UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

UNIDAD DE POSGRADO

Estudio de catalizadores basados en nanopartículas de TIO2 para la degradación fotocatalítica del colorante cibacrón navy H-2G presente en efluentes textiles

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Química con mención en Fisicoquímica

AUTOR

Elizabeth DEZA MARTÍ

ASESOR

Thais C. LINARES FUENTES

Lima – Perú

2017

A Dios y a la Virgen que siempre están conmigo.

A mis padres que son mi gran inspiración

A mi familia por su amor y apoyo total e

incondicional ……

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi asesora Dra. Thais Linares y al Dr. Alberto Garrido por sus consejos y apoyo en este proceso.

Agradezco de manera especial a la Mg. Ana María Osorio, quien estuvo haciéndole el seguimiento a este trabajo ayudándome y acompañándome en muchas oportunidades en el laboratorio hasta muy tarde y a Joaquín Manrique por su gran colaboración.

A Luis que me apoyó en un momento crucial para el término de este trabajo.

Agradezco a INNOVATE PERÚ enmarcado en el Convenio N° 134-FINCyT-IA-2013 que ha hecho posible la realización de este proyecto.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMEN	1
SUMMARY	2
1. CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1 Situación Problemática	3
1.2 Formulación del Problema	4
1.3 Justificación Teórica	7
1.4 Justificación Práctica	9
1.5 Objetivos	10
1.5.1 Objetivo general	10
1.5.2 Objetivos específicos	10
2. CAPÍTULO 2 : MARCO TEÓRICO	11
2.1 Marco Epistemológico de la investigación	11
2.2 Antecedentes de la investigación	12
2.3 Bases Teóricas	17

2.3.1 Generalidades en la industria textil 17
2.3.2 Impacto sobre el medio ambiente 20
2.3.3 Colorantes en la industria textil 21
2.3.3.1 Clasificación de colorantes 23
2.3.4 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación 25
2.3.5 Principios de fotocatálisis 28
2.3.6 Fotocatalizador, TiO_2 30
2.3.7 Nanopartículas soportadas en vidrio, PET y PVC 33

3 CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA 34

3.1 Impregnación de nanopartículas de TiO_2 34
3.1.1 TiO_2 en suspensión 34
3.1.2 TiO_2 soportado en vidrio, PET y PVC 35
3.1.3 Colorante Cibacrón Navy H-2G 36
3.1.4 Reactivos y materiales 36
3.1.5 Nanopartículas de TiO_2 Avanzare sobre vidrio 37
3.1.6 Nanopartículas de TiO_2 Avanzare sobre láminas de PET y láminas de PVC 38
3.2 Técnicas de caracterización 39
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX) 39
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) 39
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) 39
3.2.4 Dispersión dinámica de luz (DLS) 40
3.2.5 Microscopía de Fuerza atómica (AFM) 40
3.2.6 Espectroscopía Infrarroja IR 41
3.2.7 Espectroscopía UV-visible 41

3.3 Medidas de actividad catalítica 42
3.3.1 Procedimiento experimental 42
3.3.1.1 Influencia de la cantidad de TiO_2 en el proceso de fotocatálisis 42
3.3.1.2 Estudio de la influencia de la concentración inicial del colorante 43
3.3.1.3 Estudio de la variación del pH inicial 43
3.3.1.4 Reactores a nivel de laboratorio 43
3.3.1.5 Fuente de radiación UV 44
3.3.1.6 Medición de la actividad fotocatalítica 45
3.3.1.7 Medición fotocatlítica de nanopartículas soportadas en vidrio, PET y PVC 46
3.3.1.8 Evaluación del proceso fotocatalítico 47
3.3.1.9 Determinación de COT 47

4 CAPÍTULO 4 :RESULTADOS Y DISCUSIÓN 49

4.1 Caracterización de las nanopartículas 49
4.1.1 Difracción de rayos X 49
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido 52
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión 56
4.1.4 Dispersión dinámica de luz 58
4.1.5 Microscopía de fuerza atómica 59
4.2 Soporte de nanopartículas 61
4.3 Actividad fotocatalítica 67
4.3.1 Espectroscopía UV-visible 67
4.3.1.1 Curva de calibración 67
4.3.2 Espectros de absorción UV-visible 68
4.3.3 Degradación del colorante Cibacrón Navy- H2G 69

4.3.3.1 Influencia de la cantidad de TiO_2 69
4.3.3.2 Influencia del pH 71
4.3.3.3 Relación del proceso de fotocatálisis con las nanopartículas de TiO_2 75
4.4 Nanopartículas soportadas en vidrio, PET y PVC 79
4.5 Estudio cinético de nanopartículas TiO_2 85
4.5.1 Estudio cinético de TiO_2 Avanzare en suspensión 86
4.5.2 Estudio cinético de TiO_2 Avanzare impregnado en láminas de PVC 87
4.6 Medición de COT 88
4.7 Cálculo del porcentaje de degradación 90
4.8 Espectroscopía Infrarroja 91
4.9 Viabilidad de usar el proceso de fotocatálisis en un efluente textil 94
4.10 Medición del reuso de las láminas de PVC impregnadas con TiO_2 Avanzare 96

5 CONCLUSIONES 99

6 ANEXOS 101

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 2.1	Sustancias tóxicas en los efluentes	19
Tabla 2.2	Productos químicos empleados	21
Tabla 2.3	longitud de onda (**λ)** absorbida en el espectro UV-visible por polienos conjugados	22
Tabla 2.4	Tecnologías avanzadas de oxidación	26
Tabla 2.5	Constante de velocidad del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.	27
Tabla 3.1	Características del colorante Cibacron Navy H-2G	36
Tabla 4.1	Fichas identificadas para el TiO_2 avanzare	50
Tabla 4.2	Fichas identificadas para el TiO_2 degussa P25	51
Tabla 4.3	Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de vidrio	62
Tabla 4.4	Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de PET	63
Tabla 4.5	Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de PVC	65
Tabla 4.6	Comparación de TiO_2 desprendido bajo la prueba de Estabilidad	66
Tabla 4.7	Medidas de COT en el proceso de fotocatálisis	89
Tabla 4.8	Porcentaje de degradación del colorante	90
Tabla 4.9	Señales observadas en el espectro IR del colorante	92
Tabla 4.10	Masa de las láminas antes y después de las pruebas de reutilización.	98

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 2.1	Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus clases de grupos cromóforos	18
Fig. 2.2	Estructura química del colorante cibacrón navy H-2G	24
Fig. 2.3	Comparación de la fotocatálisis con la fotosíntesis	28
Fig. 2.4	Proceso de Fotocatálisis heterogénea	29
Fig. 2.5	Estructura cristalina de rutilo, anatasa y brokita	31
Fig. 2.6	Estructura de bandas del TiO_2, fase anatasa y fase rutilo	32
Fig. 3.1	Láminas de vidrio impregnadas con TiO_2	37
Fig. 3.2	Láminas de PVC impregnadas con TiO_2	38
Fig. 3.3	Láminas de PET impregnadas con TiO_2	38
Fig. 3.4	Reactores batch: (a) lámpara dentro de la solución, (b) lámpara sobre la solución.	44
Fig. 3.5	Distribución espectral - espectro de emisión de la lámpara de mercurio.	45
Fig. 3.6	Esquema de las láminas suspendidas en la solución	46
Fig. 4.1	Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Avanzare antes de la irradiación y (b) nanopartículas de TiO_2 Avanzare después de la irradiación	49
Fig. 4.2	Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 antes de la irradiación y (b) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 después de la irradiación	50
Fig. 4.3.	Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Avanzare (b) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25	51
Fig. 4.4	Micrografías del TiO_2 Avanzare a 90.000x	52
Fig. 4.5	Micrografías del TiO_2 Degussa P25 a 90.000x	53
Fig. 4.6	Micrografías del TiO_2 Avanzare luego de irradiación a 90.000x	54
Fig. 4.7	Micrografías del TiO_2 Degussa P25 luego de irradiación a 90.000x	55

Fig. 4.8	Micrografías TEM de TiO_2 Avanzare a altas resoluciones	56
Fig. 4.9	EDX del TiO_2 Avanzare	57
Fig. 4.10	Composición de TiO_2 Avanzare	57
Fig. 4.11	Determinación de dispersión de nanopartículas de TiO_2	58
Fig. 4.12	Lámina de PET con nanopartículas de TiO_2 avanzare	60
Fig. 4.13	Lámina de PVC con nanopartículas de TiO_2 avanzare	60
Fig. 4.14	Lámina de vidrio con nanopartículas de TiO_2 avanzare	60
Fig. 4.15	TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de vidrio	62
Fig. 4.16	TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de PET	64
Fig. 4.17	TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de PVC	65
Fig. 4.18	Curva de calibración del colorante cibacrón navy H-2G	67
Fig. 4.19	Espectro de absorción UV-Visible del colorante cibacrón navy H-2G	68
Fig. 4.20	Proceso de fotocatálisis 20 ppm de colorante y sin catalizador	69
Fig. 4.21	Muestras filtradas tomadas cada 5 minutos durante el proceso de fotocatálisis	70
Fig. 4.22	Proceso de fotocatálisis 20 ppm de colorante y 0,6 g de TiO_2	70
Fig. 4.23	Colorante cibacrón navy H2G a pH 4	71
Fig. 4.24	Mecanismo: Fijación del anillo aromático sobre la superficie del TiO_2	73
Fig. 4.25	Mecanismo: Ruptura del anillo aromático	73
Fig. 4.26	Espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 avanzare (suspensión)	75
Fig. 4.27	Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible	76

Fig. 4.28 Espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 degussa P-25 (suspensión) 77

Fig. 4.29 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible 77

Fig. 4.30 Espectro de absorción UV-Visible del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 avanzare con lámpara interna 78

Fig. 4.31 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible 79

Fig. 4.32 Espectro de absorción UV-Visible del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 avanzare soportado en láminas PET 80

Fig. 4.33 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible 80

Fig. 4.34 Espectro de absorción UV-Visible del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 avanzare soportado en láminas de vidrio 81

Fig. 4.35 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible 82

Fig. 4.36 Espectro de absorción UV-Visible del colorante cibacrón navy H-2G con nanopartículas de TiO_2 avanzare soportado en láminas de PVC 83

Fig. 4.37 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible 83

Fig. 4.38 Espectro de absorción antes y después del Proceso de fotocatálisis 85

Fig. 4.39 Degradación del colorante en función del tiempo de irradiación TiO_2 en suspensión 86

Fig. 4.40 Determinación de la cinética de primer orden para la degradación del colorante 86

Fig. 4.41 Degradación del colorante en función del tiempo de irradiación TiO_2 en PVC 87

Fig. 4.42	Determinación de la cinética de primer orden para la degradación del colorante	87
Fig. 4.43	Espectro IR del colorante cibacrón navy H-2G	91
Fig. 4.44	Espectro IR del colorante cibacrón navy H-2G y muestra al finalizar el proceso de fotocatálisis	93
Fig. 4.45	Espectro de absorción del efluente durante el proceso de fotocatálisis	94
Fig. 4.46	Espectro IR del efluente textil durante el proceso de fotocatálisis	96
Fig. 4.47	Espectros de absorción utilizando las láminas de PVC por primera y segunda vez	97
Fig. 4.48	Espectros de absorción utilizando las láminas de PVC Por tercera y cuarta vez	97

RESUMEN

Se realizó el estudio de catalizadores basados en nanopartículas de TiO_2 para la degradación fotocatalítica del colorante Cibacrón Navy H-2G. Las muestras de nanopartículas utilizadas fueron TiO_2 comercial Degussa P25 y TiO_2 industrial Avanzare. Se utilizaron como soportes láminas de vidrio, PET y PVC. Las láminas se lavaron con agua y detergente, se enjuagaron con agua destilada y se introdujeron a un recipiente plano que contenía una solución de HCl a un pH 2 por 8 horas. Finalmente se lavaron con agua destilada, se secaron y pesaron.

Se preparó una dispersión de TiO_2 al 2% y se sonicó durante 30 minutos para alcanzar la homogeneidad.

Se colocó las láminas preparadas en un recipiente plano, se adicionó rociando la suspensión de TiO_2, se dejó reposar y secar a temperatura ambiente. Las láminas de vidrio se secaron a 110 °C y las láminas de PET y PVC a 50 °C en ambos casos durante 1 hora, luego se enfriaron en un desecador y se pesaron. Este procedimiento se repitió 3 veces para tener una mayor cantidad de TiO_2 impregnado. Se realizaron pruebas de reuso de las láminas obteniéndose resultados óptimos para tres ensayos consecutivos.

Para caracterizar a los catalizadores se utilizan las técnicas: DRX, SEM, TEM y DLS.

La medición de la actividad fotocatalítica de los catalizadores soportados se realizó con las láminas soportadas, obteniendo como resultado en todos los casos la decoloración total. Se calculó el porcentaje de degradación del colorante con un equipo medidor de COT obteniéndose con el TiO_2 Avanzare 77.8 % de degradación, con el TiO_2 Degussa P25 52,8 % de degradación.

Palabras clase: fotocatálisis, TiO_2, degradación.

SUMMARY

It was conducted a study of catalysts based on TiO_2 nanoparticles for photocatalytic degradation of Cibacron Navy H-2G. The samples of nanoparticles used were Degussa P25 commercial TiO_2 and Avanzare Industrial TiO_2. They were used as supports glass sheets, PET and PVC. The sheets were washed with water and detergent, rinsed with distilled water and introduced into a flat container a solution of HCl to pH 2 for 8 hours. Finally they were washed with water, dried and weighted.

At aqueous dispersion of 2% of TiO_2 was prepared at sonicated for 30 minutes to achieve homogeneity.

The sheets were placed in a flat container, the TiO_2 dispersion was sprayed and allowed to stand, and dried at room temperature. And the glass sheets are dried at 110 °C and the PET and PVC sheets at 50 °C, in both cases for 1 hour, then they were cooled in a desiccator and weighed. This procedure was repeated 3 times in order to have a greater amount of impregnated TiO_2. Reuse tests were performed on the sheets obtaining optimum results for three consecutive tests.

XRD, SEM, TEM and DLS techniques were used to characterize the catalysts.

The mesuring of the photocatalytic activity of supported catalysts was conducted with supported sheets, resulting in all cases total discoloration. The degradation percentage was calculated with a measuring equipment COT obtained for Avanzare TiO_2 a 77,8 % and for Degussa P25 a 52,8%.

Keywords: photocatalysis, TiO_2, degradation.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. SITUACIÓN PROBLEMÁTICA

Los colorantes son utilizados en muchas industrias, tales como la de alimentos, papel, caucho, plásticos, cosméticos, y textiles, con el fin de dar color a sus productos. Actualmente se utilizan grandes cantidades de colorantes en los procesos de las industrias textiles. Se calcula que entre el 1% y 15% del colorante se pierde durante los procesos de teñido y estos se libera en las aguas residuales según Babita et al (2014) y Amit K., Bibhutosh A. (2013). La descarga de aguas residuales de color de estas industrias en corrientes naturales ha causado graves problemas, como el aumento de la toxicidad y DQO (demanda química de oxígeno) del efluente, y también la reducción de la penetración de la luz, que tiene un efecto nocivo sobre el fenómeno de fotosíntesis. Los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales, tales como la floculación, la adsorción, y la degradación biológica son cada vez más ineficaces, porque no llegan a eliminar o degradar completamente las sustancias contaminantes. Por lo que es necesario un método más óptimo para eliminar los contaminantes presentes en el agua. Contreras et al. (2009), Tinoco O., Medina A. y Zapata H. (2011).

La Agencia de Protección Ambiental ha clasificado los residuos textiles en dispersables, difíciles de tratar, de gran volumen, y como desechos tóxicos y peligrosos. El problema en nuestro país se agrava debido a que los desechos tóxicos que son generados en la industria textil son vertidos a los ríos o lagos. Cabe resaltar que sólo se evalúa el pH en los efluentes textiles, ya que no existe la normativa que regule el tipo de colorante que se está desechando.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Fernández A. (2005), Director de Gestión de Calidad de los Recursos Hídricos del ministerio de agricultura del Perú, informa que el uso de aguas residuales sin tratamiento con fines agrícolas pone en riesgo a la salud de las poblaciones al no existir una Normatividad para establecer límites de calidad a las aguas residuales tratadas de las actividades poblacionales y productivas que son destinadas al uso con fines agrícolas. Las deficiencias en los sistemas de tratamiento de las aguas residuales se deben a la debilidad en las instituciones del Poder Ejecutivo para efectuar la vigilancia, control y fiscalización armonizada del cumplimiento de los compromisos ambientales y sanitarios de las actividades productivas. Actualmente lo que se busca son metodologías de evaluación normadas para el reuso de las aguas residuales con fines agrícolas, incorporando los avances científicos y tecnológicos que garanticen su inocuidad.

Las aguas residuales generadas por la industria textil contienen considerables cantidades de colorantes, se ha reportado la presencia de algunos colorantes en concentraciones de alrededor de 1 ppm o en menor concentración son claramente visibles, de modo que remover el color al agua en ocasiones es más importante que la remoción de otro tipo de compuestos. La descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha generado considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia de los colorantes a la biodegrabilidad. Contreras-Bermudez (2009) y Tinoco (2011).

Las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen

sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables, según Fernández A. (2005). Los colorantes sintéticos con mayor importancia industrial son nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y derivados de antraquinona o ftalocianinas. Aproximadamente 700,000 toneladas de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos se producen anualmente en el mundo como refieren Babu et al (2007) y Gurses (2006).

Alrededor del 60 % de los colorantes empleados en la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra textil, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido, siendo la mayor parte de ellos no biodegradables. Para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil se utilizan procesos biológicos, los que presentan dificultades en la remoción de algunas sustancias, ya que presentan altos contenidos de carbono orgánico total (COT) y colorantes. Se han realizado ensayos usando procesos físicos y químicos para reducir estas altas cantidades de COT y de colorantes y por lo tanto, el tratamiento de sus residuos líquidos no se resuelve de manera sencilla. Tinoco (2011) y Rojas C. I., Wetter C., Veloso G., García M. (1994).

Generalmente, los métodos que se han empleado para remover colorantes se basan en fundamentos fisicoquímicos convencionales como la coagulación-floculación así como los biológicos los cuales no son completamente efectivos en la destrucción de estos compuestos. La principal desventaja de los métodos tradicionales está asociada con su carácter no destructivo por lo cual su acción se limita a transferir los contaminantes de una fase a otra. Esto ha motivado el desarrollo de tecnologías más eficientes para la eliminación de colorantes de las corrientes de aguas residuales. Contreras et al (2009) y Blanco J., Malato (2003).

El tratamiento de agua residuales se lleva a cabo en tres procesos, el tratamiento primario (asentamiento de sólidos), luego el tratamiento secundario (tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta presente en el agua residual, transformándola en sólidos suspendidos que se eliminan fácilmente) y el tratamiento terciario que proporciona una etapa final para aumentar la calidad del efluente al estándar requerido antes de que éste sea descargado al ambiente receptor (mar, río, lago, campo, etc.) Más de un proceso terciario del tratamiento puede ser usado en una planta de tratamiento.

Para la degradación de los colorantes se utilizan diferentes tecnologías de tratamiento terciario (nanofiltración, electrocoagulación, microfiltración) y los procesos avanzados de oxidación (H_2O_2/UV, fotocatálisis heterogénea y fotocatálisis homogénea), así como tratamientos combinados de fotocatálisis y oxidación electrolítica. En muchos de los casos, el resultado de la aplicación de algunas de estas metodologías es la disminución de la concentración de colorante en los efluentes tratados. Garcés et al (2005) y Portela (2008).

La industria textil es un de las industrias más contaminantes en el Japón y emplea dióxido de titanio (TiO_2) por su capacidad fotocatalítica que permite la degradación de gran cantidad de colorantes químicos, con una eficiente separación y reutilización del fotocatalizador. Garcés L., Rodríguez A., (2004)

El interés que ha despertado la fotocatálisis heterogénea usando TiO_2 está relacionada con el hecho de que el proceso de degradación de compuestos orgánicos se puede llevar a cabo a condiciones suaves de reacción, no requiere oxidantes caros y el catalizador es económico, no es tóxico y se activa con la luz UV. Hasta el momento se han utilizado una gran variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2. Los soportes más estudiados se basan en el SiO_2, 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. Otros materiales que se usan como soportes incluyen metales (aluminio, titanio acero inoxidable), cerámicos (principalmente azulejos y baldosas) para aplicaciones como "superficies autolimpiables", zeolitas y plásticos. El estudio de los diferentes tipos de soporte se debe a la dificultad que se presenta para separar el TiO_2 suspendido en solución líquida. Candal et al (2001) y Cámara et al (2013).

Los Cibacrones son una gama de colorantes empleados a gran escala en la industria textil debido a su fuerte unión de éste en las fibras, el colorante Cibacrón Navy H-2G presenta en su estructura seis anillos aromáticos, de los cuales uno de ellos es heterocíclico, los anillos están unidos por puentes azo y puentes amino, adicionalmente contiene grupos sulfónicos y grupos amida, éstos tipos de colorantes han sido utilizados anteriormente para estudiar la actividad fotocatalítica del TiO_2. Deza (2003) y Sumartono A. and Andayani W. (2011).

1.3. JUSTIFICACIÓN TEÓRICA

En los efluentes industriales textiles se presentan colorantes y debido a sus estructuras muy complejas tienen un bajo porcentaje de remoción. Estos efluentes se caracterizan porque incluso con bajas concentraciones del colorante producen intensas coloraciones que generan un gran impacto ambiental, debido no solo a la contaminación visual sino también a su toxicidad. Es por eso la importancia de la eliminación de estas sustancias que son vertidas a las aguas buscando

su decoloración y de ser posible su completa mineralización. Una desventaja de la fotocatálisis con TiO_2 a nivel industrial es la fase de separación o filtración del TiO_2 de la solución pues genera sobrecostos por la necesidad de implementar las tecnologías adecuadas para ello. Es por eso que en este trabajo se estudia la posibilidad de utilizar soportes para fijar al TiO_2, que permitan su actividad e impidan su difusión.

Según Portela (2008), para considerar el uso de algún fotocatalizador soportado lo primero que se debe tener en cuenta es:

- Adherencia del material fotoactivo al soporte.
- Elevada resistencia a la fotooxidación en el rango de radiación empleado.
- Elevada resistencia química: El soporte no debe dañarse ni durante el proceso de preparación, ni fotocatalíticamente, ni por acción de los compuestos contenidos en la corriente tratada.
- Resistencia mecánica del recubrimiento y del soporte ante la abrasión provocada por el flujo de la corriente tratada, así como del lavado, cuando sea necesaria su regeneración.
- Máxima área expuesta por unidad de volumen.
- Soportes con porosidad adecuada que favorecen la adsorción.
- Minimización de la pérdida de carga.
- Transparencia en el rango de activación del fotocatalizador o, en su defecto, forma y dimensiones adecuadas.
- Bajo costo de materias primas y proceso de síntesis.
- Baja densidad y facilidad de manejo.

1.4. JUSTIFICACIÓN PRÁCTICA

La fotocatálisis heterogénea, es una de las alternativas para el tratamiento de efluentes, el uso de radiación artificial es un proceso eficaz en el tratamiento de aguas residuales debido a la oxidación y eliminación de contaminantes. La velocidad de reacción es mucho menor en ausencia de luz en comparación con la misma técnica en presencia de luz. Este proceso de oxidación avanzada, ha sido aplicado con éxito en el tratamiento de efluentes con distintas problemáticas, como elevada carga orgánica o presencia de compuestos tóxicos y no biodegradables. Aunque este proceso resulta ser algunas veces más costoso con respecto a los procesos convencionales, su ventaja radica en el tratamiento de contaminantes presentes en el efluente a baja concentración, los contaminantes se transforman químicamente, y se puede obtener la mineralización completa debido a la oxidación de las especies orgánicas. El hecho de soportar los fotocatalizadores en diversos materiales resulta ventajoso pues disminuye costos y aumenta la practicidad. Los soportes utilizados en este trabajo fueron el vidrio, el tereftalato de polietileno (PET) y el policloruro de vinilo (PVC), siendo éstos estudiados mediante diferentes autores como Ebnalwaleda A., Thabetb A. (2016); Cámara (2014); Hyunku J., Heerok J. (2003), Ould-Mame et al (2000); Calle D., Arias L., (2012).

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general

Estudiar la degradación fotocatalítica del colorante textil Cibacrón Navy H-2G sobre nanopartículas industriales de TiO_2 soportadas en vidrio, tereftalato de polietileno (PET) y policloruro de vinilo (PVC).

1.5.2. Objetivos específicos

- Soportar las nanopartículas de TiO_2 en láminas de vidrio, láminas de PET y en láminas de PVC.
- Caracterizar los fotocatalizadores de TiO_2 soportados y no soportados con Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Dispersión de luz dinámica (DLS).
- Utilizar reactores con lámparas de luz ultravioleta sumergida y no sumergida en la solución del colorante y comprobar su efectividad.
- Comprobar la eficiencia de degradación del colorante Cibacrón Navy H-2G, mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea utilizando Espectrofotómetría UV-visible
- Comparar los resultados obtenidos con nanopartículas industriales de TiO_2 Avanzare y nanopartículas comerciales de TiO_2 Degussa P25.
- Evaluar según los parámetros obtenidos la viabilidad de ser utilizado el proceso de degradación directamente en un efluente textil.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. MARCO EPISTEMOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

El descubrimiento de los procesos fotocatalíticos se atribuye a Fujishima y Honda, dos investigadores muy próximos en el tiempo, y con objetivos bastante alejados en lo que al medio ambiente se refiere. En 1972 A. Fujishima y K. Honda fueron los pioneros en la producción de hidrógeno (H_2) a partir de agua mediante un proceso electroquímico utilizando un electrodo a base de dióxido de titanio (TiO_2) y otro de platino, usando una lámpara de xenón como fuente de luz, este descubrimiento cobró mucha importancia después en las comunidades internacionales cuando empezaron a preocuparse en los problemas medioambientales. Ouzzine M., Maciá-Agulló J.A., Lillo-Ródenas M.A. (2014).

La primera publicación sobre un proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se atribuye a Carey y aparece en 1976. En la década de los 90 se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua aumentando el interés del uso del TiO_2 como fotocatalizador por la comunidad científica, utilizándose para estudios de purificación de aire y limpieza de agua y suelos con la finalidad de lograr la mineralización, que es la degradación de los compuestos orgánicos obteniendo como productos finales al CO_2, agua e iones inorgánicos. Chhotu R., Pareek R., and Singh V. (2012). Renge, V.C.; Khedkar, S.V.; Thanvi N.J. (2012).

El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema, considerándose al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos. Blanco et al (2004).

2.2. ANTECEDENTES DE INVESTIGACIÓN

Los sistemas fotoquímicos han sido investigados por mucho tiempo, los primeros estudios sobre fotocatálisis fueron realizados en 1928, mientras los mecanismos electroquímicos para las reacciones fotoquímicas en la interfase electrolito-semiconductor, fueron sugeridos por Bauer. Domenech, X. M.(1990).

Desde hace algunas décadas es conocido el hecho de que algunos óxidos metálicos semiconductores son sensibles a la luz, pudiendo dar lugar a reacciones redox con sustratos en contacto con ellos. Fueron Fujishima y Honda (1972) quienes observaron que la irradiación de un electrodo semiconductor de TiO_2 podía descomponer el agua en H_2 y O_2.
Dicho trabajo estimuló el estudio hacia la caracterización de las propiedades físicas que controlan la eficiencia de éstas reacciones interfaciales. Posteriormente se observó que éstos mismos semiconductores dispersos en un medio fluido, podían activar otras moléculas y convertirse en un método útil para la destoxificación. Fox A.M., Dulay M.T. (1993)

El término fotodegradación se usa generalmente para referirse a la mineralización completa, esto es, la conversión de compuestos orgánicos a CO_2, H_2O, NO_3^-, u otros óxidos, iones haluros, fosfatos, etc. Se ha demostrado que muchos productos orgánicos de desecho pueden ser mineralizados completamente utilizando TiO_2 irradiado y suspendido en agua, según Pueyo N., Miguel N., Mosteo R., Ovelleiro J. L. & Ormad M P.

(2017); Farner J. et al(2017); Vequizo et al (2017); Ali et al (2017); Chatterjee D., Mahata A.. (2001); Chunhua L., Hui L., Jianmin Z., Xiaochun P. and Haizhou Z. (2015); Liu G., Li X., Zhao J., Horikoshi S., and Hidaka H. (2000); Arjona J.I., Vidal A. (2000), o para la purificación, descontaminación y deodorización del aire como Peral J., Domenech X., Ollis D.F. (1997). En la aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación, el radical hidroxilo ha ganado interés creciente para el tratamiento de las aguas industriales residuales, contaminadas y agua potable, este proceso lo explican claramente Dominguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A.. (1998) Chatterjee D., Mahata A. (2001); Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. (1995); y O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. (1993). En particular, la degradación fotocatalítica heterogénea en presencia de un catalizador semiconductor ha mostrado ser un buen método para la destrucción de compuestos tóxicos según Ray A.K., Beenackers A.C.M. (1998).

Así tenemos que, la eficacia de la fotocatálisis heterogénea para la oxidación total de contaminantes orgánicos e inorgánicos ha sido presentada en varios artículos como Binas V., Venieri D., Kotzias D. and Kiriakidis G. (2017); Shen S., Kronawitter C., Kiriakidis G. (2017); Morales J.C., Almanza R. (2010); Gamarra C., La Rosa-Toro A. (2014); J.M. Hermann. (2010); Garcés L., Mejía E., Santamaría J., (2004).

Actualmente hay varias publicaciones acerca de las aplicaciones de procesos fotocatalíticos con la utilización del semiconductor TiO_2 y catalizadores soportados en TiO_2, por ejemplo J.M. Hermann et. al realizaron estudios sobre la degradación fotocatalítica del ácido málico en contacto con TiO_2 y metales soportados en TiO_2 según J.M. Hermann. (1999), el Fe^{+3} soportado sobre TiO_2 mostró un incremento en la eficiencia para la fotoreducción del N_2 y también se ha investigado sobre la posibilidad de soportar uniformemente al TiO_2 sobre un sustrato que puede ser vidrio, cuarzo, acero, polímeros, etc. con la finalidad de removerlo directamente y evitar la separación del catalizador en suspensión que a veces resulta muy

engorroso, siendo las referencias Ould-Mame S. M., Zahraa O., and Bouchy M. (2000); Sumartono A. and Andayani W. (2011); Valencia H. A., Calle D., Arias M. (2013); Zainal et al (2005); Vera M. L. (2008); Jiménez A., Mondragón P. y Gelover S. (2004); Clarke R., Shah A., Mellowes W. (2004); Cámara et al (2014); Marín, J., Navío, J. A. Rios L. A. y Restrepo G. (2008); Saavedra, Pablo. (2014); Rajamanickam D., Shanthi M., (2014); Sánchez B., Coronado J. M., Candal R., Portela R. (2006); Lin S-H., Juang R-S. Wang Y-H., (2004); Valencia H., Calle D., Arias M. (2013); Yadini A., Saufi H. (2014); Cámara R.M. , Portela R., Gutiérrez-Martín F., Suárez S.y Sánchez B. (2013); Min-Ho J., Sang-Young L., (2008).

El TiO_2 tiene una banda prohibida de 3,2 eV equivalente a una longitud de onda de aproximadamente 400 nm de radiación electromagnética, por lo tanto el TiO_2 es fotoexcitado con una iluminación de luz UV, en el rango 300 nm a 400 nm, el cual es parte del espectro solar transmitido a través de la atmósfera, Hallmann, (1996). Los experimentos realizados con el uso del dióxido titanio para desinfectar el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales han aumentado debido a la necesidad de buscar una alternativa a la desinfección con cloro, evitando la formación potencial de subproductos clorados tóxicos. Carlin V., Minero C., Pelizzetti E. (1990).

A pesar de que esta potencial aplicación de la fotocatálisis no era bien conocida, sólo en los últimos años se ha comenzado a prestar atención a este proceso de detoxificación y es por ello que queda aún mucho camino por recorrer hasta hacer de éste un método eficiente para su utilización industrial. Una revisión de la bibliografía de los últimos años sobre el tema revela que los procesos fotocatalíticos por semiconductores son bien conocidos. Desde el punto de vista fundamental; los procesos redox que tienen lugar en la interfase entre un semiconductor iluminado y una fase líquida o gaseosa, que contiene sustancias susceptibles de oxidarse o reducirse, están bastante estudiados. No en vano se ha investigado durante años las interfases semiconductor-electrolito como medio de producir

electricidad (células fotovoltaicas de unión líquida) y de producir energía química (células fotoelectrosintéticas). A pesar de ello, los mecanismos que dan lugar a este proceso recientemente se están estudiando durante las últimas dos décadas como consecuencia de una mayor concientización social de los problemas medioambientales que surge la aplicación de la fotocatálisis en la destoxificación.

Actualmente, hay dos tecnologías dominantes que utilizan la Fotocatálisis del Dióxido de Titanio:

En la fase de la mezcla, el polvo TiO_2 se agrega a la muestra acuosa y se expone a la luz ultravioleta, la luz solar o las lámparas comerciales.

En la fase fija, el dióxido de titanio se adhiere a la superficie del substrato. Hallmann, M.M. (1996).

Ambas técnicas ofrecen diversas ventajas. La fase de la mezcla, por ejemplo, reduce concentraciones del contaminante más fácilmente que un sistema fijo de la fase, pero requiere un tratamiento secundario para quitar el dióxido titanio de la solución acuosa.

Las técnicas tradicionales de desinfección de aguas residuales han utilizado cloro para destruir virus y bacterias. Mientras que esto es una técnica probada, los subproductos orgánicos tratados con cloro, potencialmente dañinos, se pueden formar por la reacción con los productos químicos orgánicos obteniendo compuestos organoclorados que son altamente cancerígenos. Se han buscado métodos de tratamiento alternativos como la fotocatálisis utilizando TiO_2, que destruye las bacterias rompiendo la pared de la célula o difundiéndose a través de ésta, causando en el primer caso la salida del citoplasma, y en el segundo la oxidación de los ácidos y las proteínas Mills A., Davies R. (1995), Min-Ho J., Sang-Young L., (2008).; Dunlop P, Byrne J.A. (2002); Gamage J., Zhang Z. (2010).

Se propuso un sistema empleando un colector solar con lámina de aluminio, que permite la reflexión de la radiación ultravioleta de la luz solar, logrando degradar el azul de metileno, en un promedio de degradación de 78%,

también se obtuvieron muy buenos resultados para la remoción del colorante azo naranja 7 para el que se utilizó un co-sustrato de glucosa que aumentó la velocidad de remoción del contaminante a un 95%. La mayor desventaja de este tipo de tratamiento es la concentración inicial del contaminante pues esta debe ser baja ya que los microorganismos no resisten este tipo de condiciones, uno de los métodos más utilizados fue la fotocatálisis para la degradación de aguas contaminadas con colorantes azoicos (naranja de metilo y naranja II), usando la luz solar ultravioleta como fuente de energía, superando los resultados anteriores obteniéndose la remoción hasta del 99% según indica Morales J.C., Almanza R. (2010)

2.3 BASES TEÓRICAS

2.3.1 Generalidades en la industria textil

De las 700.000 toneladas de tintes y colorantes que se producen cada año en todo el mundo, del 10 al 15% se desechan en los efluentes provenientes de las operaciones de teñido. La generación de agua residual en una instalación de teñido para el uso de colorantes reactivos y directos se encuentran en el orden de 80 a 100 litros de agua residual por kilogramo de colorante. La principal fuente de agua residual es el teñido y el lavado, los cuales contienen subproductos (colorante hidrolizado), algo de excedente colorante y sustancias químicas auxiliares.

La producción de textiles y confecciones en el Perú ha mostrado un gran crecimiento los últimos años y su crecimiento en el mercado internacional ha estado basado en ventajas competitivas entre las que podemos mencionar la alta calidad y prestigio de las fibras peruanas y el alto nivel de integración del sector a lo largo del proceso productivo. Además, es importante considerar la inversión de las empresas del sector en maquinaria y equipo textil de última generación para la producción de hilados y fibras. Este proceso de modernización ha permitido aumentar el nivel de producción de las empresas del sector para abastecer el mercado nacional y extranjero y constituye el soporte de la exportación. Asimismo, les ha permitido prepararse para afrontar la apertura comercial y aprovechar los acuerdos comerciales existentes. Pérez V. (2010).

El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy diferente, por la gran variedad de materias primas y reactivos utilizados que varían según los métodos de producción. En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Los

colorantes sintéticos con mayor importancia industrial son los nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y de antraquinona (fig. 2.1) Contreras, R. E.; Hernández, I (2013). Alrededor del 60 % de los colorantes en uso de la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Garcés L. F., Hernández M. L., Peñuela G. A., Rodríguez A., Salazar J.A. (2005).

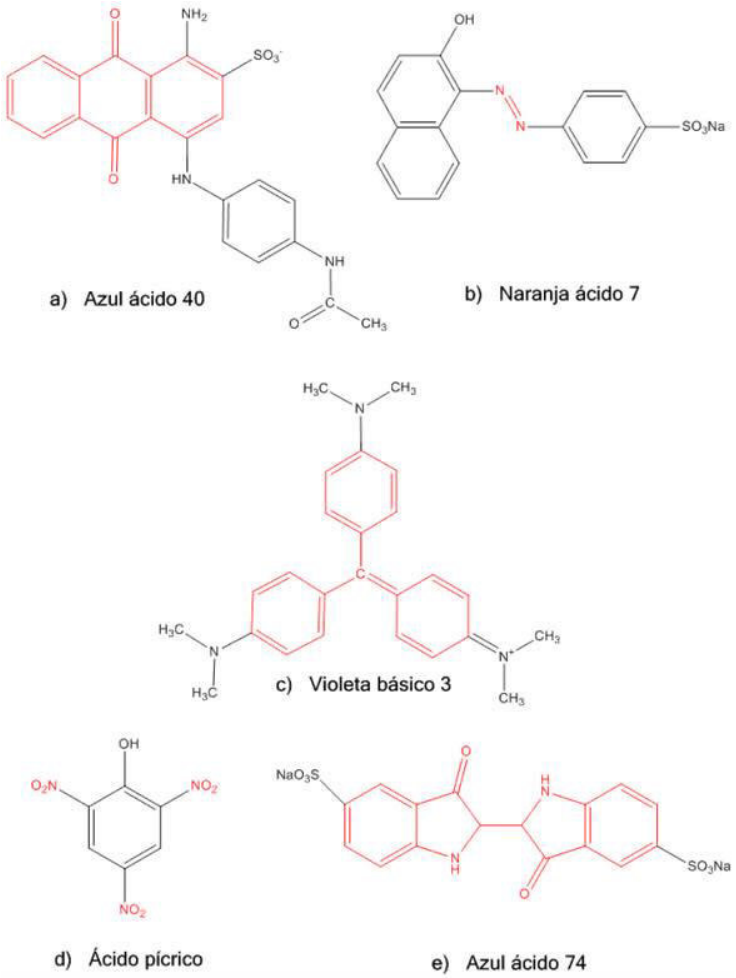


Fig. 2.1 Ejemplo de algunos colorantes textiles y sus clases de cromóforos (en color rojo): (a) antraquinona (b) azo (c) triarilmetano (d) nitro y (e) índigo. Rodriguez (2011).

En el proceso industrial se utiliza gran variedad de compuestos químicos que generan vertimientos principalmente de carácter líquido, los efluentes particularmente los textiles son de naturaleza compleja y variables en cantidad y calidad, poseen alta alcalinidad, alta concentración de materia orgánica, presencia de metales pesados y otros tóxicos, los más importantes figuran en la Tabla 2.1.

La descarga del agua residual coloreada de estas industrias ha causado muchos problemas significativos como un aumento en la toxicidad, el incremento de la demanda química de oxígeno del efluente por lo tanto una reducción de la penetración de la luz lo cual disminuye la fotosíntesis de la flora acuática.

Tabla 2.1 Sustancias tóxicas en los efluentes

Bis-(2-Etilex)-talato	N–nitrosodi – N– propilamina	1,2,4- triclorobenceno
Cloroformo	Etilbenceno	2,4,6 - triclorofenol
Naftaleno	Fenol	Paraclorometacresol
Tolueno	Tricloroetileno	1,2 - Diclorobenceno
Antimonio	Arsénico	Triclorofluorometán
Cadmio	Cromo	Cloroformo
Cianuro	Plomo	Mercurio
Niquel	Selenio	Plata
Zinc	Benceno	Pentaclorofenol
Acrilonítrico	Tricloroetileno	

Fuente. EPA (1996)

2.3.2 Impacto sobre el ambiente

Se entiende por impacto ambiental al conjunto de efectos positivos y negativos que una actividad económica, en marcha o proyectada, ejerce sobre el nivel de vida y el ambiente físico de su zona de influencia. El concepto de impacto ambiental y la evaluación del mismo consideran que el crecimiento económico real y a largo plazo debe estar sustentado con un plan de protección ambiental.

Por lo general, la evaluación del impacto ambiental es un estudio formal que origina decisiones en el nivel gerencial dentro del proceso de planificación de grandes proyectos dedicados al uso intensivo de mano de obra local, recuperación y protección de los recursos naturales o de minimización de desechos en general, como lo indica Garcés L. F., Hernández M. L., Peñuela G. A., Rodríguez A., Salazar J.A. (2005)

En la actualidad, la contaminación de los ríos constituye un gran problema ambiental. Un río recibe de manera directa e indirecta descargas domésticas e industriales de las principales actividades desarrolladas en la población, destacando las actividades textiles. Dichas descargas incrementan la contaminación que ya arrastran las aguas del río con las aguas industriales que genera el proceso de lavado y teñido que contienen: colorantes, suavizantes, entre otras sustancias difíciles de degradar por el proceso natural del río (Ver Tabla 2.2). Rodriguez L (2011)

Tabla 2.2 Productos químicos empleados

Ácidos / álcalis	Detergentes / jabones / auxiliares
Blanqueadores	Acabados*
suavizantes	colorantes directos*
Colorantes azufrados*	Tintes naftol*
colorantes básicos*	Aceleradores de tintes*
Colorantes reactivos*	Tintes dispersos*
Pigmentos*	Aceites lubricantes
Auxiliares de tintes*	Cloruros

Fuente. Garcés (2005) *contiene sustancias tóxicas

Actualmente, los efluentes coloreados se tratan con lodos activados biológicamente, procesos de coagulación química, oxidación catalizada de sulfuros, floculación, decoloración con flotación, sedimentación, filtración, cloración y con carbón activado. Sin embargo, a menudo no se consigue descontaminarlos en su totalidad debido a que estas tecnologías no trabajan eficientemente por causa de la alta solubilidad de colorantes sintéticos y a que muchos colorantes son elaborados para resistir degradación química y biológica. Gil E., Quintero L., Rincón M., Rivera D. (2006).

2.3.3 Colorantes en la industria textil

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato (generalmente una fibra textil, cuero, plástico, papel o alimento) le confiere un color más o menos permanente. La producción mundial de colorantes es del orden de 700,000 toneladas al año. Gabriel E., Vivas M., Sun R. y Gutarra A. (2005).

Tabla 2.3 Longitud de onda (λ) absorbida en el espectro UV-visible por polienos conjugados

Polieno conjugado	λ_{max} (nm)	Zona espectro	Color observado
Butadieno	215	UV	Incoloro
1,3,5-hexatrieno	260	UV	Incoloro
1,3,5,7-octatetraeno	290	UV	Incoloro
Ph-$(CH{=}CH)_4$-Ph	410	Visible	Amarillo verdoso
Ph-$(CH{=}CH)_5$-Ph	424	Visible	Anaranjado
Ph-$(CH{=}CH)_6$-Ph	445	Visible	Café anaranjado
Ph-$(CH{=}CH)_7$-Ph	465	Visible	Bronce cobrizo
Ph-$(CH{=}CH)_{10}$-Ph	500	Visible	Rojo
Ph-$(CH{=}CH)_{15}$-Ph	580	Visible	Azul

Fuente. Sanz A. (2015)

En la tabla 2.3 podemos observar que el color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados, esto significa que a medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verde, azul y negro. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de los grupos cromóforos que imparten color a la molécula y los auxocromos que intensifican el color y mejoran la afinidad del colorante por la fibra. La combinación de cromóforos y la estructura no saturada es llamada cromógeno.

Los cromóforos son grupos que contienen uno o varios dobles enlaces, los grupos más importantes son los siguientes:

•Cromóforosetilénicos: Ar-$(CH{=}CH)_n$-Ar; ($n \geq 4$)

•Cromóforosazo: -R-N=N-R

•Cromóforos aromáticos:

- ◦derivados del trifenilmetano: $[Ar_3CH]$
- ◦derivados de la antraquinona
- ◦ftalocianinas
- ◦derivados heteroaromáticos

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo de color azul. Sanz A. (2015).

Para ello es necesario que contengan en sus moléculas grupos auxócromos que son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos pueden incluso intensificar el papel de los cromóforos.

Algunos ejemplos de auxocromos son:
-COOH, -OH, -SO_3H, -NHR, -NR_2, -NH_2, -Cl, -Br, -I, etc.
Estos grupos son dadores de electrones, así mismo contribuyen a mejorar la afinidad del colorante con su soporte.
Los grupos cloro, yodo y bromo también actúan como auxócromo transmitiendo la solidez a los colorantes. El grupo sulfónico, carboxílico y el hidroxílico dan carácter aniónico a la molécula del colorante, mientras que el amínico le proporciona un carácter catiónico lo enuncia Sanz A. (2015).

2.3.3.1 Clasificación de los colorantes

Existen dos métodos de clasificar colorantes. El primero se basa en la constitución química de los sistemas cromofóricos, y el segundo en los métodos de aplicación. Ninguno de estos dos sistemas es completamente satisfactorio debido a que existen colorantes incluidos en el mismo sistema cromofórico que difieren ampliamente en su aplicación. Químicamente, se pueden clasificar de la siguiente manera: reactivos, directos, sulfurados, de tina, ácidos, básicos, azoicos insolubles, pigmentos oxidantes, minerales, mordientes, naturales e inorgánicos. Sin embargo en la industria se

clasifican de acuerdo a su uso, más que a su composición química. Es decir el colorante será utilizado de acuerdo a las características de la tela. Por ejemplo, la lana se tiñe con productos ácidos, reactivos y de tina; la seda con directos, ácidos y reactivos; la mezcla de poliéster – algodón con dispersos y de tina; la combinación poliéster-lana con dispersos, ácidos y complejos metálicos y la celulosa con reactivos, directos y de tina.

El Colorante Cibacrón Navy H-2G, proporcionado por Química Suiza S.A, es utilizado ampliamente en la industria textil, es un colorante orgánico clasificado como colorante reactivo. Los grupos reactivos de este colorante son: di-bromopropionil (DBP), monoclorotriazina (MCT).
Su estructura química es la siguiente:

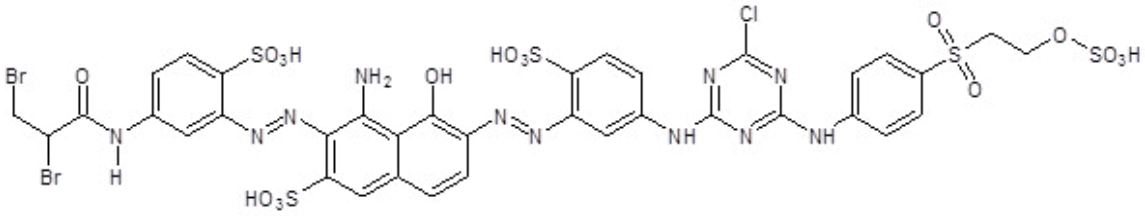


Fig. 2.2 Estructura química del colorante Cibacrón Navy H-2G

En la Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes del Perú: Recurso Agua, aparecen los diferentes parámetros y límites máximos permisibles, sin embargo no existe ningún parámetro de color, el cual debería existir para que las empresas textiles hagan un tratamiento adecuado y la cantidad de colorante en la descarga de colorante principalmente a los ríos y lagos no sea apreciable.

2.3.4 Tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs)

Para aplicar algún método de tratamiento se debe tener en cuenta principalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Domènech X., Jardim W. y Litter M. (2001).

Las aguas contaminadas generalmente pueden ser tratadas eficientemente mediante tratamientos biológicos, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, uso de oxidantes fuertes como el permanganato de potasio, etc.). En algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados pues no logran alcanzar el grado de pureza requerido por ley, es por eso que, se recurre al uso de Procesos o Tecnologías Avanzados de Oxidación. Estos se basan en procesos fisicoquímicos que pueden degradar la estructura química de los contaminantes orgánicos generando principalmente el radical hidroxilo (HO•) el cual es muy efectivo para oxidar compuestos orgánicos. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. Algunos PAOs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, pueden transformar a contaminantes poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos y compuestos halogenados.

Los contaminantes orgánicos (representados por RH, RX y PhX) pueden ser oxidados por el radical hidroxilo de acuerdo con tres mecanismos básicos: abstracción de hidrógeno, transferencia electrónica y adición electrofílica conforme a las ecuaciones (1-3) respectivamente.

$$\bullet OH + RH \rightarrow R\bullet + OH^- \qquad (1)$$

$$\bullet OH + RX \rightarrow RX\bullet + OH^- \qquad (2)$$

$$\bullet OH + PhX \rightarrow OH\text{-}PhX\bullet \qquad (3)$$

En la tabla 2.4 se puede observar un listado de los PAOs, clasificados en los procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 2.4 Tecnologías avanzadas de oxidación

Procesos de oxidación avanzada	
Procesos no fotoquímicos	**Procesos fotoquímicos**
Ozonización alcalina (O_3/OH-)	Fotólisis UV devacío
Ozonización con H_2O_2 (O_3/H_2O_2)	UV/H_2O_2
Procesos fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)	UV/O_3
Oxidación electroquímica	Foto-fenton
Radiólisis γ	UV/ peryodato
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Ultrasonido	
Ferrioxalato y otros complejos Fe(III)	

Fuente: Domènech X., Jardim W., Litter M. (2001) [87]

El radical hidroxilo, HO• posee propiedades que le permiten atacar a los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 -10^{12} veces más rápido que algunos oxidantes alternativos como el O_3. Después del flúor, el HO• es el oxidante más enérgico y con respecto a su velocidad de reacción comparado con el O_3 el radical hidroxilo es mucho más rápido tal como se muestra en la Tabla 2.5.

Para que los PAOs sean eficientes se deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario debido a la alta inestabilidad de este radical.

Tabla 2.5 Constante de velocidad del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto orgánico	Velocidad de reacción ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	
	HO•	**O_3**
Alquenos clorados	10^9-10^{11}	10^{-1}-10^3
Fenoles	10^9-10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8-10^{10}	1-10^2
Cetonas	10^9-10^{10}	1
Alcoholes	10^8-10^9	10^{-2}-1
Alcanos	10^6-10^9	10^{-2}

Fuente: García, J. (2013)

Como ventajas de los PAO, se tiene que normalmente no generan residuos que requieran posteriores tratamientos.

Son eficientes en la degradación de contaminantes que resisten a otros métodos convencionales, principalmente a los biológicos, debido a la baja selectividad de los radicales hidroxilo, tratan contaminantes en bajas concentraciones, por ejemplo, en ppb, normalmente no forman subproductos en sus reacciones, en caso que se formen, estarán en bajas concentraciones.

En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos como, por ejemplo la incineración.

La mayor desventaja de los PAOs está determinada por la limitación económica, especialmente debido al alto costo de los agentes oxidantes y de la fuente de radiación ultravioleta. Moraes L. (2010).

2.3.5 Principios de Fotocatálisis

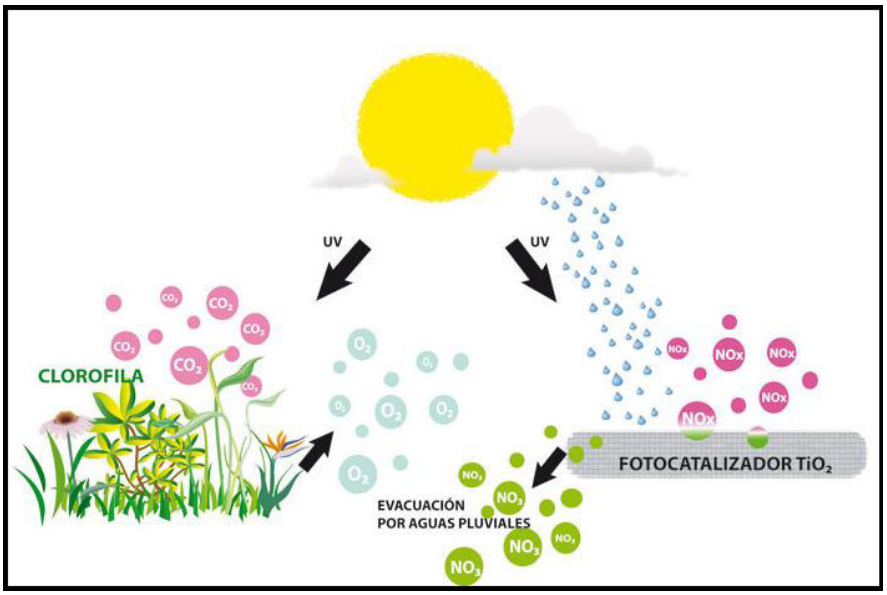


Fig. 2.3 Comparación de la fotocatálisis con la fotosíntesis

En la fig. 2.3 de manera comparativa con la fotosíntesis, podemos observar cómo se pueden convertir (oxidar) los NO_x adsorbidos en la superficie del fotocatalizador a NO_3^- que finalmente es eliminado por la lluvia.

El proceso de fotocatálisis ocurre cuando un óxido de metal semiconductor (SC) absorbe un fotón de energía igual o superior a su banda prohibida ($h\upsilon \geq Eg$), los electrones son promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción, dentro de una escala de tiempo de femtosegundo, La excitación fotónica deja tras de sí una excitación con un orificio (hueco) en la banda de valencia vacía y una banda de conducción llena (par electrón-hueco).

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las especies aceptoras (A) como el oxígeno, mientras que un fotohueco positivo es transferido a las especies donadoras (D) como el agua, iones hidroxilo o moléculas orgánicas (en realidad la transferencia del

hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido).(fig. 2.4)

$$hv + (SC) \rightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

$$A\ (ads) + e^- \rightarrow A^-\ (ads) \quad (2)$$

$$D\ (ads) + h^+ \rightarrow D^+\ (ads) \quad (3)$$

Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis.

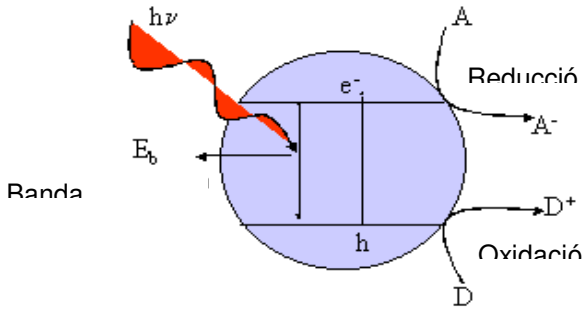


Fig. 2.4 Proceso de Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis 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 prohibida ancha).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y particularmente, el dióxido de titanio (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 la luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

El proceso de fotocatálisis heterogénea degrada exitosamente algún contaminante presente en un efluente en cualquiera de los casos citados a continuación:

- Concentración máxima orgánica: Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es una opción normalmente apropiada si las concentraciones son mayores de 1 g/L (a no ser que previamente se efectúe una dilución). Hay mayor eficiencia para concentraciones bajas y medias.
- Presencia de contaminantes peligrosos en mezclas de sustancias orgánicas complejas: Debido a que el proceso no es selectivo, es posible tratar también los contaminantes no biodegradables presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos.
- Contaminantes no biodegradables: Los procesos fotocatalíticos constituyen una importante alternativa para este tipo de sustancias.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil: La Fotocatálisis Heterogénea se constituye en una alternativa de solución para aquellos casos en los que el tratamiento convencional no garantiza el cumplimiento de los estándares legales exigidos por las autoridades ambientales. Al-rasheed, R. (2005); Blanco J., Malato S., Estrada C A., Bandala E. R., Gelover S., Leal T. (2004); Mills A. y Le Hunte S. (1997); Babu B. Ramesh, A. K. Parande, S. Raghu, T. Prem Kumar (2007).

2.3.6 Fotocatalizador TiO_2

El dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas:

Se encuentra en la naturaleza en varias formas: a) anatasa (estructura tetragonal), b) rutilo (estructura tetragonal), y c) brookita (estructura ortorrómbica), como se muestra (Fig. 2.5).

La fase anatasa es la que presenta la banda gap más ancha de los tres (3,2 eV), lo que lo hace el más estable fotocatalíticamente.

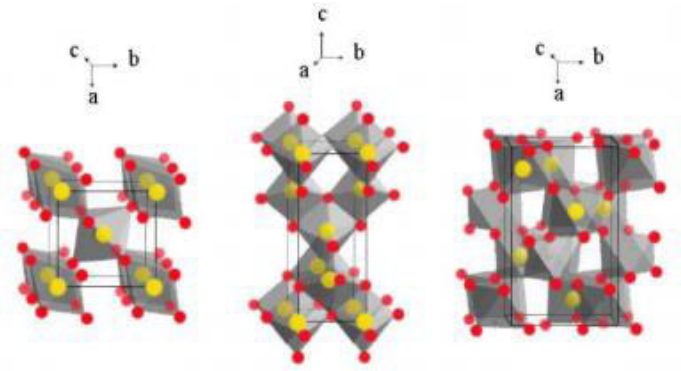


Fig. 2.5 Estructura cristalina de rutilo, anatasa y brookita. Vinu R. (2010)

El dióxido de titanio (TiO_2) tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su inocuidad, además es el pigmento inorgánico más importante en la producción mundial.

Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfótero, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente y en ácido fluorhídrico.

Es un fotocatalizador muy eficaz, ya que acelera mucho las reacciones químicas provocadas por la luz. La estructura cristalina del TiO_2 más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. Las nanopartículas de dióxido de titanio con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en fotocatálisis. Según Prieto O., Murakami N., Abe R. and Ohtani B. (2009). Uno de los más empleados, es el producido por la compañía alemana Degussa conocido comercialmente como P25, el cual está compuesto en un 75% por TiO_2 fase anatasa y en un 25% por fase rutilo.

Para que se produzca la fotoactivación del TiO_2 comercial se necesita iluminación con fotones del ultravioleta cercano, UV-A (400-320 nm), ya que la fase anatasa posee una energía de band gap de 3,23 eV correspondiente a una λ=384nm, y la fase rutilo una energía de band gap de 3,02 eV correspondiente a una λ=411nm (fig. 2.6).

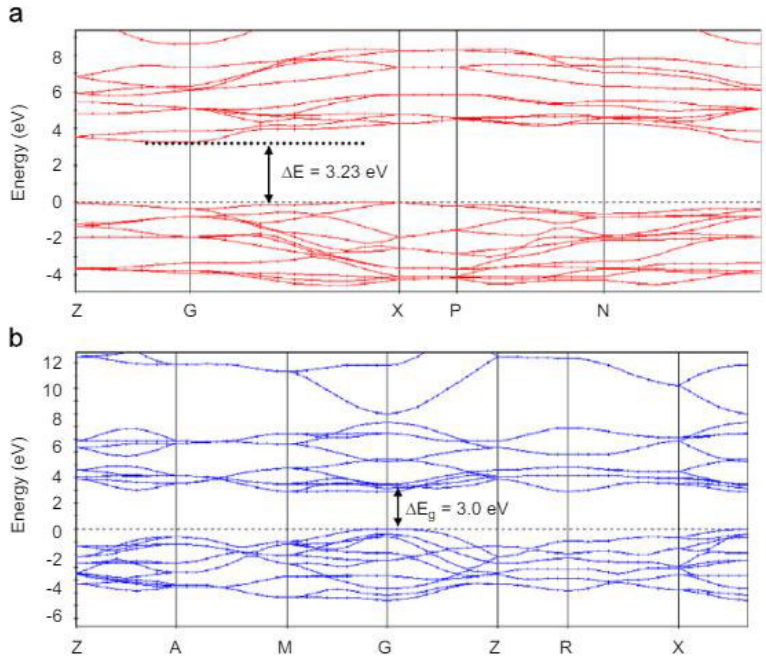


Fig. 2.6 Estructura de bandas del TiO_2 fase anatasa (superior) y fase rutilo TiO_2 (inferior) Brik M.G. (2010)

La estructura electrónica de un sólido cualquiera comprende dos regiones energéticas: una de energía más baja llamada banda de valencia (BV) , donde los electrones no poseen movimiento libre y otra energía más alta llamada banda de conducción (BC), donde los electrones son libres y se mueven a través del cristal comportándose como un metal.

Al contrario de los metales, los semiconductores poseen una región entre la BV y la BC donde los electrones no pueden encontrarse (Band gap), siendo la región de los aislantes mucho más grande, la energía de band gap es la necesaria para excitar el electrón y promoverlo de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando es excitado un electrón por un fotón de

energía superior a la energía de band gap, este pasa de la BV a la BC formando un par electrón (e-) / hueco (h+) que se puede recombinar liberando calor o permanecer separados hasta la superficie del material y ocurriendo diversas reacciones dependiendo de la muestra tratada. Da Cunha A. (2012).

2.3.7 Nanopartículas de TiO_2 soportadas en vidrio, PET y PVC.

El proceso de fotocatálisis heterogénea, con TiO_2 como catalizador, ha mostrado ser un proceso efectivo en la degradación de numerosos compuestos contaminantes, sin embargo presenta una gran desventaja en aplicaciones a nivel industrial, que son; la fase de separación o recuperación por medio de filtración del TiO_2 éste proceso es muy costoso. Por esta razón se han diseñado soportes para el TiO_2, para que de esta manera se pueda suprimir la fase de filtración del proceso fotocatalítico. Para el desarrollo de este trabajo se eligió soportar el TiO_2 en vidrio con bajo contenido de álcalis, pues resiste los ataques de agua y casi de todos los ácidos en el rango de temperaturas de trabajo, deja el valor de pH de los medios prácticamente invariable, además presenta gran estabilidad al ataque químico y siendo además, transparente en aproximadamente un 80% a longitudes de onda mayores de 350 nm. Lin S-H., Juang R-S. Wang Y-H., (2004); Valencia H., Calle D., Arias M. (2013); Yadini A., Saufi H. (2014); Cámara R.M. , Portela R., Gutiérrez-Martín F., Suárez S. y Sánchez B. (2013); Min-Ho J., Sang-Young L., (2008); Pérez V. (2010).

Para inmovilizar partículas de TiO_2 en PET y PVC se escogieron estos soportes por su bajo costo, su aplicación simple, insolubles, de baja densidad y peso. Se hicieron ensayos preliminares optándose por el método físico de impregnación húmeda a partir de suspensiones acuosas al 2% en peso de TiO_2. Tennakone K., Tilakaratne C.T.K., Kottegoda I.R.M. (1995); Tennakone K., Kottegoda I.R.M. (1996).

3. METODOLOGÍA

3.1 Impregnación de nanopartículas de TiO_2

Los experimentos fueron realizados en el Laboratorio de Catálisis y Laboratorio de Nanotecnología e innovación tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Se trabajó con nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 y nanopartículas de TiO_2 Avanzare, se hicieron mediciones de actividad fotocatalítica con cada una de ellas. El dióxido de titanio comercial Degussa P25, está compuesto de aproximadamente 75% de anatasa y 25% de rutilo con un rango de tamaño de partícula de 30-50 nm y el TiO_2 Avanzare con un tamaño de partícula menor a 100 nm (como especifica el proveedor), esto se verificó mediante diferentes técnicas de caracterización mostradas más adelante.

3.1.1 TiO_2 en suspensión

Se caracterizaron los catalizadores mediante las técnicas de DRX, EDX, SEM, TEM y DLS. Se trabajó con el TiO_2 en suspensión de cada una de las marcas con la finalidad de comprobar su efectividad fotocatalítica, en cada caso se utilizó la cantidad de 0,1 g de TiO_2 en una solución de colorante, ésta cantidad se utilizó debido a que nuestro reactor contiene un volumen de solución de 1 litro, se tomaron alícuotas de 5 mL las cuales fueron filtradas para poder hacer la medición en el espectrofotómetro UV-visible y para que los resultados puedan ser comparativos, se necesitaron 10 láminas las cuales tenían en total una masa soportada de 0,1 g aproximadamente de

TiO_2, de la misma manera se utilizó para la degradación una concentración de 20 ppm de colorante la cual se obtiene en las descargas finales del efluente que se utilizó y se corroboró con las referencias bibliográficas. A. Gurses C. Dogar, M. Yalcına, M. Acıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca. (2006), Vargas X., Tauchert E. (2012); Hadj N., Bouhelassa M., David B. (2011); Vinu R., Spurti U. (2010); Candal RJ, Rodríguez J, Colón G, Gelover S, Santos EV, Jimenez A. Blesa MA. (2004); Nguyen Thi Dung, Nguyen Van Khoa, and Jean-Marie Herrmann. (2005); Gamil Alhakimi, Saleh Gebril, Lisa H. Studnicki. (2003); Zulkarnain et al (2005); Hermann, J.M. 2005; Ramón, José A., Amaya Jahaziel, Manrique (2013)

3.1.2 TiO_2 soportado en vidrio, PET y PVC

Se soportan los catalizadores de TiO_2 Avanzare por impregnación húmeda sobre vidrio, PET y PVC. Con la finalidad de comparar la actividad y eficiencia. Una suspensión de TiO_2 al 2 % se homogenizó por sonicación y se colocó en la superficie del soporte (vidrio, PET y PVC). Se secó a temperatura ambiente, luego las láminas de PET y PVC se colocaron a 50 °C y en el caso del vidrio se calcinó a 400 °C. Ould-Mame S. M., Zahraa O., and Bouchy M. (2000). ; Sumartono A. and Andayani W. (2011); Valencia H. A., Calle D., Arias M. (2013); Zainal et al (2005); Vera M. L. (2008); Jiménez A., Mondragón P. y Gelover S. (2004); Clarke R., Shah A., Mellowes W. (2004); Cámara et al (2014); Marín, J., Navío, J. A. Rios L. A. y Restrepo G. (2008); Saavedra, Pablo. (2014); Rajamanickam D., Shanthi M., (2014); Sánchez B., Coronado J. M., Candal R., Portela R. (2006); Lin S-H., Juang R-S. Wang Y-H., (2004); Valencia H., Calle D., Arias M. (2013); Yadini A., Saufi H. (2014); Cámara R.M. , Portela R., Gutiérrez-Martín F., Suárez S.y Sánchez B. (2013); Min-Ho J., Sang-Young L., (2008).

3.1.3 Colorante Cibacrón Navy H-2G

El colorante que se degrada fotocatalíticamente en este trabajo es el Cibacrón Navy H-2G, que fue cedido por la empresa Química Suiza (fig 2.2). Este es un colorante reactivo utilizado generalmente en el teñido de prendas de algodón, lana, denim, sus características se presentan en la tabla 3.1. Se utilizó una concentración de 20 ppm.

Tabla 3.1 Características del colorante Cibacron Navy H-2G

Características	
Fórmula molecular	$C_{36}H_{30}O_{17}N_{11}S_5Br_2Cl$
Masa molecular(g/mol)	1244,48
Tipo de colorante	Reactivo
Grupos reactivos	monoclorotriazina (MCT). di-bromopropionil (DBP), ácido sulfónico amida $-SO_2-(CH_2)_2-O-$

3.1.4 REACTIVOS Y MATERIALES

Reactivos y materiales:

Se utilizaron láminas de vidrio de 2 mm de espesor, láminas de PET 0,6 mm de espesor, láminas de PVC de 0,7 mm de espesor, nanopartículas de TiO_2 Avanzare, nanopartículas de TiO_2 Degussa P25, agua destilada, HCl 0,01M.

Vaso de 1 litro

Equipos:

Lámpara de vapor de mercurio con potencia de 250 W (Tungsram)

Balanza Ohaus Explorer 100 g de capacidad y con una precisión 0,1 mg,

Mufla Nabertherm L3 con aislamiento térmico multicapa,

Estufa WTBbinder modelo E 28,

Sonicador, marca Lab Companion, modelo 1,

Agitador magnético CAT M6/I.

3.1.5 Nanopartículas de TiO_2 Avanzare sobre vidrio

El TiO_2 Avanzare industrial fue adquirido de la empresa Avanzare, para la impregnación se cortaron láminas de vidrio de 8 cm x 5 cm, se lavan con agua y detergente, se enjuaga con agua destilada se secan y se pesan. Se preparó una solución de HCl a pH 2 para activar la superficie del vidrio y se introdujeron las láminas a un recipiente con ésta solución ácida por 8 horas. Las láminas se lavaron con agua destilada y dejaron secar a temperatura ambiente, y se procedió a pesar. Luego se preparó una suspensión acuosa de TiO_2 al 2% y se sonicó durante 30 minutos para homogenizar.

Se colocaron las láminas en un recipiente plano, se adicionó la suspensión de TiO_2 con spray de manera manual, se dejaron reposar por 12 horas una vez cumplido el tiempo se retiran las láminas, se dejan secar a temperatura ambiente y luego se secan a 110 °C, se enfrían en un desecador y se llevaron a la mufla, a 400°C con una rampa de 20° $C.min^{-1}$ manteniendo la temperatura por 1 hora, se enfrían las láminas y se vuelven a pesar.

Este procedimiento se repite 3 veces para poder tener una mayor cantidad de TiO_2 impregnado. Para asegurarnos de que las nanopartículas se impregnaron se realizó una prueba de fijación enjuagando las láminas soportadas con agua destilada, se secaron y luego se enfriaron en un desecador y se pesaron.

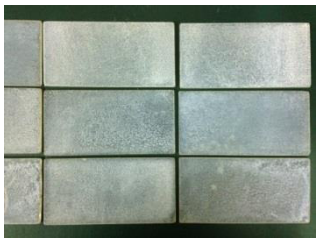


Fig. 3.1 Láminas de vidrio impregnadas con TiO_2 Avanzare

3.1.6 Nanopartículas de TiO_2 Avanzare sobre láminas de PET y de PVC

Se cortaron láminas de PET y de PVC de dimensiones 8cm x 5cm, se lavaron con agua y detergente, se secaron y se pesaron.

Se prepararon 1000 mL de solución con HCl a un pH 2. Con la finalidad de limpiar la superficie se introdujeron las láminas al recipiente con agua acidificada por 8 horas, las láminas se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente, luego se preparó una suspensión de TiO_2 al 2% y se sonicó durante 30 minutos para alcanzar la homogeneidad.

Se colocan las láminas en un recipiente plano y se adiciona la suspensión de TiO_2 y se deja reposar por 12 horas una vez cumplido el tiempo se retiran las láminas, se dejan secar a temperatura ambiente y luego se secan a 50 °C. Este procedimiento se repite 3 veces para poder tener una mayor cantidad de TiO_2 impregnado (fig. 3.2). Para asegurarnos de que las nanopartículas se impregnaron se realizó una prueba de fijación que consistió en enjuagar las láminas soportadas durante 2 minutos con agua, se secaron y luego se pesaron. La impreganción se realizó 5 veces y se comprobó que luego de la tercera vez la cantidad adherida era mínima de manera que se soportó 3 veces cada lámina.

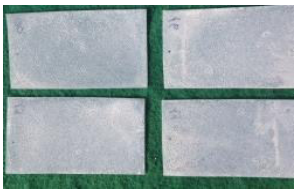


Fig. 3.2 Láminas de PVC con TiO_2 Avanzare

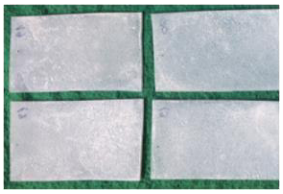


Fig. 3.3 Láminas de PET con TiO_2 Avanzare

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas de las nanopartículas de TiO_2 fueron identificadas por Difracción de Rayos-X (DR-X) empleando el difractómetro XPERT- PRO modelo X´Pert MPD, de la marca PANalytical, usando una fuente de CuKα medio de λ = 1.54069 Á. El rango de la medida fue realizada en 5 a 80° (2Θ) con un paso de 0,03 grados y un tiempo de 50 segundos por paso, con un tiempo aproximado de 16 minutos a temperatura ambiente.
Realizado en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

3.2.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Mediante ésta técnica se determinó la morfología de la superficie, éste análisis se realizó en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.
Se utilizó el equipo SEM, marca JEOL, modelo JSM-7600F, este instrumento se operó a 15 kV de voltaje de aceleración. El análisis elemental en % peso y % atómico sobre las partículas individuales se llevó a cabo utilizando el detector Oxford X-MAX Silicon Drift (SDD) ensamblada al SEM (JSM-7600F).
Se tomaron varias micrografías de las muestras de catalizadores de TiO_2 Avanzare y Degussa P25 a distintas resoluciones.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el equipo JEOL, modelo JEM-2100HT. Todas las mediciones TEM se realizaron con una suspensión de 100 mg/L.

para cada medición, 1 mL de la solución coloidal se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se dejaron secar durante 5 minutos. La medición se realizó en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

3.2.4 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, el equipo utilizado fue Nicomp N3000, la medición se realizó en el Laboratorio de Nanotecnología e innovación tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

3.2.5 Microscopía de Fuerza atómica (AFM)

Es un método para medir la topografía de una superficie a escalas micrométricas a nanométricas. También se utiliza para la medición de diferentes aspectos de muestras poliméricas como: distribución de fases cristalinas y amorfas, organización de fases en polímeros nanoestructurados, propiedades de adhesión, propiedades magnéticas, propiedades eléctricas.

Es una técnica de barrido con sonda, consiste en un microscopio capaz de medir la fuerza a través de la deflexión que surge en la interacción entre la superficie de la muestra y una punta afilada por medio de un sistema retroalimentado que determina la posición vertical de la punta en función de las otras coordenadas formando una imagen tridimensional de la superficie de la muestra, Se utilizó un microscopio de fuerza atómica modelo qp-BioAC-SPL con frecuencias de resonancia de 320 kHz y una constante de fuerza de 42 N/m.

3.2.6 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja constituye una técnica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por absorción de la radiación infrarroja. Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1}. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR, que puede asociarse a vibraciones de tensión simétrica o asimétrica o de deformación.

Esta técnica se ha empleado en la detección de grupos funcionales presentes durante el proceso de fotocatálisis de manera que podemos saber qué grupos se han modificado o desaparecido. Se utilizó el Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo IR affinity 1.

3.2.7 Espectroscopía Ultravioleta- Visible (UV-visible)

Es una técnica que permite obtener información acerca de la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible (200-800 nm). Esta técnica se utilizó para obtener los espectros de las diferentes muestras de soluciones del colorante Cibacrón Navy H-2G en los procesos de fotocatálisis a partir de los cuales se observa el cambio de las bandas cada cierto tiempo hasta la decoloración total. Se utilizó el espectrofotómetro PG INSTRUMENTS modelo T80+, en un rango de 200-800 nm en el laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM.

3.3 MEDIDAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

3.3.1 Procedimiento experimental

Primeramente se trabajó con 3 factores (variables independientes): cantidad de TiO_2, concentración de colorante y pH, con los resultados obtenidos se establecieron las condiciones adecuadas para el tratamiento, siendo el resultado la desaparición de color. Finalmente las mediciones se hicieron a pH 6,5 valor resultante de la preparación de la solución del colorante con agua desionizada, se trabajó a temperatura ambiente llegando a calentar la solución hasta 55 °C debido al proceso de irradiación con la lámpara de Hg, según J.M. Hermann. (2010) la temperatura óptima para un proceso de fotocatálisis es de 20°C a 80°C, asimismo Blanco J., Malato S., Estrada C A., Bandala E. R., Gelover S., Leal T.(2004) publicaron que la velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Se utilizó 0,1 g de TiO_2 en suspensión y aprox. la misma cantidad soportada en las láminas de vidrio, PET y PVC.

3.3.1.1 Estudio de la influencia de la cantidad de TiO_2 en el proceso de fotocatálisis

Se realizó el primer ensayo sin TiO_2. Se trabajó con una solución de colorante de 20 ppm, de donde se retiraron alícuotas de 5 mL y se procedió a medir su absorbancia con el espectrofotómetro UV-visible. Este procedimiento se realizó durante 1 hora. Los ensayos experimentales para el estudio de la influencia de la cantidad de TiO_2 en la degradación del colorante fueron efectuados a pH 6,5 y a temperatura ambiente. Las masas de TiO_2 agregadas a la solución de colorante fueron de 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,6 g y 1,0 g. Se retiraron alícuotas de 5 mL, se filtró y se midió la absorbancia. La decoloración se obtuvo mejor con 0,6 g de TiO_2, como se

muestra en la fig 4.22. Los resultados con diferentes cantidades de TiO_2 se pueden ver en los anexos (fig. A6 - A11).

3.3.1.2 Estudio de la influencia de la concentración inicial del colorante

Para estudiar la influencia de la concentración inicial de colorante, se prepararon soluciones de colorante Cibacron Navy H-2G con concentraciones de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm y 100 ppm con 0,6 g de TiO_2, se procedió de la misma manera que los ensayos iniciales. Debido a los resultados (fig. A.12 - A.15) con respecto al tiempo de decoloración que fue menor y porque coincidía con referencias consultadas, se decidió trabajar a 20 ppm de concentración del colorante, la decoloración se lleva a cabo a los 8 minutos como se muestra en la fig. 4.22.

3.3.1.3 Estudio de la variación del pH inicial

Se prepararon soluciones de 20 ppm de colorante con 0,6 g de TiO_2 y se procedió a variar el pH de la solución, se trabajó con pH 2, pH 4, pH 6, pH 8 y pH 10,5; estos valores se consiguieron con soluciones de HCl e NaOH. Hyunku J., Heerok J. (2003); Ould-Mame S. M.; Zahraa O. and Bouchy M.(2000); dies," Vera M. L. (2008). Saavedra, Pablo. (2014). Una decoloración más rápida se obtiene a pH 4 como se observa en la figura 4.23, los otros resultados se pueden observar en el anexo (fig. A.16, A.17, A.18 y A.19).

3.3.1.4 Reactores a nivel de laboratorio

Los procesos de fotocatálisis heterogénea fueron realizados utilizando dos reactores tipo batch, los cuales contenían una lámpara de mercurio (Tungsram 250 W) como fuente de radiación ultravioleta, un vaso pyrex de 1 L de capacidad, un agitador magnético para homogenizar la solución

coloreada, una bomba de aire como fuente de oxígeno, la lámpara se encontraba a una altura de 8 cm de la superficie de la solución del primer reactor.(fig. 3.3 (a)) y en el otro reactor la lámpara se encontraba sumergida dentro de la solución de colorante, aislada de la solución con un tubo de cuarzo.(fig. 3.3 (b)). El reactor se cubrió con papel aluminio, para permitir así que las radiaciones UV emitidas por la lámpara lograran concentrarse en el interior del reactor y de este modo favorezcan los procesos de oxidación de la sustancia orgánica.

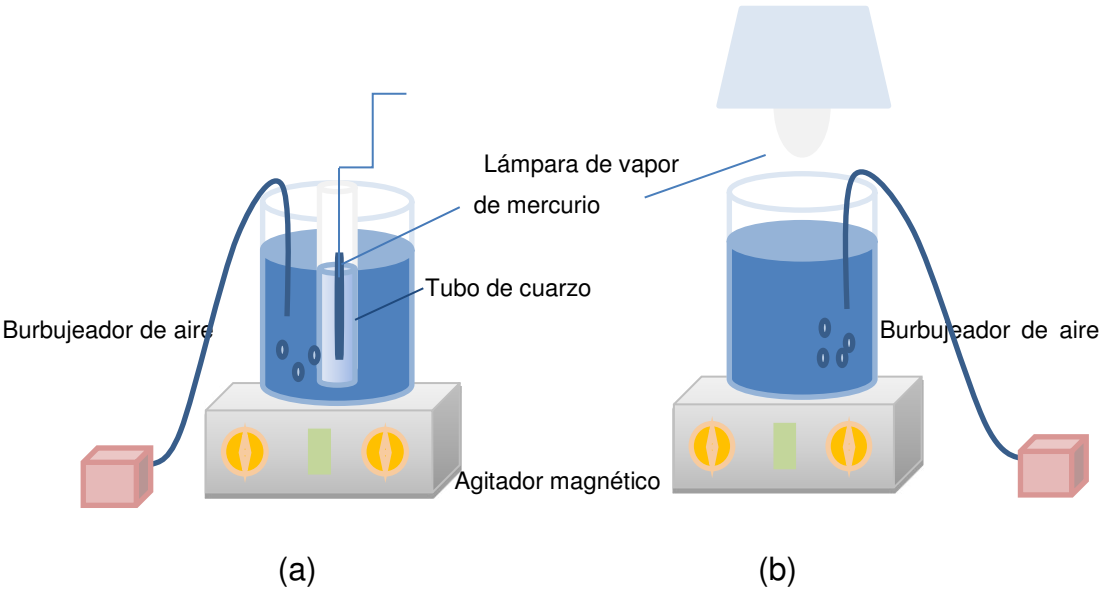


Fig. 3.4 Reactores batch: (a) lámpara dentro de la solución, (b) lámpara sobre la solución.

3.3.1.5 Fuente de radiación UV

Como fuente de radiación UV en los experimentos de fotocatálisis heterogénea se utilizaron lámparas de vapor de mercurio de alta presión con potencia de 250 W (Tungsram), el espectro de irradiación de intensidad relativa vs. longitud de onda se muestra en la figura 3.5

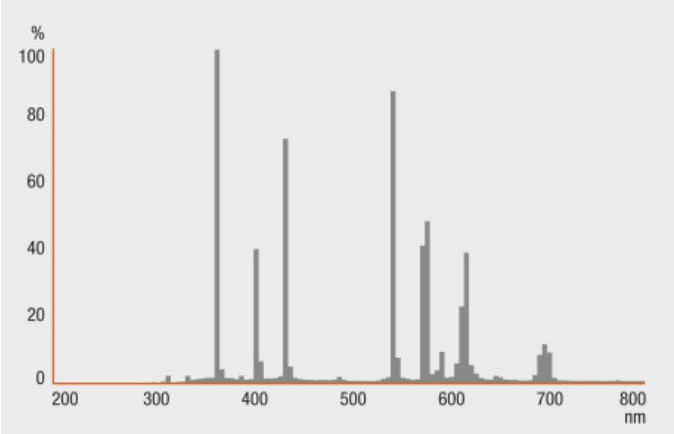


Fig. 3.5 Distribución espectral - Espectro de emisión de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión 250 W

La lámpara utilizada es capaz de irradiar a longitudes de onda en el rango ultravioleta (UVA) por debajo del rango visible (400 nm), por lo que es válida para llevar a cabo procesos de fotoxidación. Como dato relevante en la imagen del espectro de la lámpara podemos observar que el valor de irradiación más alto se da a una longitud de 365 nm, que es una longitud de onda a la que se puede activar nuestro fotocatalizador, el óxido de titanio aproximadamente 380 nm, por lo que dicha lámpara es ideal para los experimentos a realizar. Además, se observan picos de mayor energía que también serán útiles para el proceso de fotodegradación.

3.3.1.6 Medición de la actividad fotocatalítica

Se realizaron varias pruebas de actividad; primero se comparó la efectividad de las nanopartículas de TiO_2 avanzare con las nanopartículas degussa P25, luego se comparó la efectividad del proceso con la lámpara de mercurio sumergida y la lámpara colocada a 8 cm de distancia de la solución; finalmente se utilizaron las láminas soportadas con TiO_2 avanzare en vidrio, PET y PVC.

Se procedió de la siguiente manera:

Se preparó un litro de solución de colorante Cibacron Navy H-2G de 20 ppm de concentración, se adicionó 0,1 g de nanopartículas de TiO_2 Avanzare. Se utilizó un reactor fotocatalítico de 1L (vaso pyrex), el cual contenía a la solución acuosa con las nanopartículas, las soluciones fueron agitadas con un agitador magnético CAT M6/I, se burbujeó con aire (fuente de oxígeno) a una velocidad de flujo de 3 L/min a temperatura ambiente de 22 ° C hasta 55 ° C que se obtuvo en el proceso de irradiación con una lámpara de mercurio de 250 watts a una distancia de la solución de 8 cm y a presión atmosférica.

Se tomaron muestras cada 5 minutos hasta observar la decoloración total, se midió la actividad fotocatalítica con un espectrofotómetro UV-visible en el rango de 200 a 800 nm. Se midió el pH al inicio y al final del proceso siendo 6,5. El mismo procedimiento se llevó a cabo con nanopartículas degussa P25.

Para comprobar con que reactor se obtenían mejores resultados se procedió según el experimento anterior pero ahora sólo con las nanopartículas avanzare y con la lámpara de mercurio sumergida en la solución.

3.3.1.7 Medición fotocatalítica de nanopartículas soportadas en vidrio, PET y PVC

Como se muestra en la fig. 3.6 se fijaron en unas varillas delgadas de vidrio 10 láminas de vidrio que se encontraban suspendidas y soportaban en total 0,1280 g de nanopartículas de TiO_2 avanzare sumergidas en el reactor fotocatalítico a una distancia de la lámpara de 8 cm y se procedió de la misma manera que en el paso anterior (3.3.1.6) midiéndose la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 soportadas.

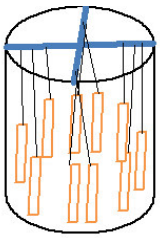


Fig. 3.6 Esquema de las láminas suspendidas en la solución

El mismo procedimiento se llevó a cabo para las láminas de PET, se colocó 12 láminas de PET que soportaban 0,1192 g de nanopartículas de TiO_2 avanzare y finalmente se trabajó con 10 láminas de PVC que soportaban 0,1299 g de nanopartículas de TiO_2.

3.3.1.8 EVALUACIÓN DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO

Durante el proceso fotocatalítico se tomaron muestras de 5 mL cada 5 minutos, el catalizador en suspensión fue separado de las muestras mediante filtración.

Para observar el comportamiento del proceso de degradación se determinó la cinética de la reacción con los datos experimentales obtenidos.

Se calculó el porcentaje de degradación del colorante utilizándose la siguiente fórmula:

$$\%\,D = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100\,\% \qquad \text{Ec. 3.1}$$

Donde, %D = porcentaje de degradación del colorante

C_i = concentración inicial del colorante (mg/L)

C_f = concentración final del colorante (mg/L)

3.3.1.9 DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Este parámetro es importante para cuantificar la materia orgánica en muestras de agua y efluentes acuosos, fue realizada en un analizador de Carbono Orgánico Total NANOCOLOR TOC 25, rango: 2.0-25.0 mg/L C.

El carbono orgánico total (COT) es un parámetro de suma importancia para la evaluación de la carga orgánica en las aguas residuales.

Se calcula como la suma de los compuestos de carbono orgánico disueltos y no disueltos. El carbono total (CT) de una muestra consiste de carbono inorgánico total y carbono orgánico total.

Para el cálculo del contenido de COT de las aguas residuales, son necesarios tres pasos para obtener con seguridad los resultados correctos en sólo dos horas. Primero la eliminación de carbono inorgánico, luego la descomposición de la muestra con calentamiento y luego la medición de cubetas con fotómetro de equipo.

Se hicieron medidas de carbono orgánico total a la solución inicial, en la mitad del proceso y al final del proceso de fotocatálisis de la solución de colorante cibacrón Navy H2-G con TiO_2 Avanzare, de la solución de colorante con TiO_2 Degussa P25 y de la solución de colorante con TiO_2 Avanzare soportado en láminas de PVC. (Tabla 4.7)

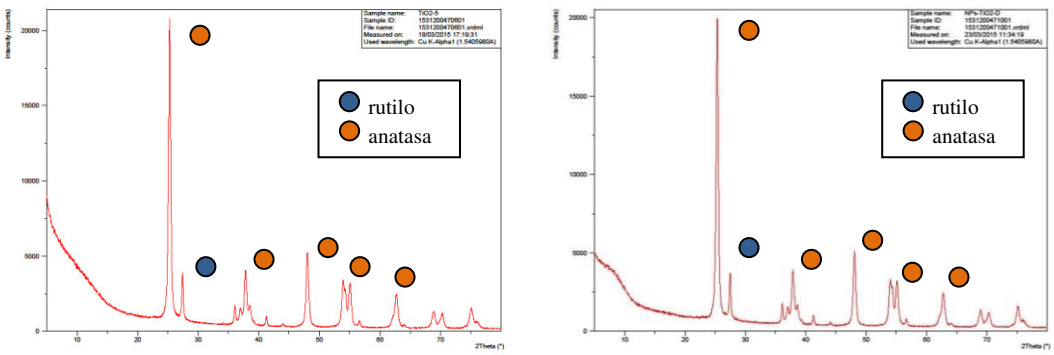
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Los catalizadores TiO_2 Avanzare y TiO_2 Degussa P25 fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y dispersión dinámica de luz.

4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se obtuvo el Difractograma para el TiO_2 Avanzare y el Difractograma para el TiO_2 Degussa P25 los cuales se muestran en las figuras 4.1 y 4.2.

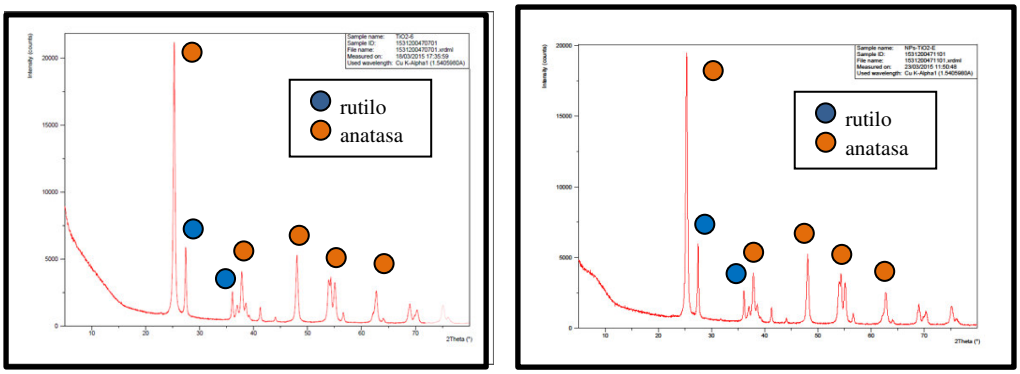


(a) (b)

Fig. 4.1 Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Avanzare antes de la irradiación y (b) nanopartículas de TiO_2 Avanzare después de la irradiación

Tabla 4.1 Fichas identificadas para el TiO_2 avanzare

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	Matched Lines	Total Lines	RIR	SemiQuant [%]
00-021-1272	Anatase, syn	TiO_2	13	13	3.300	85
00-021-1276	Rutile, syn	TiO_2	13	16	3.400	15

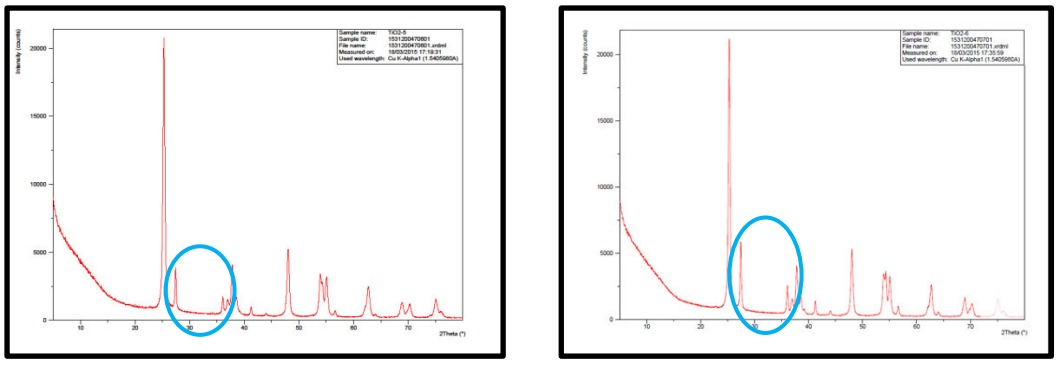


(a) (b)

Fig. 4.2 Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 antes de la irradiación y (b) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 después de la irradiación

Como se puede observar, en la fig. 4.1 (a) y (b) luego del proceso de fotocatálisis las nanopartículas de TiO_2 Avanzare no han variado sus fases cristalinas, se muestran claramente las líneas de difracción en los ángulos 2θ = 25º, 48º, 54º, 55º, 62º, 71º y 75º, característicos de la fase anatasa (tetragonal) del óxido de titanio, y también los ángulos pertenecientes a la fase rutilo en los ángulos 2θ = 27º, 36º, 41º, 44º y 57º que se encuentran minoritariamente.

Comprobando que las dos fases están presentes. Los resultados fueron similares en los difractogramas que se observan en la fig. 4.2 (a) y (b) en la que se compara el TiO_2 Degussa P25 antes y después del proceso de fotocatálisis.



(a) (b)

Fig. 4.3. Difractogramas (a) nanopartículas de TiO_2 Avanzare y (b) nanopartículas de TiO_2 Degussa P25

Tabla 4.2 Fichas identificadas para el TiO_2 degussa P25

Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	Matched Lines	Total Lines	RIR	SemiQuant [%]
00-021-1272	Anatase, syn	TiO_2	13	13	3.300	80
00-021-1276	Rutile, syn	TiO_2	15	16	3.400	20

En la fig. 4.3 observamos los difractogramas correspondientes a TiO_2 Avanzare y TiO_2 Degussa P25 al compararlos notamos la presencia en común de los picos representativos a una mezcla de las dos fases anatasa y rutilo, sin embargo en el difractograma de nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 los picos correspondientes a la fase rutilo se encuentran presentes con mayor intensidad lo que demuestra la presencia de esta fase en una mayor proporción, lo cual se corrobora con los resultados de las fichas de difractogramas de las tablas 4.1 y 4.2 obteniéndose para el TiO_2 avanzare una proporción 85% de anatasa y 15% de rutilo; y para el TiO_2 degussa P25 una proporción de 80 % y 20 % de anatasa y rutilo respectivamente. Este resultando es importante porque se ha demostrado que la fase anatasa es la que posee mayor actividad fotocatalítica. Blanco J. (2003); Candal R. J.(2001); Domènech, X. M.(1990); Hoffmann M.R. (1995).

4.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 Avanzare.

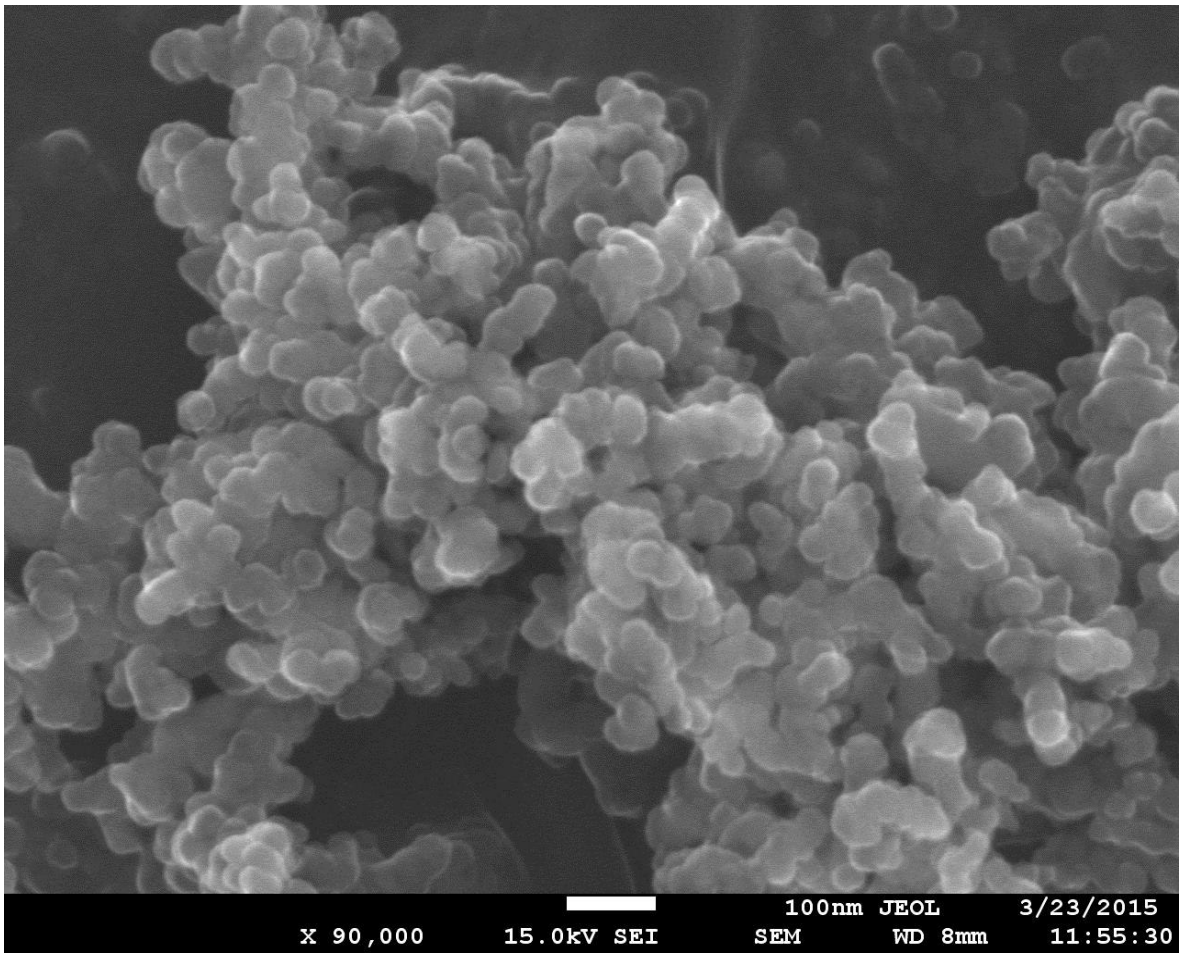


Fig. 4.4 Micrografía del TiO_2 Avanzare a 90.000x

SEM (microscopio electrónico de barrido)	Tamaño de partícula (nm)
TiO_2 Avanzare	41,79 ± 8,47

Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 degussa P25.

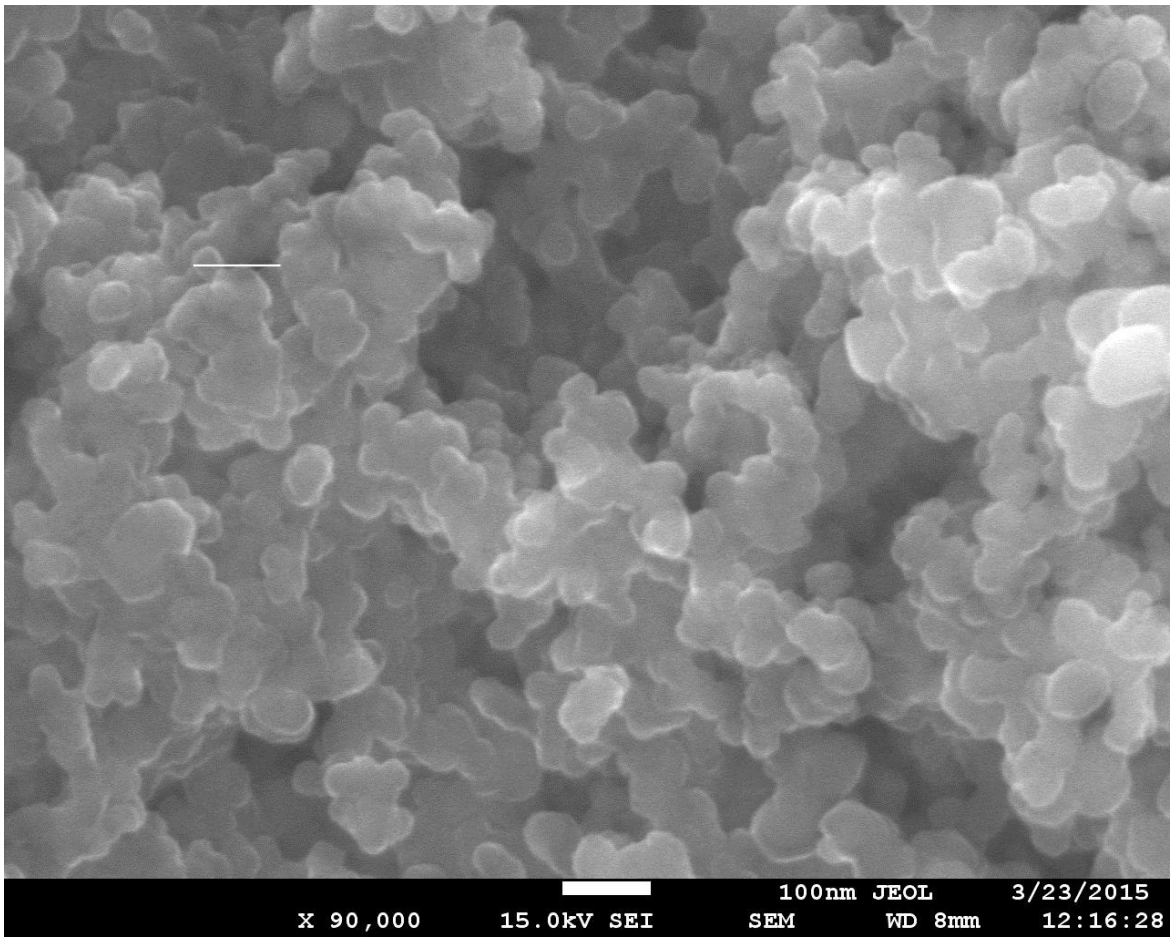


Fig. 4.5 Micrografía del TiO_2 Degussa P25 a 90.000x

SEM (microscopio electrónico de barrido)	Tamaño de partícula (nm)
TiO_2 degussa P25	45,98 ± 7,58

Micrografía de nanopartículas de TiO_2 Avanzare luego de la irradiación.

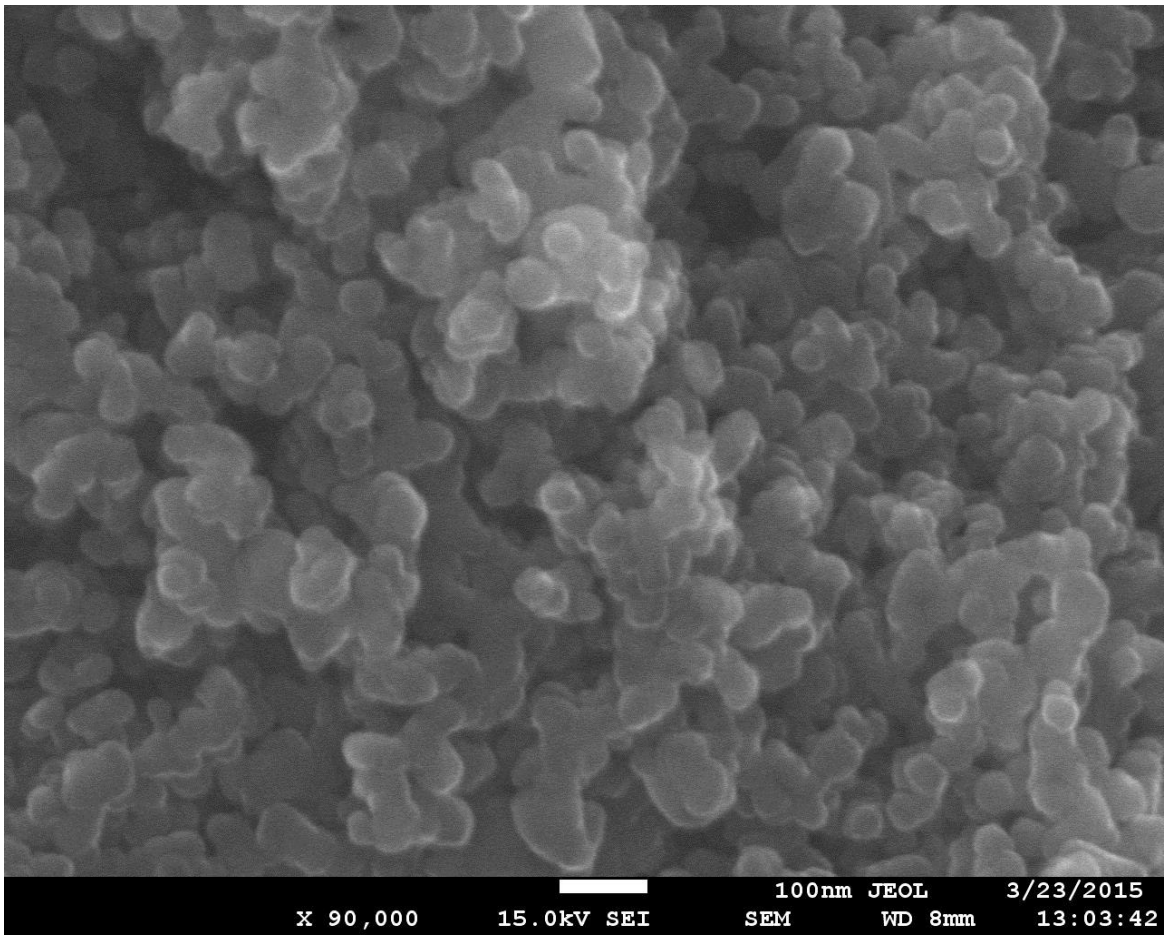


Fig. 4.6 Micrografías del TiO_2 Avanzare luego de irradiación a 90.000x

SEM (microscopio electrónico de barrido)	Tamaño de partícula (nm)
TiO_2 Avanzare luego de la irradiación	45,67 ± 6,74

Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 luego de irradiación.

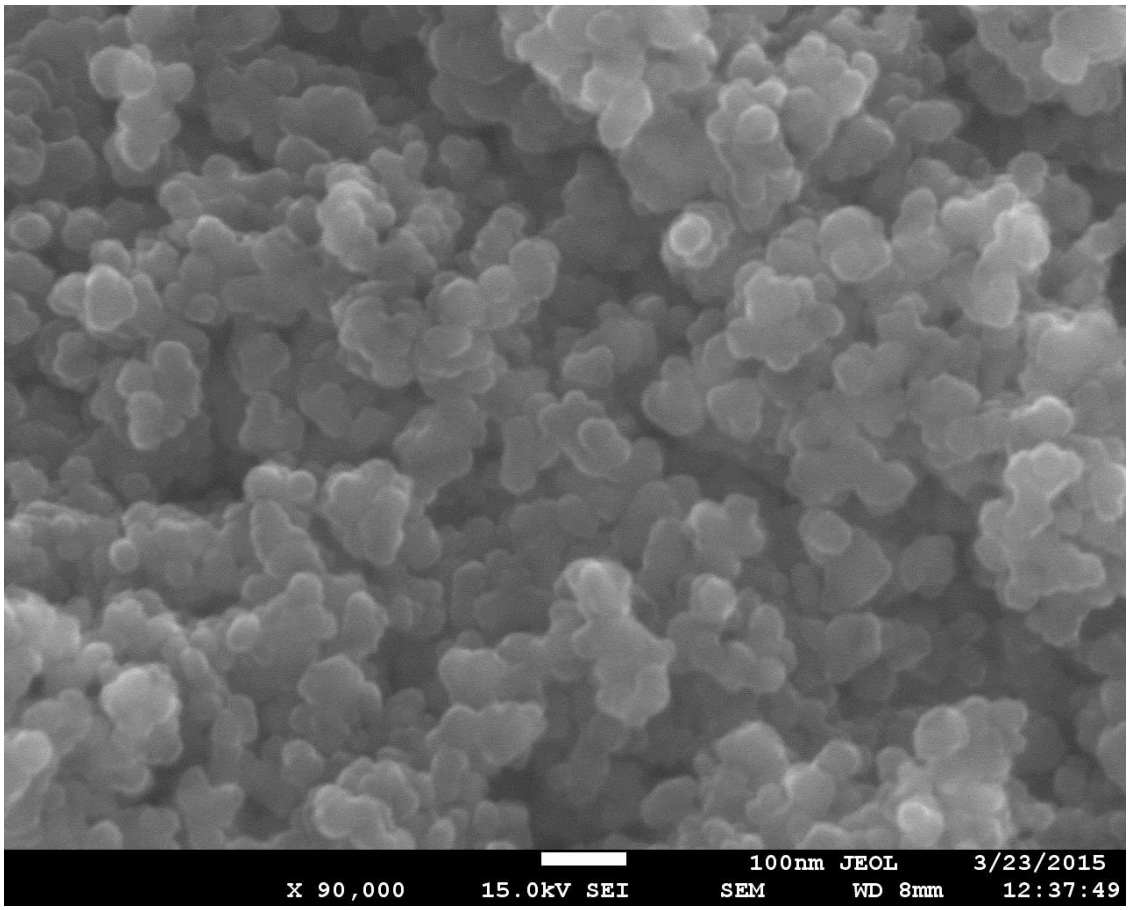


Fig. 4.7 Micrografías del TiO_2 Degussa P25 luego de irradiación a 90.000x

SEM (microscopio electrónico de barrido)	Tamaño de partícula (nm)
TiO_2 degussa P25 luego de la irradiación	47,08 ± 6,90

En las figuras, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran las imágenes de SEM de las nanopartículas de TiO_2 observándose aproximadamente un tamaño de grano de 45 nm con una resolución de 90000; en realidad no hubo una buena dispersión de la muestra de las nanopartículas. Se observa también que luego del proceso de fotocatálisis no se ven afectadas en su morfología ni tamaño las nanopartículas. Estos resultados serán comparados con otras técnicas de caracterización.

4.1.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Imágenes TEM de TiO_2 Avanzare

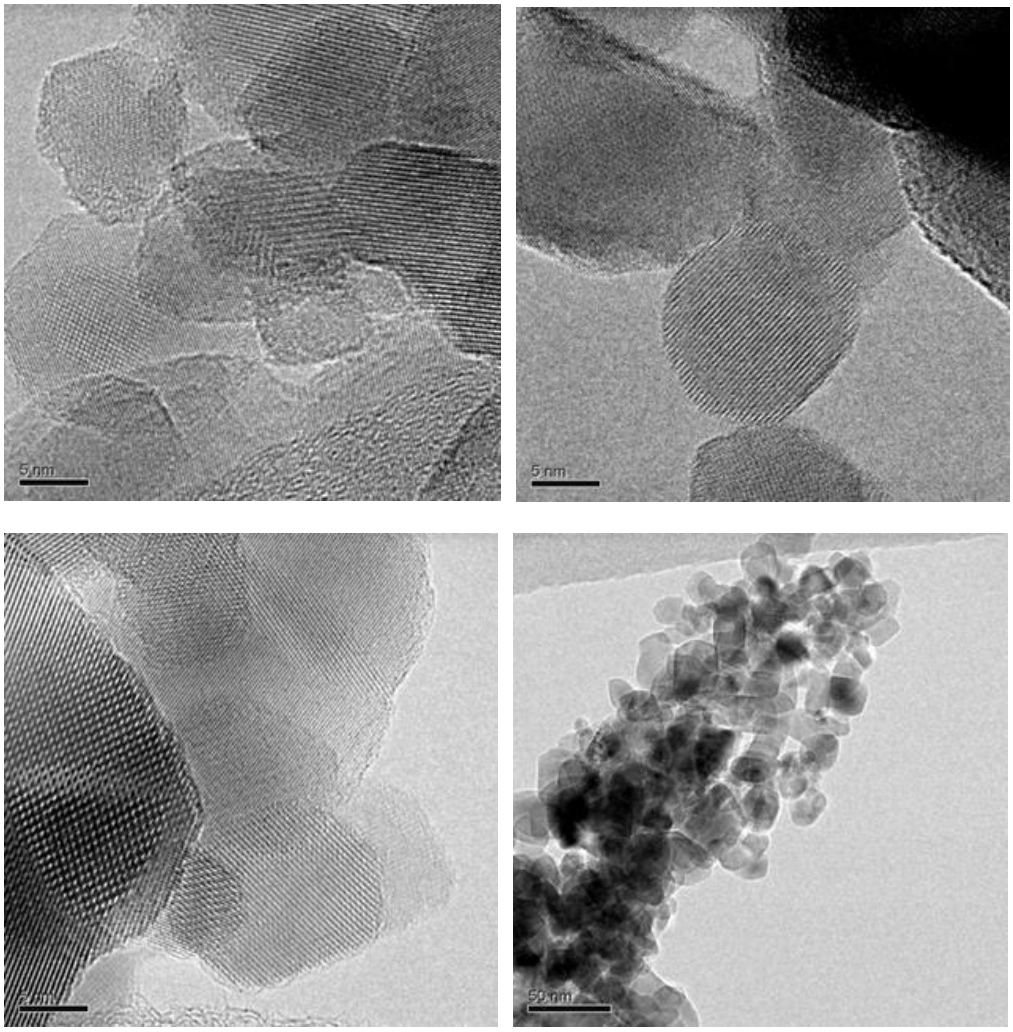


Fig. 4.8 Micrografías TEM de TiO_2 Avanzare a altas resoluciones

Se utilizaron los datos de las mejores micrografías y se calculó el tamaño de partícula del TiO_2 Avanzare:

TEM (microscopía electrónica de transmisión)	Tamaño de partícula (nm)
TiO_2 Avanzare	26,64 ± 6,23

En la fig. 4.8 se observan las imágenes TEM de las nanopartículas de TiO_2 avanzare a diferentes resoluciones se observa que la mayoría de las nanopartículas presentan una morfología irregular y se encuentran aglomeradas. Se realizó el cálculo del tamaño de partícula a partir de las micrografías resultando un tamaño de 26,64 ± 6,23 nm.

En la fig. 4.9, el espectro EDX confirma la presencia de los elementos titanio y oxígeno con una fuerte intensidad máxima de Ti en 4,3 keV.

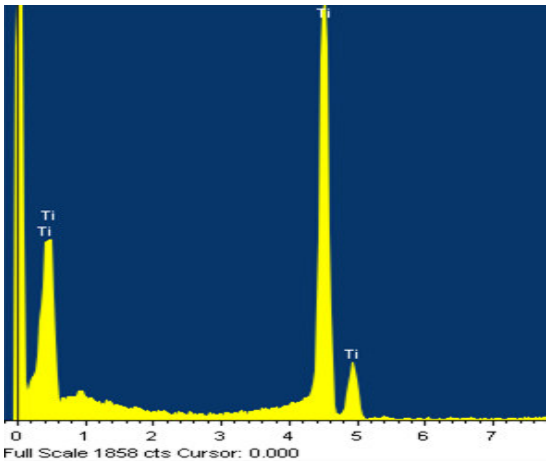


Fig. 4.9 EDX del TiO_2 Avanzare

Element	Peak Area	Area Sigma	k factor	Abs Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Ti K	11298	191	1.028	0.959	59.95	0.83	33.33	100.00	TiO2	11.00
O					40.05	0.83	66.67			22.00
Totals					100.00					
									Cationsum	11.00

Fig. 4.10 Composición de TiO_2 Avanzare

En la fig. 4.10 se representa la relación en la que se encuentra el titanio y oxígeno en la muestra de nanopartículas de TiO_2 Avanzare.

4.1.4 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

Se determinó la distribución del tamaño de las nanopartículas de TiO_2, obteniéndose un sistema óptimo a partir de una dispersión diluída de TiO_2 la cual fue sonicada a diferentes tiempos, obteniéndose mejores resultados del sistema disperso en el tiempo de una hora.

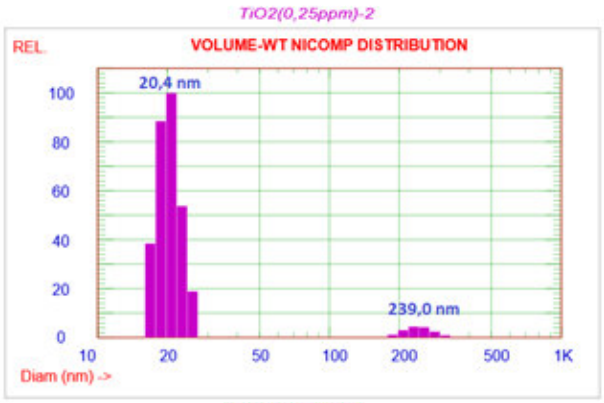


Fig. 4.11 Determinación de la dispersión de nanopartículas: (a) intensidad, (b) volumen y (c) número de nanopartículas de TiO_2

Las mediciones realizadas por DLS se evalúan a través de la distribución del tamaño hidrodinámico en cuanto a su intensidad, volumen y número.
En cuanto a la intensidad, las nanopartículas de TiO_2 por DLS presentan dos distribuciones, una en un promedio de 21,2 nm y la otra en promedio de 250,5 nm, tal como se aprecia en la figura 4.11 (a).
En cuanto a la distribución del volumen, se presentan igualmente dos distribuciones, la primera a 20,4 nm y la segunda a 239 nm registradas en la figura 4.11 (b). Respecto a la distribución del número de partículas se observa monodispersidad en 20,1 nm correspondiente al tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de TiO_2 apreciadas en la figura 4.11 (c).

De acuerdo a las mediciones realizadas, se puede concluir que existe un mínimo de partículas correspondientes al tamaño hidrodinámico entre 250,5 nm y 239 nm que representan un porcentaje de 0,5 % en tanto que las nanopartículas de tamaños entre 20,4 nm y 20,1 nm representan el 99,5 %.
Con los resultados obtenidos se puede apreciar que las partículas son monodispersas en un alto porcentaje.

4.1.5 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se obtuvieron muestras de micrografías de las láminas de PET, PVC y vidrio soportadas con nanopartículas de TiO_2 avanzare antes del proceso fotocatalítico.

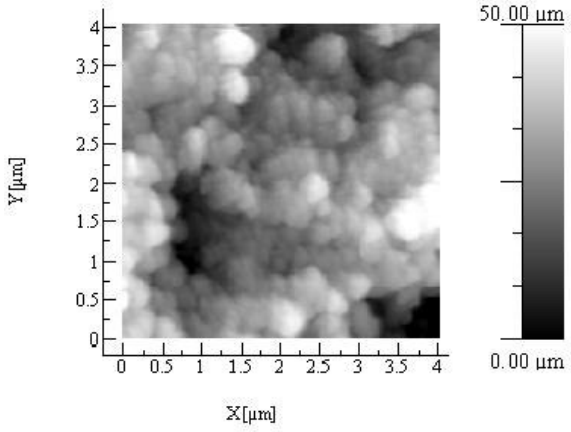


Fig. 4.12 Lámina de PET con nanopartículas de TiO_2 Avanzare

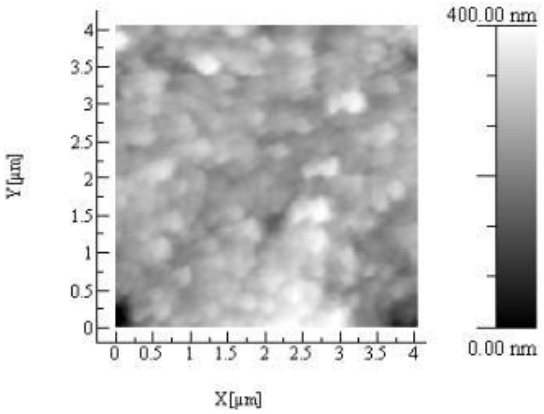


Fig. 4.13 Lámina de PVC con nanopartículas de TiO_2 Avanzare

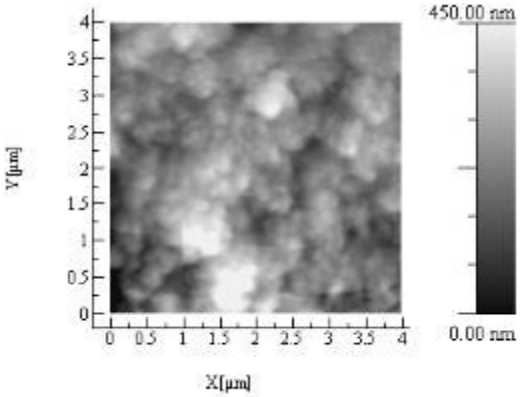


Fig. 4.14 Lámina de vidrio con nanopartículas de TiO_2 Avanzare

Al comparar las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se observa que en las láminas de PVC las nanopartículas de TiO_2 se encuentra adheridas y ordenadas de manera más homogénea que en las láminas de PET y las láminas de vidrio, en donde se observa que existen zonas más oscuras y más claras que demuestran que no se encuentran adheridas adecuadamente, eso concuerda con los resultados obtenidos al momento de realizar el proceso de fotocatálisis pues hubo mayor desprendimiento de las partículas que no estaban soportadas homogéneamente sobre las láminas de PET y vidrio.

4.2 SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS

En las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se presentan los resultados de la impregnación del dióxido de titanio avanzare en láminas de vidrio, PET y PVC.

La impregnación en las láminas de vidrio, se llevó a cabo de modo que en 10 láminas se soportó nanopartículas de TiO_2 avanzare (tabla 4.3), para comprobar la buena adherencia del TiO_2 se hizo una prueba de estabilidad enjuagando las láminas, luego de ese procedimiento se secaron y se volvieron a pesar comprobándose que se desprendió una masa total de 0,0188 g. En la fig. 4.15 se observa un diagrama de la masa desprendida para cada lámina se puede afirmar que aproximadamente fue homogéneo para cada una. Se consiguió soportar en total 0,1280 g de TiO_2 consiguiéndose un 87,2 % de impregnación. Estas láminas se sumergieron en el reactor fotocatalítico y se procedió a probar su eficiencia.

TABLA 4.3 Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de vidrio

Lámina	Peso inicial de la lámina (g)	Lámina + TiO_2 (g)	TiO_2 impregnado (g)	pérdida de TiO_2 (g) prueba de estabilidad	TiO_2 impregnado luego de prueba (g)
1	20.9786	20.9933	0.0147	0.0016	0.0131
2	20.7563	20.7738	0.0175	0.0026	0.0149
3	22.0215	22.0377	0.0162	0.0024	0.0138
4	21.9852	21.9977	0.0125	0.0017	0.0108
5	20.8992	20.9121	0.0129	0.0015	0.0114
6	21.7666	21.7796	0.0130	0.0019	0.0111
7	22.0023	22.0164	0.0141	0.0014	0.0127
8	21.6453	21.6592	0.0139	0.0019	0.0120
9	21.5774	21.5933	0.0159	0.0016	0.0143
10	21.4352	21.4513	0.0161	0.0022	0.0139

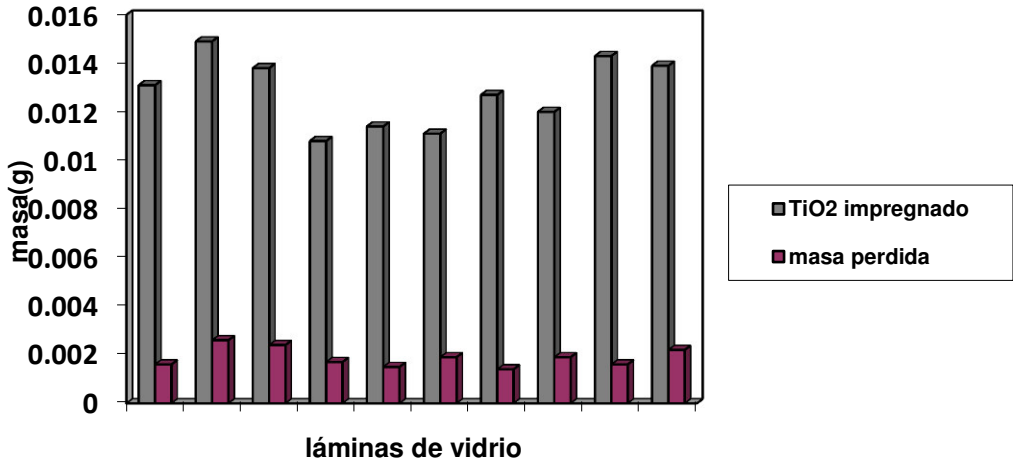


Fig. 4.15 TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de vidrio

Con respecto a las láminas PET se siguió el mismo procedimiento, se colocó 12 láminas de PET impregnadas con TiO_2, en la prueba de estabilidad tal

como se muestra en la tabla 4.4 se desprendió una masa de 0,0454 g, masa que fue considerablemente grande con respecto a las otras láminas, éste resultado se atribuye a que no hubo buena adherencia del TiO_2 en la superficie de las láminas de PET esto se atribuye a que la superficie de las láminas era muy lisa lo cual no contribuyó a una mejor adherencia, siendo poco uniforme este proceso. Se puede observar mejor este resultado en la fig. 4.16, se logró soportar 0,1192 g de nanopartículas de TiO_2 avanzare, consiguiéndose un 67,1 % de impregnación. Luego se midió la actividad fotocatalítica.

TABLA 4.4 Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de PET

Lámina	Peso inicial de la lámina (g)	Lámina + TiO_2 (g)	TiO_2 impregnado (g)	pérdida de TiO_2 (g) prueba de estabilidad	TiO_2 impregnado (g)
1	1.4837	1.4994	0.0157	0.0027	0.0130
2	1.4419	1.4549	0.0130	0.0032	0.0098
3	1.5213	1.5325	0.0252	0.0090	0.0160
4	1.5468	1.5718	0.0250	0.0110	0.0150
5	1.4905	1.4995	0.0090	0.0014	0.0076
6	1.5001	1.5070	0.0069	0.0028	0.0041
7	1.5274	1.5407	0.0133	0.0034	0.0099
8	1.5302	1.5396	0.0094	0.0021	0.0073
9	1.5308	1.5390	0.0082	0.0018	0.0064
10	1.5427	1.5617	0.0190	0.0080	0.0110
11	1.5152	1.5262	0.0110	0.0048	0.0062
12	1.4697	1.4917	0.0220	0.0091	0.0129

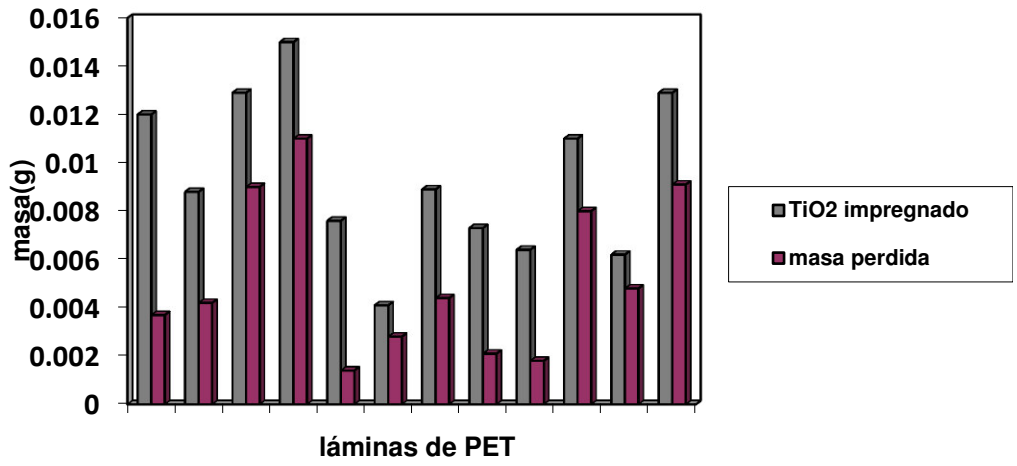


Fig. 4.16 TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de PET

Finalmente se trabajó con 10 láminas de PVC que soportaban 0,1299 g de nanopartículas de TiO_2 y con una cantidad de 0,0085 g de TiO_2 desprendido luego del enjuague para comprobar la impregnación de las nanopartículas como se observa en la tabla 4.5. El porcentaje de impregnación fue 93,5 % este resultado se atribuye a que las láminas de PVC utilizadas eras un poco rugosas lo que habría contribuído a que una mayor cantidad de partículas se adhieran a la superficie de las láminas. Este soporte resultó ser el mejor pues se obtuvo una mejor impregnación de las nanopartículas lo que se comprueba con la pequeña cantidad de masa desprendida en la prueba de estabilidad, según la figura 4.17 las barras que representan a la cantidad desprendida de TiO_2 son muy pequeñas en comparación con las láminas.

Tabla 4.5 Resultados de la cantidad de TiO_2 impregnado en láminas de PVC

Lámina	Peso inicial de la lámina (g)	Lámina + TiO_2 (g)	TiO_2 impregnado (g)	pérdida de TiO_2 (g) prueba de estabilidad	TiO_2 impregnado (g)
1	0.6044	0.6189	0.0145	0.0008	0.0137
2	0.6563	0.6716	0.0153	0.0012	0.0141
3	0.6152	0.6256	0.0104	0.0007	0.0097
4	0.5985	0.6145	0.016	0.0006	0.0154
5	0.6302	0.6413	0.0111	0.0007	0.0104
6	0.6616	0.6747	0.0131	0.0012	0.0119
7	0.6275	0.6417	0.0142	0.0011	0.0131
8	0.6325	0.6471	0.0146	0.0007	0.0139
9	0.6748	0.6909	0.0161	0.0010	0.0151
10	0.6357	0.6494	0.0137	0.0011	0.0126

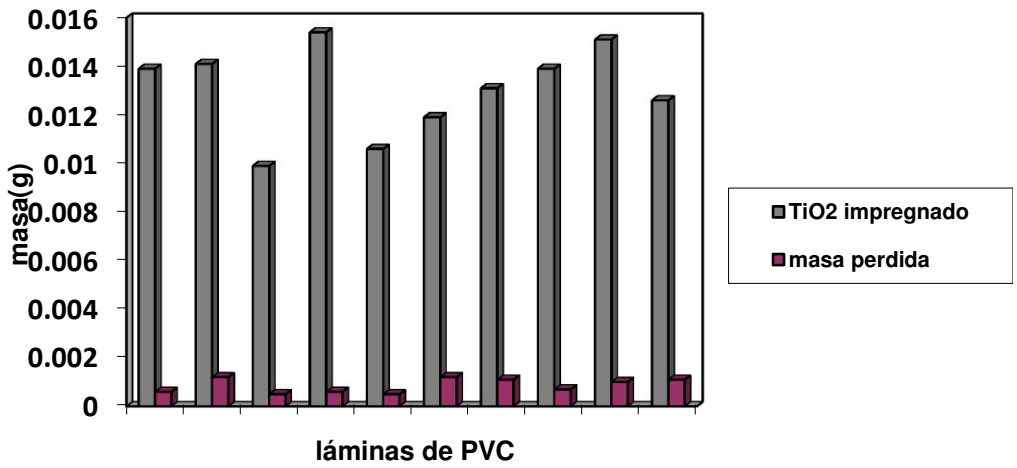


Fig. 4.17 TiO_2 impregnado y masa desprendida en láminas de PVC

Haciendo la comparación con 10 láminas impregnadas sobre cada uno de los soportes utilizados, se obtiene el cuadro siguiente (tabla 4.6) donde se muestran los resultados obtenidos de prueba de estabilidad (pérdida de masa de TiO_2) para los tres tipos de láminas y donde apreciamos que se obtiene mayor pérdida de masa en las láminas de PET, esto se atribuye a la débil adherencia del TiO_2 con un 31,38 % de desprendimiento. Se obtuvo mejores resultados sobre las láminas de PVC en donde sólo se pierde 0,0085 g resultando un 7,13 % de desprendimiento, en segundo lugar tenemos al vidrio con una pérdida de masa de 0,0188 g correspondiente a un 14,69 % de TiO_2 desprendido.

Al realizar los proceso de fotocatálisis se determinó como mejor soporte para las nanopartículas de TiO_2 al PVC porque fue el material que mejor mantuvo adheridas a las nanoparticulas y no se deformó como el PET ni se rompió como algunas láminas de vidrio.

Tabla 4.6 comparación de masa perdida bajo la prueba de estabilidad

TiO_2(g) perdido en la prueba de estabilidad		
VIDRIO	PET	PVC
0.0016	0.0027	0.0006
0.0026	0.0032	0.0012
0.0024	0.0090	0.0005
0.0017	0.0110	0.0006
0.0015	0.0014	0.0005
0.0019	0.0028	0.0012
0.0014	0.0034	0.0011
0.0019	0.0021	0.0007
0.0016	0.0018	0.0010
0.0022	0.0080	0.0011
Masa (g) perdida para 10 láminas		
0.0188	0.0454	0.0085

4.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Se realizó la medida de la actividad fotocatalítica primeramente de las nanopartículas de TiO_2 en suspensión para poder comprobar su efectivad y luego la medición de la actividad fotocatlítica de las nanopartículas de TiO_2 soportadas en vidrio, PET y PVC.

4.3.1 Espectroscopía UV-visible

4.3.1.1 Curva de calibración

Para la elaboración de la curva de calibración del colorante Cibacrón Navy H-2G, se prepararon soluciones patrones de 5ppm, 10ppm, 15ppm, 20ppm y 25 ppm (mg/L). (fig 4.18)

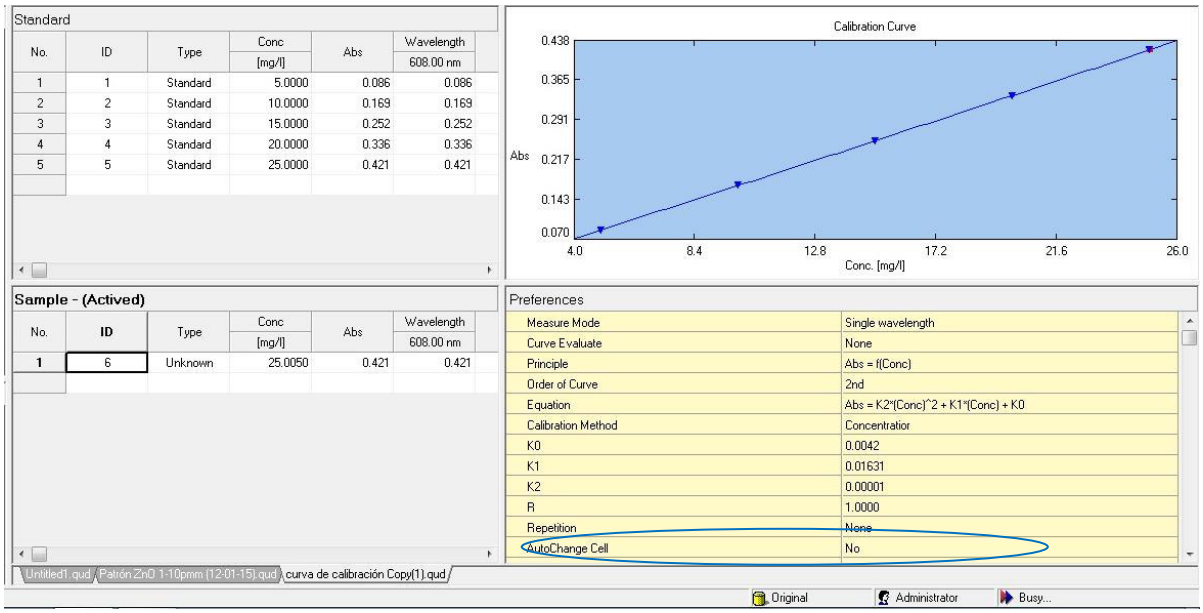


Fig. 4.18 Curva de calibración del colorante Cibacrón Navy H-2G

Se graficaron los datos de absorbancia en función de la concentración, de donde se obtuvo un coeficiente de correlación R^2 = 0,9999.

4.3.2 Espectros de absorción UV-visible

Se colocó la muestra de colorante en el espectrofotómetro UV-visible y se realizó la medida en un rango de 200 a 800 nm y se obtuvo el siguiente espectro de absorción.

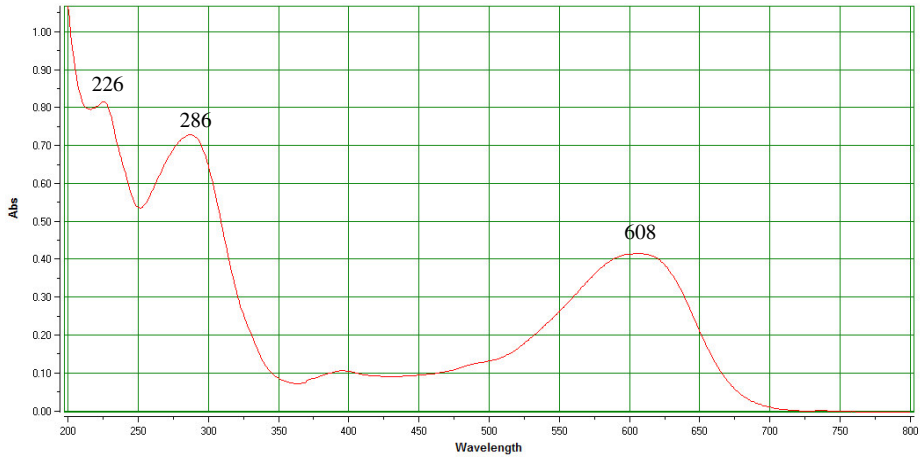


Fig. 4.19 Espectro de absorción UV-Visible del Cibacrón Navy H-2G

En la fig. 4.19 se muestra el espectro del colorante Cibacrón Navy H-2G que presenta 3 máximos de absorción a longitud de onda de 608, 286 y 226 nm. La banda en la región visible se puede atribuir al grupo cromóforo presente, mientras que las bandas observadas en la región UV se pueden asignar a anillos aromáticos presentes en la molécula. Debido al proceso de fotocatálisis la decoloración de la solución avanza progresivamente hasta decoloración total y se comprueba con la desaparición de la banda en el rango visible, cabe resaltar que la decoloración del colorante no proporciona datos sobre la degradación de estos, ésta característica se podrá comprobar con otros análisis como carbono orgánico total y espectroscopía infrarroja.

4.3.3 Degradación del colorante cibacrón Navy H-2G

La degradación del colorante se basa en reacciones de degradación que generan especies altamente oxidantes, tales como los radicales hidroxilo (•OH), este radical tiene un alto poder oxidante por eso puede degradar contaminantes orgánicos que no son degradados en procesos oxidativos convencionales. Malato et al (2002)

4.3.3.1 Influencia de la cantidad de TiO_2 en el proceso de fotocatálisis

Para comenzar con los estudios de actividad fotocatalítica, se trabajó con un litro de solución del colorante cibacrón navy H2G de 20 ppm con la lámpara UV sin TiO_2 durante una hora, comprobándose que no ocurrió ningún cambio apreciable como se observa en la fig. 4.20. Por lo cual se comprueba que no ocurre decoloración ni degradación del colorante sólo con la lámpara UV, sólo se observa una pequeña variación en el rango UV al inicio del proceso.

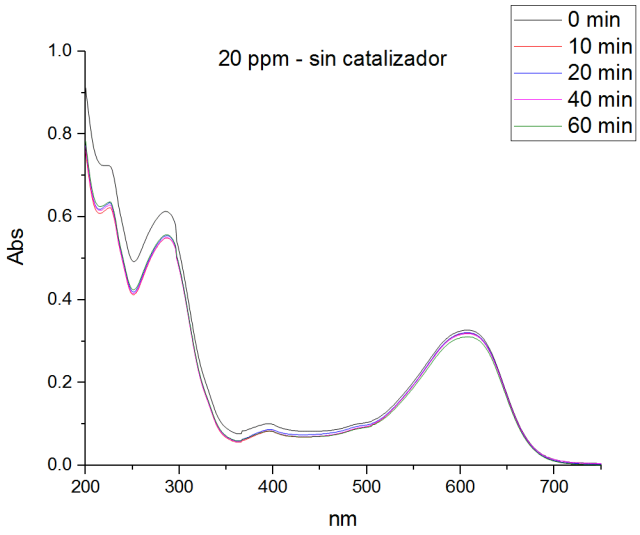


Fig. 4.20 Proceso de fotocatálisis 20 ppm de colorante y sin catalizador

Luego se realizaron varios procesos con diferentes cantidades de TiO_2 en suspensión 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g, 0,6 g y 1,0 g. Durante el proceso de

fotocatálisis se tomaron muestras cada 5 minutos, se procedió a filtrar cada muestra obteniendo en cada caso soluciones transparentes como se puede apreciar en la figura 4.21, luego se midió la absorbancia para cada una en el espectrofotómetro UV-visible.

Finalmente se determinó la masa de 0,6 g como la cantidad a utilizar debido a que se observa decoloración total a los 8 minutos y una desaparición de las bandas características del colorante a los 14 minutos, como se aprecia en la fig. 4.22. Los otros resultados se presentan en anexos (A6-A11)

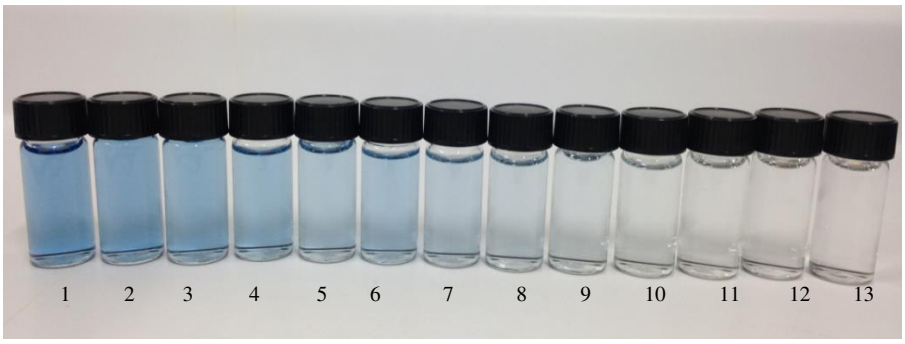


Fig. 4.21 Muestras filtradas tomadas cada 5 minutos durante el proceso de fotocatálisis.

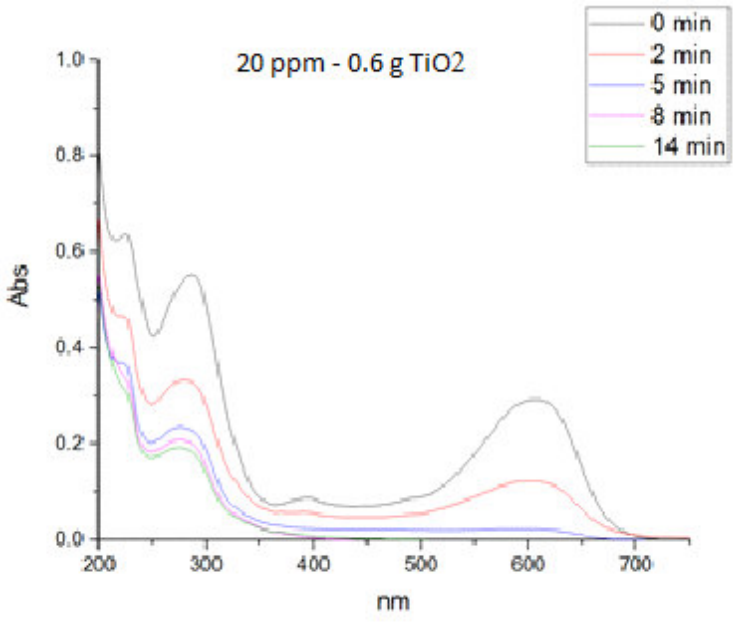


Fig. 4.22 Proceso de fotocatálisis 20 ppm de colorante y 0,6 g de TiO_2

No obstante a pesar de que se obtuvo el mejor resultado con una masa de 0,6 gramos, se decidió trabajar con 0,1 g de TiO_2 pues el objetivo era soportar las nanopartículas en láminas y para el volumen del reactor que se utilizó de 1 litro no sería posible soportar 0,6 g pues según los cálculos se necesitarían utilizar más de 50 láminas soportadas, eso implica un solapamiento de las láminas.

4.3.3.2 Influencia del pH en el proceso de fotocatálisis

Con respecto al pH se hicieron diversas mediciones a diferentes valores pH 0,5, pH 2, pH 4, pH 6, pH 8 y pH 10,5. Se consiguieron estos valores tratando a la muestra con soluciones de NaOH y HCl. Este parámetro condujo a elegir trabajar con un pH de 4, la muestra se comienza a decolorar a los 20 minutos desapareciendo también las bandas de absorción características del colorante en las regiones UV y visible tal como se observa en la fig 4.23. Los resultados a diferentes valores de pH se muestran en anexos (A11-A19).

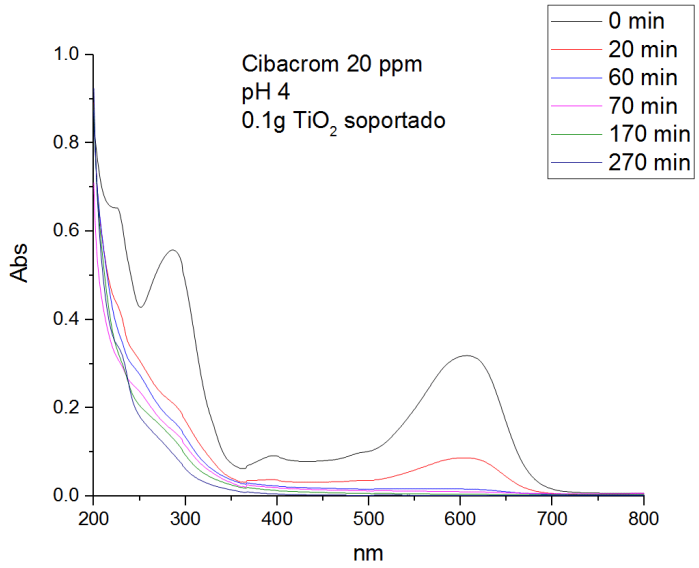


Fig. 4.23 Colorante cibacrón navy H-2G a pH 4

En la figura 4.23 se presenta la evolución de la absorbancia del colorante durante el proceso de fotocatálisis con respecto al tiempo se observa que a los 20 minutos del proceso desaparecen las bandas en la región UV, luego se observa que la banda a 608 nm va desapareciendo y decolorándose la solución y esto se debe principalmente al rompimiento del grupo azo, como lo señala Gamarra C., La Rosa-Toro A.(2014)

Las bandas que se encuentran a 208 y 286 nm corresponden a la presencia de anillos bencénicos en la molécula del colorante cibacrón Navy H-2G. Estas bandas desaparecen más rápidamente a pH ácido como se observa en la fig. 4.23 y A.16.

Como se sabe, al inicio de la reacción de fotocatálisis ocurre la adsorción del colorante en la superficie del TiO_2. La cantidad de colorante adsorbido es mayor en medio ácido, esto se puede atribuir a la influencia del pH de la solución tanto en la superficie del TiO_2 como en el grado de ionización de la molécula orgánica del colorante. En general se puede correlacionar la disminución del pH con el aumento de la cantidad de $TiOH_2^+$ el cual es responsable de la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador. Barka N., Qourzal S., Assabbane A. (2010). Uno de los mecanismos propuestos que describen como se degradan los compuestos orgánicos indica que los huecos fotogenerados (h^+_{bv}) oxidan directamente a los compuestos adsorbidos en la superficie del semiconductor Gerischer H., Heller A. (1991). Debido a que a pH ácido se favorece la formación de huecos como lo describe Hermann, J.M. (2005), C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccini y M. Vincenti, (1999) y Grela M., Loeb B., Restrepo G. (2002); estos huecos en la superficie del TiO_2 provocan la fijación de la molécula del colorante, se explica que la degradación en el rango UV ocurra en menor tiempo. Los anillos aromáticos que provocan estas bandas se fijan a la superficie mediante un ataque electrofílico como se observa en la fig 4.24.

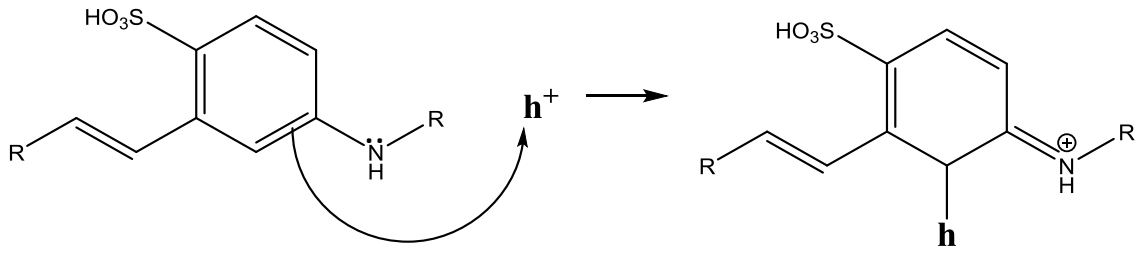


Fig. 4.24 Fijación del anillo aromático sobre la superficie del TiO_2. Ataque electrofílico sobre los huecos fotogenerados (h^+_{bv})

La etapa subsiguiente podría ser la ruptura de la estructura cíclica resultante (no aromática) debido a la acción de los radicales •OH sobre el enlace señalado en la fig. 4.25, perdiéndose irreversiblemente los anillos aromáticos que dan origen las bandas en cuestión.

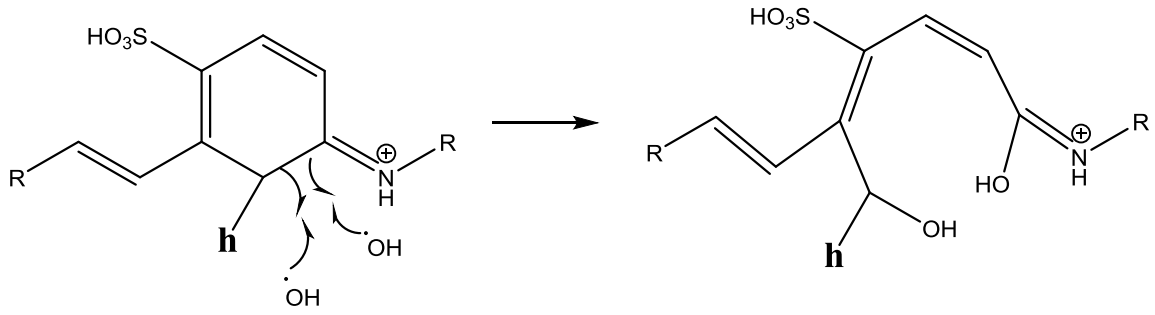


Fig. 4.25 Ruptura del anillo aromático por acción de radicales •OH

Los radicales •OH se obtienen debido a que los huecos oxidan el agua adsorbida según la siguiente ecuación:

$$H_2O + h^+ \rightarrow \quad \bullet OH + H^+$$

Se realizaron ensayos previos con los resultados obtenidos; sin embargo ocurrió un mayor desprendimiento de las nanopartículas soportadas en PVC

a pH 4, esto se atribuye a que en soluciones ácidas el TiO_2 se deprende fácilmente de la superficie de las láminas, aspecto que no ocurre con una solución a pH 6,5.
A medida que aumenta el pH ocurre una disminución de la velocidad de remoción del color.

En general se supone que en solución alcalina es más fácil generar radicales •OH oxidando los iones hidróxido de mayor disponibilidad en la superficie del TiO_2 mejorando la eficiencia del proceso, pero se debe notar que en solución alcalina hay una repulsión coulómbica entre la superficie negativa del fotocatalizador y los aniones hidróxido. Este hecho puede retrasar la formación del •OH y así disminuir la actividad fotocatalítica (como se ve en los resultados de las figuras A18 y A19). A valores de pH básico la desaparición de las bandas características en el rango uv es mucho más lenta que a pH ácido.

Finalmente, se decidió trabajar a estas nuevas condiciones: Masa del TiO_2 0,1 g y pH de la solución 6,5 que es el que resulta de disolver el colorante en agua destilada ya que se obtiene mejores resultados, con una concentración de colorante de 20 ppm porque se utilizó un efluente industrial y se determinó que aproximadamente esa sería la concentración presente en la descarga final, de la misma manera se consultó también con las referencias bibliográficas, como Garcés L., Hernandez M. L., Peñuela G.A.; Rodríguez A., Salazar J., (2005); Cámara et al (2013); Cámara R.M., Portela R., Gutiérrez-Martín F., (2013); Tennakone K., Kottegoda I.R.M. 1996). Este proceso permite utilizar menor cantidad de reactivos lo que se ve reflejado en la disminución del gasto en el tratamiento de las muestras.

4.3.3.3 Relación del proceso de fotocatálisis con las nanopartículas de TiO_2

Se utilizaron nanopartículas de TiO_2 avanzare y nanopartículas degussa P25, el proceso se llevó a cabo con los parámetros establecidos de masa, pH y concentración del colorante cibacrón Navy H2G.

Luego de colocar la muestra y comenzar el proceso de fotocatálisis con las nanopartículas de TiO_2, se obtuvieron los siguientes espectros.

Nanopartículas de TiO_2 Avanzare

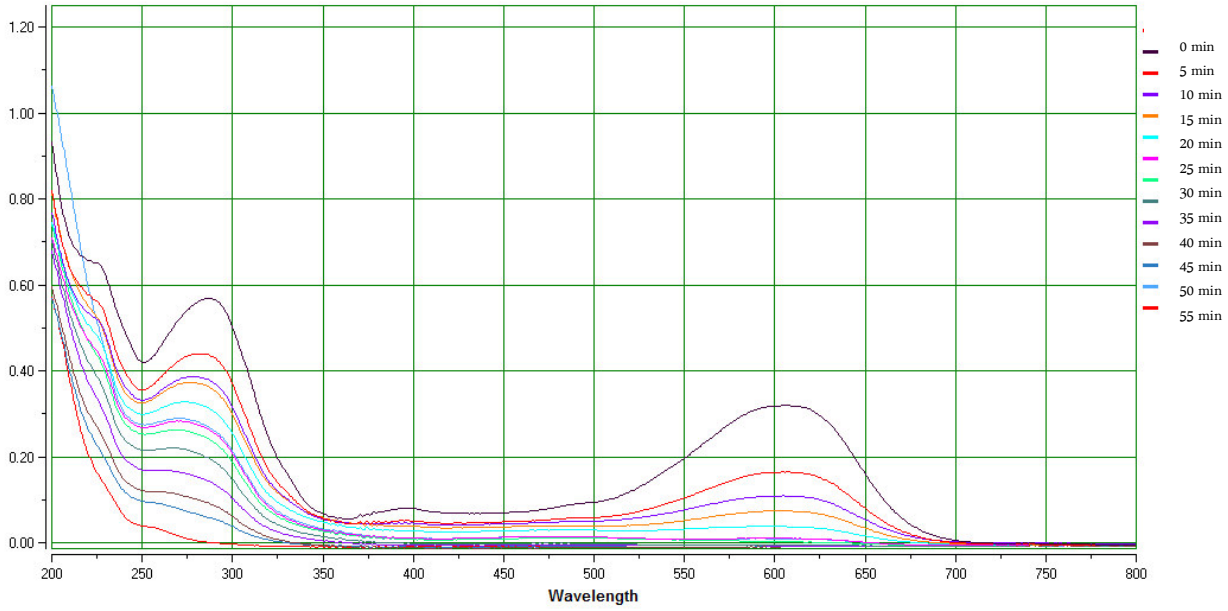


Fig. 4.26 espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con TiO_2 avanzare

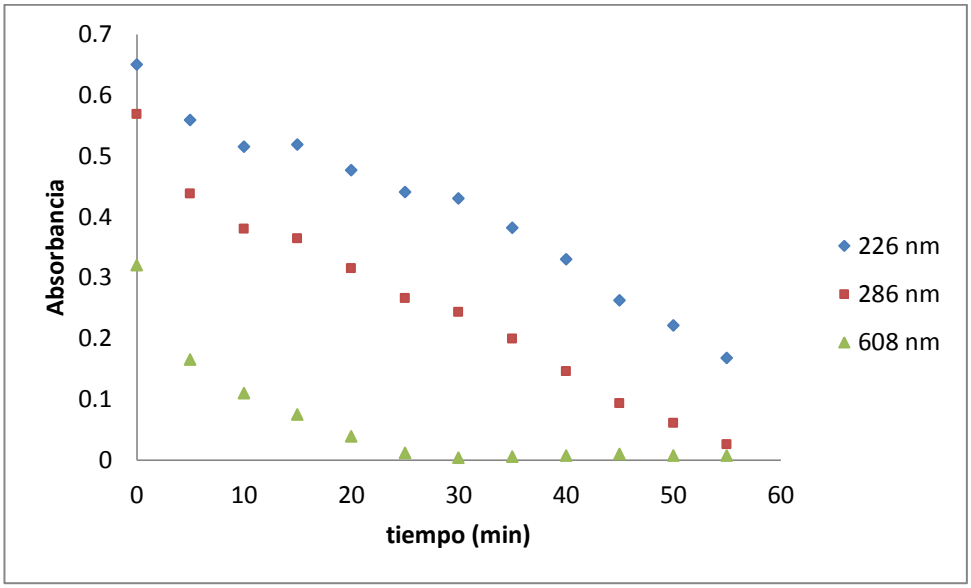


Fig. 4.27 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la fig. 4.26 Se observa la evolución espectral a medida que aumenta el tiempo de irradiación de la muestra de 20 ppm de colorante al cual se adicionó 0,1 g de nanopartículas de TiO_2 avanzare , las muestras se tomaron cada 5 minutos observándose una decoloración inicial rápida la cual se observa en la gráfica seguida de una notoria disminución de color obteniéndose la decoloración total a los 30 minutos notándose que la banda de absorción correspondiente al grupo cromóforo a 608 nm va disminuyendo y desaparece en este tiempo como se muestra en la figura 4.27; se puede observar también que luego de los 55 minutos desaparece la banda de 286 nm.

Nanopartículas de TiO_2 Degussa P25

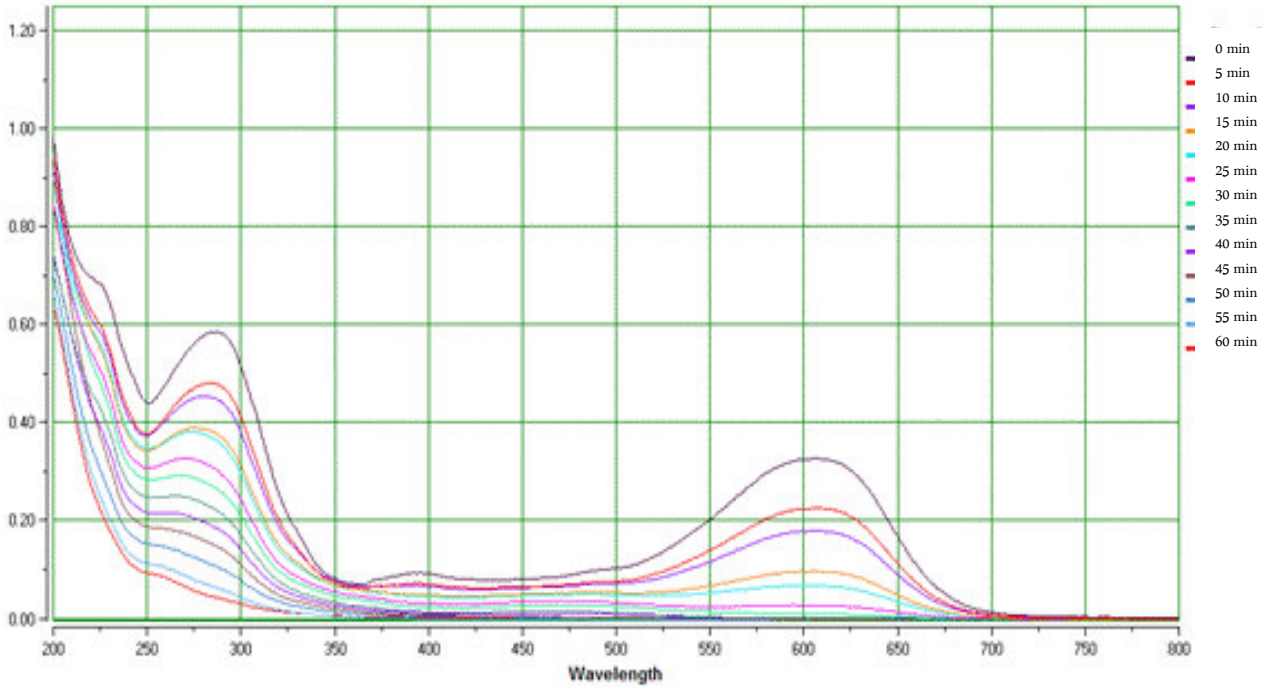


Fig 4.28 espectro de absorción del colorante cibacrón Navy H-2G con TiO_2 degussa P25

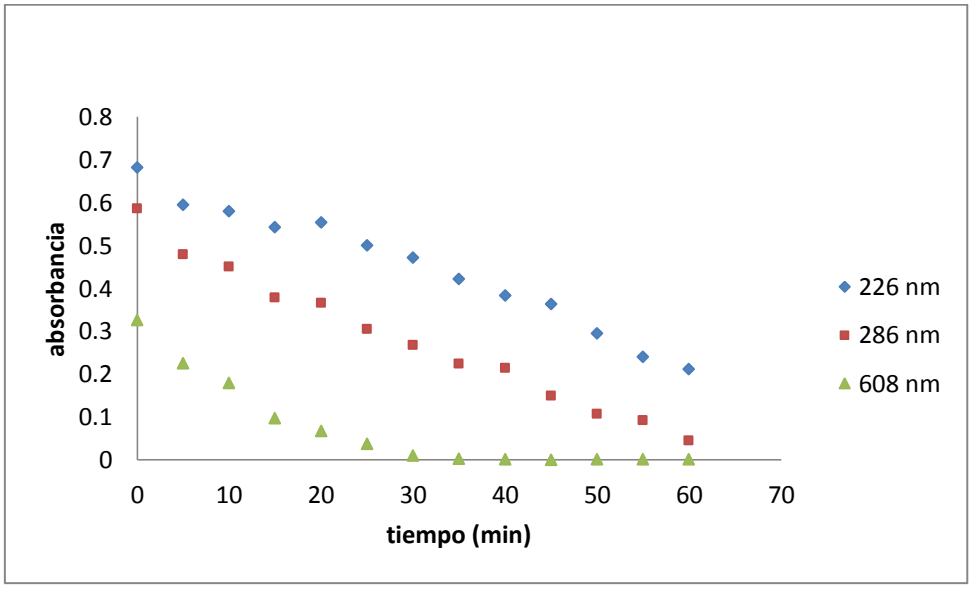


Fig. 4.29 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la fig. 4.28 se observa que durante la irradiación a medida que aumenta el tiempo la solución de 20 ppm de colorante a la cual se le añadió 0,1 g de TiO_2 degussa P25, las muestras se tomaron cada 5 minutos notándose una disminución en el tamaño de la banda responsable del color, la decoloración total se llevó a cabo a los a los 35 minutos notándose que la banda de absorción correspondiente al grupo cromóforo a 608 nm va disminuyendo y desaparece con el tiempo; se puede observar también comienza a desaparecer luego de 60 minutos la banda de 286 nm, como se muestra en la figura 4.29,

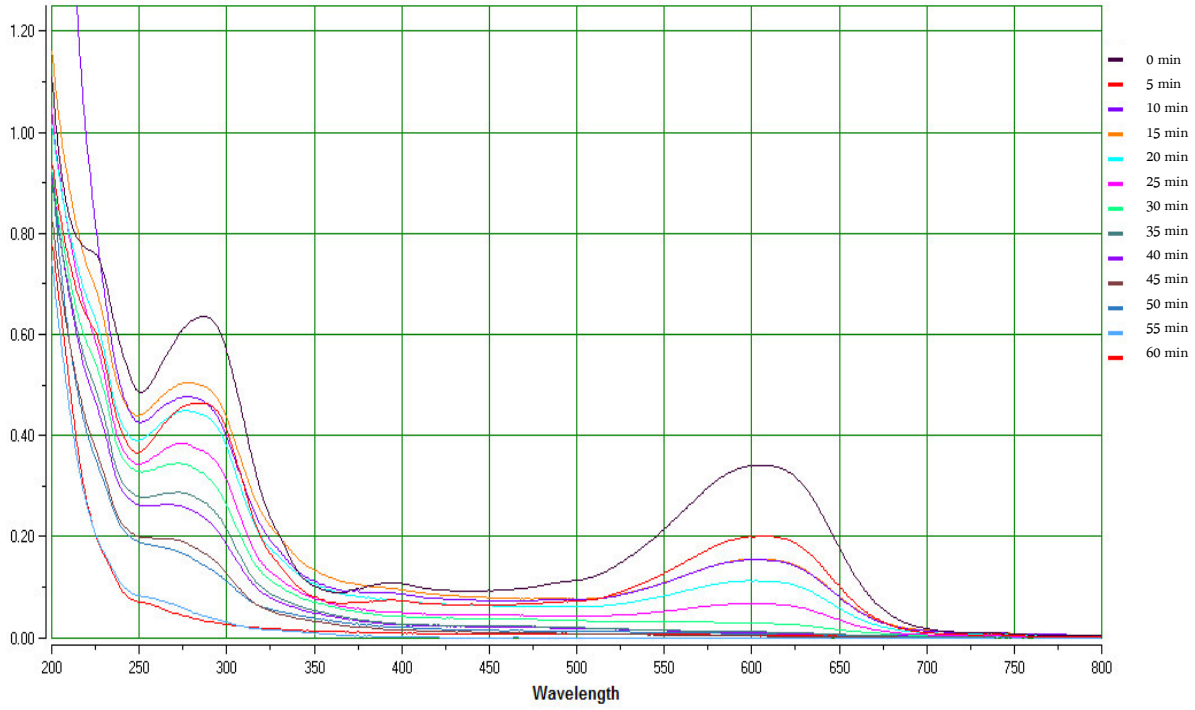


Fig. 4.30 espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con TiO_2 avanzare con lámpara interna

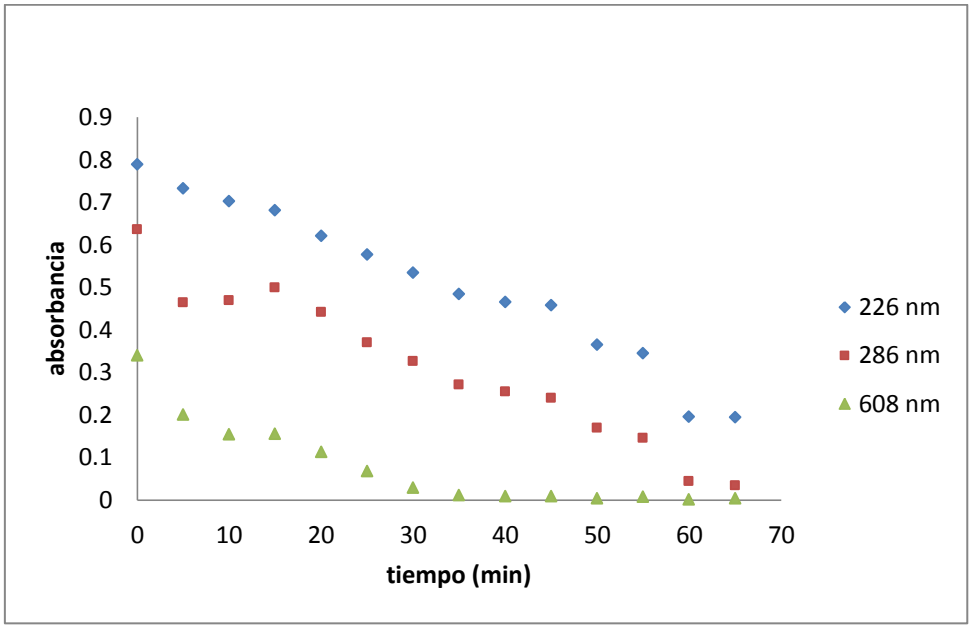


Fig. 4.31 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la fig. 4.30 se observa la decoloración del colorante de manera similar con los otros espectros, comparando la fig. 4.27 con la fig. 4.31 se observa que la diferencia en la desaparición de la banda del grupo cromóforo radica en 5 minutos, en 30 minutos se decolora con la lámpara externa y 35 minutos se demora en decolorar con la lámpara interna. Este resultado se atribuye a la disminución de área en donde se encontraba el TiO_2 en suspensión debido a la presencia de la lámpara que se encuentra sumergida en la solución y a la absorción del tubo que sirve de empaquetamiento de la lámpara dentro de la solución.

4.4 NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS EN VIDRIO, PET Y PVC.

A partir de este momento se trabajó sólo con nanopartículas de TiO_2 avanzare debido a que presenta mejor actividad fotocatalítica, las cuales se soportaron en: PET, vidrio y PVC.

Nanopartículas soportadas en láminas de PET

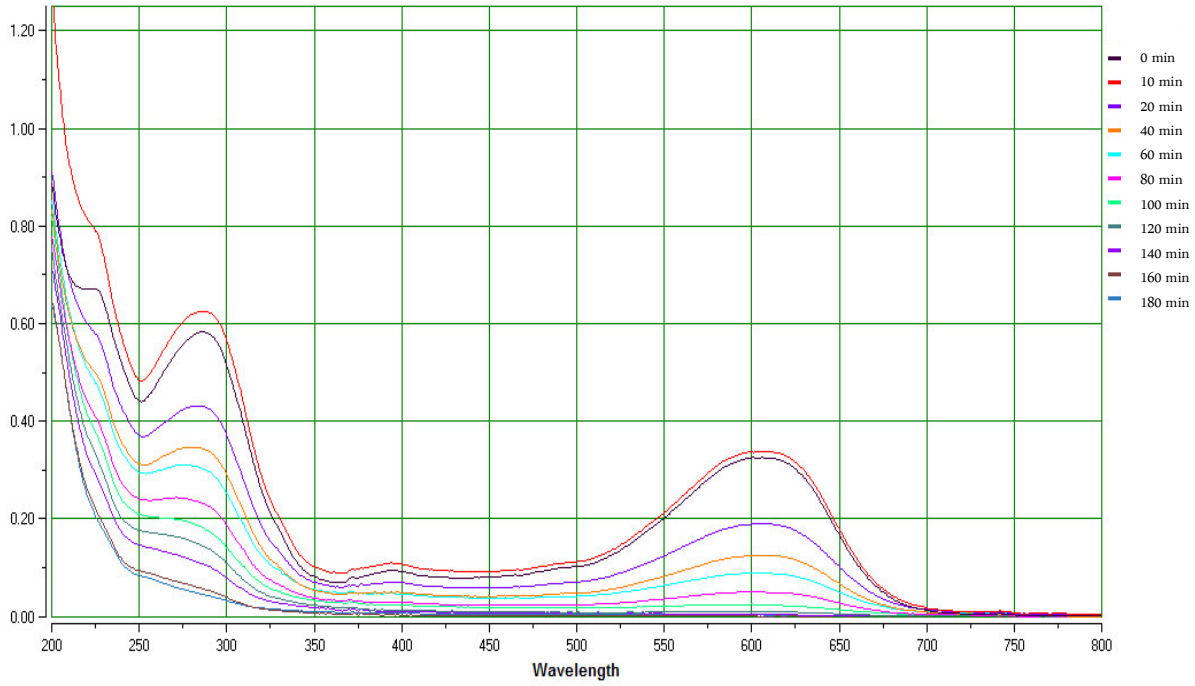


Fig. 4.32 espectro de absorción del colorante Cibacrón Navy H-2G con TiO_2 soportado en láminas PET

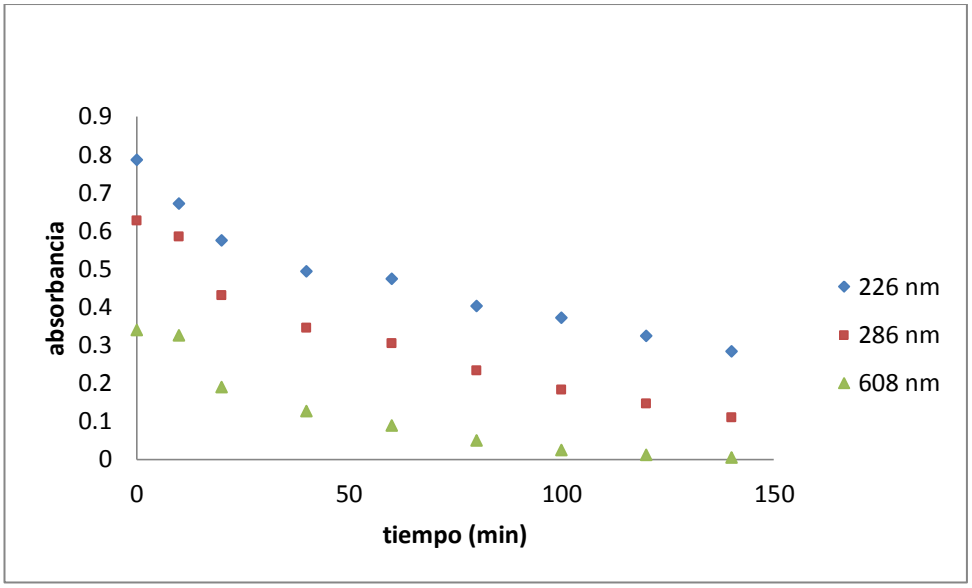


Fig. 4.33 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la figura 4.32 se observan las bandas de absorción a diferentes tiempos de irradiación, se colocaron láminas de PET en las que soportaron por impregnación húmeda nanopartículas de TiO_2, la decoloración se llevó a cabo luego de 100 minutos (fig. 4.33) siguiendo un patrón en la decoloración gradual con respecto a la desaparición de las bandas de absorción del colorante, el tiempo de demora se debe a que el área de contacto de las nanopartículas soportadas con la solución disminuyó y a la menor impregnación que se obtuvo de modo que se necesitaron 12 láminas para poder obtener la masa de TiO_2 0,1192 g para poder comparar con los resultados cuando se utilizó TiO_2 en suspensión, el PET como lámina de soporte no fue muy buena porque luego de 25 minutos de irradiación las láminas empezaron a deformarse y finalmente no se conservaron planas enroscándose debido al calor que generaba la lámpara (55 °C), esto no permitió a las nanopartículas que se encuentren en contacto directo con la luz y la solución.

Nanopartículas soportadas en láminas de vidrio

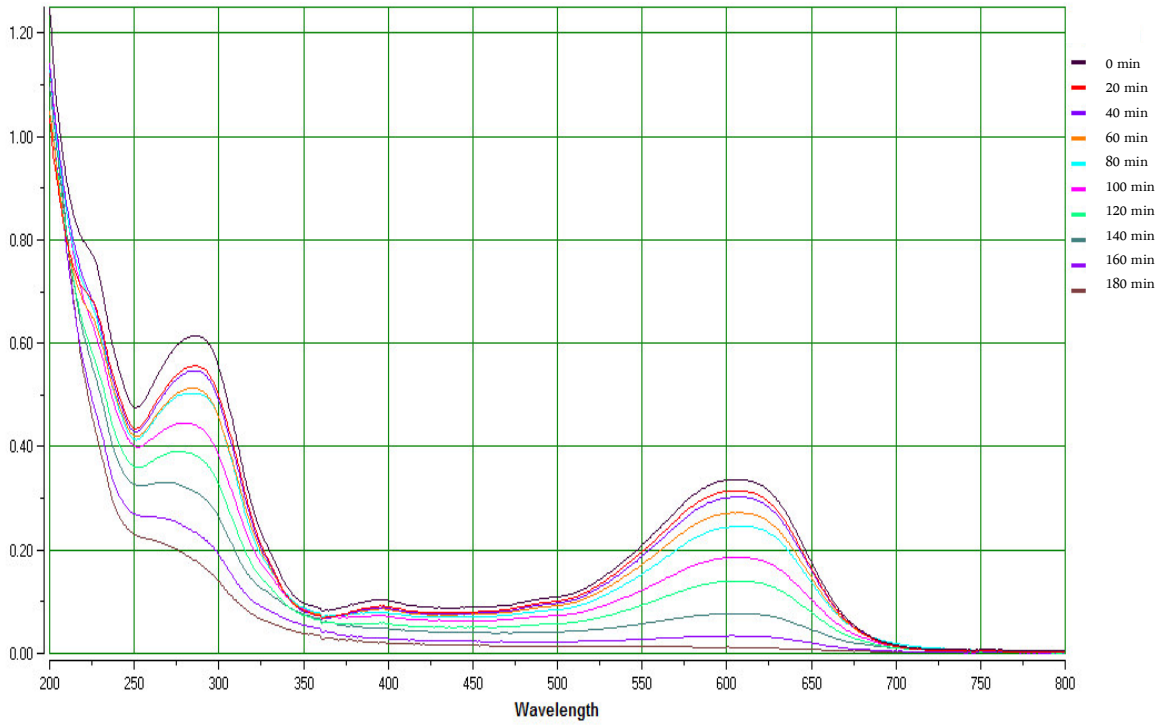


Fig. 4.34 espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con TiO_2 soportado en láminas vidrio.

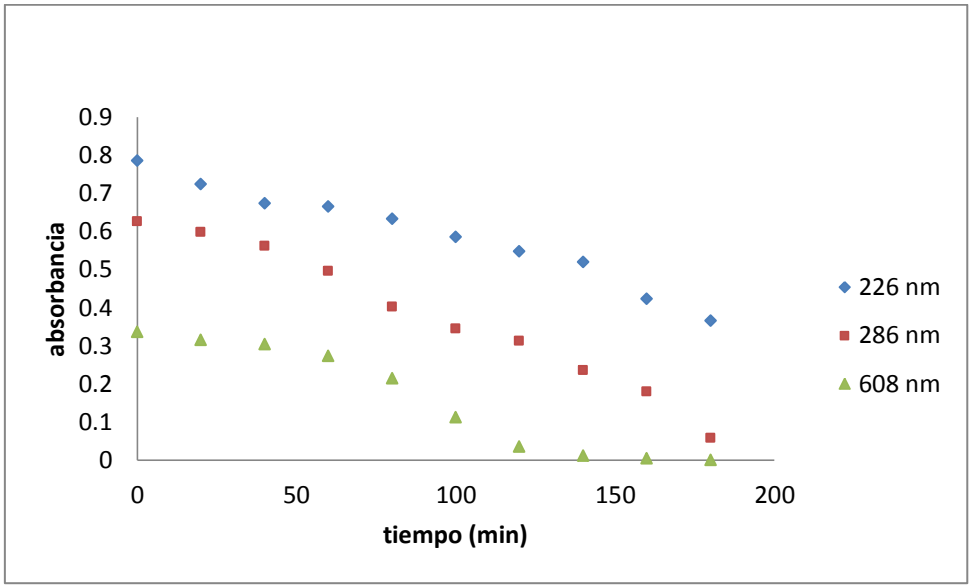


Fig. 4.35 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la figura 4.34 se observa la evolución de las bandas de absorción a diferentes tiempos de irradiación, se colocaron láminas de vidrio en las que se soportaron por impregnación 0,1280 g de nanopartículas de TiO_2, la decoloración se llevó a cabo luego de 120 minutos (fig. 4.35) siguiendo el mismo patrón de manera homogénea, el tiempo de decoloración fue mayor debido a que el área de contacto disminuye ya que al estar soportadas las nanopartículas ya no se encuentran con libertad de movimiento, el uso de estas láminas de vidrio fue complicado mantenerlas suspendidas y al colocarle ganchos estos cedían fácilmente después de varios minutos.

Nanopartículas soportadas en láminas de PVC

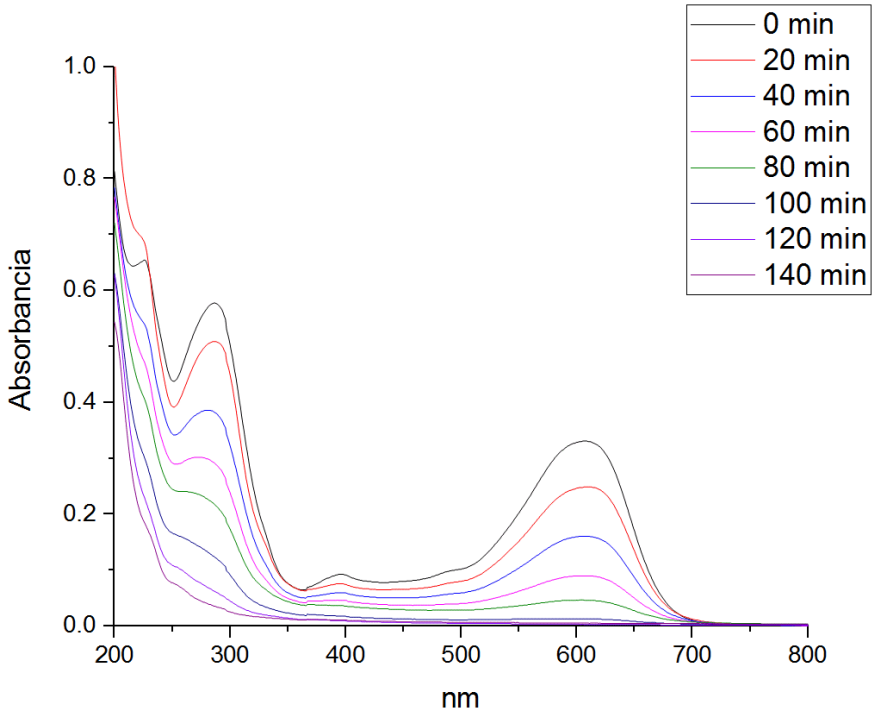


Fig. 4.36 Espectro de absorción del colorante cibacrón navy H-2G con TiO_2 soportado en láminas de PVC.

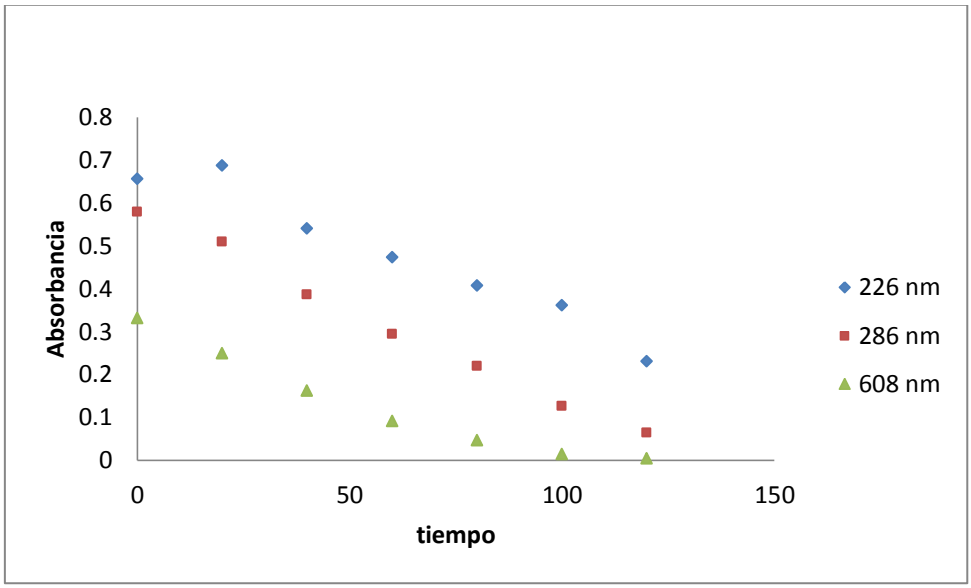


Fig. 4.37 Variación de la absorbancia con respecto al tiempo para cada banda de absorción UV-visible

En la figura 4.36 se observan las bandas de absorción a diferentes tiempos de irradiación, se colocaron láminas de PVC en las que soportaron por impregnación húmeda nanopartículas de TiO_2, la decoloración se llevó a cabo luego de 90 minutos (fig. 4.37) al igual que los procesos anteriores la evolución de decoloración se observó de manera homogénea en la desaparición de las bandas de absorción del colorante, el tiempo de demora fue menor que el PET y el vidrio, lo que se pudo observar fue una mejor impregnación sobre la superficie del soporte y una mejor capacidad para soportar la temperatura que con respecto al PET, el tiempo de decoloración fue el esperado pues a pesar de tener la misma cantidad de muestra con respecto al TiO_2 en suspensión.

Desde el punto de vista práctico es importante soportar las nanopartículas en láminas, pues el uso de éstas permitirá eliminar el costoso proceso de remoción de las nanopartículas una vez transcurrido el proceso de fotocatalísis. En consecuencia esto permite su fácil aplicación en medio acuoso.

En las gráficas 4.27, 4.29, 4.31, 4.33, 4.35 y 4.37 que corresponden a la absorbancia versus el tiempo utilizando nanopartículas de TiO_2 en el proceso fotocatalítico podemos observar el comportamiento con respecto de desaparición de la banda que representa al grupo cromóforo a 608 nm una cinética de primer orden y con respecto a la desaparición de las bandas presentes a 226 nm y 286 nm correspondiente a los anillos aromáticos una cinética de orden cero.

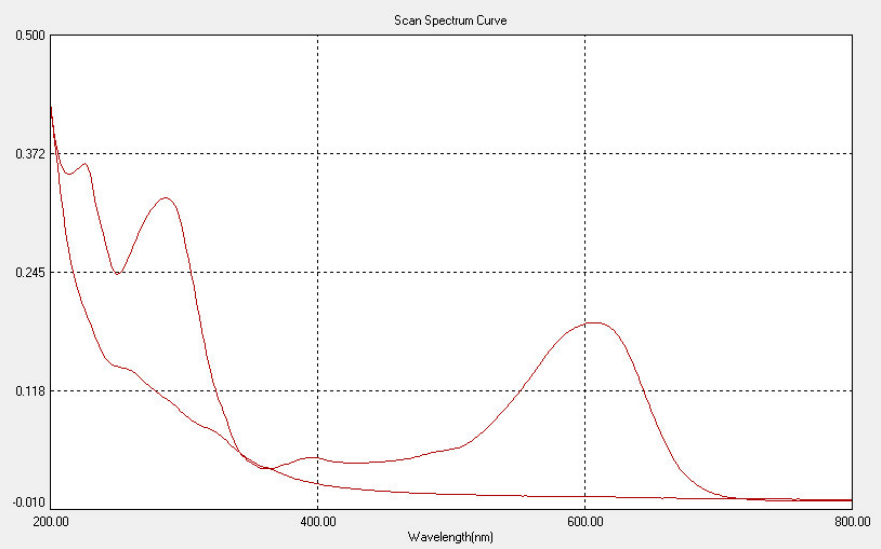


Fig. 4.38 Espectro de absorción antes y después del proceso de fotocatálisis

En la fig. 4.38 Podemos observar una comparación de las bandas de absorción características para éste colorante que son 608, 286 y 226 nm y la banda de absorción obtenida al final de irradiación cuando se eliminaron las bandas y nos puede dar un gran indicio de que se ha transformado la molécula del colorante y para saber que sucedió con la molécula usamos la técnica de medición de COT para obtener el porcentaje de degradación del colorante.

El proceso de fotocatálsis aplicado e este estudio presentó un buen desempeño porque podemos observar decoloración total en un tiempo igual o menor que algunos trabajos que hemos encontrado en la literatura.

Para complementar este estudio se calculó experimentalmente el comportamiento cinético del proceso de fotocatálisis del colorante cibacrón navy H2G en presencia de nanopartículas de TiO_2 avanzare soportadas en PVC.

4.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS NANOPARTÍCULAS TiO_2

Se realizó el estudio del comportamiento cinético de las nanopartículas de TiO_2 Avanzare en suspensión e impregnadas sobre láminas de PVC.

4.5.1 Estudio cinético de la degradación de la solución coloreada con TiO_2 avanzare en suspensión en el rango visible

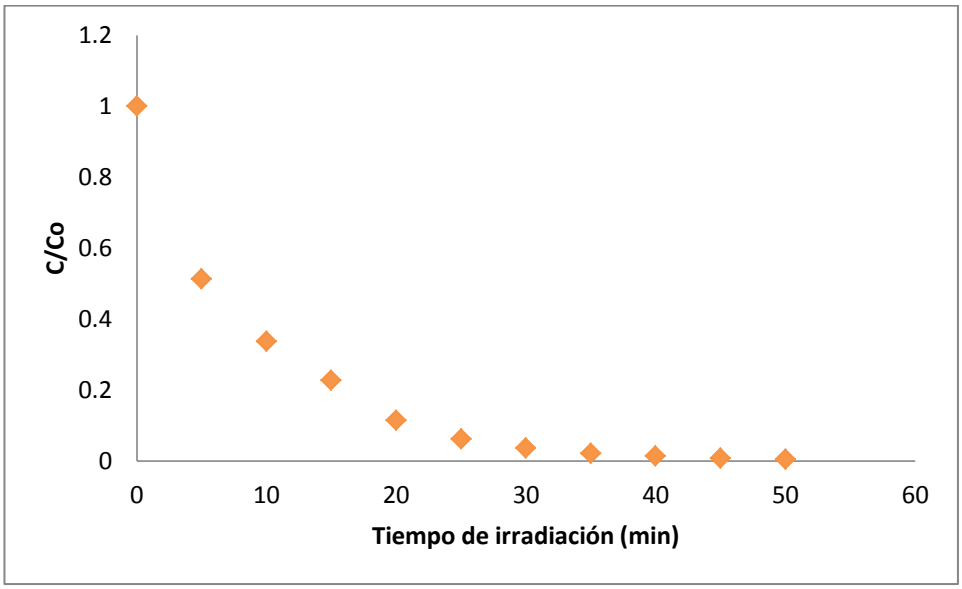


Fig. 4.39 Degradación del colorante en función del tiempo de irradiación

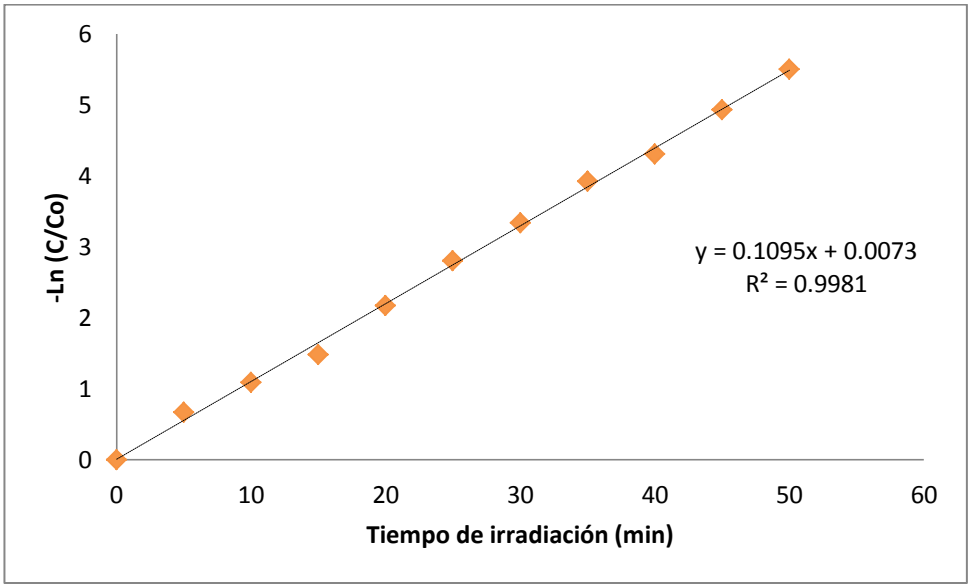


Fig. 4.40 Determinación de la cinética de primer orden para la degradación del colorante

4.5.2 Estudio cinético de la degradación de la solución coloreada con TiO_2 avanzare soportado en PVC en el rango visible

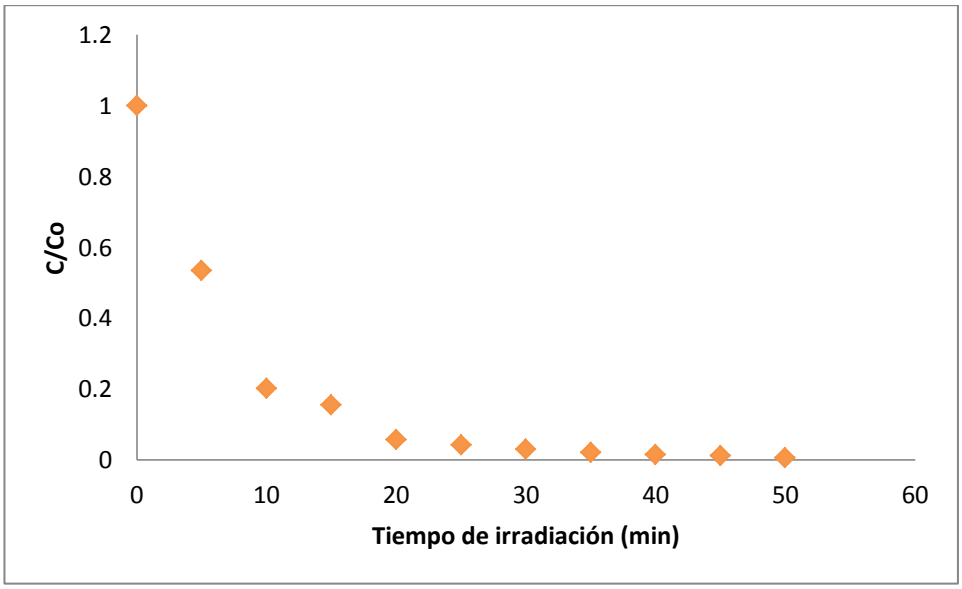


Fig. 4.41 Degradación del colorante en función del tiempo de irradiación

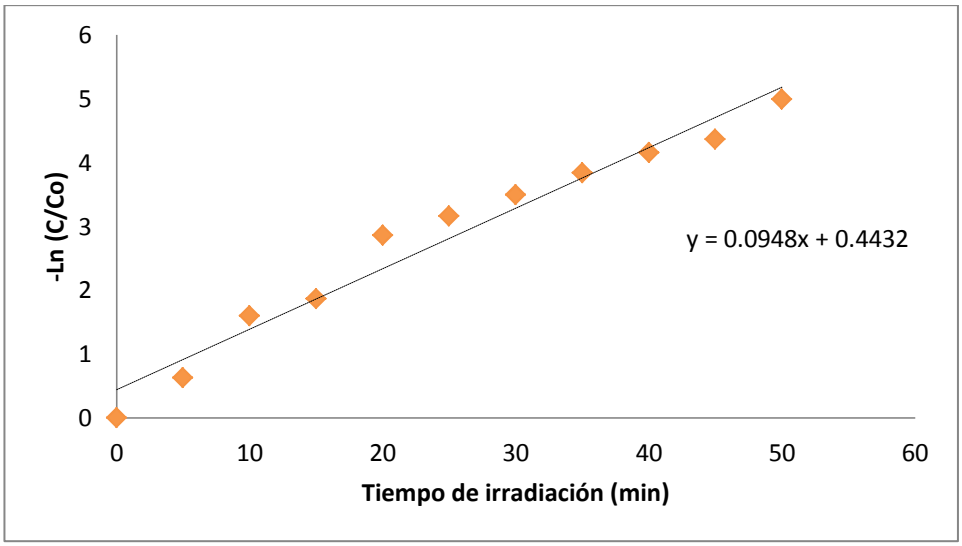


Fig. 4.42 Determinación de la cinética de primer orden para la degradación del colorante

A partir de los resultados obtenidos del proceso fotocatalítico de la degradación del colorante se efectuó el estudio cinético de las nanopartículas Avanzare en suspensión en el rango visible que corresponden al proceso fotocatalítico de la solución como se observa en las figura 4.39 y 4.40, se comprobó que presenta una cinética de primer orden obteniéndose una k = 0.112 min^{-1} y un tiempo de vida media de 6,19 minutos. Además tiene un índice de correlación del 0.9981. Lo cual indica un 99,81 % de confiabilidad. y las nanopartículas soportadas en PVC presentaron una cinética también de primer orden, con una contante de velocidad k = 0.0536 min^{-1} y un tiempo de vida media de 12,9 minutos. Además tiene un índice de correlación del 0.9735. Lo cual indica un 97.35 % de confiabilidad.

4.6 MEDICIÓN DE COT

Medida de COT durante el proceso de degradación del colorante, estas medidas son muy importantes en lo que se refiere a la degradación de las moléculas orgánicas en medio acuoso, debido a que el objetivo principal es la mineralización transformando la muestra orgánica en dióxido de carbono y agua.

$$\text{Materia orgánica} \xrightarrow{\lambda \,/\, TiO_2} CO_2 + H_2O$$

Tabla 4.7 Medidas de COT en el proceso de fotocatálisis

Muestra	Tiempo de reacción (min)	COT (mg/L C)
Solución de colorante con TiO_2 Avanzare (disperso)	0	3,6
	30	3,2
	60	0,8
Solución de colorante con TiO_2 Degussa P25 (disperso)	0	3,6
	30	3,1
	60	1,7
Solución de colorante con TiO_2 soportado en láminas de PVC	0	3,6
	80	3,3
	140	1,1

En la tabla 4.7 podemos observar los valores de carbono orgánico total (COT) que se escogieron para ser tomados a las muestra de TiO_2 avanzare y TiO_2 degussa P25, se observa que la medida de COT va disminuyendoen cada caso.obteniéndose para el primero 0,8 mg/L de C y para el segundo 1,7 mg/L de C, siendo la diferencia un poco más del doble a pesar de que ambas muestras se decoloraron y sus bandas de absorción desaparecieron. La misma medida se realizó para la muestra de PVC en donde se soportó TiO_2 con un resultado de 1,1 mg/L de C. Los porcentajes de degradación serían 77,8, 52,8 y 69,4 % de degradación. El mayor porcentaje de degradación se obtuvo para el TiO_2 avanzare eso indica que tiene mayor carácter fotocatalítico (tabla 4.8)

4.7 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN

Utilizando la ecuación 3.1 calculamos el porcentaje de degradación del colorante

Tabla 4.8 Porcentaje de degradación del colorante

Muestra	Porcentaje de degradación (%)
Solución de colorante con TiO_2 Avanzare	77.8
Solución de colorante con TiO_2 Degussa P25	52,8
Solución de colorante con TiO_2 Avanzare soportado en láminas de PVC	69.4

4.8 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

Se analizaron mediante espectrómetro IR, inicialmente el colorante cibacrón Navy H-2G, y luego una muestra al final del proceso fotocatalítico.

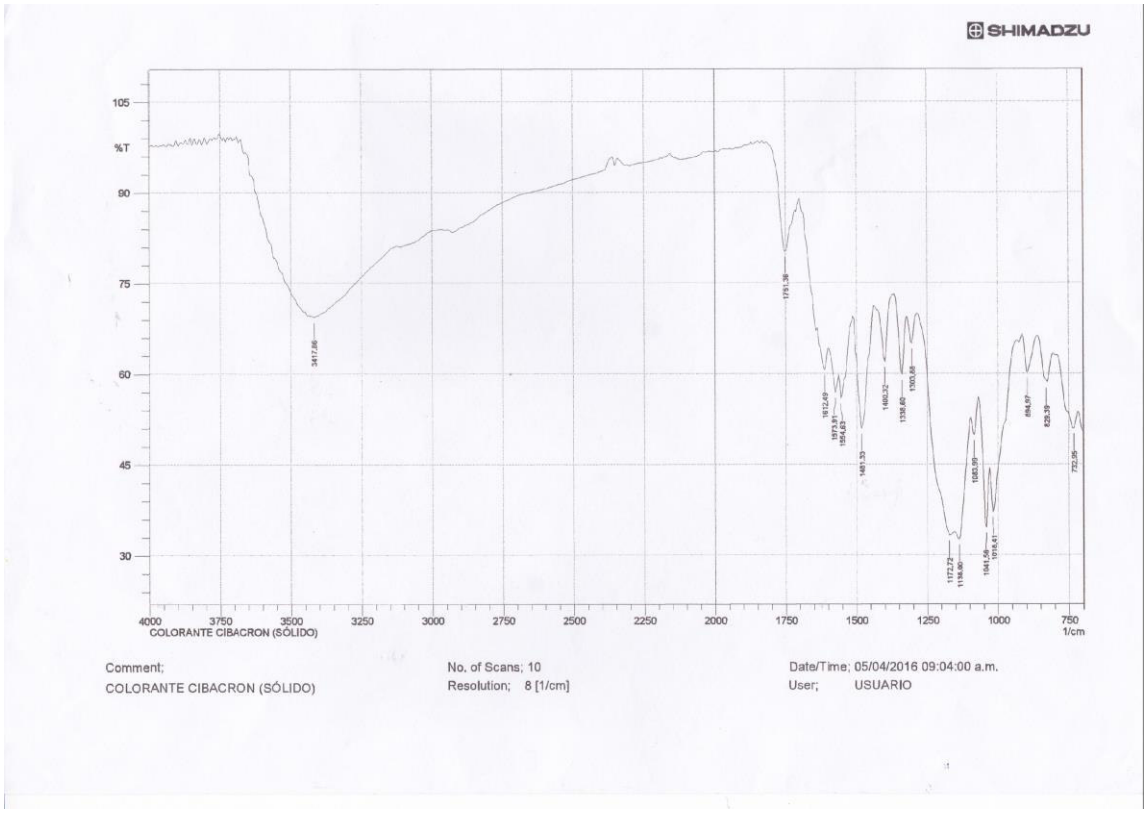


Fig. 4.43 Espectro IR del colorante cibacrón Navy H-2G

En la fig. 4.41 se muestra el espectro infrarrojo del colorante Cibacrón Navy H-2G donde se observan las señales de los principales grupos funcionales que se describen en la tabla 4.9

Tabla 4.9 Señales observadas en el espectro infrarrojo del colorante

Señal observada (cm^{-1})	Grupo funcional
3417	Tensión O-H
1612	Flexión N-H
1573	Tensión C = C aromático
1554	Flexión N-H (amida II)
1451	Tensión C = C aromático
1400	Flexión en el plano O-H aromático
1338	Tensión C-N
1172	Tensión C-O fenol
1136	Tensión sim. O-S-O
1083	Flexión en el plano C-H 1,4 disust.
1041	Tensión S-O-C
1018	Tensión S-O-C
894	Flexión en el plano C-H 1,2,4 trisust.
732	Flexión fuera del plano C-H

Se realizó una comparación de las muestras de solución coloreada durante el proceso de fotocatálisis: antes de iniciar, luego de 30 minutos, al decolorar y luego de la decoloración, cada resultado se observa en las figuras 4.41, 4.42, 4.43 y 4.44, se analizaron las tres últimas muestras y se observa que va disminuyendo la intensidad de los picos característicos del colorante y en la figura 4.36 donde ocurrió la decoloración completa se comprobó la modificación de las señales que se encuentran en el rango de 700 a 1650 cm^{-1}, y se incrementa la banda que representa al grupo OH^- del agua, por lo que se puede concluir que las nanopartículas de TiO_2 han degradado al anillo naftaleno, al grupo amida, al grupo azo, enlace C=C, que se encontraban formando parte de la estructura del colorante. Los valores correspondientes a estiramientos C-N tampoco aparecen en los rangos 1200

a 1050 cm^{-1}, también la señal del grupo azo ya no aparece en 1750 cm^{-1}. Al observar el resultado de la muestra final del proceso de fotocatálisis en la figura 4.44 se observa la presencia de dos picos principales que se atribuyen a los grupos N-H y O-H que demostrarían la degradación de la molécula.

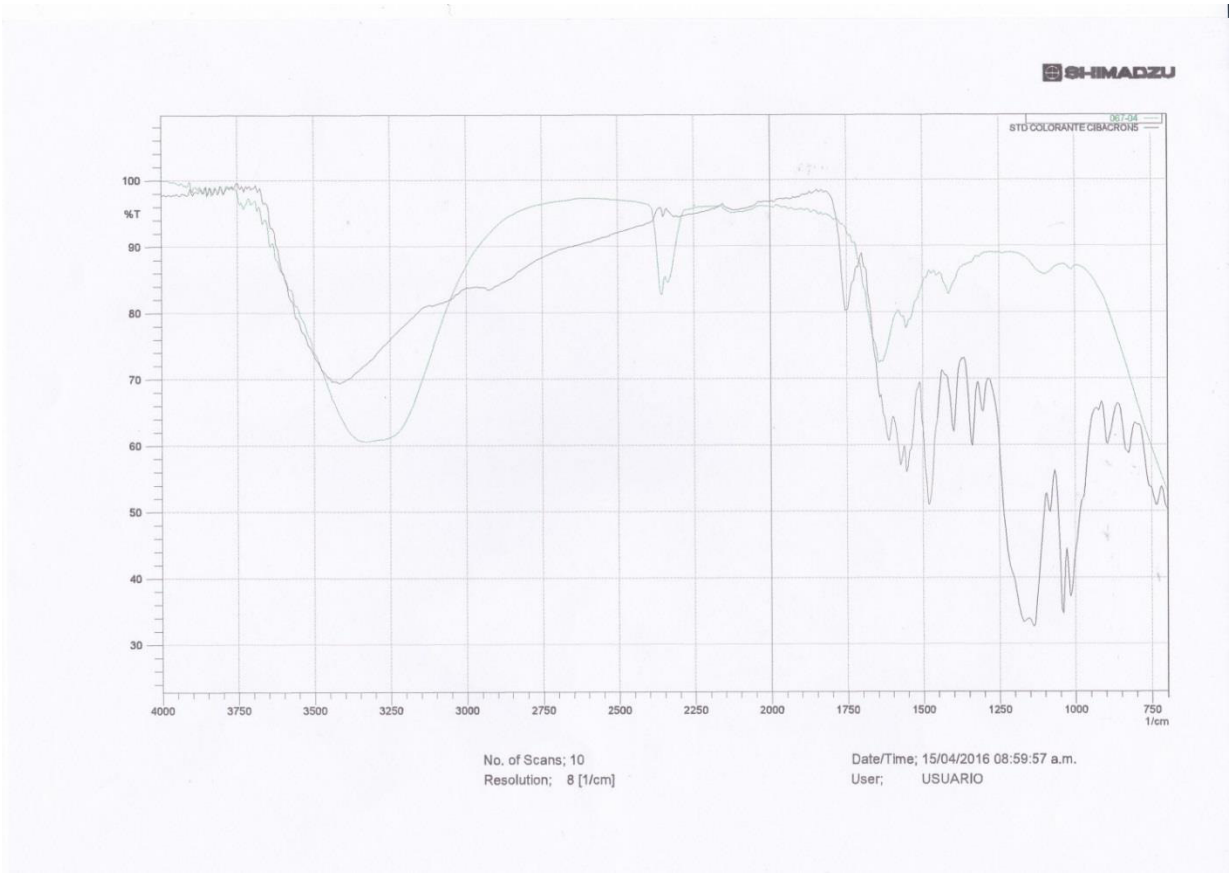


Fig. 4.44 Espectro IR del colorante cibacrón navy H-2G y muestra al finalizar el proceso de fotocatálisis

4.9 Viabilidad de usar el proceso de fotocatálisis en un efluente textil

El efluente empleado en este trabajo, procede de una industria textil.
Las muestras se tomaron directamente de la descarga final del proceso de teñido. Se llevó el pH de la muestra a un pH de 4.

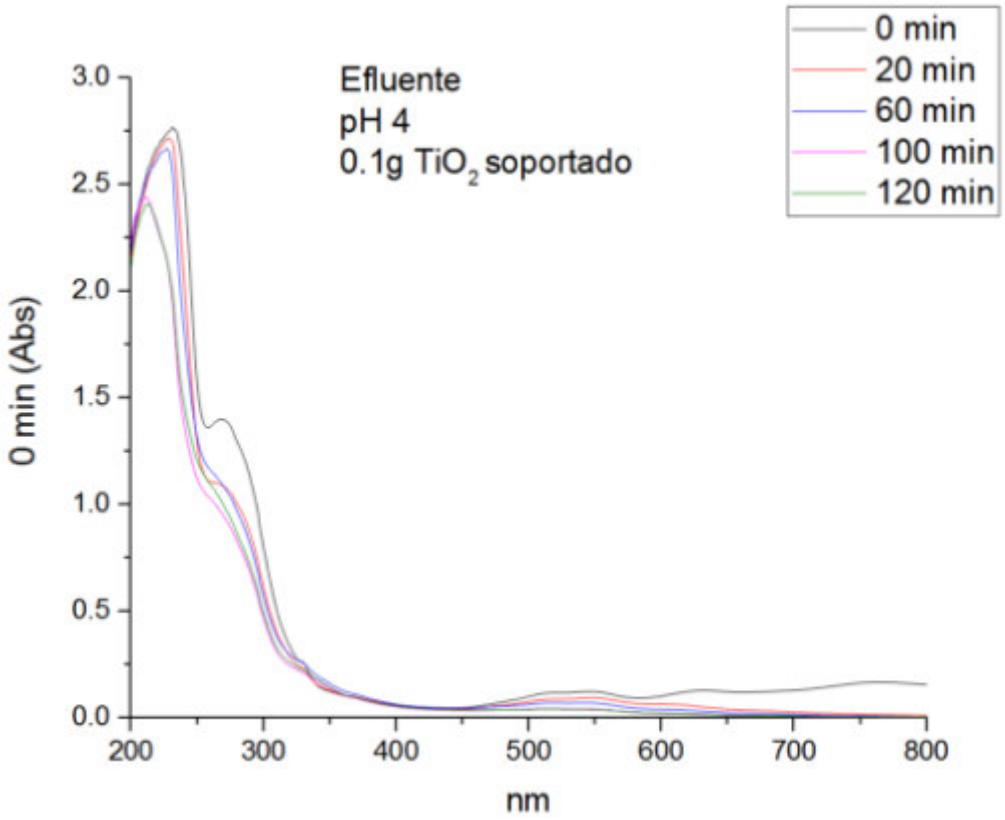


Fig. 4.45 Espectro de absorción del efluente durante el proceso de fotocatálisis

Se midió la actividad de las nanopartículas de TiO_2 avanzare sobre el efluente, el cual contenía entre otros aditivos a tres colorantes reactivos: dycrofix rubí HEXL, everción azul HERD, azul reactivo HEGN, el color final de la mezcla era azul. Se realizó el proceso de fotocatálisis con una concentración aproximada de 20 ppm del efluente textil, con láminas de PVC soportadas con TiO_2 debido a que se obtuvieron los mejores resultados con

este soporte, se utilizaron 10 láminas con las cuales se obtenía una masa de 0,125 g de TiO_2 avanzare.

A pesar de que se obtuvo mejores resultados con una masa de 0,6 gramos de TiO_2, no se pudo utilizar esa cantidad porque se necesitarían aproximadamente unas 60 láminas y así el espacio sería muy pequeño para colocarlas separadas y estarían montadas unas sobre otras, el pH que se utilizó fue 4 comprobándose que a pH menores de 6,5 disminuye notablemente la cantidad de TiO_2 soportado en las láminas pues ocurre desprendimiento del TiO_2 pasando éste a la solución. Como se observa en la figura 4.45, se obtuvo decoloración completa a los 60 minutos.

Concluimos que el pH muy ácido no es el adecuado siendo preferible el pH 6,5 a neutro. Podemos observar también que en el rango UV una de las bandas del efluente no desaparece, esto se atribuye a que una de las sustancias que se utiliza en el proceso son sales que presentan cloruros siendo estas sustancias las que ayudan en la disminución de la eficiencia del proceso. Según Garcés L., Mejía E., Santamaría J., (2004)

En la fig. 4.46 se observa la comparación de los espectros IR tomados durante el proceso de fotocatálisis observando la desaparición y disminución de los picos correspondientes al efluente textil.

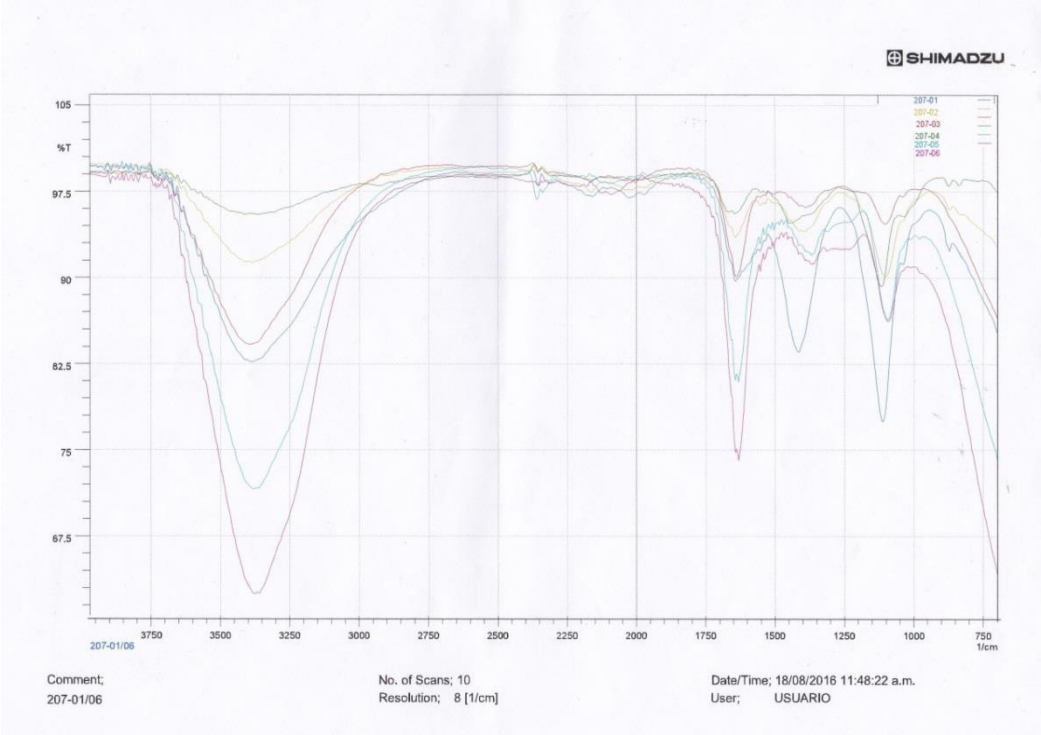


Fig. 4.46 Espectro IR del efluente textil durante el proceso de fotocatálisis

4.10 Medición del reuso de las láminas de PVC impregnadas con TiO_2 Avanzare

Se realizaron nuevas mediciones con solución de colorante Cibacrón Navy H-2G a 20 ppm en el reactor fotocatalítico, el proceso de decoloración se observa para las muestras utilizadas por segunda en vez presentado comparativamente en la figura 4.47, la solución se decolora luego de 100 minutos de exposición, lo que comprueba el reuso de las láminas.

Finalmente en la figura 4.48 podemos observar las láminas utilizadas por tercera vez observándose una decoloración más lenta pues a los 100 minutos aún no se observa decoloración de la muestra observándose recién a los 120 minutos y en la gráfica cuando se utilizaron las láminas por cuarta vez se observa que a los 120 minutos aún no se decolora y las láminas se encuentra coloreadas parcialmente de color azul de manera que el colorante queda adsorbido en la superficie y no hay suficiente área del TiO_2 para

decolorarlo. Cabe resaltar que el TiO_2 no pasa a la solución porque la solución estuvo transparente hasta el final de nuestra medición.

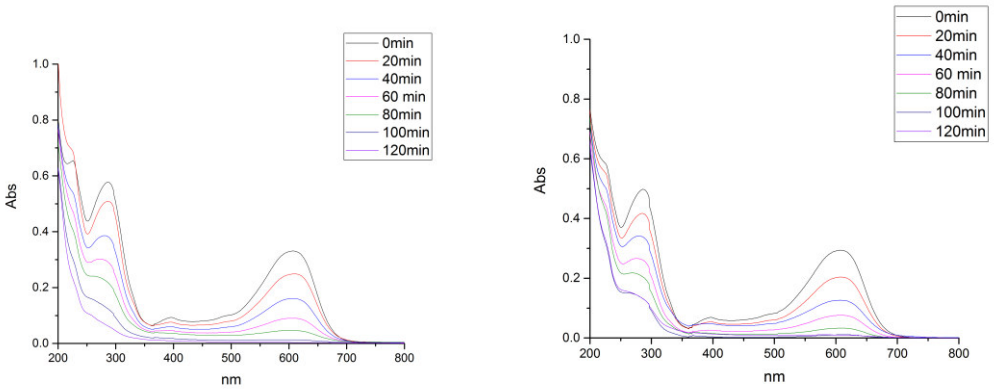


Fig. 4.47 Espectros de absorción utilizando las láminas de PVC por primera y segunda vez

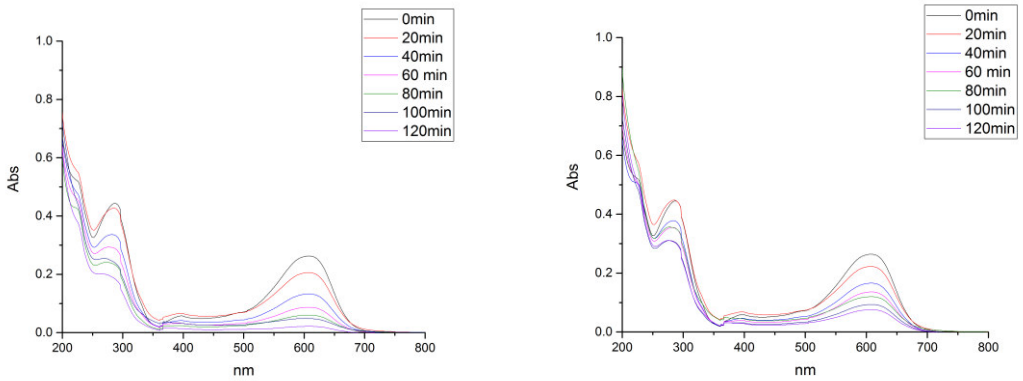


Fig. 4.48 Espectros de absorción utilizando las láminas de PVC por tercera y cuarta vez

Se hicieron las mediciones de las masas de las láminas de PVC utilizadas en el proceso de fotocatálisis obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 4.10 Masa de las láminas antes y después de las pruebas de reutilización.

Láminas de PVC con TiO_2			
Lámina	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa desprendida (g)
1	0,6181	0,6175	0,0006
2	0,6704	0,6696	0,0008
3	0,6249	0,6240	0,0009
4	0,6139	0,6132	0,0007
5	0,6406	0,6399	0,0007
6	0,6735	0,6726	0,0009
7	0,6406	0,6400	0,0006
8	0,6464	0,6457	0,0007
9	0,6899	0,6888	0,0011
10	0,6483	0,6477	0,0006

En la tabla 4.10 se observa que la cantidad de TiO_2 en todas las láminas ha disminuido luego de haberlas utilizado en cuatro procesos fotocatalíticos consecutivos. Las láminas a partir del cuarto uso comenzaron a adoptar una coloración ligeramente gris y la solución no se decoloró completamente esto se atribuye a que la superficie de las láminas se encuentre saturada y el TiO_2 ya no pueda actuar como fotocatalizador.

CONCLUSIONES

- Se soportaron las nanopartículas de TiO_2 en vidrio obteniéndose 87,2 % de impregnación, en tereftalato de polietileno (PET) obteniéndose 67,1 % de impregnación y en policloruro de vinilo (PVC) se obtuvo un mejor resultado como soporte, pues las nanopartículas de TiO_2 se impregnaron con mayor facilidad sobre su superficie en un 93,5 %.

- A partir del análisis de difracción de rayos X (DRX) se determinó que el TiO_2 Avanzare está compuesto por 85 % de la fase anatasa y 25 % de la fase rutilo y las nanopartículas de TiO_2 degussa P25 contienen 80% de anatasa y 20% de rutilo.

- Las imágenes de Microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran que las nanopartículas de TiO_2 Avanzare se encuentran aglomeradas, mientras que las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) indican que el diámetro de las nanopartículas es aproximadamente 26 nm,

- La técnica de Dispersión dinámica de luz (DLS) nos proporciona en valores de tamaño hidrodinámicos de nanopartículas entre 20,4 y 20,1 nm en aproximación con los resultados obtenidos con TEM.

- Se utilizaron reactores tipo batch con lámpara UV sumergida y no sumergida y se comprobó la efectividad del reactor utilizando la lámpara no sumergida obteniéndose la decoloración en menor tiempo.

- Se comprobó la decoloración total y degradación del colorante Cibacrón Navy H-2G, utilizando el Espectrofotómetro UV-visible, mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea y también mediante los espectros obtenidos de IR la desaparición de varios grupos funcionales durante el proceso de fotocatálisis. Los mejores resultados se obtuvieron con una masa de TiO_2 de 0,6 g y a pH 4.

- Se hicieron las mediciones de carbono orgánico total (COT) en las muestras para probar la descomposición de la molécula del colorante, calculándose el porcentaje de degradación al utilizar cada tipo de nanopartículas, obteniéndose para la solución de colorante con TiO_2 Avanzare 77,8 %, para la solución de colorante con TiO_2 Degussa P25 52,8 % y para la solución de colorante con TiO_2 Avanzare soportado en láminas de PVC 69.4% resultando una mejor degradación al utilizar TiO_2 Avanzare.

- Las láminas de PVC resultaron mejores soportes. Debido al tamaño del reactor se utilizó aproximadamente 0,1 g de TiO_2 impregnado y el pH de la solución 4.

- Se comprobó la viabilidad del uso del TiO_2 Avanzare soportado en láminas de PVC para la degradación de un efluente real, obteniéndose la decoloración del efluente y la desaparición de picos característicos de la muestra inicial.

- Se realizó una prueba de reuso de las láminas de PVC con TiO_2 Avanzare obteniéndose óptimos resultados durante 3 ensayos.

ANEXOS

Se utilizaron los datos de las mejores micrografías obteniéndose el siguiente histograma:

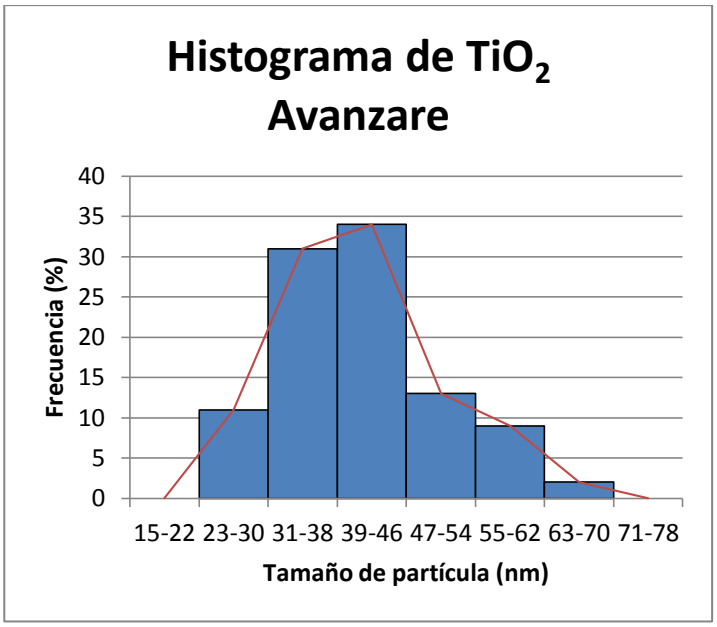


Fig. A.1 Histograma de TiO_2 Avanzare

Se utilizaron los datos de las mejores micrografías obteniéndose el siguiente histograma.

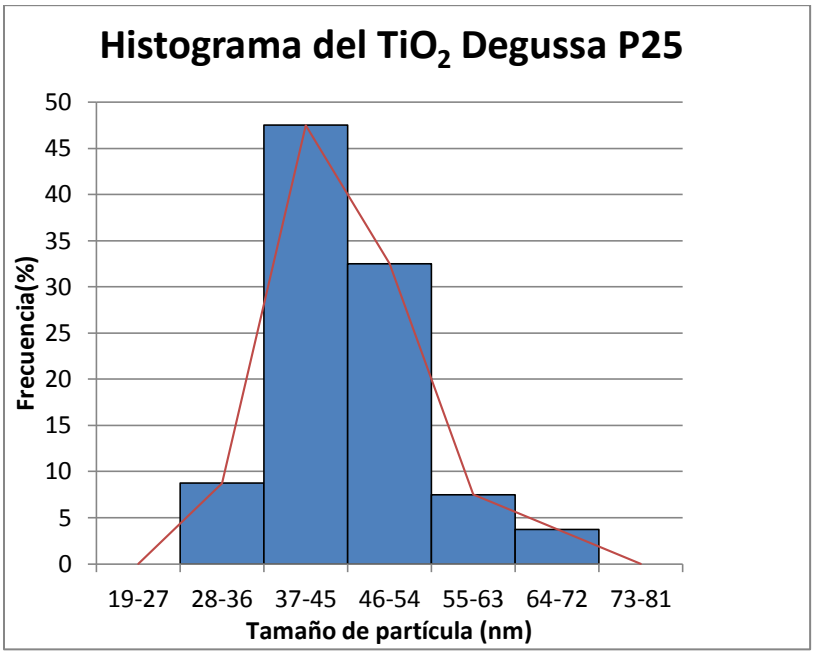


Fig. A.2 Histograma de TiO_2 degussa P25

Se utilizaron los datos de las mejores micrografías obteniéndose el siguiente histograma.

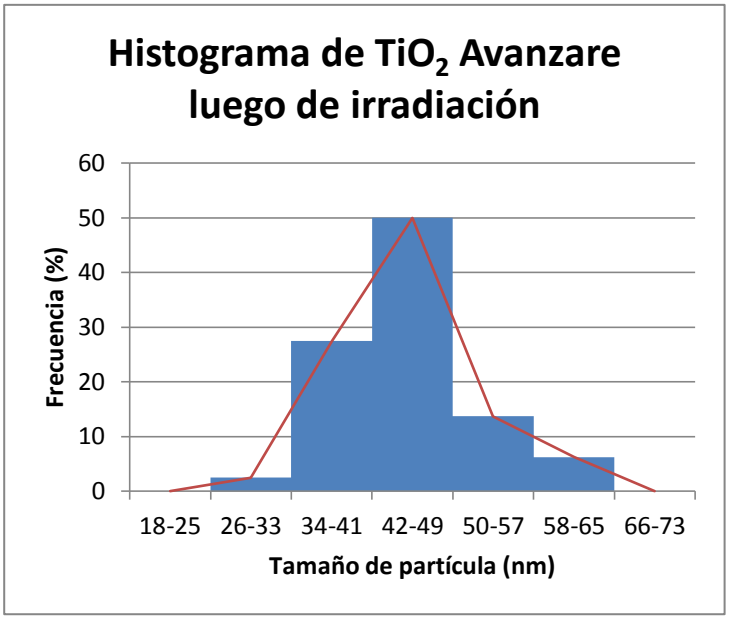


Fig. A.3 Histograma de TiO_2 avanzare después de irradiación

Se tomaron los datos de las mejores micrografías obteniéndose el siguiente histograma.

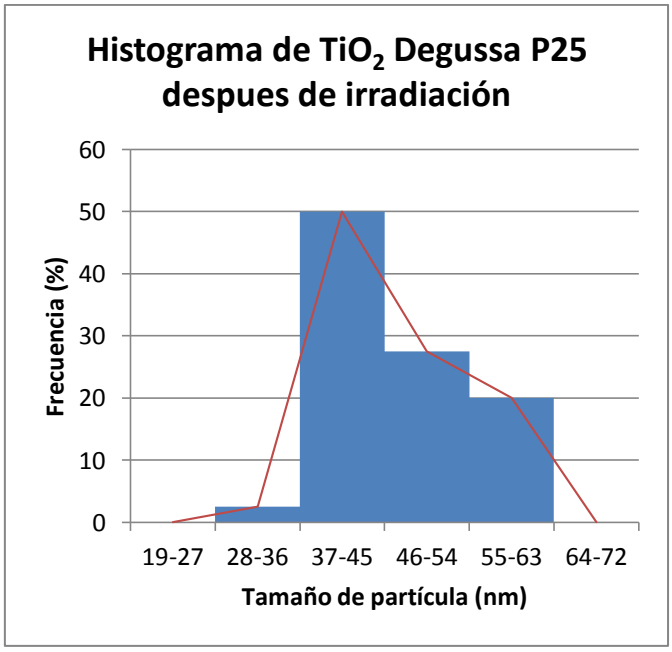


Fig. A.4 Histograma de TiO_2 Degussa P25 después de irradiación

Se tomaron los datos de las mejores micrografías obteniéndose el siguiente histograma.

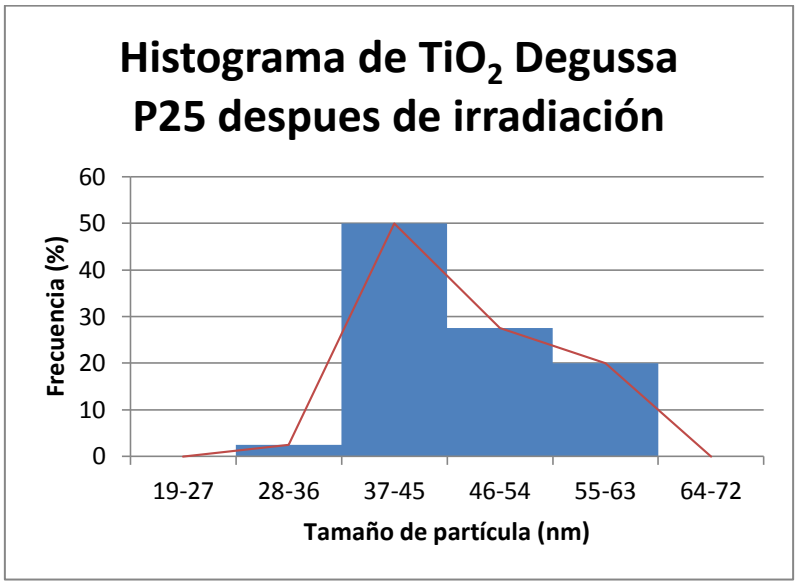


Fig. A.5 Histograma de TiO_2 Degussa P25 después de irradiación

Influencia de la masa del TiO_2 en el proceso de fotocatálisis

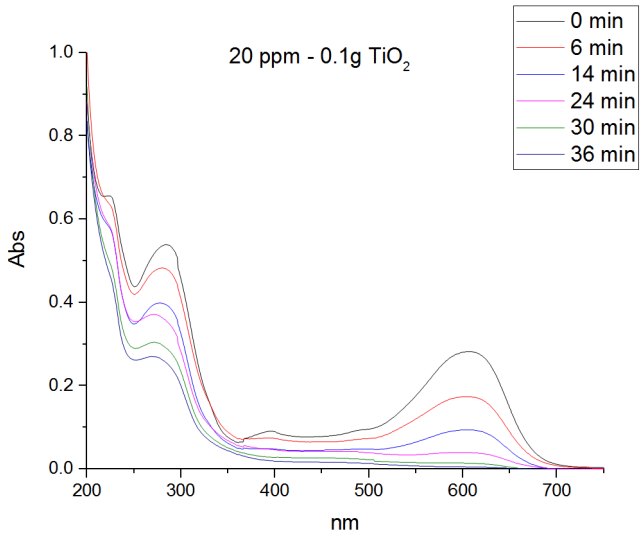


Fig. A.6 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,1 g de TiO_2

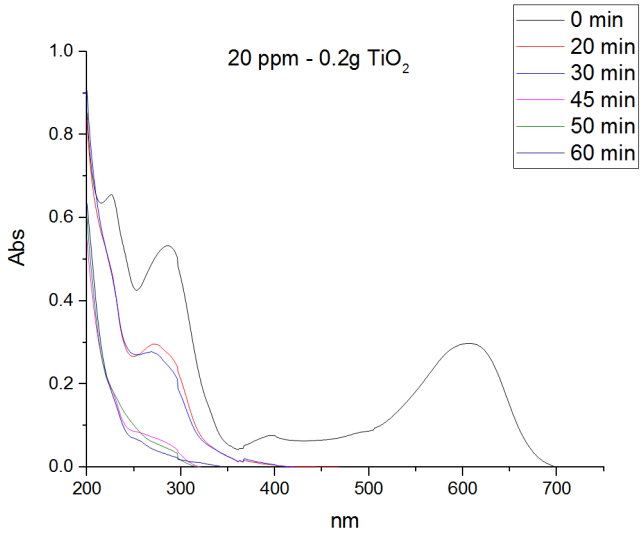


Fig. A.7 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,2 g de TiO_2

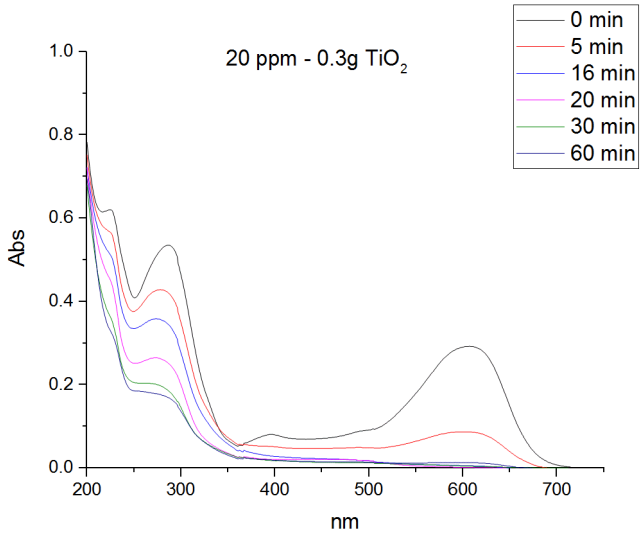


Fig. A.8 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,3 g de TiO_2

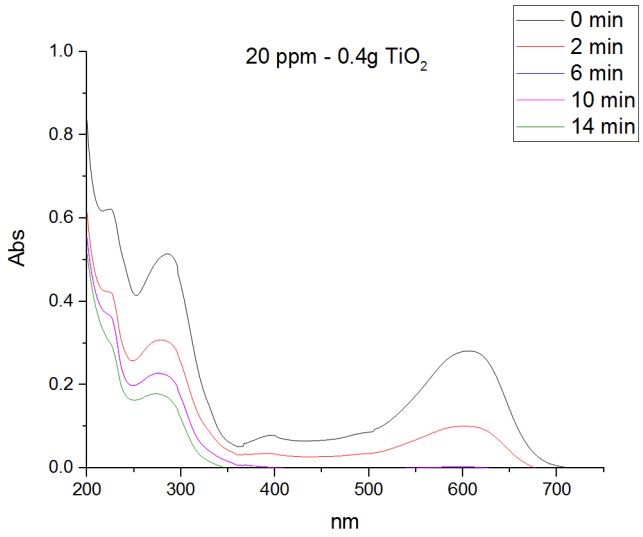


Fig. A.9 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,4 g de TiO_2

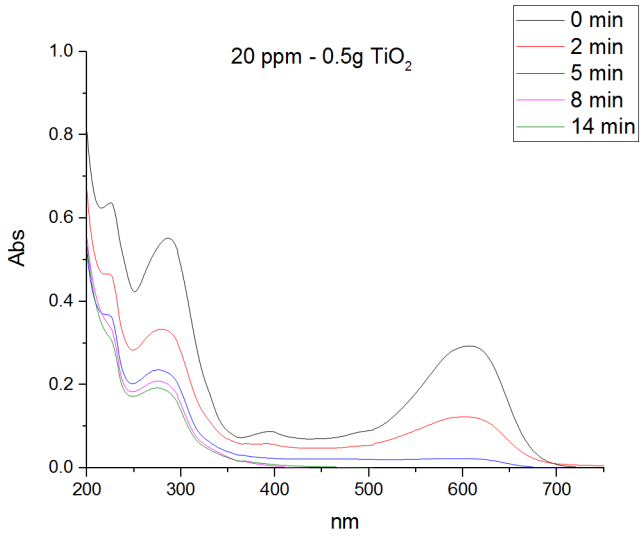


Fig. A.10 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,5 g de TiO_2

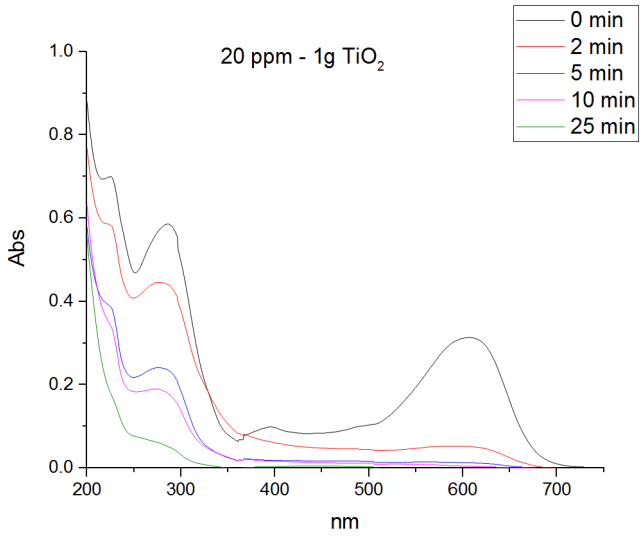


Fig. A.11 20 ppm de cibacron navy H-2G con 1,0 g de TiO_2

Influencia de la concentración del colorante en el proceso de fotocatálisis

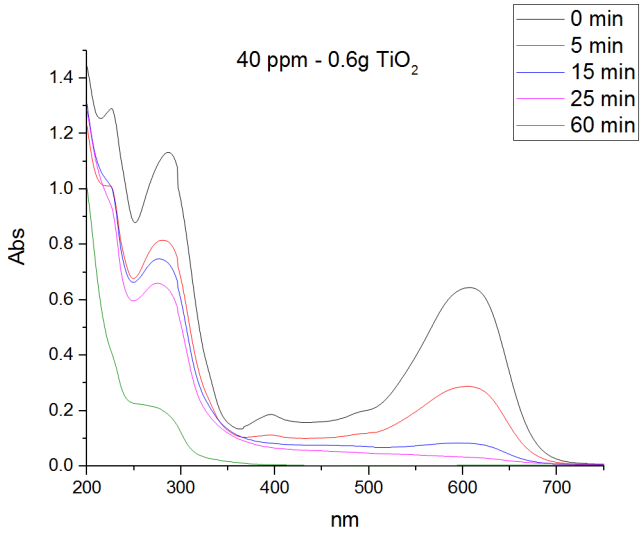


Fig. A.12 40 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2

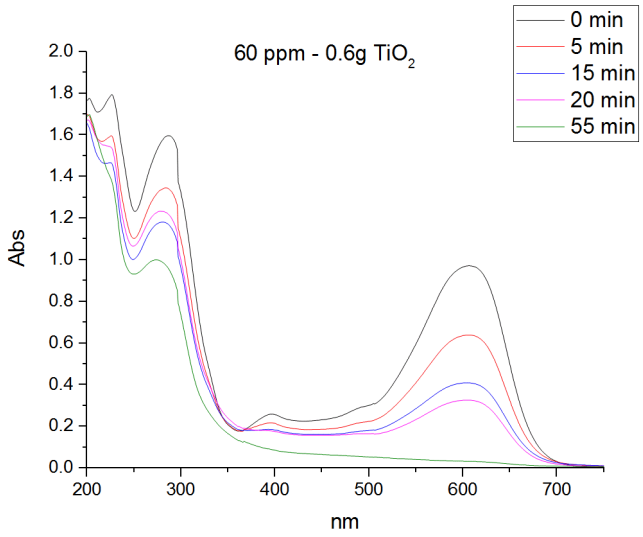


Fig. A.13 60 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2

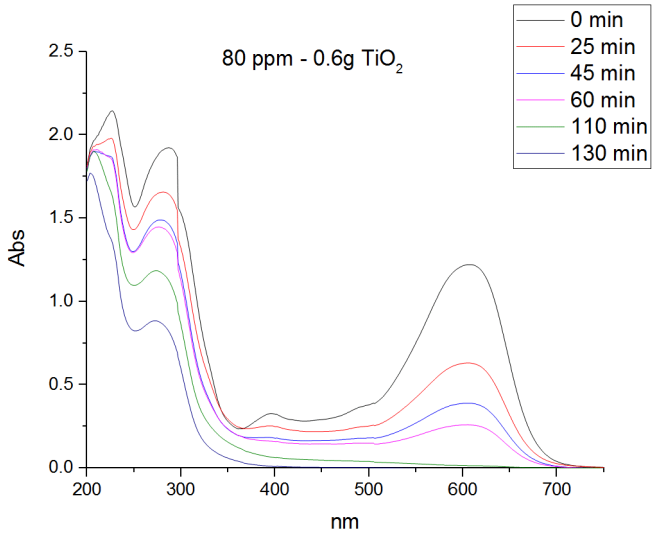


Fig. A.14 80 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2

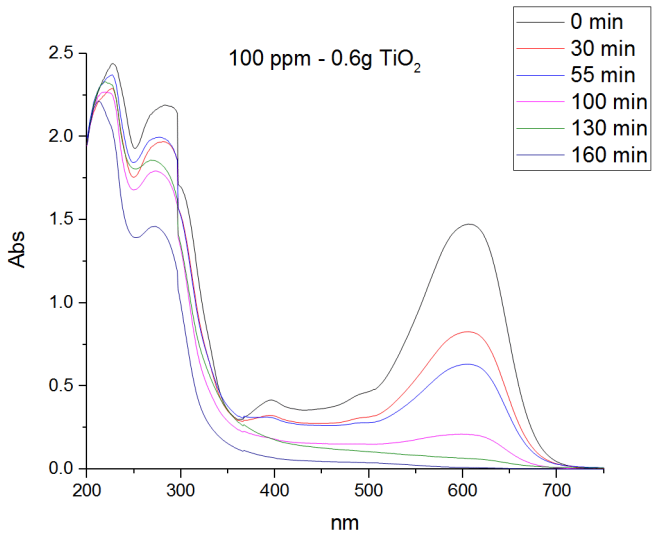


Fig. A.15 100 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2

Influencia del pH de la solución en el proceso de fotocatálisis

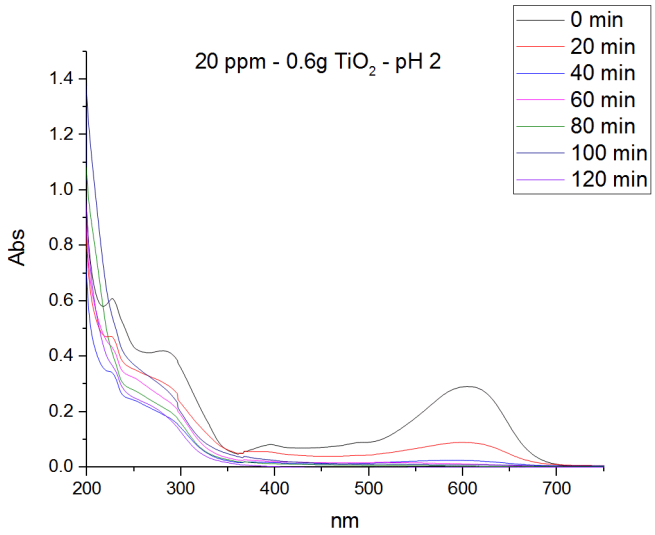


Fig. A.16 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2 a pH 2

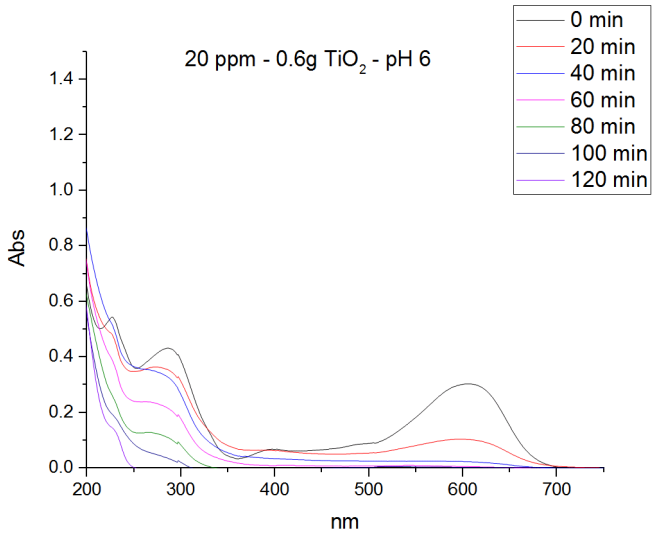


Fig. A.17 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2 a pH 6

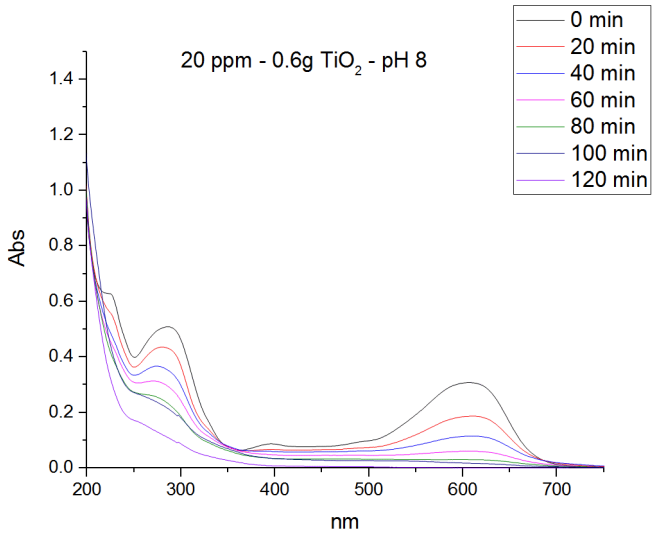


Fig. A.18 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2 a pH 8

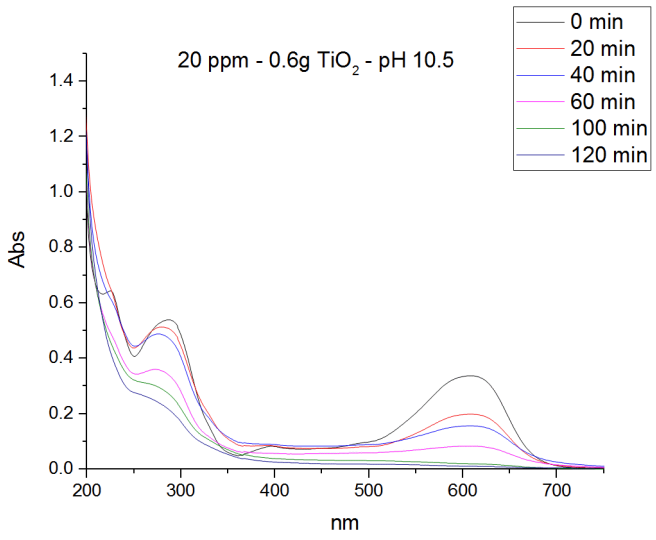


Fig. A.19 20 ppm de cibacron navy H-2G con 0,6 g de TiO_2 a pH 10,5

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ajona J.I., Vidal A. (2000). The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results. Solar Energy 68 (1) 109-120.

Alhakimi G., Gebril S., Studnicki Lisa H. (2003) Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 157 (1) pp. 103–109

Ali T., Tripathi P., Azam A., Raza W., Ahmed A. , Ahmed A. and Muneer M. (2017) Photocatalytic performance of Fe-doped TiO2 nanoparticles under visible-light irradiation. Materials Research Express, 4(1), pp 12-18

Al-rasheed, R. (2005). Water treatment by heterogeneous photocatlysis, an overview. Saline Water Desalination Institute and Saline Water Conversion Corporation, Arabia Saudita

Amit K., Bibhutosh A. (2013). "γ - Fe_2O_3 nanoparticles: An easily recoverable effective photo-catalyst for the degradation of rose bengal and methylene blue dyes in the waste-water treatment plant", Materials Research Bulletin. 49 (1) pp 28-34.

Anjaneyulu Y, Sreedhara-Chary N, Suman-Raj S (2005) Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies - a review. Rev. Environ. Sci. Technol. 4 (1) 245-273.

Babita R., Vivek K. , Jagvijay S. , Sandeep B. , Priyanku T. , Shivesh S. Ritu K. (2014) Bioremediation of dyes by fungi isolated from contaminated dye effluent sites for bio-usability. Brazilian Journal of Microbiology 45 (3) pp.1055-1063.

Babu B. Ramesh, A. K. Parande, S. Raghu, T. Prem Kumar (2007) Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment, The Journal of Cotton Science 11 (1) pp. 141–153.

Babu B. Ramesh, A. K. Parande, S. Raghu, T. Prem Kumar (2007), The Journal of Cotton Science 11, 141–153. Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment.

Barka N., Qourzal S., Assabbane A. Arabian Journal of Chemistry (2010) 3, 279–283. Photocatalytic Degradation of an Azo Reactive Dye, Reactive Yellow 84, in Water Using an Industrial Titanium Dioxide Coated Media

Binas V., Venieri D., Kotzias D. and Kiriakidis G. (2017) Modified TiO2 based photocatalysts for improved air and health quality, Journal Materiomics 3(1) pp 3-16

Blanco J., Malato (2003). S. Solar detoxification UNESCO. Renewable Energies Series. pp. 1-237

Blanco J., Malato S., Estrada C A., Bandala E. R., Gelover S., Leal T.(2004) Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, (3), pp. 67-95.

Brik M.G., Sildos I., Kiisk V. (2010) First-principles calculations of optical and electronic properties of pure and Sm3+-doped TiO2. Physica B 405 (10) 2450–2456.

C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccini y M. Vincenti, (1999). J. Phys. Chem. B, 103 pp. 6400.

Calle D., Arias L., (2012) Evaluación del TiO_2 soportado en vidrio pirex para la degradación fotocatalítica (Tesis) Universidad tecnológica de Pereira (Pereira)

Cámara R.M., Portela R., Gutierrez Martín F., Suarez S. y Sánchez B. (2013). Desarrollo de films plásticos de embalaje recubiertos con TiO2 para la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles. pp 1367-1371.

Cámara R.M., Portela R., Gutiérrez-Martín F. and Sánchez B. (2014), Evaluation of several commercial polymers as support for TiO_2 in photocatalytic applications, Global NEST Journal, 16(3), pp. 525-535.

Cámara, R.M., Crespo, E., Portela, R., Suárez Gil, S., Bautista, L., Gutiérrez Martín, F., Sánchez Cabrero, B. (2014) Enhanced photocatalytic activity of TiO2 thin films on plasma-pretreated organic polymers. Catalysis Today (230) pp. 145–151

Candal R. J., Rodríguez J., Colón G., Gelover S., Vigil E., Jimenez A., y Blesa M. A. (2001). Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. pp 143-161

Candal RJ, Rodríguez J, Colón G, Gelover S, Santos EV, Jimenez A. Blesa MA. (2004) Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. pp. 189 – 210.

Carlin V., Minero C., Pelizzetti E. (1990) Effect of chlorine on photocatalytic degradation of organic contaminants, Environmental Technology 11 (1) 919-926

Chatterjee D., Mahata A.. (2001) Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO2 semiconductor particulate system Catalysis Communications 2 (1) 1-3

Chhotu R., Pareek R., and Singh V. (2012). International Journal of Theoretical & Applied Sciences, 4(2): 82-88.

Chunhua L. Hui L.,Jianmin Z., Xiaochun P. and Haizhou Z.(2015) One-Step Synthesis of Spherical α-Fe_2O_3 Nanopowders and the Evaluation of Their Photocatalytic Activity for Orange I Degradation. Journal of Chemistry 1 (1) pp 1-8.

Clarke R., Shah A., Mellowes W.(2004). Dos técnicas diferentes para fijación de dióxido de titanio en vidrio para uso en potabilización de aguas. pp 169-178.

Contreras R. R. (2007). El origen del color en la naturaleza.

Contreras, R. E.; Hernández, I (2013), Remoción de azul de metileno en medio acuoso mediante el uso de bagazo de caña de azúcar y rastrojo de maíz modificados con iones SO_4^{-2} y PO_4^{-3}. Avances en Ciencias e Ingeniería, 4 (1) pp. 29-37.

Contreras-Bermudez R. E., García-Alamilla R., Sandoval-Robles G., Burgueño-Vazquez G. del C., García-Hernández A., Moctezuma-Velázquez E., Perea-Carmona D. A., (2009). Degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales utilizando TiO_2 como catalizador. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales, 5 (2) pp. 86-91.

Da Cunha A. (2012). Tratamiento fotocatalítico (TiO_2/UV) de aguas ácidas de lavado de biodiesel. (Tesis Maestría), Universidad de São Paulo, São Carlos. doi:10.11606/D.75.2012.tde-24072012-172104

Deza E. (2003) Degradación fotocatalítica del colorante cibacrón Navy H-2G, con catalizadores TiO_2 y γ- Fe_2O_3/TiO_2 (Tesis) Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Lima).

Domènech X., Jardim W. y Litter M. (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea pp. 2-24

Domènech, X. M.(1990). Trends in Photochemistry & Photobiology, 1. 265.

Dominguez C., García J., Pedraz M.A., Torres A.. (1998) Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. Catalysis Today 40 (1) 85-101.

Dunlop P, Byrne J.A. (2002) The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (1) pp. 355–363.

Ebnalwaleda A., Thabetb A. (2016) Controlling the optical constants of PVC nanocomposite films for optoelectronic applications Synthetic Metals 220 (1) pp. 374–383

Farner J., Turolla A., Piasecki A., Bottero J., Antonelli M. and Wiesner M. (2017). Influence of Aqueous Inorganic Anions on the Reactivity of Nanoparticles in TiO2 Photocatalysis. Langmuir, 33 (11), pp 2770–2779.

Fernández A. (2005) Recursos Hídricos. Proyecto conjunto de FAO, UNW-DPC, UNU-INWEH - Autoridad Nacional del Agua Ministerio de Agricultura. Lima

Fox A.M., Dulay M.T. (1993) Chem. Rev.93 (1) pp. 341-357. Heterogeneous photocatalysis. doi: 10.1021/cr00017a016

Gabriel E., Vivas M., Sun R. y Gutarra A. (2005) Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Rev. Soc. Quím. Perú 71 (1) pp. 26-36.

Gamage J., Zhang Z. (2010). Design and Characterization of a Novel Rotating Corrugated Drum Reactor for Wastewater Treatment. International Journal of Photoenergy 2010 (1) pp. 1-10.

Gamarra C., La Rosa-Toro A.(2014) Decoloración del anarajado de metilo empleando el sistema fenton. Rev Soc Quím Perú. 80 (1) pp. 24-34.

Garcés L. F., Hernández M. L., Peñuela G. A., Rodríguez A., Salazar J.A. (2005) Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis Revista Lasallista de Investigación 2 (1) pp. 15-18

Garcés L., Hernandez M. L., Peñuela G.A.; Rodríguez A., Salazar J., (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatálisis. Revista Lasallista de Investigación, 2 (1) pp. 15-18

Garcés L., Mejía E., Santamaría J., (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación, 1 (1) pp. 83-92

Garcés L., Rodríguez A., (2004) Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO2 Y Fe3+ para aguas coloreadas. Revista Lasallista de Investigación, 1 (2) pp. 54-60.

Garcés L.; Mejía E.; Santamaría J. (2004) La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de Investigación 1 (1) pp. 83-92

García J. (2013) Depuración de aguas contaminadas con plaguicidas empleados en cultivos de caña de azúcar (Tesis Master) Universidad politécnica de Valencia, Valencia.

Gerischer H., Heller A. J. Phys. Chem., 95 (13), (1991) The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles

Gil E., Quintero L., Rincón M., Rivera D. (2006) Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO2 /H2O2 /Fe2+. Revista Universidad EAFIT 42 (146) pp.80-101.

Grela M., Loeb B., Restrepo G. (2002).Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. Capítulo 5 CYTED.

Gurses A. Dogar C., Yalcına M., Acıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S. (2006). Journal of Hazardous Materials B. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay 131 (1) pp. 217–228..

Gurses A., Dogar M. Yalcına M. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials B, 131 (1) pp. 217–228

Hadj N., Bouhelassa M., David B. (2011) Photocdatalytic decoloration of Cibacron Green RG12 on TiO_2 Fixed on Mineral Supports by the PMTP Method. Physics Procedia 21 (1) pp. 115-121

Hallmann, M.M. (1996). Photodegradation of water pollutants. CRC Press Inc, Boca Raton,Florida.

Hermann, J.M. Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea. Solar SafeWater, 147-164, 2005.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.. (1995) Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev. 95 (1) 69-96.

Hyunku J., Heerok J. (2003) The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene. Solar Energy Materials & Solar Cells 79 (1) 93-101.

J.M. Hermann. (2010) Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions Applied Catalysis B: Environmental 99 461-468

Jiménez A., Mondragón P. y Gelover S. (2004) Inmovilización del catalizador de TiO2 y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina pp. 99-126.

Lin S-H., Juang R-S. Wang Y-H., (2004) Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds. Journal of Hazardous Materials B 113 (1) 195–200.

Liu G., Li X., Zhao J., Horikoshi S., and Hidaka H. (2000), "Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO2 dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 153 (1-2) pp. 221–229,

Marín, J., Navío, J. A. Rios L. A. y Restrepo G. (2008) Soporte de Nuevas Películas de TiO2 y TiO2/SiO2 sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis. Inf. tecnol. 19 (6) pp. 9-20

Mills A. y Le Hunte S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A, 108 pp. 1-35.

Min-Ho J., Sang-Young L., (2008). Decolorization of reactive dyes by Clostridium bifermentans SL186 isolated from contaminated soil. World Journal of Microbiology and Biotechnology. 24 (10)10, pp 2221–2226.

Moraes, L. (2010). Aplicação da fotocatálise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos. doi:10.11606/D.75.2010.tde-26072010-133617.

Morales J.C., Almanza R. (2010). Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio. IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar (IV ISES_CLA) y XVII Simposio Peruano de Energía Solar (XVII- SPES) (1) pp. 5 -11.

Morales-Guzmán F. y Melgoza–Alemán R. M. (2009) Tratamiento del Colorante Azo Rojo Directo 23 mediante Reactores Discontinuos Secuenciados Anaerobios/Aerobios. Información Tecnológica 20(1), pag. 73-82 doi:10.1612/inf.tecnol.4005it.08

O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. (1993) Photochemical processes for water treatment. Chem Rev. 93 (1) 671-698.

orgánicos. Scientia et Technica 18 (3), pp. 583-588.

Ould-Mame S. M., Zahraa O. and Bouchy M. (2000), "Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO2- kinetic studies," International Journal of Photoenergy, 2(2), pp. 59–66.

Ould-Mame S. M., Zahraa O., and Bouchy M. (2000). Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO2 - Kinetic studies. International Journal of Photoenergy 2 (1) pp. 59-66.

Ouzzine M., Maciá-Agulló J.A., Lillo-Ródenas M.A. (2014) Synthesis of high surface area TiO2 nanoparticles by mild acid treatment with HCl or HI for photocatalytic propene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 154–155. pp 285-293.

Peral J., Domenech X., Ollis D.F.. (1997) Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. J. Chem. Technol. Biotechnol. 70 (1) 117-140.

Pérez V. (2010) Reporte Financiero Burkenroad Perú – Sector Textil del Perú. Septiembre.

Portela R, (2008). Eliminación fotocatalítica de H2S en aire mediante TiO2 soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. (Tesis dostoral) Universidad Santiago de Compostela. (Santiago de Compostela)

Predescu A., Nicolae A. (2012) „Adsorption of Zn, Cu and Cd from waste waters by means of maghemite nanoparticles", UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 74 (1) pp. 255-264,

Prieto O., Murakami N., Abe R. and Ohtani B. (2009) Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders. Chemistry Letters 38 (3). pp.238-241

Pueyo N., Miguel N., Mosteo R., Ovelleiro J. L. & Ormad M P. (2017) Synergistic effect of the presence of suspended and dissolved matter on the removal of cyanide from coking wastewater by TiO2 photocatalysis. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 52 (2) pp.182-188

Rajamanickam D., Shanthi M., (2014) Photocatalytic degradation of an azo dye Sunset Yellow under UV-A light using TiO2/CAC composite catalysts. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 128 (15) Pages 100–108

Ramesh B., Parande A. K., Raghu S., Kumar T. (2007), Cotton textile processing: Waste generation and effluent treatment. The Journal of Cotton Science 11 (1) 141–153.

Ramón, J. A., Amaya J., Manrique L. (2013) Degradación fotocatalítica de rojo congo en un colector parabólico solar y dióxido de titanio en suspensión. Rev. Invest. Univ. Quindío. 24(1): 71-83; (Col.),

Ray A.K., Beenackers A.C.M. (1998) Development of a new photocatalytic reactor for water purification. Catalysis Today 40 (1) 73-83.

Renge, V.C.; Khedkar, S.V.; Thanvi N.J. (2012) J. Photocatalytic Oxidation and Reactors – A Review. International Journal of Advanced Engineering Technology III(IV) pp. 31-35.

Rodriguez L., Morales J. A. (2011), Contaminación e internalización de costos en la industria textil. Revista Internacional de Ciencias Sociales y Humanidades, Sociotam XXI (1) pp. 143-169.

Rojas C. I., Wetter C., Veloso G., García M. (1994), Informe Técnico sobre la Minimización de Residuos Textiles. CEPIS, OPS y OMS. Lima.

Saavedra, Pablo. (2014). Remoción de colorantes textiles mediante fotocatálisis solar con TiO_2 soportado en botellas PET y vidrio recicladas. (Tesis Químico), Universidad Central del Ecuador.(Quito)

Sánchez B., Coronado J. M., Candal R., Portela R. (2006) Preparation of TiO_2 coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. Applied Catalysis B: Environmental 66 (3), pp. 295–301

Sanz A. (2015). Química orgánica industrial. Universidad de Valladolid. Valladolid.

Shen S., Kronawitter C., Kiriakidis G. (2017) An overview of photocatalytic materials. Journal of Materiomics, 3 (1) pp 1–2

Sumartono A. and Andayani W. (2011) Degradation of Cibacron Red Dye using ZnO as a Catalyst Coated on the Surface of the Glass in the Photocatalytic Process. Atom Indonesia 37 (3) pp. 119 – 125.

Tennakone K., Kottegoda I.R.M. (1996) Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO2 supported on polythene and polypropylene films. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 93 (1) 79-81.

Tennakone K., Tilakaratne C.T.K., Kottegoda I.R.M. (1995) Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO_2 supported on polythene films. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 87 (1) 177-179

Thi Dung N., Van K. N. and Herrmann J-M. (2005) Photocatalytic degradation of reactive dye RED-3BA in aqueous TiO_2 suspension under UV-visible light . International Journal of photoenergy. (7)

Tinoco O.; Medina A.; Zapata H. (2011). Tratamiento de efluentes textiles con luz ultravioleta solar. Industrial Data 14 (2) pp. 9-15

U.S. Environmental Protection Agency, EPA (1996); Environmental Protection Agency; EEUU. Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryID=124656 (consultado 10 agosto 2013).

Valencia H. A., Calle D., Arias M. (2013) Evaluación del TiO_2 soportado en vidrio pyrex para degradación fotocatalítica de compuestos. Scientia Et Technica, 18 (3). pp. 583-588.

Vargas X., Tauchert E. (2012) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 243 (1) pp. 17-22,

Vequizo J., Matsunaga H., Ishiku T. , Kamimura S. , Ohno T. and Yamakata A. (2017) Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO2 Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO_2 Powders. ACS Catal., 7 (4), pp 2644–2651.

Vera M. L. (2008). Fijación de TiO_2 a sustratos de vidrio por sol-gel combinado con TiO2 comercial. Misiones, pp. 1-8.

Vinu R., Spurti U. (2010) Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO_2. Journal of Hazardous Materials 176 (1) pp. 765-773

Yadini A., Saufi H. (2014). Supported TiO_2 on Borosilicate Glass Plates for Efficient Photocatalytic Degradation of Fenamiphos. Journal of Catalysts 2014. pp. 1-8.

Zainal Z, Hui L.K., Mohd H., HinTaufiq-Yap Y., Abdullah A. H., Ramli I. (2005) Removal of Dyes Using Immobilized Titanium Dioxide Illuminated by Fluorescent Lamps. Journal of Hazardous Materials B: 125 (1) pp. 113–120.

Zainal Z., Kong L., Hussein M., Taufiq-Yap Y., Abdullah A., Ramli I. (2005) Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps. Journal of Hazardous Materials: B. 125(1) pp 113–120.