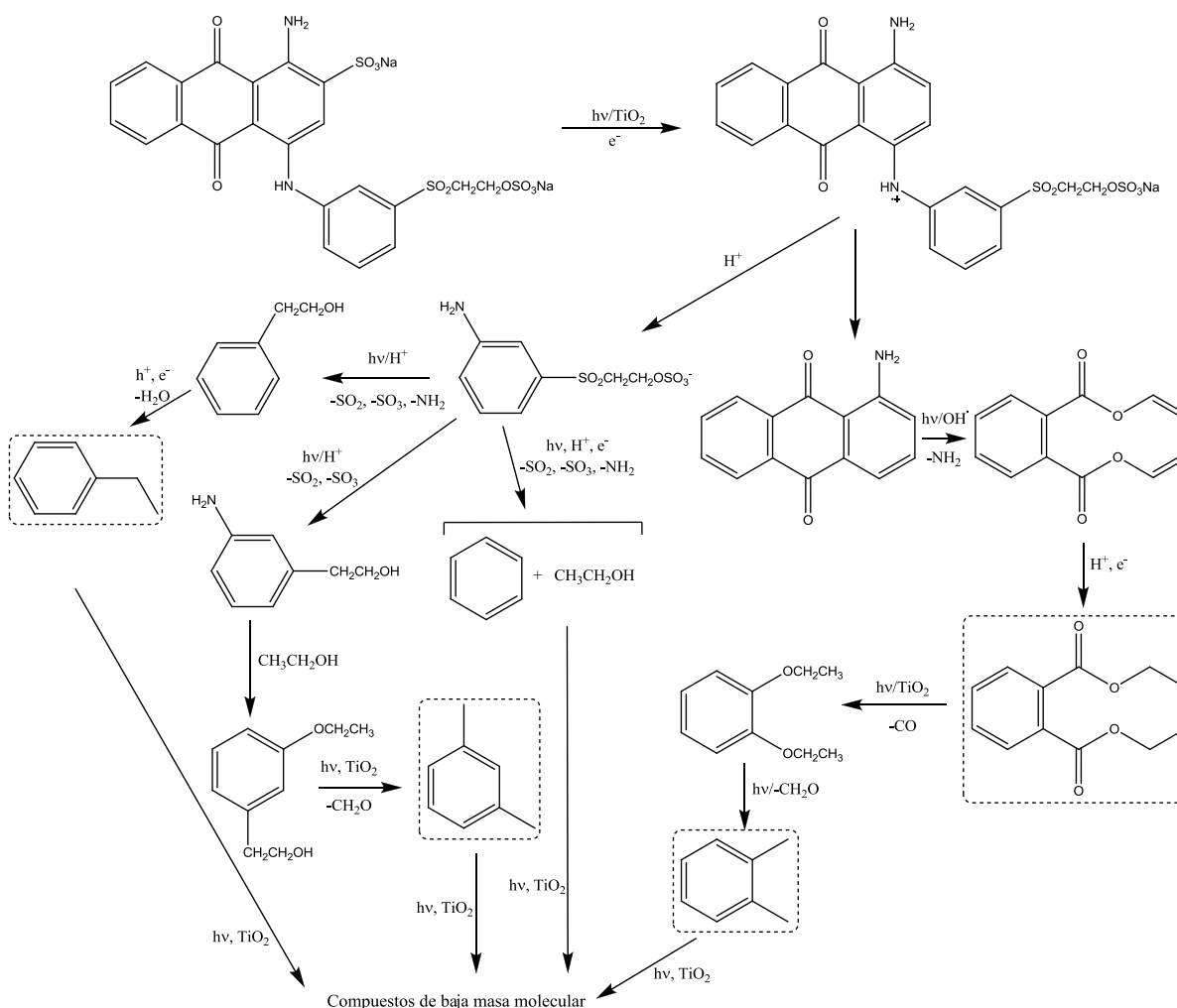


Figura 2.12. Propuesta de un mecanismo de degradación fotocatalítica del Azul Brillante Reactivo KN-R (RBB KN-R) (Liu y col., 2010)

El colorante antraquinónico Rojo Alizarin fue degradado por Jin y col. (2011) en un tratamiento fotocatalítico y electrosorción durante 240 minutos, conformados por un electrodo de TiO_2 /aerogel de carbono en presencia de luz ultravioleta. Para la determinación de compuestos intermediarios, se recurre a la técnica analítica de cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (*HPLC*, por sus siglas en inglés) donde se verifica como primer paso la ruptura de la especie cromófora, en este caso, la base antraquinónica, en compuestos como son el ácido ftálico, fenol, hidroquinona y quinona. La segunda fase implica la apertura de los anillos, obteniendo estructuras alifáticas de tipo ácido orgánico como son el ácido maleico y el ácido oxálico. Finalmente, se obtiene la degradación completa del colorante, con CO_2 y H_2O como únicos productos (Figura 2.13).

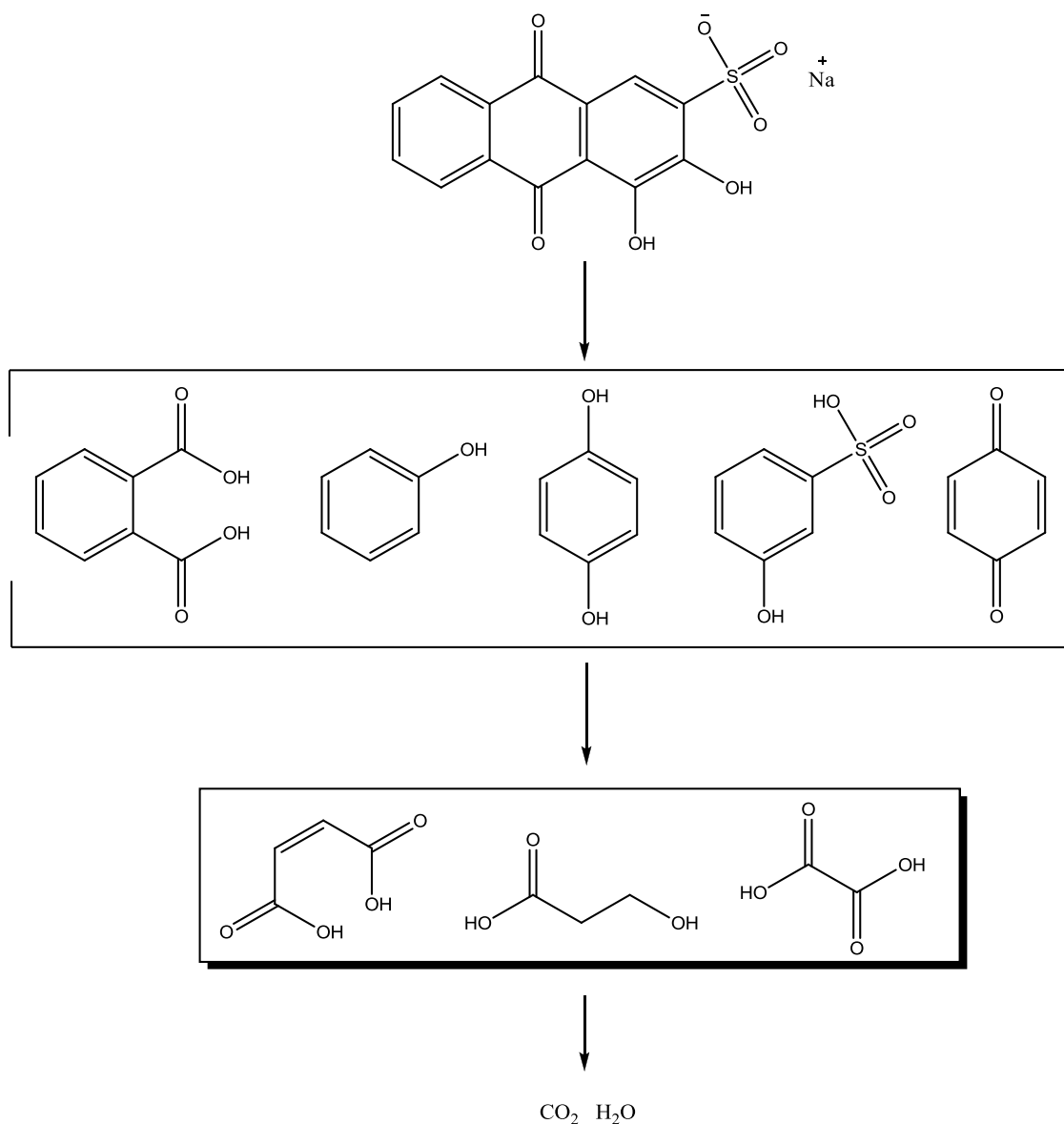


Figura 2.13. Propuesta de degradación del colorante Rojo Alizarina (AR) (Jin y col., 2011)

Khataee y col. (2011) degradaron el colorante Verde Ácido 25 en presencia de nanopartículas de TiO₂. Algunos intermediarios fueron determinados por la técnica de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas. La degradación en términos de carbono orgánico total (COT) es superior a 85.5%.

En este trabajo fue posible la determinación de 11 intermediarios de degradación, en donde la reacción comienza por la ruptura del enlace C-N de las aminas, la posterior formación de estructuras de un anillo con la presencia de grupos funcionales carboxilo, aldehído y fenol. Finalmente, se detectan cadenas alifáticas (aldehído y ácido carboxílico) por cromatografía de gases/espectrometría de masas. De estas determinaciones se generan como productos finales CO₂ y H₂O (Figura 2.14).

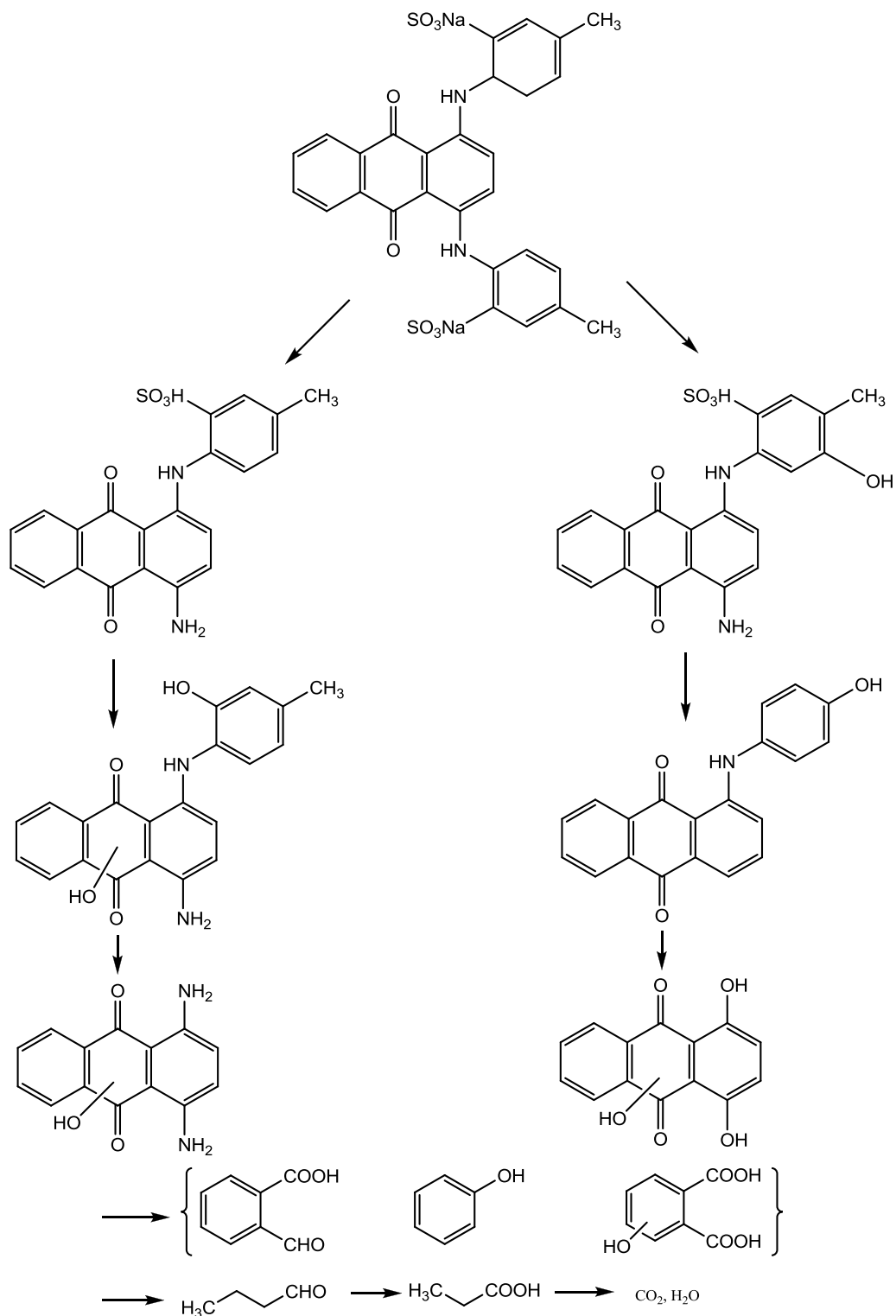


Figura 2.14. Propuesta de mecanismo de degradación del Verde Ácido 25 (AG25) (Khataee y col., 2011)

Los resultados obtenidos por Salazar y col. (2012) indican que la degradación del colorante Azul Disperso 3 por un proceso foto-electro Fenton solar con Cu(II) y con Fe(II), involucra especies aromáticas de tipo antraquinónico, compuestos heterocíclicos de dos anillos y otras especies con un anillo aromático, entre las cuales se encuentran los derivados del ácido ftálico. Se identificaron más de 15 compuestos intermediarios mediante la técnica cromatografía de gases / espectrometría de masas (Figura 2.15).

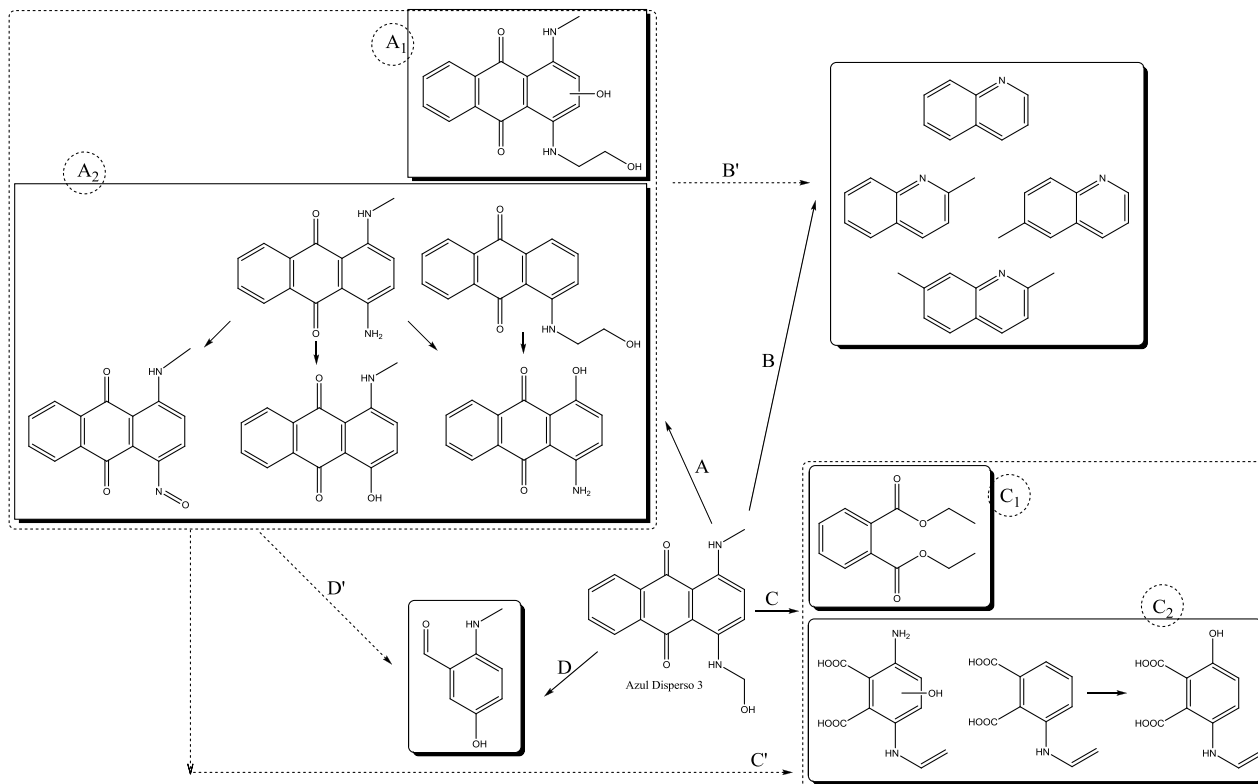


Figura 2.15. Propuesta de rutas de degradación del Azul Disperso 3 (DB3) (Salazar y col., 2012)

2.4.1.2. Otras técnicas empleadas en el tratamiento del colorante Azul Reactivo 69

El colorante modelo ha sido tratado por diferentes métodos como son:

- **Ultrafiltración:** Caretti y col. (2011) emplearon un tratamiento basado en ultrafiltración combinado con sonicación. El agua tratada podría ser involucrada nuevamente en el proceso, ya que disminuye el color y los sólidos suspendidos de manera significativa. La desventaja del método combinado radica en los costos de operación y mantenimiento.
- **Electro-Fenton:** Djafarzadeh y Khataee (2011) realizaron el tratamiento de Azul Reactivo 69 por electro-Fenton usando nanotubos de carbono, con lo cual logran una remoción del 70% tras 5 horas de electrólisis.

Capítulo III Metodología

En esta investigación la metodología se dividió en dos etapas, la primera parte consistió en la caracterización del colorante modelo Azul Reactivo 69 (AR69) y la segunda sección corresponde a la degradación fotocatalítica del AR69. Se incluye una propuesta metodológica para la determinación de los compuestos intermediarios de la degradación, empleando el catalizador en las mejores condiciones experimentales a escala de laboratorio.

3.1. Reactivos y equipos

Los reactivos sin purificación adicional y equipos empleados en esta investigación son los que se listan a continuación:

Número CAS	Reactivo	Características
59800-32-7	C.I. Azul Reactivo 69 / Azul Lanazol 3G	Reactivo industrial
	Silice pirogénica (SiO ₂)	Tamaño de partícula de 0.007 µm y área superficial de 390±40 m ² /g Sigma-Aldrich S5130
7550-45-0	Tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	99.9% Sigma Aldrich
7782-61-8	Nitrato férrico nonahidratado [Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O]	98% Sigma Aldrich
7722-84-1	Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	30% estabilizado en agua
5244-89-8	1,10-fenantrolina monohidratada	
1336-21-6	Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	28-30% NH ₃
7697-37-2	Ácido nítrico (HNO ₃)	65.6% JT Baker
	Metanol (CH ₃ OH)	Grado HPLC
	Agua (H ₂ O)	Grado HPLC
	Acetonitrilo (CH ₃ CN)	Grado HPLC

- Espectrofotómetro Cintra 5 UV-Vis barrido espectral de 400 a 4000 nm con intervalo de 2 nm y punto fijo λ=510nm
- Potenciómetro Orion 720A+ calibrado con soluciones amortiguadoras 4.000 y 7.000±0.002
- Difractómetro Bruker AXS D8, Cu K_α. Blanco KBr
- Espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FTIR con esfera integradora
- Carbono orgánico total TOC – V CSN Shimadzu H521048
- Sistema LC/MS/MS 3200Q TRAP equipado con fuente de ionización ESI
- Perkin Elmer Binary Pump 250 con una interfase Perkin Elmer Nelson 900 Series y detector UV-Vis Perkin Elmer 785^a

3.2. Síntesis del catalizador

El catalizador es preparado por el método de sol-gel. La proporción de TiO_2 y Fe, en el fotocatalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$, fue de 10.0 y 0.7% en masa, respectivamente (Barrera-Andrade y col., 2011b; Gordillo-Cruz y col., 2011).

Las etapas de proceso se enlistan a continuación:

- El sol de TiO_2 fue preparado vía peptización ácida del precipitado de la solución de TiCl_4 con NH_3OH (Zhang y col., 2001, 2009) (Solución I).
- El sol de TiO_2 , se filtra la solución y se lava con agua destilada para remover los iones de NH_4^+ y Cl^- (Solución I).
- El sol de TiO_2 se acidifica a $\text{pH}=2.0$ (HNO_3 al 5% en vol.) y se mantiene en agitación constante por 24 horas a una temperatura de 70°C (Solución I).
- Una cantidad de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (para lograr 0.7% en masa) fue disuelta en agua destilada a $\text{pH}=2.0$ (Solución II).
- La sílice pirogénica se agregó lentamente en la Solución I, la suspensión fue mantenida en agitación vigorosa por 2 horas (suspensión).
- La Solución II se añadió a la suspensión gota a gota, bajo agitación.
- Finalmente, el valor de pH fue ajustado a 8.5 (con hidróxido de amonio al 10%). El fotocatalizador se dejó envejecer por una semana. Después del envejecimiento, el catalizador fue secado a 120°C por 12 horas y sometido a un tratamiento térmico de 550°C por 3 horas.

3.3. Caracterización del catalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$

El catalizador empleado fue producto de una serie de pruebas realizadas en otra investigación (Gordillo-Cruz, 2012), donde se evaluaron las siguientes características:

- Concentración de titanio en el catalizador (%m/m) $\text{Fe/TiO}_2(x)/\text{SiO}_2$ sintetizado por el método sol-gel: 10%, 20% y 40% en contenido de titanio y con 0.7% (m/m) en hierro. Por medio de espectroscopía UV-Vis e Infrarroja y difracción de rayos X.
- Perfiles de decoloración para evaluar la cantidad de catalizador y de agente oxidante (H_2O_2) que se debe adicionar al proceso.

El catalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ que presentó las mejores condiciones en el tratamiento fotocatalítico fue caracterizado por medio de espectroscopía Infrarroja (Bruker Tensor 27 FTIR, KBr 1:0.01) y por difracción de rayos X en un difractorómetro Bruker AXS D8, Cu K_α . Adicionalmente, se evaluó el catalizador en términos de su eficiencia en la decoloración del colorante textil Azul Reactivo 69 por espectrofotometría UV-Vis (Cintra 5 UV-Vis), demanda química de oxígeno y carbono orgánico total (TOC – V CSN Shimadzu

H521048). La metodología de esta sección se especifica en el apartado sobre degradación fotocatalítica.

3.4 Caracterización del colorante textil Azul Reactivo 69

3.4.1. Propiedades fisicoquímicas

En contraste con la información reportada sobre degradaciones fotocatalíticas en colorantes de tipo textil existe poca información disponible de sus propiedades fisicoquímicas. En especial, para el Azul Reactivo 69, la única fuente de información disponible son los proveedores (Anexo 1).

Por esto, para la estimación de las propiedades fisicoquímicas del colorante se recurrió al software EPI Suite™ versión 4.1, el cual es un programa desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés). El programa puede predecir algunos datos a partir de la estructura del compuesto, como son: punto de fusión, punto de ebullición, constante de la ley de Henry, coeficiente octanol-agua y es capaz de predecir incluso su biodegradabilidad (Epolito y col., 2005).

3.4.2. Análisis de la estructura del colorante textil Azul Reactivo 69 por la técnica de espectroscopía vibracional FT-IR

De acuerdo con la vibración de los enlaces de los grupos funcionales en la molécula del colorante modelo, se describe su espectro en la región del infrarrojo, para su posterior contraste con los espectros obtenidos durante la degradación.

El colorante AR69 será caracterizado con el fin de corroborar su estructura química y establecer un patrón de análisis de la estructura de los intermediarios de la degradación.

Para el análisis del colorante, se tomó una muestra del mismo en una proporción 1:0.01 (KBr:AR69). Se realizó un barrido espectral desde 400 a 4000nm en modo transmitancia en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FTIR.

En el espectro *FT – IR* inicial se identificó el grupo funcional principal de la molécula (carbonilo de la antraquinona) con el fin de analizar la evolución del proceso fotocatalítico en torno a la ruptura de enlaces característicos.

3.5. Degradación fotocatalítica del colorante modelo Azul Reactivo-69

Durante esta parte del proceso se establecen las condiciones iniciales más adecuadas para la degradación fotocatalítica del colorante textil. Estas condiciones corresponden a la concentración de H₂O₂, de catalizador Fe/TiO₂/SiO₂, del colorante modelo AR-69 y del valor del pH. Este último parámetro es una condición importante para el seguimiento del curso de la reacción, como señalan Gutowska y col. (2007); Neppolian y col. (2002) y Orozco- Cerros (2009).

Las condiciones óptimas de degradación fueron establecidas en un estudio anterior (Gordillo-Cruz, 2012). Dichas condiciones son: reactor de tipo intermitente o por lote

(*batch*, en inglés) de 500 mL; concentración de colorante en la disolución acuosa de 100 ppm; concentración de catalizador adicionada de 3 g/L; concentración de peróxido de hidrógeno adicionada de 0.5 mL/L (a una dilución acuosa de 30% en volumen) y pH de 3.0, obtenido adicionando ácido nítrico a una concentración de 5% en volumen.

La concentración de colorante establecida para el análisis de 100 ppm se basa en una dilución representativa de la proporción utilizada en la industria textil que corresponde a 1000 ppm (información vertida por la empresa donante).

La degradación del colorante textil AR-69, usando el fotocatalizador Fe/TiO₂/SiO₂ fue llevada a cabo en disolución acuosa. Para el proceso de degradación del colorante textil se usó un reactor cilíndrico de tipo intermitente (como ya se mencionó) y como fuente de iluminación, una lámpara de luz negra (UV-A) de 13 W. El sistema es de tipo abierto y permanece en agitación constante durante el tiempo del tratamiento fotocatalítico (Figura 3.1).

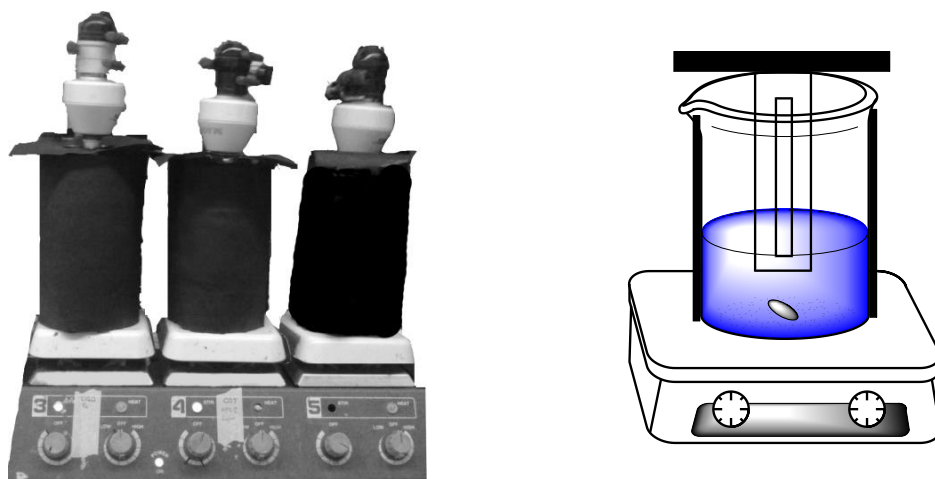


Figura 3.1. Reactores fotocatalíticos

El procedimiento experimental consiste en preparar la solución de colorante modelo disolviendo 500 mg de AR69 en 0.5 L de agua destilada a pH de 3.0 (0.0015 M). La solución de colorante se coloca en el reactor y el catalizador se agrega a la solución de colorante. La suspensión se mantiene en agitación y oscuridad por 15 minutos, hasta homogeneizar y alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de las moléculas de colorante sobre la superficie del catalizador. Transcurridos los 15 minutos, se toma la primera muestra ($t=t_0$). Después, el agente oxidante se añade al sistema de reacción y se enciende la lámpara. La suspensión es mantenida en agitación constante y se toman muestras en intervalos de tiempo, durante el experimento (360 minutos). Algunos experimentos se dejaron hasta 480 minutos y 600 minutos, con el fin de visualizar cambios en las mediciones. Las muestras recolectadas se centrifugaron para separar el catalizador y se analizaron por diferentes métodos.

El decremento en la coloración de la solución de AR-69 es determinado por el pico de absorción característico en $\lambda_{\text{car}}=600$ nm a pH=3.0. Los espectros de absorbancia de las

muestras en la región UV-Vis fueron medidos con un espectrofotómetro Cintra 5 UV-Vis en el intervalo de longitud de onda de 200-800 nm, usando un intervalo espectral de 2 nm. El valor del pH fue medido y evaluado con un potenciómetro Orion 720A+, el cual fue calibrado con soluciones amortiguadoras (*buffer*, en inglés) estándar de 4.000 y 7.000±0.002. Adicionalmente, se tomaron muestras para el análisis de los iones de hierro desorbidos de catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ y el consumo de peróxido de hidrógeno. El proceso de degradación se analizó por mediciones de carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO).

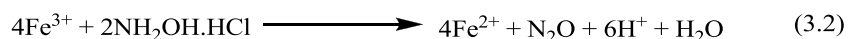
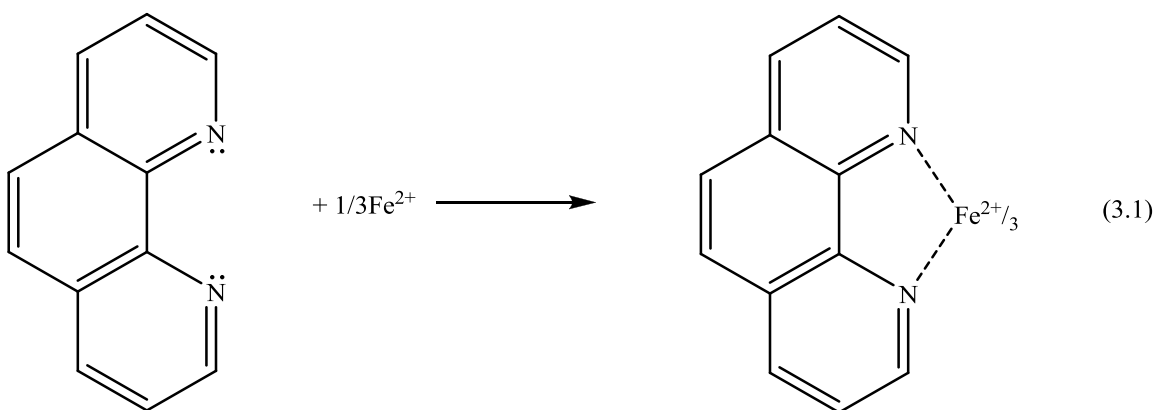
Para tal fin se toman alícuotas con intervalo de tiempo de 120 minutos entre cada muestreo y se centrifugan para sedimentar el catalizador.

Se toman 2 mL de muestra, se lleva a cabo la digestión ácida y el tratamiento con dicromato de potasio. Posteriormente, se cuantifica el contenido de materia susceptible de oxidarse por métodos químicos por espectrofotometría, midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 620nm (Ramírez-Burgos y col., 2008).

En cuanto a la medición de carbono orgánico total, se llevó a cabo en un equipo de análisis de carbono orgánico total TOC – V CSN Shimadzu H521048. Las muestras fueron tomadas al inicio, en el punto de decoloración y la finalizar el tratamiento catalítico.

Para analizar el avance de la reacción en el proceso de degradación se tomaron muestras en el seno del fluido a tratar y se recolectó catalizador para análisis FT-IR.

La determinación de desorción de hierro en el catalizador se realiza por el método espectrofotométrico, tras la formación de un complejo con orto-fenantrolina, según la reacción 3.1. Para asegurar las condiciones de esta reacción, se trata previamente la muestra con una solución amortiguadora de acetato de sodio/ácido acético y se reduce el Fe³⁺ con clorhidrato de hidroxilamina según la reacción 3.2.



3.6. Metodología para el estudio de la degradación

Con el fin de realizar un mejor seguimiento del curso de la reacción se analizan muestras en diferentes intervalos de tiempo por técnicas espectroscópicas y cromatográficas. Los compuestos intermediarios pueden ser analizados y determinados a través de técnicas cromatográficas, utilizadas para seguir el curso de la degradación del colorante.

3.6.1. Espectroscopía vibracional *FT-IR*

Corresponde a una rama de la espectroscopía que analiza la región infrarroja de la radiación electromagnética. A través de esta técnica es posible determinar los grupos funcionales en cada etapa del proceso de degradación.

Las muestras se analizaron en fase sólida, tanto el colorante como el fotocatalizador en diferentes etapas de la degradación. Para ambos casos se tomó una alícuota de 10mL cada 2 horas durante 360 minutos y se centrifugaron de inmediato en una centrifuga Eppendorf 5810R a 4000 rpm durante 8 min.

La parte superior (acuosa) es útil para otros análisis y la parte inferior (sólida) es la parte de la muestras que se analizó en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 FTIR utilizando como blanco, para muestras sólidas KBr – catalizador en un relación 1:0.01. Se realizó un barrido espectral desde 400 a 4000 nm en modo “transmitancia” y en modo “reflectancia difusa”. Por este último, se lograron obtener mejores resultados en cuanto a la resolución de los picos en los espectros.

3.6.2. Espectrometría de masas (*MS*, por sus siglas en inglés)

La espectrometría de masas consiste en el bombardeo de moléculas con electrones y otras partículas, generando de esta manera su rompimiento. El análisis de los fragmentos permite conocer la fórmula molecular y da pautas sobre su estructura y grupos funcionales presentes, consumiendo cantidades mínimas de la muestra (Wade, 2004).

El análisis mediante esta técnica fue realizado en un sistema LC/MS/MS 3200Q TRAP, en modo cuadrupolo y equipado con fuente de ionización *ESI* (*Electro Spray Ionization*, por sus siglas en inglés). El análisis se llevó a cabo bajo condiciones de modo ion negativo y positivo, empleando una trampa de iones. Las muestras fueron inyectadas por infusión directa a una velocidad de flujo de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Para ambos modos, el gas auxiliar 1, el gas auxiliar 2 y la cortina de gas fueron 15.00, 0.00 y 15.00, respectivamente. La temperatura de la fuente de iones o de interfase fue establecida en 100°C. El voltaje del electrodo fue 4.5 kV. El rango de masa fue de 50-750 m/z.

Las muestras analizadas fueron recolectadas en el seno del fluido del tratamiento fotocatalítico cada dos horas, previamente se centrifugaron y filtraron para eliminar

partículas suspendidas o posibles residuos del catalizador con una jeringuilla Milipore de 0.20 μm .

Bajo las mismas condiciones, se realizó la fragmentación de los picos representativos de los posibles intermediarios detectados por espectrometría de masas, a fin de conocer su estructura.

Las estructuras han sido establecidas por comparación de la relación masa/carga de los intermediarios con la estructura inicial del colorante y estudiando posibles rupturas de los enlaces.

3.6.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (*HPLC*, por sus siglas en inglés) con detector UV

Este tipo de cromatografía permite la separación de los componentes de manera rápida y eficaz en una matriz líquida.

Para este caso, las muestras fueron tomadas en el seno del fluido cada 60 minutos durante 240 minutos y cada 120 minutos a partir de este momento, hasta completar 480 minutos de tratamiento fotocatalítico.

Posteriormente, se centrifugaron y se realizó una extracción en fase sólida. Las muestras en fase acuosa fueron extraídas a través de un cartucho *Hypersep C₁₈*, preparado previamente con 5 mL de metanol y 5 mL de agua (grado *HPLC*). Se pasó una cantidad de muestra determinada que en este caso fue de 10 mL, de acuerdo con el volumen de fuga analizado y se eluyeron con 5 mL metanol grado *HPLC*.

Para su separación por cromatografía de líquidos se ha optimizado la metodología propuesta por Ráfaelly y col. (2008) para la separación de colorantes antraquinónicos por *HPLC* (por sus siglas en inglés).

Una vez extraídas las muestras, se inyectaron 20 μL en el cromatógrafo y se identificó el colorante presente a lo largo de la degradación. Tanto los estándares como las muestras fueron eluidas con metanol. Para la separación se emplearon como fases móviles agua y acetonitrilo (grado cromatográfico) en una proporción 40:60 empleando una columna Thermo Hypersil ODS 150mm x 4.6mm con un flujo de 0.5 mL/min. Las fases móviles fueron filtradas con una membrana con tamaño de poro de 0.2 μm . La longitud de onda de detección fue de 254nm. En esta investigación se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución Perkin Elmer Binary Pump 250 con una interfase Perkin Elmer Nelson 900 Series, con detector UV-Vis Perkin Elmer 785A.

Para el caso de la muestra a tiempo inicial ($t_0 = 0$ horas), se tomó como referencia una muestra de colorante a 100 ppm, pH 3.0, sin catalizador y sin adición de H_2O_2 . Esto con el fin de caracterizar el colorante modelo.

3.6.4. Metodología propuesta para la identificación de compuestos intermediarios

Es un hecho que la cromatografía de líquidos se constituye como una alternativa eficaz para el estudio de compuestos intermediarios. En el caso del colorante Azul Reactivo 69 es necesario el acoplamiento a espectrometría de masas para identificar los compuestos involucrados (Derksen y col., 2002). Adicionalmente, la cromatografía reduce la formación de aductos de sodio, que pueden ser numerosos por el tipo de molécula en estudio.

Para la preparación de las muestras se realiza la extracción en fase sólida. De acuerdo con las características del colorante pueden emplearse dos tipos de cartuchos (Holčapek y col., 2007):

- Columna C₁₈ acondicionada con 2 mL de metanol y 2 mL de agua. Posteriormente, se pasa 1 mL de la solución de colorante y se lava con 2 mL de agua. Finalmente, se extrae con metanol.
- Por tratarse de un colorante sulfonado se puede realizar la extracción con una columna de intercambio aniónico tipo -NH₂. Para el acondicionamiento de la columna puede usarse acetato de dihexilamonio o acetato de trietilamonio (2.5 mmol/L). Para completar el acondicionamiento de los cartuchos se pasan 2 mL de metanol, 2 mL de agua y 1 mL de ácido fórmico 0.2%(v/v). Posteriormente, se pasa 1 mL de la solución de colorante y se lava con 2 mL de agua y para la elución se adicionan 2 mL de metanol al 50% (v/v) en agua que contiene acetato de amonio al 5% (v/v).

En la separación por cromatografía de líquidos se emplea una columna C₁₈ para las muestras extraídas con metanol, el rango de flujo puede establecerse entre 0.3 mL/min y 0.6 mL/min y fases móviles agua/acetonitrilo en proporción 40:60.

La fuente de ionización a emplear es ionización por *electrospray*, ya que según los estudios de Holčapek y col. (2007) resulta ser la mejor para colorantes que contienen grupos sulfónicos, como es el caso del Azul Reactivo 69.

Las lecturas pueden generarse en modo ión positivo y modo ión negativo, aunque resulta más adecuado para la espectrometría de masas el *ESI*-Ión Negativo.

Capítulo IV Análisis y discusión de resultados

4.1. Resultados experimentales

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos frente a la caracterización del catalizador, caracterización del colorante textil y el seguimiento de la degradación fotocatalítica del colorante con la consecuente evaluación de la eficiencia del catalizador.

4.1.1. Caracterización del catalizador Fe/TiO₂/SiO₂

Los análisis realizados por Barrera-Andrade y col. (2011a,b) y Gordillo-Cruz y col. (2011) reportan las características del catalizador y las condiciones de operación que se emplean en esta investigación.

La concentración de las especies en el catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ corresponden a 0.7%, 10% y 89.3%, respectivamente. La concentración de hierro en el catalizador se estableció en un trabajo previo realizado por Gordillo-Cruz (2012). Se determinó una concentración adecuada de 0.7% en Fe basada en los resultados obtenidos en la Figura 4.1a en función de la variación de la concentración de titanio. También se probaron diferentes concentraciones de catalizador en el medio (3, 2, 1, 0.5 g/L), estableciendo 3 g/L de catalizador como la cantidad adecuada para el sistema, lo cual se evidencia en la Figura 4.1b. Todos los parámetros se establecieron con respecto a la concentración de colorante determinada por espectrofotometría UV-Vis en función del tiempo, bajo la premisa de que, a menor tiempo, se obtiene mayor eficiencia del proceso.

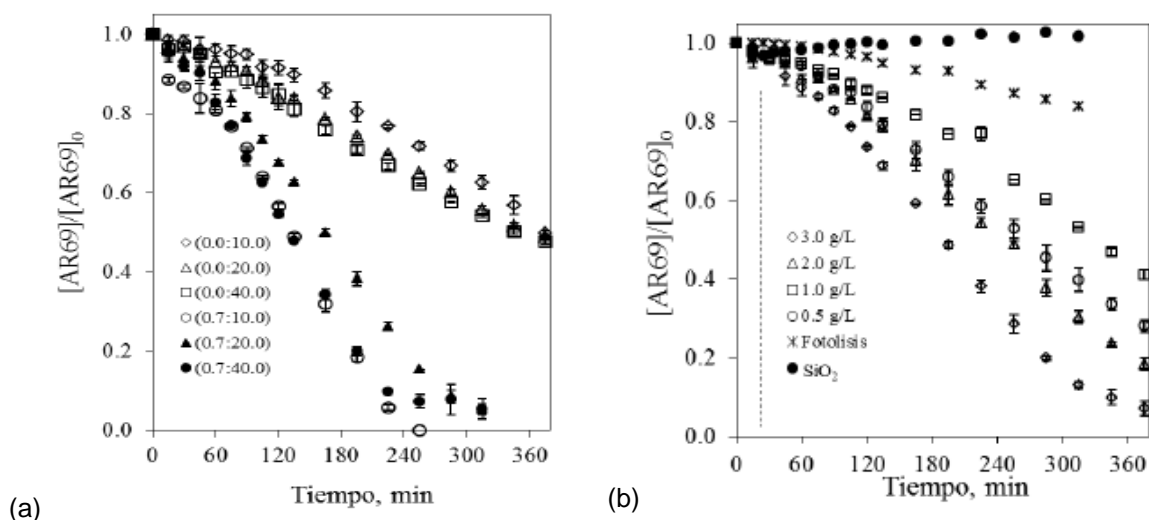


Figura 4.1. Perfiles de decoloración del AR69 en presencia de H₂O₂ y luz UV-A, empleando el catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ (a) diferentes concentraciones de hierro y titanio (b) determinación de la concentración de catalizador (Gordillo-Cruz, 2012)

En el estudio de la estructura del catalizador por difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas presentes y el tamaño de cristal. Los resultados obtenidos señalan que la fase cristalina que predomina es la anatasa (Barrera-Andrade y col., 2011b), que corresponde con el pico más intenso del espectro a $2\Theta = 25.3^\circ$. Esto se puede observar en la Figura 4.2 que, además, es consistente con el espectro obtenido por Gordillo-Cruz (2012).

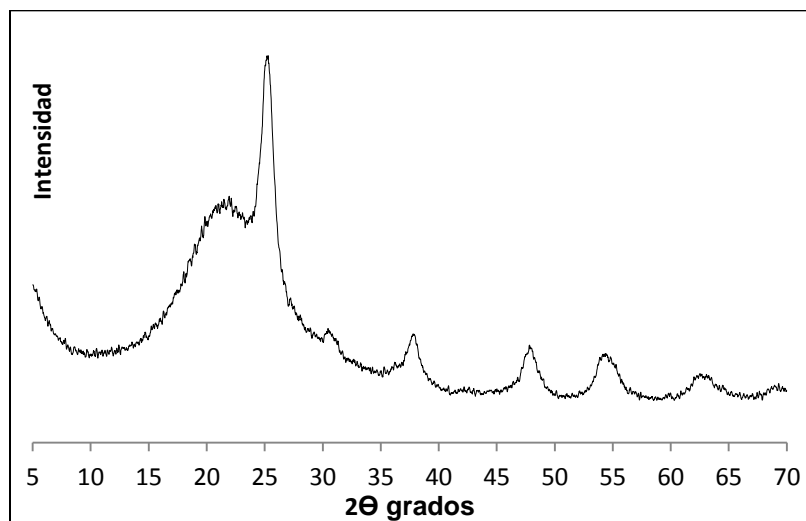


Figura 4.2. Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador seleccionado Fe/TiO₂/SiO₂ (0.7:10:89.3)

De acuerdo con Gaya y Abdullah (2008), el proceso fotocatalítico en presencia de la fase cristalina anatasa genera mejores resultados, debido a que el ancho de banda de energía prohibida es muy bajo (3.2eV) comparado con el de otros semiconductores.

Con el patrón de difracción de rayos X es posible determinar el tamaño de cristal con la llamada *Fórmula de Scherrer* en la ecuación 4.1:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}(2\Theta) \cos \Theta} \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

Se realiza la proyección del pico de mayor intensidad y de esta manera se hacen aproximaciones tales como la altura del pico que es de 14.1 cm y el ancho de su base 3.8 cm. El pico de mayor intensidad está ubicado en un ángulo 2Θ correspondiente a 25.3° y se utilizan estos datos para calcular el tamaño de cristal de la fase cristalina anatasa:

$$K = 0.9$$

$$\lambda = 1.54056 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Por tanto, se obtiene como resultado un cristal de tamaño nanométrico de 3.44 nm para esta fase cristalina del catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ (0.7:10:89.3).

Por otro lado, en el espectro infrarrojo del fotocatalizador, en la Figura 4.3 se pueden observar las interacciones Ti-O, Si-O-Si, Si-O, Ti-O-Ti, Fe-H. Aunque en el espectro de *FT-IR* no es observable la banda correspondiente al enlace Ti-O-Si a 970cm⁻¹, Hu y col. (2001) confirman la existencia de este enlace en un catalizador TiO₂/SiO₂ por comparación de la diferencia de energía de enlace en la sílice y el titanio por separado y los resultados obtenidos del material que contiene titania y sílica.

Estas bandas observadas en el espectro *FT-IR* se describirán con más detalle en la sección de análisis de espectros *FT-IR* para la degradación fotocatalítica del colorante modelo (AR-69).

Las asociaciones o enlaces entre el metal impregnado (Fe) y los óxidos correspondientes (TiO₂ y SiO₂) no se observan en el espectro infrarrojo y esto puede ser atribuido a la baja concentración de hierro en la matriz.

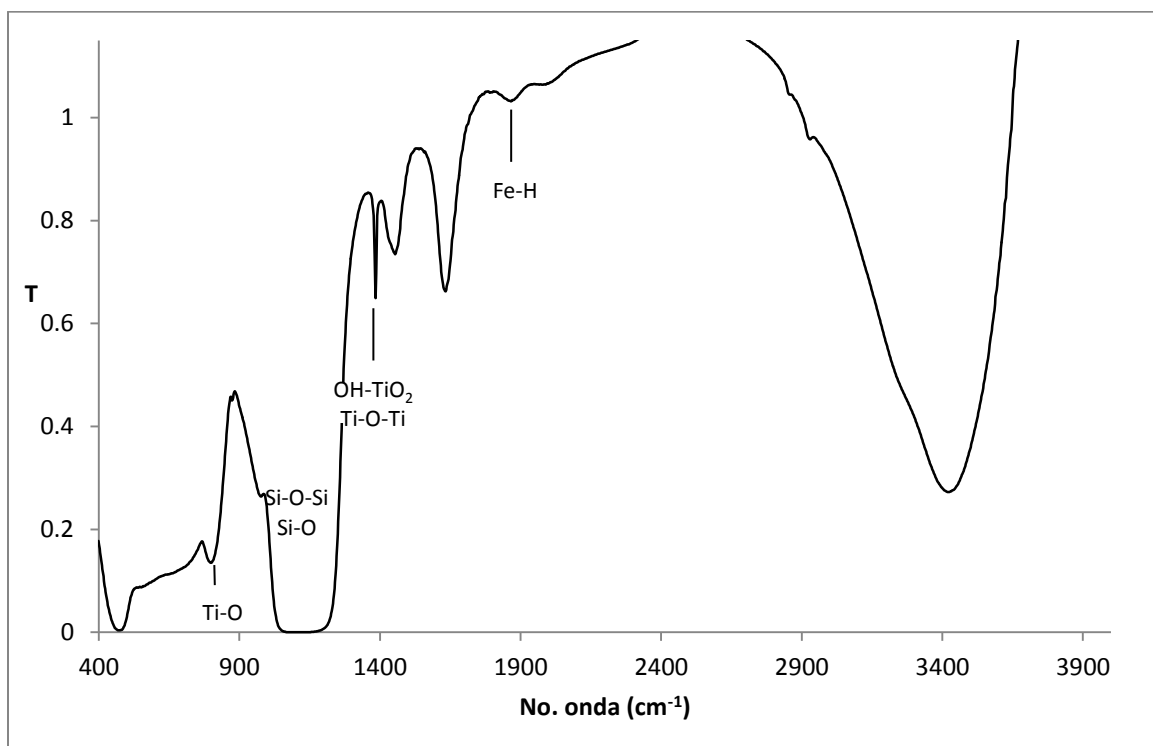


Figura 4.3. Espectro *FT-IR* del catalizador Fe/TiO₂/SiO₂

4.1.2. Caracterización del colorante modelo Azul Reactivo 69

La estimación de las características fisicoquímicas del colorante se realiza a través de *EPI Suite™*, como ya se mencionó en la parte metodológica y sus resultados se relacionan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Valores estimados de las propiedades fisicoquímicas del Azul Reactivo 69

Característica	Valor estimado ^a	Valor reportado ^b
Masa molecular	666.39 g/mol	
pH (20g/L a 20°C)		4.5-6.0
Punto de ebullición	1106.83°C	
Punto de fusión	349.84°C	
Descomposición térmica		>230°C
log K _{ow}	-1.45; 1.12	
log K _{OA}	32.175	
Constante Ley de Henry	3.427x10 ⁻²⁹ atm·m ³ mol ⁻¹ (3.472x10 ⁻²⁴ Pa·m ³ mol ⁻¹)	
Dosis letal, LD50		>2000mg/kg
Carbono orgánico total (COT)		36%

^a Valor estimado con el programa EPI SUITE™

^b Valor reportado en la hoja de seguridad de la empresa Kraftkolour (Ver Anexo 1)

De los valores obtenidos, en contraste con los presentados por uno de los proveedores (Ver Anexo 1) puede observarse la posibilidad de la descomposición térmica del colorante antes de alcanzar el punto de fusión, situación que imposibilita el análisis por cromatografía de gases. En las propiedades estimadas, puede observarse el bajo valor de log K_{ow}, con lo cual se infiere que el colorante presenta mayor afinidad con la matriz acuosa, en concordancia con la prueba de solubilidad.

En el espectro UV-Vis (Figura 4.4) del Azul Reactivo 69 se pueden observar tres picos característicos del colorante textil en 604 nm, 366 nm y 252 nm. La antraquinona no sustituida posee un color amarillo pálido y su pico característico se encuentra en 405 nm. Los sustituyentes electro-donadores en el caso del colorante textil ocasionan un efecto batocrómico que desplaza el pico de máxima absorción a 600 nm. De manera análoga el análisis para el anillo correspondiente a un derivado de la anilina, en cuyo caso la longitud de onda de máxima absorción corresponde a dos picos característicos en 230 y 280 nm debidos a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Se trata de un compuesto incoloro o ligeramente amarillo que sufre un desplazamiento batocrómico.

Las bandas de absorción características de los compuestos antraquinónicos se encuentran ubicadas en 604 nm y 366 nm como señalan Carneiro y col. (2004) y la banda en 252 nm puede deberse a una de las conformaciones de derivados de la anilina en medio ácido, como es el caso del ión anilonio, en donde esta banda se asemeja a la absorción del anillo aromático (benceno).

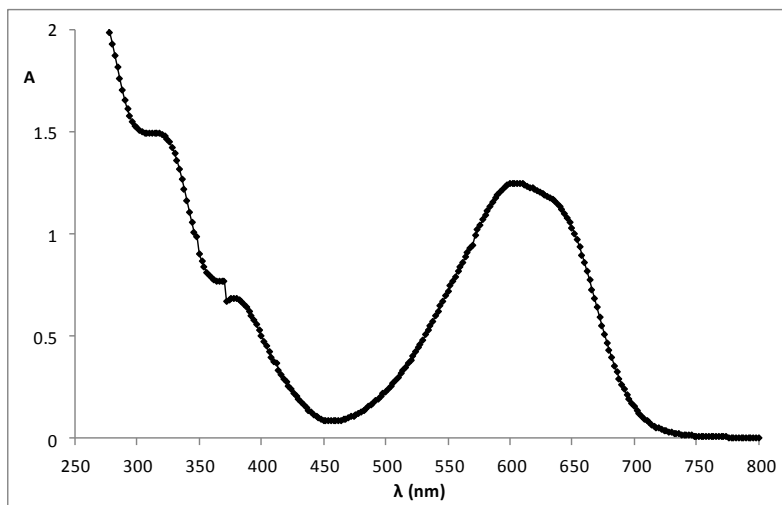


Figura 4.4. Espectro UV-Vis del colorante Azul Reactivo 69

Las pruebas de solubilidad del Azul Reactivo 69 comprueban la estructura polar del colorante como puede observarse en la Tabla 4.2. El colorante textil es soluble en agua hasta 100 ppm y en metanol en cantidades menores, cerca de 30 ppm.

Tabla 4.2 Prueba de solubilidad del colorante Azul Reactivo 69

Solvente	Volumen (mL)			Δ
	1	2	3	
Hexano	x	x	x	x
Cloroformo	x	x	x	x
Eter etílico	x	x	x	x
Acetato de etilo	x	x	x	x
Acetona	x	x	x	LS
Acetonitrilo	x	x	x	LS
Propanol	x	x	x	LS
Etanol	x	x	x	✓
Metanol	LS	✓	✓	✓
Agua	✓	✓	✓	✓
Convenciones:	x Insoluble LS Ligeramente soluble ✓ Soluble			

Análisis y discusión de resultados

Los análisis por espectrometría de masas fueron realizados en modo positivo y negativo para el AR-69. En ambos casos, se observa el pico en 622 u.m.a. (unidades de masa atómica) indicativo del colorante.

Para el caso del colorante a 100 ppm en el análisis de modo ión positivo se observa el pico del Azul Reactivo 69 (Figura 4.5) y se verifica la presencia de bromo en el espectro por el pico 97% (M+2) con respecto al ión molecular (Silverstein y col., 1916).

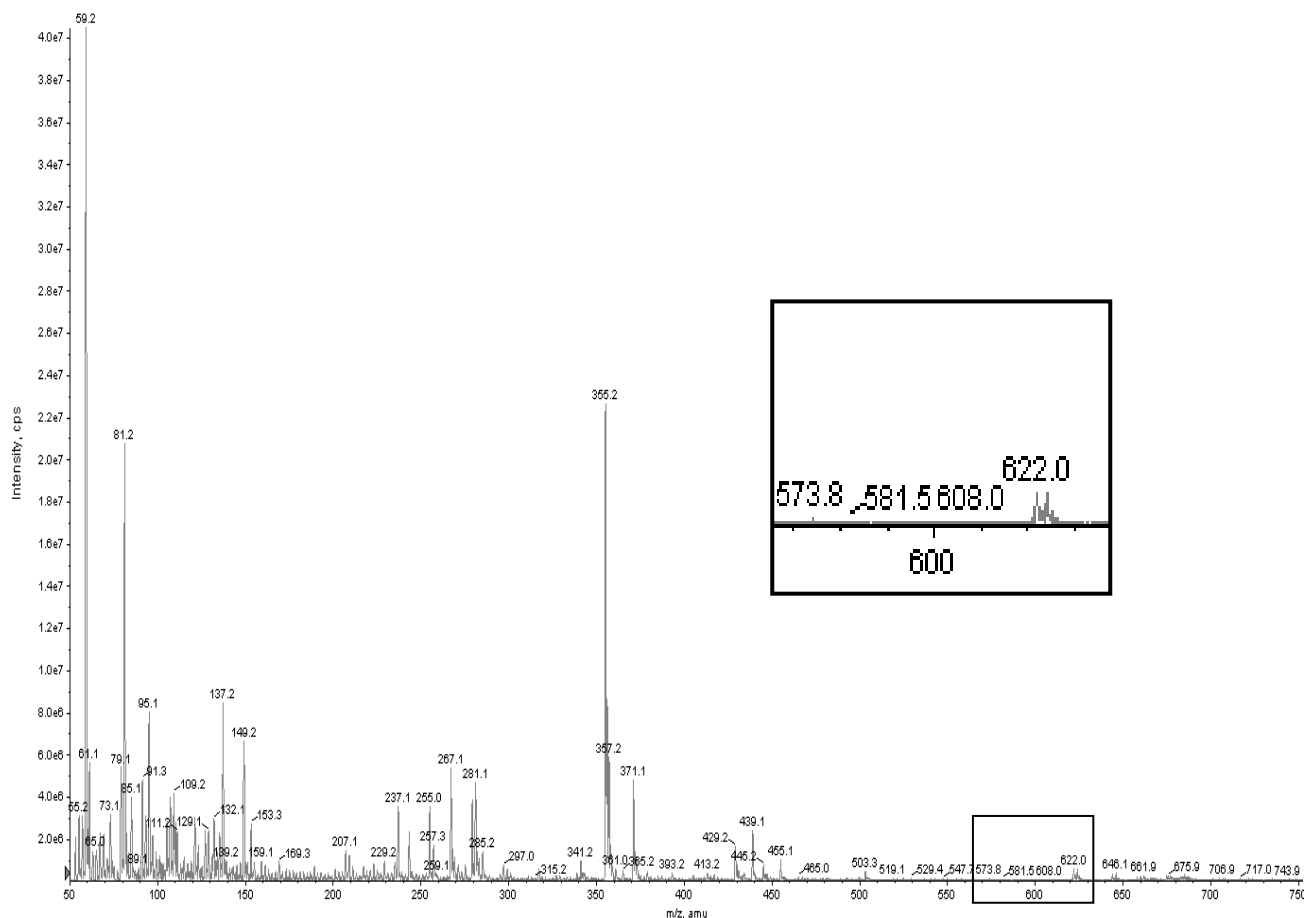


Figura 4.5. Espectro de masas del colorante Azul Reactivo 69 a 100ppm en el modo ión positivo

Para el caso del análisis por *FT-IR* del colorante, se pueden observar en la Figura 4.6 dos espectros que representan el Azul Reactivo 69 con diferencia en intensidad en fase sólida para la sección (a) y en fase acuosa en la sección (b).

En la Figura 4.6a se observa a 1568 cm^{-1} el pico característico debido a la vibración de los grupos carbonilo presentes en la base antraquinónica del colorante textil. La banda ancha que se observa a 3400 cm^{-1} indica humedad en la pastilla, por la naturaleza higroscópica del colorante y del blanco (bromuro de potasio, KBr).

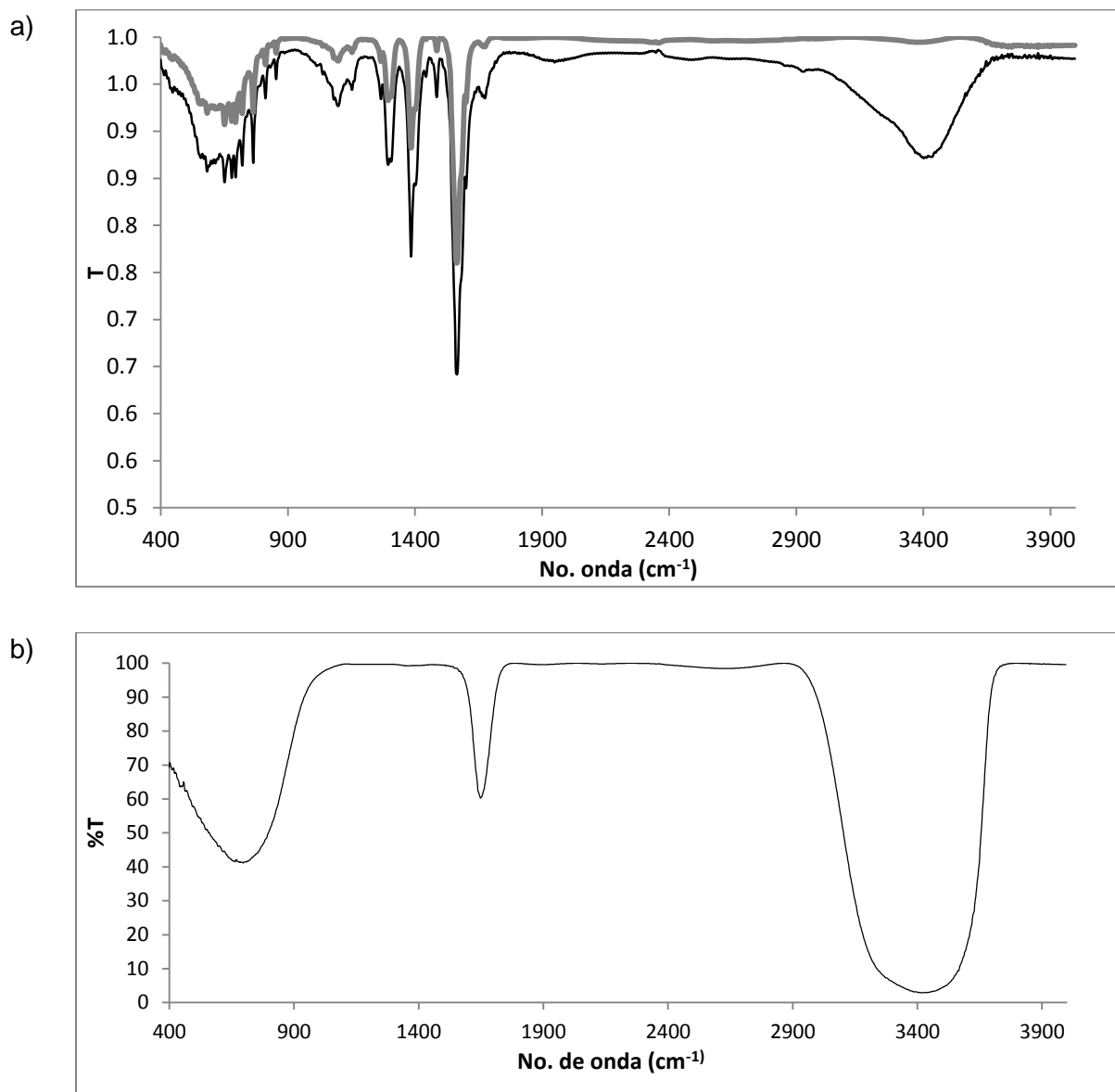


Figura 4.6. Espectro IR del colorante Azul Reactivo 69 (a) en estado sólido (KBr) (b) en solución acuosa (100ppm)

Por su parte, en el espectro que se muestra en la Figura 4.6b se observa que en solución acuosa este pico correspondiente a los grupos carbonilo se encuentra en 1660 cm^{-1} .

La concentración de colorante empleada se basó en la información suministrada por la empresa cooperante, en donde utilizan el colorante a una concentración de 1000 ppm, quedando como concentración residual 100 ppm. Para efectos de esta investigación se hizo una dilución representativa del contaminante fijando su concentración en esas 100 ppm.

4.1.3. Degradación fotocatalítica del colorante modelo (AR-69)

El curso de reacción se evaluó a través de técnicas espectroscópicas como son IR y UV-Vis y por cromatografía de líquidos con detector UV. Adicionalmente, se tomaron alícuotas durante el curso de la degradación para realizar mediciones de carbono orgánico total, demanda química de oxígeno, consumo de peróxido de hidrógeno y desorción de hierro del fotocatalizador. A continuación se relacionan los resultados obtenidos.

4.1.3.1. Seguimiento del proceso fotocatalítico por decoloración

El decremento en la concentración de colorante textil AR-69 se verifica durante la degradación, teniendo como resultado su disminución en intensidad a valores muy cercanos a cero, indicando una decoloración completa a los 240 minutos de reacción.

Por ello, se construye la curva de calibración (Figura 4.7), siguiendo el pico característico del colorante a 600nm y se obtiene la ecuación de la recta

$$y = 0.0132x + 0.012 \text{ con un coeficiente de correlación } R^2 = 0.9998 \quad (4.2)$$

$$\text{Por tanto, absorbancia} = 0.0132 * \text{Concentración} + 0.012$$

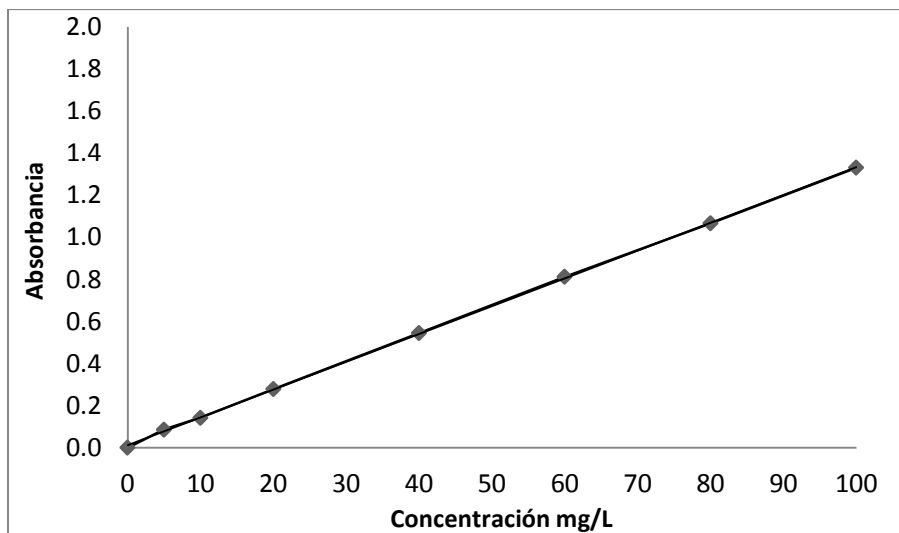


Figura 4.7. Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69

En la Figura 4.8. pueden observarse valores de remoción muy cercanos al 100%, medidos como concentración del colorante en función del tiempo de degradación.

La remoción de colorante (RC) se calcula en función de la concentración inicial de acuerdo con la siguiente relación (Djafarzadeh y Khataee, 2011):

$$RC(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.3)$$

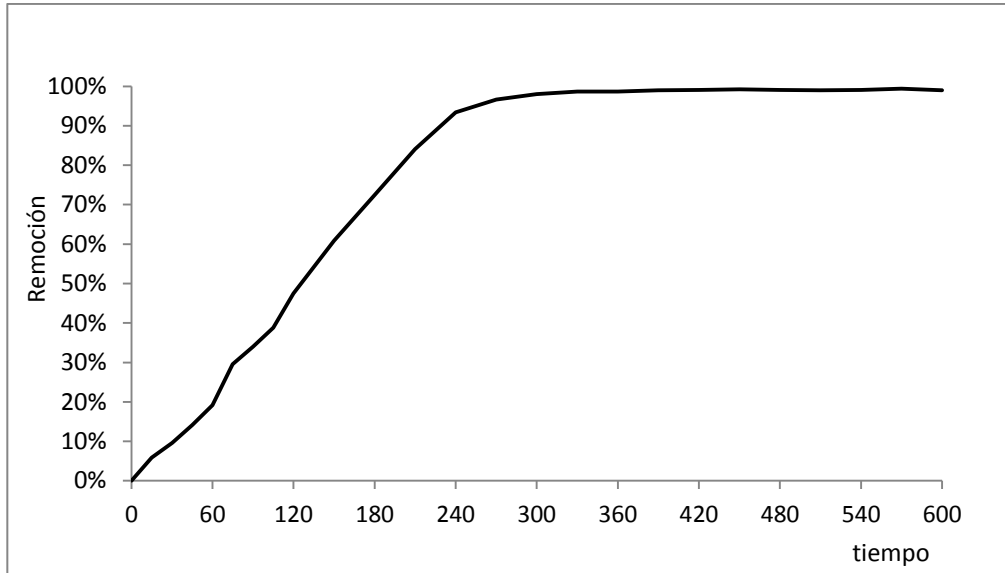


Figura 4.8. Remoción del colorante modelo durante la degradación (600min)

Luego de 240 minutos de tratamiento fotocatalítico se obtiene una remoción muy cercana al 100%.

La decoloración del AR69 sigue el comportamiento de la Figura 4.9. Es decir, un comportamiento lineal hasta 240 minutos tras graficar el avance de la reacción en función del tiempo. Posteriormente, la remoción disminuye con pendiente menor y esto se atribuye a una dependencia entre el proceso de degradación con el fotocatalizador Fe/TiO₂/SiO₂ y la concentración del colorante en la solución.

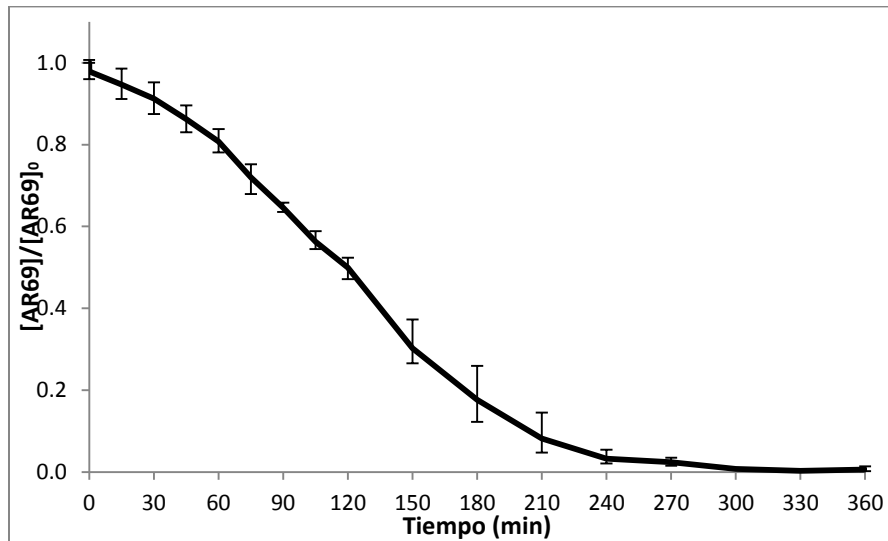


Figura 4.9. Decoloración del AR69 con el catalizador Fe/TiO₂/SiO₂

También se evaluó la desorción de hierro del catalizador que puede observarse en la Figura 4.10. Esta gráfica describe un comportamiento homogéneo con un máximo de desorción de 12% con respecto a la concentración de hierro en el catalizador.

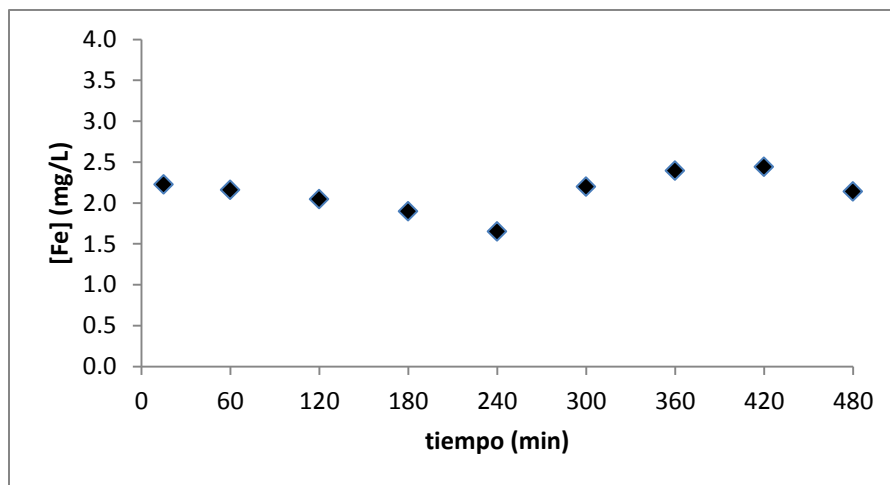


Figura 4.10. Concentración de hierro en la solución durante la decoloración del AR69 con el catalizador Fe/TiO₂/SiO₂ (proceso de desorción)

A los 15 minutos de degradación se observa la presencia de hierro en la solución de aproximadamente 2.23ppm, el cual equivale a 11% del contenido de hierro en el catalizador. Tras cuantificar estos porcentajes de desorción, se detecta que no tiene alto impacto en las características del catalizador, ni en su actividad. No obstante, puede participar en reacciones de tipo Fenton, que contribuirán a la decoloración del AR69.

4.1.3.2. Seguimiento del proceso fotocatalítico por mediciones de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es cuantificada con el método espectrofotométrico descrito en la metodología. Se obtiene una remoción de 42%. El contenido remanente corresponde a 42.167 ± 10.697 mg O₂/L. En la Figura 4.11a se observa el crecimiento y decrecimiento de la demanda química de oxígeno, efecto que puede atribuirse a los procesos de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. El mínimo de remoción es de 33% y el máximo de 68%. El comportamiento de los máximos de la curva describe una remoción alta los primeros 15 minutos de reacción, es decir, durante el proceso de adsorción-desorción, que varía muy poco hasta 180 minutos. De 180 minutos a 240 minutos sigue una reducción importante del remanente (~40%), que corresponde con la decoloración de la muestra y se mantiene casi constante hasta 360 minutos. En la Tabla 4.3 y la Figura 4.11b se observan los datos de remociones de COT en el momento de la decoloración, es decir, tras 240 minutos de tratamiento fotocatalítico y la remoción en el momento en que se detiene el funcionamiento del reactor (360 min).

Tabla 4.3. Porcentaje de remoción de carbono orgánico total, COT, en el momento de la decoloración y en el punto final

Porcentaje de remoción de COT	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Promedio	Desviación estándar
240 minutos	16.51%	13.84%	12.56%	14.30%	2.01%
360 minutos	34.19%	30.35%	28.83%	31.12%	2.76%

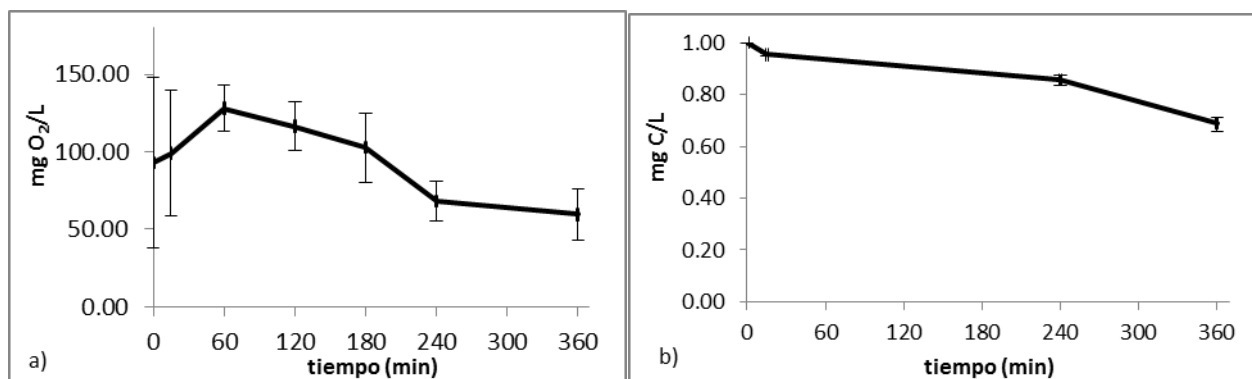


Figura 4.11 (a) Demanda química de oxígeno y (b) carbono orgánico total en el reactor

La remoción de colorante, medida como carbono orgánico obtenida representa un buen porcentaje, más alto que la reportada por Rajkumar y col. (2007) por degradación electroquímica del Azul Reactivo 19, aunque un poco por debajo de las obtenidas en otros tratamientos fotocatalíticos. Esto puede atribuirse a la diferencia estructural del catalizador.

4.1.3.3. Análisis de los espectros FT-IR

El mecanismo de degradación dependerá en gran medida de la manera en que interactúe el colorante con la superficie del catalizador.

De acuerdo con Bouzaida y col. (2004), el potencial zeta (potencial de cero carga *PZC*, por sus siglas en inglés) del titanio es útil para determinar el estado del catalizador. Este parámetro depende del pH de la solución, para el caso de la superficie de óxido de titanio, su valor es cero a pH de 6.8. De esta manera, a un pH de 3.0, condición que se ha establecido para la reacción, la superficie del catalizador estará cargada positivamente de acuerdo con la reacción:



El punto isoelectrico para una matriz de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ establece que este catalizador será positivo en medio ácido ($\text{pH} < 3.0$), puesto que un medio a pH mayor a 3.0 la especie predominante será TiO^- (Hu y col., 2003). Este resultado representa una buena aproximación para el catalizador de este estudio, $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Análisis y discusión de resultados

Esto es consistente con los análisis realizados por Khataee y Kasiri (2010), donde precisan que el colorante debe unirse a la estructura del catalizador a través de los grupos sulfónicos.

El catalizador empleado conformado por $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ disminuye el valor del pH en el punto de cero carga por la naturaleza de su estructura. De esta manera, es posible especular que el colorante AR-69 es adsorbido en la superficie del catalizador a través de los grupos sulfónicos, cuando la reacción se lleva a cabo a un pH de 3.0 o más bajo.

Los resultados obtenidos, a través de los espectros *FT-IR* para la muestra sólida durante la degradación fotocatalítica del colorante textil AR-69 han sido:

Los picos que se presentan en los rangos de 400 a 804, 1094 a 1120 (que se muestran en la Figura 4.12a) y de 1385 cm^{-1} en adelante (en la Figura 4.12b) se atribuyen a la estructura del catalizador. Esto es debido a que aparecen en la primera medición en la pastilla que sólo contiene catalizador.

De los picos asociados con el catalizador, se observa un pico de gran intensidad entre 804 y 806 nm que indica la vibración del enlace Ti-O.

El pico en $976\text{-}978\text{ cm}^{-1}$ corresponde a un corrimiento de las vibraciones del enlace Ti-O-Si, que para este caso Hu y col (2001) lo ubican en el rango entre $930\text{-}970\text{ cm}^{-1}$.

Los picos encontrados entre 1094 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} se asocian con los enlaces Si-O-Si y Si-O (Hu y col., 2001; Qourzal y col., 2009).

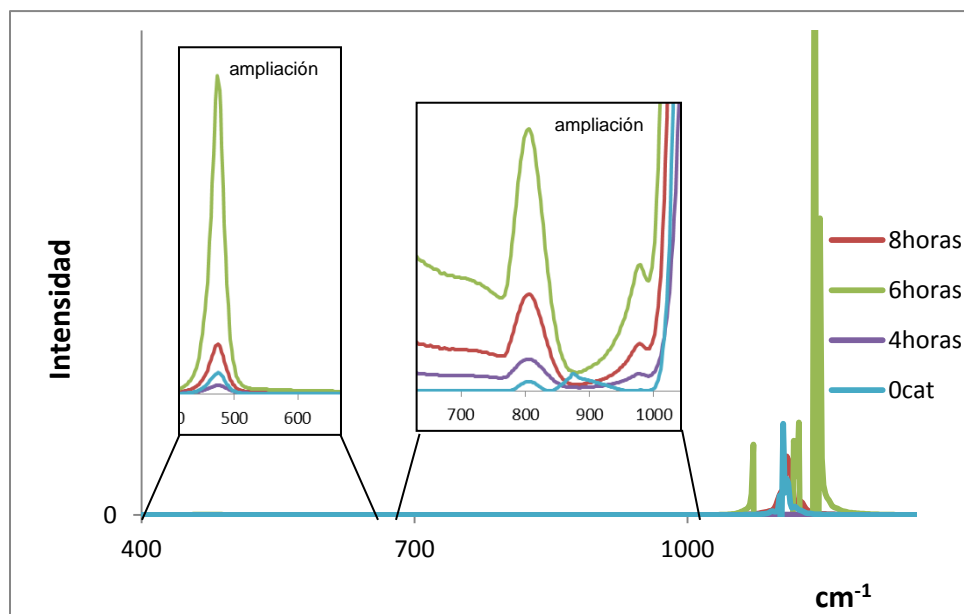


Figura 4.12a. Espectro *FT-IR* modo reflectancia difusa para la degradación fotocatalítica de AR-69 de 400 a 1250 cm^{-1} , durante 480 minutos (en fase sólida)

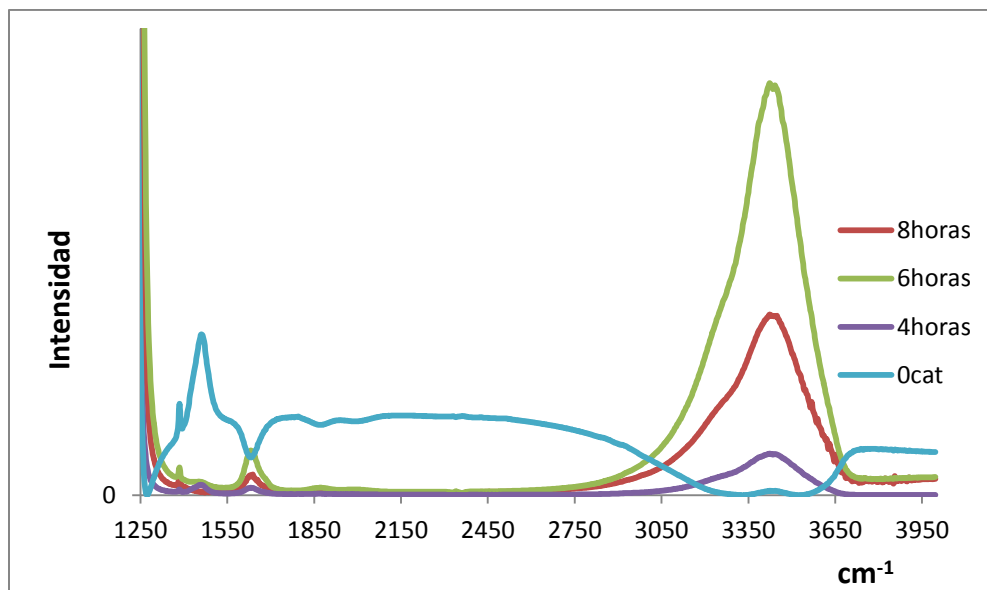


Figura 4.12b. Espectro *FT-IR* modo reflectancia difusa para la degradación fotocatalítica de AR-69 de 1250 a 4000 cm^{-1} , durante 480 minutos (en fase sólida)

Otro pico atribuido al catalizador se encuentra en 1385 cm^{-1} para todos los tiempos de muestreo durante la degradación y corresponde con la vibración de los grupos OH en el cristal de TiO_2 como señalan Lucarelli y col. (2000).

El enlace Fe-H o M=Fe corresponde al pico entre 1871 y 1873 cm^{-1} , que aparece en el espectro del catalizador/colorante tras 6 horas de degradación. Esto puede indicar la interacción de la molécula o parte de ella con el catalizador, o bien, la desorción del hierro y su posterior formación de complejos.

Luego de 4 horas de degradación fotocatalítica aparecen nuevos picos importantes (bajos en intensidad) que se atribuyen a interacciones H-O-H en la región de 3415 cm^{-1} a 3450 cm^{-1} y se presenta posiblemente debido a un enmascaramiento de los grupos aromáticos, puesto que en esta región también se encuentra el pico que corresponde al agua.

En la zona de 1094 cm^{-1} se identifica el pico correspondiente a la interacción silicio-oxígeno, probablemente por residuos del soporte del catalizador, tras 10 horas de degradación. En la región de 1458 cm^{-1} a 3450 cm^{-1} se identifican una serie de picos, correspondientes a:

$1458\text{-}1470 \text{ cm}^{-1}$ Doble enlace carbono-carbono, predominante por el anillo bencénico.

$1625\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ En esta región se evidencian interacciones relacionadas con el enlace carbono-oxígeno de la amida secundaria, alqueno o al grupo antraquinónico.

Los otros picos ubicados entre $976\text{-}978 \text{ cm}^{-1}$ y $1122\text{-}1126 \text{ cm}^{-1}$ pueden asociarse con los grupos funcionales que se encuentran en la Tabla 4.4. Estos picos aumentan o decrecen

Análisis y discusión de resultados

durante el proceso de degradación, situación que se atribuye a la formación y descomposición de compuestos intermedios.

En la muestra en fase acuosa (Figura 4.13) se observa el pico característico de los grupos carbonilo a 1657 cm^{-1} y es posible describir su comportamiento.

Durante los primeros 15 minutos (los cuales corresponden al proceso de adsorción-desorción en oscuridad, es decir, sin fuente de iluminación artificial, UVA) se observa una disminución en la intensidad del grupo carbonilo, debida probablemente a los procesos de adsorción del colorante en el catalizador, lo cual se traduce en una disminución de la concentración del colorante en la solución.

Tabla 4.4. Grupos funcionales asociados a los picos encontrados en los espectros *FT-IR* durante la degradación (Socrates, 1994)

Picos de absorción cm^{-1}	Grupo funcional	
1110 y 1146	n-propilo	
	Alquenos	
	Aromáticos	Orto di-sustituídos
		Vecinal tri-sustituídos
		Asimétricos
		Aldehídos alifáticos
	Tensión	C-O
		C-N
		C-C

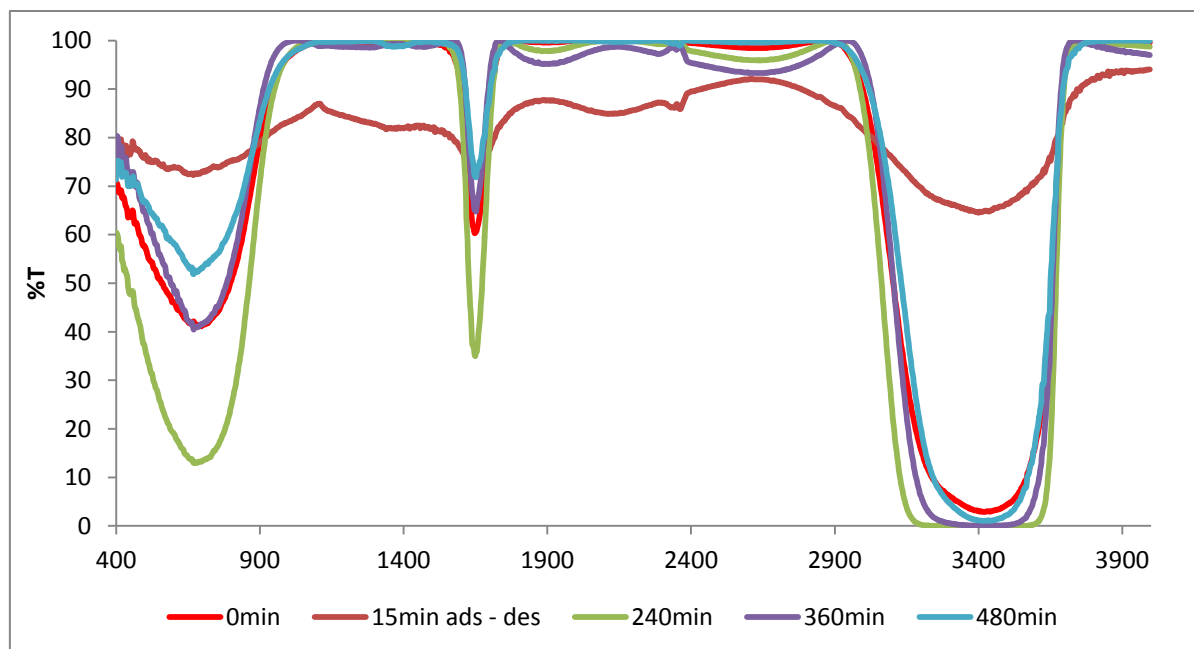


Figura 4.13. Espectros infrarrojo en solución acuosa para el proceso de degradación del AR69

En los espectros a 240 minutos, 360 minutos y 480 minutos se observa el decrecimiento de este pico, situación atribuida a la degradación de la molécula.

No se observa su desaparición debido, probablemente, a la formación de compuestos intermediarios que contienen el grupo carbonilo en su estructura, como es el caso de los ácidos carboxílicos y al enmascaramiento del solvente, aunque no es posible confirmarlo por el espectro infrarrojo.

Sin embargo, no se relaciona con el colorante debido a los resultados obtenidos por cromatografía de líquidos que se discutirán más adelante.

Los picos adicionales que aparecen enmascaran el comportamiento de otros grupos funcionales por la interferencia del agua. Por tanto, sólo se realiza el seguimiento de los grupos carbonilo.

4.1.3.4. Análisis de los espectros de masas para el patrón de fragmentación del colorante modelo (AR-69)

De acuerdo con los resultados obtenidos por los patrones de fragmentación (Figuras 4.14 y 4.15), la reacción podría comenzar con la ruptura del enlace entre el bromo y la cadena alifática (α -bromoacrilamida) y, posteriormente, se produce la ruptura del enlace N-C, entre el compuesto aromático y la amida.

En la Figuras 4.14 y 4.15 en el modo ión positivo y modo ión negativo, respectivamente, es posible identificar los fragmentos, mostrados en la Tabla 4.5.

Estos intermediarios propuestos hacen parte del patrón de fragmentación del colorante y pueden diferir de los intermediarios que se identifiquen durante el tratamiento fotocatalítico del colorante. De cualquier manera, es posible hacer una aproximación y propuesta de mecanismo de degradación a partir de estos resultados.

Tabla 4.5. Fragmentos identificados de los espectros de masas

m/z (u.m.a.)	Estructura asociada
540.1; 542.1	
474.3	
227.0	

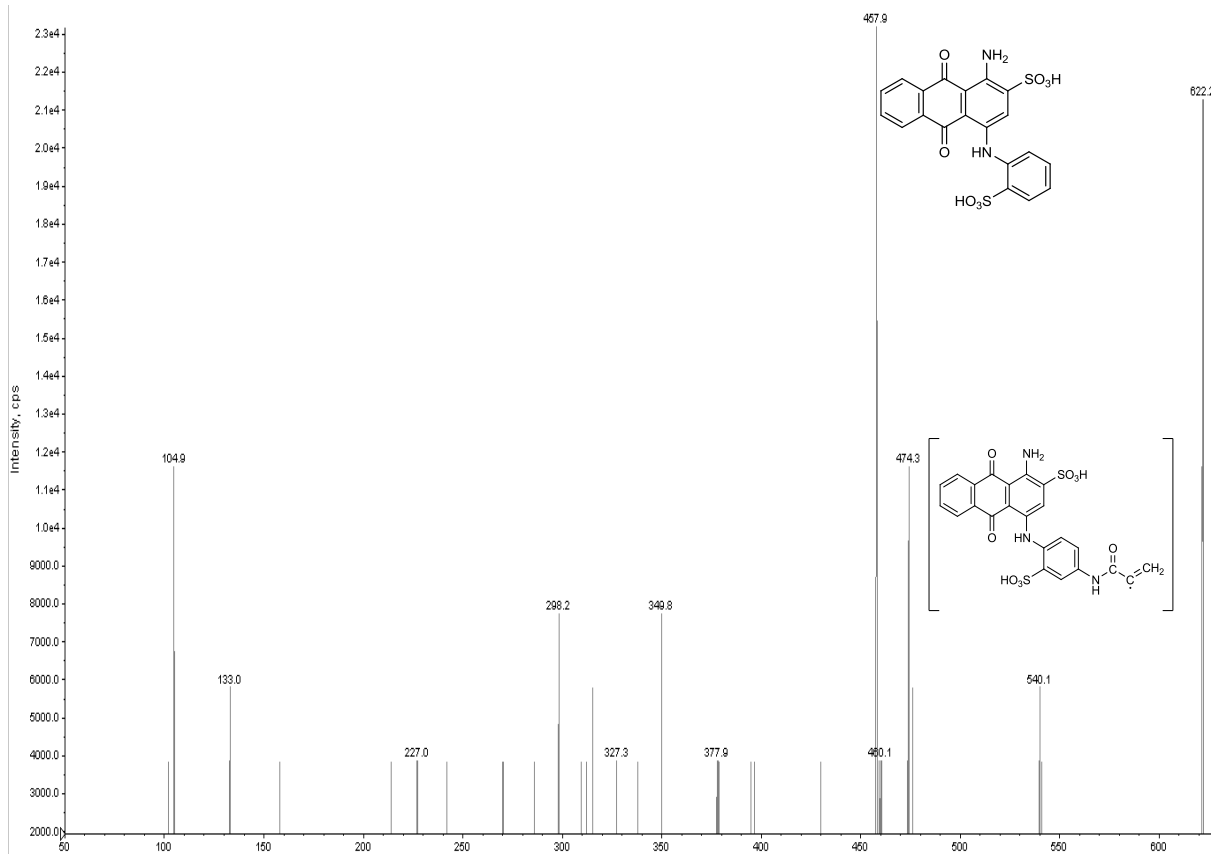


Figura 4.14. Espectro de masas del patrón de fragmentación del colorante Azul Reactivo 69 a 100ppm en el modo ión positivo (intensidad cps versus relación masa/carga, m/z)

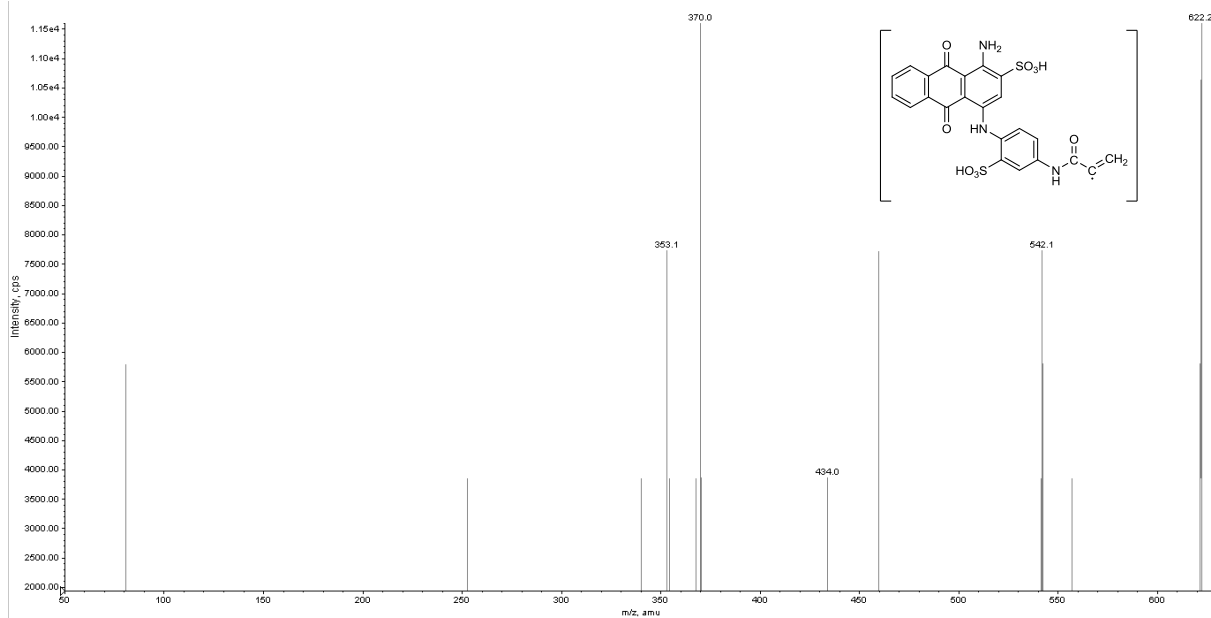


Figura 4.15. Espectro de masas del patrón de fragmentación del colorante Azul Reactivo 69 a 100ppm en el modo ión negativo (intensidad cps versus relación masa/carga, m/z)

4.1.3.5. Análisis por cromatografía de líquidos con detección UV

Durante el estudio por CLAR-UV se detecta el pico asociado con el colorante con $t_r = 2.92\text{min}$ y permanece en la solución hasta los 240 minutos de tratamiento catalítico. Adicionalmente, tras 240 minutos de degradación se observa un único pico a esta longitud de onda de detección ($\lambda=254\text{nm}$) con un tiempo de retención de 3.17min cuya concentración aumenta de 360 a 480 minutos.

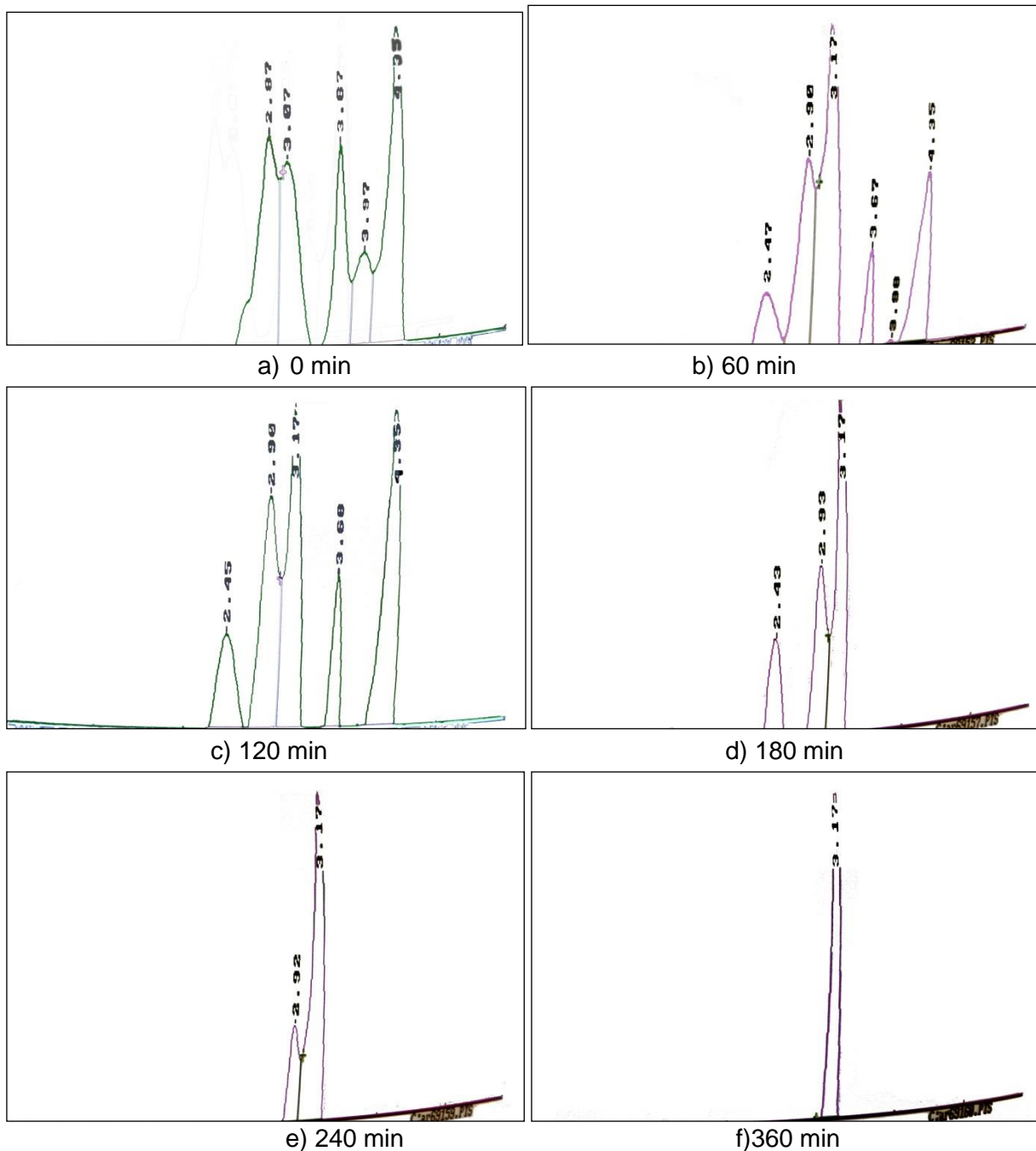


Figura 4.16. Cromatogramas del proceso de decoloración del AR69 por $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

La identificación es prácticamente imposible por este método de detección, sin tener una noción de algún compuesto relacionado y hacer determinaciones mediante patrones.

4.2. Propuesta teórica del mecanismo de degradación del colorante modelo Azul Reactivo 69

En la Figura 4.17 se observa la propuesta del esquema de reacciones partiendo de los patrones de fragmentación y la información recopilada de otros colorantes antraquinónicos degradados por fotocatalisis. Inicialmente, el colorante AR69 en solución a pH ácido es adsorbido en la superficie del catalizador por sus grupos sulfónicos.

La secuencia de reacciones propuesta se basa en la degradación por radicales hidroxilo (HO^\bullet). El radical hidroxilo tiene un carácter electrofílico fuerte, atrae uno de los carbonos del anillo aromático, generalmente el que tenga mayor densidad electrónica (Gutowska y col., 2007).

Por esto, se rompe el enlace entre el átomo de bromo y la cadena alifática, generando la primera estructura observada en el patrón de fragmentación del colorante (Figura 4.14). Posteriormente, los radicales hidroxilo ocasionan la desestabilización del grupo acrilamido y del fenilo con la consecuente ruptura de los enlaces involucrados y su salida de la estructura principal.

La estructura que se obtiene (1-amino-9,10-dihydroxiantraceno-9,10-diol) también fue obtenida de los patrones de fragmentación y esto ocasiona una desestabilización de uno de los anillos aromáticos de la antraquinona, y se producen estructuras más simples derivadas de ácidos carboxílicos.

Cabe aclarar que si las condiciones de oxidación son suaves, el colorante será oxidado hasta ácido ftálico y algunos otros ácidos carboxílicos y en condiciones fuertes podrá llegarse hasta productos inorgánicos, CO_2 y H_2O (Marques y col., 2010).

En este caso, es de suponerse que las condiciones de oxidación son suaves, debido a los resultados obtenidos por cromatografía de líquidos y espectroscopía infrarroja, que indican la presencia de algunos compuestos en la solución. A pesar de esto, el proceso es adecuado para generar estructuras más simples.

Como señalan Konstantinou y Albanis (2004) puede ser empleado con éxito en colorantes aniónicos como el AR69, ya que en los colorantes de tipo catiónico tiene efectos inhibitorios.

Por ello, los resultados del proceso fotocatalítico dependen en gran medida de la estructura de la especie contaminante.

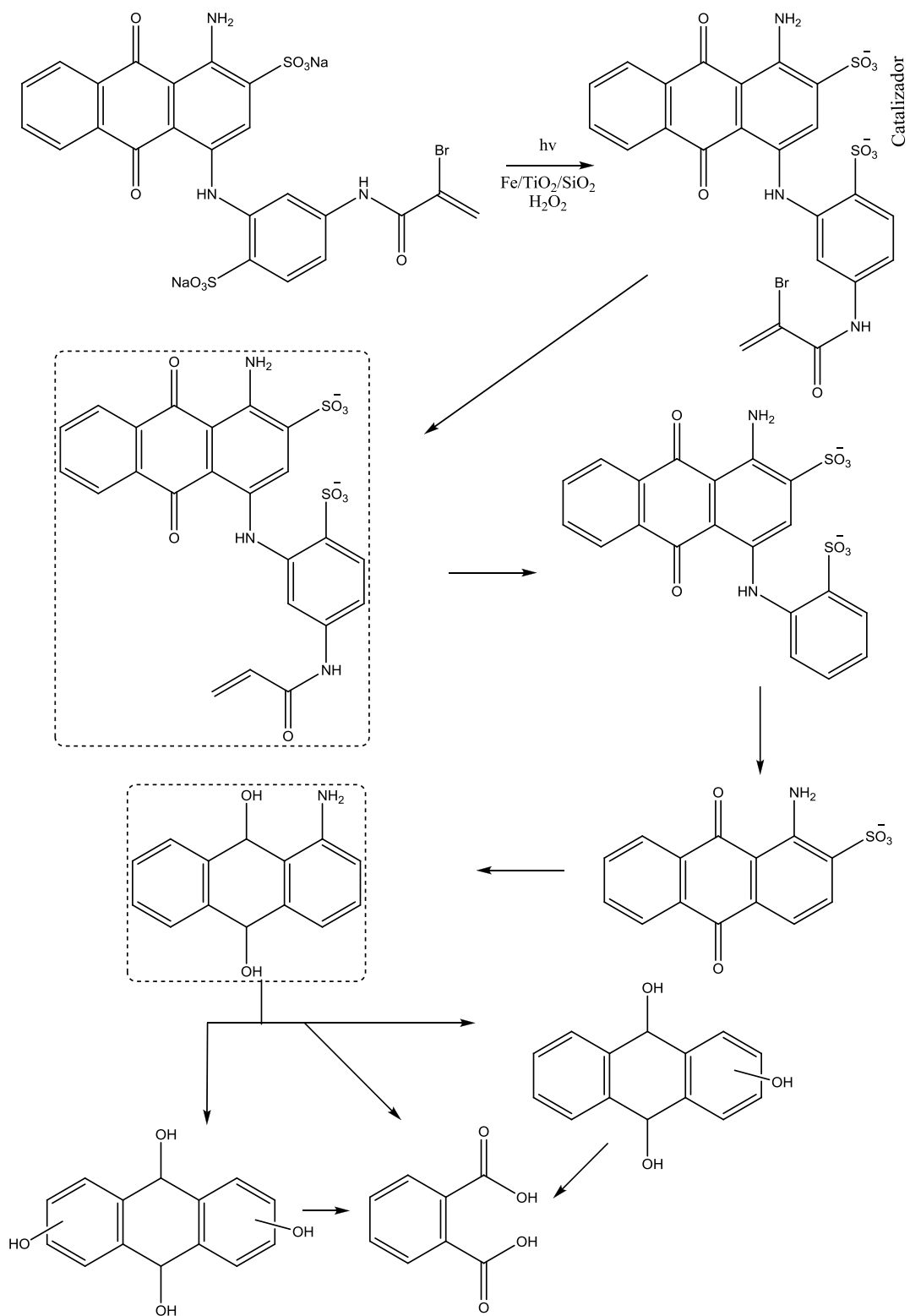


Figura 4.17. Propuesta del esquema de reacciones para el mecanismo de degradación del colorante antraquinónico Azul Reactivo 69 (AR69)

Capítulo V Conclusiones y perspectivas

De acuerdo con los objetivos de esta investigación, que eran: Proponer un sistema a escala de laboratorio para la degradación fotocatalítica de un colorante textil modelo (Azul Reactivo-69), bajo condiciones experimentales controladas y, particularmente, efectuar la degradación fotocatalítica heterogénea del colorante textil modelo Azul Reactivo 69 bajo condiciones experimentales controladas, hacer el seguimiento del grupo funcional carbonilo en la degradación fotocatalítica del colorante azul reactivo 69 mediante la técnica de espectroscopía vibracional (*FT-IR*, en inglés), proponer una técnica analítica para identificar los compuestos Intermediarios por la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (por sus siglas en inglés, HPLC) y proponer el esquema de reacciones de la degradación fotocatalítica de colorante Azul Reactivo 69, con base en los compuestos intermediarios, a continuación se presentan las conclusiones derivadas de la experimentación.

El estudio de las propiedades del catalizador indica que contiene las fases cristalinas anatasa y rutilo principalmente, en proporciones aún sin determinar, las cuales le confieren una actividad fotocatalítica alta. Adicionalmente, se comprueba que las mejores condiciones experimentales, determinadas en la investigación previa a ésta, a escala de laboratorio de: Fe 0.7%, Ti 10% en el catalizador de Fe/TiO₂/SiO₂; adición de 0.5mL/L H₂O₂; pH de 3.0 y concentración de colorante y catalizador en 100ppm y 3g/L, respectivamente, son adecuadas.

La fotocatálisis heterogénea y homogénea combinadas en un mismo sistema resultan ser un tratamiento efectivo para la decoloración y degradación de contaminantes altamente persistentes de tipo orgánico como es el caso del colorante textil Azul Reactivo 69. De esta manera, dependiendo de las condiciones del medio pueden obtenerse estructuras más simples que las iniciales.

El seguimiento por espectrofotometría UV-Vis y por carbono orgánico total (COT), demostró que el fotocatalizador Fe/TiO₂/SiO₂ se convierte en una alternativa eficaz para la degradación del colorante Azul Reactivo 69 con remociones de 31% en términos de COT y decoloración completa luego de 240 minutos de tratamiento, punto en el cual coincide con la desaparición del pico detectado por cromatografía de líquidos – UV.

La espectroscopía infrarroja de las muestras permite una aproximación a la ruptura de los grupos funcionales identificados, principalmente el seguimiento de los grupos carbonilo de la antraquinona, aunque debe llevarse a cabo en solución, ya que los iones adsorbidos en la superficie del catalizador pueden diferir de los que se encuentran en la solución acuosa y, además, su concentración varía.

Conclusiones y perspectivas

El seguimiento del proceso de degradación por cromatografía de líquidos se constituye como una técnica eficaz para verificar la degradación del colorante y permite evaluar límites más bajos de concentraciones. Además es útil para determinar otras especies intermediarias presentes en la solución. Tal es el caso de la desaparición o no detección del pico del colorante y la aparición de uno nuevo que modifica su concentración.

De esta manera, se pueden asegurar que tras 240 minutos de degradación no hay presencia de colorante en la muestra, medido a 254 nm. No obstante, no hay degradación completa del colorante textil altamente persistente hasta CO_2 , H_2O y productos inorgánicos. Esta es un área de oportunidad para experimentaciones futuras.

El esquema de reacciones propuesto en esta investigación se deriva de algunos compuestos determinados por el patrón de fragmentación y algunas aproximaciones desde los esquemas de reacciones presentados para la degradación fotocatalítica de colorantes antraquinónicos. De acuerdo con las condiciones del sistema, se propone un mecanismo hasta la formación de ácidos carboxílicos como maleico y ftálico, entre otros; ya que las condiciones del medio no son altamente oxidantes. Es de suponerse que si se lleva a cabo la reacción bajo condiciones más drásticas, como la disminución de pH por debajo de 3.0, el colorante sufrirá una degradación mayor. No obstante, esta alternativa no es adecuada para el tratamiento catalítico por los costos que implica disminuir el pH y el peligro potencial que tendría la solución resultante a un pH tan bajo. Otra alternativa es inhibir de alguna manera la combinación de las especies generadas por medio de la fotocatalisis heterogénea (e^- y h^+).

Recomendaciones

Con el fin de obtener una mayor y mejor aproximación a los compuestos intermediarios de la degradación fotocatalítica del colorante Azul Reactivo 69, se recomienda la separación por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas o con acoplamiento a resonancia magnética nuclear como técnicas de detección y sería interesante recurrir a la evaluación y utilización de técnicas *in situ*.

De igual manera, podría cuantificarse la concentración de los radicales hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$) generados recurriendo a técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (*EPR*, por sus siglas en inglés) con el empleo de atrapadores.

También se recomienda hacer un estudio de la interferencia del hierro desorbido con los intermediarios generados y evaluar la generación de algunos compuestos complejos que puedan afectar o inhibir el proceso catalítico y establecer su estabilidad en el proceso.

Se recomienda la aplicación de bioensayos para determinar la toxicidad de los productos de reacción, ya que la formación de anilina en el medio podría tener consecuencias al ecosistema, dada su alta toxicidad.

Finalmente, las diferentes fases de avance de este trabajo han sido presentadas en:

- II Congreso de Alumnos de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., México. 2012. Presentación oral: *Degradación fotocatalítica del colorante textil Azul Reactivo 69: caracterización del colorante y seguimiento de sus productos de reacción.*
- VII Minisimposium Internacional sobre Remoción de Contaminantes de Aguas, Atmósfera y Suelos. Xalapa de Enríquez, Veracruz, México. Septiembre 12-15, 2012. Cartel: *Tratamiento fotocatalítico del colorante Azul Reactivo 69 e intermediarios del proceso de degradación.*
- X Simposium Latinoamericano de Química Analítica Ambiental y Sanitaria. Puebla, Puebla, México. Abril 7-10, 2013. Cartel: *Caracterización del colorante textil Azul Reactivo 69 y seguimiento del proceso de degradación fotocatalítica con Fe/TiO₂/SiO₂ / Characterization of the textile dye Reactive Blue 69 and tracing of the photocatalytic degradation process by Fe/TiO₂/SiO₂*
- XXXIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la Asociación Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Mazatlán, Sinaloa, México. Mayo 7-12, 2013. Presentación oral: *Fotocatálisis heterogénea aplicada a la degradación de un colorante textil en solución acuosa, AR-69, empleando catalizadores de hierro y titanía soportados sobre sílice.*

Anexo 1. Hoja de seguridad Azul Reactivo 69



P O BOX 379 Whittlesea, Vic Australia 3757 Ph: 1300 720 493 Fax: 03 9460 4819
email: info@kraftkolour.com.au

Material Safety Data Sheet

Lanasol Blue 3G

1.0 IDENTIFICATION

Product Name: Lanasol Blue 3G
Recommended Use: Reactive dye for colouration of textiles.

2.0 COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Characterisation: Reactive anthraquinone dye

Ingredients:

Chemical Name	CAS Number	Proportion %
C.I. Reactive Blue 69	59800-32-7	50-100%

3.0 HAZARDS IDENTIFICATION

Non hazardous according to the criteria of NOHSC/ASCC (Worksafe Australia)

Risk Phrases: Not applicable.

Safety Phrases: S22 Do not breathe dust. S24: Avoid contact with skin

Note: This Material Safety Data Sheet may not provide exhaustive guidance for all HSNO Controls assigned to this substance. The ERMA Website should be consulted for a full list of triggered controls and cited regulations.

4.0 FIRST AID MEASURES

Ensure eye wash and safety shower are available for use. The toxicological properties of this material have not been investigated. Use appropriate procedures to prevent opportunities for direct contact with the skin or eyes and to prevent inhalation or ingestion.

Reactive dyes may cause respiratory sensitisation in some individuals.

Swallowed. Rinse mouth with water. Give water to drink. Do NOT induce vomiting. If symptoms develop, seek medical attention.

Eye. Immediately flush eyes with plenty of water holding eyelids open. If irritation persists, seek medical attention.

Skin. Remove contaminated clothing. Wash affected area with soap and plenty of water. If irritation persists, seek medical attention

Inhaled. Remove victim from exposure to fresh air. If not breathing, apply artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Seek medical attention.

Advice to Doctor. Treat symptomatically based on individual reactions of patient and judgement of doctor. NOTE: For advice in an emergency contact the Poisons Information Centre (Australia 131126) or (New Zealand numbers : 24 Hour Emergency : 0800CHEMCALL or 0800 243 622 and 0800POISON or 0800 764 766).

Aggravated medical conditions caused by exposure. No information available on medical conditions which are aggravated from exposure to this product.

5.0 FIRE FIGHTING MEASURES

Extinguishing Media: Water fog (or if unavailable fine water spray), foam, dry agent (carbon dioxide, chemical powder).

Special Protective Precautions and Equipment for Fire Fighters: Fire fighters should wear a positive-pressure self-contained breathing apparatus (SCBA) and protective fire fighting clothing (includes fire fighting helmet, coat, trousers, boots and gloves). Clear fire area of all non-emergency



P O BOX 379 Whittlesea, Vic Australia 3757 Ph: 1300 720 493 Fax: 03 9460 4819
email: info@kraftkolour.com.au

personnel. Stay upwind. Keep out of low areas. Eliminate ignition sources. Dispose of extinguishing water in accordance with local regulations.

Hazards from Combustion Products: Irritating and highly toxic gases may be generated by thermal decomposition or combustion. Dedusting of powder dyes is carried out for industrial health reasons, but the risk of dust explosion is always possible when fairly large quantities are being processed. No hazardous decomposition products if the product is correctly processed.

Hazchem Code: N/A

Flammability: Product is a non-flammable, non combustible solid under normal conditions.

6.0 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Emergency Procedures: Personnel involved in the clean up should wear full protective clothing. Eliminate all sources of ignition. Avoid generating dust. Evacuate all unnecessary personnel. Increase ventilation. Stop leak if safe to do so. Do NOT let product reach drains or waterways. If product does enter a waterway, advise the Environmental Protection Authority or your local Waste Management.

Methods and Materials for Containment and Clean Up: Contain with dust binding materials and take up mechanically and place material into suitable, labelled, dry, sealable containers and hold for safe disposal. Wash residue with detergent and excess quantities of water.

7.0 HANDLING AND STORAGE

Advice on Safe Handling: Heed advice under "Personal Protection". Breathing must be protected by using a dust mask when large quantities are decanted without local exhaust ventilation. Prevent skin and eye contact. Avoid ingestion and inhalation. Wash thoroughly after handling. Remove contaminated clothing and wash before reuse.

Advice on Storage: Store in a well ventilated, cool, dry sheltered place and out of direct sunlight. Store away from foodstuffs and drinks, strong acids, bases and oxidisers. Protect from elevated temperatures above 60°C and moisture. Keep containers tightly closed at all times. Store in clearly labelled containers.

Container Type: Store in original packaging as approved by manufacturer.

8.0 EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Exposure Standards: No exposure standard allocated for this particular product, however we recommend TLV 10mg/m³ for nuisance dust.

Engineering Controls: Maintain air concentrations below recommended exposure standards. Keep containers closed when not in use. Use local exhaust ventilation.

Personal Protection: Use good industrial hygiene. If risk of inhalation exists, wear respirator meeting the requirements of AS/NZ1715 and AS/NZ1716. Always wash hands before smoking, eating, drinking or using the toilet. Wash contaminated clothing and protective equipment before storing or re-using. To avoid skin contact we recommend use Nitrile or Neoprene gloves complying with AS 2161. Chemical goggles or safety glasses with side shield protection complying with AS/NZS 1337 should be worn to protect eyes. The use of plastic apron, sleeves, overalls and rubber boots are recommended.

9.0 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance:	Blue powder with no odour
Boiling/Melting point:	NOT APPLICABLE
Vapour pressure:	NOT APPLICABLE
Density:	0.62 g/ml (g/cc @ 20°C)
Flash Point:	NOT APPLICABLE



P O BOX 379 Whittlesea, Vic Australia 3757 Ph: 1300 720 493 Fax: 03 9460 4819
email: info@kraftkolour.com.au

Flammability Limits:	NOT APPLICABLE
Solubility in water:	100 g/Lt @ 30°C
Autoignition:	>450°C
Thermal Decomposition:	>230°C
pH :	4.5-6.0: 20g/Lt @ 20°C

10.0 STABILITY AND REACTIVITY

Chemical Stability: Product is stable under normal conditions of use, storage and temperature.

Conditions to Avoid: Food and drink, heat, moisture.

Incompatible Materials: Strong acids, bases and oxidisers, moisture.

Hazardous Decomposition Products: Irritating and highly toxic gases may be generated by thermal decomposition or combustion. Dedusting of powder dyes is carried out for industrial health reasons, but the risk of dust explosion is always possible when fairly large quantities are being processed. No hazardous decomposition products if the product is correctly processed.

Hazardous Reactions: In common with many organic chemicals, the product may in certain circumstances form flammable dust clouds in air. Hazardous polymerization will not occur.

11.0 TOXICOLOGICAL INFORMATION

Swallowed : Oral,Rat LD50 > 2000 mg/kg

Eye: NON-IRRITANT - EC 83 RABBIT

Skin: NON-IRRITANT - EC 83 RABBIT. NON-SENSITIZING - EC 83 OECD 406 GUINEA PIG.

Inhaled . : May cause respiratory Sensitization (acute effects) - see below.

Health Effects of Acute Overexposure:

Cases of respiratory sensitization have been observed with some dyes and care should be taken to avoid inhalation. Should an individual become sensitized, a doctor should be consulted and all contact with this dye must cease immediately. **Skin sensitization may result in responses such as hives or exzema requiring medical attention. Respiratory sensitisation may result in wheezing shortness of breath, asthma, requiring immediate medical attention.**

If swallowed : May irritate the gastric tract. Ingestion of large quantities may be harmful.

If in eyes : May cause mechanical irritation and redness.

If on skin : May lead to irritation on prolonged or repeated contact.

If inhaled : Prolonged inhalation of dust may lead to respiration tract irritation.

12.0 ECOLOGICAL INFORMATION

BOD 5: 320 mg02/g COD: 985 mg02/g TOC: 36 %

Fish toxicity: SPECIES : RAINBOW TROUT, 48HR, OECD 203

LCo: 100 mg/l LC50: 140 mg/l

Toxicity to Bacteria: BST > 300 mg/l

OECD Biological degradation: 60-70%, TOC ANALYSIS, OECD 303A (MOD)

Organo-halogen content: < 0.1 % BROMO

Heavy-metal content: METAL CONTENT UNDER THE ETAD REC. LIMITS

Phosphorous content: N/AP % Nitrogen content: 3.5 %

Not toxic to aquatic organisms.

Behaviour in treatment plants: no inhibition. No nitrification inhibition known.

Partially eliminated by adsorption on effluent treatment sludge.

Environmental/Ecological Effects: Take all necessary precautions to prevent from entering sewers and waterways.

Persistence, Degradability and Mobility: Not available.

Aquatic, Air or Soil Environmental Hazards: Not available.



P O BOX 379 Whittlesea, Vic Australia 3757 Ph: 1300 720 493 Fax: 03 9460 4819
email: info@kraftkolour.com.au

13.0 DISPOSAL CONSIDERATIONS

Waste Disposal Methods: Dispose of in accordance with local regulations by a registered chemical disposal company. Packs that cannot be cleaned and reused must be disposed of in the same manner as the contents.

Special Precautions for Land Fill or Incineration: Contact a specialist disposal company or the local waste regulator for advice.

14.0 TRANSPORT INFORMATION

Not defined as a dangerous good by the Australian Code for Transport of Dangerous Goods by road or rail. Not classified by IMDG

15.0 REGULATORY INFORMATION

Regulatory Information: All components are listed on the AICS (Australian Inventory of Chemical Substances).

Additional Information: NA

Special Precautions/Comments: Refer "Personal Protection" above.

Data Sources/References: Supplier – Material Safety Data Sheet.

Abbreviations: (N/A, NOT APPL. = Not Applicable)

Last Revised: 01/04/2012

16.0 OTHER INFORMATION

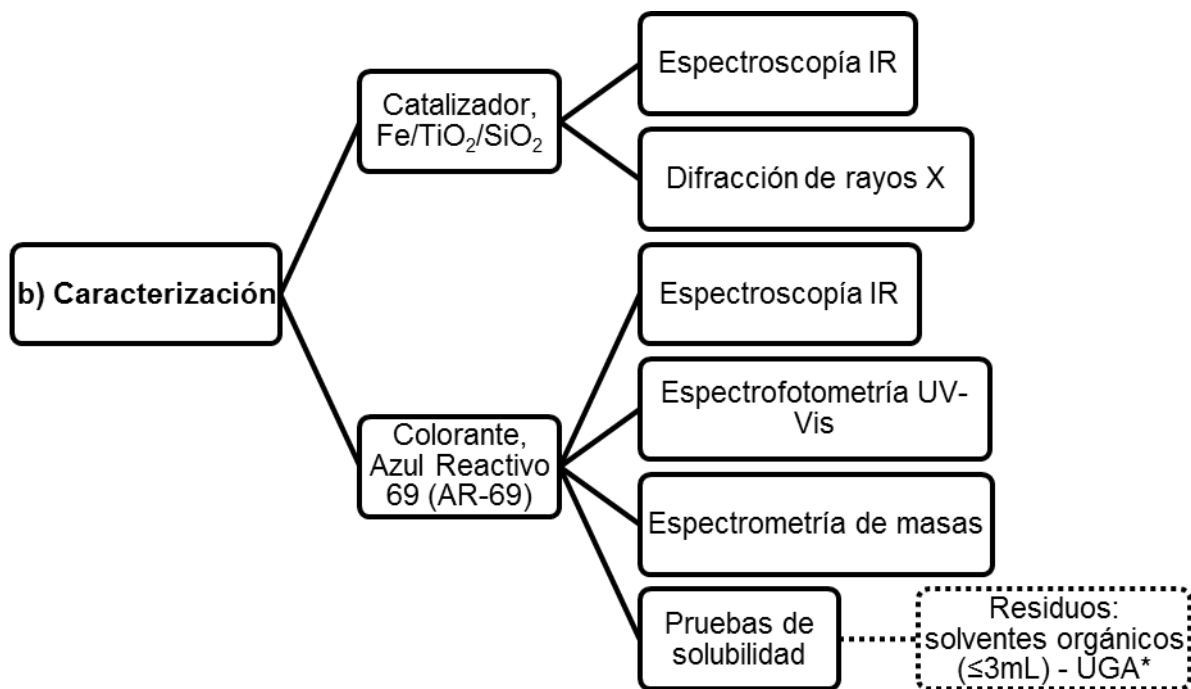
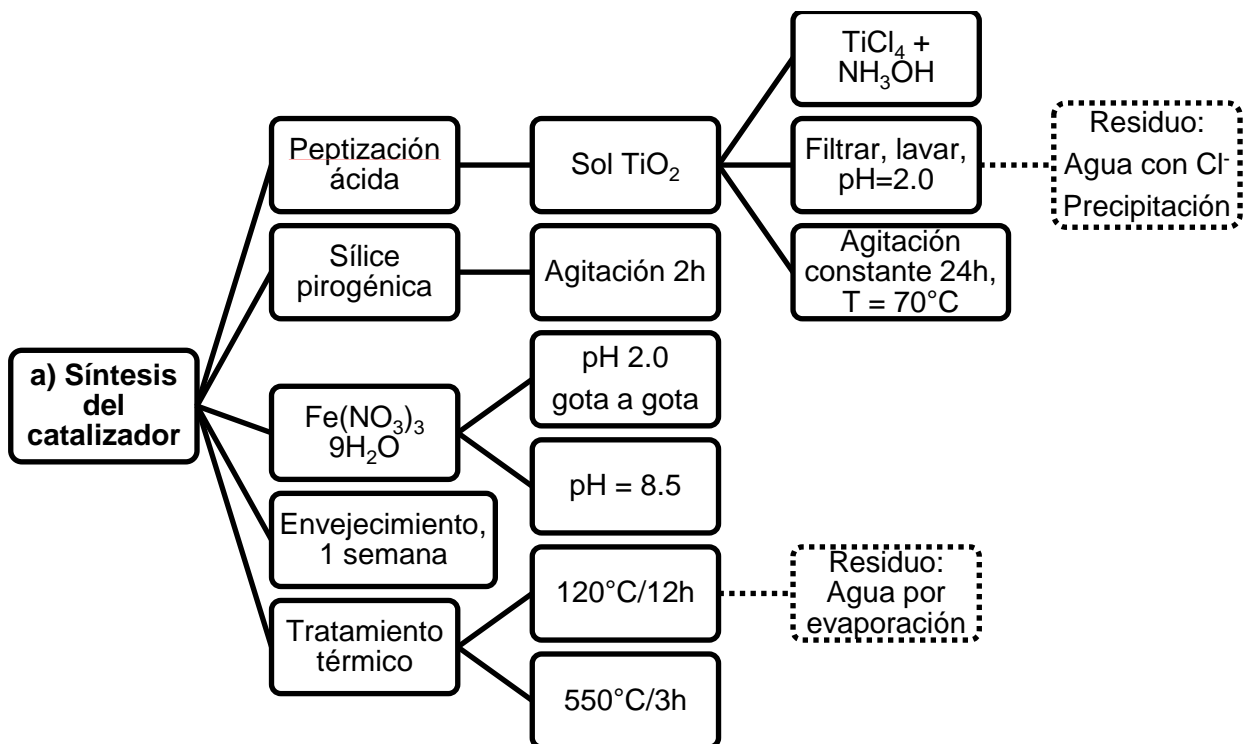
This MSDS summarises our best knowledge of the health and safety hazard information of the product and how to safely handle and use the product in the workplace. Each user should read this MSDS and consider the information in the context of how the product will be handled and used in the workplace, including in conjunction with other products. Kraftkolour P/L cannot anticipate or control the conditions under which this information may be used. Each user should review the information in the specific context of the intended application. Kraftkolour P/L will not be responsible for damages of any nature resulting from the use of or reliance upon this information. No expressed or implied warranties are given other than those implied by Commonwealth, State or Territory Legislation.

ISSUE DATE: April 2012 KRAFTKOLOUR P/L (03) 9460 6432

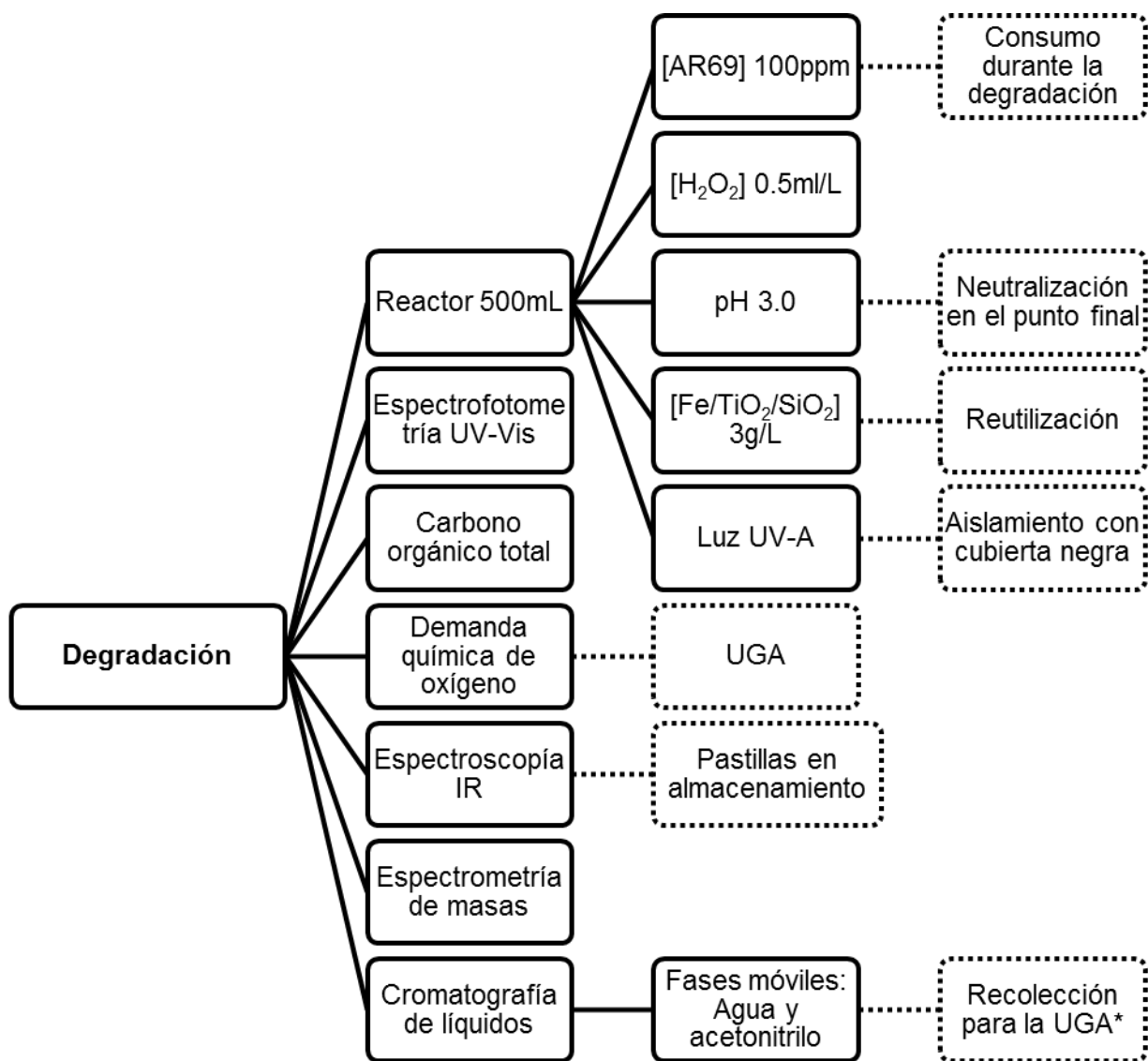
Anexo 2. Unidad de Gestión Ambiental, UGA (disposición de residuos)

Programa de Enseñanza Integral del Cuidado del Ambiente en la Facultad de Química

Fase I. Síntesis de catalizador y caracterización de materiales



Fase II. Degradación fotocatalítica del colorante AR-69



*UGA, Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química, UNAM.

Bibliografía

- Aguado-Alonso, J. 2009. Una alternativa para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética: el proceso de oxidación Fenton. En: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2009/07/10/121576>
- Akpan, U.G., Hameed, B.H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. ***Journal of Hazardous Materials***. **170**:520–529.
- Babu, V.J., Nair, A.S., Peining, Z., Ramakrishna, S. 2011. Synthesis and characterization of rice grains like Nitrogen-doped TiO₂ nanostructures by electrospinning–photocatalysis. ***Materials Letters***. **65**:3064–3068.
- Bani, S., Cioni, I., Millarini, V., Ciullini, I. Fatarella, E., Briganti, F., Scozzafava, A., Giansanti, S., Pogni, R., Basosi, R. 2008. Bio-based advanced oxidative process for textile wastewater treatment. *4th European Bioremediation Conference*. Ed. N. Kalogerakis, F. Fava, S. A. Banwart. Pp. 71-74. ISBN: 978-960-8475-12-0. Chania, Creta, Grecia.
- Barrera-Andrade, J.M. 2011. Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO₂/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental. Agua). Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.
- Barrera-Andrade, J.M., Orozco- Cerros, S.L., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2011a. Influencia de los agentes oxidantes H₂O₂ u O₂ en la remoción de color de una solución acuosa de un colorante textil usando un fotocatalizador de Fe/TiO₂/SiO₂. ***Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)***. **26**(2):85-91.
- Barrera-Andrade, J.M., Orozco-Cerros, S.L., Valverde-Aguilar, G., García-Macedo, J. A., Ríos-Enríquez, M. A., Durán-de-Bazúa, M. C. 2011b. Evaluación de la degradación de un colorante textil usando fotocatalizadores de Fe/TiO₂/SiO₂ (0.0, 0.5, 0.7, 1.0 % en masa Fe) en presencia de H₂O₂. ***Tecnología Ciencia Educación (IMIQ, México)***. **26**(1):14-19.
- Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, J.M., Rammahb, M.E., Herrmann, J.M. 2004. Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***. **168**:23–30.
- Caretti, C., Coppini, E., Fatarella, E., Lubello, C. 2011. Membrane filtration and sonication for industrial wastewater reuse. ***Water Science Technology***. **64**(12):2500-2507.
- Carneiro, P.A., Boralle, N., Stradiotto, N.R., Furlan, M., Zanoni, M.V.B. 2004. Decolourization of anthraquinone reactive dye by electrochemical reduction on

- reticulated glassy carbon electrode. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **15**(4):587-594.
- Carneiro, P.A., Pupo-Nogueira, R.F., Zanoni, M.V.B. 2007. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*. **74**:127-132.
- Church, J.S., Davie, A.S., Scammells, P.J., Tucker, D.J. 1999. Chemical interactions of α -bromoacrylamide reactive dyes with wool. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*. **29**:85-93.
- da Costa, E., Zamora, P.P., Zarkin, A.J.G. 2012. Novel TiO₂/C nanocomposites: Synthesis, characterization, and application as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants. *Journal of Colloid and Interface Science*. **368**:121–127.
- Derksen, G.C.H., Niederländer, H.A.G., van Beek, T.A. 2002. Analysis of anthraquinones in *Rubia tinctorum* L. by liquid chromatography coupled with diode-array UV and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*. **978**:119-127.
- Djafarzadeh, N., Khataee, A. 2011. Treatment of Reactive Blue 69 solution by electro-Fenton process using carbon nanotubes based cathode. *International Conference on Biology, Environment and Chemistry. International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering*. **24**:479-484.
- Domènech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Digital Grafic, En: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Durán-de-Bazúa, C. 1994. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso. Pub. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental, Facultad de Química, UNAM. 5a edición. México D.F., México.
- Epolito, W.J., Lee, Y.H., Bottomley, L.A., Pavlostathis, S.G. 2005. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes and Pigments*. **67**: 35-46.
- Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*. **65**:899–911.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **9**:1–12.

- Ghodbane, H., Hamdaoui, O. 2010. Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes. ***Chemical Engineering Journal***. **160**:226–231.
- Gomathi-Devi, L., Girish-Kumar, S., Mohan-Reddy, K., Munikrishnappa, C. 2009. Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. ***Journal of Hazardous Materials***. **164**:459-467.
- Gordillo-Cruz, E., Orozco-Cerros, S. L., Rodríguez-Vázquez R., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2011. Study of the degradation of a model dye using a heterogeneous photocatalytic system (Fe/TiO₂/SiO₂) followed by an artificial wetlands system (*Phragmites australis*): Part I. Photocatalytic system. En ***LI Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos***. Puebla, Pue., México.
- Gordillo-Cruz, E. 2012. Estudio de la degradación de un colorante modelo usando un sistema fotocatalítico heterogéneo (Fe/TiO₂/SiO₂) seguido de un sistema de humedales artificiales (*Phragmites australis*). Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Unidad Zacatenco. Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. México D.F. México.
- Gözmen, B., Kayan, B., Gizir, A. M., Hesenov, A. 2009. Oxidative degradations of Reactive Blue 4 dye by different advanced oxidation methods. ***Journal of Hazardous Materials***. **168**:129-136
- Gutowska, A., Kałużna-Czaplińska, J., Józwiak, W.K. 2007. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution. ***Dyes and Pigments***. **74**:41-46.
- Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. ***Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences***. **147**(861):332-351.
- Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M.M., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, M.N., Van der Zee, F.P. 2008. Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes. ***Chemosphere***. **72**(11): 1816-1822.
- He, Z., Lin, L., Song, S., Xia, M., Xu, L., Ying, H., Cheng, J. 2008. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. ***Separation and Purification Technology***. **62**:376-381.
- Holčapek, M., Volná, K., Vaněrková. 2007. Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. ***Dyes and Pigments***. **75**:156-165.

- Hu, C., Tang, Y., Yu, J.C., Wong, P.K. 2003. Photocatalytic degradation of cationic Blue X-GRL adsorbed on TiO₂/SiO₂ photocatalyst. ***Applied Catalysis B: Environmental***. **40**:131-140.
- Hu, C., Wang, Y., Tang, H. 2001. Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes. ***Applied Catalysis B: Environmental***. **30**:277–285.
- Hu, S., Wang, A., Li, X., Löwe, H. 2010. Hydrothermal synthesis of well-dispersed ultrafine N-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***. **71**:156–162.
- Jamalluddin, N.A., Abdullah, A.Z. 2011. Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature. ***Ultrasonics Sonochemistry***. **18**:669–678.
- Jin, Y., Wu, M.; Zhao, G., Li, M. 2011. Photocatalysis-enhanced electrosorption process for degradation of high-concentration dye wastewater on TiO₂/carbon aerogel. ***Chemical Engineering Journal***. **168**:1248–1255.
- Khataee, A.R., Kasiri, M.B. 2010. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***. **328**:8–26.
- Khataee, A.R., Zarei, M., Fathinia, M., Khobnasab-Jafari, M. 2011. Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach. ***Desalination***. **268**:126–133.
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. ***Applied Catalysis B: Environmental***. **49**:1–14.
- Li, S.X., Cai, S.J., Zheng, F.Y. 2012. Self assembled TiO₂ with 5-sulfosalicylic acid for improvement its surface properties and photodegradation activity of dye. ***Dyes and Pigments***. **95**:188-193.
- Liu, Y., Hua, L., Li, S. 2010. Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process. ***Desalination***. **258**:48-53.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D. 2002. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. ***Catalysis Today***. **76**:235–246.
- Lucarelli, L., Nadtochenko, V., Kiwi, J. 2000. Environmental photochemistry: quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-photocatalyzed degradation of orange II. ***Langmuir***. **16**(3):1102-1108

- Macrae, R., Smalldon, K.W. 1979. The extraction of dyestuffs from single wool fibers. ***Journal of Forensic Sciences***. **24**(1):109-116.
- Mahmood, T., Chen, C., Liu, L., Zhao, D., Ma, W., Lin, J., Zhao, J. 2009. Effect of dye-metal complexation on photocatalytic decomposition of the dyes on TiO₂ under visible irradiation. ***Journal of Environmental Sciences***. **21**: 263–267.
- Mai, F.D., Lu, C.S., Wu, C.W., Huang, C.H., Chen, J.Y., Chen, C.C. 2008. Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO₂. ***Separation and Purification Technology***. **62**:423–436.
- Manahan, S. E. 2012. Green Chemistry. Fundamentals of sustainable chemical science and technology. ChemChar Research, Inc. Libro electrónico. <https://sites.google.com/site/manahan1937/>
- Manahan, S. E. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Coedición UNAM-Editorial Reverté, S.A. Pp. 31-95. México D.F.-Barcelona, México-España.
- Marques, S.M., Tavares, C.J., Oliveira, L.F., Oliveira-Campos, A.M.F. 2010. Photocatalytic degradation of C.I. Reactive Blue 19 with nitrogen-doped TiO₂ catalysts thin films under UV/visible light. ***Journal of Molecular Structure***. **983**:147–152.
- McLafferty, F.W., Tureček, F. 1993. *Interpretation of mass spectra*. Cuarta edición. University Science Books. Estados Unidos de América.
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye Reactive Blue 4. ***Chemosphere***. **46**:1173-1181.
- Orozco-Cerros, S.L. 2009. Diseño y modelación de un reactor solar híbrido para la detoxificación de agua. Tesis de Doctorado en Ingeniería. Centro de Investigación en Ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Orozco, S.L., Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Serrano, B., Suárez-Parra, R., Hernández-Pérez, I. 2008. Effect of Iron salt on the color removal of water containing the azo-dye Reactive Blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe (III)/ H₂O₂ systems. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***. **198**:144-149.
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z. 2012. Comparative study on the process behavior and reaction kinetics in sonocatalytic degradation of organic dyes by powder and nanotubes TiO₂. ***Ultrasonics Sonochemistry***. **19**:642–651.
- Peralta-Zamora, P., Kunz, A., Gomes de Moraes, S. Pelegrini, R., de Campos-Moleiro, P., Reyes, J., Durán, N. 1999. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. ***Chemosphere***. **38**(4):835-852.

Bibliografía

- Pérez, M., Torrades, F., Domènech, X., Peral, J. 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*. **36**: 2703-2710.
- Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A. Nounah, A., Ihlal, A., Ait-Ichou, Y. 2009. Sol-gel synthesis of TiO₂-SiO₂ photocatalyst for β-naphthol photodegradation. *Materials Science and Engineering C*. **29**:1616-1620
- RAE. 2011. Diccionario de la lengua española. Vigésima segunda edición. En: www.rae.es
- Ráfaelly, L., Héron, S., Nowik, W., Tchapla, A. 2008. Optimisation of ESI-MS detection for the HPLC of anthraquinone dyes. *Dyes and Pigments*. **77**:191-203.
- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. **9**:171-192.
- Rajkumar, D., Song, B.J., Kim, J.G. 2007. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*. **72**:1-7.
- Ramírez-Burgos, L.I., Durán-de-Bazúa, C., García, A., Oaxaca-Grande, M.A., Montuy-Hernández, R. 2008. Demanda química de oxígeno de muestras acuosas: (a) Método alternativo, (b) Tratamiento de residuos generados por el método tradicional de reflujo abierto y por el método alternativo / Chemical oxygen demand in aqueous samples: (a) Alternative method, (b) Treatment of wastes generated by the traditional open reflux method and the alternative method. **Vol. 1. Serie: Química Ambiental de Sustancias y Residuos Peligrosos**. Pub. PIQAYQA-FQ-UNAM. 103 pags. ISBN 968-36-9000-0. 100 ejemplares (2001). 105 pags., 100 ejemplares, 2ª Ed. (2004). 105 pags., disco compacto 50 ejemplares, 3ª Ed. (2006). Disco compacto 50 ejemplares 4ª Ed. (2008). México D.F: México.
- Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S. 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*. **276**:13-27.
- Salazar, R., Brillas, E., Sirés, I. 2012. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. **115-116**:107-116.
- Saquib, M., Muneer, M. 2002. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. *Dyes and Pigments*. **53**:237-249.

- Silverstein, R. M., Clayton-Bassler, G., Morrill, T.C. 1916. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. México D.F., México. 353 p.
- Socrates, G. 1994. *Infrared characteristic group frequencies. Tables and charts*. John Wiley & Sons. 2a edición. Londres, Inglaterra.
- Sun, X., Zhang, J., Zhang, G., Pan, X., Huang, T. 2012. Preparation and characteristics of TiO₂ nanotube catalysts used in hybrid photocatalysis/membrane process. ***Catalysis Communications***. **18**:76–80.
- Tang, W. Z., An, H. 1995. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of Acid Blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. ***Chemosphere***. **31**(9):4171-4183.
- Tariq, M.A., Faisal, M., Saquib, M., Muneer, M. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. ***Dyes and Pigments***. **76**:358-365.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F. 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hydroxyl radical attack. ***Journal of Catalysis***. **122**:178-192.
- Vinu, R., Akki, S.U., Madras, G. 2010. Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂. ***Journal of Hazardous Materials***. **176**:765–773.
- Wade, L.G. 2004 *Química orgánica*. 5a Edición. Pearson Educación, S.A. Pp.490-587. Madrid, España.
- Zhang, M., Shi, L., Yuan, S., Zhao, Y., Fang, J. 2009. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol. ***Journal of Colloid and Interface Science***. **330**:113-118.
- Zhang, Y., Xiong, G., Yao, N., Yang, W., Fu, X. 2001. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl₄ by the sol–gel method. ***Catalysis Today***. **68**:89-95.