



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Ambiental-agua

DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES EN SOLUCIONES ACUOSAS USANDO
CATALIZADORES MESOPOROSOS DE TiO_2/SiO_2 DOPADOS CON Fe

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. en I. I.Q.I. JOSÉ MANUEL BARRERA ANDRADE

TUTORES:

Dra. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA
FACULTAD DE QUÍMICA

Dr. ANTONIO ESTEBAN JIMÉNEZ GONZÁLEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

COMITÉ TUTORAL

Dra. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

Dr. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. Marzo 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.



JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Zanella Specia Rodolfo

Secretario: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila

1^{er.} Vocal: Dr. Valenzuela Zapata Miguel Ángel

2^{do.} Vocal: Dr. Jiménez González Antonio Esteban

3^{er.} Vocal: Dra. Durán Domínguez de Bazúa María del Carmen

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

Laboratorio de síntesis y plataforma solar en el Instituto de Energías Renovables, UNAM,
Temixco, Morelos

Tutores:

Dra. María del Carmen Durán Domínguez

**Dr. Antonio Esteban Jiménez
González**



AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM** por la oportunidad de continuar con el fascinante, increíble y maravilloso mundo que es la investigación.

El primer autor agradece, en primer término, a la **Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM** por la beca doctoral concedida de 2011-2013 y, en segundo término, al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México** por la beca de doctorado concedida de 2014 a 2016 para realizar esta investigación. Se agradece también a los proyectos: **CONACYT 214352** tratamiento a nivel prototipo de aguas residuales procedentes de la industria utilizando radiación solar concentrada y al **PAPIIT IT100615** estudio de procesos de remediación a nivel prototipo de efluentes industriales, por el uso y el empleo del reactor fotocatalítico solar. Los reactivos, materiales y otros insumos fueron obtenidos de los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, **PAPIME**, “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la **Facultad de Química de la UNAM**”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas ingeniería ambiental y estancia académica de la carrera de ingeniería química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE-100514, respectivamente, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, DGAPA, y del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067. Finalmente, se agradece al **Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM** por su valioso apoyo en especie de algunos materiales y de equipo de cómputo académico a través del Subcomité Académico por Campo del Conocimiento de Ingeniería Ambiental, así como por el apoyo financiero para presentar algunos de los hallazgos de esta investigación en el 18 International Conference on semiconductor photocatalyst and solar energy conversion (SPASEC-18), realizado en San Diego 2013.

A la **Dra. María del Carmen Durán Domínguez** por su apoyo, consejos, guía y confianza hacia mi persona para llevar a buen término esta investigación.

Al **Dr. Antonio E. Jiménez González** por su apoyo, consejos, guía, comentarios para poder aprender y conocer más acerca de la caracterización de los catalizadores y tener un trabajo muy completo.

Al **Dr. Rodolfo Zanella Specia** por su apoyo, enseñanza, consejos y todo el tiempo brindado para fortalecer los conceptos y complementar la redacción de los artículos.

A la **Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago** por su apoyo, enseñanza, tiempo y consejos a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación.

Al **Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata** por su tiempo, sus consejos, su apoyo, comentarios que me ayudaron a ver el proyecto desde otra perspectiva y enriquecer aún más los resultados obtenidos.

Al **Dr. Jorge Alfonso García Macedo** por su apoyo, tiempo y enseñanza.

Al **Dr. Elim Albiter** por el análisis de los patrones de XPS de los diferentes catalizadores.

A los doctores **Sayra L. Orozco C., Alfredo Franco, Carlos Pineda A.** por su valiosa colaboración, explicación, apoyo, tiempo y compartir su conocimiento conmigo.

A **Dios** por la oportunidad de nacer, crecer, vivir y disfrutar a cada instante de esta maravillosa vida.

A mis padres **Manuel Barrera A. y María Guadalupe Andrade A.** por su tiempo, consejos, amistad, guía, apoyo y paciencia a lo largo de estos años de vida.

A mis hermanos **María Guadalupe, José, Lucila y Antonio** por todo su tiempo, su amistad, consejos y por escuchar y brindar sus experiencias conmigo.



A la **Señora Otilia y a Don Francisco** por su tiempo, amistad y por haberme permitido alojarme en su casa en mi estancia en Cuernavaca, Morelos. Les agradezco infinitamente.

A cada uno de **mis familiares** que han creído en mí a lo largo de este camino y que siempre me han alentado a salir adelante.

A **mis amigos** que me ha brindado la vida a lo largo de mi crecimiento personal y profesional en esta etapa:

Leonel, Adriana, Lupita, Víctor, Aranys, Adriana B. F., Tania, Eliana, Benjamín, Señora Margarita, Angélica, Daniel, Surya, Cristina, Ricardo, Andrés, Estrella, Gabriela, Sergio, Enrique, Alejandro, Rubén, Nayely, Isabel.



Índice de contenido

	Página
Resumen	12
Abstract	13
Capítulo I	14
Problemática	14
1.1 Introducción	14
1.2 Objetivos	16
1.3 Alcances	16
Capítulo II	17
Fundamentos teóricos	17
2.1 Contaminación ambiental	17
2.1.1 Contaminación con colorantes	17
2.2 Métodos de oxidación avanzada	19
2.2.1 Fotocatálisis	20
2.2.1.1 Fotocatálisis en fase homogénea	20
2.2.1.2 Fotocatálisis en fase heterogénea	22
2.3 Preparación de los fotocatalizadores	28
2.3.1 Método sol-gel	28
2.4 Materiales mesoporosos	29
2.4.1 SBA-15	30
2.4.2 MCM-41	30
2.5 Radiación electromagnética	31
2.5.1 Lámparas fluorescentes	31
2.5.2 Radiación solar	32
2.6 Colorante antraquinónicos y reactivos	32
2.6.1 Azul Reactivo 69	33
2.7 Reactores fotocatalíticos	34
2.7.1 Reactores CP	34
2.7.2 Reactores CPC	34
Capítulo III	35
Metodología	35
3.1 Diseño de experimentos	35
3.2 Reactivos	36
3.3 Equipos	37
3.4 Proceso de síntesis de los fotocatalizadores	37
3.4.1 Síntesis del SBA-15	38
3.4.2 Síntesis del MCM-41	38
3.4.3 Tratamiento previo al precursor de titanio	39
3.4.4 Impregnación de dióxido de titanio sobre las sílices mesoporosas	39
3.4.4.1 Impregnación de dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41 y del SBA-15	39
3.4.4.2 Impregnación de dióxido de titanio después de la síntesis del MCM-41 y del SBA-15	40
3.4.4.3 Dopado con hierro de los materiales TiO ₂ /SiO ₂ mesoporosos	40
3.5 Diseño experimental	41
3.5.1 Caracterización física de los diferentes catalizadores	41
3.5.1.1 Difracción de rayos X	41
3.5.1.2 Área específica BET	41



	3.5.1.3	Análisis por espectroscopía vibracional FT-IR	42
	3.5.1.4	Análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	42
	3.5.1.5	Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	43
	3.5.2	Caracterización catalítica de los diferentes catalizadores	43
	3.5.2.1	Tratamiento a nivel de laboratorio	43
	3.5.2.2	Tratamiento a nivel de planta piloto	46
	3.6	Curvas de calibración	48
	3.6.1	Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69	48
	3.6.2	Curva de calibración de hierro	48
	3.6.3	Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)	49
	3.7	Análisis estadístico de los diferentes datos obtenidos	50
Capítulo IV		Resultados y discusión	51
	4.1	Caracterización de los diferentes catalizadores	51
	4.1.1	SiO ₂ (MCM-41)	51
	4.1.2	SiO ₂ (SBA-15)	53
	4.1.3	TiO ₂ /SiO ₂ (MCM-41)	54
	4.1.4	TiO ₂ /SiO ₂ (SBA-15)	60
	4.1.5	Catalizadores compuestos impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro	65
	4.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica de los diferentes fotocatalizadores	74
	4.2.1	A nivel de laboratorio	75
	4.2.1.1	Catalizadores impregnados con diferentes concentraciones de dióxido de titanio y soportados en MCM-41 y SBA-15	75
	4.2.1.2	Catalizadores impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro	86
	4.2.1.3	Cinética de decoloración para los catalizadores que presentaron la mayor actividad catalítica	92
	4.2.1.4	Caracterización a detalle de los diferentes catalizadores	93
	4.2.2	Experimentación a nivel de planta piloto	98
	4.2.2.1	Catalizadores impregnados con dióxido de titanio	99
	4.2.2.2	Materiales impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro	100
Capítulo V		Conclusiones y recomendaciones	107
	5.1	Conclusiones	107
	5.2	Recomendaciones	108
Bibliografía			109
Anexo 1		Disposición de los residuos producidos en esta investigación	113



Índice de figuras

Figura	Título	Página
2.1	Diagrama de excitación de la partícula de dióxido de titanio	23
2.2	Imagen del arreglo del SBA-15	30
2.3	Imagen del arreglo del MCM-41	31
2.4	Molécula del Azul Reactivo 69	33
2.5	Radiación solar reflejada en un colector CPC	34
3.1	Diagrama del esquema experimental a nivel de laboratorio	44
3.2	Diagrama del esquema experimental a nivel de planta piloto	47
3.3	Curva de calibración para el colorante textil AR69	48
3.4	Curva de calibración para hierro	49
3.5	Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)	50
4.1	Patrón de difracción de rayos X para el MCM-41 (sílice)	51
4.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para el MCM-41	51
4.3	Micrografía del MCM-41	52
4.4	Espectro de FT-IR del material MCM-41	52
4.5	Patrón de difracción de rayos X para el SBA-15	53
4.6	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ sobre la superficie del SBA-15	53
4.7	Micrografía del SBA-15	54
4.8	Espectro de FT-IR del SBA-15	54
4.9	Patrones de difracción de los catalizadores impregnados con TiO ₂ después de la síntesis del MCM-41, A) MCM-41, B) MCM-41 10%, C) MCM-41 20% y D) MCM-41 40%	55
4.10	Patrones de difracción para los catalizadores impregnados con TiO ₂ durante la síntesis del MCM-41, A) MCM-41, B) MCM-41 10%, C) MCM-41 20% y D) MCM-41 40%	55
4.11	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio después de sintetizar el MCM-41	56
4.12	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41	56
4.13	Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO ₂ después de la síntesis del MCM-41, a) al 10%, b) 20% y c) 40% en masa respectivamente	58
4.14	Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO ₂ adicionado durante la síntesis del MCM-41, d) 10%, e) 20% y f) 40% en masa respectivamente	59
4.15	Espectros de FT-IR para los catalizadores impregnados después de la síntesis del MCM-41	59
4.16	Espectros de FT-IR para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41	59
4.17	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores impregnados con TiO ₂ después de obtener la sílice SBA-15, A) SBA-15, B) SBA-15 10%, C) SBA-15 20% y D) SBA-15 40%	60
4.18	Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores impregnados con TiO ₂ durante la síntesis de la sílice SBA-15, A) SBA-15, B) SBA-15 10%, C) SBA-15 20% y D) SBA-15 40%	60
4.19	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores impregnados después de sintetizar el SBA-15 con TiO ₂	62
4.20	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los catalizadores impregnados durante la síntesis del SBA-15 con TiO ₂	62
4.21	Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO ₂ después de la	64



	síntesis del SBA-15, g) al 10%, h) 20% y i) 40% en masa respectivamente	
4.22	Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO_2 adicionado durante la síntesis del SBA-15, j) 10%, k) 20% y l) 40% en masa respectivamente	64
4.23	Espectros FT-IR de los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del SBA-15	65
4.24	Espectros FT-IR de los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis del SBA-15	65
4.25	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en SBA-15 dopados con hierro, A) SBA-15, B) 0.1% Fe, C) 0.2% Fe, D) 0.3% Fe, E) 0.5% Fe, F) 0.7% Fe y G) SBA-15 40%	67
4.26	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en MCM-41 dopados con hierro, A) MCM-41, B) MCM-41 40%, C) 0.1% Fe, D) 0.2% Fe, E) 0.3% Fe, F) 0.5% Fe y G) 0.7% Fe	67
4.27	Patrones de difracción de rayos X de los materiales soportados en Degussa P25 dopados con hierro, A) 0.1% Fe, B) 0.2% Fe, C) 0.3% Fe, D) 0.5% Fe y E) 0.7% Fe	67
4.28	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores soportados en SBA-15 y dopados con hierro	69
4.29	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores soportados en MCM-41 y dopados con hierro	69
4.30	Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales soportados en Degussa P25 y dopados con hierro	69
4.31	Micrografías para el catalizador soportado en SBA-15 dopado con hierro y los análisis EDS	71
4.32	Micrografías para el catalizador soportado en MCM-41 dopado con hierro y los análisis EDS	71
4.33	Espectros FT-IR de los catalizadores dopados con hierro soportados en SBA-15	72
4.34	Espectros FT-IR de los catalizadores dopados con hierro soportados en MCM-41	72
4.35	Patrón de XPS para el catalizador soportado en SBA-15 a) antes y b) después	73
4.36	Patrón de XPS para el catalizador soportado en MCM-41 c) antes y d) después	74
4.37	Patrón de XPS para el catalizador modificado en Degussa P25 e) antes y f) después	74
4.38	Experimentos de decoloración del AR69 empleando los dos sustratos, H_2O_2 y radiación UV-A	76
4.39	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 10% de TiO_2 después de la síntesis	77
4.40	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 20% de TiO_2 después de la síntesis	77
4.41	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 40% de TiO_2 después de la síntesis	78
4.42	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 10% de TiO_2 durante la síntesis	78
4.43	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 20% TiO_2 durante la síntesis	78
4.44	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 40% de TiO_2 durante la síntesis	78



4.45	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 10% de TiO ₂ después de la síntesis	79
4.46	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 20% de TiO ₂ después de la síntesis	79
4.47	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 40% de TiO ₂ después de la síntesis	80
4.48	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 10% de TiO ₂ durante la síntesis	80
4.49	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 20% de TiO ₂ durante la síntesis	80
4.50	Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 40% de TiO ₂ durante la síntesis	80
4.51	Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores dopados con diferentes cantidades de hierro soportados en SBA-15	87
4.52	Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores dopados con diferentes cantidades de hierro soportados en MCM-41	88
4.53	Patrones de decoloración del AR69 empleando el material comercial Degussa P25 dopado con las diferentes cantidades de hierro	89
4.54	Isotermas de adsorción aparente de los catalizadores con mayor actividad catalítica	94
4.55	Espectros de absorción de luz para los diferentes catalizadores	96
4.56	Estudio de la vida media de los catalizadores impregnados con TiO ₂ y dopados con hierro soportados en A) MCM-41 y B) SBA-15	98
4.57	Perfiles de decoloración empleando H ₂ O ₂ y los dos sustratos	99
4.58	Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores impregnados con TiO ₂	100
4.59	Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores impregnados con TiO ₂ y dopados con hierro	101
4.60	Perfiles de decoloración del AR69 empleando los diferentes fotocatalizadores en función de la energía acumulada (Q _{UV})	103

Índice de tablas

Tabla	Título	Página
2.1	Procesos avanzados de oxidación	19
3.1	Síntesis de los diferentes fotocatalizadores	35
3.2	Caracterización física de los catalizadores	35
3.3	Caracterización catalítica de los fotocatalizadores	36
3.4	Reactivos analíticos empleados en este trabajo de investigación	36
4.1	Datos del MCM-41	52
4.2	Características del área específica para el SBA-15	53
4.3	Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores soportados en MCM-41	56
4.4	Características para los catalizadores impregnados después de obtener al MCM-41	57
4.5	Características para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41	57
4.6	Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores soportados en SBA-15	61
4.7	Propiedades de los catalizadores impregnados con TiO ₂ después de sintetizar el SBA-15	62
4.8	Propiedades de los catalizadores impregnados con TiO ₂ durante la síntesis	63



del SBA-15		
4.9	Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores dopados con hierro	66
4.10	Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en SBA-15	69
4.11	Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en MCM-41	69
4.12	Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en Degussa P25	70
4.13	Consumo de peróxido de hidrógeno por los diferentes sistemas, en %	81
4.14	Remoción de la materia orgánica medida como demanda química de oxígeno (DQO), en %	83
4.15	Remoción de la materia orgánica medida como carbono orgánico total (COT), en %	84
4.16	Resultados óptimos para cada uno de los diferentes catalizadores impregnados con dióxido de titanio únicamente	85
4.17	Consumo de H ₂ O ₂ por los diferentes sistemas en %	89
4.18	Cantidad de hierro medida en la disolución para los diferentes catalizadores	90
4.19	Datos de remoción de materia orgánica medida como DQO en %	91
4.20	Remoción de materia orgánica medida como COT en %	92
4.21	Parámetros cinéticos de decoloración de los diferentes sistemas	93
4.22	Resultados del proceso de degradación del AR69 con una concentración de 100 mgL-1	93
4.23	Constantes de adsorción de la ecuación de Langmuir para los fotocatalizadores	95
4.24	Valor de la banda de energía prohibida para los diferentes catalizadores	96
4.25	Remoción de materia orgánica medida como COT para los experimentos empleando los dos sustratos y la fotólisis, en %	99
4.26	Parámetros de remoción de materia orgánica y consumo de H ₂ O ₂ por los diferentes catalizadores impregnados con TiO ₂ , en %	100
4.27	Parámetros de remoción de materia orgánica y consumo de H ₂ O ₂ por los diferentes catalizadores dopados con hierro	101
4.28	Resultados para cada uno de los diferentes catalizadores con dióxido de titanio y dopados con hierro a escala de laboratorio	104
4.29	Resultados para cada uno de los diferentes catalizadores con dióxido de titanio y dopados con hierro a escala de planta piloto	105
4.30	Resumen comparativo de los resultados obtenidos a nivel de escala de laboratorio con los resultados de escala piloto de los catalizadores impregnados con TiO ₂	106
4.31	Resumen comparativo de los resultados obtenidos de los catalizadores dopados con hierro a escala de laboratorio con los resultados de escala piloto	106



Nomenclatura

AR69	Azul Reactivo 69
bc	Banda de conducción
BET	Brunauer, Emmett y Teller
bv	Banda de valencia
CPC	Concentrador parabólico compuesto
CP	Cilindro-parabólico
COT	Carbono orgánico total
CTMA	Siglas para el cloruro de cetil trimetil amonio
DQO	Demanda química de oxígeno
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de energía dispersada)
Eg	Banda de energía prohibida
FT-IR	Fourier transforms infrared (Transformadas de Fourier infrarrojo)
MCM-41	Mobil crystalline material (material móvil cristalino)
nm	Nanómetros
Q_{UV}	Energía acumulada tomando en consideración únicamente luz ultravioleta
SBA-15	Santa Barbara amorphous 15 (Santa Barbara amorfo 15)
TEM	Transmission electron microscopy (microscopio de transmisión de electrones)
TEOS	Siglas para el tetra etil orto silicato
UV	Luz ultravioleta
XPS	X rays photonelectrons spectroscopy (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X)
XRD	Difracción de rayos X

Letras y letras griegas

λ	Longitud de onda
θ	Ángulo de difracción
θ_c	Ángulo de apertura para un CPC
σ	Desviación estándar
μ	Media aritmética
ν	frecuencia

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



RESUMEN

En este trabajo se emplearon catalizadores mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) impregnados con TiO_2 y dopados con hierro que favorecieron el tratamiento y la degradación del efluente contaminado con un colorante textil. Primero se establecieron dos puntos de adición diferente para las diferentes cantidades de TiO_2 . El primero punto consistió en incorporar el TiO_2 después de sintetizar al sustrato tanto en MCM-41 y SBA-15 y el segundo fue incorporar el TiO_2 mientras se sintetizaba cada sustrato. La investigación se dividió en dos etapas a nivel de laboratorio, en la primera etapa se tuvieron catalizadores dopados únicamente con TiO_2 (15 catalizadores con tres cantidades 10, 20 y 40% en masa) y en la segunda etapa se tuvieron los catalizadores dopados con hierro (15 catalizadores (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa de Fe)). Todos ellos se caracterizaron física y catalíticamente. La caracterización física consistió en difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja (FT-IR), área específica (BET), micrografías por (TEM) y en algunos casos se aplicó el análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y así como la absorción de luz (reflectancia difusa). La caracterización fisicoquímica se probó en la decoloración de un colorante textil (Azul Reactivo 69). Se eligieron 2 catalizadores, ambos contenían el 40% en masa de TiO_2 , uno en SBA-15 y se impregnó después de sintetizar el soporte y el otro catalizador se soportó en MCM-41 y se impregnó durante la síntesis del sustrato. Los catalizadores presentaron grandes áreas específicas, fases cristalinas de TiO_2 le proporcionaron la actividad catalítica. El catalizador soportado en MCM-41 decoloró el sistema en 300 minutos, removió la materia orgánica medida como DQO (47%) y el COT (31%). El catalizador soportado en SBA-15 decoloró el sistema en 185 minutos, removió el 45% de DQO y 29% de COT de la materia orgánica inicial. Se compararon con un material comercial Degussa P25 y los resultados fueron relativamente más altos para este último en comparación con los resultados de los catalizadores sintetizados en el laboratorio impregnados únicamente con TiO_2 . Los dos catalizadores impregnados con TiO_2 soportados en MCM-41 y SBA-15 fueron dopados con 5 concentraciones de hierro cada uno y se probaron catalíticamente. Una vez modificados con hierro se obtuvieron los resultados de los tres catalizadores con la actividad catalítica más alta. Para los tres catalizadores coincidió la concentración más alta en hierro (0.7% en masa). El catalizador soportado en SBA-15 decoloró el sistema en 60 minutos, removió el 96% de DQO y 73% de COT de la materia orgánica inicial. El catalizador soportado en MCM-41 decoloró el sistema en 60 minutos, removió el 99% de DQO y el 75% de COT de la materia orgánica inicial. El catalizador Degussa P25 modificado con 0.7% en masa de hierro decoloró el sistema en 105 minutos, removió el 86% de DQO y el 79% en COT de la materia orgánica inicial. Finalmente, los catalizadores se probaron en la planta fotocatalítica solar y los resultados obtenidos fueron muy semejantes a los presentaron a nivel de laboratorio, probando así la eficiencia y eficacia de los catalizadores en la degradación del colorante textil y haciendo uso de radiación solar.

Palabras clave: banda de energía prohibida, catalizadores mesoporosos, colorante textil, degradación, dióxido de titanio, hierro, proceso adsorción-desorción



ABSTRACT

In this research the mesoporous catalysts (MCM-41 and SBA-15) impregnated with TiO_2 and doped with iron were tested in the treatment and degradation of an effluent with a textile dye. First the synthesis of the catalysts using two point of addition of TiO_2 . The first point consists in the addition of the TiO_2 after synthesized the substrate for MCM-41 and SBA-15. For the second point the TiO_2 was added at the same time that the substrate was synthesized for both substrates. The research had two phases in the laboratory level, in the first phase only had catalysts impregnated with TiO_2 (15 catalysts with three loadings 10, 20 and 40 mass%) and the second phase the catalysts were doped with iron (15 catalysts (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 and 0.7 mass% of iron)). All the catalysts were characterized physic and catalytic form. The physic characterization was done by X ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), surface area (BET), micrographs using (TEM) and in some cases X photoelectrons spectroscopy (XPS) and the light adsorption (diffuse reflectance). All the catalysts were proved in the discoloration process of a textile dye (Blue Reactive 69). Only two catalysts were chosen, both catalysts had TiO_2 in 40 mass%, one was supported in SBA-15 and this catalyst was impregnated after the synthesis of the SBA-15. The other catalyst was supported in MCM-41 and it was impregnated at the same time of the synthesis of the MCM-41. Both catalysts presented high surface area, crystalline phases of TiO_2 that gave them their catalytic activity. The catalyst supported in MCM-41 discolored the system in 300 minutes, removal 47% of COD and 31% of TOC of the initial organic matter. The catalyst supported in SBA-15 discolored the system in 185 minutes, removal 45% of COD and 29% of TOC of the initial organic matter. One commercial material Degussa P25 was tested and its results were higher that the results for the catalysts that they were synthesized in the laboratory. Once all the catalysts were doped with iron the results indicated that only 3 catalysts had higher catalytic activity than the others. Those catalysts had the same concentration of iron (0.7 mass%). The catalyst supported in SBA-15 discolored the system in 60 minutes, removal 96% of COD and 73% of TOC of the initial organic matter. The catalyst supported in MCM-41 discolored the system in 60 minutes, removal 99% of COD and 75% of TOC of the initial organic matter. The catalyst of Degussa P25 doped with 0.7 mass% of iron discolored the system in 105 minutes, removed 86% of COD and 79% of TOC of the initial organic matter. Finally, the catalysts were tested in a solar photocatalytic reactor and the results were similar to the results that were obtained in the laboratory level, the catalysts proved the efficiency and efficacy for the degradation of the textile dye and used solar radiation.

Key Words: adsorption-desorption process, band gap, degradation, iron, mesoporous catalysts, textile dye, titanium dioxide



Capítulo I Problemática

1.1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua el 97% del agua del planeta es agua salada por lo que el 3% es agua dulce o de baja salinidad. Ahora de este 3% el 75% está concentrada en los casquetes polares nieves y glaciares. El 21% del agua está en el subsuelo y el 4% es el agua superficial de ríos y lagos (Comisión Nacional del Agua 2012).

De esta cantidad, 25% del agua se encuentra contaminada por diversas sustancias, principalmente por las generadas por las actividades antropogénicas que van desde las industriales hasta las actividades desarrolladas cotidianamente en el hogar (Comisión Nacional del Agua 2012).

La contaminación del agua es un problema que ha atraído la atención de todos habitantes del planeta, el desarrollo de cada país lleva consigo la producción de nuevos compuestos que favorecen o facilitan, de alguna forma, las diferentes actividades humanas. El uso de estos compuestos altera la calidad o el equilibrio del agua, provocando la contaminación de este recurso natural. Entre estos compuestos se encuentran los colorantes sintéticos, los cuales son ampliamente usados en diversas industrias como: textil, cosmética, del papel, de la tecnología en alimentos, entre otras. Los efluentes de este tipo de industrias contienen altas concentraciones de colorantes (Benkli y col., 2005; Forgacs y col., 2004). La presencia de colorantes en agua de desecho industrial inhibe el proceso de fotosíntesis en cuerpos de agua y genera toxicidad a organismos acuáticos y humanos. La mayoría de los colorantes, contenidos en los efluentes están diseñados para resistir a agentes oxidantes y reductores, lavados y exposición a la luz. Estas características los hacen altamente tóxicos y recalcitrantes a los métodos convencionales para el tratamiento de aguas de desecho (Forgacs y col., 2004; Orozco y col., 2008).

Por su parte, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y homogénea (reacciones tipo Fenton) ha demostrado alta efectividad en la remoción de color en los efluentes industriales, como los textiles (Orozco y col., 2008), presentándose como una nueva tecnología para la remediación ambiental (Vijayan y col., 2009; Wang y col., 2009). Sin embargo, estos procesos presentan limitaciones prácticas para su aplicación, tales como: (I) separación del catalizador (TiO_2 y iones de Fe disueltos) después del tratamiento (Xu y col., 2008), (II) el fotocatalizador TiO_2 presenta una alta velocidad de recombinación de cargas foto-generadas (e^- y h^+) en la superficie (Ismail, 2005), (III) uso ineficiente de la radiación solar por el fotocatalizador de TiO_2 (Ismail, 2005) y (IV) los procesos tipo Fenton requieren valores de pH de 3.0, para evitar la formación de especies insolubles (Mazille y col., 2009a; Sonawane y col., 2004). Para solucionar el problema de la separación del catalizador, después del tratamiento, se ha propuesto la inmovilización del TiO_2 sobre soportes sólidos (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 y reacción (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). En relación a los problemas del uso ineficiente de la radiación solar y la alta velocidad de recombinación, el fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ se ha dopado con metales de transición (Fe(III) y Cr(III)). Esto permite desplazar la banda de absorción del fotocatalizador a la región visible del espectro y con ello usar en forma eficiente la radiación solar, además disminuye la velocidad de recombinación del electrón y el hueco que son fotogenerados (Wu y col., 2009), mejorando las propiedades catalíticas.



El fotocatalizador $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ combina las ventajas de los procesos fotocatalíticos homogéneo y heterogéneo. Las características de este catalizador son que las especies foto-activas permanecen durante la operación, el soporte resiste a las reacciones de oxidación, alta estabilidad y la manufactura es atractiva, económica y ambiental (Mazille y col., 2009b). Las propiedades físicas, físico-químicas y catalíticas del catalizador $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dependen principalmente del precursor de Ti y Fe, del método de preparación y del contenido de hierro (Fe) (Wang y col., 2003).

El grupo académico del antiguo Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA) de la Facultad de Química de la UNAM, vigente desde el año 1989 hasta 2007 (Barrera, 2011; De la Cabada, 2000; De la Cabada y col., 2000; Orozco y col., 2010; Ríos 2004; Vargas, 1993) y que ahora está en los Laboratorios 301, 302 y 303 ha realizado estudios para el tratamiento de aguas empleando algunos de los procesos avanzados de oxidación, PAO (AOP, por sus siglas en inglés), especialmente fotocatalisis sobre dióxido de titanio y procesos tipo Fenton. Con estos estudios se han obtenido datos preliminares que, en su momento, serán la base para el diseño y la construcción de reactores solares útiles para el tratamiento de aguas residuales recalcitrantes a los tratamientos biológicos. Como resultado de los estudios realizados, se ha logrado la síntesis y caracterización de fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, que combinan las ventajas de los procesos fotocatalíticos homogéneo y heterogéneo. Para la síntesis de los fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ se empleó sílice comercial, gel de sílice 60 (Merck 07734) y sílice pirogénica (Sigma-Aldrich S5130). Los fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ presentaron áreas superficiales específicas del orden de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, incrementando la cantidad de sitios activos con respecto al catalizador TiO_2 . Con la incorporación de especies de hierro, los fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ exhibieron un desplazamiento de la banda de absorción a la región visible del espectro electromagnético, lo que permite un uso más eficiente de la radiación solar. Los fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados demostraron alta eficiencia en la remoción de contaminantes altamente tóxicos y persistentes.

De acuerdo con Srinivas y Ratnasamy, el soporte tiene una profunda influencia en las propiedades catalíticas de los catalizadores (Srinivas y col., 2007). El empleo de soportes de sílice mesoporosa como SBA-15 y MCM-41, provee fotocatalizadores con mejores propiedades físicas y catalíticas. Los materiales mesoporosos son formados por el remplazo de óxidos inorgánicos en un mesoestructura de auto-ensamblaje de cristal líquido. Los materiales mesoporosos tienen gran interés en aplicaciones catalíticas, debido a su tamaño de poro uniforme y grande, lo cual permite que cientos de moléculas puedan difundirse efectivamente a los sitios activos internos (Antonelli y col., 1996).

Los fotocatalizadores mesoporosos son altamente porosos y ordenados, con áreas superficiales específicas del orden de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Mesa y col., 2008; Yang y col., 2009) y alta estabilidad térmica. El dióxido de titanio, TiO_2 ha sido soportado sobre sílice mesoporosa SBA-15 (Ding y col. 2005; Perathoner y col., 2006; Zhu y col., 2009) y MCM-41 (Sun y col., 2005; Yang y col., 2009) y las propiedades catalíticas de estos catalizadores han sido mejoradas por la incorporación de Al, Zr, Fe, Pt, B, V, Co en la matriz $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (SBA-15) y $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (MCM-41) (Beck y col., 2008; Ciesla y col., 1999; Grün y col., 1999; Li y col., 2008).

HIPÓTESIS

Los fotocatalizadores $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mesoporosos sintetizados son eficaces en la degradación de un colorante textil disuelto en agua, bajo condiciones de iluminación artificial UV-A y radiación solar.



OBJETIVOS

El objetivo del proyecto de investigación es evaluar la degradación de un colorante textil presente en solución acuosa usando catalizadores de dióxido de titanio soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15 y MCM-41 dopados con hierro.

Objetivos particulares

- Preparación de soluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69 a una concentración constante y variando las condiciones de fotocatalisis.
- Síntesis de los materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41 empleando el proceso sol-gel, SiO_2 (SBA-15) y SiO_2 (MCM-41).
- Preparación de fotocatalizadores con diferentes proporciones de dióxido de titanio empleando dos puntos de adición diferentes (después y durante la síntesis de los sustratos (MCM-41 y SBA-15)) $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ (10:90, 20:80 y 40:60).
- Dopado de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados con diferentes concentraciones de hierro (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa de hierro).
- Caracterización física y físico-química de los catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtenidos usando soluciones acuosas de un colorante textil.
- Realización de experimentos de degradación de un colorante textil en presencia de luz artificial (UV-A) y radiación solar en reactores a escala de laboratorio construidos para el efecto
- Divulgación de los conocimientos generados mediante el envío a publicación de los resultados a una revista de difusión internacional de la ciencia, así como a una revista científica especializada internacional y la presentación en reuniones técnico-científicas internacionales y nacionales.

1.2 ALCANCES

- ✓ Se evaluará la degradación de un colorante modelo basado en los más usados en la industria textil (Azul Reactivo 69) de una disolución acuosa, empleando como fuente de iluminación luz artificial y radiación solar a escala de laboratorio y planta piloto usando solamente variables físicas y químicas globales como son la decoloración medida por espectrofotometría y su contenido total de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno, DQO, y como carbono orgánico total, COT.
- ✓ Se determinará el efecto del valor del pH en las características del catalizador y en el proceso de adsorción-desorción del colorante.
- ✓ Se corroborará la eficacia y eficiencia del proceso fotocatalítico, empleando un catalizador comercial (Degussa P25)



Capítulo II Fundamentos teóricos

2.1 Contaminación ambiental

El crecimiento poblacional, la urbanización y la rápida industrialización han resultado en una contaminación grave de los cuerpos de agua. El agua superficial es fácilmente contaminada con las aguas residuales domésticas, industriales y las fuentes de origen natural. Estos contaminantes afectan las propiedades del agua que la hacen ser un riesgo potencial a la población.

2.1 Contaminación con colorantes

La industria textil es uno de los sectores industriales clásicos de mayor complejidad, debido a que se trata de un sector muy fragmentado y heterogéneo, formado principalmente por pequeñas y medianas empresas (Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011). La industria textil y de la confección abarca una extensa cadena industrial que incluye desde la obtención de materias primas textiles (fibras químicas), pasando por la producción de los diversos productos intermedios (hilados, tejidos, no tejidos, etc.), hasta la obtención de los artículos textiles finales, con aplicaciones en campos tan diversos como: Textiles para indumentaria, textiles para hogar y decoración, textiles para uso técnico (Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011). En cada una de las etapas de transformación, las materias textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos, el medio habitual de aplicación de estos a las materias textiles es el agua, en la que se disuelven o dispersan los reactivos a utilizar en cada caso (Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011).

El agua es el vehículo de transporte del producto químico a la materia. Por esta razón los procesos químico-textiles o de ennoblecimiento textil, se denominan habitualmente procesos en húmedo y a las industrias del sector, industrias del ramo del agua. Entre los principales aspectos ambientales generados por la industria textil (consumo de agua y energía, generación de residuos sólidos, emisiones atmosféricas y generación de aguas residuales), los que provocan una mayor incidencia sobre el medio son el consumo de agua y la generación de aguas residuales, debido fundamentalmente a las industrias de ennoblecimiento textil que consumen importantes cantidades de agua y generan efluentes con cargas contaminantes elevadas (Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011). Las moléculas de los colorantes empleados en la industria textil son de estructura muy variada y compleja, todos ellos están diseñados para resistir las degradaciones producidas por diferentes agentes externos. La gran mayoría son muy solubles en agua, resistentes a la acción de productos químicos y poco biodegradables (Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011).

Los colorantes reactivos se supone que es alrededor del 60% del total de los colorantes utilizados actualmente en la industria textil. Forman enlaces covalentes con las fibras, lo que les proporciona una excelente solidez a los tratamientos en húmedo. Sus estructuras presentan habitualmente el cromóforo azo, antraquinona o ftalocianina. Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles para su eliminación (Mendoza-López, 2010). La liberación de efluentes coloreados de las industrias que los utilizan representa un serio problema ambiental y una preocupación para la salud pública. En particular, las descargas de efluentes coloreados al ambiente son indeseable no solo debido a su color, sino también porque algunos colorantes de estas aguas residuales y sus productos son tóxicos o mutagénicos para la vida. Sin tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado Blue 19, utilizado en textiles es cercana a los 46 años (Mao y Hwa, 2009).



En adición al problema ambiental, la industria textil consume una enorme cantidad de agua potable. Si se toma en cuenta el volumen de descarga y la composición del efluente, se encontrará que dicha industria se encuentra actualmente entre las actividades más contaminantes de todo el sector industrial. En algunos países donde el agua potable es escasa, el consumo de agua de este tipo de industrias ha llegado a ser intolerable (Mendoza-López, 2010). Las aguas residuales textiles se caracterizan por extremas fluctuaciones en parámetros como la demanda química y bioquímica de oxígeno, el pH, el color y la salinidad. La composición de las aguas residuales dependerá de las diferentes bases orgánicas de los compuestos químicos y colorantes utilizados en la industria (Salinas-Juárez, 2011).

La mayor parte del colorante pasa del proceso a los efluentes se origina en el proceso de lavado (o desgaste) y blanqueado de fibras naturales como el algodón, y también de las etapas de secado y terminado de las prendas en las lavanderías de las maquiladoras. Dada la variedad de fibras, colorantes y productos utilizados, estos procesos generan efluentes de gran diversidad y complejidad química, los cuales no se tratan adecuadamente en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional. La composición química de los efluentes textiles cambia rápidamente como resultado de las diferentes preferencias de los consumidores y de la moda, lo cual hace más difícil el trabajo de remoción de contaminantes (Salinas-Juárez, 2011). Las moléculas de colorantes insolubles y poco solubles (dispersos, sulfurosos, algunos directos y pigmentos) pueden ser bioeliminados de las aguas residuales, en gran medida, mediante coagulación/precipitación o por absorción/adsorción en fangos activados, por lo que pueden utilizarse como métodos alternativos para la eliminación del color. Sin embargo, su éxito es muy limitado en el caso de los colorantes reactivos, debido a su relativamente baja masa molecular, elevada solubilidad en agua y baja afinidad por estos adsorbentes (Miranda-Mandujano, 2009).

No existen actualmente tecnologías económicamente atractivas para la eliminación del color. Se han desarrollado tecnologías fisicoquímicas tales como la filtración con membranas o la adsorción en carbón activo, pero son caras y comercialmente poco atractivas. Además, estos procesos se limitan a transferir los contaminantes de una fase a otra en lugar de eliminarlos. Se sigue investigando actualmente en la recuperación y reutilización de colorantes y reactivos de los efluentes de tintura por agotamiento, pero esto no es posible con algunas familias de colorantes como la de los reactivos (Zhiqiao y col., 2008). Los colorantes reactivos, que se encuentran en su forma hidrolizada en los baños agotados de tintura y en los de lavado, no pueden ser reutilizados en procesos de tintura, puesto que en esta forma no reaccionan con las fibras. Además, su estabilidad fotolítica/química y su extremadamente baja afinidad por diversos adsorbentes hace de los tratamientos convencionales una tarea difícil (Arias-Loaiza, 2013; Barrera-Andrade, 2011; Gordillo-Cruz, 2012; Mendoza-López, 2010; Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011).

La remoción del color, sobre todo en los efluentes textiles, ha sido un gran desafío durante las décadas pasadas, y hasta ahora no hay ningún tratamiento económicamente atractivo que permita remover de un modo efectivo los tintes. En años pasados se hicieron notables avances en el empleo de aplicaciones biotecnológicas en los efluentes textiles no solo para remover el color, sino también para la completa eliminación del colorante. Entre ellos se hallan el mejoramiento de los tratamientos mediante filtración, oxidación química y técnicas especializadas de floculación, así como pretratamientos que incluyen la digestión o degradación anaerobia, los biorreactores de película fija, los reactivos de oxidación Fenton, electrólisis o flotación por espuma, entre otros. Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación, pero todas ellas tienen limitaciones, por lo que requieren una investigación más a fondo y una mayor validación (Arias-Loaiza, 2013; Barrera-Andrade, 2011; Gordillo-Cruz, 2012; Mendoza-López, 2010; Miranda-Mandujano, 2009; Salinas-Juárez, 2011).



La mayor limitación de estos tratamientos es la concentración del efluente y su constante cambio. Se han encontrado diferentes microorganismos (bacterias aerobias y anaerobias, hongos y actinomicetos) para catalizar la decoloración del tinte, y también se han obtenido algunos resultados prometedores para acelerar la decoloración añadiendo compuestos mediadores, cambiando las condiciones del proceso o aplicando altas temperaturas (Solís y col., 2012; Van der Zee y Villaverde, 2005).

Los procesos textiles constan de varias etapas donde, como ya se mencionó, se utiliza gran cantidad de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia, los colorantes conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, densificadores, son habituales en las aguas residuales de estas industrias. Entre los métodos de purificación, aquellos basados en su oxidación están entre los más prometedores. Son muy efectivos en la descomposición de los grupos cromóforos, haciendo desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir la reutilización del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procedimientos habituales de oxidación. Investigaciones recientes han revelado que los colorantes reactivos pueden ser decolorados mediante procesos avanzados de oxidación (PAO). La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azoicos (Prieto y col., 2005).

2.2 Métodos de oxidación avanzada

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley del efluente tratado. En estos casos y cada vez más, se está recurriendo en los países industrializados al uso de los procesos avanzados de oxidación (PAO), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los PAO puede aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. 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 Glaze y col. (1987), quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). 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 (Tabla 2.1). Algunos PAO, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

Tabla 2.1 Procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($\text{O}_3/\text{OH}\cdot$)	UV/ O_3
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ peróxido de hidrógeno
Proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Foto-Fenton
Oxidación electroquímica	Fotocatalisis heterogénea



Los PAO son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

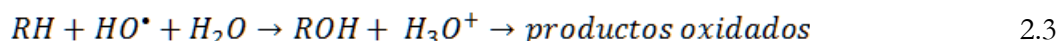
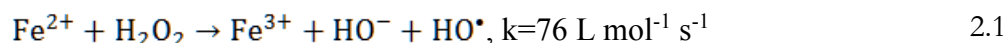
Entre las técnicas más utilizadas para la degradación de contaminantes como los colorantes se tiene a la fotocatalisis homogénea y heterogénea.

2.2.1 Fotocatálisis (Herrmann, 2005)

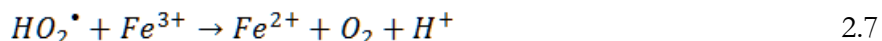
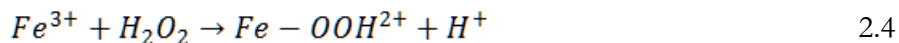
La fotocatalisis se puede definir como la activación de un catalizador por medio de luz o en ausencia de esta (reacción más lenta), generando especies fuertemente oxidantes que interactuaran con los compuestos a degradar, el catalizador puede estar en fase heterogénea y homogénea con el sistema.

2.2.1.1 Fotocatálisis en fase homogénea (Herrmann, 2005)

La fotocatalisis homogénea se define como la reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador que está disuelto en agua. Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos (Fenton, 1894). Más tarde, Haber y Weiss (1932) sugirieron que se formaba HO^\bullet por la Reacción 2.1. Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) (Reacción 2.2) y el ataque a la materia orgánica (Reacción 2.3):



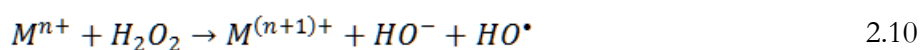
A $pH < 3$, la reacción es auto catalítica, ya que la especie de Fe(III) descompone al peróxido de hidrógeno en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena:





El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO^\bullet , pero un exceso de iones Fe^{2+} , puede atraparlos (Reacción 2.2), al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo.

Actualmente se cree que otras especies, de $Fe(IV)$ o $Fe(V)$ (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} , ya que la Reacción 2.5 es más lenta que la Reacción 2.1. Ambos radicales, el HO^\bullet y el HO_2^\bullet reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el $Fe(II)$ se oxida a $Fe(III)$ en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por $Fe(III)-H_2O_2$, y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de Fe^{3+}/H_2O_2 . Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el $Fe(III)$ o el $Cu(II)$, y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



En la Reacción 2.10, M puede ser hierro (Fe^{3+}) o cobre (Cu^{2+}).

El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de $Fe(II)$; como contrapartida, las sales de $Fe(III)$ producen una concentración estacionaria de $Fe(II)$. Se debe usar aquí también un pH menor que 2.8.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, BPC (*PCB*, en inglés), compuestos nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Durán-Moreno y col., 2003; Menéndez-Flores, 2004, 2010; Ríos-Enríquez y col., 2004). Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su demanda química de oxígeno (DQO). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados (Cerdeira-Sandoval, 2007). Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables.

Las ventajas del método son varias: el $Fe(II)$ es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de $Fe(II)$ y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de $Fe(II)$ puede causar condiciones para el atrapamiento de HO^\bullet , como se ha mencionado, de acuerdo con las Reacciones 2.2, 2.8 y 2.9.

A $pH > 5$ se genera $Fe(III)$ particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación



puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO•. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

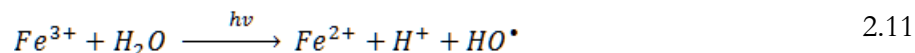
En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa Fe₂(NH₄)₂SO₄, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goethita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el HO•, y predomina la reacción improductiva (Reacción 2.2).

Ya se ha mencionado que los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y que debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante.

Proceso foto-Fenton

El reactivo de Fenton (descrito por H.J.H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo (Reacción 2.1). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible, llamándose entonces proceso o método foto-Fenton.

En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ion Fe²⁺ es oxidado a Fe³⁺ en la reacción Fenton (ver Reacción 2.1) se reduce de nuevo a Fe²⁺ por acción de la radiación (ver Reacción 2.11), con lo que se tiene ya un proceso fotocatalítico. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



El hecho de que esta reacción genera radicales hidroxilos ha sido probado químicamente. Se observó también que el ion férrico acelera la foto-descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H₂O₂ da radicales OH• como fotoproducto primario (ver Reacción 2.12) junto con pequeñas cantidades de radicales OOH• (Reacción 2.13).



La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al TiO₂ es su mayor sensibilidad a la luz de hasta una longitud de onda de 580 nm, lo que podría suponer un mayor aprovechamiento de la energía solar que con el proceso mediante TiO₂. Como desventajas del proceso foto-Fenton es la adición constante de sales de hierro, así como del agente oxidante para mantener el tratamiento a lo largo del tiempo de experimentación.

2.2.1.2 Fotocatálisis en fase heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un



semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de descomposición o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso y por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

En la Figura 2.1 se esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula del semiconductor de TiO_2 cuando es excitado por la luz. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie se recombinan y la energía se disipa.

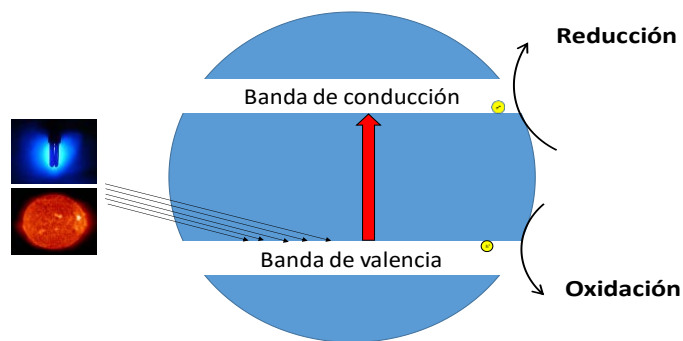
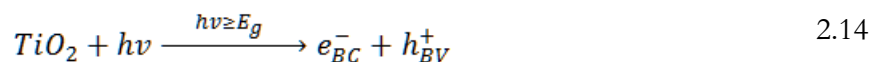
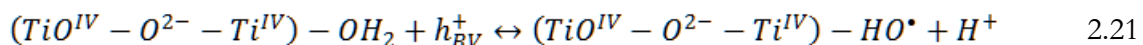
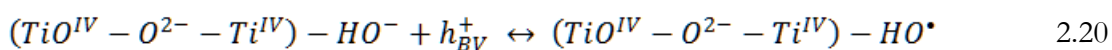
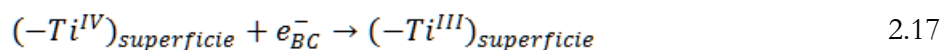
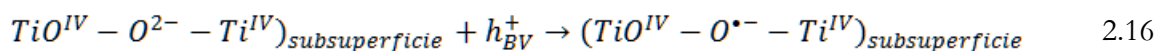


Fig. 2.1. Diagrama de excitación de la partícula de dióxido de titanio TiO_2

Durante el proceso de excitación con radiación UV, un electrón de la banda de valencia del TiO_2 absorbe un fotón cuya energía sea mayor o igual al valor de la banda de energía prohibida, con lo que ocurre una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción generándose así un par electrón-hueco (e^-/h^+) (Reacción 2.14). Después de la excitación, ambos portadores migran rápidamente hacia la superficie donde el hueco (h^+) es capturado por trampas de energía subsuperficial ($Ti^{IV}-O_2-Ti^{IV}$) (2.16) y el e^- por trampas ($-Ti^{IV}$) (2.17), o bien por trampas externas mediante donadores de electrones ($Red_{2,ads}$) (2.18) y receptores de electrones ($Ox_{1,ads}$) (2.19) respectivamente.

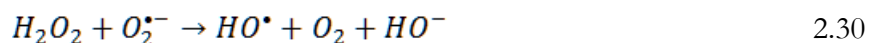
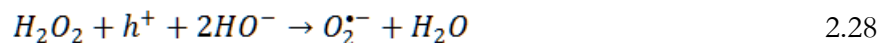




Para impedir la recombinación de pares fotogenerados, se requiere que Red₂ y Ox₁ estén previamente absorbidos en la superficie antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es un oxido-reductor activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO₂ hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales hidroxilo (HO[•]) enlazados a la superficie. No obstante, es posible que los electrones y huecos atrapados puedan recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula como se describe en la reacción 2.15. Para evitar el proceso, el electrón debe de ser capturado por oxígeno molecular previamente absorbido formando el radical súper oxido O₂^{•-} (Reacción 2.22). En fase acuosa y en presencia de oxígeno, el agua actúa como elemento reductor, es decir donador de electrones y por medio de reacciones descritas por la Reacción 2.18. Es posible generar radicales hidroxilo como se representa en la Reacción 2.23. Como resultado importante se encuentra que tanto el agua como el oxígeno resultan ser de gran importancia ya que sin ellos no habría degradación.



El conjunto extendido de reacciones fotocatalíticas en fase acuosa con presencia de oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno es el siguiente:



También se deben considerar las reacciones de fotólisis del H₂O₂ que representan una fuente adicional de radicales hidroxilo (Reacción 2.31) y las reacciones subsecuentes (Reacciones 2.32-2.34):



La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias como:

➤ *Modificación del semiconductor*: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio del depósito de metales en la superficie del semiconductor. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor.

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

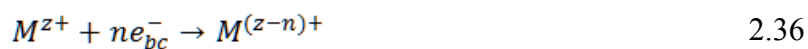
➤ *Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos*: de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón-hueco. A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos. Se tienen a su vez el empleo de sensibilizadores para modificar la superficie de un semiconductor. El principio en el cual se basa es la absorción de la luz por la molécula del sensibilizador y transferirá sus electrones excitados al material semiconductor (TiO_2). Para que una molécula pueda considerarse buen sensibilizador, deben tener diversas características como, un potencial redox similar a la energía de banda prohibida del semiconductor (TiO_2), por otro lado, debe tener un buen acoplamiento electrónico el orbital LUMO con la banda de conducción del semiconductor TiO_2 de tal manera que sea efectiva la transferencia de electrones (Harlang y col., 2015). Para llevar a cabo la absorción del colorante en la superficie del catalizador se debe dejar en contacto por varias horas.

Los huecos generados en el TiO_2 , migran a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones HO^- adsorbidos, generando radicales HO^\bullet y otros radicales. La fotocatalisis comparte con los otros PAOs la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aerobios, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:





Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor.



La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción del fotocatalizador y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso.

pH

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación

Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor.

Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.

Naturaleza y concentración del contaminante

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood (Vasanth, 2008):

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = \frac{-k * K * C}{(1 + KC)} \quad 2.37$$

La ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (2.37), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema.

La ecuación (2.37) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración. Los



factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de las constantes k y K . Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante. Estos factores dependen de la concentración denotada en la ecuación como C . K es la constante de adsorción en el equilibrio del contaminante en el catalizador y k es la constante de velocidad de reacción a las condiciones experimentales.

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo, donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso (ver ecuación 2.38):

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{-k * K * C}{(1 + KC + \sum K_i C_i)} \quad 2.38$$

Aditivos.

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante.

Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas y tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e^-_{bc}-h^+_{bv}$.

Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

Características del catalizador

Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos.

El TiO_2 se puede soportar sobre un sustrato para obtener un catalizador con mejor actividad catalítica. El dióxido de titanio soportado sobre sílice, TiO_2/SiO_2 , ha sido considerado como un material que sustituirá al dióxido de titanio puro. El empleo de soportes de sílice mesoporosa como SBA-15 y MCM-41, para el dióxido de titanio provee fotocatalizadores con mejores propiedades físicas y catalíticas.



2.3 Preparación de fotocatalizadores

Un catalizador es una sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella, pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma. La mayoría de los catalizadores sólidos son los metales o los óxidos, sulfuros de elementos metálicos y semimetálicos. Un catalizador en disolución con los reactivos, o en la misma fase que ellos, se llama catalizador homogéneo y un catalizador que está en una fase distinta de los reactivos se denomina catalizador heterogéneo o de contacto. Estos materiales son capaces de adsorber moléculas de gases o líquidos en sus superficies.

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

- ◆ El área superficial expuesta a la solución es mucho más baja en suspensiones, por lo que se deben garantizar velocidades razonables.
- ◆ El soporte debe ser inerte al medio de reacción.
- ◆ Debe conseguirse una buena adherencia del TiO_2 al soporte; esta condición es crítica en el caso de la purificación de agua, porque la abrasión provocada por el agua en circulación es importante.
- ◆ Como el soporte juega un papel importante, tanto en la estabilidad de la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 , como en los mecanismos de reacción, debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica o, por lo menos, que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.
- ◆ La estabilidad de la película de catalizador debe ser adecuada como para mantener su actividad aún después de procesar volúmenes importantes de fluido contaminado; así mismo, debe asegurarse que no tienen lugar fenómenos prematuros de envejecimiento o envenenamiento del catalizador.

Para la preparación de TiO_2 soportado sobre SiO_2 pueden emplearse diferentes técnicas como coprecipitación, inserción, intercambio iónico, depósito en fase gas, reacción sólido-sólido y método sol-gel de impregnación, etc. Sin embargo, el proceso sol-gel es de los más utilizados, ya que este método ofrece grandes ventajas que se detallan a continuación.

2.3.1 Método sol-gel

El proceso sol-gel ha tenido auge desde los años 80 del Siglo XX a la fecha, para preparar óxidos inorgánicos de cualquier tipo y 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, son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder impregnarlos. Su utilidad radica en que se necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión.

Para la síntesis del material de dióxido de titanio por el método sol-gel, se parte en este caso de partículas de TiO_2 que se generan en el mismo medio dispersante. Como precursores se utilizan principalmente alcóxidos de titanio o, en menor medida, TiCl_4 . El proceso de formación de las películas involucra los siguientes pasos:



λ) hidrólisis del precursor con formación de grupos OH terminales, ii) condensación por formación de uniones Ti-O-Ti con pérdida de agua, iii) condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas, iv) gelificación con formación de una estructura tridimensional, v) deshidratación y densificación por calentamiento. Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis: λ) hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos; ii) hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas.

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

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

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

Hasta el momento se utilizaron una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO₂. Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el SiO₂, tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo. La selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Debe destacarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con TiO₂ tanto como soporte como para armar ventanas. Otros materiales que se usaron como soportes incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, titanio), cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como “superficies autolimpiables”, zeolitas y plásticos. Los materiales mesoporosos son una excelente matriz para soportar al dióxido de titanio y obtener catalizadores con características ópticas y catalíticas muy atractivas.

2.4 Materiales mesoporosos

Los materiales porosos son usados técnicamente como adsorbentes, catalizadores y soporte para los catalizadores que tengan su propia área superficial. De acuerdo con la definición IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases:

Microporosos (<2 nm), mesoporoso (2-50 nm) y macroporoso (>50 nm).

Las sílices mesoporosas ordenadas (OMS por sus siglas en inglés) con un tamaño de poro uniforme y una gran área superficial específica, proveen una plataforma especial para el desarrollo en el avance de los materiales con diferentes funciones químicas (Zukerman y col., 2008). Los materiales mesoporosos son ampliamente utilizados como catalizador y sustratos para síntesis de los nanomateriales por su gran orden y los canales mesoporosos uniformes y su gran área superficial (usualmente más de 800 m²g⁻¹). Los canales ordenados uniformemente de los materiales mesoporosos pueden controlar el tamaño de



la partícula del TiO_2 y pueden prevenir eficientemente la aglomeración de las partículas. La sílice pura no tiene sitios activos en sus matrices. Los sitios activos pueden ser generados por modificación vía química. Los principales materiales mesoporosos son el SBA-15 y el MCM-41.

2.4.1 SBA-15

El material de sílice mesoporosa SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15) se designaron como materiales SBA-15, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde los desarrollaron por primera vez en 1998 (Zhao y col., 1998). Su gran diámetro de poro (50 a 300Å) una delgada pared le proporciona al material una alta estabilidad hidrotérmica comparado con la familia M41S (Benamor Taissire y col., 2012). La introducción de heteroátomos en las paredes de los materiales mesoporosos es de gran importancia en catálisis.

El descubrimiento del material de sílice mesoporosa SBA-15 ha ampliado la aplicación de los materiales mesoporosos en la adsorción y la catálisis. El arreglo hexagonal y el gran orden que posee el SBA-15 presenta varias ventajas como una gran área superficial, gran volumen de poro, tamaño de poro promedio, delgadas paredes de poro, buena estabilidad y un muy buen rendimiento como adsorbente (ver Figura 2.2). La estructura porosa y sus excelentes propiedades texturales permiten una fácil difusión de las moléculas reactivas antes y después de la reacción, lo cual hace al material SBA-15 un soporte catalítico ideal (Huang Chin y col., 2011).

Algunos métodos para incorporar metales en SBA-15 son impregnación en fase húmeda e intercambio iónico principalmente. Algunas investigaciones han impregnado diferentes metales de transición como el Al, Au, Zr, Pt, Ce y Ti en SBA-15 para degradar diferentes contaminantes tales como colorantes, clorofenol, rodamina 6G y fenol (Suraja y col., 2011, Bendahou y col., 2008, Szczodrowski y col., 2009, Liotta y col., 2012, De Witte y col., 2008, Li Y. y Kim J.S., 2005, Luan y col., 2000, Battacharyya y col., 2004, Van Grieken y col., 2002).

El SBA-15 ha sido impregnado con diferentes concentraciones de TiO_2 que fueron desde un 3 a un 80% en masa. La introducción de especies de titanio en los materiales mesoporosos ha atraído mucho interés debido a que el catalizador tendrá un área específica mayor a $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en comparación con el área específica del TiO_2 (aproximadamente $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Sin embargo, al incrementar la concentración de TiO_2 , el área específica del catalizador decrece considerablemente, esto se debe a que la estructura del SBA-15 se colapsa. En la mayoría de las investigaciones se han empleado métodos de post-síntesis.

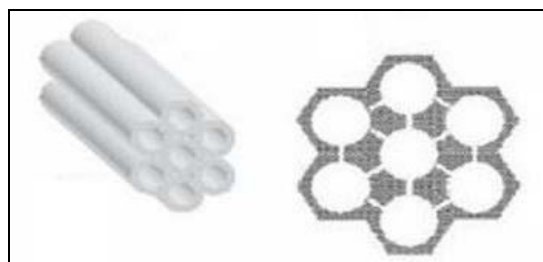


Fig. 2.2 Imagen del arreglo del SBA-15

2.4.2 MCM-41

El material MCM-41 significa (Mobile Crystalline material 41) fue el primer sólido mesoporoso sintetizado que mostró un orden regular en el arreglo de los poros y una distribución estrecha del tamaño de poro (ver Figura 2.3). Después de descubrir el material MCM-41 en 1992, el interés de los



investigadores se enfocó en los siguientes objetivos principales: Caracterización, mecanismos de formación, la síntesis de nuevos materiales basados en el concepto de síntesis del MCM-41, morfología, control y la aplicación técnica del material MCM-41 y los materiales mesoporosos.

El MCM-41 se ha empleado como soporte para impregnar diferentes metales como son: el Au, Fe, Ag, Ti, Co para obtener un catalizador que mejore la actividad de degradación o aumente la eficiencia en la producción de algún compuesto o agente químico (Tongon y col., 2014, Ursachi y col., 2012, Aghapoor y col., 2015, Bing-Nan y col., 2015, Jicheng Zhou y col., 2014). El MCM-41 también ha sido impregnado con TiO_2 en diferentes concentraciones para el tratamiento de los óxidos de nitrógeno (NO_x) (Signoretto y col., 2010) y para la etilación del fenol (Bin y col., 2012). Ahora se probará este tipo de catalizadores en la degradación de colorantes textiles para conocer su actividad catalítica.

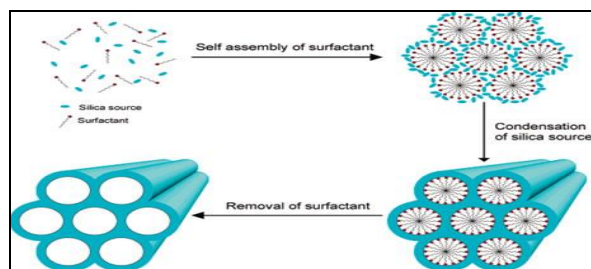


Fig. 2.3 Imagen del arreglo del MCM-41

2.5 Radiación electromagnética

En los procesos fotocatalíticos, para activar el catalizador es necesaria una fuente de radiación, cuya energía sea mayor o igual a su banda de energía prohibida, E_g . A continuación, se describen las fuentes de energía empleadas en estos procesos.

2.5.1 Lámparas fluorescentes

Las lámparas fluorescentes producen radiación UV a través de la ionización de gas de mercurio a baja presión. Un recubrimiento fosforescente en el interior de los tubos absorbe la radiación UV y la convierte en luz visible. Parte de las longitudes de onda emitidas por el gas de mercurio están en el rango UV-C. La exposición sin protección de la piel y ojos a lámparas de mercurio que no tienen una capa de fósforo de conversión es sumamente peligrosa. La luz obtenida de una lámpara de mercurio se encuentra principalmente en longitudes de onda separadas (“discretas”). Otras fuentes de radiación UV prácticas de espectro más continuo incluyen las lámparas de xenón, lámparas de deuterio, lámparas de mercurio-xenón, lámparas de haluro metálico y lámpara halógena.

El intervalo espectral de la radiación UV está entre 100 y 400nm. Este espectro se subdivide en tres bandas como sigue:

- Radiación ultravioleta tipo A (UV-A). Su longitud de onda fluctúa entre 320 y 400nm
- Radiación ultravioleta tipo B (UV-B). Su longitud de onda fluctúa entre 280 a 320nm
- Radiación ultravioleta tipo C (UV-C). Su longitud de onda fluctúa entre 100 y 280nm y constituye la fracción más energética.

Dentro de las lámparas fluorescentes se encuentran aquellas des ionizadas de luz negra. En estas lámparas se usa sólo un tipo de fósforo en lugar de los varios usados en las lámparas fluorescentes normales. También se reemplaza el vidrio claro por uno de color azul-violeta, llamado Cristal de Wood. Las lámparas empleadas en esta investigación son de luz negra de baja potencia (13 watts) y



emiten radiación ultravioleta del tipo UV-A principalmente, su empleo no produce ningún tipo de riesgo para las personas. Sin embargo, en muchas investigaciones se emplean lámparas de alta energía que emiten luz ultravioleta del tipo UV-C que pueden producir daño al ser humano por la exposición a este tipo de luz. Por otra parte, las lámparas de luz blanca son lámparas que emiten principalmente en la región visible del espectro. La radiación visible es una de las formas como se desplaza la energía.

Las ondas de luz son el resultado de vibraciones de campos eléctricos y magnéticos, y es por esto que son una forma de radiación electromagnética. La luz visible es tan sólo uno de los muchos tipos de radiación electromagnética y ocupa un pequeño rango de la totalidad del espectro electromagnético. Sin embargo, los humanos podemos percibir la luz directamente con los ojos, por el gran interés que tiene para nosotros, se eleva la importancia de esta pequeña ventana en el espectro de rayos electromagnéticos en las investigaciones.

2.5.2 Radiación solar

El empleo de la radiación solar, como fuente de energía en los procesos fotocatalíticos es muy atractivo desde el punto de vista económico-ambiental. México, por su ubicación, recibe grandes cantidades de energía solar. Por ello es de gran importancia estudiar procesos en los cuales se pueda emplear este recurso como fuente de energía y con ello disminuir el consumo de combustibles fósiles. La energía que proviene del sol se estima en 1.5×10^{18} kWh cada año, de la cual la Tierra recibe una potencia de 1.7×10^{14} kW. Esto corresponde aproximadamente a 28,000 veces la consumida en el mundo en este mismo periodo. La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina radiación directa. La que alcanza la superficie de la Tierra, pero que ha sido desviada, es la radiación difusa y la suma de ambas es la radiación global. En general, la componente directa de la radiación global es mínima en días nublados y la componente difusa es máxima, produciendo la situación contraria en días claros.

2.6 Colorantes antraquinónicos y reactivos

Los colorantes se clasifican de acuerdo con sus aplicaciones y estructura química. Están los compuestos formados por un grupo de átomos responsable del color, llamados grupos cromóforos, y también por un electrón traslapado o donador sustituyente causante de la intensidad del color, llamado auxocromo. Los cromóforos más importantes son los azo, el carbonilo, el metilo, el nitro y los grupos quinoides. Los auxocromos más importantes son las aminas, carboxilos, sulfonatos e hidroxilo. Vale mencionar que los grupos sulfonatos dan una alta solubilidad acuosa a los tintes.

Se estima que se producen anualmente en todo el mundo al menos 10 millones de toneladas de colorante, de las cuales los colorantes azoicos representan cerca de 70%. Este grupo de colorantes se caracteriza por grupos reactivos que forman enlaces covalentes con grupos hidroxilo, aminas o sulfonatos en las fibras (algodón, lana, seda, nylon).

Estos colorantes son los más usados para colores como el amarillo, el naranja y el rojo. Para obtener el color objetivo, normalmente se aplica un baño de una mezcla de tintes rojo, amarillo y azul. Esos tres colores no tienen necesariamente la misma estructura química y podrían contener algunos cromóforos diferentes, como los colorantes azo, antraquinonas y ftalocianinas, que son los grupos más importantes. Los colorantes antraquinónicos constituyen la segunda clase más importante de los colorantes textiles, después de los azo. Los colorantes antraquinónicos tienen un amplio rango de colores, algunos en el espectro visible, pero ellos se utilizan más comúnmente para colores como el violeta, el azul y el verde.



Cromóforo representa el colorante de partida, normalmente ácido, utilizado para obtener el colorante reactivo final. Proporciona al colorante reactivo sus características de:

Solubilidad y carga eléctrica (presencia de grupos sulfónicos; $-\text{SO}_3\text{Na}$).

Color, el cromóforo de estos colorantes es generalmente de tipo azo, antraquinona o ftalocianina.

Grupo puente es el enlace entre el colorante y el grupo reactivo. Habitualmente, amino ($-\text{NH}-$), amido ($-\text{CO}-\text{NH}-$), sulfona ($-\text{SO}_2-$), sulfonamida ($-\text{SO}_2-\text{NH}-$).

Grupo reactivo es el responsable de la reacción con las fibras y por tanto del proceso de aplicación del colorante.

Se han introducido a lo largo de los años una gran variedad de grupos reactivos, todos ellos pueden agruparse atendiendo por un lado a su reactividad y por otro a su estructura química, responsable del tipo de reacción con las fibras. Atendiendo a la reactividad de sus grupos reactivos, los colorantes se clasifican en tres subgrupos, de alta, media y baja reactividad. Los parámetros que influyen en la reactividad de los grupos reactivos son el pH y la temperatura, cuanto más elevados sean ambos valores, mayor será la velocidad de reacción del colorante. Según la reactividad, los colorantes reactivos se emplean en procesos de tintura en frío, tibio o caliente, es decir:

Colorantes de tintura en frío, con temperaturas de tintura de 40°C (alta reactividad)

Colorantes de tintura en tibio, con temperaturas de tintura de 60°C (media reactividad)

Colorantes de tintura en caliente, con temperaturas de tintura de 80°C (baja reactividad)

2.6.1 Azul Reactivo 69

El colorante empleado en esta investigación es un colorante textil conocido como Azul Reactivo 69 (AR69), con fórmula química $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_9\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$. El colorante AR69 posee un grupo cromóforo quinoideo y un grupo auxocromo sulfato. La estructura química se presenta en la Figura 2.2. El colorante fue proporcionado por CIBA y es de grado industrial. Para esta investigación este colorante textil será un **contaminante modelo** debido a que se elaboró un agua sintética contaminada únicamente con este colorante a diferencia de un efluente industrial que además del colorante también lleva disueltos diferentes agentes químicos. Este colorante textil ya ha sido empleado en otras investigaciones y por ello, se compararon los resultados de la degradación del contaminante (mediciones de DQO y COT principalmente) aplicando otros fotocatalizadores (Orozco-Cerros, 2009, Gordillo-Cruz, 2012, Arias-Loaiza, 2013).

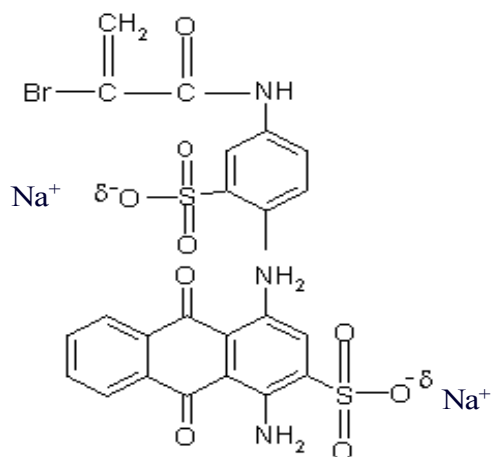


Fig. 2.4 Molécula del Azul Reactivo 69



2.7 Reactores fotocatalíticos

La comprensión de los procesos que ocurren en un reactor químico fotocatalítico de cualquier escala impone la necesidad de utilizar conocimientos de distintas disciplinas, muchas de ellas diferentes de la ingeniería química. En el análisis del proceso a partir de su etapa inicial, la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una fuente (la lámpara o el sol) hasta una final en la cual una molécula de un dado contaminante del ambiente deviene en una especie inocua para éste, se aplican conceptos vinculados a la física del estado sólido, la fisicoquímica, la electroquímica, los fenómenos de transporte, etc. En este contexto, el punto de vista de la ingeniería química aparece como aglutinante toda vez que su objetivo es desarrollar una base racional que permita el análisis, el modelado y el diseño de los reactores donde se llevan a cabo los procesos fotocatalíticos, procurando evaluar *a priori* su eficiencia y determinando su más adecuada configuración (reactor-lámpara) y su modo y variables óptimas de operación. Sin embargo, existe una característica particular que excede el marco de los reactores convencionales debido a que, al ser todas las reacciones fotoquímicas (incluidas entre ellas las foto-catalíticas) activadas por la radiación, el conocimiento de la distribución espacial de ésta es un requisito indispensable tanto para el objetivo de obtener expresiones cinéticas en reactores de laboratorio como para el modelado y aplicaciones de los reactores a otras escalas (piloto, planta). Ello implica la necesidad de adquirir información adicional desde la teoría del transporte de fotones.

2.7.1 Reactores CP

El concentrador cilíndrico-parabólico (CP) fue el primer sistema de concentración solar en ser aplicado en los procesos fotocatalíticos. El CP está constituido por un espejo cilindro-parabólico que refleja la radiación solar directa concentrándola sobre un tubo receptor colocado en la línea focal de la parábola. El concentrador requiere de un sistema de seguimiento de la trayectoria del sol, ya sea de 1 o 2 ejes.

2.7.2 Reactores CPC

El concentrador parabólico compuesto surge de la combinación del concentrador cilíndrico-parabólico y los sistemas sin concentración solar. Originalmente desarrollado para experimentos en física de altas energías, es considerado uno de los mejores sistemas ópticos de captación solar de baja concentración. El sistema de concentración solar es de un material de alta reflectividad que toma la forma de dos secciones, una sección involuta, curva descrita al desenvolver una cuerda tangente a la circunferencia y una sección parabólica. El receptor es un tubo de vidrio de alta transmitancia óptica. Un parámetro fundamental para diseñar un CPC es el semi-ángulo de apertura (θ_c), el cual se define como el ángulo formado por el eje central del CPC y la línea tangente al tubo receptor que pasa por el punto más extremo de la parábola. El CPC posee la propiedad de que cualquier haz de radiación incidente sobre el área de apertura, con ángulo menor a θ_c , será reflejado hacia algún punto del receptor ver la Figura 2.5. Los CPC más empleados en procesos de degradación fotocatalítica para tratamiento de agua son aquellos con una razón de concentración de 1 sol, lo cual les permite captar tanto radiación difusa como directa, alcanzar una buena distribución de la radiación sobre todo el tubo receptor y evitar el uso de costosos sistemas de seguimiento del movimiento aparente del sol.

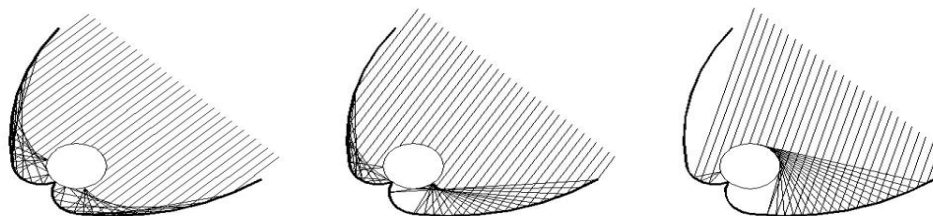


Fig. 2.5 Radiación solar reflejada en un colector CPC



Capítulo III Metodología

Para cumplir con los objetivos y metas de este trabajo de tesis se elaboró el siguiente diseño de experimentos.

3.1 Diseño de experimentos

Se procedió a sintetizar los diferentes catalizadores (blancos, impregnados con diferentes cantidades de dióxido de titanio y los catalizadores dopados con hierro e impregnados con dióxido de titanio. Ver la Tabla 3.1, en ella se presentan dos formas de impregnar el dióxido de titanio durante la síntesis de los sustratos y la otra cuando el material ya ha sido sintetizado.

Tabla 3.1 Síntesis de los diferentes fotocatalizadores

Catalizador	TiO ₂ al 10% en masa	TiO ₂ al 20% en masa	TiO ₂ al 40% en masa	Fe 0.1-0.7% en masa
SBA-15	Durante	Durante	Durante	*Durante
	Después	Después	Después	*Después
MCM-41	Durante	Durante	Durante	*Durante
	Después	Después	Después	*Después

*Solo si presenta la actividad catalítica más alta

Únicamente a los catalizadores calcinados a 550°C se llevó a cabo la caracterización física y catalítica. Se emplearon las siguientes técnicas analíticas como la difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Infrarroja (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión por sus siglas en inglés (TEM), Área superficial BET, entre otras. Ver la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Caracterización física de los catalizadores

Catalizador	Fotocatalizador	XRD	FT-IR	TEM	Área BET
SBA-15 Durante	SBA-15 (SiO ₂)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓
SBA-15 Después	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓
	*Fe/TiO ₂ /SiO ₂	✓	✓	✓	✓
MCM-41 Durante	MCM-41 (SiO ₂)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓
	*Fe/TiO ₂ /SiO ₂	✓	✓	✓	✓
MCM-41 Después	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓

*Este catalizador fue dopado con 5 concentraciones de hierro.



La caracterización catalítica se llevó a cabo empleando un contaminante modelo (Azul Reactivo 69) y se midieron diferentes parámetros para dar seguimiento al proceso de decoloración y degradación del colorante textil AR69. Ver la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Caracterización catalítica de los fotocatalizadores

Material	Fotocatalizador	UV-A	Decoloración	COT	DQO	+Cinética
SBA-15 Durante	SBA-15	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓	✓
SBA-15 Después	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓	✓
	*Fe/TiO ₂ /SiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓
MCM-41 Durante	MCM-41	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓	✓
	*Fe/TiO ₂ /SiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓
MCM-41 Después	TiO ₂ /SiO ₂ (10:90)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (20:80)	✓	✓	✓	✓	✓
	TiO ₂ /SiO ₂ (40:60)	✓	✓	✓	✓	✓

*Este catalizador fue dopado con diferentes concentraciones de hierro.

†La cinética se calculó solo para los catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta.

3.2 Reactivos

La Tabla 3.4 presenta el listado de los reactivos analíticos empleados en esta investigación.

Tabla 3.4 Reactivos analíticos empleados en este trabajo de investigación

Reactivo	Fórmula	Marca	No. catálogo
Sulfato ferroso heptahidratado	[FeSO ₄ 7H ₂ O]	Baker ® ACS	
o-Fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	Aldrich	131377
Clorhidrato de hidroxilamina	C ₃ H ₈ O ₂ / CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	Baker ® ACS	2195
Ácido clorhídrico	HCl	Baker ® ACS	6011
Sulfato ferroso	[Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O]	Reasol	



amoniaco			
Acetato de sodio anhidro	CH_3COONa	Baker ® ACS	0259
Ácido acético glacial	CH_3COOH	Baker ® ACS	6052
Tetra-etil-orto-silicato	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	Aldrich	131903
Cloruro de Cetil-trimetil-amonio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	Aldrich	29,273-7
Pluronic	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}.\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	Aldrich	435465
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	254223
Tetracloruro de titanio	TiCl_4	Aldrich	208566
Ácido nítrico	HNO_3	Baker ® ACS	9621-05
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Baker ® ACS	9681-05
Sulfato de plata	Ag_2SO_4	Mallinckrodt	2195
Sulfato de mercurio	HgSO_4	CIVEQ	1680
Biftalato de potasio	$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$		
Meta-vanadato de amonio	NH_4VO_3	Baker ® ACS	0715-50
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Sigma-Aldrich	216763

3.3 Equipos

El listado de equipos empleados es el siguiente:

- ✓ Microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2010 con un voltaje de aceleración de 80-200 kV.
- ✓ FTIR Espectrofotómetro Bruker Tensor 27
- ✓ DRX Difractómetro Bruker AXS D8, $\text{CuK}\alpha$
- ✓ Espectrofotómetro de doble haz Cintra modelo 5 UV-VIS. Se utiliza para determinar la concentración de AR69, **compuesto modelo** usado para probar el sistema, y de hierro (II) en disolución; primeramente, se determinó la absorbancia óptica de las moléculas
- ✓ Instrumento Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption
- ✓ Centrífuga Eppendorf modelo 5810R
- ✓ Potenciómetro Orion 720A+
- ✓ Vortex Genie-2 modelo G-560
- ✓ Horno Felisa FE-293D
- ✓ Mufla Lindberg
- ✓ TOC Shimadzu VCSN
- ✓ HASH DR6000

3.4 Proceso de síntesis de los fotocatalizadores

La manera para sintetizar los fotocatalizadores está basada en la utilización de moléculas orgánicas como plantillas que dirigen la formación del sólido entorno a ellas. Las plantillas se caracterizan por conservar su forma y tamaño original durante la síntesis del material nanoestructurado. La eliminación de la plantilla es una etapa habitual en la preparación de materiales con porosidad controlada. Entre los requisitos que debe presentar un compuesto orgánico para poder ser utilizado como plantilla molecular destacan:

- 1) Estabilidad química en el medio de reacción
- 2) Interacción específica con el precursor del sólido
- 3) La eliminación al finalizar el proceso de síntesis



Por tal motivo se eligieron dos tipos de sílice mesoporosa MCM-41 y SBA-15 como medio de soporte para los diferentes nanomateriales de TiO_2 y TiO_2 dopado con hierro.

Para cada soporte se realizó la impregnación con dióxido de titanio ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) y después se doparon con hierro ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). La impregnación para ambos casos se llevó a cabo empleando el método sol-gel ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Se sintetizaron catalizadores impregnados con diferentes concentraciones de titanio (10, 20 y 40% en masa) y catalizadores impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ por la técnica sol-gel, tanto para sílice mesoporosa SBA-15 como para MCM-41.

A continuación, se detalla la síntesis para cada sustrato, los dos métodos de impregnación para dióxido de titanio y el dopado de los materiales con hierro.

3.4.1 Síntesis del SBA-15

Se procedió a sintetizar el sustrato SBA-15 y para ello se siguió la siguiente metodología. Para comenzar se sintetizaron 15 g de material. El proceso se inició al colocar 16 g de Pluronic 123 (sólido), 473 mL de ácido clorhídrico (HCl) (líquido) de concentración 2M y 27 mL de agua destilada (líquido) en un envase de teflón. Este se agitó en forma manual y mecánica durante 1 hora hasta disolver gran parte del sólido. Al término de la hora, el envase se llevó a baño maría a la temperatura de 38°C durante otra hora para disolver completamente el sólido. Posteriormente, se agregaron lentamente 35 mL del reactivo tetraetil orto silicato (TEOS) al envase de teflón. Esta solución se mantuvo en baño maría (38°C) y en agitación vigorosa por 24 horas. Concluidas las 24 horas se colocó el recipiente de teflón dentro de una estufa a 95°C por 3 días y, finalmente, se filtró y se lavó el material para eliminar el surfactante.

El material fue secado en un horno a 95°C por 12 horas, se calcinó a 550°C por 6 horas y por último se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó para su posterior aplicación dentro de un desecador.

3.4.2 Síntesis del MCM-41

De igual manera se procedió a sintetizar el otro sustrato (MCM-41) a través de la siguiente metodología. En la síntesis de este material se prepararon 12.33g. El proceso se inició al colocar 96 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración de 1M, 66 mL de cloruro de cetil trimetil amonio (CTMA) y 198 mL de agua destilada en un envase de teflón. Posteriormente se agregó gota a gota 43 mL del reactivo TEOS al envase de teflón. Esta solución se mantuvo en agitación vigorosa por 1 hora. Concluida la hora se colocó el recipiente dentro de una estufa a 95°C por 24 horas. Al término de las 24 horas se sacó y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se ajustó el valor de pH con una solución de ácido acético glacial al 10% en volumen hasta el valor de 10. Después el envase se volvió a colocar dentro de la estufa a 95°C durante otras 24 horas. Cumpliendo las 24 horas se extrajo y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se agregaron 8.7 g de cloruro de sodio (NaCl), se agitó y se mantuvo a 95°C por 240 horas. En el décimo día se sacó, se dejó enfriar y se ajustó el valor de pH hasta 10 con la solución de ácido acético glacial al 10% en volumen. El recipiente se pasó nuevamente a la estufa a 95°C por otras 24 horas. Al finalizar el tratamiento térmico de 24 horas se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó con suficiente agua para eliminar el surfactante, después el material fue secado a 95°C por 12 horas, se calcinó a 550°C por 6 horas y, por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó dentro de un desecador.

Con los soportes ya sintetizados se procedió a impregnarlos con las diferentes concentraciones de dióxido de titanio, como se tienen dos métodos y la diferencia entre ellos es el punto de adición del dióxido de titanio, se tendrán 3 catalizadores sintetizados una vez que se tiene el sustrato y 3 catalizadores que se impregnaron durante la síntesis del sustrato. Las concentraciones de dióxido de titanio serán las mismas para los catalizadores impregnados después y durante la síntesis (10, 20 y 40% masa de TiO_2) por lo que se tendrán seis catalizadores para MCM-41 y seis para SBA-15.



3.4.3 Tratamiento previo al precursor de titanio

La síntesis del dióxido de titanio depende de la cantidad a impregnar en el catalizador y en esta investigación se empleó el precursor de tetracloruro de titanio, $TiCl_4$ (Lee y Yang, 2005), por lo que se le da un tratamiento previo a la impregnación en el sustrato.

Como primer paso se colocó la cantidad específica de tetracloruro de titanio en agua a $0^\circ C$, todo se realizó bajo una campana de extracción para la eliminación de los gases. Se mantuvo la solución a $0^\circ C$ empleando un baño con hielo y en agitación vigorosa durante 6 horas. Al término de las 6 horas se ajustó el valor del pH a 7.0 empleando hidróxido de amonio (NH_4OH) al 10% en volumen. Se formó un precipitado el cual, se lavó con agua destilada, después se colocó en 300 mL de agua destilada a un valor de pH de 2.0 y, finalmente, se colocó en baño maría a $70^\circ C$ durante 24 horas. Después estos hidróxidos de titanio se impregnaron en los diferentes sustratos (MCM-41 o SBA-15).

3.4.4 Impregnación de dióxido de titanio sobre las sílices mesoporosas

La mezcla de óxidos metálicos en la superficie de un sustrato de sílice posee mejores propiedades en comparación con la actividad del dióxido de titanio sin soportar. Al soportar el dióxido de titanio en la sílice, el sustrato le confiere características como: una alta estabilidad térmica (sílice), una gran área específica, lo que ayudará a aumentar la actividad catalítica y una separación sencilla del catalizador del efluente tratado (sílice). Por estas y otras ventajas que ofrecen estos tipos de fotocatalizadores se prepararon los diferentes materiales mesoporosos. Las bases de cálculo estuvieron en función de cada sustrato.

3.4.4.1 Impregnación de dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41 y del SBA-15

Para el material impregnado con TiO_2 en las diferentes concentraciones soportado en MCM-41 (TiO_2 /MCM-41) se siguió la metodología descrita en este apartado.

Primero se sintetizó el dióxido de titanio determinado para cada una de las diferentes concentraciones (ver el apartado 3.4.3), posteriormente, se tiene el material mesoporoso MCM-41 de la siguiente manera, se describe en forma general para todas las concentraciones de TiO_2 soportadas en MCM-41:

El proceso se inició al colocar 96 mL de una solución de NaOH 1M, 66 mL de CTMA y 198 mL de agua destilada en un envase de teflón. Posteriormente, se agregó gota a gota el reactivo TEOS (43 mL) al envase de teflón. Esta solución se mantuvo en agitación vigorosa por 1 hora. Al término de la hora se adicionaron los hidróxidos de titanio al envase de teflón y se dejó en agitación por una hora más, después el recipiente se colocó en tratamiento térmico a $95^\circ C$ por 24 horas. Al término de las 24 horas se sacó y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se ajustó el valor de pH con una solución de ácido acético glacial hasta el valor de 10. Se trató térmicamente a $95^\circ C$ durante otras 24 horas. Cumpliendo las 24 horas se extrajo y se dejó enfriar a temperatura ambiente, se adicionaron 8.7 g de NaCl se agitó y se regresó a la estufa a $95^\circ C$ por 240 horas. En el décimo día se sacó de la estufa se dejó enfriar y se ajustó el valor de pH hasta 10 con una solución de ácido acético glacial al 10% volumen, se le dio tratamiento térmico a $95^\circ C$ por otras 24 horas. Al finalizar el tratamiento de 24 horas se dejó enfriar y se lavó el material para eliminar el surfactante. Posteriormente el material fue secado a $95^\circ C$ por 12 horas, se calcinó a $550^\circ C$ por 6 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó dentro de un desecador.

Para los materiales impregnados con TiO_2 y soportados en SBA-15 (TiO_2 /SBA-15) se siguió la siguiente metodología:



Primero se le dio el tratamiento previo al precursor de titanio (ver el apartado 3.4.3) para las diferentes concentraciones (10, 20 y 40% en masa) y, posteriormente, se adicionaron al sustrato. El proceso se inició al colocar 16 g de Pluronic 123 (sólido) en 473 mL de HCl (líquido) con una concentración de 2M y 27 mL de agua destilada (líquido) en un envase de teflón. Éste se agitó en forma manual y mecánica durante 1 hora hasta disolver en mayor medida el sólido. Al término de esa hora se llevó a baño maría a la temperatura de 38°C durante otra hora para la disolución completa del sólido. Posteriormente, se agregaron lentamente 35 mL del reactivo TEOS al envase de teflón. Esta solución se mantuvo a baño maría (38°C) y en agitación vigorosa por 24 horas. Concluidas las 24 horas se agregaron los hidróxidos de titanio y se mantuvo en agitación constante por 1 hora. Después se colocó el recipiente de teflón dentro de una estufa a 95°C por 3 días y, finalmente, se filtró y se lavó el material para eliminar el surfactante. El material fue secado en un horno a 95°C por 12 horas, se calcinó a 550°C por 6 horas y, por último, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se almacenó en un desecador.

3.4.4.2 Impregnación de dióxido de titanio después de la síntesis del MCM-41 y del SBA-15

Para el material dopado con dióxido de titanio soportado en MCM-41 ($\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$) se describe la siguiente metodología:

Primero se sintetizaron los hidróxidos de titanio de acuerdo con el apartado 3.4.3 para las diferentes concentraciones (10, 20 y 40% en masa). Una vez listos se les adicionó la cantidad determinada del material mesoporoso MCM-41 y se dejó en agitación constante durante 3 horas. Posteriormente, se ajustó el valor del pH a 8.5 con hidróxido de amonio al 10% en volumen llevando a cabo el proceso sol-gel y, finalmente, se dejó una semana en añejamiento para eliminar el agua del catalizador. Se llevó a tratamiento térmico a 95°C durante 12 horas para eliminar completamente el agua y se calcinó durante 6 horas a 550°C para eliminar los compuestos formados durante la síntesis y formar las fases cristalinas del titanio. Esta metodología se siguió para los tres catalizadores en los cuales se varió la cantidad de dióxido de titanio impregnada en el soporte.

Para los catalizadores dopado con dióxido de titanio y soportado en SBA-15 ($\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$) se aplicó el siguiente procedimiento:

Al sintetizar primeramente los hidróxidos de titanio (ver apartado 3.4.3) empleando las cantidades adecuadas de tetracloruro de titanio para tener las concentraciones de 10, 20 y 40% en masa. Se adicionaron a cada sistema la cantidad de SBA-15 calculada para obtener el nanomaterial con la concentración de dióxido de titanio deseada. Se dejó en agitación durante 3 horas y después de ese tiempo se agregó hidróxido de amonio al 10% en volumen hasta alcanzar un valor de pH de 8.5 llevándose a cabo el método sol-gel y se dio una semana para el tiempo de envejecimiento. Concluido ese tiempo se secó a 95°C durante 12 horas y, posteriormente, se calcinó a 550°C por 6 horas para formar las fases cristalinas de dióxido de titanio, se almacenó el material para su posterior caracterización.

3.4.4.3 Dopado con hierro de los materiales $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mesoporosos

Los catalizadores se doparon con hierro para hacerlos más eficientes en la absorción de la luz visible y de esta manera poder activar el fotocatalizador con radiación solar.

Los catalizadores se impregnaron con cinco concentraciones de hierro para estudiar el efecto del incremento gradual de hierro en la matriz compuesta del catalizador. Las concentraciones de hierro elegidas fueron 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa de hierro.

La impregnación se llevó a cabo al disolver la cantidad de hierro determinada para cada concentración en agua a un valor de pH de 2.0 ajustada con HNO_3 al 10% en volumen, una vez que se tuvo la disolución de hierro se adicionó el catalizador compuesto con dióxido de titanio soportado en el



material mesoporoso. Todos los sistemas se mantuvieron en agitación por cuatro horas, al término de las 4 horas se ajustó el valor de pH a 8.5 con una solución de hidróxido de amonio (10% en volumen), se les dio una semana como tiempo de añejamiento y finalmente se secaron a 95°C por 6 horas y se calcinaron a 550°C por 6 horas. El material se almacenó en un desecador para su posterior caracterización.

3.5 Diseño experimental

Esta investigación se dividió en **dos etapas, la primera fue evaluar los catalizadores impregnados únicamente con TiO₂ a nivel de laboratorio.** Una vez que se conocieron los catalizadores con la actividad catalítica más alta, se doparon con cinco concentraciones de hierro. **La segunda etapa correspondió en probar catalíticamente los catalizadores dopados con las cinco diferentes concentraciones de hierro en la decoloración y degradación del AR69 a nivel de laboratorio.** Con todos los resultados a nivel de laboratorio se probaron catalíticamente a nivel de planta piloto para comprobar la eficiencia y la eficacia de los catalizadores empleando radiación solar para activarlos y degradar el mismo **contaminante modelo** AR69.

3.5.1 Caracterización física de los diferentes catalizadores

Las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X, área específica BET, espectroscopía FT-IR, microscopía electrónica de transmisión por sus siglas en inglés se conoce como (TEM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se describe cada una de ellas en los siguientes apartados.

3.5.1.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede sufrir el fenómeno de difracción, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que rigen la Ley de Bragg que es la ecuación 3.1:

$$2d_{hkl}\text{Sen } \theta = n\lambda \quad 3.1$$

Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero. Generalmente, esta técnica se emplea en la determinación de fases cristalinas.

Procedimiento experimental

Las muestras pulverizadas son colocadas en un portamuestras y se les aplica presión hasta que la superficie expuesta a la radiación quede 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 CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), voltaje de 40 kV, intensidad de 30 mA y velocidad de barrido de 0.2 °/min entre 1.5° < 2 θ < 9° o 2.4°/min entre 2° < 2 θ < 70°.

3.5.1.2 Área específica BET

La adsorción es un fenómeno superficial en el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-



adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre; el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación. Las fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfaces. Éstas generan un potencial de atracción que es en definitiva el responsable de la fisisorción en los sólidos.

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que detalla las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

Procedimiento

Las isotermas de adsorción-desorción N_2 para los catalizadores fueron obtenidas empleando un aparato de adsorción-desorción de nitrógeno (Quantachrome, Autosorb-1) a la temperatura del nitrógeno líquido de 77K. El área específica para cada fotocatalizador fue calculada por el método Brunauer-Emmett-Teller (método BET). Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura, para todos los materiales se le da un tratamiento térmico a 150°C durante 24 horas.

3.5.1.3 Análisis de espectroscopía vibracional FT-IR

La incidencia de un haz de luz infrarroja sobre un material no provoca transiciones electrónicas, al no tener suficiente energía, pero sí puede promover transiciones vibracionales moleculares, siempre y cuando la energía sea la necesaria. Esta energía depende del tipo de átomos y del tipo de enlaces que los mantiene unidos. La espectroscopía infrarroja es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporosos organosilícicos, ya que no sólo confirma la presencia de los grupos orgánicos presentes en los puentes sino también la efectividad de los procesos de extracción realizados para la eliminación del surfactante.

Procedimiento:

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se realizan en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 en un rango de número de onda entre 400-4000 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} y con un total de 40 barridos, como referencia se usó bromuro de potasio (KBr). Primero se pesó una cantidad de KBr, se molió y se elaboró la pastilla, que fue usada como blanco o testigo. Después se molió KBr con una cantidad de cada muestra y, posteriormente, fue sometida a compresión para formar las diferentes pastillas y estas fueron introducidas en el portamuestras del equipo de FT-IR y finalmente se determinaron los patrones correspondientes para cada catalizador.

3.5.1.4 Análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La espectroscopía electrónica de transmisión se basa en el uso de un microscopio que inyecta electrones de muy alta energía a la muestra, estos electrones la atraviesan y al hacerlo algunos de ellos se difractan, el equipo cuenta con varios detectores que se encargan de colectarlos y finalmente de reconstruir la imagen del material.

La parte fundamental de la técnica es la muestra ultra fina y el vacío al cual se debe trabajar para que los electrones se comporten como un haz de onda electromagnética. Al tener una muestra delgada se tendrá mejor resolución y la menor cantidad de interferencias en la imagen resultante.



Procedimiento:

Se soportar las diferentes muestras se emplean rejillas de cobre de 200 mesh recubiertas de carbón para mejorar la transmisión de los electrones. Primero se toma una cantidad de cada fotocatalizador, se muele y se suspende en metanol anhidro, para después con ayuda de un capilar se toma una muestra y se coloca una gota en la rejilla dejándola secar 24 horas antes de su análisis manteniéndola en un recipiente al vacío y a baja temperatura. Finalmente, esta rejilla fue colocada en el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 con un voltaje de aceleración de 80-200 kV para tomar las diferentes micrografías.

3.5.1.5 Análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Es una técnica de análisis de superficie que permite obtener información cuantitativa de algunas propiedades químicas, físicas y electrónicas de las primeras capas atómicas de materiales sólidos. Esta técnica mide la energía de amarre de los electrones obtenidos de las muestras, la fenomenología que se produce y su efecto está relacionado con la manera en cómo se induce. La técnica emplea una fuente de rayos X de baja energía 1200 o 1400 eV. El más básico análisis XPS de una superficie, puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. El principio físico de esta técnica es muy similar al efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: que pueda atravesarlo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía y que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurre la emisión del electrón del átomo. La energía de amarre que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Procedimiento:

El análisis se llevó a cabo en un equipo científico ThermoFisher con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X con un monocromador con una fuente de rayos X k_{α} (1487 eV). El equipo funciona al ultra alto vacío, la presión del sistema fue de 10^{-9} mbar. Todas las muestras fueron secadas a 100°C por 24 horas y después las muestras fueron dispersadas y colocadas en una lámina 5x5 mm de indio y fijada con una cinta doble cara de Cu al porta muestras.

3.5.2 Caracterización catalítica de los diferentes catalizadores

La caracterización catalítica de los materiales se llevó a cabo empleando un contaminante modelo, en este caso fue un colorante textil para conocer la eficiencia en el proceso de decoloración, así como en la remoción de la materia orgánica. Esta caracterización se realizó en pruebas a nivel de laboratorio empleando una lámpara comercial de luz negra y en el reactor fotocatalítico solar como pruebas a nivel de planta piloto. En los siguientes apartados se explica cada una de las etapas y el procedimiento a seguir en cada una.

3.5.2.1 Tratamiento a nivel de laboratorio

En esta etapa se analizó la decoloración del contaminante modelo (AR69) bajo las condiciones experimentales a nivel laboratorio empleando los diferentes fotocatalizadores. La decoloración del Azul Reactivo 69 se llevó a cabo en dos etapas. La primera fue de adsorción del colorante en la superficie de los fotocatalizadores y la segunda etapa fue la de reacción, con una duración de 15 y 300 minutos, respectivamente. La concentración de catalizador se varió de 0.5 hasta 3 gL^{-1} y la concentración del colorante para todos los sistemas fue de 30 mgL^{-1} . En la Figura 3.1 se presenta el



esquema experimental empleado para llevar a cabo los experimentos a nivel de laboratorio. Éste se compone de un soporte donde se sujeta la lámpara de luz UV-A, un reactor tipo intermitente (*batch*, en inglés) de 500 mL y que siempre estuvo en agitación con ayuda de una plancha de agitación para mantener en suspensión al catalizador.

Etapa de adsorción

Para conocer el comportamiento del colorante en la superficie del catalizador se realizó el siguiente experimento:

Se pesó 1 g de catalizador con la cantidad más alta de dióxido de titanio (40% en masa) se colocó dentro de un reactor que contiene la solución del contaminante modelo de Azul Reactivo 69 a una concentración de 30 mgL^{-1} a un valor de pH de 3.0. El sistema se encontraba aislado de toda fuente de iluminación. El sistema permaneció en agitación constante. No se emplea ninguna fuente de iluminación debido a que todo el experimento se realizó bajo condiciones de oscuridad. Se tomó una muestra cada 15 minutos hasta completar el tiempo de análisis que fue de tres horas. Al finalizar esta prueba se tendrá la información suficiente para fijar el tiempo de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador (Huang y col., 2011).

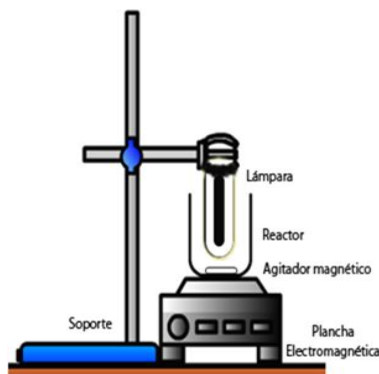


Fig. 3.1 Diagrama del esquema experimental a nivel de laboratorio

A continuación, se detalla cada una de las etapas en las que se divide el experimento:

Metodología empleada para la etapa de adsorción

Esta etapa tiene como fin el alcanzar el equilibrio adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador y después llevar a cabo la etapa de reacción. El proceso de adsorción se presentó siempre al inicio de todos los sistemas. Éste se inició al medir un volumen de 485 mL de agua destilada con un valor de pH de 3.0. Se colocó en un reactor cilíndrico de tipo intermitente (*batch*, en inglés) aislado de las fuentes de iluminación de los alrededores y se adicionaron 15 mL de una solución de Azul Reactivo 69 (solución madre a 1000 mgL^{-1}).

El sistema se mantuvo en agitación constante. Se tomó una muestra de la disolución del colorante y se analizó en un espectrofotómetro al inicio de cada experimento. Esta lectura fue la concentración inicial del compuesto modelo en el sistema. Después se pesó la cantidad de catalizador, se adicionó al reactor y se mantuvo en agitación. Para esta etapa no se agregó el peróxido de hidrógeno, no se encendió la fuente de iluminación y todo se realizó en condiciones de oscuridad. Se tomó una muestra a los 15 minutos para evaluar el proceso de adsorción-desorción del colorante en el catalizador. Para todos los catalizadores se tomó una muestra siempre a los 15 minutos para conocer la cantidad de colorante que permanece en la disolución.



Etapa de reacción

En este apartado se analizó la eficiencia de los diferentes fotocatalizadores, representada por el proceso de decoloración del colorante. Esta etapa tuvo lugar después de la etapa de adsorción. Al tener al catalizador en contacto directo con el contaminante modelo, se adicionaron 2 mL^{-1} del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) al reactor y se encendió inmediatamente la lámpara (UV-A). En esta etapa se tomaron muestras cada 10 minutos durante la primera media hora, después cada 15 minutos hasta completar las dos horas y finalmente cada media hasta completar el periodo de reacción de 5 horas.

Análisis de muestras (Proceso de adsorción)

Las muestras del proceso de adsorción se centrifugaron por 7 minutos a 4000 rpm y 24°C . Enseguida se midió, su absorbancia en un espectrofotómetro. Con dichos valores se calculó el valor de la concentración del colorante en disolución, empleando la curva de calibración que se presenta en el apartado 3.6.1 de este trabajo. En los catalizadores que presentaron hierro se analizó la cantidad de hierro que se pierde del catalizador y por lo tanto pasó al medio acuoso. Se empleó la técnica de la *o*-fenantrolina (Método de la Asociación Americana de Salud Pública o *APHA* por sus siglas en inglés) y, con la curva de calibración para hierro (presentada en el apartado 3.6.2 de este trabajo), se conoció la concentración de hierro presente en disolución y por lo tanto se determinó la cantidad de hierro que perdió el fotocatalizador al entrar en contacto con el agua residual sintética durante todo el tiempo de tratamiento.

Proceso de reacción

En la etapa de reacción se tuvieron varios análisis a efectuar como medir la disminución de la concentración del colorante, el consumo de peróxido de hidrógeno, la remoción de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno (DQO) y la disminución del carbón orgánico total (COT) para cada experimento y para los catalizadores que contienen hierro se analizó la cantidad de hierro que perdió cada fotocatalizador.

Proceso de decoloración del Azul Reactivo 69

Para todas las muestras de la etapa de reacción se tuvo el siguiente análisis: Se inició con la toma de la muestra (7 mL), se pasó a un tubo tipo Eppendorf y se centrifugó durante 7 minutos a 4000 rpm y 24°C y se midió su absorbancia en un espectrofotómetro. Estos pasos se siguieron hasta cumplir con el tiempo de reacción (5 horas) para todos los catalizadores.

Análisis del peróxido de hidrógeno

Este análisis se realizó simultáneamente al momento de tomar las muestras para el proceso de decoloración, se llevó acabo cada hora. Se tomó 1 mL de muestra, se colocó en un tubo de ensayo, al cual previamente se le agregaron 4 mL de solución de metavanadato (0.006 M). Al estar presente el peróxido de hidrógeno y el vanadio se forma un complejo que da una coloración café intensa que dependerá de la cantidad de peróxido de hidrógeno presente, mientras más alta, más intensa será dicha coloración. La solución de metavanadato se preparó de la siguiente manera: primero se pesaron 0.725 g de metavanadato de amonio esa cantidad se disolvió en agua y se aforó a un litro con agua destilada. La solución se colocó en un envase de color ámbar para evitar la descomposición de la solución con la luz y se almacenó a baja temperatura para mantener la estabilidad del compuesto. Las muestras se midieron en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 450 nm. Con el dato de la absorbancia se sustituyó en la siguiente ecuación 3.2 para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno presente en el sistema.



$$\text{Conc. } H_2O_2 = \frac{(\text{Absb}_{450nm} * V_2)}{283 * V_1}$$

3.2

Donde:

V_1 es el volumen de la muestra para el análisis (1 mL)

V_2 es el volumen total de la muestra (5 mL) (4 mL metavanadato + 1 mL muestra)

Análisis para DQO y COT

Para medir la demanda química de oxígeno (DQO) se evaluó mediante el método colorimétrico 5220-D (APHA, 1992) que también está presente en la norma mexicana NMX-AA-030-SCFI-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, 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 sedimente y no cause 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 que se presenta en el apartado 3.6.3 de este trabajo, se calculó la concentración de 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.

La metodología para la medición de COT en las muestras fue la siguiente: Se tomaron únicamente dos muestras al principio y al final de cada experimento, las muestras fueron de 35 mL cada una y se colocaron en un recipiente de color ámbar, se le adicionaron unas gotas de HNO_3 al 1% para mantener el pH ácido y posteriormente se analizaron en el equipo correspondiente para conocer la concentración de carbono que contiene cada muestra. Las muestras fueron colocadas en un analizador de TOC Shimadzu-VCSN calibrado con soluciones estándar de biftalato de potasio a diferentes concentraciones.

Caracterización en fase homogénea

Se analizó la pérdida de hierro de los catalizadores debido a que el hierro en disolución y al estar presente el peróxido de hidrógeno se lleva a cabo el proceso Fenton o foto-Fenton con la interacción de la luz emitida por la lámpara. Esta medición se determinó cada hora y esta consistió en tomar una muestra de 1 mL y se colocó en un tubo de ensayo. Después al tubo se le adicionaron tres soluciones en el siguiente orden y además se agitó después de cada adición: 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina, 5 mL de solución *buffer* de acetatos y 1 mL de solución de *o*-fenantrolina. Se dejó reposar por 15 minutos y finalmente se determinó la absorbancia en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 510 nm. Empleando la curva de calibración que se presenta en el apartado 3.6.2 de este trabajo se determinó la cantidad de hierro que pasó del catalizador a la disolución.

3.5.2.2 Tratamiento a nivel de planta piloto

Al caracterizar los catalizadores bajo una fuente de iluminación UV-A y corroborar que fueron eficaces se planteó cambiar la fuente de iluminación, ahora se emplearía radiación solar. Para ello se usó un reactor fotocatalítico solar (CPC) que se encuentra ubicado en el Instituto de Energías Renovables en Temixco, Morelos. La experimentación consistió en mantener las mismas condiciones experimentales que se llevaron a cabo a nivel laboratorio solo modificando la fuente de iluminación, en este caso, el uso de radiación solar con una razón de concentración solar de 1sol. Para conocer la hora de inicio de los experimentos, primero se evalúa el tiempo en el cual se tiene el medio día solar. El medio día solar es la hora en la cual se tiene la mayor irradiancia a lo largo del día. Para conocer el medio día solar se tomaron datos del radiómetro que tiene la siguiente dirección en internet: <http://10.10.140.15/?command=TableDisplay&table=General&records=100>. El último valor de la



dirección (100) indica el número de datos que se mostraran, mientras se tengan más datos de varios días se calcula de manera más eficiente el medio día solar. Este medio día solar variara durante todo el año. Teniendo el dato del medio día solar se procedió a realizar el experimento dos horas y media antes y dos horas y media después del medio día solar y con ello se aseguró que se trabajó durante el tiempo de mayor irradiancia. Se tiene un reactor de 6 litros de capacidad, con dicho volumen y de acuerdo a la cantidad óptima de catalizador se calcularon las concentraciones de los catalizadores empleadas en el reactor fotocatalítico. El esquema experimental se puede observar en la Figura 3.2. Antes de iniciar los experimentos empleando los fotocatalizadores, primero se llevaron a cabo las pruebas empleando únicamente la fuente de iluminación y el peróxido de hidrógeno, este experimento se le conoce con el nombre de fotólisis, después se empleó cada uno de los sustratos adicionando el peróxido de hidrógeno (MCM-41 y SBA-15) para conocer el efecto de cada sustrato en el proceso de decoloración del AR69.

El procedimiento para montar el experimento y la toma de muestras fue el siguiente para la fotólisis del colorante: Se prepararon 6 L de la solución del contaminante modelo AR69 a la concentración de 30 mgL⁻¹, después se adicionó la cantidad del peróxido de hidrógeno, se dejó recircular por un tiempo para homogeneizar la concentración del H₂O₂ en todo el sistema y finalmente se dejó pasar la luz al reactor para dar inicio al proceso de decoloración. Se tomaron diferentes muestras cada 15 minutos hasta las dos horas y después se tomó muestra cada media hora hasta cumplir las 5 horas.

Procedimiento para los experimentos empleando los diferentes catalizadores fue el siguiente: Se llevó a cabo la dilución del colorante en los 6 L para obtener la solución del colorante a 30 mgL⁻¹, después se adicionaron los 12 g de catalizador (concentración óptima), se mantuvo en recirculación y en oscuridad para que se diera inicio el proceso de adsorción, este proceso duró 15 minutos, después de este tiempo se tomó una muestra se centrifugó y se determinó su absorbancia para conocer la cantidad de colorante que permaneció en disolución. Inmediatamente se adicionó el peróxido de hidrógeno, se dejó recircular la solución con el H₂O₂ para homogeneizar el sistema durante 2 minutos, se tomó una muestra y se centrifugó para conocer la concentración inicial de H₂O₂ e inmediatamente se destapó el reactor para que la radiación solar interactúe con el catalizador y se diera inicio al proceso de decoloración. Se analizaron los diferentes parámetros durante todo el experimento: como el proceso de decoloración, se midió la materia orgánica en función de DQO, COT y el consumo de peróxido de hidrógeno, para los catalizadores que contienen hierro se midió un parámetro más que fue la cantidad de hierro que pierde el catalizador y por lo tanto pasó a la disolución. Los tiempos de muestreo fueron exactamente los mismos que a nivel de laboratorio. Una vez que se concluyeron los experimentos se recuperó el material del efluente ya tratado por sedimentación.

Todas las determinaciones de los parámetros en la degradación del colorante textil se hicieron de la misma manera que a nivel de laboratorio (apartado 3.5.2.1).



Fig. 3.2 Diagrama del esquema experimental a nivel de planta piloto



3.6 Curvas de calibración

Para llevar a cabo las diferentes determinaciones y darle seguimiento a la degradación del contaminante modelo (AR69) fue necesario primero determinar las diferentes curvas de calibración que son parte fundamental para la investigación. Estas curvas fueron la del colorante (AR69), la de hierro y la de la demanda química de oxígeno (DQO). Estas se describen en los siguientes apartados.

3.6.1 Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69

Para determinar la concentración del efluente en diferentes puntos de la reacción de decoloración se realizó una curva de calibración del AR69 para solo sustituir los valores de absorbancia y obtener directamente el valor de la concentración que le corresponde. La curva de calibración se preparó de la siguiente manera:

Se pesó 0.025 g de colorante (AR69), se diluyó en un matraz aforado de 250 mL para tener una concentración de 100 mgL⁻¹. Partiendo de la concentración de 100 mgL⁻¹ se realizaron diluciones en matraces volumétricos de 50 mL para obtener concentraciones de 80, 60, 40, 20, 10 y 5 mgL⁻¹. Se tomó una muestra de cada solución y se determinó la absorbancia en un espectrofotómetro CINTRA5 para el blanco se utilizó agua destilada. Se determinó primero la absorbancia de la muestra más concentrada en el espectrofotómetro para conocer la longitud de onda a la cual absorbe el colorante AR69. Al conocer todos los valores de las demás muestras se procedió a graficar la absorbancia contra la concentración del AR69. En la Figura 3.3 se presenta la curva de calibración para el AR69.

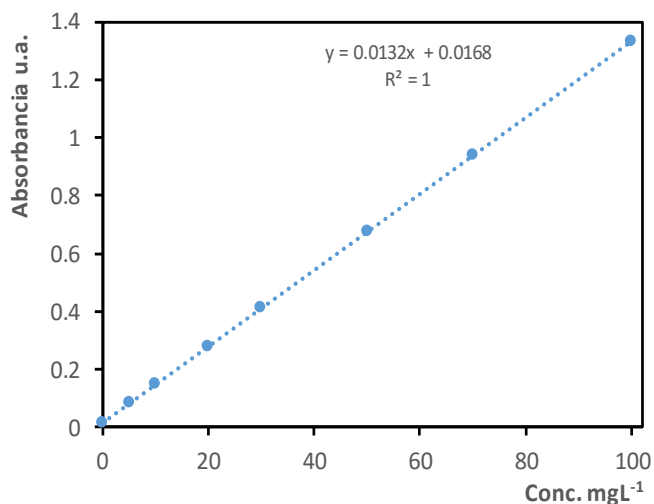


Fig. 3.3 Curva de calibración para el colorante textil AR69

3.6.2 Curva de calibración de hierro

Se determinó la cantidad de hierro que pierden los diferentes fotocatalizadores, para ellos se construyó una curva de calibración de hierro. Para construir la curva de calibración de hierro se empleó la siguiente metodología:

Se pesaron 0.14 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ los cuales 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).



Antes de obtener la curva de calibración fue necesario preparar las siguientes soluciones:

- Solución de *o*-fenantrolina. Se disolvió 0.1 g del compuesto en 80 mL de agua destilada a 80°C, se dejó enfriar 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 aforó a 100 mL con agua destilada.
- Solución amortiguadora (*buffer*, en inglés) de acetatos. Se disolvieron 8.3 g de acetato de sodio anhidro, se adicionaron 12 mL de ácido acético glacial y se aforó a 100 mL con agua destilada.

Se tomaron muestras de la solución patrón de hierro y se colocaron en matraces aforados para preparar las disoluciones de 2, 5, 10, 20, 30 y 50 mgL⁻¹. De cada disolución se tomó una muestra de 1 mL, se colocó en un tubo de ensayo y se adicionaron las diferentes soluciones en el siguiente 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 por 15 min.

Después, todas las muestras se miden en un espectrofotómetro UV-vis a una longitud de onda de 510nm. La curva de calibración para hierro se presenta en la Figura 3.4.

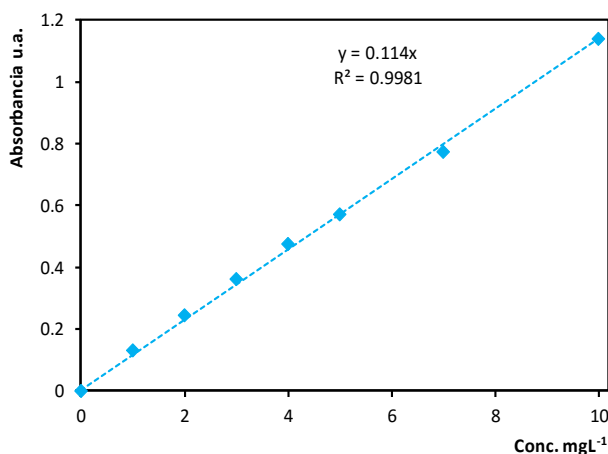


Fig. 3.4 Curva de calibración para el hierro

3.6.3 Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)

La eficiencia de los catalizadores se midió en función de la degradación de la materia orgánica presente y determinar el porcentaje de remoción con respecto al tiempo de reacción. 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 AgSO₄ 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 HgSO₄ y 167 mL de ácido sulfúrico concentrado. Toda la mezcla se aforó a 1 L con agua destilada. Finalmente se transvasó 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 O₂L⁻¹. Se prepararon diluciones para las concentraciones de 300, 100, 50 y 20 mg O₂L⁻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, 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 grafican los valores de la absorbancia contra los valores de la concentración. La curva de calibración para DQO se presenta en la Figura 3.5.

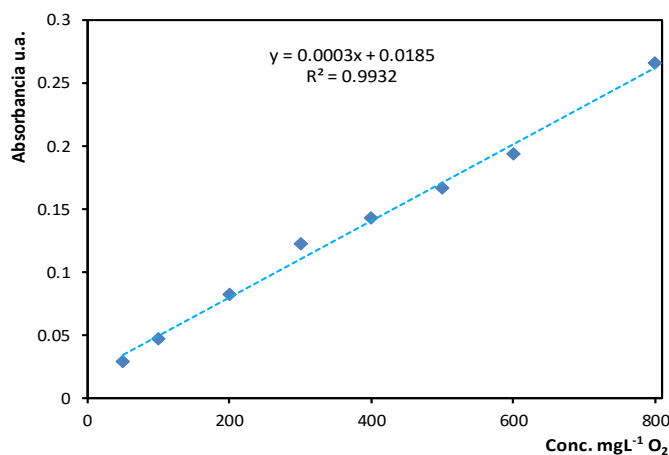


Fig. 3.5 Curva de calibración para la demanda química de oxígeno (DQO)

3.7 Análisis estadístico de los diferentes datos obtenidos

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

Todos los catalizadores se caracterizaron por las diferentes técnicas analíticas descritas en el apartado (3.5.1) para corroborar sus propiedades físicas.

4.1.1 SiO₂ (MCM-41)

Difracción de rayos X

Se llevó a cabo la caracterización para el material MCM-41. Como primera prueba se realizó el estudio de la difracción de rayos X para dicho material. En la Figura 4.1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la sílice (MCM-41), este análisis es a bajo ángulo para conocer el pico característico del material MCM-41. En éste se aprecia el pico característico para el material MCM-41, el cual se encuentra en el 2.2 2θ,° correspondiente al plano cristalino (100).

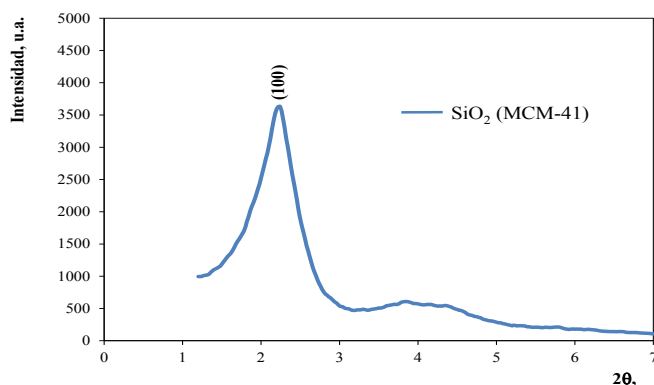


Fig. 4.1 Patrón de difracción de rayos X para el MCM-41 (sílice)

Área específica BET

Se realizó el análisis para determinar el área superficial del material empleando el método de Brunauer, Emmett y Teller (1938) encontrando los siguientes resultados. En la Figura 4.2 se tiene el comportamiento de adsorción-desorción de nitrógeno sobre la superficie del material. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, el material presentó la isoterma tipo IV para materiales mesoporosos y un ciclo de histéresis H1 que también es relacionado con el tipo de material mesoporoso (MCM-41).

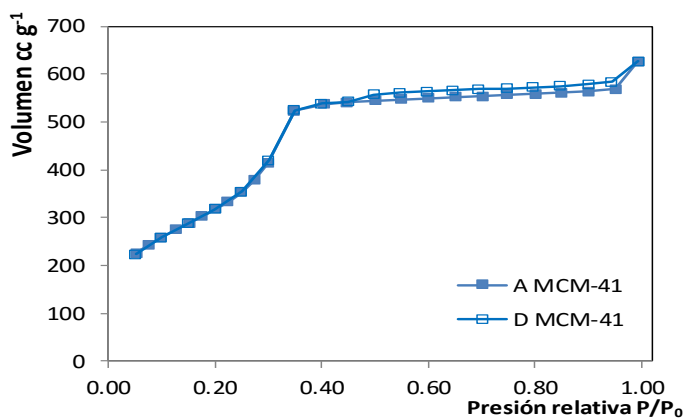


Fig. 4.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para el MCM-41

Los resultados para el material MCM-41 se presentan en la Tabla 4.1 que son los datos referentes al área específica BET. El material MCM-41 tiene un área específica mayor a 1000 m²g⁻¹.



Tabla 4.1 Datos del MCM-41

Material	Área (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
MCM-41	1164	11.9	0.34

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Continuando con la caracterización física de los materiales se tomaron las micrografías correspondientes al sustrato MCM-41 y en la Figura 4.3 se aprecia la micrografía del material MCM-41, en la cual se puede apreciar el arreglo hexagonal tubular característico para este material mesoporoso y que a la vez se compara con el análisis del área específica encontrándose una relación directa entre el área y la estructura del material, debido a que la estructura del material le confiere una gran área específica.

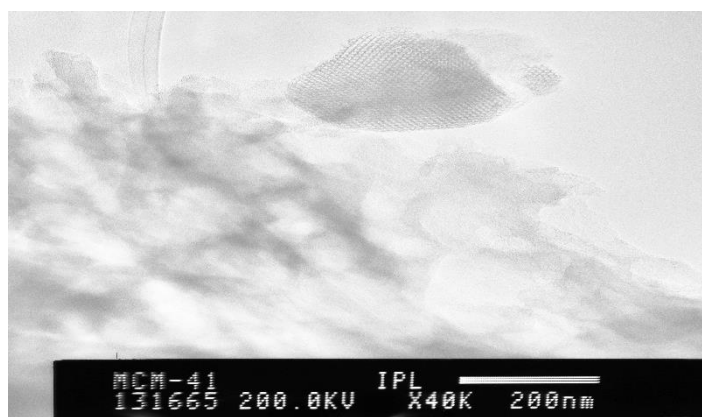


Fig. 4.3 Micrografía del MCM-41

Análisis del patrón de FT-IR

El análisis del patrón de FT-IR para el sustrato MCM-41 se presenta en la Figura 4.4 en esta se aprecian picos característicos a enlaces debidos a la sílice y oxígeno, además el material presentó grupos hidroxilo que están adsorbidos en la superficie del material. A 3400 y 1700 cm^{-1} se encuentran los picos característicos al estrechamiento de los grupos hidroxilo que se encuentran adsorbidos en el catalizador, a $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ están las vibraciones de los enlaces entre Si-O-Si (Popova y col., 2009). En este caso el patrón de FT-IR presentó un corte en el pico a los $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ esto se debió a que la muestra tuvo una concentración muy alta del MCM-41.

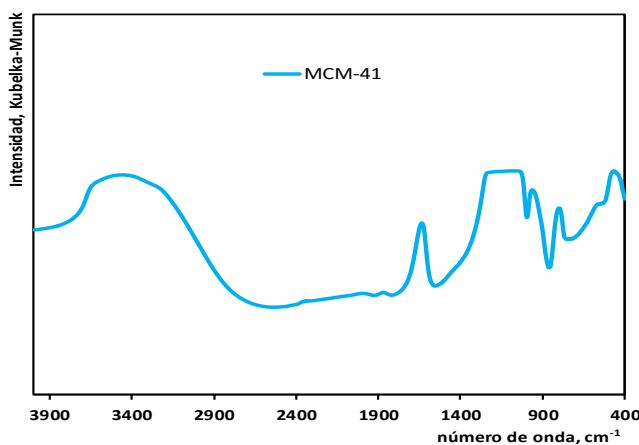


Fig. 4.4 Espectro de FT-IR del material MCM-41



4.1.2 SiO₂ (SBA-15)

Se realizó la caracterización para el otro sustrato que es el material SBA-15, presentado los siguientes resultados descritos en cada uno de los apartados.

Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos para el material SBA-15 se presenta en la Figura 4.5, este presentó tres picos característicos correspondientes al material SBA-15. Estos picos representan los planos cristalinos que presentaron difracción de rayos X, los planos hkl son: ((100), (110) y (200)) que son típicos para el material SBA-15.

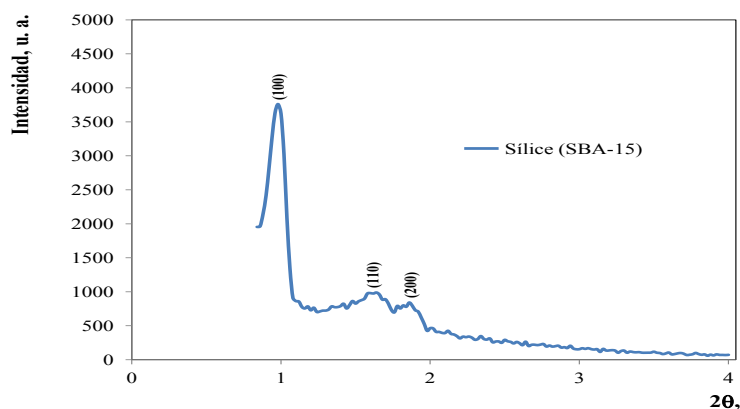


Fig. 4.5 Patrón de difracción de rayos X para el SBA-15

Área superficial BET

Se continúa con la caracterización del material SBA-15 para conocer el área específica que presenta el material. En la Figura 4.6 se presenta las curvas de adsorción-desorción de N₂ para el material SBA-15. Las isotermas descritas para el material SBA-15 son del tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC y además presentaron un ciclo de histéresis H1, que es característico para este material en particular. Los valores encontrados para el área superficial del material SBA-15 se presentan en la Tabla 4.2.

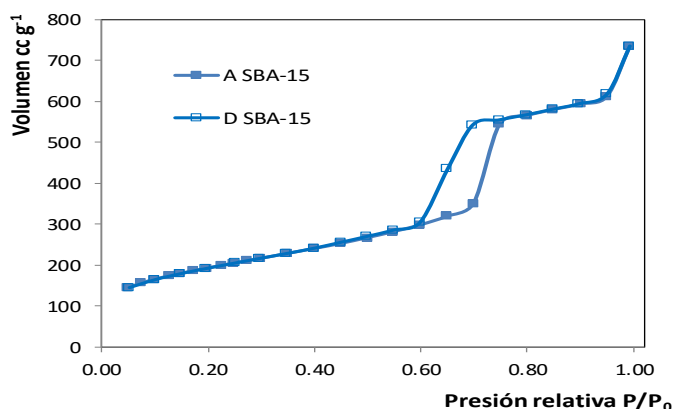


Fig. 4.6 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ sobre la superficie del SBA-15

Tabla 4.2 Características del área específica para el SBA-15

Material	Área (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
SBA-15	672	13.4	0.22



Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se tomaron varias micrografías del material SBA-15 para corroborar que el catalizador tiene la estructura característica de un material mesoporoso. En la Figura 4.7 se aprecia la estructura hexagonal tubular del material SBA-15. Además, al comparar con las otras técnicas se tiene la certeza de que se sintetizó de manera correcta el sustrato SBA-15.

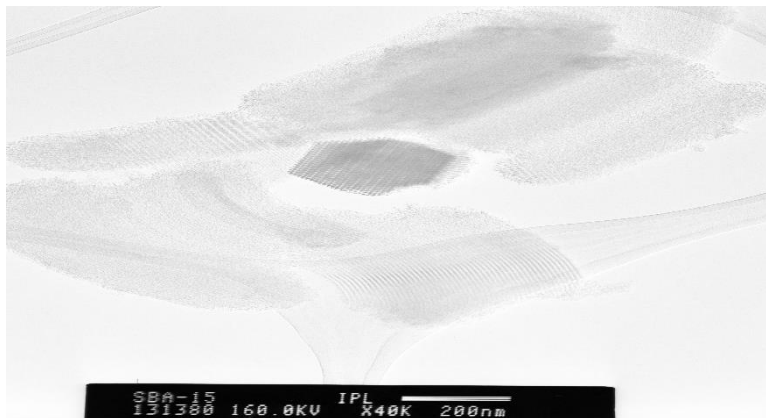


Fig. 4.7 Micrografía del SBA-15

Patrón de FT-IR

Efectuando la caracterización física del sustrato SBA-15 se analizó su patrón de FT-IR, el cual se presenta en la Figura 4.8, en ésta se aprecian picos característicos a enlaces debidos a la sílice, oxígeno y grupos hidroxilo, estos últimos están adsorbidos en la superficie del material. Estos picos se aprecian a 800 cm^{-1} donde se tiene al enlace Si-O-Si, a $3420\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ se debe a las vibraciones del enlace O-H y a 1089 cm^{-1} se tiene el enlace Si-O-Si (Trukhan y col., 2003). Como la cantidad del SBA-15 fue alta en la pastilla, al llevar acabo la determinación del patrón del FT-IR, el pico se corta por la alta concentración.

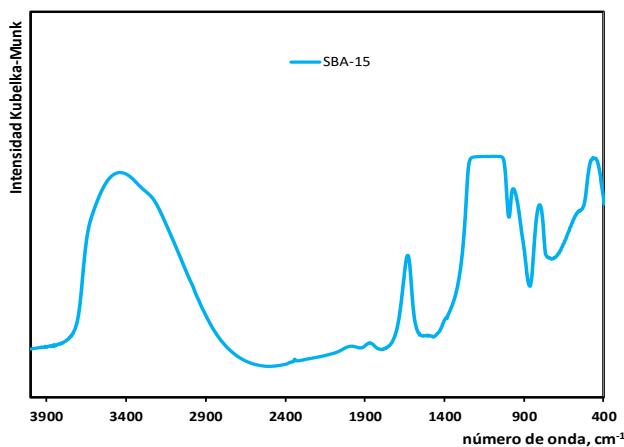


Fig. 4.8 Espectro de FT-IR del SBA-15

4.1.3 $\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)$ MCM-41

Se realizó la caracterización física para todos los materiales impregnados con dióxido de titanio soportados en el sustrato MCM-41. Para esta investigación se tuvieron seis materiales, a tres catalizadores se les adicionó el TiO_2 después de sintetizar el sustrato y a tres materiales se les adicionó el dióxido de titanio durante la síntesis del sustrato.



Todos los materiales se caracterizaron empleando las técnicas descritas en el capítulo anterior y se realizaron únicamente para los catalizadores calcinados a 550°C.

Difracción de rayos X

Los catalizadores que fueron impregnados con dióxido de titanio después de la síntesis del MCM-41 presentaron los patrones de difracción que se aprecian en la Figura 4.9. Se observaron picos característicos de difracción de rayos X para los planos cristalinos correspondientes a la fase cristalina anatasa ((101), (004), (200), (105) y (204)) y brookita (121), que presentaron los tres diferentes catalizadores.

El material de MCM-41 impregnado con 10% de dióxido de titanio (B) presentó picos característicos para la fase cristalina anatasa, los materiales impregnados con dióxido de titanio al 20 (C) y 40 % (D) presentaron la fase cristalina anatasa y además la fase cristalina brookita. El material impregnado al 40% presentó una mayor cantidad de la fase cristalina brookita que el material al 20%. Todos los catalizadores impregnados después de sintetizar el sustrato MCM-41 presentaron la fase cristalina anatasa que es la fase cristalina más reactiva del dióxido de titanio (Yin y col., 2001).

Los catalizadores a los cuales se les adicionó el dióxido de titanio durante la síntesis del sustrato (MCM-41) presentaron la fase cristalina anatasa para el TiO₂ y los patrones de difracción de rayos X se aprecian en la Figura 4.10.

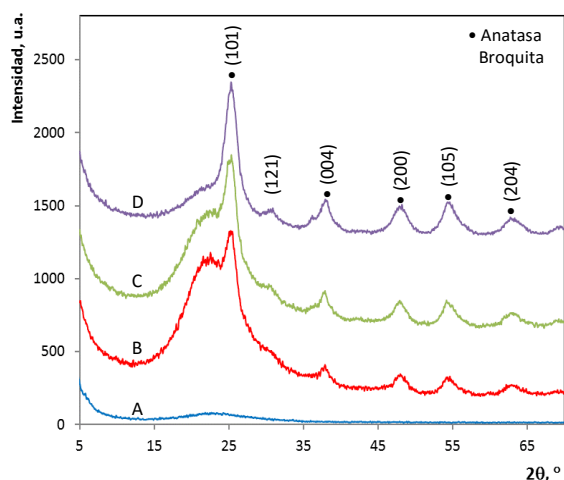


Fig. 4.9 Patrones de difracción de los catalizadores impregnados con TiO₂ después de la síntesis del MCM-41, A) MCM-41, B) MCM-41 10%, C) MCM-41 20% y D) MCM-41 40%

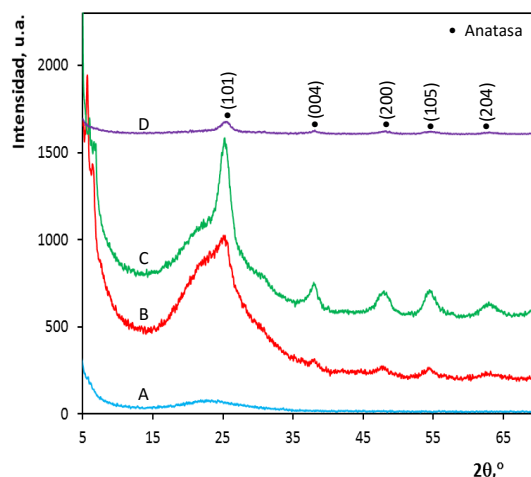


Fig. 4.10 Patrones de difracción para los catalizadores impregnados con TiO₂ durante la síntesis del MCM-41, A) MCM-41, B) MCM-41 10%, C) MCM-41 20% y D) MCM-41 40%

Para el catalizador impregnado con 10% de TiO₂ (B) presentó dos fases cristalinas anatasa y rutilo. Además, el pico de difracción del plano hkl (101) fue de baja intensidad debido a que la temperatura no favoreció la formación de la fase cristalina anatasa. El material impregnado al 20% (C) presentó únicamente la fase cristalina anatasa. El material impregnado con el 40% (D) presentó intensidades menores en sus picos de difracción de rayos X comparados con los demás catalizadores, por lo que en la Figura 4.10 sólo se aprecia una línea, este material presentó únicamente la fase cristalina anatasa.

Para todos los catalizadores se llevó a cabo el cálculo del tamaño promedio del cristal, para ello se tomó en consideración únicamente el pico de la fase cristalina anatasa correspondiente al plano cristalino hkl (101). Se empleó la ecuación de Scherrer:



$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM(s) * \text{Cos}\theta}$$

4.1

Donde:

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada

FWHM (s) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

θ es la posición del pico de difracción

β es el tamaño promedio del cristal

Empleando la Ecuación de Scherrer se calculó el promedio de cristal para cada catalizador y los resultados están en la Tabla 4.3. Se observó que el catalizador impregnado con el 10% en masa de TiO_2 después de obtener el MCM-41 presentó el tamaño de cristal más grande con 9.3 nm. El punto de adición del TiO_2 en los catalizadores presentó una disminución en el tamaño de cristal para los catalizadores impregnados durante de la síntesis.

Tabla 4.3 Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores soportados en MCM-41

Catalizador	Tamaño promedio del cristal (nm)
MCM-41 después 10% en masa (B)	9.3
MCM-41 después 20% en masa (C)	7
MCM-41 después 40% en masa (D)	6.1
MCM-41 durante 10% en masa (A)	No se pudo determinar
MCM-41 durante 20% en masa (B)	6.7
MCM-41 durante 40% en masa (C)	7.6

Área específica BET

Se analizó cada material para conocer el área específica de cada uno de ellos. En las Figuras 4.11 y 4.12 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los diferentes catalizadores.

Todos presentaron isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC la isoterma es del tipo número cuatro que corresponde a los materiales mesoporosos y a su vez presentaron un ciclo de histéresis que corresponde a la clasificación H1 para el material MCM-41.

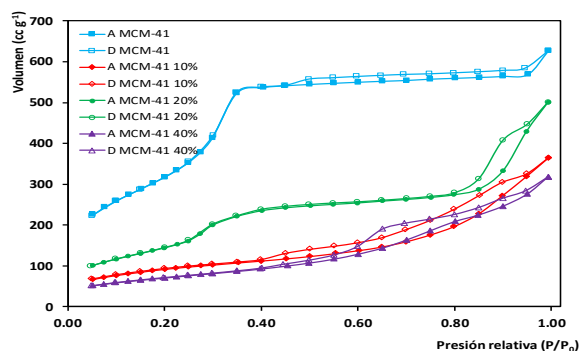


Fig. 4.11 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio después de sintetizar el MCM-41

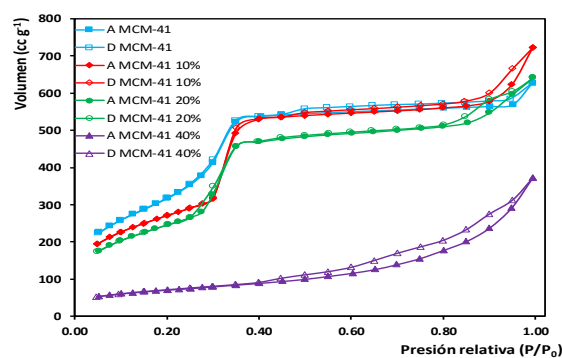


Fig. 4.12 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41



Para los catalizadores que son impregnados con una alta concentración de dióxido de titanio se presentó la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno número tres con respecto a la clasificación IUPAC, la cual indica una baja interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

El ciclo de histéresis que tuvo esta isoterma fue debido al mecanismo de llenado y vaciado de los poros. Al impregnar el catalizador una vez sintetizado el sustrato (MCM-41) con las diferentes concentraciones de dióxido de titanio la estructura del MCM-41 fue afectada y se vio reflejado en el comportamiento de la adsorción-desorción del nitrógeno en la superficie del catalizador. Con los materiales a los cuales se les incorporó el dióxido de titanio durante la síntesis del sustrato (MCM-41), la estructura de estos materiales no fue colapsada con las bajas concentraciones, sin embargo, con una cantidad alta de dióxido de titanio la estructura sufrió un colapso.

Los datos de área específica para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio después de obtener el MCM-41 se presentan en la Tabla 4.4 y para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41 están en la Tabla 4.5, estos datos fueron obtenidos al emplear el método de Brunauer, Emmett y Teller.

Tabla 4.4 Características para los catalizadores impregnados después de obtener al MCM-41

Material	Área superficial (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
MCM-41	1164	11.9	0.34
MCM-41 10%	315	13.4	0.10
MCM-41 20%	530	11.6	0.15
MCM-41 40%	256	12.4	0.07

Tabla 4.5 Características para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41

Material	Área superficial (m^2g^{-1})	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
MCM-41	1164	11.9	0.34
MCM-41 10%	985	12.2	0.30
MCM-41 20%	901	11.9	0.26
MCM-41 40%	244	13.2	0.08

Los catalizadores sintetizados después de obtener el MCM-41 presentaron una gran variación en el área específica, de acuerdo con la cantidad de dióxido de titanio con la cual fueron impregnados. El área específica tiende a disminuir; sin embargo, para el catalizador con el 20% de dióxido de titanio el área se incrementa, esto pudo deberse a que el dióxido de titanio tiende a aglomerarse y formó películas que dieron el incremento en el área. En el caso del catalizador con la cantidad más alta de dióxido de titanio se presentó una disminución significativa del área debido a que la alta concentración del dióxido de titanio colapsó gran parte de la estructura del MCM-41, al disminuir la estructura, el área específica del catalizador también disminuyó. Otro aspecto importante es que al incorporar el TiO_2 a la superficie del MCM-41 empleando un método de post-síntesis el diámetro del poro se incrementó y además se bloquearon los poros reduciendo su volumen.

En los catalizadores que son impregnados con TiO_2 durante la síntesis del MCM-41 se observó que el área específica disminuye conforme se aumentó la cantidad de TiO_2 , pero el área específica resultante para los catalizadores impregnados es muy semejante a la del material blanco (MCM-41); sin embargo, al impregnar el catalizador con la cantidad más alta de dióxido de titanio el área decreció en gran medida. Esto fue resultado de adicionar una alta concentración de dióxido de titanio lo que impidió la formación de la estructura hexagonal tubular del MCM-41 y el TiO_2 se aglomeró disminuyendo el área específica. De igual manera el adicionar al TiO_2 a la estructura del MCM-41 el tamaño del poro se



incrementó ligeramente y el volumen del poro se redujo considerablemente con respecto al material MCM-41 sin impregnar. El comportamiento en las isotermas de adsorción se apreció que el catalizador con la cantidad más alta de TiO_2 presentó una adsorción diferente a la presentada por los dos catalizadores (10 y 20% en masa de TiO_2).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se prepararon las muestras para realizar la toma de las micrografías y estas se pueden apreciar en la Figura 4.13 para los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del MCM-41 y en la Figura 4.14 para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41.

Para los catalizadores impregnados después de la síntesis del MCM-41 se observó que para el catalizador con la concentración más baja de TiO_2 la estructura del MCM-41 se conservó en gran medida y en la Figura 4.13 a) se observa la estructura del MCM-41 y algunos puntos donde se tiene el dióxido de titanio, en las partes más oscuras se tiene la aglomeración de las partículas de TiO_2 .

Para la Figura del b) se tiene el catalizador impregnado con el 20% y en este se aprecia que la estructura del catalizador se redujo y se observaron más partes oscuras debidas a la aglomeración del TiO_2 .

En la Figura del c) se tiene el catalizador con la cantidad más alta de TiO_2 y la estructura del sustrato no se aprecia en la micrografía, esto se debió a que cantidades muy altas de TiO_2 destruyen en su totalidad la estructura del sustrato.

Para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41 se tienen las micrografías que aparecen en la Figura 4.14. Para la Figura del d) se tiene el catalizador al 10% en masa de TiO_2 , en la micrografía se puede observar la estructura del MCM-41 y además se ven puntos oscuros debidos a las partículas de TiO_2 soportadas en él, como es la concentración más baja la aglomeración de dichas partículas es menor.

Para la Figura del e) se tiene el catalizador al 20% TiO_2 se aprecia que el catalizador conservó la estructura del MCM-41 en mayor medida y la aglomeración de las partículas de TiO_2 fue mayor, debido al aumento de la concentración del TiO_2 y para la Figura del f) se tiene el catalizador al 40% TiO_2 el cual perdió la estructura del sustrato y es casi completamente amorfo. El valor del área específica para los catalizadores con la cantidad más alta de TiO_2 sintetizados por los dos métodos fue dado por el material de sílice sin estructura (amorfo) y la cantidad de dióxido de titanio que se aglomeró.

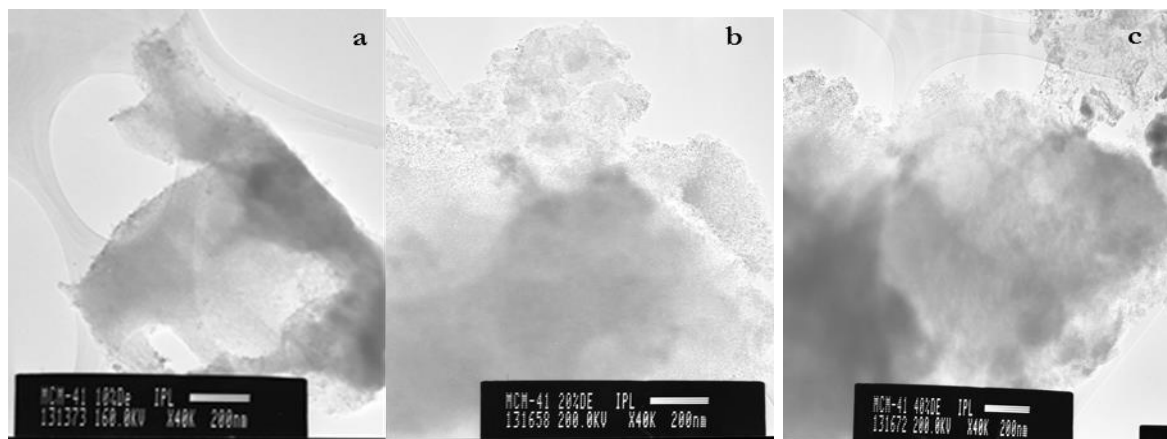


Fig. 4.13 Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del MCM-41, a) al 10%, b) 20% y c) 40% en masa respectivamente

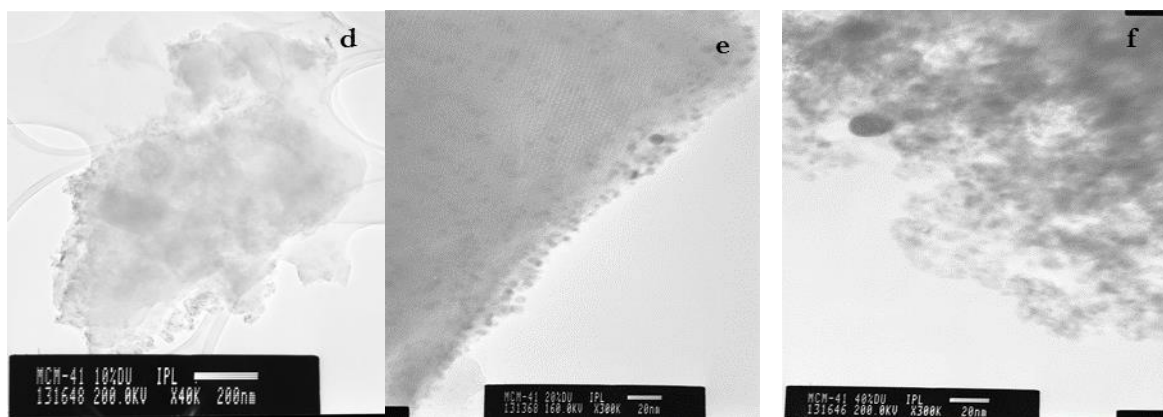


Fig. 4.14 Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO_2 adicionado durante la síntesis del MCM-41, d) 10%, e) 20% y f) 40% en masa respectivamente

Patrones de FT-IR para todos los materiales soportados en MCM-41

Se llevaron a cabo los diferentes análisis para obtener los patrones de FT-IR de los catalizadores que tienen al MCM-41 como sustrato. Los patrones FT-IR para los materiales impregnados después de la síntesis se presentan en la Figura 4.15 y para los catalizadores impregnados durante la síntesis se observan en la Figura 4.16.

Los seis catalizadores presentaron dos diferencias entre ellos que una fue la cantidad de TiO_2 que fue impregnada y la otra fue el punto de incorporación del TiO_2 . Por estas razones la diferencia entre dichos catalizadores no puede observarse al emplear esta técnica. Debido a que los resultados obtenidos fueron los tipos de enlaces que se encuentran en los catalizadores, al tener al dióxido de silicio, dióxido de titanio y agua en común para todos, fueron los principales elementos que aparecieron en las determinaciones. Por tal motivo los espectros son muy semejantes entre ellos. La explicación para los patrones de FT-IR para los 6 catalizadores se dio de manera general.

En los patrones de FT-IR que se encuentran en la Figura 4.15 de los catalizadores impregnados después de sintetizar al sustrato (MCM-41) y en la Figura 4.16 catalizadores impregnados durante la síntesis del sustrato (MCM-41) se tiene que, en ambos casos, se apreciaron picos característicos a enlaces debidos a la sílice, dióxido de titanio e hidróxidos que están presentes en todos los catalizadores.

El pico que se observa en el rango de $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ se debió al enlace Ti-O-Si . En la región de los 3400 y 1700 cm^{-1} se presentaron los picos debidos a los grupos hidroxilo que se encontraron adsorbidos en la superficie del catalizador y en la zona de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se presentó el pico característico debido a las vibraciones de los enlaces entre Si-O-Si (Wen-Ting y col., 2009).

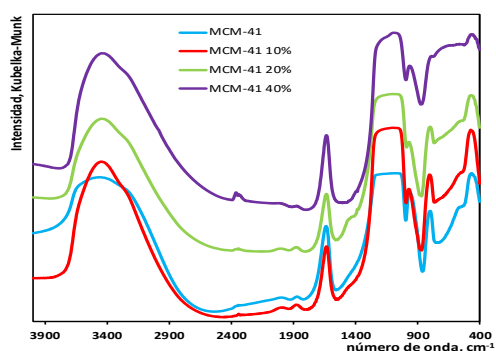


Fig. 4.15 Espectros de FT-IR para los catalizadores impregnados después de la síntesis del MCM-41

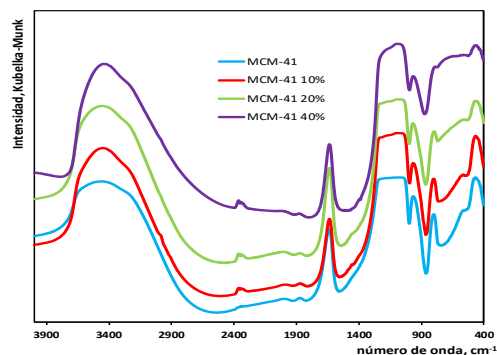


Fig. 4.16 Espectros de FT-IR para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41



Con todos los resultados de la caracterización física para los catalizadores soportados en MCM-41 se presentaron claras diferencias entre ellos como fueron las fases cristalinas, aun cuando se mantuvieron constantes las condiciones de síntesis principalmente la temperatura de calcinación. La cantidad de dióxido de titanio que fue impregnada en los diferentes catalizadores tuvo una relación directa con la destrucción de la estructura del sustrato (MCM-41). Al comparar los dos métodos de síntesis se corroboró que la adición posterior o intermedia del dióxido de titanio en el sustrato marcó un paso importante en la obtención de catalizadores que mantuvieron la estructura del sustrato y que estuvo en función de la cantidad de TiO_2 impregnado.

Se tienen diferencias importantes en los catalizadores que al ser caracterizados catalíticamente se probaron si estas características fueron benéficas o perjudiciales en el proceso de decoloración y en la remoción de la materia orgánica.

4.1.4 $\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)$ SBA-15

Se llevó a cabo la caracterización para los catalizadores impregnados con TiO_2 y soportados en sílice mesoporosa SBA-15, obteniendo los diferentes resultados descritos en los siguientes apartados.

Difracción de rayos X

Se analizaron todos los catalizadores soportados en SBA-15. Primero se tuvieron los resultados de los catalizadores impregnados con TiO_2 después de sintetizar el sustrato SBA-15 y se encuentran en la Figura 4.17 y posteriormente los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis del SBA-15 se presentan en la Figura 4.18. Con los catalizadores impregnados después de la síntesis del SBA-15 se tuvo que todos los catalizadores presentaron picos característicos de difracción de rayos X para la fase cristalina anatasa que corresponden a los planos hkl ((101), (004), (200), (105) y (204)), únicamente para el catalizador impregnado con el 40% de dióxido de titanio (D) presentó dos fases cristalinas para TiO_2 la anatasa y el rutilo, esta última en mayor proporción.

En el caso de los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del SBA-15 todos presentaron únicamente la fase cristalina anatasa. Los picos característicos de difracción de rayos X para esta fase cristalina fueron los planos hkl ((101), (004), (200), (105) y (204)).

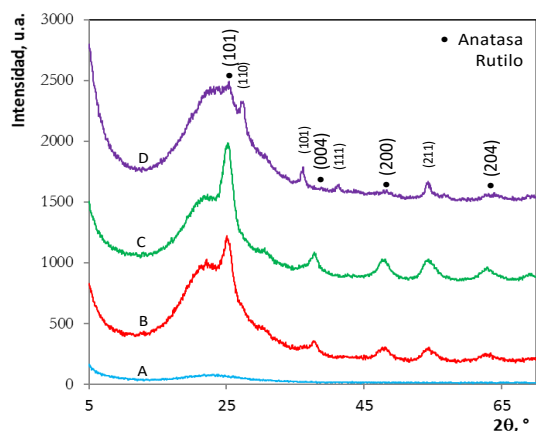


Fig. 4.17 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores impregnados con TiO_2 después de obtener la sílice SBA-15, A) SBA-15, B) SBA-15 10%, C) SBA-15 20% y D) SBA-15 40%

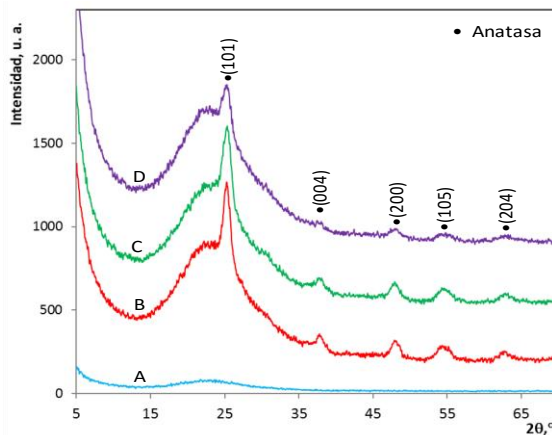


Fig. 4.18 Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis de la sílice SBA-15, A) SBA-15, B) SBA-15 10%, C) SBA-15 20% y D) SBA-15 40%



Se llevó a cabo el análisis para determinar el tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores tomando en consideración únicamente al pico de la fase cristalina anatasa correspondiente al plano cristalino hkl (101). Se empleó la ecuación de Scherrer y los valores encontrados del tamaño de cristal para los diferentes catalizadores se encuentran en la Tabla 4.6. El catalizador con la cantidad más alta de TiO_2 impregnado después de la síntesis del SBA-15 no se determinó el tamaño de cristal debido a que la cantidad de la fase cristalina anatasa es muy pequeña. El impregnar el dióxido de titanio durante la síntesis del SBA-15 provocó un incremento en el tamaño del cristal en comparación con los catalizadores impregnados después de la síntesis del SBA-15.

Esta diferencia en el tamaño del cristal para los diferentes catalizadores afectó la actividad catalítica que presentaron.

Tabla 4.6 Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores soportados en SBA-15

Catalizador	Tamaño promedio del cristal (nm)
SBA-15 después 10% en masa (B)	7.8
SBA-15 después 20% en masa (C)	5.96
SBA-15 después 40% en masa (D)	No se pudo determinar
SBA-15 durante 10% en masa (B)	9.8
SBA-15 durante 20% en masa (C)	8.4
SBA-15 durante 40% en masa (D)	10.2

Área específica BET

Para todos los catalizadores se llevó a cabo la determinación de área específica empleando la medición de adsorción-desorción de nitrógeno en la superficie del catalizador, para obtener el dato de área específica se utilizó el método de Brunauer, Emmett y Teller, 1938. En la Figura 4.19 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores que fueron impregnados después de sintetizar el sustrato (SBA-15) y en la Figura 4.20 se tienen las isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del sustrato (SBA-15).

Para los catalizadores impregnados después de obtener el sustrato (SBA-15) se presentaron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno muy parecidas entre ellos, aun cuando las cantidades de TiO_2 fueron diferentes. Las isotermas de estos catalizadores son del tipo IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, que corresponde a los materiales mesoporosos. Además, presentaron un ciclo de histéresis que corresponde al H1, también característico para estos materiales.

En el caso del catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 se presentó un comportamiento muy similar al sustrato sin impregnar. Para los catalizadores impregnados con TiO_2 al 10 y al 20% en masa presentaron isotermas muy similares entre ellos.

Para los catalizadores impregnados durante de la síntesis del SBA-15 presentaron un comportamiento semejante entre ellos aun para las diferentes concentraciones de dióxido de titanio. La clasificación para estas isotermas fue la número IV que corresponde a materiales mesoporosos, empleando la clasificación IUPAC, a su vez presentaron un ciclo de histéresis que las clasifica como H1 para materiales del mismo tipo.

Los catalizadores impregnados con el 10 y el 20% en masa de dióxido de titanio presentaron isotermas muy semejantes entre ellos. En el caso del catalizador impregnado con la concentración más alta de TiO_2 (40% en masa) presentó una mayor absorción de N_2 en su superficie.

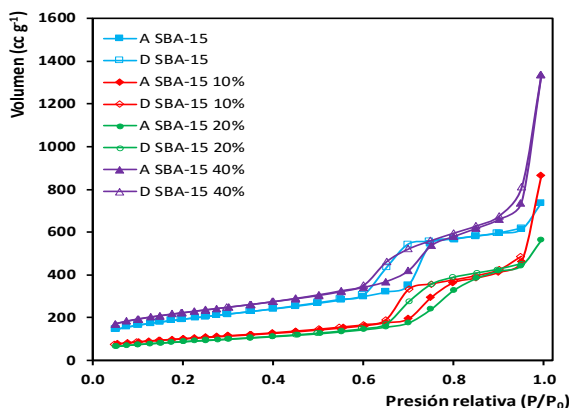


Fig. 4.19 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores impregnados después de sintetizar el SBA-15

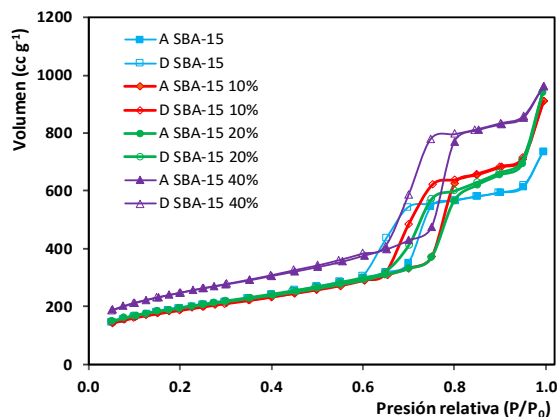


Fig. 4.20 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores impregnados durante la síntesis del SBA-15

En las Tablas 4.7 y 4.8 se presentan los valores para el área específica para todos los catalizadores soportados después de la síntesis y durante la síntesis del SBA-15 respectivamente.

Para los catalizadores impregnados después de sintetizar el sustrato SBA-15 se tiene una disminución del área con respecto al blanco que fue debido a la cantidad de dióxido de titanio que se impregnó, sin embargo, el catalizador que tiene la cantidad más alta en dióxido de titanio presentó un aumento en el área superficial, esto se debió a que las partículas de dióxido de titanio tienden a aglomerarse y formar capas lo que produjo un incremento en el área. Además, el diámetro de poro presentó una disminución, con respecto al valor del sustrato sin impregnar. El volumen del poro sufrió una modificación al adicionar el dióxido de titanio ya que se fue reduciendo conforme se incrementó la cantidad de TiO₂. Sin embargo, el catalizador con la carga más alta de TiO₂ incrementó el valor del diámetro de poro y del volumen del poro respecto a los valores del sustrato.

Los catalizadores impregnados con dióxido de titanio durante la síntesis del sustrato (SBA-15) presentaron características similares en el valor del área específica con respecto al blanco. Se observó una disminución o un aumento no significativo del área específica de los catalizadores impregnados con el 10% y el 20% de dióxido de titanio. Al emplear este tipo de síntesis donde se incorporó el dióxido de titanio en un paso intermedio la estructura se comportó sin variación significativa. Esto representó una ventaja ya que se buscaba obtener un catalizador con un área específica alta. Para los catalizadores impregnados con el 10 y el 20% en masa de TiO₂ no presentaron una modificación en los valores del diámetro y el volumen del poro.

El catalizador impregnado con la cantidad más alta de dióxido de titanio durante la síntesis del SBA-15 presentó un área más alta con respecto al blanco (SBA-15). Esto se debió a que al agregar una carga tan alta de dióxido de titanio formó capas donde se aglomeró contribuyendo a un incremento del área superficial y además el SBA-15 no presentó estructura por lo que, el área específica correspondió al TiO₂ impregnado en las partículas de SiO₂, además, el volumen se incrementó por la adición y la formación de las capas de TiO₂.

Tabla 4.7 Propiedades de los catalizadores impregnados con TiO₂ después de sintetizar el SBA-15

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm ³ g ⁻¹
SBA-15	672	13.4	0.22
SBA-15 10%	351	13.2	0.11
SBA-15 20%	308	13.1	0.10
SBA-15 40%	770	13.7	0.26



Tabla 4.8 Propiedades de los catalizadores impregnados con TiO₂ durante la síntesis del SBA-15

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro Å	Volumen de poro cm ³ g ⁻¹
SBA-15	672	13.4	0.22
SBA-15 10%	656	13.5	0.22
SBA-15 20%	674	13.5	0.22
SBA-15 40%	863	13.4	0.28

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se analizaron los catalizadores soportados en SBA-15 empleando los dos puntos de adición de TiO₂ y comprobar las posibles diferencias que tuvieron dichos catalizadores. Se llevó a cabo el análisis por microscopía electrónica de transmisión y se obtuvieron las diferentes micrografías, estas se pueden apreciar en las Figuras 4.21 y 4.22.

En la Figura 4.21 se presentan las micrografías de los catalizadores impregnados después de la síntesis del sustrato. En ellas se apreció claramente que al aumentar la cantidad de dióxido de titanio la estructura del soporte decreció debido a la carga del TiO₂ y finalmente se tuvo un catalizador casi amorfo impregnado con una concentración alta de TiO₂.

En la Figura 4.21 del g) se tiene la micrografía del catalizador impregnado al 10%, en la cual se aprecia que prevaleció la estructura del SBA-15 después de impregnar la cantidad de TiO₂, en el h) se tiene el catalizador impregnado con el 20% de TiO₂ se pudo observar que al incrementar la cantidad de TiO₂ el SBA-15 perdió parte de su estructura y se observaron partes más oscuras debido a la aglomeración de las partículas de TiO₂ y en el i) el catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO₂ se presentó un colapso de la estructura del SBA-15 y las partículas de TiO₂ se aglomeraron en gran parte del área del sustrato.

Para los catalizadores impregnados con TiO₂ durante la síntesis del sustrato se obtuvieron las micrografías correspondientes a dichos catalizadores, en la Figura 4.22 se observa en el j) se tiene el catalizador impregnado con el 10%, en el k) se tiene al catalizador impregnado con el 20% y en el l) se tiene el catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO₂.

En las micrografías se pudo apreciar que los catalizadores impregnados con las primeras dos cantidades de TiO₂ (10 y 20% en masa de TiO₂) conservaron la estructura del SBA-15, para el catalizador que tuvo la concentración más alta en dióxido de titanio presentó una disminución significativa en el valor del área específica y en la micrografía de dicho material se observó el colapso de la estructura ya que únicamente se apreciaron muchas partículas sin orden como en un material amorfo y sobre estas partículas se depositó el TiO₂, dando el incremento en el área y la modificación de su superficie por la gran cantidad de partículas amorfas.

Comparando los catalizadores iniciando por la variación en el punto de adición del TiO₂, los catalizadores con el 10 y el 20% en masa de TiO₂ presentaron una diferencia significativa en el área específica que, para unos catalizadores disminuyó más de la mitad del valor del área del sustrato sin impregnar (después de sintetizar el SBA-15) y, en otro caso, los catalizadores conservaron el valor del área específica que le brindó el SBA-15 (durante la síntesis del SBA-15). Sin embargo, al aumentar drásticamente la cantidad de TiO₂ a impregnar en el catalizador la meso-estructura colapsó y debido a las aglomeraciones formadas por las partículas del TiO₂ en la superficie de los catalizadores se dio el incremento en su área específica.

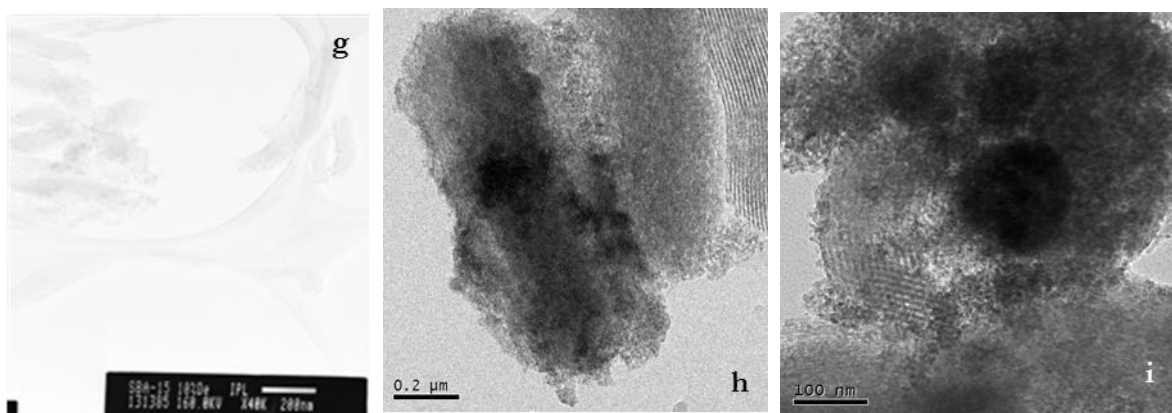


Fig. 4.21 Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del SBA-15, g) al 10%, h) 20% y i) 40% en masa respectivamente



Fig. 4.22 Micrografías de los catalizadores impregnados con TiO_2 adicionado durante la síntesis del SBA-15, j) 10%, k) 20% y L) 40% en masa respectivamente

Patrones de FT-IR para los materiales soportados en SBA-15

Todos los catalizadores fueron caracterizados y se obtuvieron sus patrones de FT-IR para cada uno de ellos. En la Figura 4.23 se tienen los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del SBA-15 y en la Figura 4.24 se tienen los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis del SBA-15. La principal diferencia entre todos los catalizadores fue el punto en el cual se incorporó el dióxido de titanio. Todos los catalizadores tuvieron en su estructura al dióxido de silicio y al dióxido de titanio, principalmente solo que se tuvieron en diferentes concentraciones. La técnica de espectroscopía FT-IR proporcionó la información de los enlaces que formaron las especies de silicio y titanio, así como del agua que esta adsorbida en la superficie. Por esta razón los patrones tanto de los catalizadores impregnados con TiO_2 después y durante la síntesis del SBA-15 presentaron picos en las mismas regiones debido a los enlaces y la interacción de estos dos óxidos.

Para todos los patrones se apreciaron picos característicos a los enlaces debidos a la sílice y a los grupos hidroxilo que están adsorbidos en la superficie del material. En la región de 800 cm^{-1} se tuvo un pico debido al enlace Si-O-Si, en la región de $3420\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ se presentó un pico debido a las vibraciones del enlace O-H y en la región de 1089 cm^{-1} se tuvo un pico debido al enlace Si-O-Si (Trukhan y col., 2003) En el caso del enlace Si-O-Ti no se menciona una posición en el espectro debido a que no se precisa en la literatura.

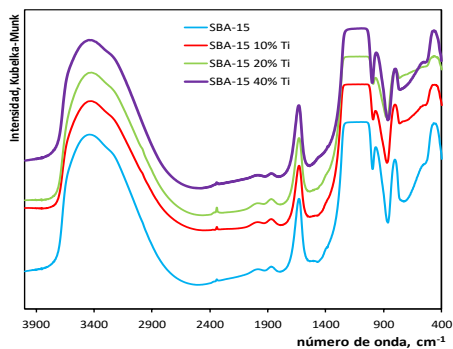


Fig. 4.23 Espectros FT-IR de los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis del SBA-15

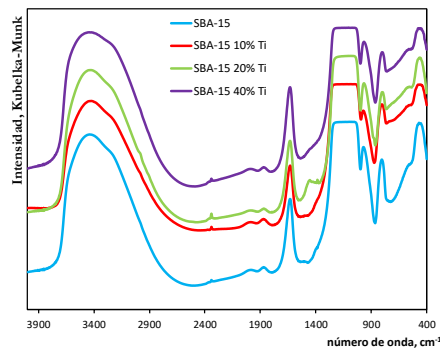


Fig. 4.24 Espectros FT-IR de los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis del SBA-15

4.1.5 Catalizadores compuestos impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro

Para continuar con la caracterización de los catalizadores a nivel de laboratorio primero se probaron los 12 catalizadores, 6 soportados en MCM-41 y 6 soportados en SBA-15. De estos 12 catalizadores solo se eligió trabajar con dos debido a que presentaron la actividad catalítica más alta en función de la remoción de la materia orgánica medida como DQO y COT, además tuvieron los tiempos de decoloración más cortos. Estos resultados se presentan en el apartado 4.2.1 de este trabajo. Los catalizadores seleccionados fueron: el catalizador con el 40% en masa de dióxido de titanio impregnado después de la síntesis en SBA-15 y el otro fue el catalizador con 40% en masa de dióxido de titanio impregnado durante la síntesis en MCM-41. Además, estos dos catalizadores se compararon con un catalizador comercial que fue Degussa P25. Los tres catalizadores se impregnaron con cinco diferentes concentraciones de hierro (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa) y se caracterizaron por las diferentes técnicas de análisis. A continuación, se explica cada una de ellas.

Difracción de rayos X

Se llevó a cabo la caracterización de difracción de rayos X de los catalizadores que fueron dopados con las diferentes concentraciones de hierro. En la Figura 4.25 se tienen los patrones de difracción para los catalizadores que tienen como soporte al SBA-15, en la Figura 4.26 se tienen los patrones de difracción para los catalizadores que tienen como soporte al MCM-41 y en la Figura 4.27 se tienen los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores que tienen como soporte Degussa P25.

Todos los catalizadores soportados en SBA-15 dopados con las 5 cantidades de hierro presentaron diferencias importantes con respecto a las fases cristalinas que presentó el catalizador que únicamente contenía TiO_2 al 40% en masa. El catalizador impregnado únicamente con TiO_2 (B) presentó las fases cristalinas rutilo y anatasa, la fase cristalina de rutilo en mayor proporción. En cambio, para todos los catalizadores dopados con hierro que partieron del mismo catalizador, las fases cristalinas cambiaron, presentando en mayor proporción la fase cristalina anatasa seguida por la fase cristalina brookita. No se presentaron picos de difracción de rayos X o fases cristalinas con respecto a hierro debido a que las cantidades empleadas para los diferentes catalizadores son demasiado bajas o son tan pequeñas que salen del límite de detección del equipo. El adicionar hierro en diferentes proporciones al catalizador impregnado con TiO_2 al 40% en masa empleando como soporte el SBA-15 favoreció el crecimiento de la fase cristalina anatasa en mayor proporción y en menor grado se presentó la fase cristalina brookita. Los planos cristalinos (hkl) correspondientes a la fase cristalina anatasa fueron: ((101), (004) y (200)). Los planos cristalinos correspondientes para la fase cristalina brookita fueron: ((111), (120), (131), (231) y (160)). Para los catalizadores dopados con hierro y soportados en MCM-41 se presentan todos los patrones de difracción de rayos X en la Figura 4.26.



El adicionar hierro en diferentes cantidades al catalizador que únicamente contiene TiO_2 provocó la desaparición de la fase cristalina rutilo y propició el crecimiento de la fase cristalina anatasa, así como, el crecimiento de la fase cristalina brookita en menor medida con respecto a la fase cristalina anatasa. Sin embargo, en algunos catalizadores con las concentraciones de 0.1 (C), 0.2 (D) y 0.7% (G) en masa de hierro tuvieron una fase diferente a los demás catalizadores, esta fase fue la de óxido de titanio.

Comparando los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en SBA-15 con los catalizadores soportados en MCM-41 se tiene que los 10 catalizadores presentaron las fases cristalinas anatasa y brookita, sin embargo, solo tres de los diez catalizadores presentaron la fase de óxido de titanio. Esto puede reflejar un aumento o una disminución en su actividad catalítica al degradar la molécula del colorante textil. Para comparar la eficiencia de los catalizadores sintetizados en el laboratorio se probó un material comercial que fue Degussa P25, el cual fue modificado adicionándole las mismas cantidades de hierro y posteriormente caracterizado empleando las mismas técnicas de caracterización. En la Figura 4.27 se presentan los patrones de difracción de rayos X del material comercial dopado con las 5 cantidades de hierro. Los patrones de difracción para los materiales modificados de Degussa P25 presentaron las mismas fases cristalinas que el material comercial sin modificar (anatasa y de rutilo). El adicionar hierro en diferentes cantidades al material comercial no modificó sus fases cristalinas. Todos los materiales modificados con las diferentes cantidades de hierro en el material comercial Degussa P25 presentaron un patrón de difracción de rayos X muy similar entre ellos.

Los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio presentaron las fases cristalinas de anatasa, brookita para todos ellos y en tres catalizadores presentaron además la fase de óxido de titanio. En el caso de los materiales comerciales modificados presentaron las fases cristalinas de anatasa y de rutilo. La diferencia en las fases cristalinas presentes en los diferentes catalizadores puede favorecer a un incremento o decremento en la actividad catalítica y por ende en la degradación de la molécula del colorante textil. Se llevó a cabo el cálculo del tamaño promedio del cristal empleando la ecuación de Scherrer para todos los catalizadores, solo se tomó en cuenta el pico de la fase cristalina anatasa correspondiente al plano cristalino hkl (101) y los resultados se pueden observar en la Tabla 4.9. Al adicionar hierro a los catalizadores impregnados con TiO_2 y soportados en los materiales mesoporosos permitió el crecimiento de la fase cristalina anatasa en mayor grado, además, el tamaño de cristal disminuyó con respecto al presentado por los catalizadores impregnados únicamente con dióxido de titanio. Se puede observar que el tamaño del cristal para todos los catalizadores mesoporosos fue de alrededor de 5 nm, en cambio para el catalizador comercial modificado con hierro el tamaño promedio del cristal fue mayor a 22 nm. Esto se verá reflejado en la actividad catalítica para cada uno de los catalizadores.

Tabla 4.9 Tamaño promedio del cristal para los diferentes catalizadores dopados con hierro

Catalizador sintetizado en el laboratorio	Tamaño promedio del cristal (nm)	Catalizador comercial modificado	Tamaño promedio del cristal (nm)
MCM-41 0.1% Fe	5.3	Degussa P25 0.1% Fe	25.9
MCM-41 0.2% Fe	5.8	Degussa P25 0.2% Fe	23.2
MCM-41 0.3% Fe	5.9	Degussa P25 0.3% Fe	22
MCM-41 0.5% Fe	5.8	Degussa P25 0.5% Fe	24.5
MCM-41 0.7% Fe	5.2	Degussa P25 0.7% Fe	25.9
SBA-15 0.1% Fe	5		
SBA-15 0.2% Fe	5.4		
SBA-15 0.3% Fe	5.3		
SBA-15 0.5% Fe	5.2		
SBA-15 0.7% Fe	5.5		

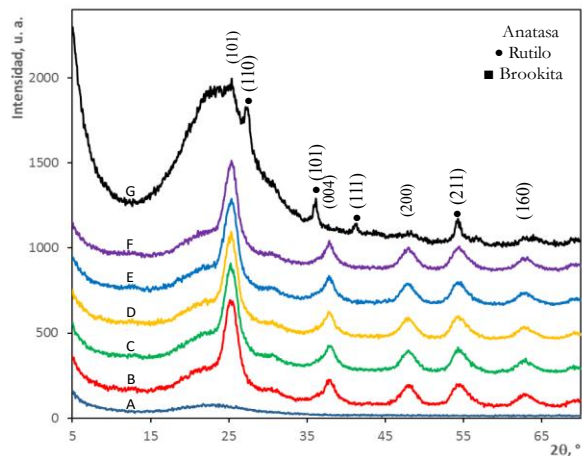


Fig. 4.25 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en SBA-15 dopados con hierro, A) SBA-15, B) 0.1% Fe, C) 0.2% Fe, D) 0.3% Fe, E) 0.5% Fe, F) 0.7% Fe y G) SBA-15 40%

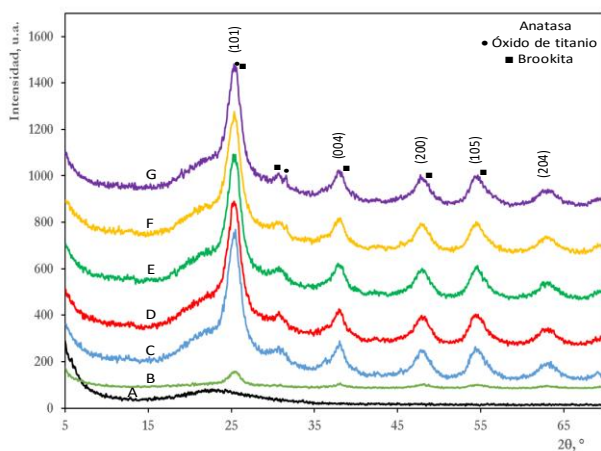


Figura 4.26 Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores soportados en MCM-41 dopados con hierro, A) MCM-41, B) MCM-41 40%, C) 0.1% Fe, D) 0.2% Fe, E) 0.3% Fe, F) 0.5% Fe y G) 0.7% Fe

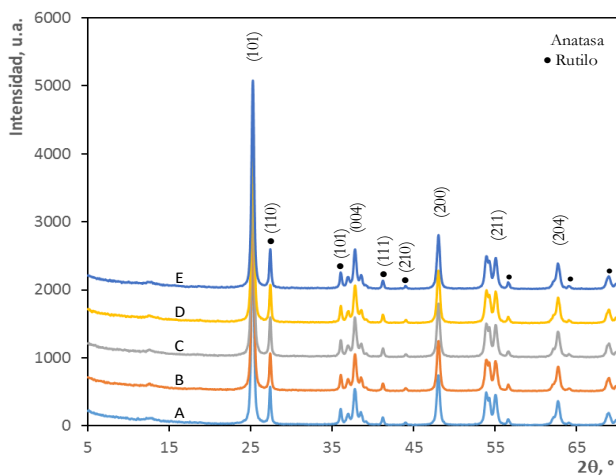


Fig. 4.27 Patrones de difracción de rayos X de los materiales soportados en Degussa P25 dopados con hierro, A) 0.1% Fe, B) 0.2% Fe, C) 0.3% Fe, D) 0.5% Fe y E) 0.7% Fe



Área específica BET

A todos los catalizadores se les determinó su área específica empleando para ello el método del área superficial BET. Las curvas de adsorción y desorción de N_2 para los catalizadores soportados en SBA-15 se pueden observar en la Figura 4.28. Debido a que todos los catalizadores dopados con las 5 cantidades de hierro presentaron las mismas isotermas de adsorción-desorción de N_2 , solo se colocó las isotermas para el catalizador dopado con el 0.2% en masa de hierro para ejemplificar. Se observó que los catalizadores dopados con hierro absorbieron menor volumen de N_2 . El catalizador impregnado con 40% en masa de TiO_2 y soportado en SBA-15 adsorbió mayor cantidad de nitrógeno por lo que presentó una mayor área específica, en comparación con los catalizadores dopados con las diferentes concentraciones de hierro. Estos catalizadores tuvieron un área específica menor en comparación con el blanco. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para todos los catalizadores fueron del tipo IV, de acuerdo con la clasificación IUPAC, que corresponde a materiales mesoporosos. Además, todas las isotermas presentaron un ciclo de histéresis que corresponde al H1, también característico para estos catalizadores.

En la Tabla 4.10 se presentan las propiedades de área específica, volumen y diámetro de poro para cada catalizador dopado con hierro y soportado en SBA-15. Se tuvo un área específica promedio para los catalizadores de $325 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Además, el diámetro de poro aumentó casi 5 veces con tres cantidades de hierro (0.1-0.3% en masa) y con las otras dos cantidades de hierro el diámetro del poro se incrementó únicamente en 4 veces con respecto al valor presentado por el catalizador impregnado únicamente con TiO_2 . El volumen del poro de igual manera presentó un incremento con respecto al valor presentado por el catalizador impregnado únicamente con TiO_2 . Esto nos indica una modificación importante en la superficie de los catalizadores dopados con hierro.

Para los catalizadores dopados con las diferentes cantidades de hierro presentaron un comportamiento similar en la adsorción-desorción del N_2 por lo que, presentaron isotermas muy semejantes y un área específica promedio entre ellos de $280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Debido a esta similitud solo se presentaron las isotermas para el catalizador dopado con el 0.1% en masa de hierro en la Figura 4.29. En dicha figura se observó que el soporte (MCM-41) es quien adsorbió mayor cantidad de N_2 por lo cual presentó una mayor área específica. En el caso del catalizador impregnado con TiO_2 presentó una menor adsorción de N_2 con respecto al sustrato. Los catalizadores que tienen como soporte al MCM-41 presentaron isotermas de adsorción-desorción de N_2 del tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos y además un ciclo de histéresis que corresponde al H1, también característico para estos materiales. En la Tabla 4.11 se presentan todas las propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en MCM-41. Los catalizadores al ser dopados con hierro presentaron un incremento de casi 10 veces de valor del diámetro de poro y del volumen del poro lo cual, indica una modificación importante en las propiedades texturales para estos catalizadores con respecto al catalizador impregnado únicamente con dióxido de titanio.

Los materiales modificados de Degussa P25 se les determinó el área específica y las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para todos los catalizadores. Sin embargo, estas isotermas son muy semejantes entre ellas, por lo cual solo se presentaron las isotermas del catalizador DegussaP25 dopado con el 0.1% en masa de hierro en la Figura 4.30. Todos los materiales presentaron la isoterma del tipo III que corresponde a materiales no porosos y además presentaron un ciclo de histéresis que corresponde al H3, también característico para estos materiales. Todos los catalizadores adsorben la misma cantidad de N_2 lo cual indica un área específica muy similar entre ellos. Debido a que la única modificación que se realizó fue la adición de hierro, todos los materiales mantuvieron un área específica de aproximadamente $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. En la Tabla 4.12 se describen las propiedades de los materiales modificados de Degussa P25. La mayoría de los catalizadores conservan el mismo valor del diámetro y el volumen del poro. Lo cual resulta en propiedades texturales muy semejantes entre estos catalizadores.

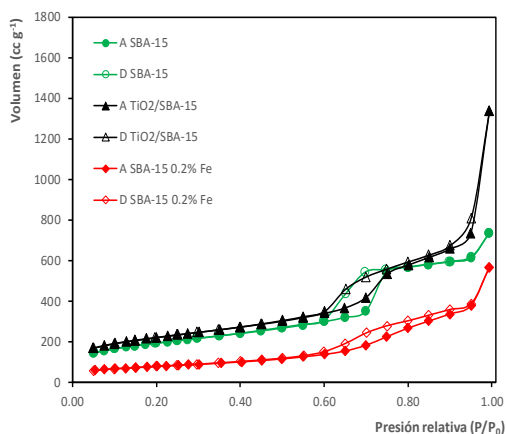


Fig. 4.28 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores soportados en SBA-15 y dopados con hierro

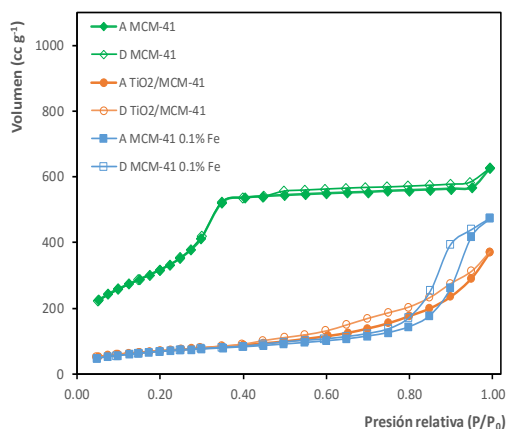


Fig. 4.29 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores soportados en MCM-41 y dopados con hierro

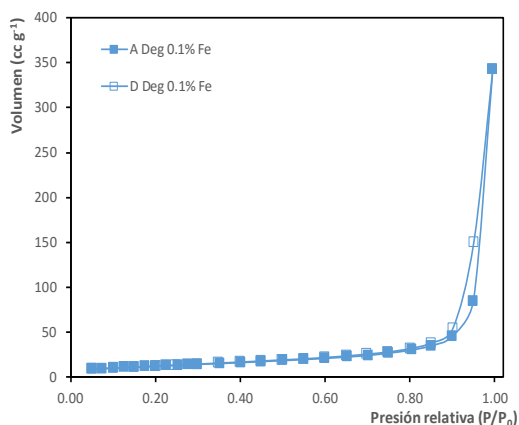


Fig. 4.30 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los materiales soportados en Degussa P25 y dopados con hierro

Tabla 4.10 Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en SBA-15

Material % Fe	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro Å	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
0.1	340.1	65.5	0.95
0.2	325.1	65.7	0.89
0.3	332.8	65.6	0.91
0.5	313.5	56	0.80
0.7	314.4	56.1	0.85

Tabla 4.11 Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en MCM-41

Material % Fe	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro Å	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
0.1	271.7	123.9	0.74
0.2	269.8	123.5	0.77
0.3	316	19.38	0.80
0.5	248.3	124.3	0.74
0.7	297.2	123.8	0.77



Tabla 4.12 Propiedades de los catalizadores dopados con hierro y soportados en Degussa P25

Material % Fe	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro Å	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
0.1	51.5	310.7	0.53
0.2	50.8	305.1	0.53
0.3	50.3	306.5	0.51
0.5	48.6	305.3	0.55
0.7	50.5	308.1	0.53

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Un aspecto importante fue conocer la distribución del dióxido de titanio en la superficie del catalizador mesoporoso y a su vez saber dónde se encontraba localizado el hierro con el cual se dopó a cada catalizador. Para ello, los catalizadores se caracterizaron tomándoles micrografías y conocer los aspectos morfológicos de cada catalizador. Sin embargo, debido a que los catalizadores fueron dopados con pequeñas cantidades de hierro y es una técnica que es cara y no tan concluyente, se determinaron únicamente las micrografías para los catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta medida en términos de remoción de materia orgánica (DQO y COT). Dichos catalizadores fueron dos: El catalizador con 0.7% en masa de hierro, 40% en masa de TiO₂ impregnado después de sintetizar el SBA-15 y el catalizador con 0.7% en masa de hierro, 40% en masa de TiO₂ impregnado durante la síntesis del MCM-41.

Las micrografías del catalizador soportado en SBA-15 se pueden apreciar en la Figura 4.31. En dicha figura se aprecian tres micrografías correspondientes a tres puntos diferentes del catalizador soportado en SBA-15. Al inicio del análisis, la primera micrografía correspondió a una imagen tomada a los 200 nm en la cual se aprecia un cumulo de partículas, no se apreció la estructura del SBA-15 y a simple vista no hubo manera de identificar si hay partículas de sílice, dióxido de titanio o de hierro, por lo que se le realizó el análisis EDS para conocer su composición. Dicho análisis se puede observar en la imagen a1, donde claramente aparecen los picos correspondientes a titanio, sílice y hierro. Indicando que los tres elementos se encontraron presentes en esa partícula. El porcentaje en masa que le correspondió a cada uno de ellos fue de 22% Si, 40% Ti y el 0.98 % hierro.

Al explorar otros sitios de la muestra, se realizaron dos acercamientos (2 y 5 nm) se apreciaron arreglos cristalinos correspondientes al dióxido de titanio. En las micrografías b y c se aprecian dichos arreglos. Para cada una de esas micrografías se llevó a cabo el análisis EDS, los cuales se presentan en la imagen b1 y c1. Para el análisis en b1 se presentaron los siguientes porcentajes en masa para los tres elementos: 50% Si, 10% Ti y 0.96% Fe. En el análisis en c1 se presentaron los siguientes porcentajes: 52% Si, 7% Ti y 1.85% Fe. Al igual que en la imagen a1, b1 y c1 todos los análisis EDS mostraron contener los tres elementos y se demostró que los catalizadores tienen sílice, titanio y hierro en su composición y además que está varió para cada punto de análisis.

En el caso del catalizador soportado en MCM-41 se realizó de igual manera el mismo análisis, las micrografías para el catalizador se presentan en la Figura 4.32; así como los respectivos análisis en EDS.

En la micrografía d se observó una imagen a los 100 nm donde se observa una acumulación de muchas partículas por lo que no se aprecia si son partículas de SiO₂, TiO₂ y Fe. Se llevó a cabo el análisis EDS para conocer la composición en ese punto. El resultado se observó en la imagen d1 en la cual aparecieron las tres especies y el porcentaje en masa fue de: 28% Si, 62%Ti y el 2%Fe.

En las micrografías e y f se presentan las imágenes que son acercamientos (2 y 5 nm) a los cúmulos de partículas presentados en la figura d, en ellas se observaron redes cristalinas formadas por el dióxido de titanio. Sin embargo, en ellas no se apreció una diferencia entre las partículas de sílice, titanio o hierro. Por ello se empleó el análisis EDS para constatar que se tuvieran presentes esos elementos.



Los resultados en la composición para el análisis EDS e1 fueron de: 16% Si, 76% Ti y 3.3% Fe y para el análisis EDS f1 fueron de: 22% Si, 32% Ti y 1.4% Fe, todos los porcentajes están en masa. La técnica proporcionó la información y la certeza de que se tuvieron los tres elementos y que hubo una interacción entre ellos y que empleando otras técnicas analíticas no se pudo determinar por la baja cantidad empleada principalmente de hierro.

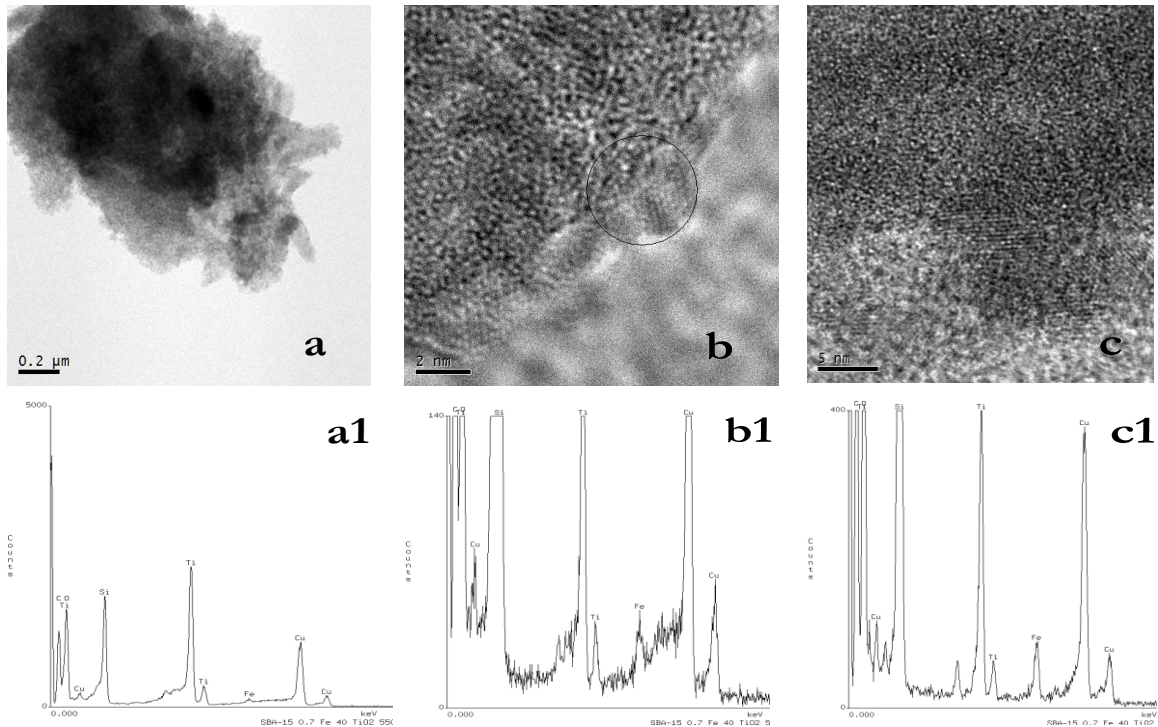


Fig. 4.31 Micrografías para el catalizador soportado en SBA-15 dopado con hierro y los análisis EDS

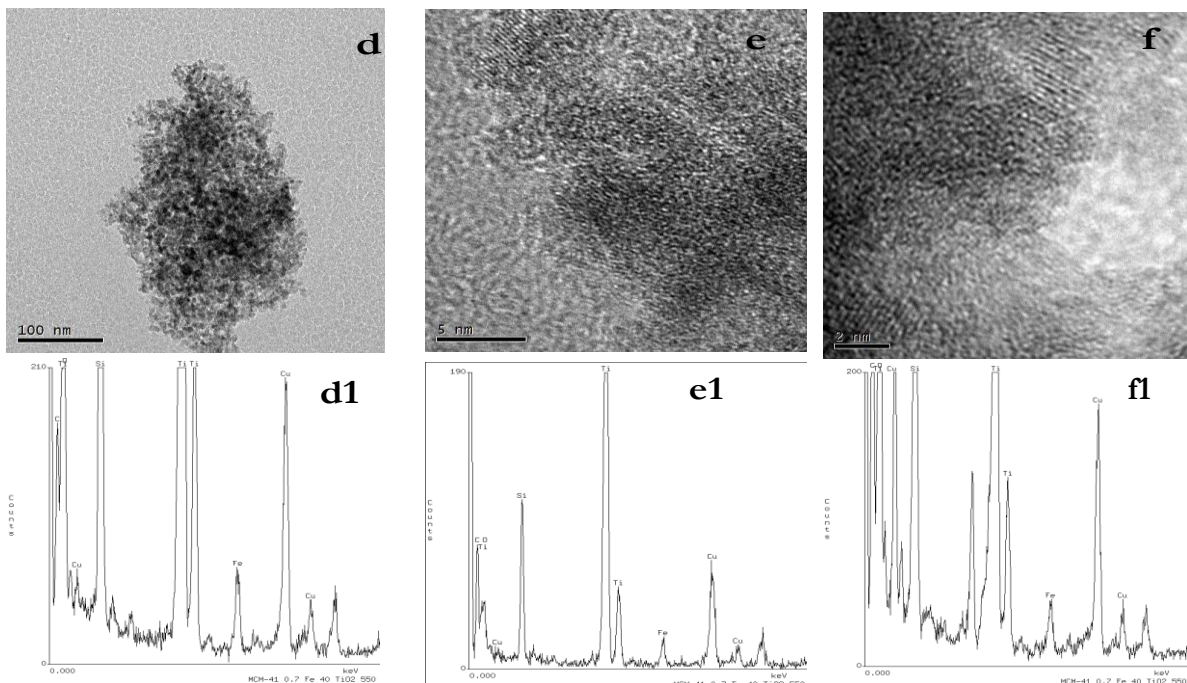


Fig. 4.32 Micrografías para el catalizador soportado en MCM-41 dopado con hierro y los análisis EDS



Patrones de FT-IR

Se continuó con la caracterización física de los catalizadores dopados con hierro y se realizó el análisis de espectroscopía FT-IR para cada uno de ellos. En la Figura 4.33 se presentan los patrones para los catalizadores impregnados con TiO_2 , dopados con las diferentes concentraciones de hierro y soportados en SBA-15. En los patrones se presentó el sustrato (SBA-15) y el catalizador impregnado con TiO_2 .

Para los estos dos últimos catalizadores se observó una gran similitud en sus patrones, debido al gran contenido de sílice. Se presentaron picos característicos en la región de 1080 cm^{-1} y 800 cm^{-1} aproximadamente, estos son debidos a las vibraciones de estrechamiento asimétricas y simétricas entre el Si-O (Romero y col., 1997).

Otros picos aparecieron en las regiones de 960 cm^{-1} y 460 cm^{-1} aproximadamente, debidos al estrechamiento entre los grupos Si-O- (Takahashi y col., 2000). El pico que se encontró en el rango de $3420\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ se debió a las vibraciones del enlace O-H, por el agua adsorbida en la superficie del catalizador. Además, el pico que se encontró en la región de 960 cm^{-1} (Eimer y col., 2006) puede corresponder a la adsorción de energía para el enlace Si-O-Ti, sin embargo, también puede corresponder al enlace Si-O. Para el hierro se tienen picos en zonas cercanas a $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, sin embargo, también se presentan picos para el titanio por lo cual es difícil determinar a qué enlace corresponde y además la concentración de hierro es baja. Empleando las otras técnicas de análisis se demostró que tanto el titanio como el hierro se encontraron presentes en los diferentes catalizadores soportados en SBA-15.

Para los catalizadores soportados en el sustrato MCM-41 se llevó acabo el mismo análisis, dando como resultado los patrones de FT-IR que se pueden observar en la Figura 4.34. Como todos los catalizadores presentaron las mismas especies como fueron la sílice, titanio y hierro se tienen picos característicos para las especies de sílice y titanio, al igual que los catalizadores soportados en SBA-15. Como las concentraciones de hierro son muy bajas a través de este análisis no se pudo determinar donde se encontró ligado al hierro. Por ello los picos mencionados para los catalizadores soportados en SBA-15 son los mismos para el caso de los catalizadores soportados en MCM-41.

En el caso del material comercial Degussa P25 modificado con las diferentes concentraciones de hierro los espectros de FT-IR mostraron únicamente picos representativos de los grupos OH que están absorbidos en la superficie de los catalizadores, por lo que no se presentan en el trabajo.

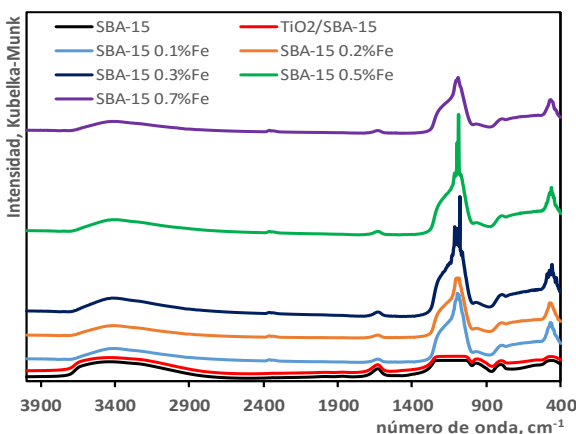


Fig. 4.33 Espectros FT-IR de los catalizadores dopados con hierro soportados en SBA-15

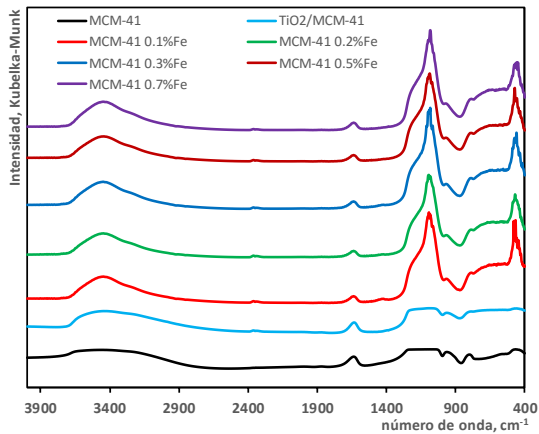


Fig. 4.34 Espectros FT-IR de los catalizadores dopados con hierro soportados en MCM-41



Análisis XPS para los catalizadores con la actividad catalítica más alta dopados con hierro

Los catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta fueron analizados empleando la técnica de XPS para determinar el hierro y cuál fue su estado de oxidación. Se llevaron a cabo los análisis para los catalizadores antes y después de emplearse en el proceso fotocatalítico y además se llevó a cabo la deconvolución de los picos de hierro.

En la Figura 4.35a se tiene el patrón de XPS para el catalizador impregnado con TiO_2 y dopado con hierro soportado en SBA-15 antes de aplicar el proceso fotocatalítico. Se puede apreciar que el catalizador contiene hierro, este hierro está principalmente en la forma de Fe_2O_3 , por el valor reportado a 710.75 ± 0.85 (NIST, 2015). Esto se determinó por el pico presente a aproximadamente a 711 eV que corresponde a $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ y en todas las figuras este pico se puede observar en color morado. El pico a 725 eV corresponde a $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ y este aparece en todas las figuras en color verde, este otro pico confirmó la formación de la especie de hierro antes mencionada.

Además, se confirmó que se trató de la especie de hierro Fe_2O_3 debido a que presentó el satélite que corresponde a la especie $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ aproximadamente a 719 eV, este puede observarse en todos los patrones en color azul, además se puede identificar con la letra A. El otro satélite que se presentó fue con respecto a la especie $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ aproximadamente a 732 eV, este se observa en todos los patrones en color amarillo, este se puede identificar en los patrones con la letra B. La presencia de los picos a aproximadamente a 714 eV de color café y 727 eV de color gris pudieron ser atribuidos a la presencia de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, en algunas muestras la intensidad de la señal no permitió observarla con claridad. Estos se apreciaron más claramente en los catalizadores analizados antes de emplearse en el proceso fotocatalítico. Todos los catalizadores presentaron un pico a 459 eV el cual corresponde al dióxido de titanio (NIST, 2015).

En la Figura 4.35b se presentaron los mismos picos descritos solo que la intensidad de ellos se ve disminuida, esto se debió a que el catalizador se empleó en la degradación del AR69. Sin embargo, el catalizador mantuvo su actividad hasta después de 4 ciclos de funcionamiento continuo. Esto se explica en el apartado del estudio de vida media de los catalizadores. Esta misma información se tuvo en los siguientes patrones de XPS para el catalizador soportado en MCM-41 en la Figura 4.36c antes y 4.36d después de emplear el catalizador en el proceso fotocatalítico y para el catalizador comercial Degussa P25 4.37e antes y 4.37f después de emplear el catalizador en la degradación del AR69.

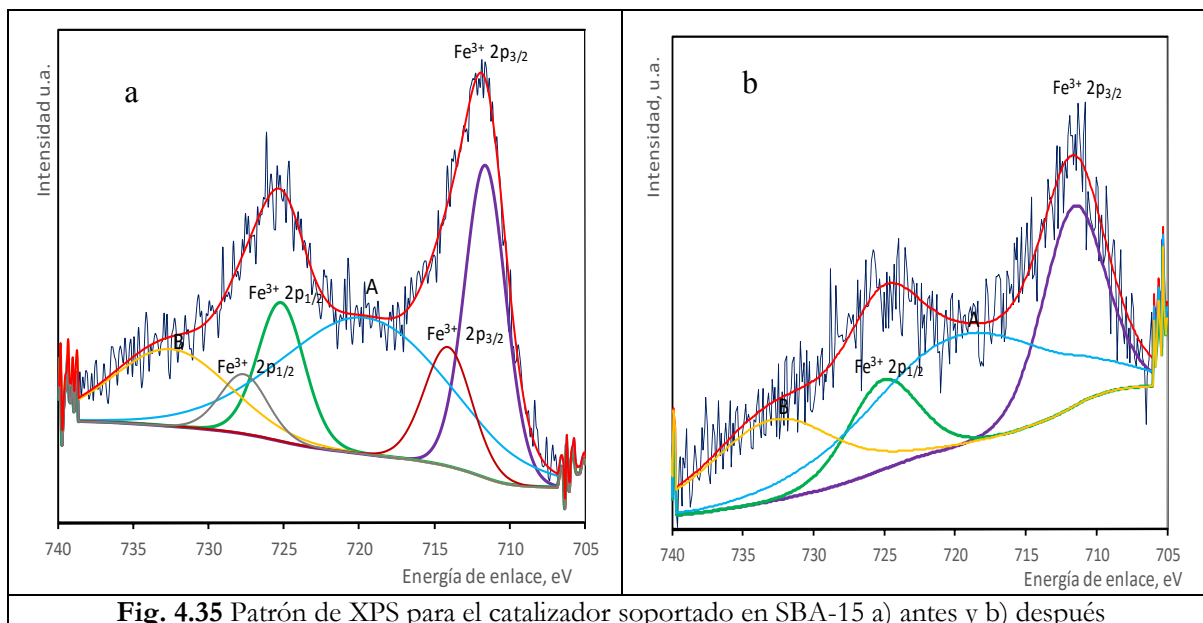


Fig. 4.35 Patrón de XPS para el catalizador soportado en SBA-15 a) antes y b) después

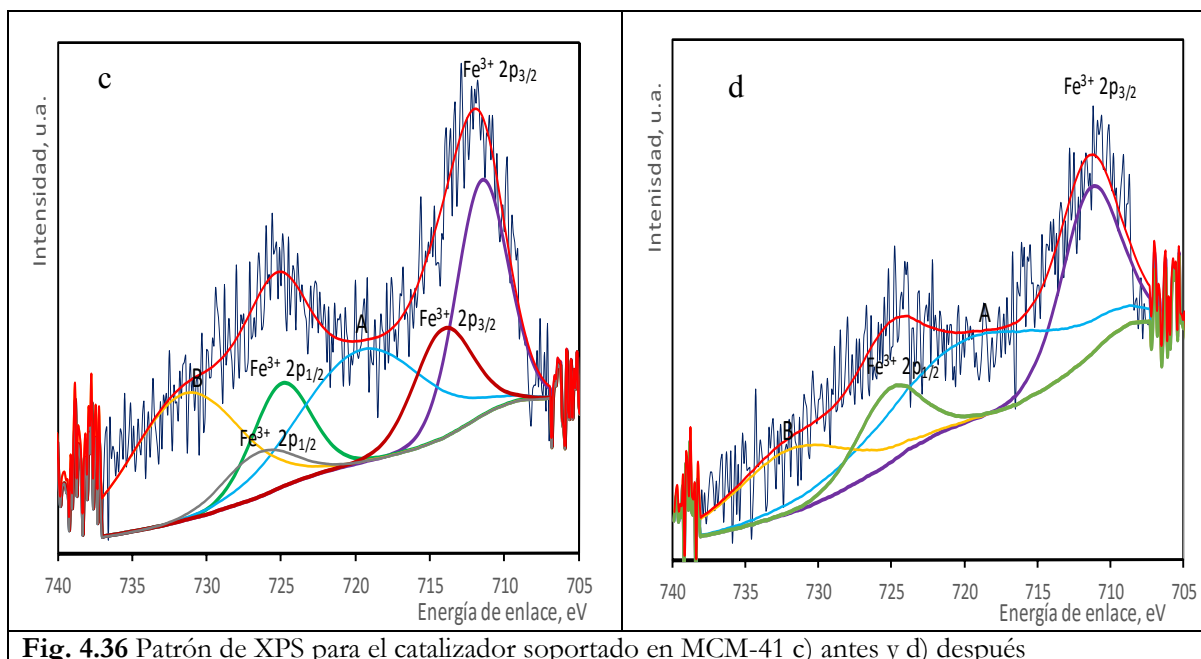


Fig. 4.36 Patrón de XPS para el catalizador soportado en MCM-41 c) antes y d) después

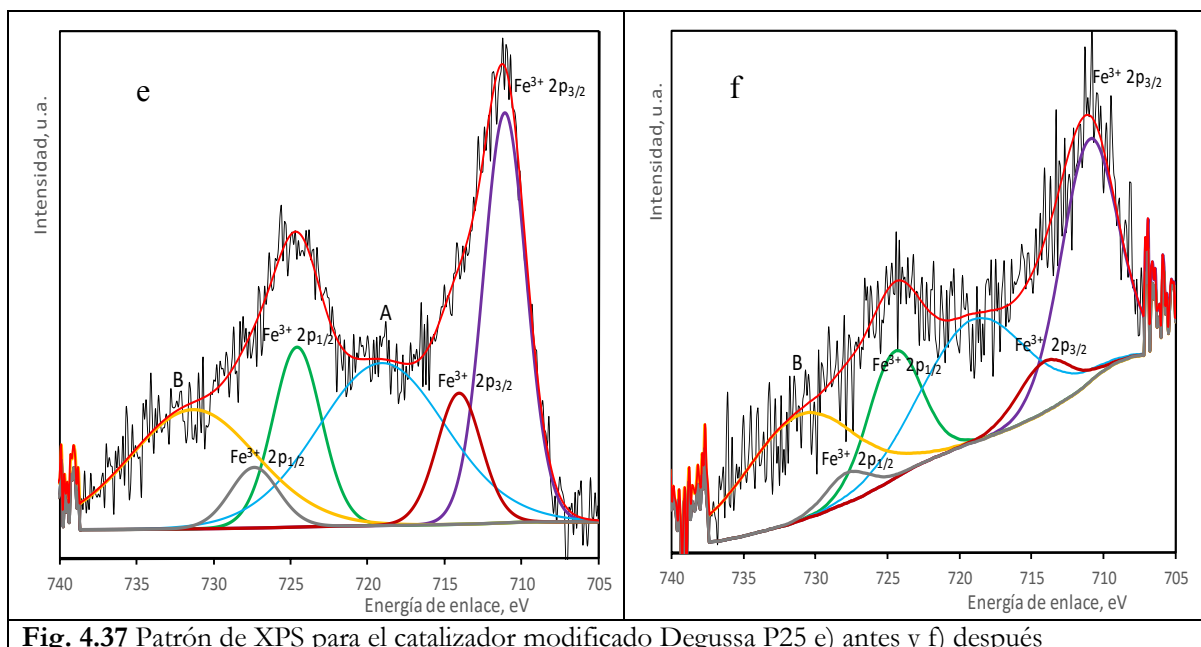


Fig. 4.37 Patrón de XPS para el catalizador modificado Degussa P25 e) antes y f) después

4.2 Evaluación de la actividad catalítica de los diferentes fotocatalizadores

Al terminar con la caracterización física de los diferentes catalizadores, se corroboraron las propiedades catalíticas de cada uno, en la eficacia de la degradación de un contaminante modelo (Colorante textil Azul Reactivo 69) en disolución acuosa, se analizó el proceso de decoloración y, a la vez, el proceso de degradación del colorante dándole seguimiento a las determinaciones de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno, así como el consumo del agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y la pérdida de hierro de los catalizadores dopados con dicho metal.



4.2.1 A nivel de laboratorio

4.2.1.1 Catalizadores impregnados con diferentes concentraciones de dióxido de titanio y soportados en MCM-41 y SBA-15

Una vez terminada la caracterización física de los materiales se procedió a caracterizarlos catalíticamente empleando el contaminante modelo Azul Reactivo 69 en disolución acuosa. Se evaluó la cantidad óptima de catalizador para cada uno de los diferentes catalizadores sintetizados. Además, antes de estos experimentos se estudió la estabilidad del colorante a diferentes valores de pH, encontrando que el colorante fue estable a los cambios de pH y el pico característico de absorción se presentó siempre a 600 nm.

Se evaluaron diferentes valores de pH para el proceso de decoloración del agente contaminante (3, 5, 7, 9 y 12), encontrando que al valor de pH de 3.0 se tienen los mejores resultados en el proceso de decoloración como primer parámetro, debido a que a los otros valores de pH no se decoloró el sistema al finalizar los 300 minutos de reacción. El catalizador que se empleó se eligió tomando en consideración que tuviera la concentración más alta de dióxido de titanio, el sustrato y que el TiO_2 haya quedado más expuesto al momento de sintetizar el catalizador, se adicionaron 2 mL^{-1} del agente oxidante (H_2O_2) y se usó luz UV-A.

Al valor de pH de 3.0 se llevaron a cabo todos los experimentos, como un segundo parámetro se analizó el comportamiento en el proceso de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador, y para ello se mantuvo la concentración del contaminante modelo en 30 mgL^{-1} y se adicionó el catalizador a una concentración conocida, no se adicionó el H_2O_2 , no se encendió la lámpara y además el sistema siempre se encontró aislado de las demás fuentes de iluminación. Este experimento dio como resultado que a los 15 minutos se alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción entre el catalizador y el colorante, por lo que, para todos los experimentos se dio un tiempo de 15 minutos para adsorber el colorante en la superficie del catalizador y después dar inicio al proceso de reacción y en todas las gráficas se denotó este tiempo con una línea de color azul para los experimentos de los catalizadores impregnados únicamente con TiO_2 a nivel de laboratorio.

Antes de iniciar con el análisis de la caracterización catalítica para todos los catalizadores, se llevaron a cabo algunas determinaciones previas para conocer los efectos de cada una de las variables en el sistema. Estas variables fueron: los sustratos (MCM-41 y SBA-15), el agente oxidante (H_2O_2) y la fuente de iluminación. Cada uno de los experimentos se realizó individualmente y los resultados se aprecian en la Figura 4.38. Como primera prueba se adicionó el agente oxidante a todos los sistemas y como segunda prueba no se adicionó para conocer el efecto que tiene el agente oxidante en el proceso de decoloración del AR69.

En la primera prueba al adicionar el H_2O_2 a todos los sistemas presentaron decoloración del AR69. La fotólisis y el uso del sustrato SBA-15 presentaron los valores más altos en decoloración del AR69 después de los 300 minutos. El sustrato MCM-41 presentó una menor decoloración del sistema al finalizar los 300 minutos. En la segunda prueba los resultados fueron que con los sustratos (SBA-15 y MCM-41) adsorbieron y desorbieron el colorante a lo largo de los 300 minutos de experimentación. El experimento de fotólisis del colorante mostró que la lámpara por sí sola no tuvo ningún efecto en el proceso de decoloración del colorante textil. Por tal motivo, el adicionar peróxido de hidrógeno al sistema tuvo un efecto benéfico en el proceso de decoloración del AR69 empleando los sustratos y la fotólisis. Sin embargo, el grado de decoloración empleando los dos sustratos o la fotólisis no es tan significativo después de los 300 minutos de reacción.

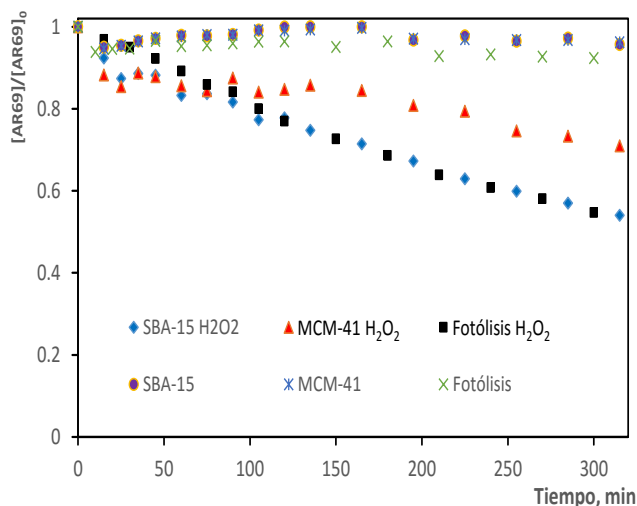


Fig. 4.38 Experimentos de decoloración del AR69 empleando los dos sustratos, H₂O₂ y radiación UV-A

Al determinar el efecto de cada uno de los componentes del sistema, se procedió a analizar cada catalizador en función de las diferentes concentraciones de TiO₂, el punto de adición del TiO₂, y el soporte empleado. Primero se analizaron los catalizadores impregnados con las diferentes concentraciones de TiO₂ soportadas en MCM-41 empleando los dos puntos de adición. Se realizó la caracterización catalítica para cada uno de los catalizadores, encontrando la cantidad óptima para cada fotocatalizador.

En cada uno de los gráficos se colocó una línea de color azul que indicó el punto donde termina el tiempo de adsorción-desorción (15 minutos) e inició el proceso de reacción, otro aspecto importante fue que para todos los datos se obtuvo la reproducibilidad de ellos y se colocaron en el gráfico en forma de barras de error para cada punto. Se eligieron 4 diferentes concentraciones de fotocatalizador una concentración baja, una intermedia, una alta y una muy alta para, de esta manera, encontrar la concentración óptima del catalizador bajo las mismas condiciones de trabajo antes mencionadas.

Se dio inicio a la caracterización catalítica empleando los catalizadores soportados en MCM-41. El catalizador al 10% de TiO₂ presentó la decoloración completa del sistema antes de cumplir los 300 minutos de reacción para dos concentraciones de catalizador (2 y 3 gL⁻¹) y para las otras dos concentraciones le tomó más de 300 minutos para llevar a cabo la decoloración completa del AR69. El comportamiento de este catalizador se puede observar en la Figura 4.39.

Para el catalizador al 20% en masa de TiO₂ se tuvo que tres concentraciones del catalizador decoloraron el sistema a los 300 minutos de reacción (1, 2 y 3 gL⁻¹) y solamente una concentración empleó más tiempo para decolorar el sistema (0.5 gL⁻¹); los patrones de decoloración se observan en la Figura 4.40. El catalizador al 40% en masa de TiO₂ presentó la decoloración completa para dos concentraciones (2 y 3 gL⁻¹) del catalizador y las otras dos concentraciones (0.5 y 1gL⁻¹) presentaron color después de los 300 minutos de reacción. El comportamiento para este catalizador se tiene en la Figura 4.41. Se analizaron los demás parámetros, solo que primero se presentaron todos los resultados del proceso de decoloración del AR69 para todos los catalizadores.

Los catalizadores impregnados con TiO₂ durante la síntesis del MCM-41 presentaron diferentes perfiles de decoloración del AR69 y estos se presentan en las Figuras 4.42 a 4.44 las cuales representaron los catalizadores al 10%, al 20% y al 40% en masa de TiO₂, respectivamente. Se analizó primeramente el comportamiento para el catalizador al 10% en masa de TiO₂ donde solamente una concentración del



catalizador (3 gL^{-1}) decoloró el sistema en menos de 300 minutos y las demás concentraciones (0.5 , 1 y 2 gL^{-1}) presentaron color después de los 300 minutos. Para dicho catalizador se presentan sus perfiles de decoloración para el AR69 en la Figura 4.42.

Una concentración (3 gL^{-1}) del catalizador impregnado con el 20% en masa de dióxido de titanio logró decolorar el sistema antes de los 300 minutos, las demás concentraciones (0.5 , 1 y 2 gL^{-1}) removieron cerca del 50% del color de la solución. Este comportamiento se presenta en la Figura 4.43.

Para todas las concentraciones del catalizador con el 40% en masa de dióxido de titanio, lograron decolorar el sistema a los 300 minutos y solamente la concentración de 3 gL^{-1} decoloró el sistema antes de ese tiempo. Además, este catalizador mostró un comportamiento particular, debido a que en la etapa de adsorción el catalizador fue capaz de adsorber cerca del 40% del colorante que se encontraba en la disolución, lo que favoreció la etapa de decoloración. Este comportamiento se tiene en la Figura 4.44.

Comparando los seis catalizadores que tienen como soporte al MCM-41 se observó que los catalizadores con el 20% en masa de TiO_2 presentaron la menor actividad catalítica medida como el proceso de decoloración, sin importar el punto de adición del dióxido de titanio. Con respecto, a los catalizadores impregnados con el 10% en masa de dióxido de titanio, el catalizador impregnado después de sintetizar el sustrato presentó la actividad más alta, para esta concentración de TiO_2 . Sin embargo, los catalizadores con la concentración más alta de dióxido de titanio (40% en masa) presentaron un comportamiento similar al emplear la concentración más alta de catalizador (3 gL^{-1}).

Todas las concentraciones del catalizador impregnado después de sintetizar el MCM-41 (40% en masa) y la concentración 3 gL^{-1} para el catalizador impregnado con TiO_2 durante la síntesis del MCM-41 presentaron una adsorción importante del colorante AR69, sin embargo, a los 10 minutos del tiempo de reacción los catalizadores continuaron liberando el colorante que habían adsorbido, un comportamiento particular para estos catalizadores.

El menor tiempo de decoloración fue cercano a los 200 minutos y lo presentaron tres catalizadores: dos fueron impregnados con TiO_2 después de sintetizar el MCM-41 y uno fue impregnado con TiO_2 durante la síntesis del MCM-41. Más adelante se analizó la remoción de la materia orgánica para poder elegir los mejores catalizadores en función de la remoción de la materia orgánica.

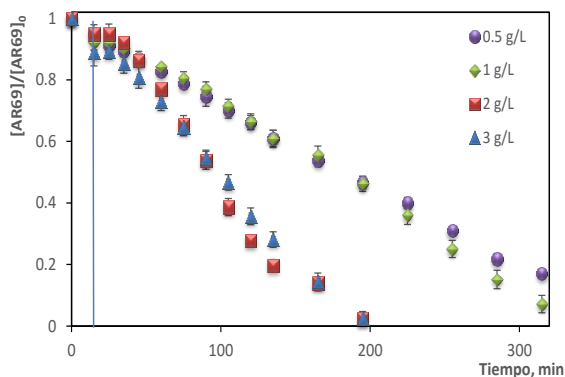


Fig. 4.39 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 10% de TiO_2 después de la síntesis

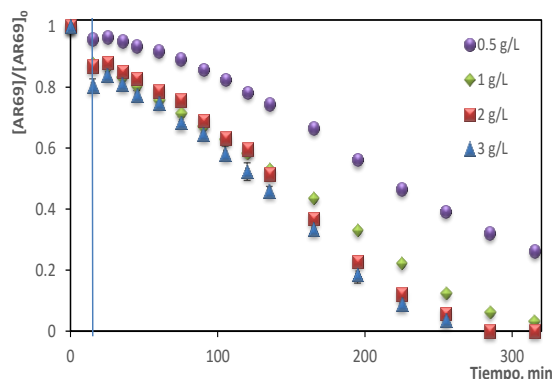


Fig. 4.40 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 20% de TiO_2 después de la síntesis

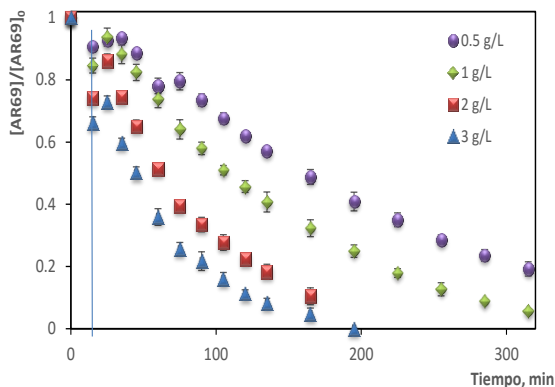


Fig. 4.41 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 con el 40% de TiO_2 después de la síntesis

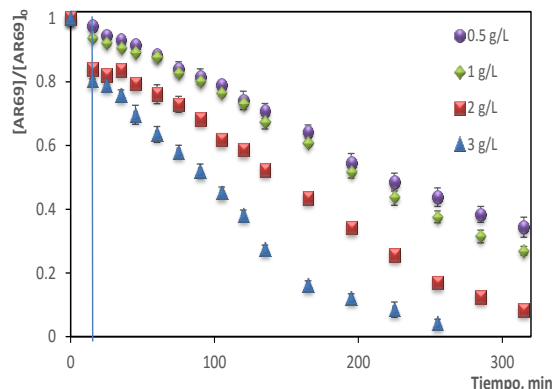


Fig. 4.42 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 10% de TiO_2 durante la síntesis

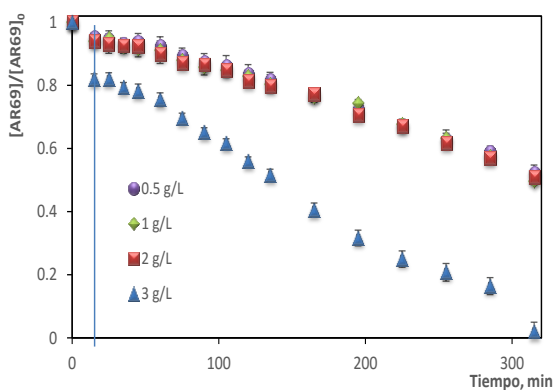


Fig. 4.43 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 20% de TiO_2 durante la síntesis

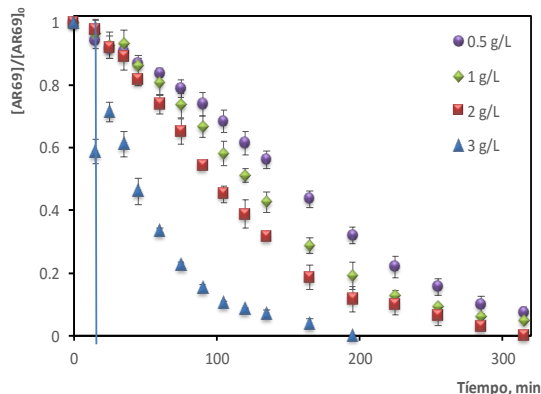


Fig. 4.44 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del MCM-41 al 40% de TiO_2 durante la síntesis

Se analizó la actividad catalítica en función del proceso de decoloración para los catalizadores soportados en SBA-15 después de sintetizar el sustrato. Se probaron las diferentes concentraciones de dióxido de titanio.

En la Figura 4.45 se tiene los patrones de decoloración del catalizador impregnado con el 10% en masa de dióxido de titanio, sólo dos concentraciones (2 y 3 gL^{-1}) del catalizador decoloraron el sistema completamente y las otras dos concentraciones (0.5 y 1 gL^{-1}) mantuvieron parte del color después de los 300 minutos.

El catalizador con el 20% en masa de TiO_2 presentó la decoloración completa del sistema para dos concentraciones (2 y 3 gL^{-1}) de catalizador en menos de 300 minutos y para las otras dos concentraciones (0.5 y 1 gL^{-1}) no decoloraron el sistema, estos perfiles de decoloración se presentan en la Figura 4.46.

En la Figura 4.47 se presentan los patrones de decoloración del catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 , tres concentraciones (1, 2 y 3 gL^{-1}) de este catalizador decoloraron el sistema en menos de 300 minutos y sólo una concentración (0.5 gL^{-1}) no logró decolorarlo.



Se continuó con la caracterización catalítica para los catalizadores impregnados con las diferentes concentraciones de TiO_2 durante la síntesis del SBA-15. El catalizador con el 10% en masa de dióxido de titanio, tres concentraciones (1, 2 y 3 g/L^{-1}) del catalizador lograron decolorar el sistema en 300 minutos y la concentración (0.5 g/L^{-1}) no lo logró. Estos perfiles de decoloración se presentan en la Figura 4.48.

Los perfiles de decoloración del catalizador con el 20% en masa de TiO_2 se aprecian en la Figura 4.49 en los cuales se observó que dos concentraciones (2 y 3 g/L^{-1}) del catalizador decoloraron el sistema en menos de 300 minutos y las otras dos concentraciones (0.5 y 1 g/L^{-1}) no lo hicieron. El fotocatalizador con la concentración más alta de dióxido de titanio (40% en masa), logró decolorar el sistema en menos de 300 minutos las concentraciones del catalizador fueron 1, 2 y 3 g/L^{-1} la concentración faltante (0.5 g/L^{-1}) no alcanzó a decolorar el sistema. Dichos perfiles de decoloración se tienen en la Figura 4.50.

Comparando los 6 catalizadores que tuvieron como soporte al SBA-15 se presentó que el catalizador impregnado con TiO_2 al 40% en masa después de sintetizar el SBA-15 decoloró el sistema en el menor tiempo, además, este catalizador presentó el valor más alto de adsorción del colorante utilizando la concentración de 2 g/L^{-1} .

Los catalizadores con el 10 y el 20% en masa de TiO_2 impregnados después de sintetizar el SBA-15 decoloraron el sistema después de los 200 minutos y se observó el mismo comportamiento para los catalizadores impregnados con las diferentes concentraciones de TiO_2 durante la síntesis del SBA-15. Cuando se incrementó la concentración de TiO_2 impregnado durante la síntesis del SBA-15 el catalizador no mejoró su actividad catalítica, presentando un valor similar en el tiempo de decoloración empleando un catalizador con menor concentración de TiO_2 .

Una vez analizadas todas las actividades catalíticas en función del proceso de decoloración de los catalizadores, se llevó a cabo la comparación con un material comercial, en este caso se eligió el catalizador Degussa P25.

El resultado de la actividad catalítica de dicho material se encuentra en la Tabla 4.13. La actividad catalítica del material comercial se llevó a cabo para tres concentraciones que fueron las utilizadas para impregnar los diferentes catalizadores (10, 20 y 40% en masa). De esta manera se compararon los resultados de los catalizadores con respecto al producto comercial y conocer la eficacia de los catalizadores sintetizados en el proceso de decoloración del AR69.

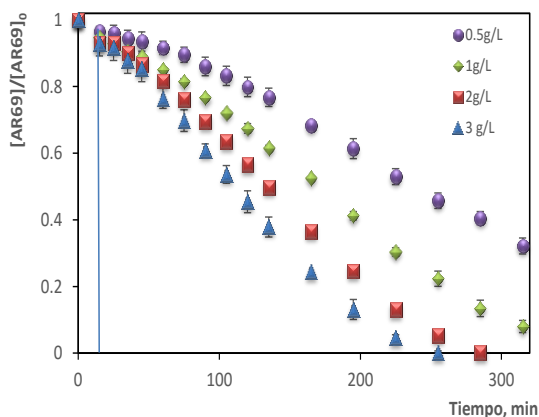


Fig. 4.45 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 10% de TiO_2 después de la síntesis

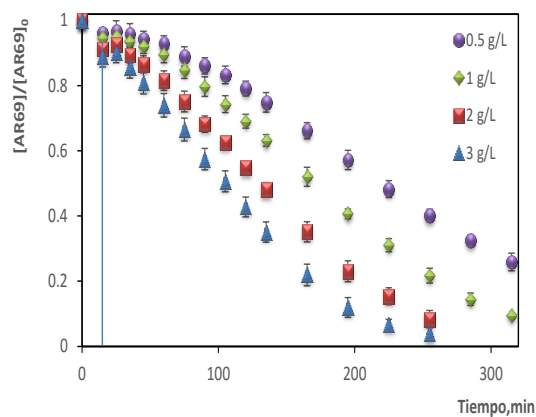


Fig. 4.46 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 20% de TiO_2 después de la síntesis

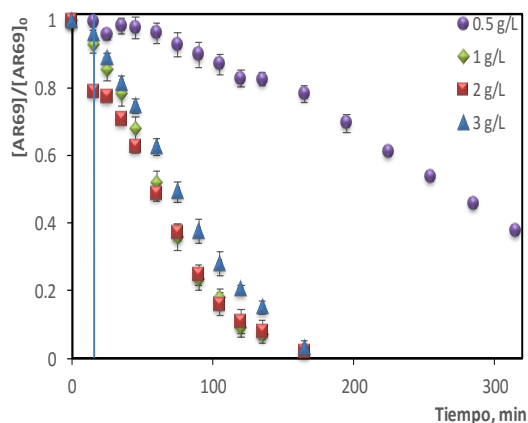


Fig. 4.47 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 40% de TiO_2 después de la síntesis

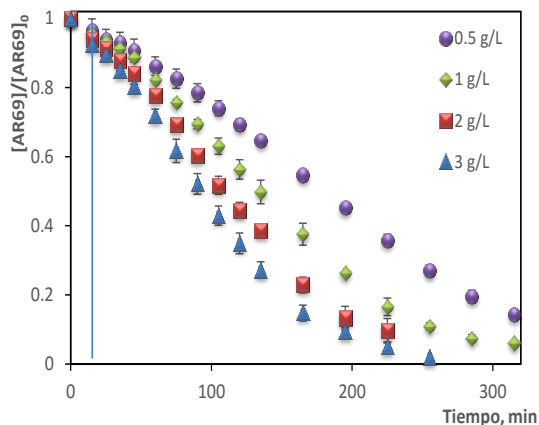


Fig. 4.48 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 10% de TiO_2 durante la síntesis

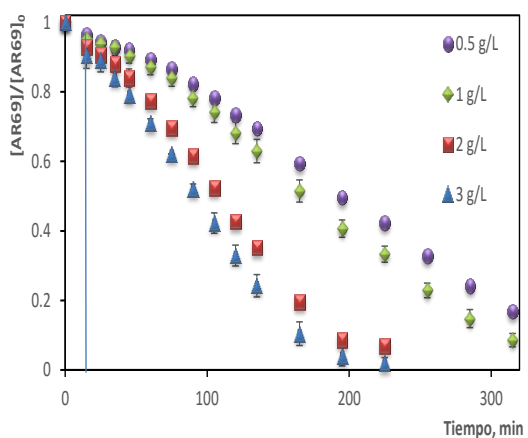


Fig. 4.49 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 20% de TiO_2 durante la síntesis

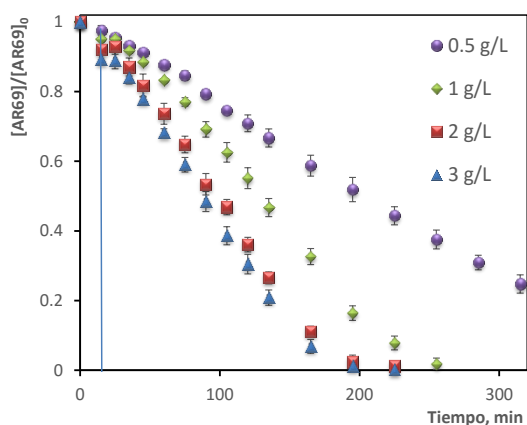


Fig. 4.50 Perfiles de decoloración empleando diferentes concentraciones del SBA-15 al 40% de TiO_2 durante la síntesis

Consumo de peróxido de hidrógeno

La caracterización catalítica de los diferentes catalizadores es importante para conocer la interacción de las diferentes variables en el proceso de decoloración del AR69. Una de esas variables fue el agente oxidante (H_2O_2), como se adicionó al sistema se necesitó conocer si se consume o se mantiene durante el experimento ya que será un contaminante al final del proceso.

En la Tabla 4.13 se resumen los datos obtenidos del consumo de peróxido de hidrógeno en porcentaje para todos los catalizadores. Los valores fueron un promedio, este se calculó después de verificar la reproducibilidad de los datos. Éste fue uno de los parámetros que se tomaron en cuenta para la elección del catalizador con la mayor actividad catalítica y un consumo del H_2O_2 alto para evitar tener un contaminante al finalizar el tratamiento.

En algunos experimentos se observó que al aumentar la cantidad de catalizador consumió mayor cantidad de peróxido de hidrógeno. En otros experimentos se incrementó el consumo del agente oxidante para la concentración intermedia de catalizador debido a que a esa concentración el proceso fotocatalítico fue más eficiente y a altas concentraciones de catalizador se crearon algunas zonas oscuras



en el reactor por lo que la luz no activo eficientemente todas las partículas del catalizador que se encontraban en el sistema.

Para los catalizadores soportados en SBA-15 e impregnados con las tres concentraciones de TiO_2 después de la síntesis del sustrato presentaron un incremento en el consumo de peróxido de hidrógeno al aumentar la concentración de TiO_2 y, a su vez, al incrementar la concentración del catalizador. Para los catalizadores impregnados durante la síntesis del SBA-15, el consumo de peróxido de hidrógeno fue similar al presentado por los catalizadores sintetizado después de obtener el SBA-15 ya que también presentaron un incremento al aumentar la concentración de TiO_2 y al incrementar la concentración del catalizador.

Al modificar el punto de adición del TiO_2 durante la síntesis del SBA-15 los catalizadores disminuyeron el consumo de peróxido de hidrógeno, lo que conlleva a tener un contaminante más en el efluente. En el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 impregnados con TiO_2 después de obtener el sustrato presentaron un comportamiento similar a los catalizadores soportados en SBA-15 empleando el mismo punto de adición del TiO_2 , debido a que estos catalizadores consumieron una cantidad importante del agente oxidante adicionado al sistema. Para los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41 presentaron un consumo muy similar entre ellos que fue mucho menor en comparación con los catalizadores impregnados después de la síntesis del MCM-41.

Finalmente se comparó el consumo del H_2O_2 con un producto comercial (Degussa P25). El material Degussa P25 presentó un consumo alto de peróxido de hidrógeno en comparación con los catalizadores sintetizados en el laboratorio. Los sustratos (MCM-41 y SBA-15) sólo consumieron el 1 al 3% del peróxido de hidrógeno inicial y para la fotólisis el consumo de peróxido de hidrógeno fue del 5%. Los catalizadores sintetizados en el laboratorio que consumieron más cantidad de H_2O_2 fueron el catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 después de obtener el SBA-15, el catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 después de obtener el MCM-41 y el material comercial Degussa P25.

Tabla 4.13 Consumo de peróxido de hidrógeno por los diferentes sistemas, en %

Material	Síntesis	%TiO ₂	Consumo H ₂ O ₂ en %			
			0.5 gL ⁻¹	1 gL ⁻¹	2 gL ⁻¹	3 gL ⁻¹
SBA-15	Después	10	4.7	11.1	6.9	15.9
		20	4.5	6.8	9.3	14.7
		40	11.9	30.2	23.8	30.9
	Durante	10	4.6	6.6	7.3	13.9
		20	6.9	4.5	9.3	19.4
		40	4.7	11.3	13.6	14
MCM-41	Después	10	10.8	13.6	26.8	22.2
		20	6.9	7.5	14.8	19
		40	13.3	9.3	23.2	39
	Durante	10	1.5	2.3	9.7	11.2
		20	2.2	2.3	4.6	11.9
		40	2.4	3.8	14.2	14.6
Degussa P25		10			22.2	
		20			34.4	
		40			39.2	



Remoción de materia orgánica para los diferentes catalizadores

Para cada experimento se determinó cada uno de los parámetros importantes que fue el tiempo de decoloración, consumo de H_2O_2 y la degradación de la materia orgánica presente en el sistema que fue medida como la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT).

Se midió la cantidad de materia orgánica al inicio, durante el experimento y al final en el efluente tratado. Esta cantidad de materia orgánica fue medida empleando la técnica de DQO. Para cada experimento se varió la concentración de catalizador por lo cual se midió la remoción de la materia orgánica en función de la cantidad de catalizador que se adicionó al sistema. Todos los resultados en la remoción de la materia orgánica medida como DQO para cada catalizador y para cada concentración de catalizador se presentan en la Tabla 4.14. En la mayoría de los casos se tuvo que al aumentar la concentración del catalizador se incrementó la remoción de materia orgánica del sistema.

Para los fotocatalizadores impregnado con TiO_2 después de la síntesis del SBA-15 presentaron la mayor remoción de materia orgánica, en particular al emplear el catalizador con la concentración más alta de TiO_2 (40% en masa) y la concentración más alta de catalizador en el sistema (3 gL^{-1}) fue el valor más alto en remoción. Sin embargo, para la concentración de 2 gL^{-1} del mismo catalizador presentó un porcentaje de remoción muy similar por lo que se tienen dos posibles elecciones para la siguiente etapa de trabajo.

Los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis del SBA-15 presentaron valores más bajos de remoción en comparación con los catalizadores impregnados después de la síntesis del SBA-15. Esto pudo deberse a que el dióxido de titanio quedó menos expuesto y se tuvo dificultad para ser activado por la luz UV-A de la lámpara.

Para el otro sustrato (MCM-41) todos los catalizadores impregnados después de obtener el MCM-41 presentaron remociones muy semejantes entre ellos, esta no se incrementó al aumentar la cantidad de TiO_2 . El factor principal que favoreció la remoción de la materia orgánica fue el incrementar la concentración del catalizador. Los valores de remoción para estos catalizadores fueron menores en comparación con el catalizador soportado en SBA-15.

Para los catalizadores soportados en MCM-41 e impregnados con TiO_2 durante la síntesis presentaron valores semejantes en la remoción de materia orgánica, sin embargo, la remoción fue favorecida al incrementar la concentración de TiO_2 . El catalizador con la concentración más alta de TiO_2 presentó porcentajes de remoción muy semejantes para las concentraciones de 1, 2 y 3 gL^{-1} y además fueron los valores más altos para los catalizadores que tuvieron como soporte al MCM-41.

Al comparar los catalizadores impregnados con TiO_2 después de la síntesis con los catalizadores impregnados con TiO_2 durante la síntesis se observó que la adición en diferente punto del dióxido de titanio presentó una ventaja debido a que se incrementó la remoción de materia orgánica empleando los catalizadores impregnados durante la síntesis del MCM-41, caso contrario de los catalizadores soportados en SBA-15.

Se determinó la eficiencia y eficacia de los diferentes catalizadores en el proceso de remoción de materia orgánica al compararla con un producto comercial, Degussa P25. Se probó con la concentración óptima de cada catalizador a las diferentes concentraciones de TiO_2 que se tuvieron.

El material Degussa P25 presentó porcentajes de remoción de materia orgánica más altos en comparación con los catalizadores sintetizados en el laboratorio. Sin embargo, los valores de los porcentajes de remoción presentados por el material comercial no fueron tan diferentes a los presentados por los catalizadores sintetizados en el laboratorio.



Tabla 4.14 Remoción de la materia orgánica medida como demanda química de oxígeno (DQO), en %

Material	Síntesis	%TiO ₂	Remoción DQO en %			
			0.5 gL ⁻¹	1 gL ⁻¹	2 gL ⁻¹	3 gL ⁻¹
SBA-15	Después	10	13	18	21	25
		20	9	13	15	36
		40	13	20	45	46
	Durante	10	8	17	20	25
		20	8	10	16	33
		40	13	19	25	35
MCM-41	Después	10	7	18	28	38
		20	19	32	24	32
		40	17	22	29	39
	Durante	10	15	26	35	38
		20	14	20	25	38
		40	21	44	47	42
Degussa P25		10			41	
		20			55	
		40			60	

Otra forma de comprobar la eficiencia del proceso fotocatalítico fue medir la remoción de la materia orgánica en función de la cantidad de carbono orgánico total (COT). Se midió el COT al inicio y al final de todos los experimentos, la pérdida de carbono se debió a que el proceso fotocatalítico logró oxidar completamente el carbono presente en el sistema hasta CO₂ y a este proceso se le conoce como mineralización.

Todos los resultados se presentan en porcentaje de remoción de materia orgánica medida como COT para todos los catalizadores y se presentan en la Tabla 4.15. De igual manera, los resultados de la tabla fueron un promedio obtenido después de la reproducibilidad de datos.

En todos los resultados se observó que, al incrementar la concentración del catalizador, así como la concentración de TiO₂ en los fotocatalizadores, la remoción de materia orgánica medida como COT también se incrementó. Los valores más altos se presentaron para los siguientes catalizadores:

En SBA-15 en el catalizador con el 40% en masa de TiO₂ impregnado después de sintetizar el sustrato, en el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 el catalizador con los valores más altos de remoción fue el catalizador con el 40% en masa de TiO₂ impregnado durante la síntesis del sustrato. Los demás catalizadores presentaron un grado de mineralización menor al presentado por estos dos catalizadores.

Se compararon los resultados de remoción de materia orgánica medida como COT de todos los catalizadores con el material comercial Degussa P25. El material Degussa P25 presentó porcentajes de remoción más altos. Que de igual manera no estuvieron tan lejanos a los valores encontrados para los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio.

**Tabla 4.15** Remoción de la materia orgánica medida como carbono orgánico total (COT), en %

Material	Síntesis	%TiO ₂	Remoción de COT en %			
			0.5 gL ⁻¹	1 gL ⁻¹	2 gL ⁻¹	3 gL ⁻¹
SBA-15	Después	10	1	2	3	5
		20	3	8	15	22
		40	8	17	29	28
	Durante	10	2	7	14	16
		20	7	13	18	20
		40	6	14	19	22
MCM-41	Después	10	3	9	13	14
		20	6	14	18	22
		40	8	15	25	29
	Durante	10	4	12	19	20
		20	6	14	21	22
		40	7	18	31	29
Degussa P25		10			52	
		20			47	
		40			53	

Finalmente se terminó con la caracterización física y catalítica de los diferentes catalizadores impregnados únicamente con TiO₂ se escogieron los catalizadores con la actividad catalítica más alta para continuar con la otra parte del trabajo. Estos catalizadores tuvieron la carga más alta de TiO₂ (40% masa) uno impregnado en SBA-15 después de sintetizarla y el otro impregnado en MCM-41 durante su síntesis. Para hacer más sencilla la identificación de todos los resultados se elaboró la Tabla 4.13, en la cual se presentan todos los valores óptimos para cada concentración de TiO₂ y del punto de adición del dióxido de titanio. Se presentaron, además, los diferentes parámetros que se tomaron en cuenta para la elección de los catalizadores.

En la Tabla 4.16 se aprecian los diferentes rubros los cuales fueron las fases cristalinas que presentaron los diferentes catalizadores, la estructura la cual se hizo énfasis para conocer si el sustrato conservó la estructura, punto de adición del TiO₂, contenido de TiO₂ para cada catalizador y el área específica. Los otros rubros fueron el tiempo de decoloración, remoción de materia orgánica medida como DQO y COT, así como el consumo de peróxido de hidrógeno y la cantidad óptima de catalizador. Estos últimos rubros se analizaron para elegir a los catalizadores que serían empleados en la segunda etapa de este trabajo de investigación. Los catalizadores elegidos fueron: el catalizador impregnado al 40% en masa de TiO₂ después de la síntesis del SBA-15 y el catalizador impregnado con 40% en masa de TiO₂ durante la síntesis del MCM-41. En la Tabla 4.13 aparecen los resultados de estos catalizadores resaltados en negritas. Estos dos catalizadores se impregnaron con 5 concentraciones diferentes de hierro (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa) y se probaron primero a nivel de laboratorio para encontrar el catalizador o los catalizadores con la actividad catalítica más alta. A la vez, todos los resultados se compararon con el producto comercial Degussa P25 el cual fue modificado impregnándolo con las mismas concentraciones de hierro.

Los catalizadores que resultaron con la actividad catalítica más alta de la primera etapa de trabajo, así como de la segunda etapa del trabajo fueron probados en un reactor fotocatalítico solar.



Tabla 4.16 Resultados óptimos para cada uno de los diferentes catalizadores impregnados con dióxido de titanio únicamente

Material	TiO ₂	Síntesis	Fases cristalinas	Estructura	Área específica m ² g ⁻¹	Tiempo de decoloración min	Consumo H ₂ O ₂ en %	Remoción DQO en %	Remoción COT en %	Conc. Catal. óptimo gL ⁻¹
SBA-15	10	Después	Anatasa	sí	351	255	16	25	5	3
	20		Anatasa	sí	308	255	15	36	22	3
	40		Rutilo, anatasa	sí	770	165	24	45	29	2
	10	Durante	Anatasa	sí	656	255	14	25	16	3
	20		Anatasa	sí	674	225	19	33	20	3
	40		Anatasa	sí	863	195	14	35	22	3
MCM-41	10	Después	anatasa	sí	315	195	22	38	14	3
	20		Anatasa brookita	sí	530	285	9	32	22	3
	40		Anatasa brookita	sí	256	195	39	39	29	3
	10	Durante	Anatasa	sí	985	255	11	38	20	3
	20		Anatasa	sí	901	315	12	38	22	3
	40		anatasa	Sí	244	300	14	47	31	2
Degussa P25	10	-	Anatasa rutilo	No	50	195	22	41	52	2
	20	-	Anatasa rutilo	No	50	195	34	55	47	2
	40	-	Anatasa rutilo	No	50	165	39	60	53	2



4.2.1.2 Catalizadores impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro

En la segunda etapa de experimentación se probaron dos catalizadores los cuales fueron dopados con las cinco diferentes concentraciones de hierro. Se estudió la actividad catalítica de cada uno de ellos en el proceso de decoloración del colorante textil Azul Reactivo 69. En este caso, como son catalizadores compuestos (dopado con dos metales diferentes: dióxido de titanio y hierro), se analizó la cantidad de hierro que perdió el catalizador y por lo tanto pasó a la disolución.

Se siguió el mismo procedimiento explicado en el apartado 4.2.1.1. En esta segunda etapa ya se tenía la cantidad óptima de catalizador, por lo que solamente se probó dicha concentración de catalizador para todos los experimentos. Además, como todos los catalizadores fueron dopados con diferentes concentraciones de hierro, se dio seguimiento a este parámetro para conocer la cantidad de hierro que pasó a la disolución; debido a que en el sistema se tienen las variables para llevar a cabo el proceso de foto-Fenton.

Como primer paso se llevó a cabo el proceso de decoloración bajo las mismas condiciones que se estipulan en el apartado 4.2.1.1, se emplearon los diferentes catalizadores con las 5 diferentes concentraciones de hierro tanto los catalizadores sintetizados en el laboratorio como el material comercial Degussa P25 para, finalmente, compararlos entre sí. Para todos los catalizadores se llevó a cabo la reproducibilidad de resultados y se presentan en todas las gráficas como barras de error.

Los perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores soportados en SBA-15 se presentan en la Figura 4.51. Se observó que el adicionar hierro al catalizador mejoró su actividad catalítica medida como decoloración del sistema. Todos los catalizadores presentaron adsorción del colorante en una cantidad importante después de los 15 minutos y en la Figura 4.51 se encuentra denotada esta etapa con una línea punteada de color negro.

Para el catalizador con la concentración más baja de hierro (0.1% en masa) presentó una adsorción mayor al 60% del colorante y decoloró el sistema en menos de 120 minutos. Al incrementar la concentración a 0.2% en masa, el catalizador adsorbió más del 60% del colorante y alcanzó la decoloración completa del sistema a los 105 minutos y, al continuar incrementando la concentración de hierro (0.3% en masa) el catalizador adsorbió la misma cantidad de colorante que en el caso del catalizador con el 0.2% de hierro y decoloró el sistema por completo a los 120 minutos. El catalizador con la concentración de 0.5% en masa adsorbió más del 60% del colorante y logró decolorar el sistema a los 105 minutos. Finalmente, el catalizador con la concentración más alta de hierro (0.7% en masa) disminuyó la cantidad de colorante que adsorbió en su superficie al 40% aproximadamente, pero decoloró el sistema en tan solo 60 minutos.

La actividad catalítica más alta la presentó el catalizador dopado con 0.7% en masa de hierro, esta actividad se apreció como el menor tiempo de decoloración del AR69. Todos los catalizadores adsorbieron gran parte del colorante e, inmediatamente, iniciaron el proceso de decoloración. En la Figura 4.51 se graficó el perfil de decoloración del AR69 empleando el material comercial Degussa P25 sin modificar, se observó que el tiempo de decoloración más alto lo presentó este último. En todos los casos los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio presentaron una actividad catalítica más alta con respecto al material comercial (Degussa P25) sin modificar.

El catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 y dopado con 0.7% en masa de Fe, soportado en SBA-15 después de la síntesis, es el nanomaterial que presentó la mayor actividad catalítica en función del tiempo de decoloración, se evaluaron los demás parámetros (COT, DQO, consumo de H_2O_2 y pérdida de hierro) para elegir el fotocatalizador con la actividad catalítica más alta en función de la degradación de la molécula del AR69.

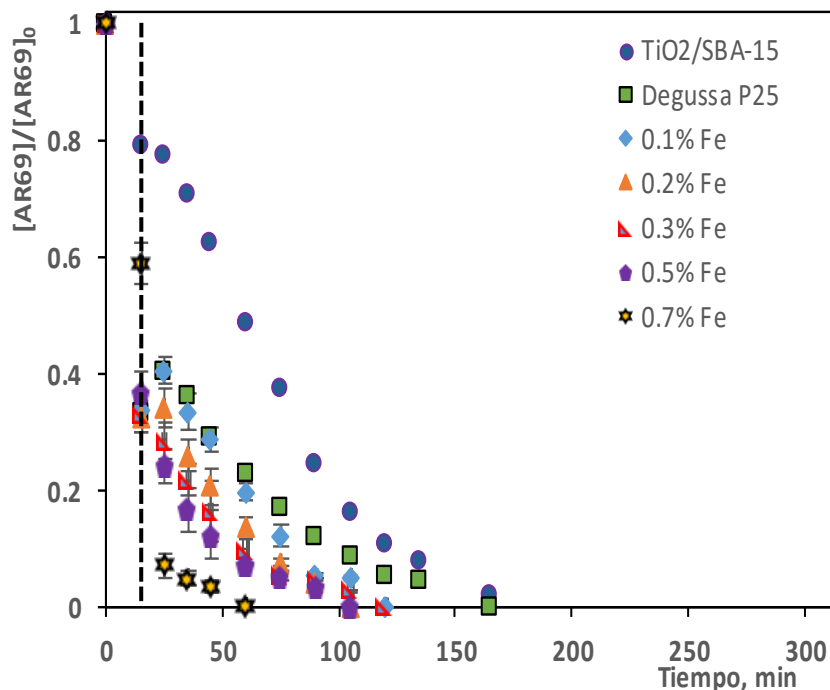


Fig. 4.51 Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores dopados con diferentes cantidades de hierro soportados en SBA-15

Continuando con la caracterización catalítica de los catalizadores sintetizados en el laboratorio se prosiguió con los catalizadores soportados en MCM-41. En la Figura 4.52 se presentan los perfiles de decoloración para dichos catalizadores. En los perfiles de decoloración se aprecia claramente que la actividad catalítica de los diferentes catalizadores medida como el proceso de decoloración del AR69 fue en aumento conforme se incrementó la cantidad de hierro.

El fotocatalizador con 0.1% en masa de hierro decoloró por completo el sistema a los 60 minutos, empleando los demás catalizadores el sistema se decoloró por completo a los 90, 75, 75 y 60 minutos, empleando las concentraciones de hierro de 0.2, 0.3, 0.5 y 0.7% en masa, respectivamente.

Todos los catalizadores soportados en MCM-41 presentaron una actividad catalítica más alta en función de la decoloración del AR69 en comparación con el material comercial sin modificar. A diferencia con los catalizadores soportados en SBA-15, la adsorción del AR69 no es tan alta, aproximadamente del 10 al 25% para los catalizadores soportados en MCM-41. Sin embargo, el proceso de decoloración fue más rápido al emplear los catalizadores soportados en MCM-41 que al utilizar los catalizadores soportados en SBA-15.

En cuanto al tiempo de decoloración del AR69 se tuvieron dos opciones para el catalizador soportado en MCM-41, la primera fue el catalizador dopado con 0.1% en masa de hierro y la segunda fue el catalizador dopado con 0.7% en masa de hierro. Ambos lograron decolorar el sistema completamente en una hora. Se analizaron los demás parámetros (DQO, COT, consumo de H_2O_2 y pérdida de hierro) para conocer que catalizador fue más eficiente en la degradación de la molécula del AR69.

Como los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15 fueron modificados adicionándoles hierro a su matriz y, para que la comparación con el material comercial fuera lo más correcta y precisa posible, se procedió a dopar dicho material con las diferentes concentraciones de hierro y finalmente se probó su actividad catalítica en el proceso de decoloración y degradación del AR69.

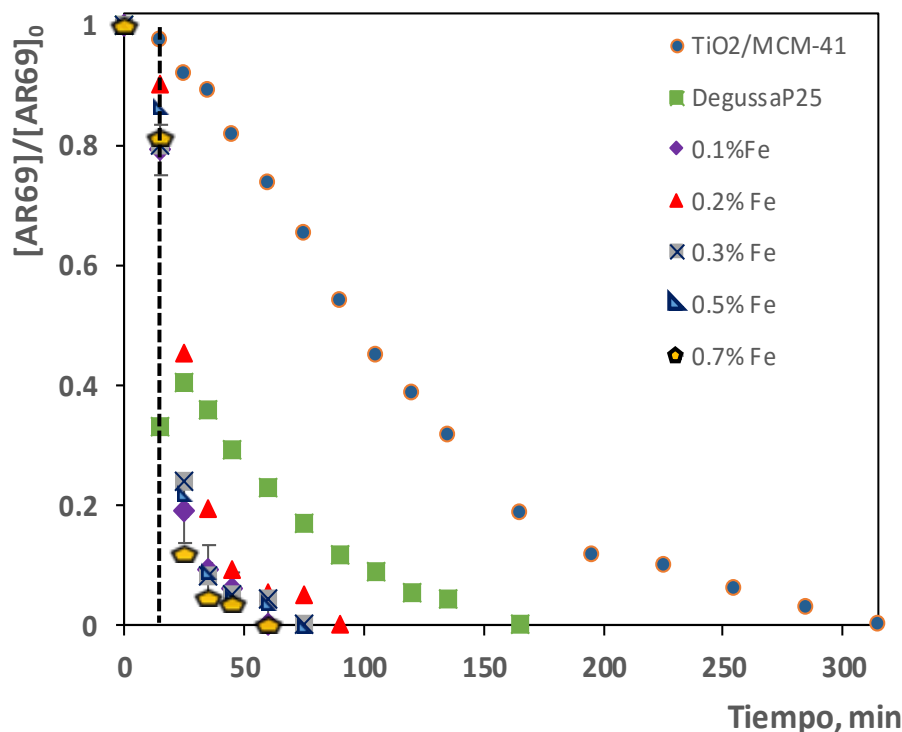


Fig. 4.52 Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores dopados con diferentes cantidades de hierro soportados en MCM-41

En la Figura 4.53 se presentan los perfiles de decoloración del AR69 empleando los diferentes materiales (Degussa P25) dopados con las diferentes concentraciones de hierro.

El material Degussa P25 sin modificar presentó la adsorción más alta del AR69 para todos los catalizadores y, conforme se adicionó hierro al material, esta adsorción fue disminuyendo. La característica de los materiales de Degussa P25 modificados con hierro fue adsorber más del 40% del colorante presente en la disolución. La adsorción del colorante en la superficie del catalizador se mantuvo durante la primera hora del proceso de decoloración, debido a que se apreciaba una coloración azul en el catalizador. Después de la hora la coloración desapareció completamente.

Para el material dopado con 0.1% en masa de hierro presentó un aumento en el tiempo de decoloración, lo que equivale a perder actividad comparado con el material comercial sin modificar, por un aumento en el tiempo de decoloración del AR69.

Al incrementar la concentración de hierro en el material (0.2%) su actividad se vio favorecida decolorando el sistema en menos de 150 minutos. El material con 0.3% en masa logró decolorar el sistema a las dos horas; sin embargo, para las concentraciones de 0.5 y 0.7% en masa, el tiempo de decoloración fue el mismo para ambos materiales. Para estas dos concentraciones de hierro se tuvo el menor tiempo de decoloración. Se analizaron los demás parámetros para conocer cuál fue el material que presentó la actividad catalítica más alta en función de la degradación de la molécula del AR69.

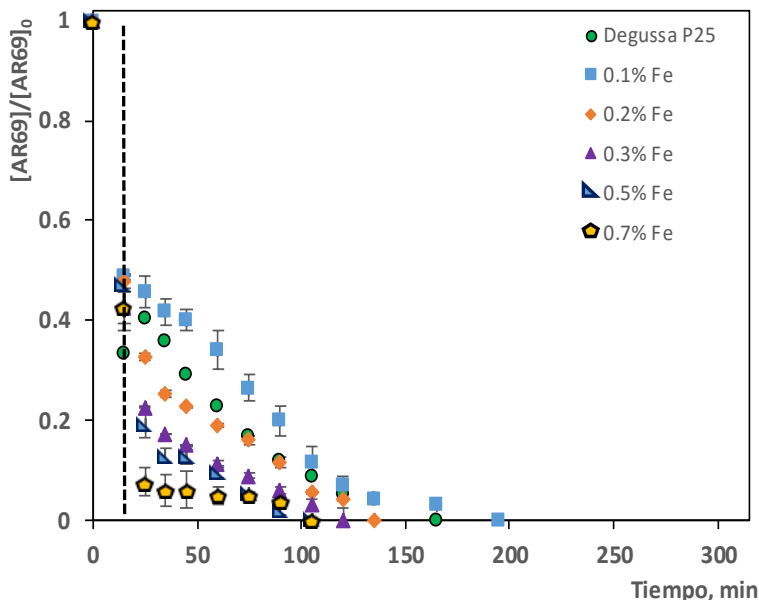


Fig. 4.53 Perfiles de decoloración del AR69 empleando el material comercial Degussa P25 dopado con las diferentes cantidades de hierro

Consumo de peróxido de hidrógeno por los catalizadores dopados con hierro

Al término del análisis del proceso de decoloración del AR69 por los diferentes catalizadores, se estudió el consumo de peróxido de hidrógeno por los diferentes catalizadores. Todos los resultados del consumo de peróxido de hidrógeno para todos los catalizadores se encuentran en la Tabla 4.17.

Se encontró que para los catalizadores soportados en SBA-15 el consumo de H₂O₂ se incrementó al incrementar la concentración de hierro, el valor más alto fue del 82%. En el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 se tuvo para las dos primeras concentraciones de hierro (0.1 y 0.2% en masa) el consumo se fue incrementando. Sin embargo, para las tres concentraciones faltantes de hierro (0.3, 0.5 y 0.7% en masa) el consumo de peróxido de hidrógeno fue aproximadamente el mismo (87%), por lo que el consumo del H₂O₂ no fue afectado al incrementar el contenido de hierro.

En el caso del material comercial Degussa P25 dopado con hierro se tuvo que para las 3 primeras concentraciones de hierro (0.1, 0.2 y 0.3% en masa) los catalizadores consumieron aproximadamente la misma cantidad de H₂O₂ (30%) y para las dos concentraciones faltantes (0.5 y 0.7% en masa) el consumo de peróxido de hidrógeno se incrementó hasta alcanzar el 69%. Se observó que los diferentes catalizadores soportados en SBA-15 y MCM-41 dopados con hierro presentaron un mayor consumo de peróxido de hidrógeno con respecto a los catalizadores que únicamente fueron impregnados con dióxido de titanio. Los valores más altos en el consumo de H₂O₂ se presentaron para tres catalizadores que tienen como soporte al MCM-41 (0.3, 0.5 y 0.7% en masa) y un catalizador soportado en SBA-15 (0.7% en masa), lo cual tiene como beneficio no tener un contaminante más al finalizar el tratamiento.

Tabla 4.17 Consumo de H₂O₂ por los diferentes sistemas en %

Catalizador	Consumo H ₂ O ₂ en %				
	0.1% Fe	0.2% Fe	0.3% Fe	0.5% Fe	0.7% Fe
SBA-15	49	56	62	64	82
MCM-41	48	67	87	88	87
Degussa P25	32	28	34	55	69



Pérdida de hierro para los diferentes catalizadores

Se llevó a cabo el estudio de la pérdida de hierro para todos los catalizadores, en el cual se conoció la cantidad de hierro que pasó del catalizador a la disolución. Todos los valores se encuentran reportados en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Cantidad de hierro medida en la disolución para los diferentes catalizadores

Catalizador	Concentración de hierro en disolución (mgL ⁻¹)				
	0.1% Fe	0.2% Fe	0.3% Fe	0.5% Fe	0.7% Fe
SBA-15	0.30	0.39	0.70	0.60	0.80
MCM-41	0.39	0.48	0.68	0.77	0.64
Degussa P25	0.42	0.43	0.46	0.49	0.61

Para cada catalizador se estudió la concentración de hierro que se encontró en la disolución durante todo el experimento. Se midieron concentraciones bajas de hierro para los catalizadores con concentraciones bajas. Al aumentar la concentración de hierro en los catalizadores se tuvo menos concentración de hierro en la disolución, debido a que el hierro se encontró fuertemente ligado a la superficie del catalizador. El catalizador que presentó la mayor pérdida de hierro fue el catalizador soportado en SBA-15 con la concentración más alta de hierro (0.7% en masa) y a su vez tuvo el menor tiempo de decoloración para los catalizadores soportados en SBA-15.

Para los catalizadores soportados en el sustrato MCM-41, el fotocatalizador que presentó la concentración más alta de hierro en la disolución fue el catalizador con el 0.5% en masa de hierro, sin embargo, el catalizador que tuvo el menor tiempo en el proceso de decoloración fue el catalizador dopado con 0.7% en masa.

De los materiales comerciales modificados con las diferentes concentraciones de hierro, el catalizador que tuvo la mayor concentración de hierro en disolución fue el material con la concentración de 0.7%, el cual presentó el menor tiempo en el proceso de decoloración.

Al conocer la cantidad de hierro que se tiene en la disolución para cada catalizador y, además, se conoce la cantidad de hierro inicial para cada uno de ellos, se llevó a cabo un balance de masa de hierro para determinar la cantidad de hierro que perdió cada catalizador durante el proceso de decoloración del AR69, la cual fue expresada en porcentaje.

Para el catalizador soportado en SBA-15, que decoloró el sistema en menor tiempo, a la vez es el que presentó la concentración más alta en hierro (0.7%) tuvo un porcentaje en la pérdida de hierro del 5.2% con respecto al hierro inicial. Para el catalizador soportado en MCM-41 que presentó el menor tiempo de decoloración, con la mayor concentración inicial de hierro (0.7%) tuvo un porcentaje de pérdida de hierro del 4.5% con respecto de la concentración inicial. El catalizador comercial modificado con la concentración más alta de hierro (0.7%) y que presentó el menor tiempo de decoloración, el porcentaje de pérdida de hierro fue del 10.9% con respecto a la concentración inicial.

Por ello los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15 presentaron una mayor estabilidad con la concentración de hierro adicionada y los catalizadores del material comercial perdieron una gran cantidad del hierro que se les adicionó.

Remoción de materia orgánica empleando los diferentes catalizadores

Analizando el avance del proceso de decoloración del AR69 se estudió la remoción de la materia orgánica presente en el sistema aplicando las técnicas de DQO y COT. Se llevaron a cabo los análisis



para DQO y COT para todos los catalizadores, los resultados para todos los catalizadores se presentan en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19 Datos de remoción de materia orgánica medida como DQO en %

Catalizador	Remoción de materia orgánica (DQO) en %				
	0.1% Fe	0.2% Fe	0.3% Fe	0.5% Fe	0.7% Fe
SBA-15	68	71	82	84	96
MCM-41	72	93	98	99	99
Degussa P25	32	43	57	77	86

Al incrementar la cantidad de hierro en todos los fotocatalizadores el porcentaje de remoción de materia orgánica se incrementó también. Para los catalizadores que emplearon como soporte al SBA-15 presentaron remociones de más del 70%, para el catalizador que tuvo la concentración más alta de hierro (0.7% en masa) presentó el porcentaje más alto de remoción de materia orgánica (96%).

En el caso de los catalizadores soportados en el sustrato MCM-41 se tuvieron remociones mayores del 70%. Sin embargo, para cuatro de los cinco catalizadores la remoción fue mayor al 90%. El porcentaje de remoción más alto lo presentaron los catalizadores con las concentraciones de hierro más altas (0.5 y 0.7% en masa).

Los materiales comerciales modificados con hierro presentaron remociones de materia orgánica mayores al 30% y el material con el porcentaje de remoción de materia orgánica más alto (86%) fue el que tuvo la concentración más alta de hierro.

Se tuvo un importante incremento en la remoción de materia orgánica del sistema medida como DQO en comparación con los catalizadores que únicamente contenían dióxido de titanio en diferentes concentraciones. La única variable que se modificó fue la adición de hierro en diferentes concentraciones al catalizador, lo que generó un aumento considerable en la remoción de materia orgánica. Para estos catalizadores se tuvo que, al aumentar la concentración de hierro, aumentó también el porcentaje de remoción.

Al comparar con el parámetro de la pérdida de hierro se tuvo que, a concentraciones altas de hierro, la cantidad de hierro que se perdió de los catalizadores fue pequeña, por lo que los catalizadores presentaron una vida media más larga. Además, el proceso de decoloración, así como el de degradación de la molécula del colorante fue llevado a cabo principalmente por el catalizador, esto se debió a que la concentración de hierro en disolución es tan baja que no hay una degradación importante del colorante por el proceso foto-Fenton.

Otra forma de analizar la remoción de materia orgánica fue midiendo la cantidad de carbono orgánico total (COT) que tuvo la muestra al inicio y al final de cada experimento y de esta manera conocer el grado de mineralización del colorante AR69. Los resultados de la medición de COT para todos los catalizadores se encuentran en la Tabla 4.20. Los catalizadores que tuvieron como soporte al SBA-15 presentaron altas remociones de COT al incrementar la concentración de hierro. El valor más alto de remoción de COT fue del 73% para el catalizador con la concentración más alta de hierro.

Para los catalizadores soportados en MCM-41, la remoción de materia orgánica no presentó una tendencia. Sin embargo, el valor más alto en remoción de COT (75%) lo presentó el catalizador con la concentración más alta de hierro.



Tabla 4.20 Remoción de materia orgánica medida como COT en %

Catalizador	Remoción de materia orgánica (COT) en %				
	0.1% Fe	0.2% Fe	0.3% Fe	0.5% Fe	0.7% Fe
SBA-15	52	60	66	71	73
MCM-41	51	69	68	75	75
Degussa P25	70	67	66	71	79

Los materiales comerciales dopados con hierro no presentaron una tendencia en la remoción de materia orgánica, el mayor porcentaje de remoción de COT del 79% lo alcanzó el material con la concentración más alta de hierro. Estos valores de remoción de materia orgánica medida como COT indicaron que la molécula del colorante textil AR69 fue fragmentada en compuestos más sencillos y que gran parte del carbono inicial de la muestra fue oxidado hasta obtener CO₂. Esto implicó una gran eficiencia y eficacia en la remoción del colorante textil por los catalizadores.

De acuerdo con todos los resultados obtenidos se tuvieron tres catalizadores que fueron semejantes entre sí, tanto en los valores de remoción de materia orgánica, como de remoción de DQO y como COT. Sin embargo, una diferencia importante fue la cantidad de hierro que perdieron al emplearlos en la degradación del AR69. Los catalizadores soportados en SBA-15 y MCM-41 presentaron mayor estabilidad y una fuerte unión del hierro en el catalizador que evitó que el hierro pasase a la disolución. En el caso de los catalizadores de Degussa P25 modificado, el hierro se perdió fácilmente y en grandes cantidades lo que implicaría una pérdida de actividad considerable para estos catalizadores.

4.2.1.3 Cinética de decoloración para los catalizadores que presentaron la mayor actividad catalítica

Al llevar a cabo los experimentos con los diferentes catalizadores se analizó el proceso de decoloración del AR69 para cada sistema, se estudió a detalle el comportamiento cinético con respecto al proceso de decoloración únicamente. En la primera etapa se tuvieron 15 catalizadores y en la segunda etapa de trabajo fueron 15 catalizadores a nivel de laboratorio, por lo que solo se presentaron los resultados más destacados tanto para los fotocatalizadores de la primera etapa como de la segunda etapa. Todos los resultados se presentan en la Tabla 4.21.

En la primera etapa se tuvieron dos catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta que fueron: los catalizadores que presentaron la misma concentración de TiO₂ (40% en masa) solo que uno fue impregnado después de obtener el SBA-15 y el otro fue impregnado durante la síntesis del MCM-41. Para comparar los resultados se anexan los resultados para los dos sustratos (MCM-41 y SBA-15) y el material comercial Degussa P25.

Los resultados de la primera etapa mostraron que los procesos de decoloración siguieron un pseudo cero orden de reacción. Para los dos sustratos el valor de la constante aparente de decoloración fue pequeña, debido a que solo lograron remover cerca del 40% del color a los 300 minutos de reacción.

En el caso de los catalizadores impregnados con TiO₂ el catalizador que empleó como soporte al SBA-15 presentó una constante de decoloración más grande con respecto al catalizador que tiene como soporte al MCM-41. El material comercial Degussa P25 presentó una constante alta de decoloración con respecto a los dos sustratos y al catalizador soportado en MCM-41 e impregnado con TiO₂. Sin embargo, la constante más alta la presentó el catalizador soportado en SBA-15.

Cuando los catalizadores fueron dopados con las 5 diferentes concentraciones de hierro se obtuvieron solo tres catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta medida como decoloración del



AR69. Dichos fotocatalizadores fueron: los tres que presentaron la concentración más alta en hierro y además es uno para cada sustrato (MCM-41 y SBA-15) y el material comercial Degussa P25.

La cinética de decoloración para estos tres fotocatalizadores con la carga más alta de hierro cambió completamente ya que decoloraron el sistema en un menor tiempo, por lo que el orden de reacción para estos tres catalizadores fue de pseudo primer orden. Se debe recalcar que para el cálculo de la cinética de estos tres catalizadores se empleó una concentración de 100 mgL⁻¹ del colorante AR69. Esto se debió principalmente a que el proceso de decoloración fue muy rápido al emplear la concentración de 30 mgL⁻¹ del colorante. Los resultados para el proceso de decoloración y degradación del AR69 a la concentración de 100 mgL⁻¹ empleando los tres catalizadores con la actividad catalítica más alta se presentan en la Tabla 4.22. El valor más alto para la constante de decoloración fue para el catalizador que tiene como soporte al MCM-41, seguido del catalizador soportado en SBA-15 y finalmente el material comercial Degussa P25 dopado con hierro.

Tabla 4.21 Parámetros cinéticos de decoloración de los diferentes sistemas

Material	Pseudo orden de reacción	Valor de la constante aparente de decoloración	r ²	Etapas
MCM-41	cero	0.0186 mgL ⁻¹ min ⁻¹	0.81	1 ^a
SBA-15	cero	0.0408 mgL ⁻¹ min ⁻¹	0.97	
40%TiO ₂ /MCM-41 Durante	cero	0.1613 mgL ⁻¹ min ⁻¹	0.99	
40%TiO ₂ /SBA-15 Después	cero	0.4736 mgL ⁻¹ min ⁻¹	0.95	
Degussa P25	cero	0.3937 mgL ⁻¹ min ⁻¹	0.95	
0.7%Fe/40%TiO ₂ /MCM-41	uno	0.0421 min ⁻¹	0.98	2 ^a
0.7%Fe/40%TiO ₂ /SBA-15	uno	0.0308 min ⁻¹	0.99	
0.7%Fe/Degussa P25	uno	0.0253 min ⁻¹	0.98	

Tabla 4.22 Resultados del proceso de degradación del AR69 con una concentración de 100 mgL⁻¹

Catalizador	%TiO ₂	%Conc. Fe	Tiempo decoloración min	Conc. Fe pérdida mgL ⁻¹	Consumo H ₂ O ₂ en %	Remoción DQO en %	Remoción COT en %
SBA-15	40	0.7	255	0.852	42	64	79
MCM-41	40	0.7	195	1.16	72	91	81
DegussaP25	40	0.7	300	0.661	20	30	57

4.2.1.4 Caracterización a detalle de los diferentes catalizadores

Para complementar todos los resultados de las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores se llevaron a cabo dos experimentos, los cuales brindaron más información acerca de las propiedades de los catalizadores sintetizados y explicar la interacción del colorante AR69 con los catalizadores.

Isotermas de adsorción aparente

Se determinaron únicamente para los catalizadores que presentaron la actividad catalítica más alta en el proceso de decoloración y degradación de la molécula del AR69. En la Figura 4.54 se presentan las isotermas para los diferentes fotocatalizadores. Se tuvo un comportamiento diferente para el catalizador soportado en SBA-15 impregnado con TiO₂ y dopado con hierro (0.7% en masa) que al incrementar la concentración del colorante a 100 mgL⁻¹ el catalizador no cumplió con la ley de Langmuir por lo que ese punto no se tuvo para este catalizador.



El modelo de Langmuir es la adsorción en monocapa del colorante sobre la superficie del catalizador.
El modelo de Langmuir es:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} C_{eq} K}{1 + C_{eq} K} \quad 4.2$$

Donde:

Γ_{max} es la cantidad máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador

C_{eq} es la cantidad de colorante en solución en el equilibrio

K es la constante de equilibrio

Otro comportamiento diferente lo presentó el catalizador Degussa P25 modificado con hierro (0.7% en masa) se llevó a cabo el análisis de las isothermas de adsorción aparente; sin embargo, el material no se rige por la ley de Langmuir, por lo que no se presentó la isoterma para este material. Los demás catalizadores si presentaron adsorción del colorante en su superficie y cumplieron con ley de Langmuir.

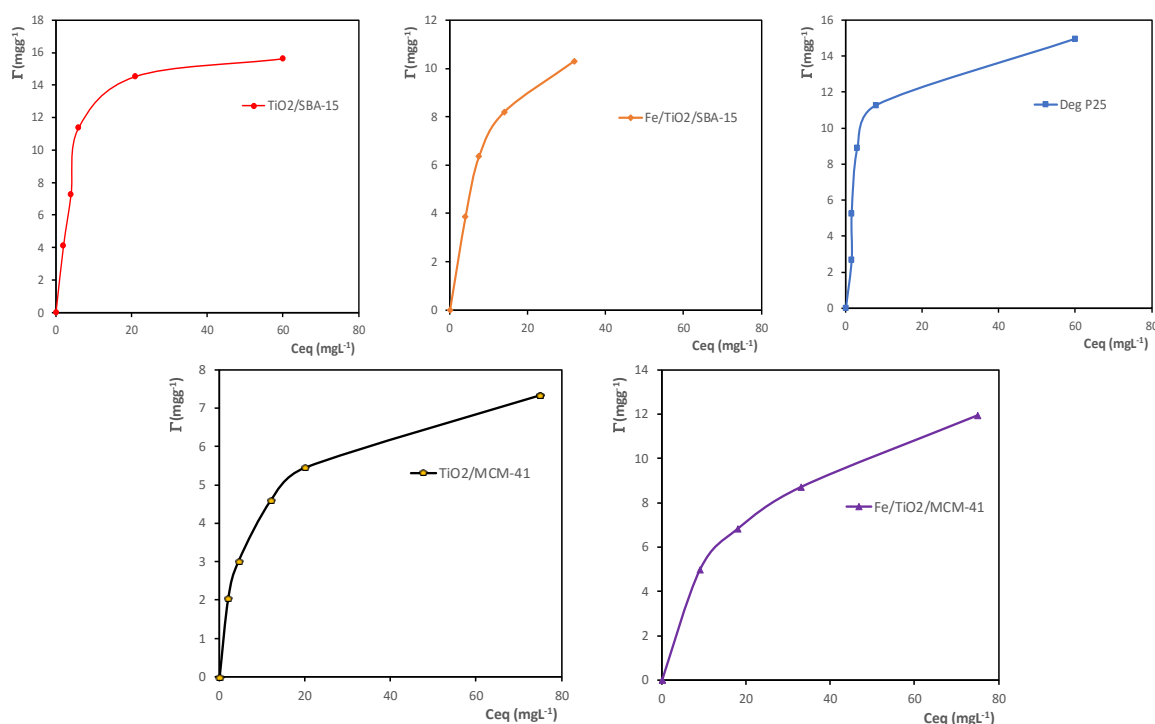


Fig. 4.54 Isothermas de adsorción aparente de los catalizadores con mayor actividad catalítica

Con los valores de C_{eq} y Γ para cada material, se utiliza el modelo de Langmuir linealizado para obtener los valores de la concentración máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador, así como el valor de su constante de equilibrio.

El modelo linealizado de Langmuir es:

$$\frac{1}{\Gamma} = \left(\frac{1}{K \Gamma_{max}} \right) \left(\frac{1}{C_{eq}} \right) + \left(\frac{1}{\Gamma_{max}} \right) \quad 4.3$$

Conociendo los valores de C_{eq} y Γ se obtuvo la inversa de cada valor y se graficó para cada fotocatalizador, para después aplicar una regresión lineal a los datos. Se obtuvo la ecuación de la recta y se sustituyeron los datos conocidos calculando el valor de la constante de equilibrio para cada sistema (K) y la cantidad máxima de AR69 absorbido por gramo de catalizador



En la Tabla 4.23 se presentan los valores de las constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los diferentes fotocatalizadores. El valor más alto de la constante fue para el catalizador impregnado con TiO₂ soportado en MCM-41, la cual indicó una mayor estabilidad en el proceso de adsorción del colorante textil en la superficie del catalizador. Para el catalizador impregnado con TiO₂ y el catalizador impregnado con TiO₂ y dopado con hierro (0.7% en masa) soportados en SBA-15 presentaron el mismo valor de la constante, indicando que la concentración de hierro no afectó el proceso de adsorción del colorante y este no modificó sus propiedades físicas. Para el catalizador impregnado con TiO₂ y dopado con hierro soportado en MCM-41 presentó el menor valor de la constante debido a que la adsorción del colorante en la superficie del catalizador es menos estable; sin embargo, este catalizador puede adsorber una gran cantidad del AR69.

Cuando se comparan los parámetros obtenidos para los catalizadores sintetizados en el laboratorio con los resultados del material comercial Degussa P25 se tiene que el material comercial presentó una constante de 0.05 y una adsorción máxima de colorante por gramo de material de 49.5 y el catalizador que presentó valores semejantes fue el catalizador impregnado con TiO₂, dopado con hierro y soportado en MCM-41. Esta propiedad favoreció el proceso de decoloración debido a que inmediatamente que el colorante estaba adsorbido en la superficie del catalizador fue degradado por el catalizador y el tiempo de decoloración fue más corto.

Tabla 4.23 Constantes adsorción de la ecuación de Langmuir para los fotocatalizadores

Catalizador	K (Lmg ⁻¹)	Γ _{max} (mgg ⁻¹)	r ²
TiO ₂ /SBA-15	0.092	26.8	0.97
Fe/TiO ₂ /SBA-15	0.092	14.6	0.92
TiO ₂ /MCM-41	0.209	6.73	0.98
Fe/TiO ₂ /MCM-41	0.0071	54.64	0.86
Degussa P25	0.0533	49.5	0.9

Absorción de energía de los diferentes catalizadores

Esta caracterización consistió en analizar los catalizadores con la actividad catalítica más alta empleando la espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis para determinar las bandas de absorción de luz para cada catalizador y finalmente empleando un cálculo matemático se pudo determinar la banda de energía prohibida para cada uno de los diferentes catalizadores. Primeramente, se trabajaron con los datos de reflectancia para realizar el cálculo de la función de la reflectancia conocida como la ecuación de Kubelka-Munk. Esta ecuación es:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R)^{1/2}}{2R} \quad 4.4$$

Donde

$f(R_{\infty})$ es la función de remisión

R es la reflectancia difusa de un polvo infinitamente grueso referido a un material no absorbente

Llevando a cabo este primer análisis se obtuvieron los espectros de absorción para los diferentes catalizadores, estos se presentan en la Figura 4.55.

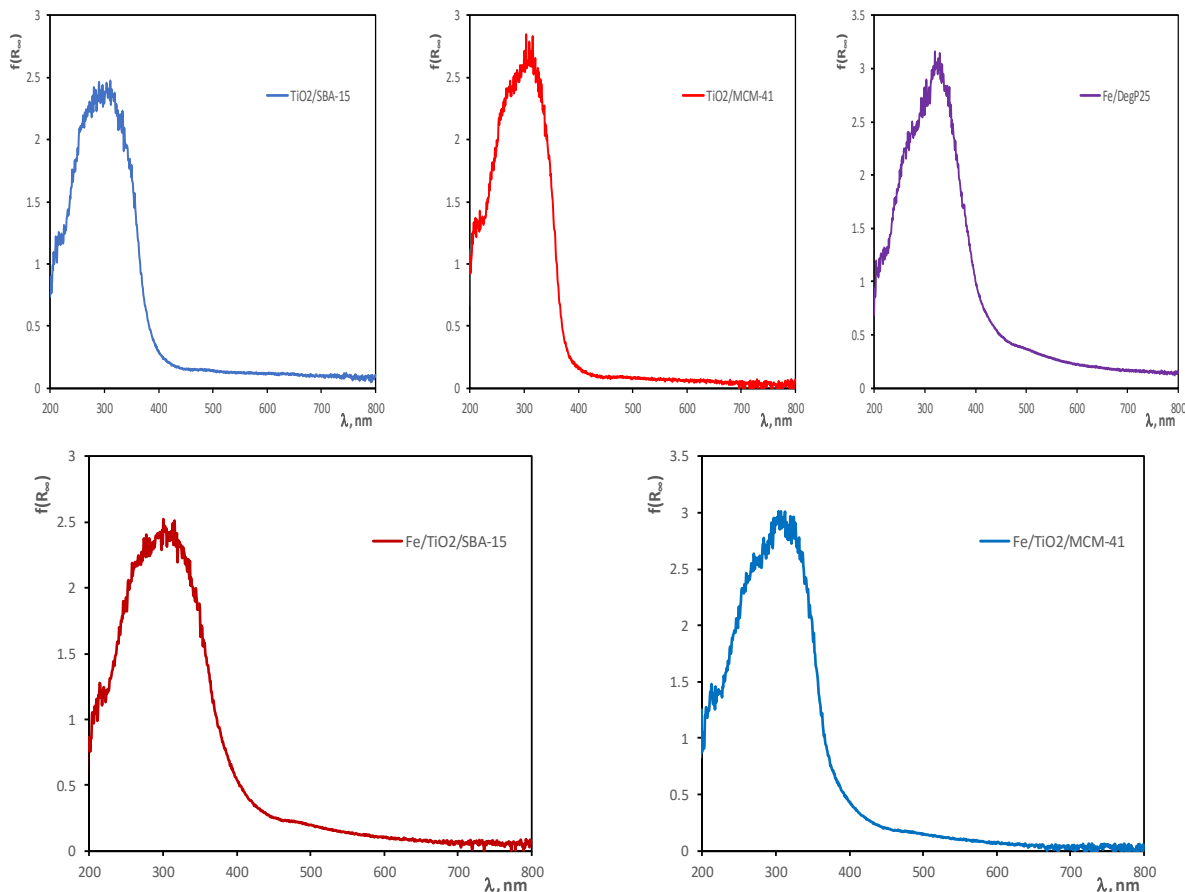


Fig. 4.55 Espectros de absorción de luz para los diferentes catalizadores

Se observó que los catalizadores impregnados únicamente con dióxido de titanio absorben energía en la región de luz ultravioleta (250-380 nm) que fue el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 y SBA-15 al 40% en masa de TiO_2 . Los catalizadores que fueron dopados con hierro al 0.7% en masa presentaron espectros que absorben tanto en la región ultravioleta como en la visible, lo cual indica que pueden activarse en presencia de radiación solar y llevar a cabo la fotogeneración del electrón y el hueco. Para el catalizador Degussa P25 modificado con hierro presentó una mayor absorción de energía en la región visible. Para corroborar todos estos comportamientos se procedió a realizar el cálculo de la banda de energía prohibida para cada catalizador. Para ello se determinó primero el valor de $h\nu$ y una vez que se conoce ese valor se multiplica por el valor de la $f(R_\infty)$, para finalmente, graficar $h\nu$ vs $(h\nu^* f(R_\infty))$. Con ayuda del grafico se pudo determinar el valor de la banda de energía prohibida para cada catalizador. En la Tabla 4.24 se presentan los valores de la banda de energía prohibida para cada catalizador.

Tabla 4.24 Valor de la banda de energía prohibida para los diferentes catalizadores

Catalizador	E_g (eV)
$\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	3.1
$\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	2.9
Degussa P25	3.1
$\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$	3.1
$\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$	2.6
$\text{Fe}/\text{DegussaP25}$	2.5



Vida media de los catalizadores

Otra caracterización importante para los catalizadores fue conocer la vida media de cada catalizador y para ello se siguieron los pasos de un experimento normal de decoloración del AR69 y el cambio radicó en que el catalizador empleado en el primero experimento se filtró y se recuperó al final del experimento. Este catalizador fue adicionado a otro reactor con las mismas condiciones experimentales y se llevó a cabo el proceso de decoloración por segunda vez, esto se repitió hasta que el catalizador mostró una disminución en su actividad catalítica en el proceso de decoloración del AR69.

Para el catalizador soportado en el sustrato MCM-41 impregnado con TiO_2 al 40% en masa y dopado con hierro al 0.7% en masa, los perfiles de decoloración para cada experimento de este catalizador se presentan en la Figura 4.56 en el a).

El catalizador soportado en SBA-15 impregnado con 40% en masa y dopado con hierro al 0.7% en masa, los perfiles de decoloración de cada experimento empleando este catalizador están en la Figura 4.56 en el b).

Para el catalizador soportado en MCM-41 tuvo un aumento de unos minutos en el tiempo de decoloración al llevar a cabo el segundo experimento, se presentó el mismo comportamiento que el primero, donde el proceso de decoloración casi se completó al haber transcurrido tan solo 40 minutos del proceso de reacción. Para el tercer experimento se modificó el comportamiento observándose una decoloración gradual del sistema y, por lo tanto, tomó más tiempo para decolorarlo completamente (90 minutos). En el cuarto experimento el proceso de decoloración fue más lento, por lo que la actividad de dicho catalizador se vio afectada. Todos los perfiles de decoloración para el catalizador soportado en MCM-41 se comparó con el material comercial Degussa P25 para conocer el punto en el cual, el catalizador sintetizado en el laboratorio presentó la misma actividad que el material comercial. Al término del cuarto experimento el catalizador soportado en MCM-41 igualó la actividad catalítica del material comercial Degussa P25 en el proceso de decoloración del AR69.

El aumento del tiempo en el proceso de decoloración se debió principalmente a que los productos de degradación del AR69 se quedaron adsorbidos en la superficie del catalizador después de cada experimento. Lo que impidió que la decoloración del sistema se mantenga como un parámetro constante a lo largo de los cuatro experimentos. Después del cuarto experimento, el fotocatalizador se regeneró por tratamiento térmico.

Este tratamiento consistió en colocar el catalizador dentro de una mufla a 400 °C para eliminar toda la materia orgánica que estuviera adsorbida en su superficie, oxidándola completamente hasta CO_2 . El catalizador se dejó enfriar y después se probó su actividad catalítica en el proceso de decoloración del AR69. El resultado fue que el catalizador presentó una actividad muy similar a la presentada en el primer experimento, dado que el proceso de decoloración se completó en el mismo tiempo aproximadamente en 60 minutos.

Para el catalizador soportado en SBA-15 presentó un comportamiento diferente en el segundo experimento, el tiempo de decoloración fue mayor y la decoloración del sistema fue gradual conforme pasó el tiempo. Para el tercer experimento se observó el mismo comportamiento de ir aumentando el tiempo de decoloración, por lo que el proceso de decoloración fue mucho más lento. Para el cuarto experimento se modificó el comportamiento anterior; sin embargo, el tiempo de decoloración aumentó y casi igualó el tiempo que obtuvo el material comercial Degussa P25.

De igual manera que con el catalizador en MCM-41 los productos de degradación del AR69 se adsorbieron en la superficie del catalizador después de cada experimento, lo que provocó una disminución en el tiempo de decoloración. Sin embargo, este comportamiento es más marcado para el



catalizador soportado en SBA-15. Por lo que en el cuarto experimento el catalizador disminuyó significativamente su actividad catalítica.

Se procedió a recuperar el fotocatalizador y regenerarlo por tratamiento térmico. Este tratamiento térmico fue exactamente igual al descrito para el catalizador soportado en MCM-41. Después de regenerar el catalizador se volvió a probar su actividad catalítica resultando que el sistema se decoloró en el mismo tiempo que el primer experimento.

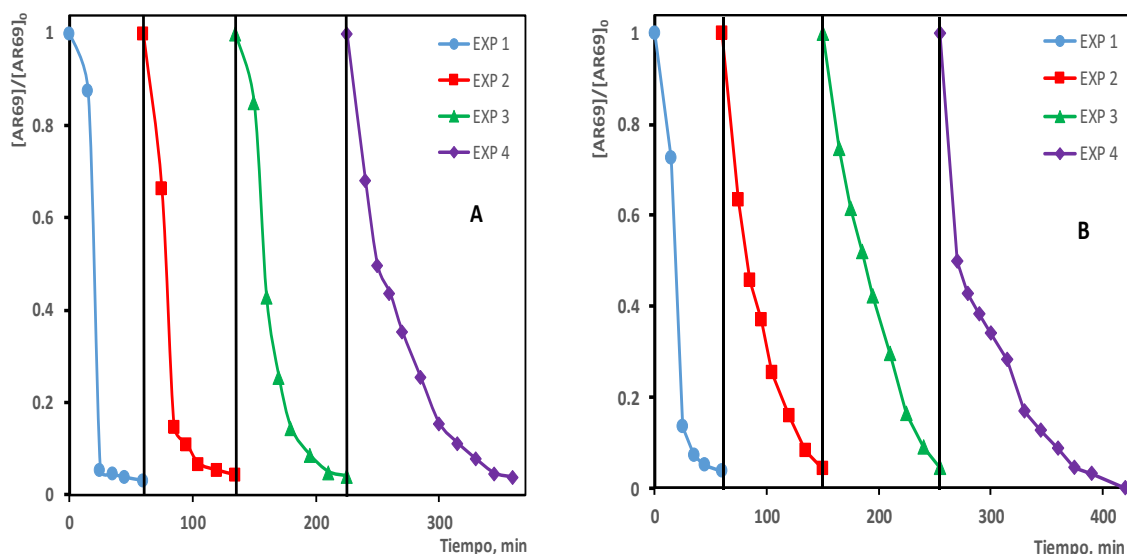


Fig. 4.56 Estudio de la vida media de los catalizadores impregnados con TiO_2 y dopados con hierro soportados en A) MCM-41 y B) SBA-15

4.2.2 Experimentación a nivel de planta piloto

Con la caracterización de los catalizadores a nivel de laboratorio terminada se eligieron los catalizadores que presentaron la mayor actividad catalítica y la mayor remoción de materia orgánica medida como DQO y COT.

Los catalizadores seleccionados para esta etapa de la investigación fueron: el catalizador impregnado con dióxido de titanio al 40% masa después de la síntesis del SBA-15 y el catalizador impregnado con el 40% masa de dióxido de titanio durante la síntesis del MCM-41. Para comparar los resultados de estos catalizadores se empleó un material comercial, Degussa P25 corroborando la eficacia y la eficiencia del proceso de decoloración del AR69 por los diferentes catalizadores.

En primer término, se llevaron a cabo los experimentos de fotólisis y el empleo de los dos sustratos.

En la Figura 4.57 se aprecian los perfiles de decoloración del AR69 empleando los dos sustratos (MCM-41 y SBA-15) y la fotólisis. Se tuvo que para los tres experimentos se decoloró el sistema en menos de tres horas. El experimento en el cual intervino la radiación solar y el peróxido de hidrógeno fue la fotólisis, en este experimento la concentración del colorante disminuyó de manera más rápida en comparación con los experimentos empleando el material SBA-15 y el MCM-41. En el caso de los sustratos hay una interacción directa entre el colorante y la superficie de los sustratos haciendo que la decoloración del sistema fuera más gradual y tomara más tiempo.

Para estos tres experimentos el proceso de decoloración duró menos de tres horas, se analizó la remoción de materia orgánica medida como COT para conocer si la molécula del colorante fue



degradada o únicamente se dio el rompimiento del grupo cromóforo y los resultados se pueden ver en la Tabla 4.25. En los experimentos se tuvo una remoción de materia orgánica del 4% medida como COT. Esta remoción fue muy baja, indicando que únicamente se llevó a cabo el rompimiento del grupo cromóforo y, por lo tanto, se tuvo únicamente la pérdida de color en los sistemas.

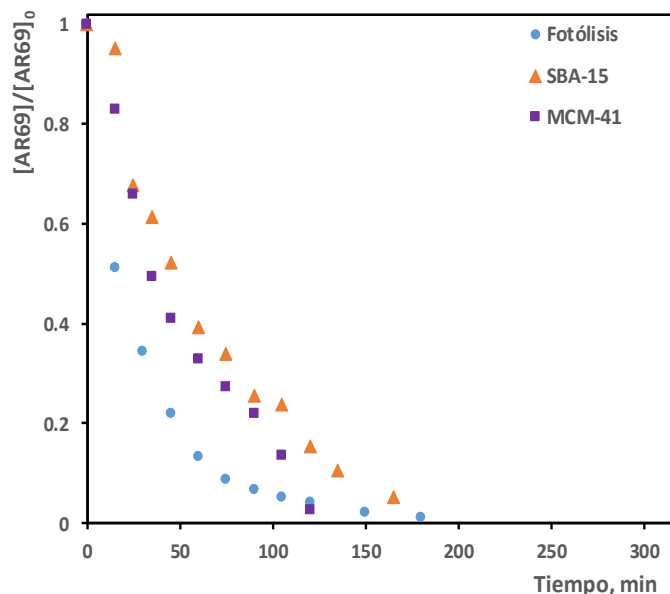


Fig. 4.57 Perfiles de decoloración empleando H₂O₂ y los dos sustratos

Tabla 4.25 Remoción de materia orgánica medida como COT para los experimentos empleando los dos sustratos y la fotólisis, en %

	Fotólisis	MCM-41	SBA-15
Remoción en %	5.8	4.7	4.3

4.2.2.1 Catalizadores impregnados con dióxido de titanio

Se llevaron a cabo los experimentos de decoloración del AR69 empleando los catalizadores que fueron impregnados con TiO₂ al 40% en masa para los dos sustratos (MCM-41 y SBA-15) y además se probó el material comercial Degussa P25. Los perfiles de decoloración para estos catalizadores se presentan en la Figura 4.58. Se observó que los catalizadores decoloraron el sistema en menos de dos horas, se dio seguimiento a la remoción de la materia orgánica medida como DQO y COT, así como el consumo del H₂O₂. Estos parámetros se presentan en la Tabla 4.26.

El catalizador soportado en SBA-15 removió el 56% del carbono inicial medido como COT, el 67% de la materia orgánica medida como DQO y consumió el 67% del peróxido de hidrógeno adicionado al sistema. El catalizador soportado en MCM-41 removió el 47% del carbono inicial, el 66% de la materia orgánica inicial medida como DQO y consumió el 53% del H₂O₂ inicial.

Se compararon los resultados de los catalizadores sintetizados con un material comercial (Degussa P25) y los resultados para este material fueron: removió el 83% de la materia orgánica inicial, el 55% del carbono inicial y consumió el 98% del peróxido de hidrógeno adicionado al sistema.

El material comercial removió una mayor cantidad de materia orgánica medida como DQO en comparación con los dos catalizadores sintetizados en el laboratorio. En la remoción de la materia orgánica medida como COT, el catalizador sintetizado en el laboratorio en el SBA-15 presentó la mayor



remoción, aún más alta que el material comercial presentando una ventaja en el grado de mineralización del colorante AR69. Aunque la mayoría de los catalizadores consumieron gran cantidad del agente oxidante, muchos de ellos dejaron un remanente en el sistema al finalizar el tratamiento.

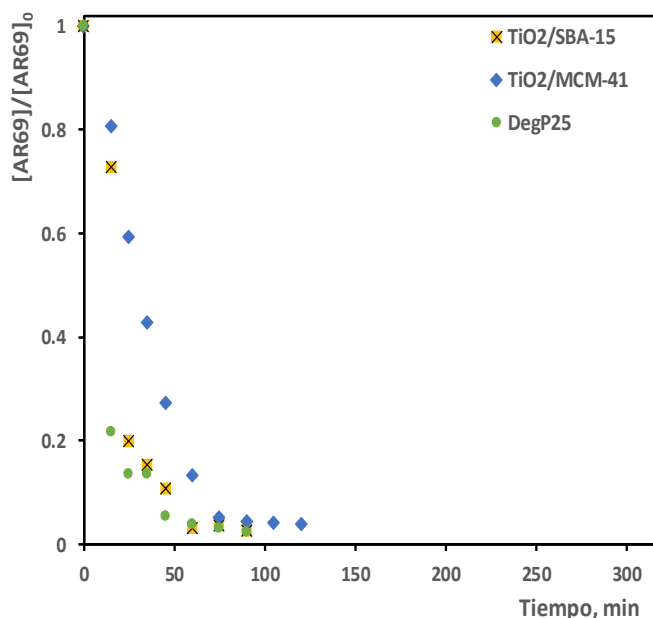


Fig. 4.58 Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores impregnados con TiO₂

Tabla 4.26 Parámetros de remoción de materia orgánica y consumo de H₂O₂ por los diferentes catalizadores TiO₂, en %

	Degussa P25	TiO ₂ /MCM-41	TiO ₂ /SBA-15
Remoción DQO en %	83	66	67
Remoción COT en %	55	47	56
Consumo H ₂ O ₂ en %	98	53	67

4.2.2.2 Catalizadores impregnados con dióxido de titanio y dopados con hierro

Se llevaron a cabo los experimentos de decoloración del AR69 usando los catalizadores compuestos (impregnados con TiO₂ y dopados con Fe) para los dos sustratos y el material comercial que fue modificado para tener una comparación más adecuada con los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio. Los perfiles de decoloración del colorante AR69 para los catalizadores se presentan en la Figura 4.59. Además, se midieron los otros parámetros como COT, DQO, consumo de peróxido de hidrógeno y la pérdida de hierro que presentaron los diferentes catalizadores. Estos parámetros aparecen en la Tabla 4.27.

El sistema se decoloró completamente en menos de una hora para los tres catalizadores, esto fue antes del mediodía solar. Los tres catalizadores fueron muy eficientes en la decoloración del sistema. En términos de remoción de la materia orgánica los resultados fueron: el catalizador soportado en MCM-41 presentó los valores más altos en el porcentaje de remoción de materia orgánica, consumo de peróxido y la pérdida de hierro en comparación con los otros dos catalizadores.

Estos valores fueron del 99% de la materia orgánica removida medida como DQO, removió el 73% del carbono inicial, consumió un 97% del agente oxidante y perdió 6 mgL⁻¹ de hierro. Esta cantidad de hierro fue casi la misma cantidad de hierro que perdió el catalizador en los experimentos a nivel escala de laboratorio.



El catalizador soportado en SBA-15 presentó valores muy semejantes al catalizador soportado en MCM-41. El catalizador soportado en SBA-15 removió el 96% de la materia orgánica medida como DQO, el 69% del carbono medido como COT, consumió el 99% de peróxido de hidrógeno adicionado y perdió 5 mgL⁻¹ de hierro. De igual manera la cantidad de hierro pérdida por el catalizador es muy semejante a la encontrada en los experimentos a nivel de laboratorio.

El material comercial modificado removió menos materia orgánica medida como DQO (66%) y COT (60%). Además, consumió menos cantidad de peróxido (58%), lo cual indicó menor actividad catalítica de este catalizador en comparación con los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio.

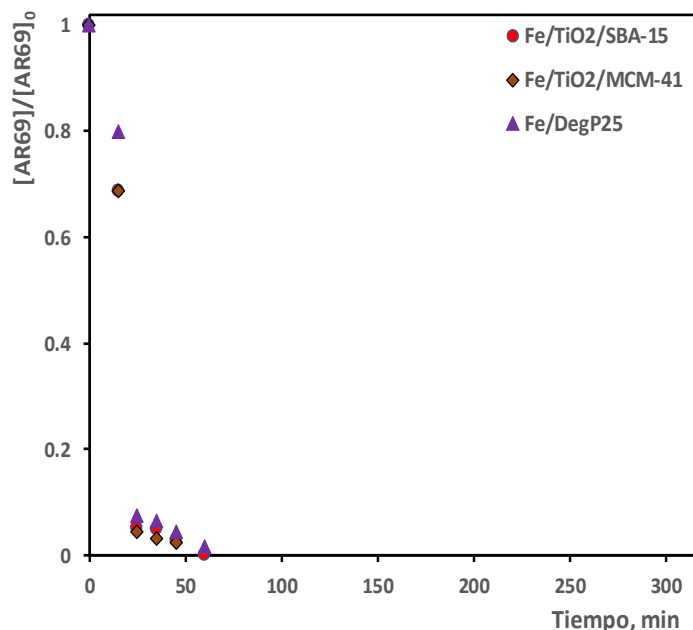


Fig. 4.59 Perfiles de decoloración del AR69 empleando los catalizadores impregnados con TiO₂ y dopados con hierro

Tabla 4.27 Parámetros de remoción de materia orgánica y consumo de H₂O₂ por los diferentes catalizadores dopados con hierro

Parámetro	Fe/Degussa P25	Fe/TiO ₂ /MCM-41	Fe/TiO ₂ /SBA-15
Remoción DQO en %	66	99	96
Remoción COT en %	60	73	69
Consumo H ₂ O ₂ en %	58	97	99
Pérdida de Fe mgL ⁻¹	5	6	5

Al llevar a cabo todos los experimentos en un reactor fotocatalítico solar los resultados se deben expresar en función de la energía solar que llegó al reactor a lo largo del tiempo. Para el cálculo de la energía acumulada en el reactor fotocatalítico se empleó la siguiente ecuación:

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t_n \overline{G}_n \frac{A_c}{V_T} \quad 4.5$$



Donde:

t_n es el tiempo experimental de cada muestra

$\overline{G_n}$ es el promedio de la radiación durante t_n

A_c Área de captación solar

V_T es el volumen total de la solución ocupada

Q_n es la energía utilizada incidente en el reactor

Por ello se tienen los resultados del proceso de decoloración del AR69 empleando los diferentes catalizadores en función de la energía acumulada en el reactor en la Figura 4.60.

En esta gráfica se observó que al emplear los catalizadores dopados con hierro se necesita menos energía para poder degradar la molécula del colorante AR69. El no emplear catalizador alguno, usando únicamente la radiación solar y el peróxido de hidrógeno el sistema requirió de mayor energía para decolorar por completo el sistema.

En la Tabla 4.28 se tienen todos los resultados del proceso de degradación del AR69 de los catalizadores dopados con las diferentes concentraciones de hierro a nivel de escala de laboratorio. Aquí se resaltaron los resultados obtenidos con los dos catalizadores sintetizados en el laboratorio y el material comercial Degussa P25 modificado con la concentración más alta de hierro.

En la Tabla 4.29 se presentan los resultados de los experimentos realizados en la planta fotocatalítica solar. Se resaltaron los resultados obtenidos empleando los catalizadores sintetizados en el laboratorio.

En la Tabla 4.30 y en la Tabla 4.31 se tienen la comparación de todos los resultados obtenidos en los experimentos a nivel de laboratorio con los experimentos a nivel de planta piloto. En la Tabla 4.30 se tienen los resultados del fotólisis, MCM-41, SBA-15 y los catalizadores impregnados únicamente con TiO_2 y el material Degussa P25 sin modificar. En la Tabla 4.31 se tienen los catalizadores impregnados con TiO_2 y dopados con hierro. Para la mayoría de los catalizadores se encontró que, empleando radiación solar como fuente de energía, la degradación de la molécula del colorante textil fue más eficiente.

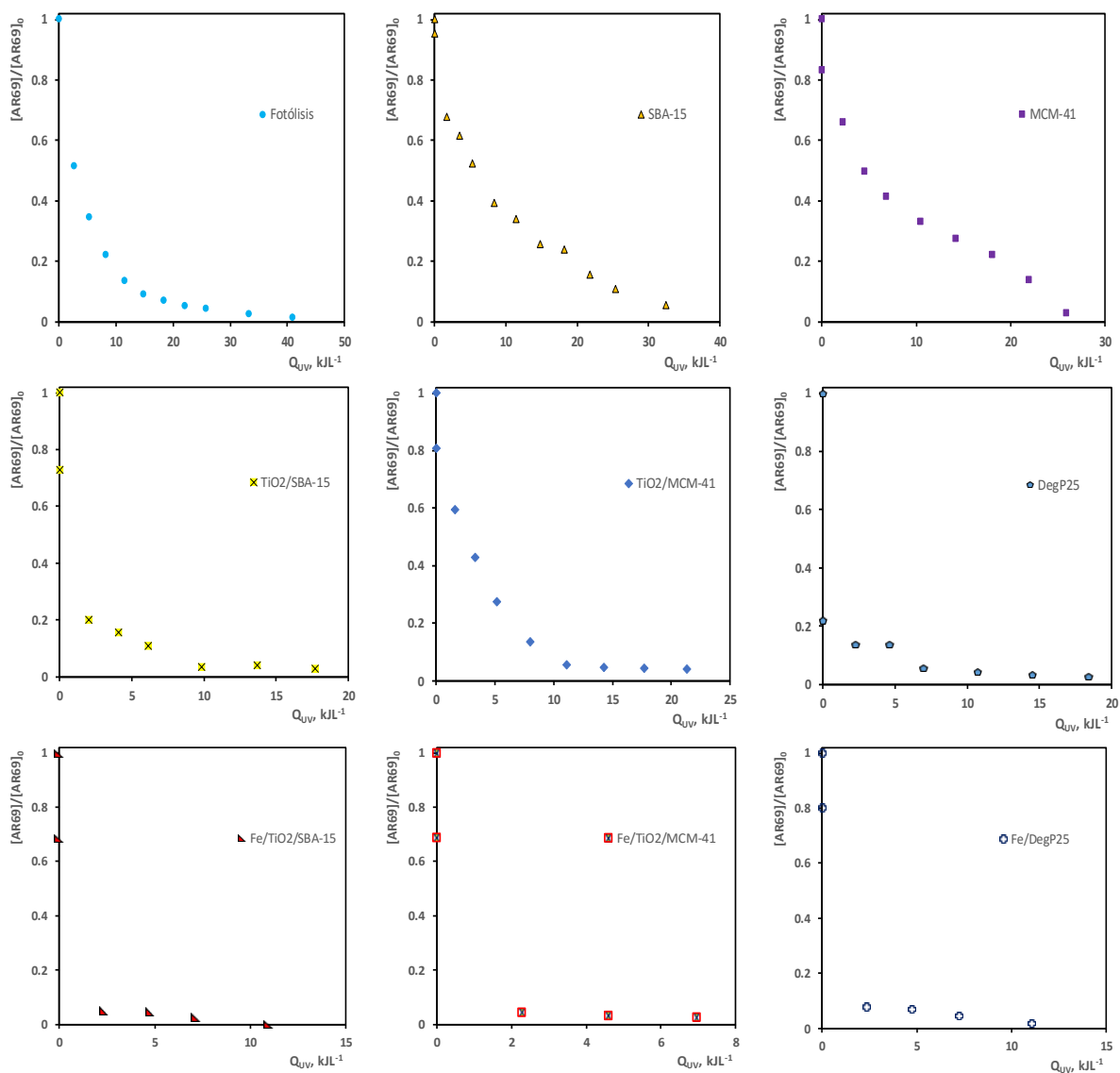


Fig. 4.60 Perfiles de decoloración del AR69 empleando los diferentes fotocatalizadores en función de la energía acumulada (Q_{UV})



Tabla 4.28 Resultados para cada uno de los diferentes catalizadores con dióxido de titanio y dopados con hierro a escala de laboratorio

Material	TiO ₂	Hierro %masa	Fases cristalinas	Área específica m ² g ⁻¹	Tiempo de decoloración min	Consumo de H ₂ O ₂ en %	Desorción de Fe (mgL ⁻¹)	Remoción DQO en %	Remoción COT en %
SBA-15	40	0.1	anatasa rutilo	340	120	49	0.3	68	52
		0.2	anatasa rutilo	325	120	56	0.4	71	60
		0.3	anatasa rutilo	332	120	62	0.7	82	66
		0.5	anatasa rutilo	313	105	64	0.6	84	71
		0.7	anatasa rutilo	314	60	82	0.8	96	73
MCM-41	40	0.1	anatasa brookita	271	60	48	0.4	72	51
		0.2	anatasa brookita	270	90	67	0.5	93	69
		0.3	anatasa brookita	316	75	87	0.7	98	68
		0.5	anatasa brookita	248	75	88	0.8	99	75
		0.7	anatasa brookita óxido titanio	297	60	87	0.6	99	75
Degussa P25		0.1	Anatasa rutilo	51	195	32	0.4	32	70
		0.2	Anatasa rutilo	50	135	28	0.4	43	67
		0.3	Anatasa rutilo	50	120	34	0.5	57	66
		0.5	Anatasa rutilo	48	105	55	0.5	77	71
		0.7	Anatasa rutilo	50	105	69	0.6	86	79



Tabla 4.29 Resultados para cada uno de los diferentes catalizadores con dióxido de titanio y dopados con hierro a escala de planta piloto

Material	TiO ₂	Hierro %masa	Fases cristalinas	Área específica m ² g ⁻¹	Tiempo de decoloración min	Consumo H ₂ O ₂ en %	Desorción de Fe (mgL ⁻¹)	Remoción DQO en %	Remoción COT en %
Fotólisis	0	0	-	0	180	-	-	-	5.8
SBA-15	0	0	-	672	180	-	-	-	4.3
MCM-41	0	0	-	1164	120	-	-	-	4.7
SBA-15	40	0	anatasa rutilo	770	90	67	-	67	56
		0.7	anatasa rutilo	314	60	99	5	96	69
MCM-41	40	0	anatasa brookita	244	120	53	-	66	47
		0.7	anatasa brookita óxido titanio	297	60	97	6	99	73
Degussa P25		0	Anatasa rutilo	48	90	98	-	83	55
		0.7	Anatasa rutilo	50	60	58	5	66	60



Tabla 4.30 Resumen comparativo de los resultados obtenidos a nivel de escala de laboratorio con los resultados de escala piloto de los catalizadores impregnados con TiO₂

Catalizador	%TiO ₂	Tiempo de decoloración min	Consumo H ₂ O ₂ en %	Remoción DQO en %	Remoción COT en %
Fotólisis (L)	—	No	—	0	—
Fotólisis (P)	—	180	—	0	6
SBA-15 (L)	—	No	—	0	—
SBA-15 (P)	—	180	—	0	4
MCM-41 (L)	—	No	—	0	—
MCM-41 (P)	—	120	—	0	5
SBA-15 (L)	40	165	24	45	29
SBA-15 (P)	40	90	67	67	56
MCM-41 (L)	40	300	14	47	31
MCM-41 (P)	40	120	53	66	47
Degussa P25 (L)	100	165	39	60	53
Degussa P25 (P)	100	90	98	83	55

L experimento realizado a nivel de escala de laboratorio

P experimento realizado a nivel de escala de planta piloto

Tabla 4.31 Resumen comparativo de los resultados obtenidos de los catalizadores dopados con hierro a escala de laboratorio con los resultados de escala piloto

Catalizador	%TiO ₂	%Fe	Tiempo de decoloración (min)	Consumo H ₂ O ₂ en %	Pérdida Fe (mgL ⁻¹)	Remoción DQO en %	Remoción COT en %
SBA-15 (L)	40	0.7	60	82	0.8	96	73
SBA-15 (P)	40	0.7	60	99	5	96	69
MCM-41 (L)	40	0.7	60	87	0.6	99	75
MCM-41 (P)	40	0.7	60	97	6	99	73
Degussa P25 (L)	100	0.7	105	69	0.6	86	79
Degussa P25 (P)	100	0.7	60	58	5	66	60

L experimento realizado a nivel de escala de laboratorio

P experimento realizado a nivel de escala de planta piloto



Capítulo V conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo de esta investigación que fue el evaluar la degradación de un colorante textil presente en solución acuosa usando catalizadores de dióxido de titanio soportados sobre sílice mesoporosa SBA-15 y MCM-41 dopados con hierro se puede concluir que:

Se sintetizaron correctamente los dos sustratos (MCM-41 y el SBA-15) obteniendo las propiedades características para cada uno de ellos, además se impregnaron con las diferentes concentraciones de dióxido de titanio empleando el método sol-gel. El adicionar el TiO_2 en dos puntos diferentes de la síntesis de los sustratos jugó un papel importante en la actividad catalítica de los diferentes catalizadores debido a la interacción que tuvieron los dos óxidos y la cantidad de estos, en la formación de las diferentes fases cristalinas de titanio.

De los 6 catalizadores impregnados con las diferentes concentraciones de TiO_2 y que tuvieron como soporte al SBA-15 solamente se eligió un catalizador, debido a que presentó los mejores resultados. El menor tiempo de decoloración del AR69, así como los porcentajes más altos de degradación de la materia orgánica. Dicho catalizador fue impregnado con el 40% en masa de TiO_2 después de la síntesis del SBA-15. De los 6 catalizadores que tuvieron como soporte al MCM-41, el catalizador que presentó la mayor actividad catalítica fue el impregnado durante la síntesis del MCM-41 y al cual se le adicionó el 40% en masa de TiO_2 . Los resultados obtenidos por estos dos fotocatalizadores fueron prometedores ya que en un tiempo menor de 300 minutos se llevó a cabo la decoloración completa del efluente, sin embargo, los resultados empleando un catalizador comercial, Degussa P25 fueron mejores sobre todo en la remoción de la materia orgánica.

Para aumentar la actividad catalítica y la eficiencia de remoción de materia orgánica se modificaron los dos catalizadores sintetizados en el laboratorio (el impregnado durante la síntesis del MCM-41 y al cual se le adicionó el 40% en masa de TiO_2 y catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 después de la síntesis del SBA-15) empleando 5 concentraciones de hierro. Se observó que al incrementar la cantidad de hierro en los catalizadores el proceso de decoloración duró menos tiempo y los valores de remoción de materia orgánica se incrementaron considerablemente. Los resultados de estos catalizadores fueron mucho mejores que los obtenidos al emplear el material comercial Degussa P25.

Al realizar los experimentos en el reactor fotocatalítico solar se tuvieron tiempos de decoloración más cortos en los catalizadores impregnados únicamente con TiO_2 y se aumentó un poco más la remoción de materia orgánica para dichos catalizadores. Los resultados en la decoloración y degradación del colorante textil AR69 empleando los catalizadores dopados con hierro mostraron una gran similitud con los resultados obtenidos a nivel de laboratorio. Los catalizadores presentaron una absorción eficiente tanto de la luz ultravioleta como de la luz visible que son los componentes principales de la radiación solar.

En el cálculo de la cinética del proceso de decoloración se incrementó la concentración del colorante textil en más de tres veces, encontrando que los parámetros de degradación del colorante textil fueron más altos para el catalizador impregnado con 40% en masa de TiO_2 y dopado con hierro al 0.7% en masa que tenía como soporte al MCM-41 y los resultados fueron muy semejantes a los obtenidos por el catalizador impregnado con el 40% en masa de TiO_2 y dopado con 0.7% en masa de hierro que tenía como soporte al SBA-15 a la concentración de 30 mgL^{-1} .

Los catalizadores sintetizados en el laboratorio ($\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ y $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$) fueron más eficaces y eficientes en la remoción de la materia orgánica que el material comercial Degussa P25 sin modificar y modificado, ya que los fotocatalizadores soportados en los sustratos no perdieron actividad



al cambiar la fuente de iluminación y el comportamiento es muy semejante a los resultados de nivel de laboratorio.

5.2 Recomendaciones

De acuerdo con todos los resultados obtenidos es necesario conocer los productos de degradación del AR69 que se están generando al aplicar el tratamiento fotocatalítico, para ello se debe emplear la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplada a la espectrometría de masas (EM) y poder obtener la posible ruta de degradación del colorante.

Se debe probar una mezcla de colorantes para conocer la eficiencia de degradación de un efluente más complejo a nivel de escala piloto empleando los catalizadores con la actividad catalítica más alta y de acuerdo a los resultados ver la efectividad de los catalizadores.

Finalmente, será importante tratar un efluente real de la industria textil para corroborar la efectividad y eficiencia de remoción de materia orgánica, así como de color empleando los catalizadores con la actividad catalítica más alta. Ver la aplicación directa del tratamiento fotocatalítico empleando los catalizadores mesoporosos sintetizados para este fin.



Bibliografía

- Aghapoor Kioumars, Amini M. Mostafa, Jadidi Khosrow, Mohsenzadeh Farshid, Reza Darabi Hossein, Sayahi Hani, Reza Jalali Mohammad, 2015, *Synthesis and stability of L-tryptophan adsorbed on Ti/MCM-41 as a catalyst for the regioselective aminolysis of styrene oxide*, **Solid state science** **49**, 10-17.
- Antonelli, D.M., Yingt, J.Y. 1996. Mesoporous materials. **Opinion in Colloid & Interface Science** **1**: 523-529.
- APHA, 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. Madrid, España.
- Arias-Loaiza, G.E. 2013. *Degradación fotocatalítica del colorante textil modelo Azul Reactivo 69*. Tesis de Maestría en Ciencias (Ciencias Químicas). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Barrera-Andrade, J.M. 2011. *Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO₂/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Benamor, T., Vidal L., Lebeau, B. Marichal, C. 2012. *Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **153**: 100-114.
- Beck, A., Horváth A., Stefler, G., Katona, R., Geszti, O., Tolnai, G., Liotta, L.F., Guczi, L. 2008. *Formation and structure of Au/TiO₂ and Au/CeO₂ nanostructures in mesoporous SBA-15*. **Cat. Today** **139**: 180-187.
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., Marcia, G., Palmisano, L., Cassar, L., Borsa, M. 2010. *Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems*. **J. Hazard. Mat.** **174**: 707-713.
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S. 2005. *Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors*. **Water Res.** **39**: 487-493.
- Bing-Nan Shi, Jian-Feng Wan, Chun-Tao Liu, Xiu-Juan Yu, Fang-Wei Ma, 2015, *Synthesis of CoFe₂O₄/MCM-41/TiO₂ composite microspheres and its performance in degradation of phenol*, **Materials science in semiconductor processing** **37**, 241-249.
- Bing Xue, Jie Xu, Ping Liu, Liechao Lv, Chongfu Xu, Yongxin Li, Kai Zhang, 2012, *Acid-base properties of TiO₂-modified MCM-41 mesoporous silica and its catalytic performance for ortho-selective ethylation of phenol with diethyl carbonate*, **J. Molecular Catalysis A Chemical** **357**, 50-58.
- Brunauer, S., P. H. Emmett, E. Teller. 1938. **J. Am. Chem. Soc.** **60**: 309-319.
- Cerda-Sandoval, I. 2007. *Aplicación de foto-Fenton a lixiviados de rellenos sanitarios*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Ciesla, U., Schüth, F. 1999. *Ordered mesoporous materials*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **27**: 31-149.
- Comisión Nacional del Agua. Marzo del 2012. Dirección electrónica: <http://www.cna.gob.mx>.
- 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 catalyts*. **Appl. Catal. A: Gen.** **325**: 256-262.
- De-la-Cabada-Islas F. 2000. *Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio*. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.
- De-la-Cabada-Islas, F.; Durán-de-Bazúa, M. C.; Estrada-Gasca, C; Geissler, G.; Ríos-Enríquez, M. A. 2000. **Tecnol. Ciencia Ed.** (IMIQ, México) **15**: 23-31
- Ding, H., Sun, H., Shan, Y. 2005. *Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO₂ photocatalyst*. **J. Photoch. Photobio. A: Chemistry** **169**: 101-107.
- DOF. 2009. Norma Oficial Mexicana. 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. Jueves 24 de septiembre de 2009. Diario Oficial (Primera Sección). 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. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México



- Durán-Moreno, A., Ramírez-Zamora, R.M., González-Lorenzo, E., Malpica-de-la-Torre, J., Durán-de-Bazúa, C. 2003. *Fenton's reagent and coagulation-flocculation as pretreatments of combined wastewater for reuse*. **Water Sci. Technol.** **47**:145-151.
- Eimer G.A., Casuscelli S.G., Ghione G.E., Crivello M.E., Herrero E.R. 2006. **Appl. Catal. A Gen.** **298**: 232-242
- Fenton, H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc. Trans.** **65**: 899-911. doi: [10.1039/ct8946500899](https://doi.org/10.1039/ct8946500899)
- Forgacs, E., Cserhádi, T., Oros, G. 2004. *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. **Environ. Int.** **30**: 953-971.
- Glaze, W.H. 1987. **Environ. Sci. Technol.** **21**: 224-230.
- Gordillo-Cruz, E. 2012. *Estudio de la degradación de un colorante modelo usando un sistema fotocatalítico heterogéneo (Fe/TiO₂/SiO₂) seguido de un sistema de humedales artificiales (Phragmites australis)*. Tesis de Maestría en Ciencias (Especialidad Biotecnología y Bioingeniería). Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación y Estudios Avanzados, IPN. México D.F. México.
- Grün, M., Unger, K.K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K. 1999. *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **27**: 207-216.
- Haber, F., Weiss, J. 1932. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. **Naturwissenschaften.** **20**: 948-950.
- Harlang C. B. Tobias, Liu Yizhu, Gordivska Olga, Fredin Lisa A., Ponceca Carlito S. Jr, Huang Ping, Chábera Pavel, Kjaer Kasper S., Mateos Helena, Uhlig Jens, Lomoth Reiner, Wallenberg Reine, Styring Stenbjörn, Persson Petter, Sundström Villy and Wärnmark Kenneth, 2015, Iron sensitizer converts light to electrons with 92% yield, Published online: 12 october 2015, DOI: [10.1038/NCHEM.2365](https://doi.org/10.1038/NCHEM.2365).
- Herrmann, J. M. 2005. *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications* **Topics in Catalysis** **34**: 49-65.
- Huang, C.-H., Chang, K.-P., Ou H.-D., Chiang, Y.-C., Chang, E.-E., Wang C.-F. 2011. *Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation*. **J. Hazard. Mat.** **186**: 1174-1182.
- Ismail, A.A. 2005. *Synthesis and characterization of Y₂O₃/Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles by sol-gel method*. **Appl. Catal. B: Environ.** **58**: 115-121.
- Jicheng Zhou, Xiaofeng Yang, Yaqing Wang, Weijun Chen, 2014, *An efficient oxidation of cyclohexane over Au@TiO₂/MCM-41 catalyst prepared by photocatalytic reduction method using molecular oxygen as oxidant*, **Catalysis communications** **46**, 228-233.
- Kemdeo, S.M., Sapkal, V.S., Chaudhari, G.N. 2010. *TiO₂-SiO₂ mixed oxide supported MoO₃ catalyst: Physicochemical characterization and activities in nitration of phenol*. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **323**: 70-77.
- Lee, J.H., Yang, Y.S. 2005. *Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation*. **Materials Chem. Phys.** **93**: 237-242.
- Li, J., Liu, S., He, Y., Wang, J. 2008. *Adsorption and degradation of the cationic dyes over Co doped amorphous mesoporous titania-silica catalyst under UV and visible light irradiation*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **115**: 416-425.
- Mao, J., Hwa, D. 2009. *Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation*. **Chemosphere** **77**: 214-221.
- Mazille, F., Schoettl, T., Pulgarin, C. 2009a. *Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH*. **Appl. Catal. B: Environ.** **89**: 635-644.
- Mazille, F., Lopez, A., Pulgarin, C. 2009b. *Synergistic effect of TiO₂ and iron oxide supported on fluorocarbon films: Part 2: Long-term stability and influence of reaction parameters on photoactivated degradation of pollutants*. **Appl. Catal. B: Environ.** **90**: 321-329.
- Mendoza-López, G. 2010. *Decoloración y reducción de la toxicidad mediante un sistema integrado PAO-biológico*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.



- 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 (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Menéndez-Flores, V.M. 2010. *Developing nanoparticles for decomposition of toxic compounds*. Sudwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften AG. ISBN: 3838119533. Saarbrücken, Alemania.
- Mesa, M., Sierra, L., Guth, J.L. 2008. *Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **112**: 338-350.
- Miranda-Mandujano, E.V. 2009. *Evaluación del desempeño de dos procesos para el tratamiento de un efluente real de una industria textil*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, consultado en enero 2016, la página electrónica es: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- NMX-AA-030-SCFI-2001 Análisis de agua-Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.
- Orozco Cerros Sayra Lissette, 2009, *Diseño y modelación de un reactor solar híbrido para la detoxificación de agua*, Tesis de doctorado en ingeniería (Sistemas energéticos), Centro de investigación en energía, UNAM, Temixco, Morelos, México.
- Orozco, S.L., Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Serrano, B., Suárez-Parra, R., Hernández-Pérez, I. 2008. *Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems*. **J. Photochem. Photobio. A: Chem.** **198**: 144-149.
- Orozco-Cerros, S.L.; Barrera-Andrade, J.M.; Valverde-Aguilar, G.; García-Macedo, J.A.; Ríos-Enríquez, M.A.; Durán-de-Bazúa, M.C. 2010. *Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO₂/SiO₂)* **Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México)** **25**(2): 113-121.
- Perathoner, S., Lanzafame, P., Passalacqua, R., Centi, G., Schlögl, R., Su, D.S. 2006. *Use of mesoporous SBA-15 for nanostructuring titania for photocatalytic applications*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **90**: 347-361.
- Popova, M., Szegedi, Á., Cherkezova-Zheleva Z., Mitov, I., Kostova, N., Tsoncheva, T. 2009. *Toluene oxidation on titanium-and iron-modified MCM-41 materials*. **J. Hazard. Mat.** **168**: 226-232.
- Prieto, O., Feroso, J., Núñez, Y., del Valle, J.L., Irusta, R. 2005. *Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂* **Sol. Energy** **79**: 376-383.
- Ríos-Enríquez, M. A. 2004. *Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton*. Tesis Doctoral en Ciencias (Ciencias Químicas, Ingeniería Química), Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Ríos-Enríquez, M.A., Shahin, N., Durán-de-Bazúa, C., Lang, J., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M. 2004. *Solar photocatalysis at the 49th Parallel. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2, 4-xylidine using the optimal experimental design methodology*. **Sol. Energy** **77**: 491-501.
- Romero A.A., Alba M.D., Zhou W., Klinowski J., 1997. **J. Phys. Chem. B** **101**: 5294-5300.
- Salinas-Juárez, M.G. 2011. *Evaluación de los sistemas de biofiltración y humedales para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Signoretto M., Ghedini E., Trevisan V., Bianchi C.L., Ongaro M., Cruciani G., 2010, *TiO₂-MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO_x in gas phase*, **Appl. Catal. B environ.** **95**, 130-136.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., Flores, M. 2012. *Microbial decolouration of azo dyes: A review*. **Process Biochem.** **47**: 1723-1748.
- Sonawane, R.S., Kale, B.B., Dongare, M.K. 2004. *Preparation and photo-catalytic activity of Fe TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating*. **Mater. Chem. Phys.** **85**: 52-57.
- Srinivas, D.; Ratnasamy, P. 2007. *Spectroscopic and catalytic properties of SBA-15 molecular sieves functionalized with acidic and basic moieties*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **105**: 170-180.
- Sun, B., Reddy, E.P., Smirniotis, P.G. 2005. *Effect of the Cr⁶⁺ concentration in Cr-incorporated TiO₂-loaded MCM-41 catalysts for visible light photocatalysis*. **Appl. Catal. B: Environ.** **57**: 139-149.

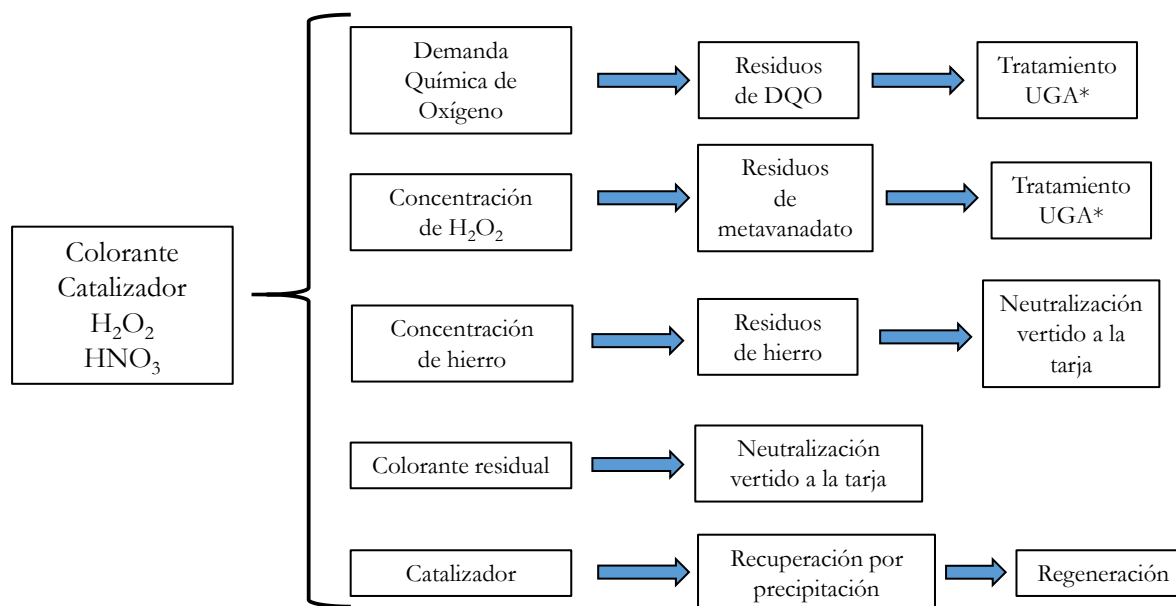


- Takahashi R., Sato S., Sodesawa T., Kawakita M., Ogura K., 2000. *J. Phys. Chem. B* **104**: 12184-12191.
- Tongon W., Chawengkijwanich C., Chiarakorn S., 2014, *Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique*, **Superlattices and Microstructures** **69**, 108-121.
- Trukhan, N.N., Romannikov, V.N., Shmakov, A.N., Vanina, M.P., Paukshtis, E.A., Bukhtiyarov, V.I., Kriventsov, V.V., Danilov, I.Y., Kholdeeva, O.A. 2003. **Micropor. Mesopor. Mater.** **59**: 73.
- Ursachi I., Stancu Alexandru, Vasile Aurelia, 2012, *Magnetic α -Fe₂O₃/MCM-41 nanocomposites: Preparation, characterization, and catalytic activity for methylene blue degradation*, **J. Colloid and interface science** **377**, 184-190.
- Van der Zee F.P., Villaverde S. 2005. *Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies*, **Water Res.** **39**: 1425-1440.
- Vargas-Hernández, M.A. 1993. *Procesos catalíticos para la degradación de compuestos xenobióticos en aguas residuales*. Tesis profesional (Ingeniería Química). Facultad de Química, UNAM, México D.F. México.
- Vasanth, K., Porkodi, K., Rocha, F. 2008. *Langmuir-Hinshelwood kinetics-A theoretical study* **Catal. Commun.** **9**: 82-84.
- Vijayan, P., Mahendiran, C., Suresh, C., Shanthi, K. 2009. *Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol*. **Catal. Today** **141**: 220-224.
- Wang, C., Böttcher, C., Bahnemann, D.W., Dohrmanna, J.K. 2003. **J. Mater. Chem.** **13**: 2322-2329.
- Wang, M.C., Lin, H.J., Yang, T.S. 2009. *Characteristics and optical properties of iron ion (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating*. **J. Alloy. Compd.** **473**: 394-400.
- Wen, Ting, Q., Guo, Wei, Z., Xiao, Tong, Z., Tian, Duo, L. 2009 **Mat. Sci. Eng. C** **29**: 1498-1502.
- Wu, Y., Zhang, J., Xiao, L., Chen, F. 2009. *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts by Fe³⁺ doping together with Au deposition for the degradation of organic pollutants*. **Appl. Catal. B: Environ.** **88**: 525-532.
- Xu, Y., Lei, B., Guo, L., Zhou, W., Liu, Y. 2008. *Preparation, characterization and photocatalytic activity of manganese doped TiO₂ immobilized on silica gel*. **J. Hazard. Mat.** **160**: 78-82.
- Yang, H., Deng, Y., Du, C. 2009. *Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles*. **Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects** **339**: 111-117.
- Yin H., Wada, Y., Kitamura, T., Kambe, S., Murasawa, S., Mori, H., Sakata, T., Yanagida S. 2001. **J. Mater. Chem.** **11**: 1694-1703.
- Zhao, D., Yang, P., Huo, Q., Bradley, F., Stucky, D. 1998. *Topological construction of mesoporous materials*. **Solid State & Mater. Sci.** **3**: 111-121.
- Zhiqiao, H., Lili, L., Shuang, S., Min, X., Lejin, X., Haiping, Y., Jianmeng, C. 2008. *Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism*. **Sep. Purif. Technol.** **62**: 376-381.
- Zhu, S., Zhang, D., Zhang, X., Zhang, L., Ma, X., Zhang, Y., Cai, M. 2009. *Sonochemical incorporation of nanosized TiO₂ inside mesoporous silica with high photocatalytic performance*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **126**: 20-25.
- Zukerman R., Vradman L., Titelman L., Weidenthaler C., Landau M. V., Herskowitz M. 2008. *Effect of silica wall microporosity on the state and performance of TiO₂ nanocrystals in SBA-15 matrix*. **Micropor. Mesopor. Mat.** **116**: 237-245.



Anexo 1

Disposición controlada de los residuos producidos en esta investigación



*UGA, Unidad de Gestión Ambiental, UNAM.

Por los diferentes compuestos químicos empleados en la técnica de demanda química de oxígeno, los residuos son enviados a la unidad de gestión ambiental (UGA) en la UNAM para su tratamiento final.

Como el reactivo para formar el complejo con el H_2O_2 es vanadio las muestras se recolectaron y se enviaron a la UGA para su tratamiento final.

En el caso de las muestras donde se determinó hierro se formó un complejo con el hierro que puede ser degradado por las bacterias de una planta de tratamiento que emplee el sistema de lodos activados, por lo cual los residuos solo fueron neutralizados y vertidos directamente a la tarja.

El colorante textil se empleó en bajas concentraciones por lo que se neutralizó el valor del pH y después se colocó directamente en la tarja, debido a que el colorante se diluirá al llegar con los demás efluentes por lo cual será imperceptible.

Todos los catalizadores fueron recuperados por sedimentación después unas horas de haber terminado el experimento, después fueron sometidos a un tratamiento térmico para regenerarlos.