



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**Decoloración fotocatalítica del colorante Rojo
Reactivo 84 (RR84) aplicado en la industria textil
empleando un catalizador $\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$ preparado
sintéticamente en el laboratorio**

**Tesis que para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

**Presenta:
Enrique García Cote**

**Tutora: Profa. Dr.-Ing. María del Carmen Durán
Domínguez de Bazúa**



CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 266/16

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): García Cote Enrique

PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	M. EN C. MARÍA DEL CARMEN NIÑO DE RIVERA OYARZABAL
VOCAL	DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA *
SECRETARIO	FIS. CARLOS JAVIER MARTÍNEZ GÓMEZ
SUPLENTE	I.Q. JOSÉ ANTONIO ZAMORA PLATA
SUPLENTE	I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D.F. a 18 de Abril de 2016.

JEFA DE CARRERA


I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA



Lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorios 301, 302, 303 de ingeniería ambiental y de química ambiental, Conjunto D y E
de la Facultad de Química, UNAM

Tutora:

Dra. María del Carmen Durán Domínguez

RECONOCIMIENTOS

A la UNAM por el apoyo parcial para la adquisición de insumos y reactivos, a través del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado, PAIP, de la Facultad de Química (Clave 50009067) y del Programa de Apoyo para la Innovación y el Mejoramiento de la Enseñanza de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, PAPIME-DGAPA, Claves EN103704, PE101709 y PE-100514.

Al personal de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (301, 302 y 303 del Edificio E-3) del Conjunto E de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM por su apoyo en todas las fases de la investigación.

A la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por su asesoría brindada durante todo el proyecto, a su apoyo y sus indicaciones para terminar la investigación de manera más completa. A los honorables miembros del jurado por sus valiosas aportaciones.

Especialmente al Dr. José Manuel Barrera Andrade, como supervisor técnico de esta tesis, por su tiempo, por su asesoría y la guía durante toda la investigación.

Finalmente, a la UNAM por el apoyo parcial para la adquisición de insumos y reactivos para la realización de la caracterización de los fotocatalizadores, a través del Programa de Apoyo para Proyectos de Investigación e Innovación de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, PAPIIT-DGAPA, Clave IT100615 ESTUDIO DE PROCESOS DE REMEDIACIÓN A NIVEL PROTOTIPO DE EFLUENTES INDUSTRIALES, así como al CONACYT Proyecto 214352 Tratamiento a nivel prototipo de aguas residuales procedentes de la industria utilizando radiación solar concentrada, ambos a cargo del Dr. Antonio Esteban Jiménez González a quien se agradece también su valioso apoyo académico.

DEDICATORIAS

A mi Dios.

Agradezco profundamente la oportunidad de culminar una parte importante en vida y agradezco el poder ver cómo me ayudaste poniendo a las personas adecuadas en el desarrollo de este trabajo. Muchas gracias Dios por todos los medios para mi culminación u.

A mis padres.

Sin duda son los padres más increíbles a mi padre Enrique por su gran ejemplo en trabajo y dedicación para que no falte nada en la casa y mi madre Agustina por su gran entrega por cuidar todos los detalles en la casa. Espero darles un poco de lo mucho que han dado a mi vida.

A mis Hermanos.

Les agradezco por todo el ánimo que me dieron en todo mi andar universitario.

A mis Amigos.

Siempre estaré agradecido a la Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por toda su paciencia y preocupación, muchas gracias por ayudarme.

A mis Amigos.

Gracias a Dr. José Manuel Barrera Andrade por siempre enseñarme con mucha paciencia y animarme en los tiempos difíciles de mi vida en culminar mis estudios universitarios, es parte fundamental de que hoy escriba estas líneas.

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales"

Enrique García Cote

Índice

		Página
Resumen		13
Capítulo I	Problemática	15
	1.1 Introducción	15
	1.2 Objetivos	19
	1.3 Justificación	20
Capítulo II	Fundamentos	21
	2.1 Contaminación del agua	21
	2.2 Contaminación por colorantes	22
	2.2.1 Rojo Reactivo 84	29
	2.3 Fotocatálisis	30
	2.3.1 Homogénea (Fenton y foto-Fenton)	30
	2.3.2 Heterogénea	32
	2.4 Método de síntesis	34
Capítulo III	Metodología	37
	3.1 Equipos	37
	3.2 Síntesis de los catalizadores.	37
	3.2.1 Impregnación de TiO ₂ en la sílice pirogénica	37
	3.2.2 Dopado con hierro	38
	3.3 Caracterización física de los diferentes catalizadores	39
	3.4 Procedimiento experimental	40
	3.5 Técnicas de análisis de muestras	43
	3.5.1 Curva de calibración del Rojo Reactivo 84	43
	3.5.2 Análisis del consumo de H ₂ O ₂	43
	3.5.3 Análisis de hierro (Fe) (técnica de <i>o</i> -fenantrolina)	45
	3.5.4 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)	47
	3.6 Análisis estadístico	50
Capítulo IV	Resultados y discusión	51
	4.1 Caracterización física de los diferentes catalizadores	51

	4.1.1 Difracción de rayos X	51
	4.2 Análisis del proceso de decoloración del RR84	54
	4.2.1 Catalizadores a 550°C.	54
	4.2.2 Catalizadores a 800°C	59
	4.2.3 Catalizadores a 1000°C	62
	4.3 Comparación de resultados	65
Capítulo V	Conclusiones y recomendaciones	68
	5.1 Conclusiones	68
	5.2 Recomendaciones	69
Anexo I	Estabilización y disposición controlada de los residuos generados en esta investigación	70
Bibliografía		72

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

Lista de figuras

Figura		Página
2.1	Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo (Dias y col., 2007)	25
2.2	Estructura molecular del colorante Rojo Reactivo 84 (Chemicalbook, 2014)	29
2.3	Mecanismo simplificado del semiconductor en la fotocatalisis heterogénea (Wikimedia, 2014)	33
3.1	Esquema experimental	41
3.2	Curva de calibración del Rojo Reactivo 84	44
3.3	Curva de calibración de hierro	47
3.4	Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)	49
4.1	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 550°C	51
4.2	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 800°C	53
4.3	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 1000°C	53
4.4	Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 550°C	55
4.5	Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 800°C	59
4.6	Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 1000°C	63
4.7	Perfiles de decoloración del RR84 para los catalizadores con la actividad catalítica más alta	66

Lista de tablas

Tabla		Página
2.1	Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias (Anjaneyulu y col., 2005)	23
2.2	Grupos cromóforos más comunes (Christie, 2001; Dias y col., 2007)	26
2.3	Metales típicos encontrados en colorantes (Bae y col., 2006)	28
3.1	Catalizadores sintetizados en esta investigación	40
3.2	Valores de absorbancia para las diferentes concentraciones del RR84	44
4.1	Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 550°C en %	57
4.2	Consumo de H ₂ O ₂ de los catalizadores a 550°C en %	58
4.3	Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 800°C en %	61
4.4	Consumo de H ₂ O ₂ de los catalizadores a 800°C en %	62
4.5	Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 1000°C en %	64
4.6	Consumo de H ₂ O ₂ de los catalizadores a 1000°C en %	65
4.7	Comparación de todos los resultados obtenidos en los experimentos por los diferentes catalizadores	67

Abreviaturas y glosario

MOM	Método de orbitales moleculares
M(OH) _n	Estructura de los hidróxidos
TiO ₂	Dióxido de titanio
mgL ⁻¹	Concentración
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
UV-A	Luz ultravioleta rango A
Masa	Cantidad de materia de los cuerpos. La UNIDAD DE MEDIDA de la MASA es el KILOGRAMO (kg) y se mide usando una balanza. La masa (la cantidad de materia) de cada cuerpo es atraída por la fuerza de gravedad de la Tierra. Esa fuerza de atracción hace que el cuerpo (la masa) tenga un peso, que se cuantifica con una unidad diferente: el Newton (N). Un ejemplo simple: Un niño cuya masa se puede calcular en unos 36 kilogramos (medidos en la Tierra, en una balanza), pesa (en la Tierra, pero cuantificados con un dinamómetro) 352.8 Newtons (N). Si este niño estuviera en la Luna, su masa seguirá siendo la misma (la cantidad de materia que lo compone no varía, sigue siendo el mismo niño, el cual puesto en una balanza allí en la Luna seguirá teniendo una masa de 36 kilogramos), pero como la fuerza de gravedad de la Luna es 6 veces menor que la de la Tierra, allí el niño PESARÁ 58.68 Newtons (N) (http://www.profesorenlinea.com.mx/fisica/masaypeso.htm)
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
pH	Potencial de hidrógeno
PAO	Procesos avanzados de oxidación
RR84	Rojo Reactivo 84
T	Tiempo
Unidades Hazen o de platino-cobalto	El color puede medirse por comparación con un estándar empleando métodos colorimétricos ya sea con soluciones coloridas o con discos filtradores de la luz coloridos. El método más común es el uso de soluciones coloridas con sales de platino-cobalto a relaciones molares de 2:1 donde la concentración de platino en mg/L es equivalente al color de una unidad de Hazen. Esta escala de mediciones reales de color se usa como método de referencia para

análisis de la calidad del agua, especialmente la potable. Tomado de la Página del Ministerio del Ambiente de Canadá (*Environmental Protection Division, 2014*). La unidad de color es la equivalente a una solución de cloroplatino de sodio (1.0mg Pt/L solución). La escala va de 1 hasta 500 mg Pt/L y se conoce como escala de Hazen o como de unidades Pt/Co ya que generalmente se adiciona una pequeña cantidad de cloruro de cobalto para intensificar el color y brillo de las soluciones de cloroplatino (Wikipedia, 2016)

Resumen

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes que se vierten al agua. Esta industria utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos y varían de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela, proceso o productos químicos usados. La industria textil mexicana se caracteriza por el alto volumen de agua que usa en sus procesos, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas. En el 2003 los cerca de 2,500 establecimientos textiles existentes generaron $0.7 \text{ m}^3/\text{s}$ de aguas residuales y produjeron 14 mil toneladas de DBO (CNA, 2004). La industria de colorantes está muy relacionada con la industria textil de manera que un incremento en la producción de fibras requerirá mayor producción de colorantes, aunque no en la misma proporción (Collishaw, y col., 1992). Algunos de los métodos que se han usado para remover colorantes del agua de lavado de las prendas teñidas son la adsorción, transformación química, incineración, ozonación y fotocátalisis. La fotocátalisis es un método que no genera residuos y puede llegar a mineralizar el colorante oxidándolo completamente y consiste en emplear un catalizador que interacciona con la luz para generar dos fotoespecies que son: el hueco y el electrón las cuales interaccionan con los contaminantes presentes en el medio acuoso para oxidarlos o reducirlos. El catalizador comúnmente empleado es el dióxido de titanio, el cual es un material muy abundante, relativamente barato, inocuo, y soporta condiciones tanto alcalinas como ácidas. Debido a que el tamaño de partícula es pequeño, se tiene la desventaja en la ineficiencia en la separación del catalizador sólido del efluente ya tratado. Por ello, el objetivo de esta investigación fue decolorar fotocatalíticamente soluciones acuosas del colorante textil Rojo Reactivo 84 (RR84) empleando catalizadores con TiO_2 soportado en sílice pirogénica y dopados con hierro ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Se eligió soportar el TiO_2 en un sustrato de sílice probando tres temperaturas de síntesis y finalmente se doparon con tres concentraciones de hierro (0.5, 0.7 y 1% en masa). En esta investigación se sintetizaron diferentes catalizadores, tanto impregnados con TiO_2 , como dopados con diferentes concentraciones de hierro empleando el método sol-gel. Estos fueron calcinados a tres diferentes temperaturas 550, 800, 1000°C con la

finalidad de conocer el efecto de la temperatura en la formación de las fases cristalinas del TiO_2 . Se usó un catalizador comercial para comparar la efectividad de los catalizadores preparados en el laboratorio, Degussa P25. El tiempo que duró el experimento fue de 300 minutos, y se evaluó la demanda química de oxígeno (DQO) como patrón en la degradación de materia orgánica. Los catalizadores impregnados con TiO_2 y los dopados con hierro a las diferentes temperaturas decoloraron el sistema completamente. La remoción de la materia orgánica medida como DQO se vio favorecida por la formación de las fases cristalinas de TiO_2 y por la cantidad de hierro dopada en los catalizadores. Al aumentar la temperatura de calcinación se incrementó la formación de las fases cristalinas de TiO_2 . A la vez, al incrementar la concentración de hierro en los catalizadores se aumentó el grado de cristalinidad, favoreciendo el crecimiento de la fase cristalina anatasa. La remoción de la materia orgánica para los catalizadores calcinados a 550°C fue cercana al 16%. A la temperatura de 800°C la remoción de materia orgánica aumentó alcanzando un 27% aproximadamente. Sin embargo, con el catalizador Degussa P25 se logró remover el 21% de la materia orgánica inicial. Los catalizadores calcinados a 1000°C lograron remover un 21% de la materia orgánica inicial empleando los catalizadores dopados con las dos primeras concentraciones de hierro. El catalizador dopado con el 1% en masa de Fe logró remover el 42% de la materia orgánica inicial, este valor fue el doble al presentado por el catalizador Degussa P25.

Palabras claves: **Dióxido de titanio, fotocatalisis heterogénea, remoción de materia orgánica, Rojo Reactivo 84 (RR84)**

Capítulo I

PROBLEMÁTICA

1.1 Introducción

Hoy se entiende que la contaminación del agua es la incorporación por acción humana de sustancias, formas de energía y microorganismos que alteran su calidad y hace inviable su reutilización sin algún tipo de tratamiento. La calidad natural del agua está determinada por una serie de características físicas, químicas y microbiológicas que varían con la localización (aguas continentales superficiales y subterráneas, aguas marítimas) y con el uso a que va destinada (agua potable, uso urbano, industrial, agropecuario, recreativo, etc.). El agua, factor ambiental, es utilizada por el hombre como fuente de recursos (agua potable, pesca, procesos industriales, producción de electricidad, agricultura y ganadería) y sumidero de desechos (efluentes líquidos responsables de la contaminación). La contaminación de las aguas continentales y marítimas es un problema ambiental muy serio. El agua posee una capacidad de autodepuración importante dependiente de la flora microbiana que alberga y del oxígeno disuelto. La contaminación por materia orgánica de origen biológico (y numerosos compuestos orgánicos no biológicos) puede ser biodegradada en condiciones aerobias. Pero cuando el nivel de contaminación es alto se supera esta capacidad auto-depuradora y se produce en muchas zonas la muerte biológica y el deterioro de ríos y lagos; respecto a los mares, las zonas costeras son las más contaminadas habiéndose reducido las capturas pesqueras y mermado los usos recreativos (Durán-de-Bazúa, 1997).

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes que se vierten al agua. Esta industria utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos y varían de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela, proceso o productos químicos usados. La industria textil es una de las más importantes de México y es una de las industrias con mayor consumo de agua y sus aguas residuales contiene un gran número de contaminantes de diferente naturaleza, destacando entre ellos los colorantes que, desde que se usan colorantes sintéticos, se ha vuelto un problema. En México y, en particular, en el Estado de Puebla desde 1835 con el inicio de las actividades textiles, se usaban colorantes naturales que no son tan durables en las telas como ahora los sintéticos y que justamente por esas características de resistencia al sol, a los detergentes, etc., son muy persistentes (Barrera-Andrade, 2011).

La contaminación del agua se ha agravado con el paso de los años y dentro de los contaminantes más persistentes y difíciles de degradar son los colorantes textiles que se emplean para teñir telas y prendas de vestir. Para tener una mayor variedad en la gama de colores se comenzaron a sintetizar los colorantes por medios químicos. Esto trajo consigo una gran repercusión al ambiente ya que se generaron cientos de miles de compuestos con características que los hacen difíciles de degradar por medio convencionales (Lu i y col., 2014). Los colorantes se emplean a nivel mundial en grandes cantidades y, al momento de producirlos, se pierde parte de ellos. Por ello, desde el momento de la síntesis se genera un contaminante. Otra parte importante del colorante se pierde en el proceso de teñido (10-50 %) (Bokare y col., 2008). Las estructuras químicas de las moléculas de los colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana y son considerados contaminantes recalcitrantes.

Algunos de los métodos que se han usado para remover colorantes son la adsorción, transformación química, incineración, ozonación y la fotocatalisis entre otros. Sin embargo, la mayoría de los métodos antes mencionados producen residuos que posteriormente deben ser tratados.

En el caso de la fotocatalisis es un método que no genera residuos y puede llegar a mineralizar el colorante oxidándolo completamente. La fotocatalisis consiste en emplear un catalizador que interacciona con la luz para generar dos foto-especies que son: el hueco y el electrón las cuales interaccionan con los contaminantes presentes en el medio para oxidarlos o reducirlos. El catalizador comúnmente empleado es el dióxido de titanio, el cual es un material muy abundante, relativamente barato, inocuo, y soporta condiciones tanto alcalinas como ácidas. Debido a que el tamaño de partícula es pequeño, se tiene la desventaja de la ineficiencia, al separar el catalizador sólido del efluente ya tratado. Por ello se eligió soportar el TiO_2 en un sustrato de sílice (sílice pirogénica) y se probaron diferentes temperaturas de síntesis y finalmente se doparon con tres concentraciones de hierro (0.5, 0.7 y 1% en masa).

En México el problema de la contaminación del agua es cada día más preocupante ya que el continuo crecimiento de la población, así como el desarrollo industrial, agrícola y comercial demandan cada vez mayor cantidad de agua. Esto ha provocado una sobre-explotación del recurso y la generación de agua residual, así como su vertido a los cuerpos de agua, en muchos casos sin ningún tratamiento.

Esto provoca una gran cantidad de problemas ya que afectan a los ecosistemas agravando aún más los efectos negativos que, aunados con el desperdicio y manejo inadecuado del agua por parte de los usuarios, son factores de impacto que contribuyen a la escasez cada vez más marcada del agua en el país.

La evaluación de la calidad del agua se hace utilizando tres indicadores: la demanda bioquímica (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST).

La DBO y DQO se utilizan para determinar la cantidad de materia orgánica presente en los cuerpos de agua provenientes, principalmente de las descargas de agua residuales de origen municipal y no municipal. El incremento de la concentración de estos parámetros, incide en la disminución del contenido de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua, afectando con ello a los ecosistemas acuáticos. Por otro lado, el aumento de DQO indica presencia de sustancial provenientes de descargas no municipales.

En los últimos años se ha incrementado la contaminación del agua disponible, debido a productos químicos como fertilizantes, plaguicidas y colorantes. Estos últimos son ampliamente usados en la industria textiles, cosmética, del papel y la de alimentos; teniendo la industria textil una aportación relevante en lo que se refiere a contaminación por colorantes, ya que generan grandes volúmenes de agua residual contaminada.

Los colorantes usados por las diferentes industrias, debido a su alta masa molecular, sus estructuras complejas y especialmente a su solubilidad en el agua, son altamente resistentes en el medio ambiente. La presencia de colorantes en el agua de desecho industrial inhibe el proceso de fotosíntesis en cuerpos de agua y es tóxica para organismos acuáticos y humanos, por estar diseñados en su mayoría para resistir a agentes oxidantes y reductores, lavados y exposición al sol.

Estas características los hacen altamente tóxicos y recalcitrantes a los métodos convencionales para el tratamiento de agua de desecho. Como ya se mencionó anteriormente hay distintos procesos y combinaciones de estos se han propuesto en la literatura para el tratamiento de agua residuales por colorantes textiles.

Por ello, a continuación, se establecen los objetivos de esta tesis.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Decolorar fotocatalíticamente el colorante textil Rojo Reactivo 84 (RR84) empleando catalizadores con TiO_2 soportado en sílice pirogénica y dopados con hierro ($\text{Fe/TiO}_2/\text{SiO}_2$)

Objetivos particulares

- *Sintetizar un catalizador con el 10% en masa de TiO_2 empleando el método sol-gel ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)*
- *Calcinar el catalizador con TiO_2 a tres diferentes temperaturas (550, 800 y 1000°C)*
- *Impregnar con tres concentraciones de hierro (0.5, 0.7 y 1% en masa) y calcinar cada uno a las temperaturas de 550, 800 y 1000°C*
- *Caracterizar físicamente y catalíticamente los diferentes catalizadores*
- *Determinar las mejores condiciones de decoloración para el RR84 y encontrar el catalizador con la actividad catalítica más alta medida como remoción de materia orgánica y el menor tiempo de decoloración*

1.3 Justificación

Debido a la contaminación ambiental que generan los efluentes de la industria textil, la eliminación de los colorantes en este tipo de efluentes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Existen métodos que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales con colorantes que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente. Algunas tecnologías son altamente específicas y con costos elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración (Anjaneyulu y col., 2005; Kuhad y col., 2004).

Algunos de los métodos no son tan efectivos en la remoción de colorantes, como ya se mencionó antes. Entre ellos están: la adsorción, transformación química, incineración, ya que solamente pasan el contaminante de una fase a otra o no lo eliminan completamente. Estas tecnologías resultan costosas y no son tan viables (De Moraes, 2000). Los mejores resultados en términos de eliminación completa del colorante hasta su mineralización se han obtenido mediante fotocátalisis, ya sea homogénea (procesos foto-Fenton) o heterogénea (mediante semiconductores, especialmente TiO_2) y se les conoce como procesos avanzados de oxidación, PAO (Barrera-Andrade, 2011).

Capítulo II

FUNDAMENTOS

2.1 Contaminación del agua

El deterioro ambiental es un problema no resuelto en México y en todos los países del mundo. Por ello, es de suma importancia ofrecer soluciones técnicamente viables para este problema. En particular, el problema de la contaminación del agua por sustancias poco biodegradables o recalcitrantes es muy común debido a las diferentes actividades desarrolladas por el hombre. Alrededor del 2% del agua en el planeta es apta para el consumo humano y de esta cantidad, la mayor parte se encuentra congelada en los polos y en el subsuelo, haciendo que la cantidad de agua disponible sea alrededor del 0.2% (CNA, 2004).

Los principales contaminantes en el agua son residuos de compuestos químicos difíciles de degradar como los plaguicidas, metales pesados, herbicidas, petróleo, gasolina, bifenilos policlorados, sustancias tensoactivas, surfactantes, plaguicidas, compuestos alifáticos y aromáticos clorados, entre otros.

Como se ha mencionado, algunos de los contaminantes más importantes son los colorantes y estos se emplean en un sinnúmero de procesos, lo que conlleva a la problemática que es generada por el uso de colorantes, principalmente por la industria textil (Barrera-Andrade, 2011).

La industria textil mexicana se caracteriza por el alto volumen de agua que usa en sus procesos, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas. En el 2003 los cerca de 2,500 establecimientos textiles existentes generaron 0.7 m³/s de aguas residuales y produjeron 14 mil toneladas de DBO (CNA, 2004).

2.2 Contaminación por colorantes

La industria de colorantes está muy relacionada con la industria textil, de manera que un incremento en la producción de fibras requerirá mayor producción de colorantes, aunque no en la misma proporción (Collishaw y col., 1992). Hay alrededor de 100,000 colorantes, y se producen al año 700,000 toneladas en todo el mundo. La principal fuente de contaminación en los efluentes textiles está constituida por la presencia de colorantes azo que son difíciles de degradar en los sistemas de tratamiento convencional (Weber y Adams, 1995).

Éstos se clasifican con base en su estructura química o grupo cromóforo y se pueden tener hasta 20 y 30 diferentes grupos: los azo, las antraquinonas, las ftalocianinas y los triarilmetanos, como los grupos más importantes. El vasto conjunto de colorantes es clasificado en el Colour Index (C.I.) en términos de su color, estructura y método de aplicación y, en su tercera edición, lista cerca de 28,000 nombres comerciales, que representan aproximadamente 10,500 diferentes colorantes, 4,500 de los cuales son de reciente producción (Christie, 2001).

Los colorantes azo son usados por muchas industrias, como la mencionada textil (Anjaneyulu y col., 2005; Días y col., 2007), la de alimentos, la farmacéutica, la papelera, la de la curtiduría, la de cosméticos, entre otras (Tabla 2.1). Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros tales como: la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. Algunos de los parámetros característicos de estos efluentes son los siguientes (Dos-Santos y col., 2007; Kuhad y col., 2004; Ranganathan y col., 2007):

- *Color visible (1100-4500 unidades platino-cobalto o Hazen)*
- *Demanda química de oxígeno (800-1600 mg/L)*
- *pH alcalino (9-11)*
- *Sólidos totales (6000-7000 mg/L)*

Tabla 2.1. Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias (Anjaneyulu y col., 2005)

INDUSTRIA	CANTIDAD DE AGUA GENERADA (m³/ton)	CONCENTRACIÓN DE COLOR (Unidades Hazen¹)
Azucarera	0.4 m ³ /Ton caña triturada	150-200
Cervecería	0.25 m ³ /Ton cerveza producida	200-300
Destilería	12 m ³ /Ton de alcohol producido	200-300
Curtido	28 m ³ /Ton de piel	400-500
Pulpa y papel	175 m ³ /Ton de papel	100-600
Textil	120 m ³ /Ton de fibra	1100-1300

La composición del agua residual de una industria textil dependerá de las sustancias químicas que se usen durante el proceso (Dos-Santos y col., 2007; Kuhad y col., 2004; Ranganathan y col., 2007). Los efluentes de la industria textil contienen una gran variedad de contaminantes provenientes de los diferentes procesos involucrados en la fabricación de las fibras y telas.

Algunas causas de la toxicidad acuática son, además de los propios colorantes, las sales como NaCl y Na₂SO₄ (provenientes del teñido), agentes tensoactivos o surfactantes como fenoles, metales pesados que están presentes en los colorantes,

¹ El color verdadero se puede medir por medio de un comparado, así como por métodos colorimétricos. Los métodos de comparación se basan en la comparación visual de una muestra de agua con una solución de color estándar o un conjunto de discos de filtro de color. El método de comparación más común implica la búsqueda de una muestra de agua con un estándar derivado de una serie de diluciones de una solución de color estándar de las sales de platino y cloruro de cobalto de relación molar 2:1, donde la concentración de platino en mg/L es equivalente al valor de color en unidades Hazen. La escala de Hazen da la verdadera medición del color. Este sistema ha sido adoptado como método de referencia por las organizaciones que establecen normas para el análisis de la calidad del agua y por muchos gobiernos para derivar sus directrices de calidad de agua potable. Tomado de la Página-e del Ministerio del Ambiente de Canadá, División de Protección del Ambiente (Environmental Protection Division, 2014)

compuestos orgánicos como solventes clorados (provenientes del lavado y la limpieza de máquinas), biocidas como el pentaclorofenol (proveniente de fibra de lana contaminada) y aniones tóxicos como los sulfuros (presentes en algunos colorantes), entre otros (Bae y col., 2006).

En el proceso de teñido se generan una gran cantidad de efluentes con colorantes ya que alrededor del 30% de estos compuestos se pierden debido a las ineficiencias del proceso de teñido y son descargados con los efluentes líquidos. El uso de una amplia variedad de colorantes químicos da origen, en periodos cortos de tiempo, a efluentes extremadamente variados en su composición, que requieren de un sistema de tratamiento de aguas muy complejo (Dias y col., 2007; Kandelbauer y Guebitz, 2005; Nigam y col., 1996).

Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan (Dias y col., 2007; Dos-Santos y col., 2007; Kuhad y col., 2004; Naresh y col., 2013).

En la Figura 2.1 se muestran las estructuras químicas de algunos colorantes que son comúnmente empleados en la industria textil. Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo (-CH₃), nitro y grupos quinoides (Ver Tabla 2.2).

Además de clasificarse por su grupo cromóforo, los colorantes también se clasifican de acuerdo con su aplicación: directos, reactivos, dispersos, entre otros (Christie, 2001; Dias y col., 2007).

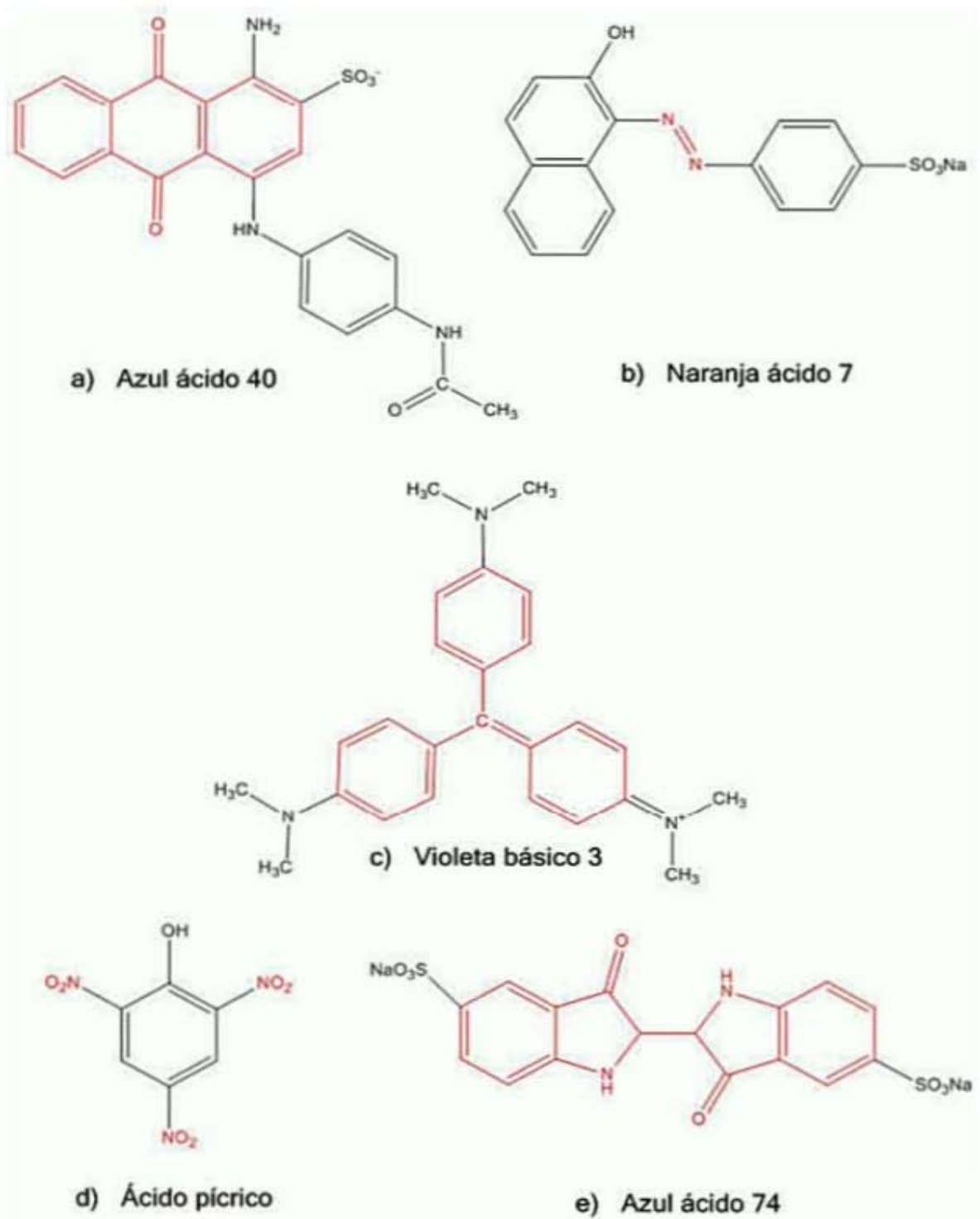
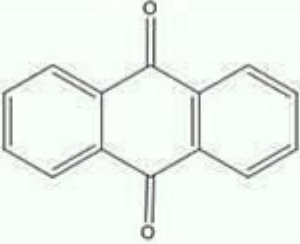
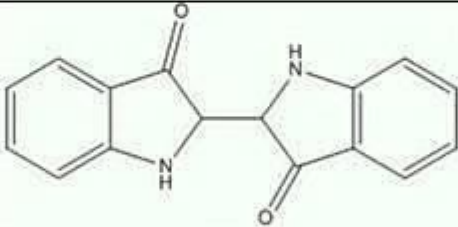
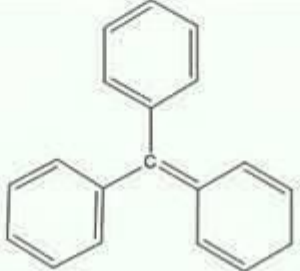


Fig. 2.1 Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo (Dias y col., 2007)

Tabla 2.2 Grupos cromóforos más comunes (Christie, 2001; Dias y col., 2007)

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores
Azoicos	-N=N-	Amarillo-Azul
Antraquinonas		Amarillo-Violeta
Indólicos		Azul-Violeta
Triarilmetano		Naranja-Violeta

Se ha reportado que el tiempo de vida media del colorante Azul 19 es de 46 años a 25°C y pH 7.0 (Hao y col., 2000). Adicionalmente, los colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas y en el líquido que se descargan se pueden encontrar concentraciones de colorante arriba de 1,500 mg/L. Más del 90% de los colorantes persisten después de los tratamientos con lodos activados y son recalcitrantes a la acción de depuración con dichos tratamientos (Dias y col., 2007). Las estructuras químicas de las moléculas de los colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser

carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Brown y De Vito, 1993). Las aminas aromáticas que se generan de la ruptura del enlace azo son comúnmente conocidas por su potencial carcinógeno (Weisburger, 2002).

El trabajo de Kwon y col. (2008) mostró la actividad mutagénica del agua de un río cercana a una zona industrial textil, aun cuando no se reportó la identificación química de los agentes mutagénicos. También se ha reportado el efecto tóxico de efluentes textiles en hígado y testículos de ratas albinas, encontrando cambios en el contenido total de lípidos y colesterol; lo que revela una disminución en la función testicular, además de alteraciones sobre la síntesis de proteínas sobre las células espermatogénicas. Así mismo se encontró la disminución de las proteínas en el hígado como resultado de la acción necrótica del efluente con colorantes. Dichos resultados fueron sustentados analizando los daños morfológicos observados en las células del hígado (Mathur y col., 2003).

La mayoría de las poblaciones humanas están expuestas a una variedad considerable de sustancias tóxicas. Los seguimientos biológicos han llevado a estudiar diferentes ocupaciones para explorar sus riesgos en la salud. Dönbak y col. (2006) evaluaron el posible riesgo genotóxico para los trabajadores de la industria textil, quienes se exponen a una amplia variedad de agentes químicos como colorantes textiles, agentes blanqueadores, ácidos, álcalis y sales. En los resultados de su estudio los autores revelan que existe un riesgo de genotoxicidad en dichos trabajadores.

Por otro lado, algunos compuestos químicos orgánicos pueden ser absorbidos y utilizados por algunas plantas, tales como el melón, el rábano y la papa. Los

efluentes textiles pueden reducir la germinación de las semillas y el crecimiento temprano de algunos vegetales (Rehman y col., 2008; Zhou, 2001).

En los efluentes textiles se pueden encontrar metales como: arsénico, cadmio, cromo, cobalto, cobre, manganeso, mercurio, níquel, plata, titanio, zinc, estaño y plomo. Muchos de esos metales se producen durante el proceso de teñido ya que forman parte de la estructura del colorante. En la Tabla 2.3 se muestran algunos metales presentes en diferentes clases de colorantes.

Tabla 2.3 Metales típicos encontrados en colorantes (Bae y col., 2006)

Clase de colorante	Metales
Directo	Cobre
Reactivo	Cobre y níquel
Ácidos	Cobre, cromo, cobalto
Pre-metalizados	Cobre, cromo, cobalto
Mordente	Cromo

Como puede observarse, uno de los metales más comunes en los colorantes es el cobre. Este elemento es conocido por sus efectos negativos en cultivos vegetales y microorganismos (Millán, 2013).

Si se vierten estas aguas a suelos pueden traer como consecuencia una disminución de la fertilidad del suelo. Los metales pesados en general tienen una baja solubilidad en agua, por lo que la concentración de metales en el agua depende de parámetros como el pH, potencial redox, contenido de materia orgánica y cantidad de metal presente. Para los colorantes que contienen metales como parte integral de la molécula, el contenido metálico es esencial para su rendimiento como colorante textil (Bae y col., 2006).

Los colorantes, aún a bajas concentraciones, son altamente visibles y, dependiendo del proceso usado y de la normativa² vigente, es posible requerir de una reducción hasta del 98% de la concentración del colorante presente en el efluente industrial.

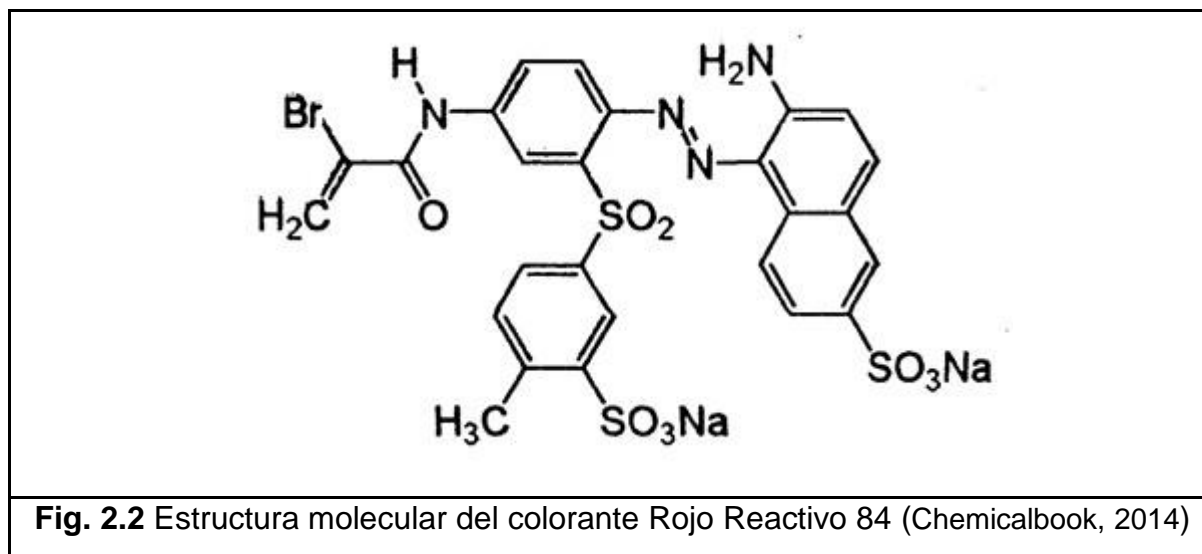
2.2.1 Rojo Reactivo 84

El colorante de estudio en esta investigación tiene el nombre comercial de Rojo Reactivo 84. A continuación se presentan algunas de sus propiedades.

Masa³ molecular: 753.53

Fórmula molecular: $C_{23}H_{19}BrN_4Na_2O_9S_3$ (Figura 2.2)

Es un colorante que tiene la capacidad de unirse químicamente con las fibras textiles y tener muy buena estabilidad. Por lo tanto, tiene una muy buena solidez a la luz y al lavado. Sus usos más importantes son para teñir lana, algodón, nylon y piel.



² Normativa es la palabra correcta. Como en México hasta las leyes tienen el anglicismo o barbarismo normatividad del inglés *normativity*, ya la Academia lo incorporará en su 23ª edición del diccionario de la lengua española

³ Masa y peso son propiedades físicas diferentes (una tiene unidades de masa justamente y la otra unidad es de fuerza). Ver el glosario

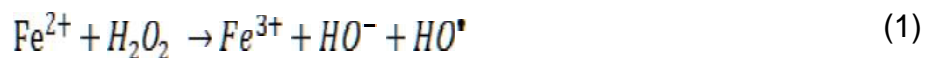
2.3 Fotocatálisis

En estos casos y cada vez más crecientemente se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación (PAO), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina y el Caribe.

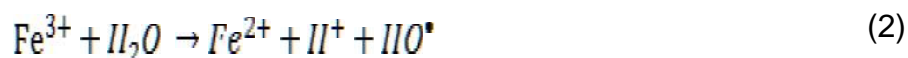
Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Legrini y colaboradores (1993), quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Entre estas técnicas o procesos destaca la fotocatálisis. Esta técnica involucra una reacción fotoquímica en la cual la luz es absorbida por un semiconductor y este genera dos foto-especies en la superficie las cuales interaccionan con el contaminante o los contaminantes para oxidarlos o reducirlos. La fotocatálisis se puede dividir en homogénea y heterogénea y serán descritas en los siguientes apartados.

2.3.1 Homogénea (Fenton y foto-Fenton)

La reacción Fenton (Fenton, 1894; Fenton y Jackson, 1899) es una mezcla de peróxido de hidrógeno y de iones de hierro (II) en solución acuosa, que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilos (Reacción 1), bajo condiciones ácidas (pH 2-4). Este reactivo es un poderoso agente oxidante de compuestos orgánicos:



Las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/Visible (Bauer y Fallmann, 1997; De-la-Cabada-Islas, 2000; López-Atamoros, 2004; Martín-del-Campo-Rodríguez, 2012; Menéndez-Flores, 2004; Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003; Miranda-Xicoténcatl, 2012; Pignatello, 1992; Ríos-Enríquez, 2005; Ruppert y col., 1994; Vargas-Hernández, 1993), llamándose entonces proceso fotocatalítico homogéneo foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión de hierro (II) es oxidado a ión de hierro (III) en la reacción de Fenton (ver Reacción 1) y de ión de hierro (III) se reduce de nuevo a ión de hierro (II) por acción de la radiación (Reacción 2). Ambas reacciones generan radicales hidroxilos.



La reacción de Fenton se conoce desde hace más de un siglo, aunque su mecanismo está todavía en discusión (Bossman y col., 1998). Hoy en día, las reacciones tipo Fenton se utilizan para tratar una gran variedad de contaminantes tales como: fenoles, formaldehído, BTEX, plaguicidas, productos químicos, etc. Esta reacción puede ser usada en el tratamiento de aguas residuales, en los suelos contaminados y en los lodos con las acciones siguientes:

- *Descomposición de la molécula orgánica del agente contaminante en sustancias inocuas*
- *Reducción de la toxicidad*
- *Mejoramiento de la biodegradabilidad*
- *Reducción de material contaminante cuantificado como demanda bioquímica de oxígeno/demanda química de oxígeno, DBO/DQO*
- *Descomposición de moléculas orgánicas que den olor y color*

Las reacciones tipo Fenton y foto-Fenton son especialmente eficientes y eficaces en condiciones ácidas; siendo necesaria su neutralización para su reutilización. Simultáneamente, la presencia de iones de Fe^{2+} favorecen los procesos de

coagulación, provocando la eliminación de contaminantes junto con las partículas coloidales presentes en el medio. Además, ofrece la ventaja de que, en el proceso, los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen en productos inocuos, mejorando así la calidad de agua.

2.3.2 Heterogénea

Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la activación del catalizador (TiO_2) mediante radiación ultravioleta. De esta forma, por cada fotón que incide sobre el semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Mediante esta tecnología se generan oxidantes como el radical hidroxilo que, en medio acuoso, reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a dióxido de carbono, agua y otras sales. Además, se genera un gran proceso de desinfección superior al 99.9% de efectividad en eliminación bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico.

Por otra parte, no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones ya que el sistema no emplea el uso de agentes químicos al tratarse de un sistema de tratamiento físico que no modifica las propiedades organolépticas del agua. El tratamiento de fotocatalisis es, por tanto, adecuado para desinfección de agua residual o agua de proceso industrial, además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces complejos, puede usarse como pre tratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir demanda química de oxígeno (DQO) en efluentes poco biodegradables y con dificultad para ser oxidados empleando métodos convencionales.

Dióxido de titanio, TiO_2

Es el semiconductor más usado en fotocatalisis debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, es abundante y económico y, además, posee una banda de energía prohibida de (Band gap) 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV, la cual puede ser aportada por la luz solar (Figura 2.3).

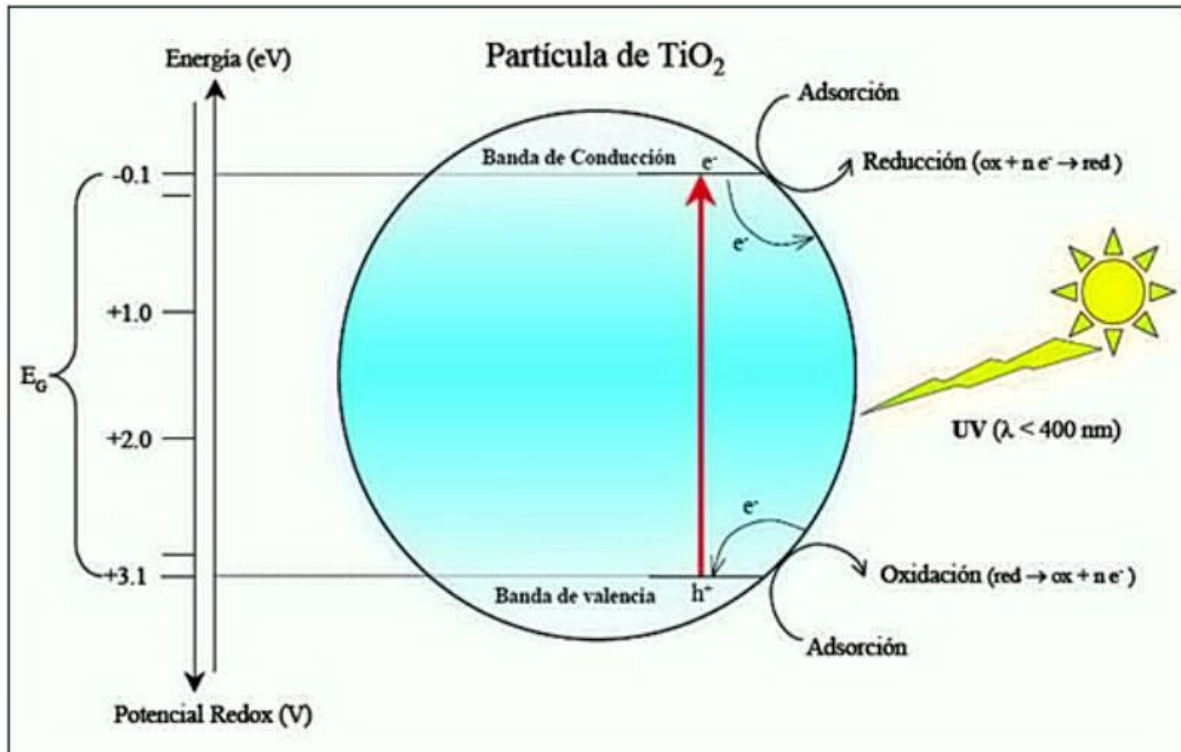


Fig. 2.3. Mecanismo simplificado del semiconductor en la fotocatalisis heterogénea (Wikimedia, 2014)

El TiO_2 se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo las dos últimas las más efectivas en el tratamiento de las aguas residuales. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo; sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Las bandas de energía prohibida para estas dos fases cristalinas son: 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo. No obstante, los procesos oxidativos son similares. Sin embargo, el empleo del TiO_2 directamente presenta una limitación práctica para su aplicación, que es la separación del catalizador después del tratamiento (Xu y col.,

2008). Para solucionar este problema, se ha propuesto la inmovilización del TiO_2 sobre soportes sólidos (Barrera-Andrade, 2011; 2016; Ismail, 2005, Mazille y col., 2009, Kemdeo y col., 2010). El catalizador TiO_2 soportado sobre SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ha sido considerado como un material que sustituirá al TiO_2 puro. El SiO_2 posee una resistencia mecánica alta, estabilidad térmica y un área superficial considerable, ésta comparada con el TiO_2 . Estos aspectos han ubicado al SiO_2 no sólo como soporte sino como un catalizador, en el cual los grupos hidroxilo actúan como sitios de adsorción (Cozzolino y col., 2007). Las propiedades físicas y catalíticas de fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dependen del método de preparación y del grado de interacción entre los dos óxidos (Bellardita y col., 2010; Cozzolino y col., 2007).

2.4 Método de síntesis

El proceso sol-gel ha tenido auge desde los años 80 del siglo XX a la fecha, tanto para preparar óxidos inorgánicos de cualquier tipo como para diversas aplicaciones, empezando por vidrios ópticos. El método es muy atractivo porque los materiales se obtienen a baja temperatura y presión atmosférica. Todas sus propiedades estructurales, texturales, electrónicas y morfológicas pueden ser modificadas durante el paso de "sol" a "gel". La alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. El proceso sol-gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que, por los métodos tradicionales de fabricación, no permiten un control a tan fina escala, de la estructura y de las impurezas, como las técnicas sol-gel. Los procesos tradicionales, además, se realizan a temperaturas y presiones altas, dando como resultado, materiales con tamaño de grano de unas cuantas micras y gran número de defectos cristalinos e impurezas (Zanella, 2012).

La situación es totalmente diferente en procesos de ultraestructura. En éstos, la síntesis tiene lugar a nivel molecular de 5 a 100 nm y a temperatura cercanas a la temperatura ambiente, esto presenta varias ventajas (Zanella, 2012):

- *Manejar temperaturas bajas permite un ahorro de energía y un mejor control de la cinética de las reacciones.*
- *El uso de precursores líquidos o de soluciones hace posible disminuir el número de impurezas.*
- *Obtención de homogeneidad a nivel nanométrico, lo que permite evitar la formación de defectos y hacer posible la síntesis de mezclas moleculares multicomponentes.*

Su utilidad radica en que se necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. Un sol es una suspensión coloidal de partículas de sólido en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una emulsión son gotas de líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos (Barrera-Andrade, 2011, 2016).

Por otro lado, el proceso sol-gel es una técnica química húmeda para la fabricación de un material (normalmente un óxido metálico) a partir de una solución química que actúa como precursor de una red integrada (o gel) de cualquiera de las partículas separadas (“discretas”, por el anglicismo *discrete* que no se debiera traducir como discreto sino separado, ya que discreto en español es *discreet* en inglés) o polímeros de la red. Los precursores utilizados son alcóxidos y cloruros metálicos, que sufren reacciones de hidrólisis y policondensación para formar un coloide. El resultado es un sistema compuesto de partículas sólidas (tamaño entre 1 a 10 nm) disperso en un disolvente. La formación de un óxido de metal implica conectar a los centros del metal con oxo- (MOM) o hidroxilo- $M(OH)_n$. Así, el sol evoluciona hacia la formación de

un gel como sistema bifásico que contiene tanto una fase líquida como una fase sólida (Zanella, 2012).

La eliminación del líquido residual (disolvente) requiere de un proceso de secado, que suele ser acompañada por una cantidad significativa de densificación. La velocidad a la que el disolvente se puede eliminar, es determinada por la distribución de la porosidad en el gel. El método sol-gel es una técnica barata y que permite un control preciso de la composición química del producto. Incluso pequeñas cantidades de dopantes, como los colorantes orgánicos y elementos de tierras raras, pueden ser introducidos en el sol y terminar uniformemente dispersas en el producto final (Brinker y Scherer, 1990).

Después de estos fundamentos se presenta la metodología seguida para alcanzar los objetivos propuestos.

Capítulo III

METODOLOGÍA

3.1 Equipos

Toda la experimentación se basó en la experiencia de los laboratorios donde se hizo esta investigación (Barrera-A. y col., 2014; Barrera-Andrade y col., 2011 a,b). El equipo empleado en esta investigación se presenta a continuación:

Parrilla de agitación magnética.

Lámpara de luz UV-A, tubo en U, Lumiaction, 13W

Potenciómetro Thermo Electron Corporation, Modelo 720a

Espectrofotómetro UV/vis Cintra 5

Espectrofotómetro UV/vis Milton Roy, Spectronic 21D, Modelo 911

Centrifuga Eppendorf, Refrigerada, modelo 5810R

Horno Felisa, Modelo F-293D

3.2 Síntesis de los catalizadores

3.2.1 Impregnación de TiO_2 en la sílice pirogénica

Se prepararon 10 g de catalizador y, realizando cálculos, se midieron 1.4 mL de tetracloruro de titanio y se colocaron en 200 mL de agua a 0°C en baño maría con hielo. La adición fue lenta y debajo de una campana de extracción ya que al momento de que el tetracloruro de titanio entró en contacto con el agua se hidrolizó y formó gases tóxicos. Se dejó en agitación constante por 4 horas y después se ajustó el valor de pH a 7.0 con NH_4OH al 10% en volumen, con lo cual los hidróxidos de titanio formados precipitaron. Se lavó el catalizador en varias ocasiones con agua destilada para eliminar el cloro que se encontraba presente. Al final, el último lavado se realizó con agua a un valor de pH de 2.0 que se ajustó con HNO_3 al 5% en volumen y a la temperatura de 70°C y se colocó en baño maría a la misma temperatura por 24 horas.

Al terminar este periodo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se le adicionaron 9 g de sílice pirogénica. Se mantuvo en agitación constante y después de 4 horas se ajustó el valor de pH con una solución de hidróxido de amonio al 10% en volumen a un valor de pH a 8.5. Se dejó en reposo por una semana, se secó a 95°C y, finalmente, se calcinó a 550°C. Para las demás temperaturas se siguió el mismo procedimiento de síntesis lo único que cambio fue la temperatura final de calcinación (800 y 1000°C).

3.2.2 Dopado con hierro

Los diferentes catalizadores se sintetizaron en una cantidad adecuada para solamente sintetizar una vez y que se mantuvieran las mismas características a lo largo de los diferentes experimentos. Primero se sintetizó el catalizador impregnado con TiO_2 y después este se dopó con las diferentes concentraciones de hierro. Como ejemplo se tiene la concentración de 0.5% en masa de hierro y el procedimiento fue el siguiente:

1. Se prepararon 6 g de catalizador por lo cual se pesaron 0.217 g de nitrato férrico noahidratado y se disolvieron en 50 mL de agua destilada a valor de pH 2.0 ajustada con HNO_3 al 10% en volumen y se agregaron 5.97 g del catalizador impregnado con TiO_2 al 10% en masa
2. Se formó un sol que es la primera etapa del método y se dejó en agitación por 4 horas
3. Se ajustó el valor de pH a 8.5 agregando NH_4OH al 10% en volumen para formar el gel
4. Se dejó en reposo por 7 días
5. Se secó el catalizador a 110°C por 4 horas y finalmente fue calcinado a 550°C por 24 horas

Este mismo procedimiento se siguió para el catalizador con la misma concentración de hierro y solamente cambió la temperatura de calcinación (800 y 1000°C).

Para sintetizar los demás catalizadores con las dos concentraciones de hierro faltantes se siguió exactamente el mismo procedimiento, únicamente se incrementó la concentración de hierro y, por lo tanto, disminuyó la concentración de la sílice. Para el caso del catalizador con 0.7% en masa de hierro se pesaron 0.325 g y para el 1% en masa se pesaron 0.434 g del mismo precursor de hierro. Al finalizar los catalizadores fueron calcinados a las tres temperaturas de 550 , 800 y 1000°C por 24 horas.

3.3 Caracterización física de los diferentes catalizadores

La caracterización realizada para todos los catalizadores fue la de difracción de rayos X. Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X a la muestra. Este haz de rayos puede pasar a través de la muestra sin modificación alguna y la otra es presentar una difracción de este haz. Cuando presenta difracción es debida a que la

muestra presenta un orden de varios átomos donde forma planos cristalinos. Estos son característicos para cada semiconductor. Además, de ellos depende su actividad catalítica. Las muestras fueron pulverizadas y colocadas en un porta-muestras. Se les aplicó presión hasta que la superficie expuesta a la radiación quedara lo más plana y uniforme posible para hacer pasar el haz de rayos X. Los diagramas de difracción de rayos X fueron registrados utilizando un difractómetro Siemens D 5000 con radiación Cu K ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3.4 Procedimiento experimental

Se sintetizaron diferentes catalizadores impregnándolos con una concentración del 10% en masa de dióxido de titanio y finalmente se doparon con tres diferentes concentraciones de hierro (0.5, 0.7 y 1% en masa), para ver su efecto. En la Tabla 3.1 se enumeran los diferentes catalizadores que se tienen en esta investigación.

Tabla 3.1 Catalizadores sintetizados en esta investigación

Catalizador	550°C	800°C	1000°C
SiO ₂			
TiO ₂ /SiO ₂	✓	✓	✓
Fe/TiO ₂ /SiO ₂ 0.5% masa Fe	✓	✓	✓
Fe/TiO ₂ /SiO ₂ 0.7% masa Fe	✓	✓	✓
Fe/TiO ₂ /SiO ₂ 1% masa Fe	✓	✓	✓

Una vez que se tuvieron los catalizadores se procedió a describir la parte del desarrollo experimental para probar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores en el proceso de decoloración y remoción de la materia orgánica de un colorante textil modelo, el Rojo Reactivo 84 (RR84) en disolución acuosa.

En esta parte se describe el procedimiento experimental llevado a cabo en el laboratorio para la decoloración del Rojo Reactivo 84 (RR84). Este es un colorante sintético con un grupo funcional azo (N=N) de doble enlace. Para este colorante se

preparó una solución madre de un litro con una concentración de 1000 mgL^{-1} para que todas las muestras tuvieran la misma concentración en los experimentos.

Se usó un reactor intermitente (tipo *batch*) al que se le agregaron 480 mL de agua destilada a temperatura ambiente y 20 mL del colorante de la solución madre (1000 mgL^{-1}), teniendo una concentración del colorante en el reactor de 40 mgL^{-1} . Posteriormente, se le agregó un magneto para mantenerlo en agitación constante. Se ajustó el valor de pH a 3.0 agregando una solución ácida de HNO_3 al 10% en volumen. El reactor fue cubierto con un papel oscuro para aislarlo de las demás fuentes de iluminación. Se empleó una fuente de iluminación de luz UV-A de 13W como fuente de iluminación para los catalizadores. La lámpara estuvo inmersa en el reactor, centrada y colocada lo más cercana al fondo del reactor evitando que chocara con el agitador. En la Figura 3.1 se puede apreciar la configuración del reactor y la lámpara.

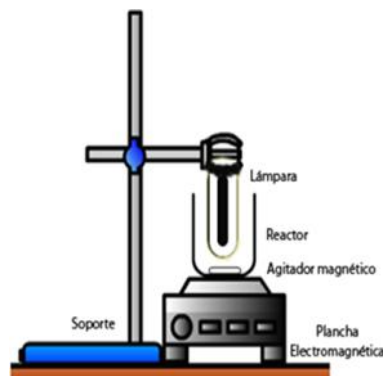


Fig. 3.1 Esquema experimental

El inicio del experimento comenzó al agregar 1 g del catalizador ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 0.5% masa, $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 0.7% masa, y $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 1% masa). Como control, se usó un material comercial (Degussa P25) para comparar el desempeño de los catalizadores producidos en esta investigación. Como los catalizadores soportados en la sílice fueron impregnados con únicamente el 10% en masa de TiO_2 , se pesaron 0.1 g de Degussa P25. Para la fotólisis solamente se utilizó la lámpara UV-A y se adicionó el agente oxidante peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (20 mM, 1 mL al

reactor) para ver el efecto de estas dos variables en el proceso de decoloración del RR84.

Se tomó una muestra de 7 mL aproximadamente de la solución del colorante y se midió en un espectrofotómetro UV/vis Cintra 5. Se tomó el pico de mayor absorbancia en la región visible. Este pico se encontró a 500 nm y presentó una absorbancia de 0.6433. Este dato es el punto de inicio para todos los patrones de decoloración del RR84. Se agregó 1 g de catalizador y se dejaron pasar 30 minutos para que el proceso de adsorción-desorción del colorante en el catalizador llegara al equilibrio. Después de ese tiempo se tomó una muestra. Esta muestra fue centrifugada (en una centrífuga tipo Eppendorf) a 4000 rpm durante 8 minutos y, finalmente, medida en el espectrofotómetro UV/vis. Una vez tomada esta muestra se adicionó 1 mL de peróxido de hidrógeno (20 mM) (H_2O_2) se dieron unos segundos para que se homogeneizara y se tomaron muestras para analizar la demanda química de oxígeno (DQO) y el consumo del agente oxidante (H_2O_2) e inmediatamente se encendió la lámpara UV-A. Todas las muestras que se tomaron después de adicionar el catalizador fueron centrifugadas a 4000 rpm por 8 minutos.

El proceso de decoloración del RR84 fue analizado empleando el espectrofotómetro. Las muestras fueron tomadas cada 15 minutos hasta completar dos horas y después fueron tomadas cada 30 minutos hasta cumplir 5 horas. Todos los experimentos se hicieron por triplicado para tener reproducibilidad en los datos y ésta se denotó como barras de error. Barras de error pequeñas indicaron una pequeña dispersión de los datos. Otro aspecto importante que fue analizado fue el tiempo del proceso de adsorción-desorción del colorante sobre la superficie de los diferentes catalizadores. Este tiempo fue de 30 minutos y en todos los gráficos se denotó con una línea punteada. Las muestras de DQO se colocaron en tubos de ensayo para su posterior análisis. Estas fueron tomadas cada hora (0, 60, 120, 180, 240, 300 minutos).

Para el análisis del consumo del peróxido de hidrógeno se tomaron muestras cada hora hasta cumplir las 5 horas que duró el experimento. En el caso de la determinación de la pérdida de hierro se tomaron muestras cada hora hasta cumplir con las 5 horas que duró el experimento. Este procedimiento se siguió para todos los catalizadores y, con ello, finalmente comparar los resultados obtenidos.

3.5 Técnicas de análisis de muestras

Para el análisis de proceso de decoloración fotocatalítica del RR84 se emplearon diferentes técnicas para analizar el consumo del agente oxidante, el avance de la reacción y el rompimiento de la molécula del colorante textil. Estas se describen a continuación.

3.5.1 Curva de calibración del Rojo Reactivo 84

La determinación de la curva de calibración se obtuvo de la siguiente manera:

Se prepararon volúmenes pequeños para las diferentes concentraciones (50 mL) y se ajustó el valor de pH a 3.0. Las concentraciones empleadas fueron: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mgL⁻¹. Una vez preparadas todas las soluciones fueron llevadas a un espectrofotómetro para ser analizadas. Todas las muestras presentaron el pico característico de máxima absorción a los 500 nm. Todos los resultados se observan en la Tabla 3.2. La curva de calibración se puede apreciar en la Figura 3.2.

3.5.2 Análisis del consumo de H₂O₂

Este análisis se inició al tomar 10 mL de la muestra se colocaron en un vaso de precipitados de 20 mL, después se agregó 1 mL de la solución ácida.

Tabla 3.2 Valores de absorbancia para las diferentes concentraciones del RR84

Concentración (mgL ⁻¹)	Absorbancia u.a.
5	0.1169
10	0.2503
15	0.3189
20	0.3122
25	0.4425
30	0.4897
35	0.5858
40	0.6621

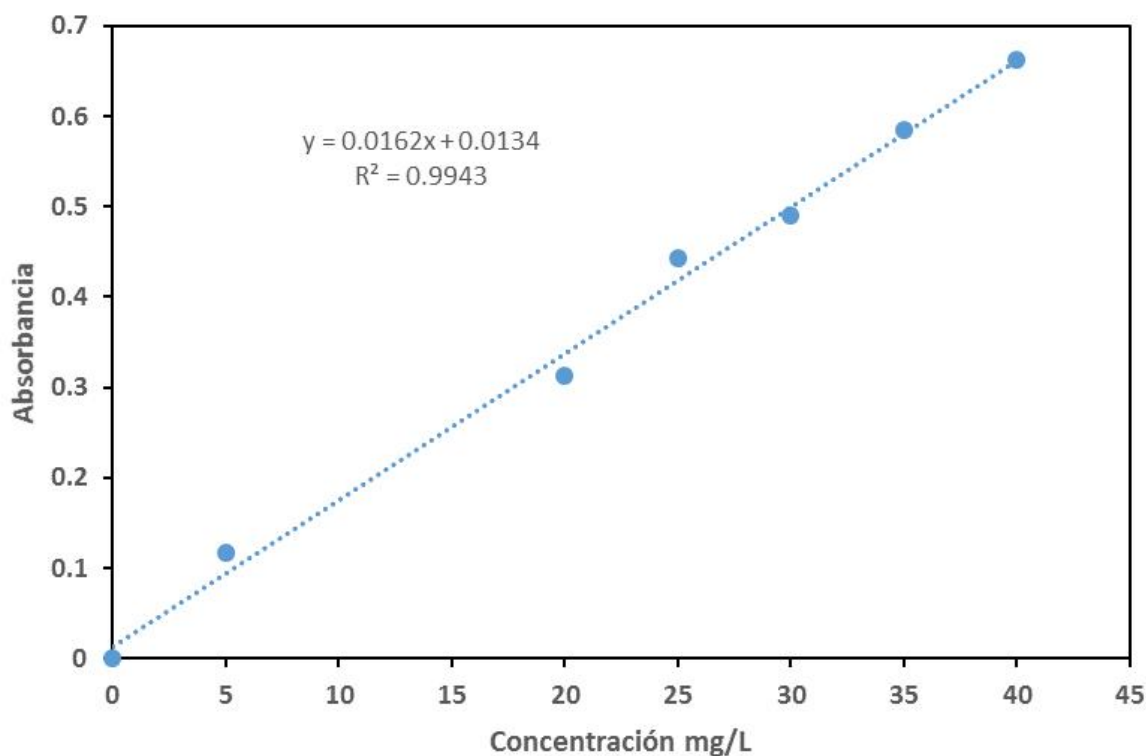


Fig.3.2 Curva de calibración del Rojo Reactivo 84

Esta mezcla fue titulada con permanganato de potasio hasta obtener una coloración lila muy tenue. Con el volumen gastado de permanganato de potasio se llevó a cabo un balance de masa para poder conocer la concentración de peróxido de hidrógeno

que se tiene a lo largo del experimento. A continuación, se describe la preparación de las soluciones empleadas para llevar a cabo la determinación.

Solución ácida (5:1)

Se colocaron en un recipiente 400 mL de agua destilada y se le agregaron 80 mL de H_2SO_4 y finalmente se agitó por unos minutos. Dicha solución ayudó a mantener el valor de pH de la solución.

Solución de KMnO_4 0.5N (1L)

Para 1 L se pesaron 3.160 g de KMnO_4 y se agregaron a un matraz aforado de 1 L y se completó con agua destilada.

3.5.3 Análisis de hierro (Fe) (técnica de o- fenantrolina)

Se estudió la pérdida de hierro de los catalizadores, analizando el hierro que se encuentra en la disolución a lo largo de los 300 minutos que duró el experimento. Primeramente, se procedió a elaborar la curva de calibración para hierro. Esta se realizó de la siguiente manera:

Preparación. Se pesaron 0.14 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se disolvieron en 50 mL de agua destilada conteniendo 1 mL de H_2SO_4 para mantener un pH ácido. Después se aforó a 200 mL con agua destilada, para obtener una disolución con una concentración de 100 mgL^{-1} de Fe (II).

- *Solución de o-fenantrolina. Se disolvieron 0.1 g en 80 mL de agua destilada a 80°C , se enfrió y se aforó a 100 mL con agua destilada.*
- *Solución de clorhidrato de hidroxilamina. Se disolvieron 10 g del compuesto en agua destilada y se aforaron a 100 mL con agua destilada.*

- *Solución amortiguadora (buffer) de acetatos. Se disolvieron 8.3 g de acetato de sodio anhidro, se adicionaron 12 mL de ácido acético, se aforaron a 100 mL con agua destilada.*

El procedimiento realizado consistió en:

- Tomar muestras de la solución patrón de hierro.
- Colocar las muestras, en matraces aforados para las soluciones de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mgL⁻¹.
- Tomar 1mL de cada solución.
- Colocar en tubos de ensaye.

Se adicionaron los siguientes reactivos en este orden:

- ✓ 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina y se agitó el tubo,
- ✓ 5 mL de solución amortiguadora de acetatos y se agitó el tubo,
- ✓ 1 mL de o-fenantrolina y se agitó el tubo,
- ✓ Se dejó en reposo de 15 a 20 min.

Después, las muestras se midieron en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 510 nm y se construyó la curva de calibración. Esta se puede observar en la Figura 3.3.

Todas las muestras fueron colocadas en tubos de ensayo (1 mL). En cada tubo de ensayo se adicionaron después los reactivos en el mismo orden marcado para la curva de calibración y, finalmente, las muestras se midieron en el espectrofotómetro a 510 nm.

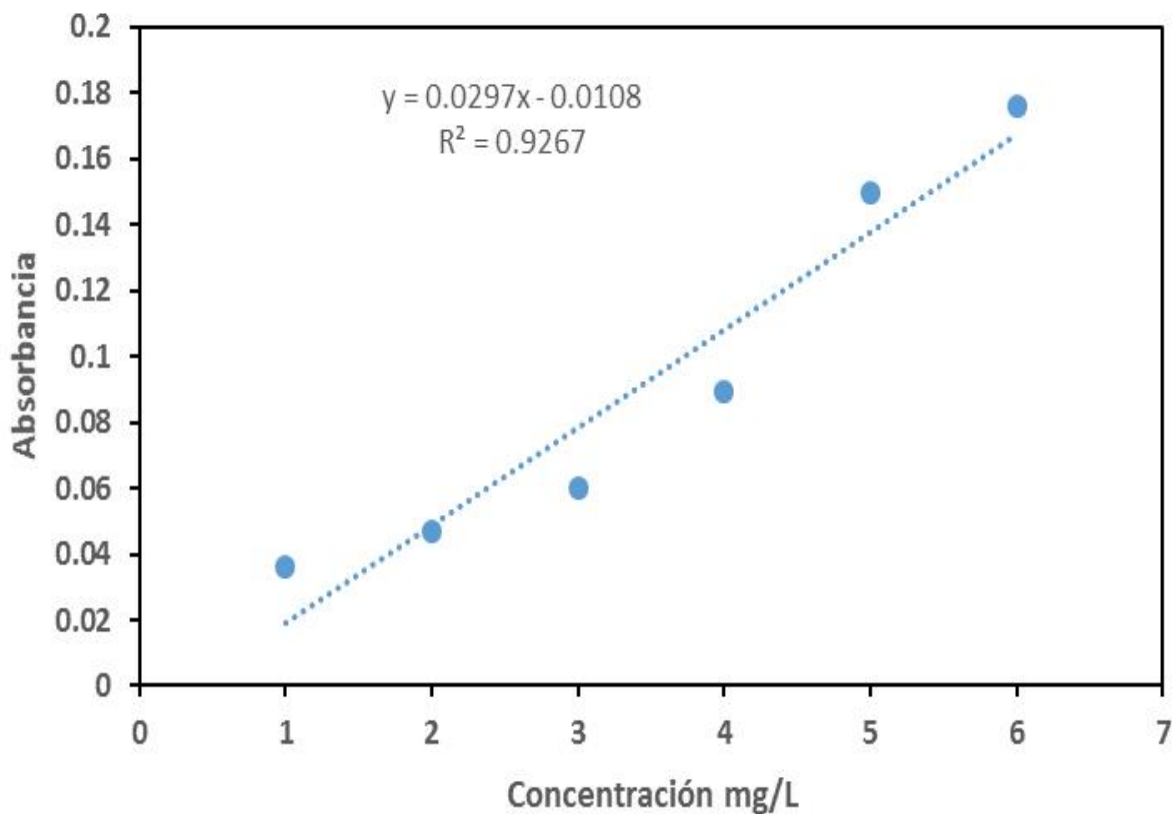


Fig. 3.3 Curva de calibración de hierro

3.5.4 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO)

El análisis de DQO se realizó para determinar la cantidad de materia orgánica que se removió por acción del tratamiento fotocatalítico. Para determinar la cantidad de materia orgánica removida fue necesario preparar una curva de calibración de DQO. Antes fue necesario tener listas las siguientes soluciones:

Solución ácida (Solución B). Se pesaron 10.12 g de AgSO_4 se adicionaron a un matraz y se aforó con ácido sulfúrico concentrado a 1 L. Se mantuvo en reposo por 2

días para que el sulfato de plata se disolviera completamente. Posteriormente se pasó la solución a un recipiente color ámbar.

Solución de dicromato. (Solución A) Se Secó 2 horas el dicromato de potasio a 95 °C después se pesaron 10.216 g y se disolvieron en 500 mL de agua destilada, se agitó por 20 minutos. Se agregaron 33.3 g de HgSO_4 y 167 mL de ácido sulfúrico concentrado. Toda la mezcla se aforó a 1 L con agua destilada. Finalmente, se trasvasó a un frasco color ámbar.

Para la curva de calibración se elaboró primero la solución del estándar de la siguiente manera: Se secó el biftalato de potasio por 1 hora a 120°C, una vez seco se pesaron 0.425 g y se disolvieron en 1 L de agua destilada, la solución tiene una concentración de 500 mg O_2L^{-1} . Se prepararon diluciones para las concentraciones de 300, 100, 50 y 20 mg O_2L^{-1} empleando un aforo de 25 mL. Una vez que se tuvieron las diferentes concentraciones del estándar se procedió a determinar la curva de calibración de la siguiente forma: Se tomaron 2 mL de muestra de cada solución estándar a las diferentes concentraciones y se pasaron a un tubo de ensayo y a cada tubo se le agregó 1 mL de la solución A de digestión y, finalmente, se adicionaron 3 mL de la solución B. Se agitaron y se taparon y, una vez que se tienen todas las muestras, se llevaron a un horno para su digestión a 165°C por 30 minutos. Se dejaron enfriar y se centrifugaron por 10 minutos para que el sólido formado durante la digestión sedimente y no cause alguna interferencia en la medición. Después se midió la absorbancia de todas las muestras en un espectrofotómetro UV-Vis a la longitud de onda de 600 nm. Finalmente, se graficaron los valores de la absorbancia contra los valores de la concentración. La curva de calibración para DQO se presenta en la Figura 3.4.

Para medir la demanda química de oxígeno (DQO) se evaluó mediante el método colorimétrico 5220-D (APHA-AWWA-WPCF, 1992) que también está presente en la norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001 (DOF, 2001). El análisis para cada

muestra fue el siguiente: Se tomaron 2 mL de muestra del reactor (la muestra debe centrifugarse previamente para eliminar el catalizador).

Se pasó a un tubo de ensayo y se les agregó 1 mL de la solución A de digestión y, finalmente, se adicionaron 3 mL de la solución B. Se agitaron y se taparon y, una vez que se tuvieron todas las muestras, se llevaron a un horno para su digestión a 165°C por 30 minutos. Se dejaron enfriar y se centrifugaron por 10 minutos para que el sólido formado durante la digestión sedimentara y no causara alguna interferencia en la medición. Se midió la absorbancia de las muestras en un espectrofotómetro UV-vis a la longitud de onda de 600 nm y, empleando la curva de calibración, se calculó la concentración de la materia orgánica para cada muestra. La metodología se siguió para cada uno de los experimentos y la medición de DQO se realizó cada hora hasta completar los 300 minutos de reacción.

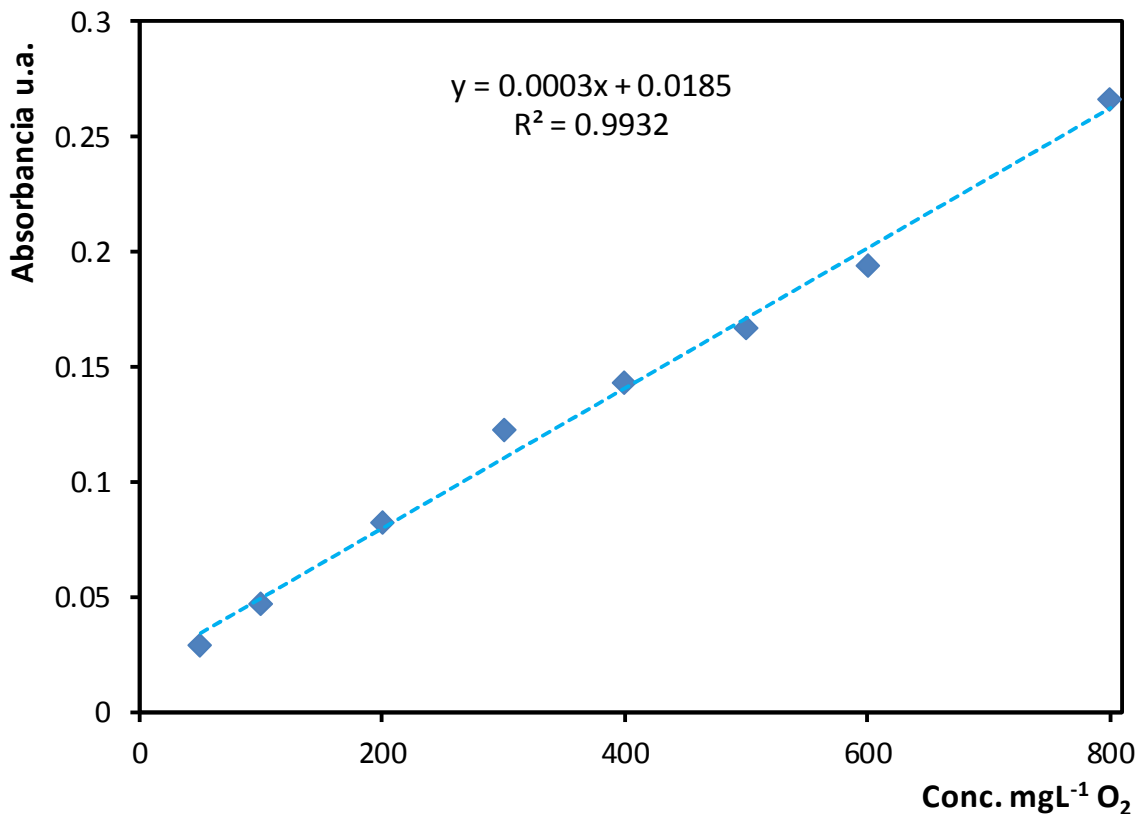


Fig.3.4 Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)

3.6 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de la reproducibilidad de los resultados experimentales, cada experimento se realizó por triplicado. Se emplearon las siguientes expresiones para determinar la desviación de los resultados: En matemáticas y estadística, la media aritmética (también llamada promedio o simplemente media) de un conjunto finito de números es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos. Se aprecia la expresión matemática en la ecuación 3.3.

$$\text{Promedio} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a^i \quad 3.3$$

La desviación estándar es una medida del grado de dispersión de los datos con respecto al valor promedio. Dicho de otra manera, la desviación estándar es simplemente el "promedio" o variación esperada con respecto a la media aritmética. La desviación típica informa sobre la dispersión de los datos respecto al valor de la media; cuanto mayor sea su valor, más dispersos estarán los datos, esta se puede calcular empleando la ecuación 3.4.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{N}} \quad 3.4$$

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización física de los diferentes catalizadores

4.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores a 550°C se presentan en la Figura 4.1.

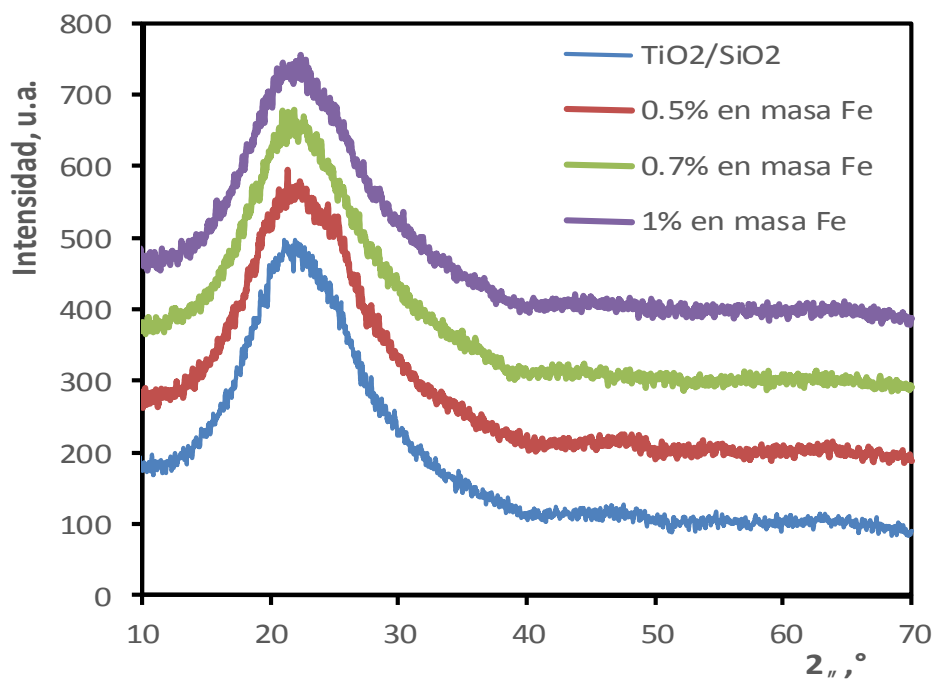


Fig. 4.1 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 550°C

Se observó que a esta temperatura de calcinación todos los catalizadores no presentaron fases cristalinas ni de dióxido de titanio ni de hierro. Los patrones corresponden a un material amorfo como lo es la sílice pirogénica y que es el material de soporte de los diferentes catalizadores.

En la Figura 4.2 se tienen los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores calcinados a 800°C en los cuales se aprecia que el catalizador impregnado únicamente con TiO₂ presentó apenas la aparición de la fase cristalina anatasa con un pico muy tenue. Al adicionar el hierro al catalizador (0.5% en masa) se incrementó el grado de cristalinidad de este catalizador, teniendo mayor cantidad de la fase cristalina anatasa. Al continuar incrementando la cantidad de hierro (0.7 y 1% en masa) presentaron menor grado de cristalinidad en comparación con el catalizador impregnado con TiO₂ únicamente y esto se debió al tiempo de calcinamiento.

Los catalizadores calcinados a 1000°C presentaron los patrones de difracción de rayos X que están en la Figura 4.3. Se puede observar que para el catalizador impregnado con TiO₂ presentó la fase cristalina anatasa principalmente. El grado de cristalinidad es mayor en comparación con los catalizadores calcinados a 800°C. Al agregar hierro (0.5% en masa) el catalizador mejoró su cristalinidad al aumentar el pico que corresponde a la fase cristalina anatasa.

Sin embargo, tanto la temperatura de calcinación (1000°C) como el hierro favorecieron la formación de otra fase cristalina con respecto al dióxido de titanio, rutilo. Con la concentración de hierro (0.7% en masa) el catalizador perdió cristalinidad, disminuyendo la concentración de la fase cristalina anatasa, pero siguió presentando la formación de la fase rutilo. A la concentración más alta de hierro (1% en masa) el catalizador aumentó la cristalinidad de la fase anatasa con respecto del catalizador dopado al 0.7% en masa de hierro, este catalizador también presentó la formación de la fase cristalina rutilo.

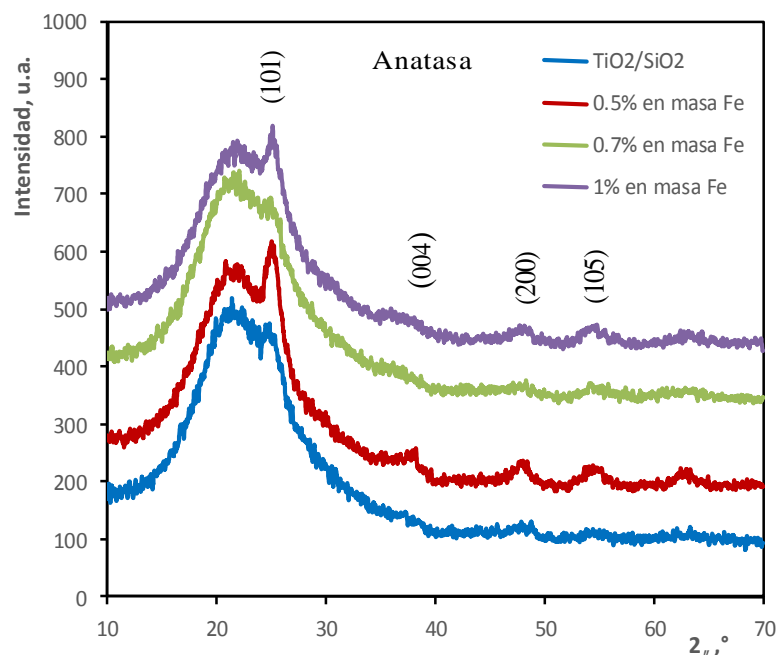


Fig. 4.2 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 800°C

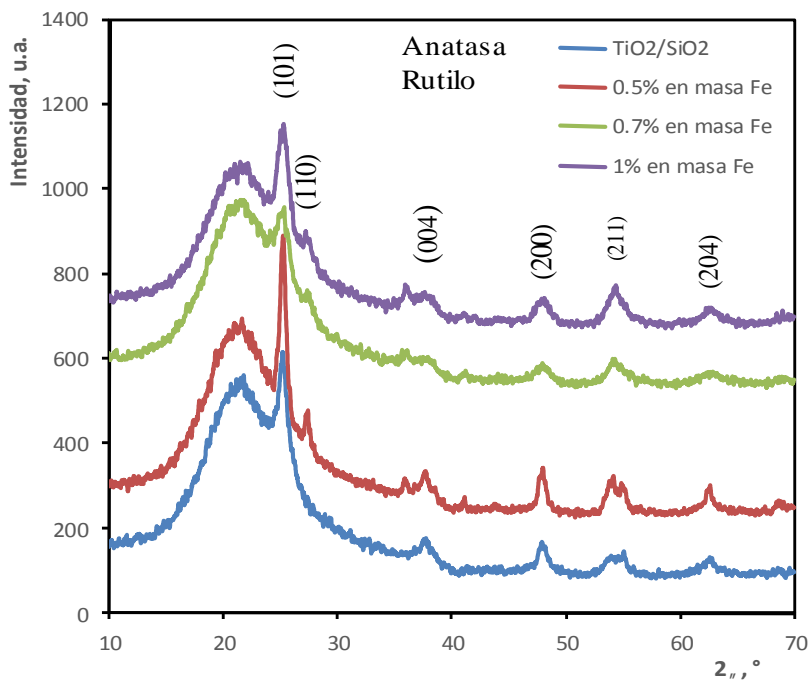


Fig. 4.3 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores calcinados a 1000°C

Los catalizadores calcinados a las diferentes temperaturas, 550, 800 y 1000°C, no presentaron fases cristalinas con respecto al hierro. Esto se pudo deber a que la concentración de hierro fue demasiado baja. El análisis demostró que al calcinar los catalizadores a 1000°C favoreció el crecimiento de las fases cristalinas de dióxido de titanio (anatasa y rutilo), lo cual a su vez favoreció la actividad catalítica de los catalizadores.

4.2 Análisis del proceso de decoloración del RR84

En esta sección se describe el análisis de los resultados obtenidos en la decoloración del colorante textil RR84 empleando los catalizadores sintetizados y, además, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación de los diferentes catalizadores en su actividad catalítica.

4.2.1 Catalizadores a 550°C

La Figura 4.4 muestra los perfiles de decoloración del colorante textil Rojo Reactivo 84 empleando los catalizadores calcinados a 550°C. Se tiene como primer experimento la fotólisis del colorante textil que se llevó a cabo empleando la fuente de iluminación UV-A y se le adicionó el peróxido de hidrógeno. Se aprecia claramente que la combinación de estos dos elementos logró decolorar el sistema en un 50% en los 300 minutos que duró el experimento. Esto se debió a que la luz UV-A interactuó con parte del H_2O_2 y generó algunos radicales hidroxilos los cuales llevaron a cabo la oxidación parcial de la molécula del colorante textil. Como la decoloración del RR84 es incompleta no se analizaron los demás parámetros como fueron la DQO y consumo del agente oxidante.

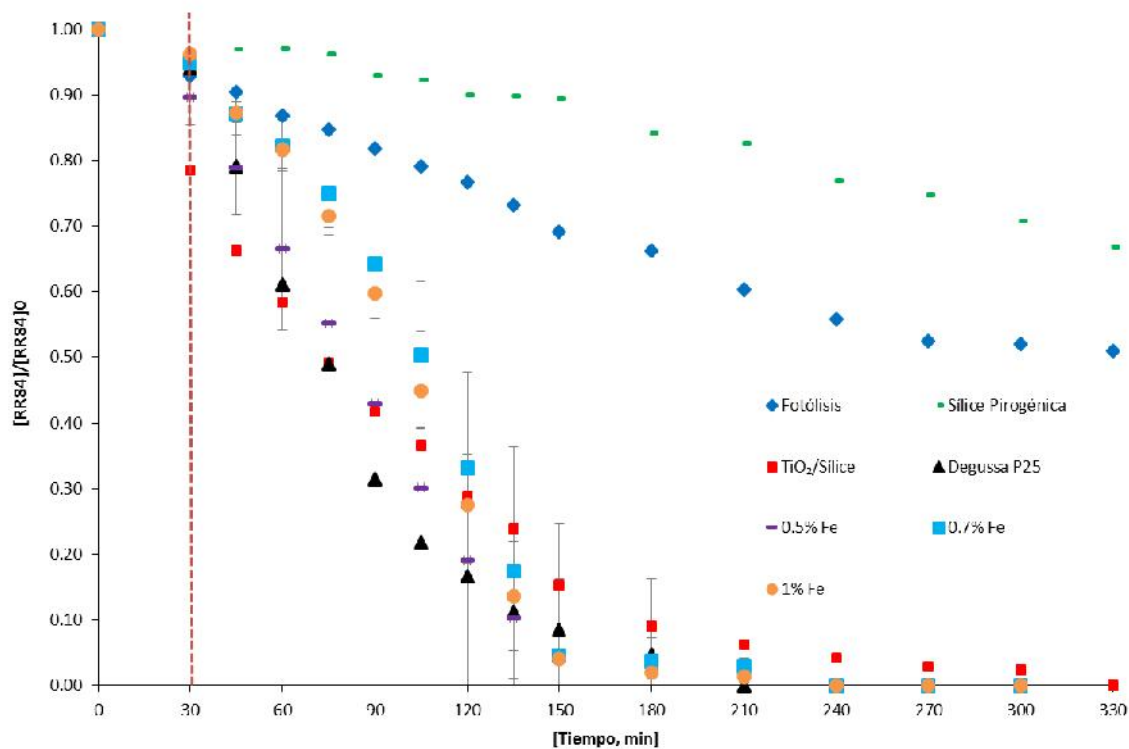


Fig. 4.4 Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 550°C

El siguiente experimento fue emplear la sílice pirogénica como catalizador, se tomó directamente del envase, sin ningún tipo de tratamiento previo, se pesó la cantidad de un gramo y fue adicionada al reactor, al término del experimento a los 300 minutos se observó que el sistema fue perdiendo color gradualmente hasta alcanzar el 33% del color inicial. La decoloración en comparación con el experimento de fotólisis fue menor y esto pudo deberse a que el colorante textil tal vez interactuó con la superficie de la sílice que es amorfa sin fases cristalinas sobre la cual pudieron darse los fenómenos de adsorción en un mayor grado que la desorción ya que cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por el colorante RR84 adsorbido (Barrera-Andrade, 2016). Como la decoloración únicamente fue parcial para este experimento tampoco se analizaron las muestras de consumo del agente oxidante ni la demanda química de oxígeno.

El catalizador impregnado con el 10% en masa de dióxido de titanio (TiO_2 /Sílice) presentó actividad catalítica medida como la decoloración del RR84 y esto probablemente se debió a las partículas de TiO_2 que se encontraron presentes en este catalizador. Sin embargo, la caracterización catalítica indicó que este catalizador no presentó fases cristalinas, por lo que el dióxido de titanio es amorfo. El sistema fue decolorado completamente al término de los 300 minutos. La decoloración completa del RR84 se debió al rompimiento del grupo cromóforo del colorante textil por lo que se analizó, tanto el consumo del agente oxidante, como la cuantificación de la materia orgánica presente en el sistema mediante la demanda química de oxígeno.

Los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio fueron comparados con un producto comercial y, como se mencionó en la metodología, en particular se empleó Degussa P25, que es un catalizador compuesto de dos fases cristalinas de dióxido de titanio, anatasa y rutilo, en una proporción de 80:20 en masa. Este catalizador logró decolorar el sistema completamente en 210 minutos, dando el rompimiento del grupo cromóforo en menor tiempo en comparación con el catalizador impregnado con TiO_2 . Las fases cristalinas de anatasa y rutilo tuvieron un efecto benéfico en la decoloración del RR84. Se analizaron los demás parámetros para conocer la eficiencia de remoción de la materia orgánica y el consumo del peróxido de hidrógeno.

El catalizador impregnado con TiO_2 fue modificado adicionándole diferentes concentraciones de hierro para mejorar su actividad catalítica medida como el proceso de decoloración del RR84. Los resultados de decoloración para estos catalizadores demuestran que las diferentes concentraciones de hierro favorecieron el proceso de decoloración. El sistema perdió totalmente el color a los 240 minutos. Esto se debió a que el hierro evitó que el hueco y el electrón que son fotogenerados

se recombinaran aumentando así la eficiencia del proceso fotocatalítico. Se analizaron los demás parámetros para poder comparar todos los catalizadores en función de la remoción de la materia orgánica y el consumo del peróxido de hidrógeno. Se compararon los resultados del proceso de decoloración para todos los catalizadores, encontrando que los mejores resultados los presentó Degussa P25. Sin embargo, la diferencia solamente fue de media hora con los catalizadores dopados con (0.5%,0.7% y1% masa de hierro).

Remoción de la materia orgánica

Uno de los principales parámetros analizados fue la remoción de materia orgánica medida como la demanda química de oxígeno (DQO). En la Tabla 4.1 se tienen todos los resultados de la remoción de la materia orgánica por los catalizadores. Estos removieron aproximadamente un 13% de la materia orgánica presente en el sistema después de los 300 minutos de reacción. Empleando Degussa P25 la remoción de la materia orgánica fue mayor alcanzando un 21%. Estos resultados se ven favorecidos por la composición de las fases cristalinas de Degussa P25 (anatasa 80% y rutilo 20%).

Tabla 4.1 Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 550°C en %

Catalizador	TiO ₂ /SiO ₂	Degussa P25	0.5% masa de Fe	0.7 % masa de Fe	1% masa de Fe
DQO en %	13	21	13	13	16

Consumo de peróxido (H₂O₂)

Se analizó el comportamiento del agente oxidante a lo largo del experimento. Los resultados del consumo de H₂O₂ para los diferentes catalizadores se puede observar en la Tabla 4.2. El mayor consumo de peróxido de hidrógeno lo presentó el catalizador con el 1% en masa de Fe (38%). Los catalizadores a 550°C no consumieron ni la mitad del peróxido de hidrógeno, por lo que al término de la

reacción se tendrá que eliminar el peróxido como un contaminante más. Esto no es complicado ya que el H_2O_2 se descompone rápidamente en agua y oxígeno al aumentar la temperatura o por efecto de la luz. Sin embargo, este reactivo tiene un costo elevado que se debe tomar en consideración al adicionar la cantidad óptima al sistema.

Tabla 4.2 Consumo de H_2O_2 de los catalizadores a $550^\circ C$ en %

Catalizador	TiO ₂ /SiO ₂	Degussa P25	0.5% masa de Fe	0.7 % masa de Fe	1% masa de Fe
H₂O₂ en %	23	19	29	29	38

Desorción de hierro de los catalizadores dopados

Se llevó a cabo el análisis de la pérdida de hierro que presentaron todos los catalizadores. Se cuantificó el hierro que estaba en disolución y se encontró la concentración que le correspondió. Se empleó un balance de masa de hierro para saber el porcentaje de hierro que pasó del catalizador a la solución. Se tomó el primer valor que fue en la etapa de adsorción-desorción del colorante en el catalizador. En este punto el sistema presentó el valor más alto de hierro debido a que aún no se había adicionado el H_2O_2 , por lo tanto, no se presentaba el proceso Fenton y después el proceso foto-Fenton. Los resultados del balance de hierro para los catalizadores calcinados a $550^\circ C$ fueron: El catalizador dopado con el 0.5% en masa de hierro perdió el 27%. El catalizador dopado con el 0.7% en masa de hierro perdió el 19% y el catalizador dopado con el 1% perdió el 13%. Los catalizadores perdieron una gran cantidad del hierro inicial. Esto puede verse reflejado en la actividad de los catalizadores si son empleados de manera continua al tratar el efluente con el colorante textil RR84. El catalizador con la carga más alta de hierro presentó el menor porcentaje de desorción de hierro, indicando que el hierro en el catalizador se encuentra fuertemente enlazado. El catalizador con la menor cantidad

de hierro (0.5% en masa) perdió casi la tercera parte del hierro al emplearlo en el tratamiento del RR84.

4.2.2 Catalizadores a 800°C

En la Figura 4.5 se muestran los perfiles de decoloración del RR84 para los diferentes catalizadores calcinados a 800°C. El experimento de fotólisis fue el mismo para todas las corridas, debido a que las variables directas fueron la fuente de iluminación UV-A y el agente oxidante, por lo que este experimento decoloró un 50% del color inicial.

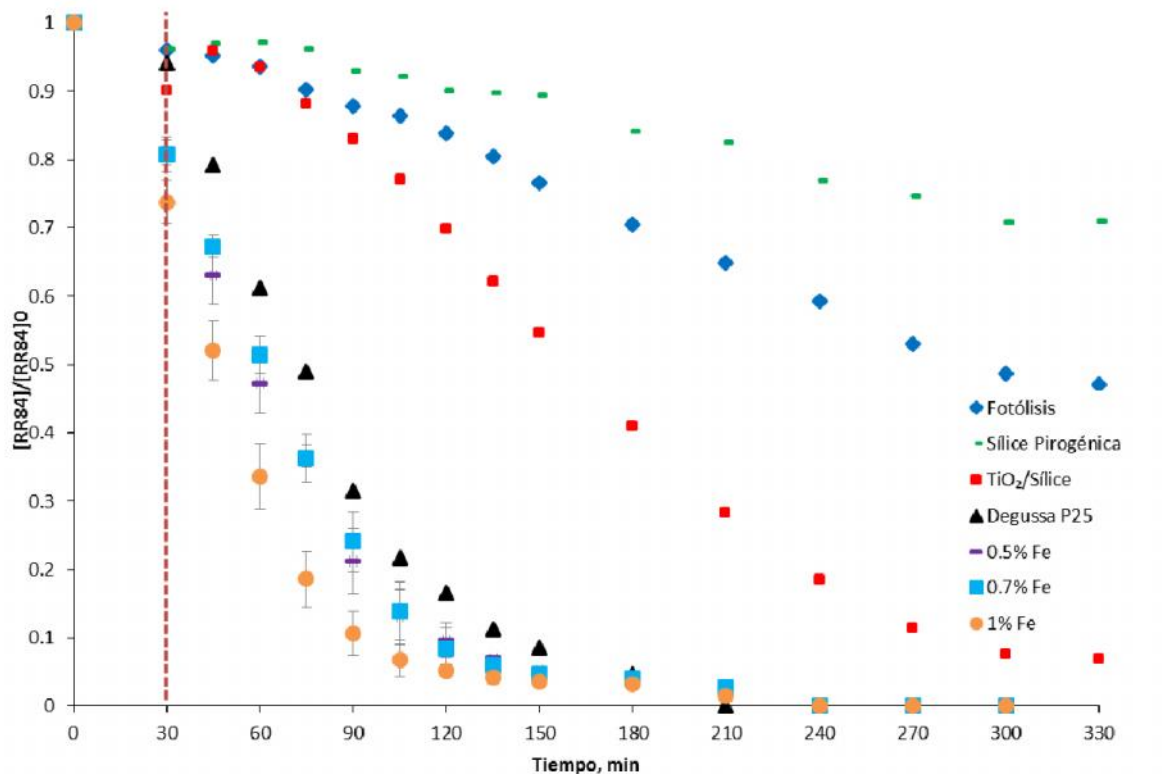


Fig.4.5 Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 800°C

El siguiente perfil de decoloración fue el de la sílice pirogénica, que solamente decoloró un 19% del RR84. Como fue muy baja no se analizó el consumo del agente oxidante ni la remoción de la materia orgánica.

En el caso del perfil de decoloración del catalizador TiO_2 /Sílice el sistema se decoloró en un 90% después de los 300 minutos de reacción. Esto significó que el catalizador generó las especies que oxidaron parcialmente al colorante RR84. El catalizador presentó en muy pequeña proporción la formación de la fase cristalina anatasa. Este catalizador es casi completamente amorfo. Por ello, no se presentó una disminución considerable en el tiempo de decoloración en comparación con los catalizadores calcinados a 550°C .

El catalizador Degussa P25 presentó los mismos resultados debido a que no fue modificado por el aumento de la temperatura. El tiempo de decoloración del sistema fue de 210 minutos. En el caso de los catalizadores dopados con hierro (0.5, 0.7 y 1.0% en masa) se observó claramente un aumento en la actividad catalítica reduciendo el tiempo de decoloración del RR84. El tiempo de decoloración fue de 240 minutos. Este tiempo fue el mismo para los catalizadores calcinados a 550°C . Estos catalizadores presentaron la formación de la fase cristalina anatasa, en mayor proporción en los catalizadores con la concentración de hierro del (0.5 y 1% en masa). Se compararon los resultados del consumo de H_2O_2 y la remoción de materia orgánica en los siguientes apartados.

Al comparar los resultados del proceso de decoloración se tiene que el menor tiempo lo presentó nuevamente el catalizador Degussa P25, por lo que estos catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio aún están por arriba del tiempo de decoloración del RR84.

Remoción de la materia orgánica

Se estudió la remoción de la materia orgánica presentado por los diferentes catalizadores. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3. El catalizador impregnado con TiO_2 presentó el valor más bajo de remoción que fue del 12%. El catalizador Degussa P25 presentó la remoción del 21% de la materia orgánica inicial. Al dopar el catalizador con las diferentes concentraciones de hierro se tuvo el beneficio de la formación de la fase cristalina anatasa. Estas fases incrementaron la actividad catalítica al aumentar el porcentaje de remoción de la materia orgánica medida como DQO. Sin embargo, en el tiempo de decoloración no se vio reflejado este efecto. El catalizador dopado con el 1% en masa de hierro presentó una remoción del 27%, después fue el catalizador dopado con el 0.5% en masa con 22% y, finalmente, el catalizador dopado con el 0.7% en masa presentó el 19%. Al comparar los resultados de DQO se observó que dos de los catalizadores modificados con hierro obtuvieron mejores resultados de remoción que el catalizador Degussa P25. Debe verse, sin embargo, que tardan 30 minutos más en decolorar el sistema completamente, pero la remoción es igual o más alta a la presentada por Degussa P25.

Consumo de peróxido durante el desarrollo experimental

El consumo de peróxido se muestra en la Tabla 4.4. Al incrementar la concentración de hierro se incrementó el consumo del agente oxidante. El mayor consumo fue del 28% empleando el catalizador dopado con el 1% en masa de Fe. Este porcentaje fue mayor al obtenido empleando el catalizador Degussa P25 (19%).

Tabla 4.3 Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 800°C en %

Catalizador	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Degussa P25	0.5% en masa Fe	0.7 % en masa Fe	1% en masa Fe
DQO en %	12	21	22	19	27

Tabla 4.4 Consumo de H₂O₂ de los catalizadores a 800°C en %

Catalizador	TiO ₂ /SiO ₂	Degussa P25	0.5% en masa Fe	0.7 % en masa Fe	1% en masa Fe
H₂O₂ en %	20	19	23	24	28

Pérdida de hierro por los diferentes catalizadores

Se llevó a cabo el balance de materia de hierro presentando los siguientes resultados de desorción para los diferentes catalizadores. El catalizador dopado con el 0.5% en masa de hierro perdió el 30% del hierro inicial. Esto probablemente se debió a que el hierro solamente se adsorbió en la superficie del catalizador y al entrar en contacto con la solución del colorante, el hierro pasó directamente a la solución acuosa. El catalizador dopado con el 0.7% en masa de hierro perdió el 21% y el dopado con el 1% en masa perdió el 15%. Comparando los resultados con los obtenidos empleando los catalizadores calcinados a 550°C se incrementó el porcentaje de desorción de hierro en los catalizadores. Sin embargo, se presentó el mismo comportamiento que el catalizador con la concentración más alta de hierro, fue el que tuvo menor desorción de hierro.

4.2.3 Catalizadores a 1000°C

Los perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores calcinados a 1000°C se presentan en la Figura 4.6. Al emplear la sílice pirogénica el sistema fue decolorado en un 20% después de los 300 de reacción. La sílice actuó como adsorbente y el colorante textil quedó adsorbido en la superficie de la sílice. El catalizador impregnado con dióxido de titanio decoloró completamente el sistema a los 300 minutos. Este catalizador disminuyó el tiempo de decoloración en comparación con el mismo catalizador calcinado a las otras dos temperaturas. Esto pudo deberse a que el catalizador presentó la formación de la fase cristalina anatasa

en mayor grado. Se midieron los demás parámetros que más adelante serán explicados.

El resultado empleando Degussa P25 como se mencionó arriba fue el de decolorar el sistema en 210 minutos. Este tiempo fue menor en comparación con el obtenido con el catalizador impregnado con TiO_2 . Sin embargo, se analizaron los demás parámetros para conocer el comportamiento de la remoción de la materia orgánica.

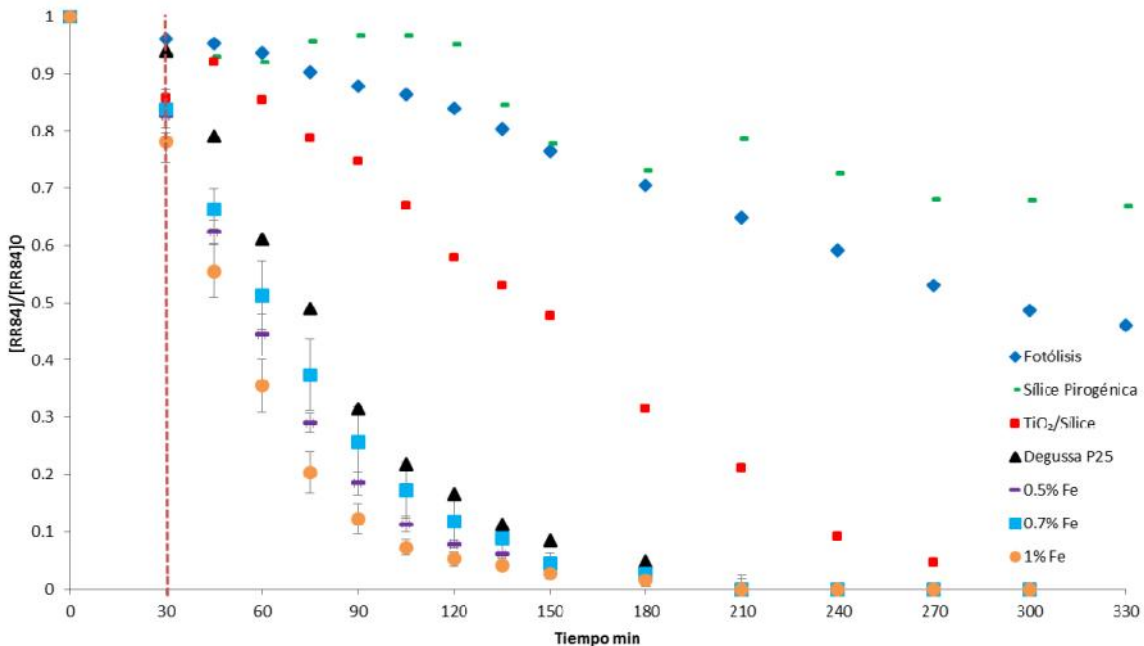


Fig. 4.6 Perfiles de decoloración del RR84 empleando los catalizadores a 1000°C

Empleando los catalizadores dopados con las diferentes concentraciones de hierro se obtuvo el mismo tiempo de decoloración del RR84 para los tres catalizadores. Este tiempo fue el mismo al obtenido por Degussa P25. Además, se puede apreciar en la Figura 4.6 que los perfiles de decoloración para estos tres catalizadores dopados con hierro están por debajo del perfil obtenido por Degussa P25. Este comportamiento presentado por estos catalizadores fue debido a que, a la temperatura de 1000°C y con la adición de hierro, los catalizadores presentaron la

formación de las fases cristalinas de TiO_2 . Los catalizadores dopados con el 0.5 y 1% en masa de hierro presentaron la formación de dos fases cristalinas que fueron la anatasa y rutilo. Estas fases cristalinas fueron las mismas que presentó Degussa P25.

Remoción de la materia orgánica empleando los diferentes catalizadores

Se analizó la remoción de la materia orgánica medida como DQO para todos los experimentos. Estos resultados se encuentran en la Tabla 4.5. El catalizador impregnado con TiO_2 solamente removió el 10% de la materia orgánica inicial. El catalizador es eficiente en el rompimiento del grupo cromóforo únicamente. El catalizador Degussa P25 fue efectivo en la remoción de la materia orgánica, así como en el tiempo de decoloración. Al emplear los catalizadores dopados con hierro las dos primeras concentraciones de hierro 0.5 y 0.7% en masa lograron remover casi el mismo porcentaje de la materia orgánica obtenido por el catalizador Degussa P25. Al aumentar la concentración de hierro en 1% en masa el catalizador removió el doble que el catalizador Degussa P25. Este resultado lo alcanzó en el mismo tiempo. El efecto de la temperatura de calcinación se observó claramente en el proceso de decoloración y en el porcentaje de remoción de la materia orgánica.

Tabla 4.5 Remoción de materia orgánica medida como DQO para los catalizadores a 1000°C en %

Catalizador	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	Degussa P25	0.5% en masa Fe	0.7 % en masa Fe	1% en masa Fe
DQO en %	10	21	21	19	42

Consumo de peróxido (H_2O_2) en el sistema

En este apartado se analizó el porcentaje de consumo del agente oxidante por los diferentes catalizadores, estos resultados se pueden observar en la Tabla 4.6. El

porcentaje más alto del consumo del agente oxidante fue obtenido empleando el catalizador dopado con el 1% en masa de Fe. Al incrementar la temperatura de calcinación se propició la formación de las fases cristalinas de TiO_2 y aumento considerablemente la actividad catalítica y además se incrementó el consumo del agente oxidante. Los porcentajes de consumo del H_2O_2 presentado por los catalizadores dopados con hierro fue más alto en comparación con el obtenido empleando el catalizador Degussa P25.

Tabla 4.6 Consumo de H_2O_2 de los catalizadores a $1000^\circ C$ en %

Catalizador	TiO_2/SiO_2	Degussa P25	0.5% en masa Fe	0.7 % en masa Fe	1% en masa Fe
H_2O_2 en %	14	19	30	26	50

Pérdida de hierro de los diferentes catalizadores

El balance de masa de hierro para estos catalizadores presentó el mismo comportamiento que para los catalizadores calcinados a 550 y $800^\circ C$. El catalizador con la concentración más baja de hierro perdió más hierro al terminar el proceso fotocatalítico. La temperatura favoreció la formación de fases cristalinas, sin embargo, también afectó la estabilidad del hierro en los catalizadores. El catalizador dopado con el 0.5% en masa de hierro perdió el 30% del hierro inicial, el catalizador con el 0.7% en masa perdió el 22% y el catalizador dopado con la concentración más alta desorbió el 17% del hierro inicial. Esta pérdida de hierro puede verse reflejada en la reducción de actividad de los diferentes catalizadores.

4.3 Comparación de resultados

En este apartado se muestran la comparación de los mejores resultados en el proceso de decoloración del RR84.

En la Figura 4.7 se tienen los perfiles de decoloración de los catalizadores con la actividad catalítica más alta. Estos catalizadores fueron el dopado con hierro al 1% en masa calcinado a 1000°C, el catalizador dopado con hierro al 1% en masa calcinado a 800°C y el catalizador Degussa P25. Se observa que los catalizadores dopados con hierro son muy similares en el perfil de decoloración. Los tiempos son muy cercanos para estos tres catalizadores y el parámetro más importante fue la remoción de materia orgánica. En la Tabla 4.7 se pueden apreciar todos los resultados del porcentaje de remoción de materia orgánica obtenidos por todos los catalizadores.

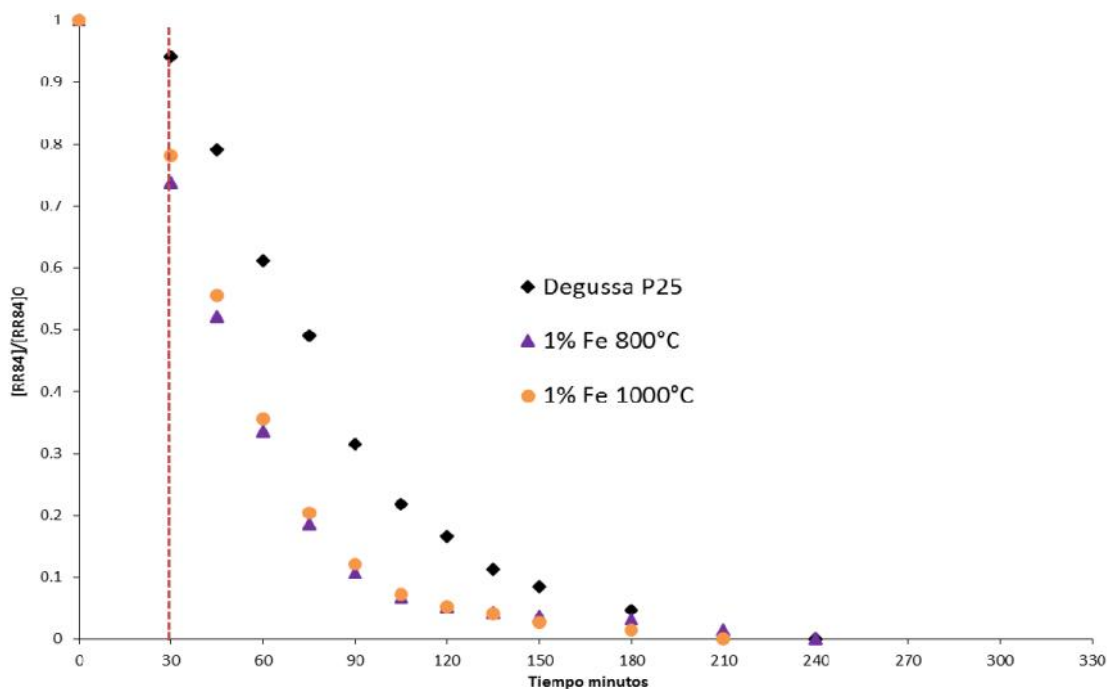


Fig.4.7 Perfiles de decoloración del RR84 para los catalizadores con la actividad catalítica más alta

Tabla 4.7 Comparación de todos los resultados obtenidos en los experimentos por los diferentes catalizadores

Temperatura	550°C			800°C			1000°C			Degussa P25
Fe/SiO₂/TiO₂ % en masa de Fe	0.5	0.7	1	0.5	0.7	1	0.5	0.7	1	
Remoción en %	13	13	16	22	19	<u>27</u>	21	19	<u>42</u>	<u>21</u>
Consumo H₂O₂ en %	29	29	38	23	24	<u>28</u>	30	26	<u>50</u>	<u>19</u>
Pérdida de hierro en %	27	19	13	30	21	<u>15</u>	30	22	<u>17</u>	No procede

Capítulo V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente los diferentes catalizadores empleando el método sol-gel. Estos catalizadores fueron modificados a diferentes temperaturas. Pudo corroborarse que el catalizador impregnado con TiO_2 no mostró un aumento en su actividad catalítica al incrementar la temperatura de calcinación.

Los catalizadores dopados con las diferentes concentraciones de hierro mejoraron el grado de cristalinidad de los catalizadores al incrementar la temperatura de calcinación en 800 y 1000°C. A la temperatura de 550°C los catalizadores son casi completamente amorfos.

Dos de los catalizadores calcinados a 800°C lograron un mayor porcentaje de remoción de la materia orgánica medida como demanda química de oxígeno que el catalizador comercial Degussa P25. Estos catalizadores presentaron la fase cristalina anatasa en su superficie, lo que favoreció el rompimiento de la molécula del RR84.

Al incrementar la temperatura de calcinación (1000°C) de los catalizadores dopados con hierro mejoraron su actividad catalítica medida como el tiempo de decoloración igualando el tiempo obtenido con el catalizador comercial Degussa P25. El catalizador impregnado con la concentración de 1% en masa de hierro logró remover

el 42% de la materia orgánica inicial, este porcentaje fue el doble al obtenido por el catalizador Degussa P25.

Los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio con la concentración más alta de hierro (1% en masa de hierro) calcinados a las temperaturas de 800 y 1000°C presentaron una actividad catalítica más alta en la eliminación del contaminante modelo RR84, mejorando por mucho los resultados obtenidos por el catalizador Degussa P25.

5.2 Recomendaciones

Se hacen las siguientes recomendaciones para poder continuar estudiando más a fondo lo que sucede con la molécula del colorante textil RR84:

- Llevar a cabo el análisis del carbono orgánico total (COT) para los mejores catalizadores y conocer el grado de mineralización del colorante textil RR84
- Incrementar la concentración de hierro en los catalizadores para conocer si aumenta el porcentaje de remoción de la materia orgánica y disminuye el tiempo de decoloración
- Se recomienda hacer estudios de la vida útil que tienen los catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta

Anexo I

Estabilización y disposición controlada de los residuos generados en esta investigación

Como parte de la responsabilidad del estudiante en los laboratorios se llevó a cabo la descripción de lo que se hizo con los residuos generados durante la realización de esta investigación. Esto se describe con el siguiente diagrama:

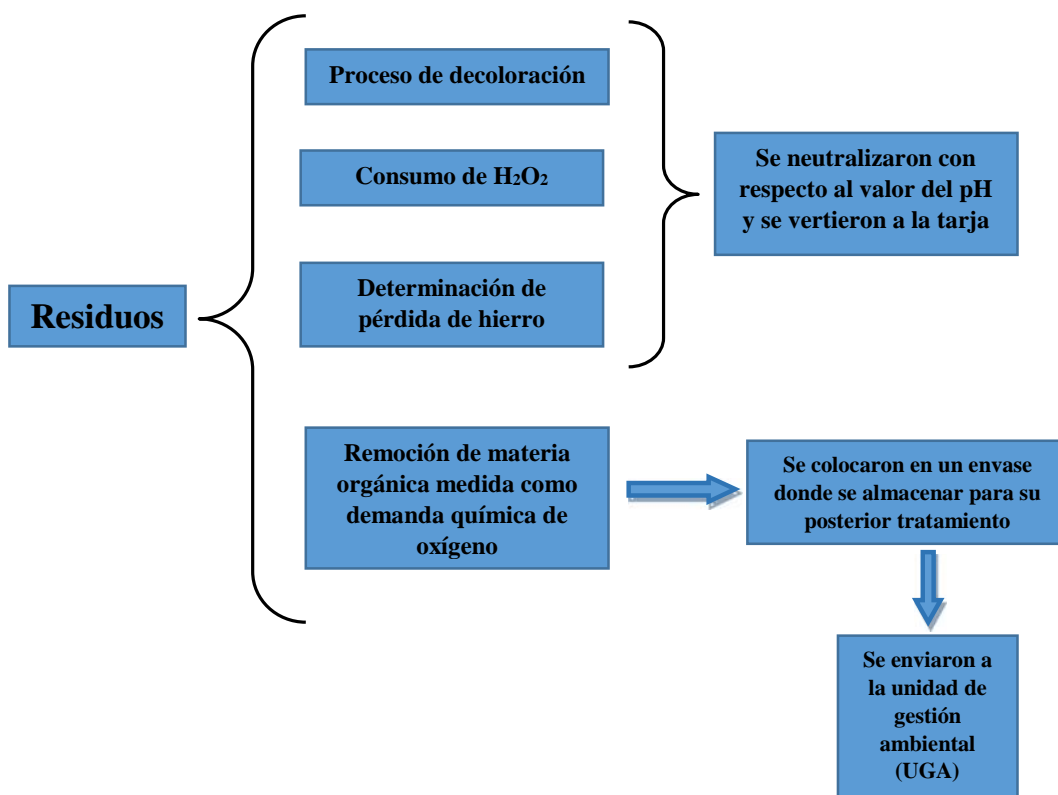


Diagrama del tratamiento de los residuos generados durante esta investigación

En el proceso de decoloración, en el análisis del consumo del agente oxidante y la determinación de la pérdida de hierro únicamente se neutralizó el valor del pH para su posterior disposición y vertido a la tarja ya que no había sustancias peligrosas.

Los compuestos adicionados en estas técnicas de análisis no representan un riesgo al ambiente y además pueden ser degradados empleando un método convencional de tratamiento de aguas residuales como el que se tiene en la planta de tratamiento de aguas residuales de la Ciudad Universitaria, a donde llegan estos efluentes.

En el caso de los residuos generados al emplear la técnica de la determinación de la remoción de materia orgánica se emplearon reactivos que se conservan y son tóxicos, tanto para el ambiente como para los seres vivos, por lo cual se almacenaron para después ser enviados a un tratamiento más adecuado y estabilizado para su disposición final en la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM (UGA, FQ-UNAM).

Bibliografía

- Anjaneyulu, Y., Sredhara Chary, N., Samuel-Suman-Raj, D. 2005. Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies, a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 4, 245-273.
- APHA-AWWA-WPCF. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. American Public Health Association-American Water Works Association-Water Pollution Control Federation. Ed. Díaz de Santos. Madrid, España.
- Bae, S.J., Freeman, S.H., Kim, D.S. 2006. Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. *Fiber Polymer*. 7, 30-35.
- Barrera-Andrade, J.M. 2016. Degradación de colorantes textiles en soluciones acuosas usando catalizadores mesoporosos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dopados con Fe. Tesis de doctorado en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Agua). UNAM, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Abril 15. México D.F. México.
- Barrera-Andrade, J.M. 2011. Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO_2/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa. Tesis de maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental, Agua). UNAM, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Noviembre 22. México D.F. México.
- Barrera-A., J.M., García-M., J.A., Jiménez-G., A.E., Zanella-S., R., Gelover-S., L.S., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2014. Titanium dioxide supported in mesoporous material (SBA-15) to remove the textile dye Reactive Blue 69 in aqueous solution. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 17(1), 152-158.
- Barrera-Andrade, J.M., Orozco-Cerros, S.L., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M.C. 2011a. Influencia de los agentes oxidantes H_2O_2 u O_2 en la remoción de color de una solución acuosa de un colorante textil usando un fotocatalizador de $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ / *Influence of H_2O_2 or O_2 as oxidant agents in the color removal from aqueous solutions of a textile dye using a $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst*. *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 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 $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (0, 0.5, 0.7, 1.0% en masa Fe) en presencia de H_2O_2 / *Evaluation of the textile dye degradation using $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (0, 0.5, 0.7, 1.0% mass Fe) photocatalysts and H_2O_2* . *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*. 26(1), 14-19.

- Bauer, R., Fallmann, H. 1997. The photo-Fenton oxidation a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.* 23, 341-354.
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., Marcia, G., Palmisano, L., Cassar, L., Borsa, M. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials.* 174, 707-713.
- Bokare, A.D., Chikate, R.C., Rode, C.V., Paknikar, K.M. 2008. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Appl. Catal. B: Environ.* 79, 270-278.
- Bossmann, S., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E., Payanwan, L. Jr., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. 1998. New evidence against hydroxyl radical as reactive intermediates in the thermal and photochemical enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.* 102, 5542-5550.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W. 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Nueva York, NY. EE.UU.
- Brown, M.A., De Vito, S.C. 1993. Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ.Sci. Technol.* 23, 249-324.
- Christie, R. 2001. *Colour Chemistry.* The Royal Society of Chemistry. Cambridge, United Kingdom.
- Chemicalbook. 2014. <http://www.chemicalbook.com>, consultado: Septiembre 6, 2014.
- CNA. 2004. Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua, <http://www.conagua.gob.mx>, consultado: junio 8, 2004. Agosto 30, 2004.
- Collishaw, P., Cunningham, D., Lindsay, P. 1992. The changing world of textile market. In Book of papers, International Conference and Exhibition. October 4-7, *American Association of Textile Chemist and Colorist*, pp. 63-69. Atlanta, Georgia, EE.UU.
- Cozzolino, M., Di Serio, M., Tesser, R., Santacesaria, E. 2007. Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO₂ support: An advanced technique for the preparation of nanostructured TiO₂/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 325, 256-262.
- De-la-Cabada-Islas, F. 2000. **Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio.** Tesis profesional de ingenieros químicos. UNAM, Facultad de Química. Mayo 8. México D.F. México.
- De Moraes, S.G., Freire, R.S., Duran, N. 2000. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere.* 40, 369-373.

- Dias, A.D., Sampaio, A., Becerra, R.M. 2007. Environmental applications of fungal and plant systems: Decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. En *Environmental Bioremediation Technologies*. Editores Singh, S.N. y Tripathi, R.D. Springer, pp. 445-463. Berlín-Heidelberg, Alemania.
- DOF (2009). DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002, Sistema general de unidades de medida. CUARTO. - Se modifica el encabezado de la tabla 13 para quedar como sigue: Tabla 21 - Reglas para la escritura de los números y su signo decimal. Signo decimal El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (.). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. **Diario Oficial de la Federación**: jueves 24 de septiembre de 2009. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- DOF. 2001. Análisis de aguas - Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de Prueba. Norma Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. **Diario Oficial de la Federación**. Poder Ejecutivo Federal. Estados Unidos Mexicanos.
- Dos-Santos, A., Cervantes, F., Van-Lier, J. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Biores. Technol.* 98, 2369-2385.
- Dönbak, L., Rencuzogullari, E., Topaktas, M., Sahin, G. 2006. A biomonitoring study on the workers from textile dyeing plants. *Genetika.* 42, 613-618.
- Durán-de-Bazúa, C. 1997. Tratamiento biológico de aguas residuales de la industria química y de proceso. Pub. UNAM, Facultad de Química. México D.F. México.
- Environmental Protection Division. 2014. Water Quality: Ambient water quality criteria for colour in British Columbia: Technical Appendix. Ministry of Environment. Government of British Columbia, Canadá. Página electrónica <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/colour/colour-01.htm> consultado: Enero 14, 2014.
- Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem Soc.* 65, 899-901.
- Fenton, H.J.H., Jackson, H. 1899. The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 75, 1-11.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. 2000. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30, 449-505.

- Ismail, A.A. 2005. Synthesis and characterization of $Y_2O_3/Fe_2O_3/TiO_2$ nanoparticles by sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental*. 58, 115-121.
- Kandelbauer, A., Guebitz, G.M., 2005. Bioremediation for the decolorization of textile dyes - A review. En *Environmental Chemistry*. Editores: Lichtfouse, E., Dudd, S., Robert, D. Springer, pp. 269-288. Berlín-Heidelberg, Alemania.
- Kemdeo, S.M., Sapkal, V.S., Chaudhari, G.N. 2010. TiO_2/SiO_2 mixed oxide supported MnO_3 catalyst physicochemical characterization and activities in nitration of phenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 323, 70-77.
- Kuhad, R.C., Sood, N., Tripathi, K.K., Singh, A., Ward, O.P. 2004. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.* 56, 185-213.
- Kwon, J.H., Lee, H.K., Kwon, J., Kim, K., Park, E., Kang, M.H., Kim, Y.H., 2008. Mutagenic activity of river water from a river near textile industrial complex in Korea. *Environ. Monit. Assess.* 142, 289-296.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- López-Atamoros, L.G. 2004. Degradación de dodecilsulfonato de sodio disuelto en agua usando reactivo de Fenton fotoasistido: Obtención de las mejores condiciones de operación. Tesis de Maestría en Ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Sustancias y Residuos Peligrosos). UNAM. Diciembre 16. México D.F. México.
- Lu i , M., Milosavljevi , N., Radeti , M., Šaponji , Z., Radoi i , M., Kalagasidis-Kruši , M. 2014. The potential application of TiO_2 /hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes. *Separation and Purification Technology*. 122, 206-216.
- Martín-del-Campo-Rodríguez, K.J. 2012. **Remoción de un colorante modelo de la industria textil por reacciones tipo Fenton**. Tesis profesional de ingeniera química. UNAM, Facultad de Química. Mayo 31. México D.F. México.
- Mathur, N., Krishnatrey, R., Sharma, S., Sharma, K.P. 2003. Toxic effects of textile printing industry effluents on liver and testes of albino rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71, 453-457.
- Mazille, F., Schoettl, T., Pulgarin, C. 2009. Synergistic affect of TiO_2 and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89, 635-644.

- Menéndez-Flores, V.M. 2004. Estudio de la degradación de p-clorofenol en agua con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico. Tesis de Maestría en Ingeniería. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Campo del conocimiento: Ingeniería Ambiental, Campo disciplinario: Sustancias y Residuos Peligrosos). UNAM. Abril 2. México D.F. México.
- Menéndez-Flores, V.M., Chora-Hernández, R. 2003. Estudio de la degradación de dodecilsulfonato de sodio en agua empleando un sistema fotocatalítico con reactivo de Fenton. Tesis profesional de ingenieros químicos. UNAM, Facultad de Química. Febrero 28. México D.F. México.
- Millán, A. 2013. Presencia o ausencia de compuestos tóxicos en aguas superficiales usando una metodología de bajo costo. Tesis profesional de química de alimentos. UNAM, Facultad de Química. Noviembre 26. México D.F. México.
- Miranda-Xicoténcatl, B. 2012. **Remoción de un colorante modelo de la industria textil por reacciones tipo Fenton.** Tesis profesional de ingeniera química. UNAM, Facultad de Química. Noviembre 27. México D.F. México.
- Naresh, B., Jaydip, J., Prabhat, B., Rajkumar, P. 2013. Recent biological technologies for textile effluent treatment. *International Research Journal of Biological Sciences*. 2(6), 77-82.
- Nigam, P., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R. 1996. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo, and reactive dyes. *Process Biochem.* 31, 435-442.
- Pignatello, J.J. 1992. Dark and photoassisted iron (3+) catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.
- Ranganathan, K., Jeyapaul, S., Sharma, D. 2007. Assessment of water pollution in different bleaching based paper manufacturing and textile dyeing industries in India. *Environ. Monit. Assess.* 134, 363-372.
- Rehman, A., Batí, H., Rehman, H. 2008. Textile effluents affected seed germination and early growth of some winter vegetable crops: A case study. *Water Air Soil Pollut.* 198, 155-163.
- Ríos-Enríquez, M.A. 2005. **Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton.** MIGUEL ÁNGEL Tesis de Doctorado en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Química). UNAM. Agosto 30. México D.F. México.

- Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G. 1994. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂, and the Photo-Fenton Reaction - Comparison of advanced oxidation processes for water treatment. *Chemosphere*. 28, 1447-1454.
- Vargas-Hernández, M.A. 1993. Procesos catalíticos para la degradación de compuestos xenobióticos en aguas residuales. Tesis de Ingeniero Químico. Facultad de Química, UNAM. Noviembre 26. México D.F. México.
- Weisburger, J.H. 2002. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutat. Res.* 506-507, 9-20.
- Weber, E.J., Adams, R.L. 1995. Chemical and sediment-mediated reduction of the azo dye Disperse Blue 79. *Environmental Science and Technology*. 29(5), 1163-1170.
- Wikimedia.2014.http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Mecanismo_Fotocatalitico.jpg. consultado: Enero 14, 2014.
- Wikipedia.2014.[https://pt.wikipedia.org/wiki/Escala de platina-cobalto](https://pt.wikipedia.org/wiki/Escala_de_platina-cobalto) consultado: Enero 14, 2014.
- Xu, Y., Lei, B., Guo, L., Zhou, W., Liu Y. 2008. Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive ehalogenation of chlorinated benzenes. *Journal of Hazardous Materials* 160, 78-82.
- Zanella, R. 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *MundoNano*. 5(1), 69-81, consultado: enero 14, 2014.
<http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/viewFile/45167/40717>
- Zhou, Q. 2001. Chemical pollution and transport of organic dyes in water-soil-crop systems of the Chinese coast. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66, 784-793.