



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN  
FOTOSONOCATALÍTICA DE RODAMINA B E ÍNDIGO  
CARMÍN UTILIZANDO CATALIZADORES A  
BASE DE  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  DP-25 Y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ )**

Tesis que presenta

**I.Q.P. Carlos Alvarado Camacho**

Para obtener el grado de:

**Maestro en ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor: Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza

Secretario: Dr. Carlos Omar Castillo-Araiza

Vocal: Dr. Edgar Ramirez Jimenez

México D.F. Julio 2016



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00107

Matrícula: 2133802992

Estudio cinético de la degradación fotosnocatalítica de Rodamina B e Índigo Carmin utilizando catalizadores a base de  $TiO_2$  ( $TiO_2/DP25$  y  $TiO_2/ZrO_2$ )

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 22 del mes de julio del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA  
DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ  
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: CARLOS ALVARADO CAMACHO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobare.

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



CARLOS ALVARADO CAMACHO  
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

VOCAL

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIO

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

---

**UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN  
FOTOSONOCATALÍTICA DE RODAMINA B E ÍNDIGO  
CARMÍN UTILIZANDO CATALIZADORES A  
BASE DE  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  DP-25 Y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ )**

Tesis que presenta

**I.Q.P. Carlos Alvarado Camacho**

Para obtener el grado de:

**Maestro en ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor: Dr. Richard S. Ruiz Martínez

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza

Secretario: Dr. Carlos Omar Castillo-Araiza

Vocal: Dr. Edgar Ramirez Jimenez

México D.F. Julio 2016



## RESUMEN

En este proyecto de investigación se estudió la degradación de los colorantes Rodamina B e Índigo Carmín en una solución acuosa, por medio de fotocátalisis, sonocatálisis y su sinergia utilizando un catalizador comercial Degussa P25 (DP-25) y un catalizador sintetizado con  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ . Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizando técnicas de caracterización tales como fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. En los sistemas experimentales implementados, se estudió la influencia de la masa de catalizador (0 – 1g/L), del pH (2.5 – 11) y de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para los procesos fotocatalítico y sonocatalítico. A partir de estos resultados se determinaron las condiciones óptimas de operación, y a dichas condiciones se llevó a cabo el estudio entre la sinergia entre ambos procesos. Además, utilizando los tres procesos mencionados anteriormente, se estudió el comportamiento de la degradación simultánea de los dos colorantes. Aunado a esto se cuantificaron las concentraciones de colorantes, y de compuestos intermediarios y mineralizados, utilizando un espectrofotómetro y la técnica de carbón orgánico total. Finalmente, utilizando todos estos datos experimentales, se realizó un estudio cinético, en el cual se desarrolló un esquema cinético triangular siguiendo el formalismo langmuiriano, y fue empleado para estimar las distintas constantes de adsorción y reacción envueltas en el sistema para una serie de catalizadores  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y el catalizador comercial,  $\text{TiO}_2$  DP-25.



# ÍNDICE GENERAL

<b>Resumen</b>	2
<b>Índice General</b>	3
<b>Índice de tablas</b>	5
<b>Índice de Figuras</b>	6
<b>Notación</b>	8
<b>Introducción</b>	10
Capítulo 1.- Revisión Bibliográfica	12
1.1.-Tratamiento de efluentes	12
1.2.-Procesos de Oxidación Avanzada(POA)	14
1.3.- Fotocatálisis	15
1.3.1-Fotocatalizador	17
1.4.-Sonocatálisis	18
Capítulo 2.- Problema y Objetivos	20
2.1.- Planteamiento del Problema	20
2.2.- Objetivos	22
2.2.1.- General	22
2.2.2.-Particulares	22
Capítulo 3.- Métodos Experimentales	23
3.1.-Configuración de los reactores	23
3.1.1.- Reactor Fotocatalítico	23
3.1.2.- Reactor Sonocatalítico	24
3.1.3.- Reactor Fotosonocatalítico	25
3.2.-Moléculas orgánicas refractarias tratadas	26
3.2.1.- Rodamina B	26
3.2.2.- Carmín de Índigo	27
3.3.- Preparación de soluciones	29
3.4.- Técnicas de análisis	29
3.4.1.- Espectroscopia de absorción UV-VIS	29
3.4.2.- Longitud de onda máxima	30
3.4.3.- Determinación de la concentración	30



3.4.4.- Carbón Orgánico Total	30
3.4.5.- Caracterización del catalizador	30
3.4.5.1.- Difracción de rayos X (DRX)	31
3.4.5.2.- Fisorción de nitrógeno	31
3.4.5.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	31
3.5.-Procedimientos Experimentales	33
3.5.1-Experimentos de degradación Fotocatalítica	33
3.5.2-Experimentos de degradación Sonocatalítica	35
3.5.3-Experimentos de degradación Fotosonocatalítica	37
3.5.4-Síntesis del catalizador	40
Capítulo 4.-Resultados y Discusiones Experimentales	42
4.1.-Caracterización de catalizadores	42
4.1.1.-Fisorción de nitrógeno	42
4.1.2.- Difracción de rayos X(DRX)	43
4.1.3.- Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	44
4.2.-Estudios de fotocatalisis	46
4.2.1.-Efecto de la masa de catalizador	46
4.2.2.-Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46
4.2.3.-Efecto de la variación del pH	48
4.3.-Estudios de sonocatálisis	49
4.3.1.-Efecto de la masa de catalizador	49
4.3.2.-Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50
4.3.3.-Efecto de la variación del pH	51
4.4.- Estudio sobre el efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatálisis	52
4.5.- Efecto de la degradación de la mezcla de dos compuestos	55
4.5.1.-Fotocatálisis	55
4.5.2.-Sonocatálisis	56
4.5.3.-Sinergia	57
4.5.4.-Comportamiento de compuestos intermediarios y mineralizados	58
Capítulo 5.-Modelado cinético del sistema TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	62
5.1.- Planteamiento del modelo cinético	62
5.2.-Estimación de parámetros cinéticos	69
5.2.1- Perfiles de concentración homogéneos	69
5.2.2-Perfiles de concentración heterogéneos	71



<b>Conclusiones</b>	76
<b>Bibliografía</b>	77
<b>Apendice A: Curvas de calibración</b>	83
<b>Apendice B: Obtención de la velocidad de reacción</b>	85

## ÍNDICE DE TABLAS

1.1.- Energía de banda prohibida y $\lambda_{bg}$ de varios fotocatalizadores	17
3.1.- Dimensiones de los reactores y características de la lámpara y el sonicador	26
3.2.- Propiedades del colorante Rodamina B	27
3.3.- Propiedades del colorante Carmín de Índigo	28
3.4.- Condiciones de operación del sistema fotocatalítico	34
3.5.- Condiciones de operación del sistema sonocatalítico	37
3.6.- Condiciones de operación del sistema fotosonocatalítico	40
4.1.- Propiedades texturales de los catalizadores	42
4.2.- Valor de la Energía de Banda prohibida para los catalizadores de $TiO_2$	45
5.1.- Parámetros cinéticos y órdenes de reacción, para la Fotosonólisis.	70
5.2.- Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la Rodamina B	72
5.3.- Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la Índigo Carmín	73

## ÍNDICE DE FIGURAS



1.1.- Métodos principales para la remoción de colorantes.	13
1.2.-Esquema del proceso fotocatalítico	15
1.3.- Mecanismo de oxidación para el proceso fotocatalítico	17
1.4.- Esquema del proceso de cavitación	19
2.1.-Artículos publicados por año en la base de datos Scopus, (a) Fotocatálisis, (b) Sonocatálisis y (c) Fotosonocatálisis.	22
3.1.-Representación esquemática del sistema de Foto-reacción	23
3.2.-Representación esquemática del sistema de Sono-reacción	24
3.3.-Representación esquemática del sistema de Fotosono-reacción	25
3.4.-Estructura química del colorante Rodamina B. (a) Forma catiónica; (b) Estructura en tres dimensiones.	27
3.5.-Estructura química del colorante Carmín de Índigo. (a) Forma catiónica; (b) Estructura en tres dimensiones.	28
3.6.-Procedimiento para determinación de Carbón Orgánico Total (TOC)	32
3.7.-Esquema del montaje del sistema fotocatalítico	35
3.8.-Esquema del montaje del sistema sonocatalítico	37
3.9.-Esquema del montaje del sistema fotosonocatalítico	39
4.1.-Difractograma $TiO_2$ comercial DP-25	43
4.2.-Difractograma de catalizadores sintetizados.	44
4.3.-Fotocatálisis, Variación de la masa de catalizador (DP-25)	47
4.4.-Fotocatálisis, Variación de la concentración de $H_2O_2$ (DP-25)	48
4.5.-Fotocatálisis, Variación del pH (DP-25)	49
4.6.-Sonocatálisis, Variación de la masa de catalizador (DP-25)	50
4.7.-Sonocatálisis, Variación de la concentración de $H_2O_2$ en función de Ra (DP-25)	51
4.8.-Sonocatálisis, Variación del pH (DP-25)	52
4.9.-Comparación entre las distintas tecnologías, fotocatalisis, sonocatálisis y el efecto de la sinergia de ambas	53
4.10.-Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatálisis	54
4.11.-Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatálisis, mineralizados + intermediarios.	55
4.12.-Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: (a) Fotólisis (b) Fotocatálisis	56
4.13.-Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: (a) Sonólisis (b) Sonocatálisis	57
4.14.-Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: Fotosonocatálisis	58



4.15.-Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: (a) Fotólisis (b)	59
4.16.-Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: (a) Sonólisis (b) Sonocatálisis	60
4.17.-Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: Fotosonocatálisis	61
4.18.-Velocidad de fotosonodegradación de RB	61
5.1.- Esquema cinético triangular para los colorantes.	62
5.2.- Esquema del mecanismo de reacción para la degradación catalítica de Rodamina B	63
5.3.- Esquema del mecanismo de reacción para la degradación catalítica de Índigo Carmín	64
5.4.- Esquema cinético de reacción triangular para la degradación de colorantes	65
5.5.-Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonólisis de Rodamina B, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados.	69
5.6.-Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonólisis de Índigo Carmín, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados.	70
5.7.- Evaluación de catalizadores sintetizados con respecto a la velocidad de reacción de la Rodamina B, fotosonocatálisis	71
5.8.- Evaluación de catalizadores sintetizados con respecto a la velocidad de reacción de la Índigo Carmín, fotosonocatálisis	72
5.9.- Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonocatálisis de Rodamina B, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados, $TiO_2/ZrO_2$ (70/30).	73
5.10.- Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonocatálisis de Índigo Carmín, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados, $TiO_2/ZrO_2$ (70/30).	74

## NOTACIÓN

*a*                      *Orden de reacción*



$A_{ad}$	<i>Aceptor de electrones</i>	
$b$	<i>Orden de reacción</i>	
$c$	<i>Orden de reacción</i>	
$C_{Int}$	<i>Concentración de intermediarios</i>	mg/L
$C_j$	<i>Concentración de colorante</i>	mg/L
$C_m$	<i>Concentración total de sitios</i>	mg/L
$C_{Min}$	<i>Concentración de mineralizados</i>	mg/L
$D_{ADS}$	<i>Donador de electrones</i>	
DRX	<i>Difracción de rayos X</i>	
$e^-$	<i>Electrón</i>	
EBP	<i>Energía de Banda Prohibida</i>	
FDC	<i>Fotodegradación Catalítica</i>	
$h^+$	<i>Hueco</i>	
IC	<i>Índigo Carmín</i>	
$k_1$	<i>Constante de reacción homogénea</i>	1/min
$k_2$	<i>Constante de reacción homogénea</i>	1/min
$k_3$	<i>Constante de reacción homogénea</i>	1/min
$K_{Int}$	<i>Constante de adsorción de intermediarios</i>	L/mg
$K_j$	<i>Constante de adsorción de colorante</i>	L/mg
$K_{Min}$	<i>Constante de adsorción de mineralizados</i>	L/mg
$K'_{j_1}$	<i>Constante de reacción heterogénea</i>	1/min
$K'_{j_2}$	<i>Constante de reacción heterogénea</i>	1/min
$K'_{j_3}$	<i>Constante de reacción heterogénea</i>	1/min
$n$	<i>Orden de reacción</i>	
$N_p$	<i>Número de partículas</i>	
$O_2^{\cdot-}$	<i>Radicales de superóxido</i>	
$OH^\bullet$	<i>Radical hidroxilo</i>	
POA	<i>Proceso de Oxidación Avanzada</i>	
RB	<i>Rodamina B</i>	
$r_{Het}$	<i>Velocidad de reacción heterogénea</i>	mg/L*min
$r_{Hom}$	<i>Velocidad de reacción homogénea</i>	mg/L*min
$R_i$	<i>Velocidad de reacción total</i>	mg/L*min
SDC	<i>Sonodegradación Catalítica</i>	
$S_g$	<i>Relación entre el área superficial efectiva y el volumen de la partícula</i>	
$t$	<i>Tiempo</i>	min



---

$V$	Volumen de reactor	$m^3$
$\lambda_{\max}$	Longitud de onda máxima	nm
$\lambda_{EBP}$	Longitud de onda mínima para la foto-excitación	nm

## INTRODUCCIÓN



La industrialización y la urbanización acelerada en los países desarrollados y cada vez más también en los países emergentes y en desarrollo, están estrechamente vinculados con el espacio natural, y cada vez se denota más que dicha interacción afecta progresivamente nuestro medio ambiente a diario. Con el creciente desarrollo tecnológico, las industrias han incrementado su habilidad de obtener beneficios, sin embargo, han ocasionado un efecto perjudicial y dañino para el planeta, el cual es la contaminación ambiental.

El agua es un recurso indispensable en nuestro planeta y uno de los problemas de contaminación ambiental más alarmantes son las aguas residuales. La calidad del agua del ambiente se deteriora con el aumento de las actividades de la población y de la industria en las zonas urbanas [1]. Diversas sustancias y residuos contaminantes son introducidos en ríos, lagos, acuíferos subterráneos y océanos. Estos contaminantes incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos, como herbicidas, pesticidas, insecticidas, colorantes, alcanos, compuestos alifáticos, alcoholes, ácidos carboxílicos, compuestos aromáticos, detergentes y tensoactivos, etc., además de compuestos inorgánicos como metales pesados, tales como el mercurio, el cadmio, plata, níquel, plomo, así como también gases nocivos [2]. Esta contaminación modifica la calidad del agua del medio ambiente ocasionando la producción de grandes cantidades de agua que no son adecuadas para diversas aplicaciones y además pueden causar efectos adversos al medio ambiente y para la salud humana.

Dentro de las aguas residuales, la remoción de colorantes se ha vuelto uno de los mayores problemas en la contaminación de agua, debido a que gran cantidad de industrias utilizan estos compuestos para pigmentar sus productos. Los colorantes son utilizados en la industrias textil, farmacéutica, alimenticia, del plástico, de la piel, de la madera, los cosméticos, entre otras, y dependiendo del tipo de colorante se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y a las estructuras complejas que presentan [3].

Algunos investigadores se han enfocado en el desarrollo de distintas alternativas para el tratamiento de compuestos textiles, se han empleado procesos biológicos, químicos físicos, procesos de membrana, procesos electroquímicos y procesos de oxidación avanzada, sin embargo, la mayoría de estos procesos solo concentran el contaminante de una fase a otra, o en algunos otros se tiene elevados costos de operación y baja



eficiencia, por lo cual las industrias raramente aplican estos tratamientos a sus efluentes, actualmente la industria y la academia , se han centrado en el uso simultaneo de diversos tratamientos con el afán de solventar las desventajas de los procesos operando individualmente, algunos de estos procesos son la fotólisis y sonólisis asistidas con un metal semiconductor, en el presente trabajo se pretende estudiar el efecto de combinar ambas tecnologías para la degradación de dos compuestos colorantes utilizando catalizadores sintetizados de  $TiO_2/Zr_2O_2$  y el catalizador comercial Degussa P25 (DP-25).

## CAPÍTULO 1

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se revisan los fundamentos e investigaciones previas. Dividiéndose en cuatro secciones, en la primera se presenta un panorama general acerca del tratamiento de efluentes contaminados por colorantes y de las tecnologías de tratamiento para la eliminación de estos. En la segunda se presenta una breve descripción del principio de los procesos de oxidación avanzada y algunos ejemplos. Mientras que en las secciones tres y cuatro se describe a mayor detalle en qué consisten, y algunas de las principales contribuciones a cerca de los procesos de fotocátalisis y sonocatálisis, respectivamente.

### 1.1.-Tratamiento de efluentes

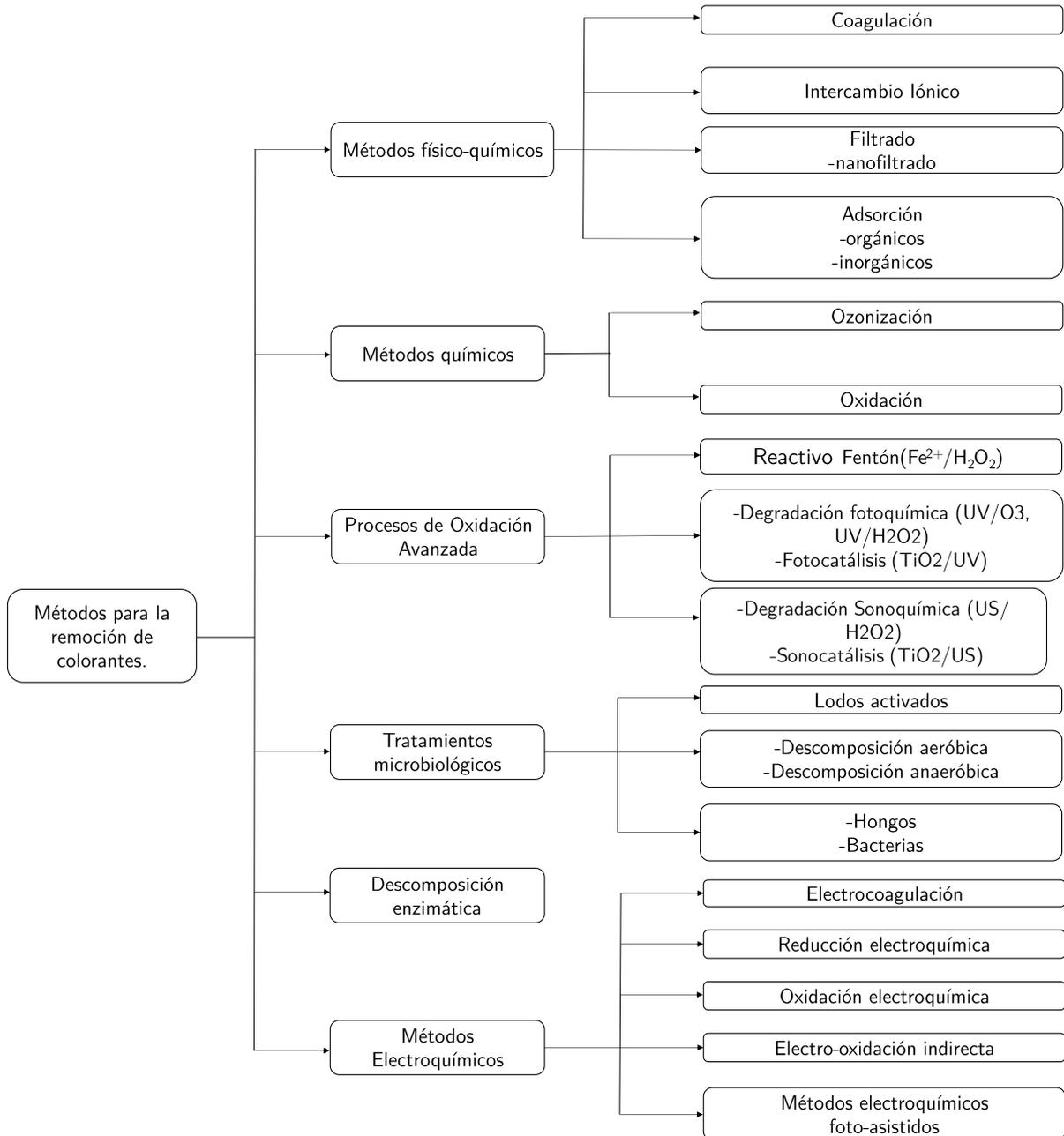
Por lo general, resulta bastante difícil tratar los efluentes textiles debido a que las industrias producen aguas residuales con diversos compuestos de distinta naturaleza. Las aguas residuales coloridas contienen una gran cantidad de sólidos suspendidos, una alta demanda química de oxígeno y el pH es fluctuante, lo cual hace que sean difíciles de tratar [4]. Además, el colorante contenido en los efluentes puede variar diariamente e incluso cada hora, estas variaciones oscilan entre 10 y 200 mg/L [5].

Cientos de pequeñas industrias textiles se enfrentan al cierre, ya que el tratamiento de sus efluentes no es económico. Actualmente, organismos gubernamentales, organismos no gubernamentales y también el público en general se están involucrando cada vez más en las cuestiones ambientales. Hoy en día, existen muchas maneras para tratar los efluentes textiles. El método de tratamiento depende del tamaño de la industria, del tipo de residuos y del grado de tratamiento necesario.

La investigación de tratamientos eficaces y prácticos para la remoción de colorantes en las aguas residuales ha generado un creciente interés en los últimos años. En la Figura 1.1 se resumen las principales tecnologías utilizadas para la eliminación de estos contaminantes.

Los procesos de tratamiento de aguas residuales emplean procesos mecánicos, físicos, químicos y biológicos dependiendo del grado de envenenamiento del efluente, estos procesos se dividen en primarios, secundarios y terciarios, los primarios se emplean para la eliminación de sólidos en suspensión y materiales flotantes, los secundarios comprenden tratamientos biológicos convencionales, y en el caso de los procesos avanzados (terciarios), se eliminan las impurezas (compuestos refractarios) que los tratamientos biológicos no fueron capaces, dentro de estos procesos se encuentra la

adsorción, filtración, microtamizado, ozonización, incineración y oxidación, entre otros [6]. Sin embargo, tecnologías como la adsorción con carbón activo, filtración y microtamizado simplemente concentran los contaminantes de una fase a otra, por lo cual generan flujos con alta concentración de contaminantes. Esto ocasiona posteriormente un problema en la disposición de ellos [7].



**Figura 1.1.-** Métodos principales para la remoción de colorantes.



Por consiguiente, se requieren procesos limpios, verdes y eficientes para eliminar los agentes contaminantes antes de su deposición en el medio ambiente. Para la mineralización y degradación de estas moléculas refractarias, en los últimos años la industria y la academia se han interesado en los llamados procesos de oxidación avanzada (POA).

## 1.2.-Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

La industria y academia se han interesado en el desarrollo de nuevas tecnologías verdes como los llamados procesos de oxidación avanzados que son utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas; y, específicamente, en la degradación de moléculas orgánicas que son altamente refractarias y no pueden ser oxidadas por métodos biológicos tradicionales [8, 9-11].

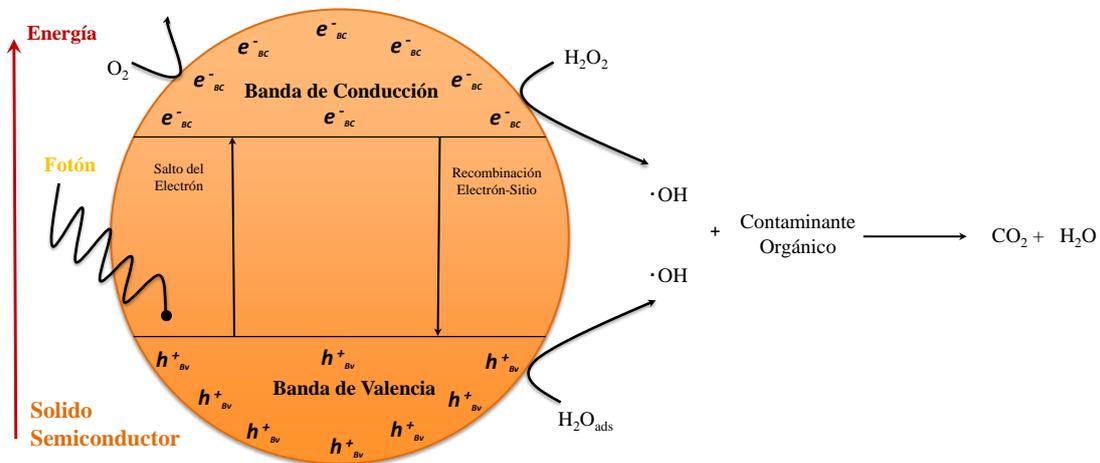
Los POA, aunque usan sistemas reactantes diferentes, incluyendo los procesos de degradación fotoquímica (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotocátalisis (TiO<sub>2</sub>/UV), procesos de oxidación química (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), procesos de degradación sonoquímica (US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y sonocatálisis (TiO<sub>2</sub>/US), poseen la misma característica química, la producción de radicales *OH•*. Estos radicales son especies muy reactivas con alto poder oxidante y atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas, caracterizándose por su baja selectividad. Entre los POA, la fotocátalisis heterogénea ha confirmado su eficacia en la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos en CO<sub>2</sub>, agua y algo de ácido mineral fácilmente biodegradable [12]. Otro método que ha tenido buenos resultados en el tratamiento de moléculas orgánicas refractarias es la sonocatálisis [13]. Este proceso aprovecha el efecto que resulta de propagar ondas de sonido en un medio líquido, llamado cavitación. Este fenómeno se define como la formación, crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas [14]. La velocidad de degradación en la fotocátalisis es directamente dependiente de la intensidad de la radiación, mientras que la velocidad de degradación en la sonocatálisis es dependiente de la intensidad de sonicación.

Los procesos de oxidación que aparentan ser los más atractivos en la degradación de contaminantes químicos orgánicos/no-orgánicos son: cavitación, fotodegradación catalítica (FDC), sonodegradación catalítica (SDC), el método del fentón, oxidación química haciendo uso de ozono y peróxido de hidrógeno [8, 9-10, 15-17]. Actualmente, la academia está interesada en la FDC y SDC con respecto a los otros procesos de degradación [8, 9-10, 15-24], ya que estos presentan algunas ventajas, para FDC: a) mineralización de contaminantes altamente refractarios a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, b) costos de instalación y operación bajos, incluso a nivel industrial, debido al uso de luz visible solar o luz UV cercana, c) el uso de temperatura y presión moderadas, y las ventajas

de SDC d) regeneración de superficie catalítica, e) aumento en la transferencia de materia.

### 1.3.-Fotocatálisis

En el proceso de la FDC se irradia con luz UV ó visible solar a una muestra que contiene la molécula orgánica contaminante y un material sólido (fotocatalizador) que se caracteriza por ser un semiconductor y, por lo tanto, presentar un rango específico en su energía de banda prohibida (EBP = 1.1eV - 3.7eV) [5] que es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, ver Figura 1.2.



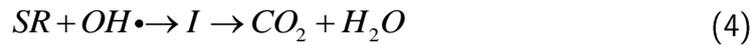
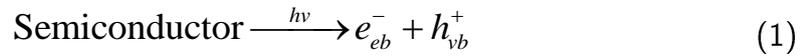
**Figura 1.2.-** Esquema de proceso fotocatalítico.

Particularmente, bajo condiciones de reacción esta irradiación de luz promueve la presencia de sitios catalíticamente activos a través del movimiento de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Los electrones en la BC se relacionan con la formación de radicales superóxidos  $O_2^-$  y, por consiguiente, las cargas positivas en la BV se relacionan con la formación de radicales  $OH^\bullet$  que promueven la mineralización del contaminante [8, 9-10, 15-22], ver Figura 1.2.

Los agujeros generados en la BV reaccionan directamente con un donador de electrones ( $D_{ADS}$ ) o con agua para producir radicales  $OH^\bullet$ , en el siguiente paso los radicales se encargan de oxidar el sustrato orgánico (SR) a productos intermedios o mineralizar el mismo a  $CO_2$  y  $H_2O_2$ . El electrón reduce el oxígeno adsorbido o reacciona con un aceptor de electrones ( $A_{ad}$ ). Estas reacciones oxidativas-reductoras pueden mineralizar y transformar totalmente compuestos orgánicos en agua, dióxido



de carbono y algunos ácidos minerales. El mecanismo descrito anteriormente podría ser representado por las siguientes ecuaciones [25-27]:



Algún sustrato adsorbido puede ser oxidado directamente por la transferencia de electrones:



El gran poder reductor de los electrones formados les permite reducir algunos metales y oxígeno disuelto con la formación de la radicales superóxido  $O_2^{\cdot-}$ , Mientras que los agujeros restantes son capaces de oxidar  $H_2O$  o  $OH^-$  adsorbido a radicales reactivos  $OH^{\cdot}$ .



Las ecuaciones. (1) a (12), muestran el mecanismo de producción de radicales hidroxilo. Este potente oxidante es un agente de corta duración, capaz de oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua [28]. La vía oxidativa conduce, en muchos casos a completar la mineralización de un sustrato orgánico a  $CO_2$ ,  $H_2O$ , y en algunos casos a un ácido inorgánico. Antes de completarse la mineralización total de las moléculas se puede llevar a cabo la generación de especies hidroxiladas. El mecanismo antes mencionado es resumido en la figura 1.3.

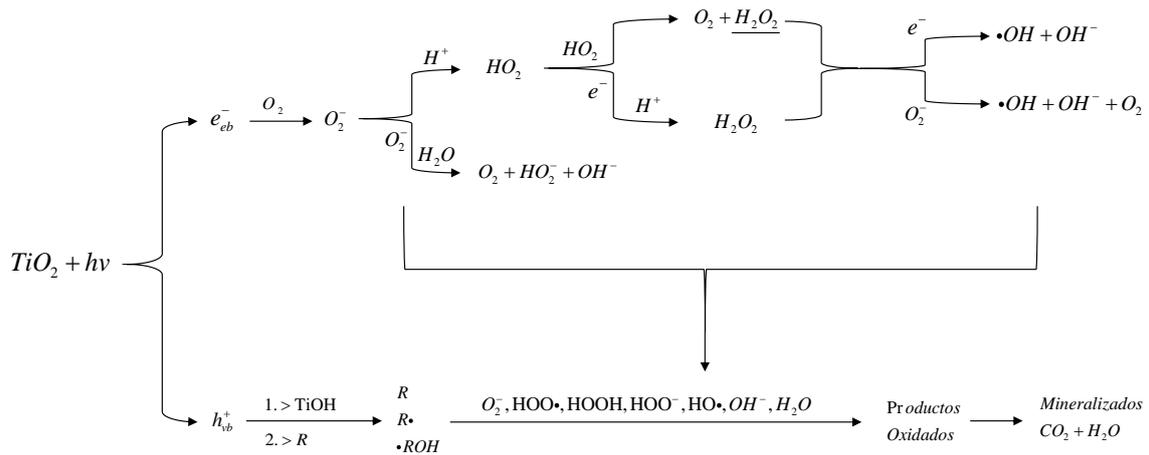


Figura 1.3.- Mecanismo de oxidación para el proceso fotocatalítico.

La energía necesaria para la excitación de los electrones depende de las características particulares de los semiconductores. La longitud de onda mínima necesaria para la foto-excitación ( $\lambda_{EBP}$ ) depende de la banda prohibida del fotocatalizador. La tabla 1.1 muestra las energías de banda prohibida para algunos semiconductores comunmente utilizados.

Tabla 1.1.- Energía de banda prohibida y  $\lambda_{EBP}$  de varios fotocatalizadores [29].

Fotocatalizador	Energía de Banda prohibida (eV)	$\lambda_{EBP}$ (nm)	Fotocatalizador	Energía de Banda prohibida (eV)	$\lambda_{bg}$ (nm)
Si	1.1	1127	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	3.1	400
WSe <sub>2</sub>	1.2	1033	ZnO	3.2	388
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	564	TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	3.2	388
CdS	2.4	517	SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
WO <sub>3</sub>	2.7	459	SnO <sub>2</sub>	3.5	354
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0	413	ZnS	3.7	335

### 1.3.1-Fotocatalizador

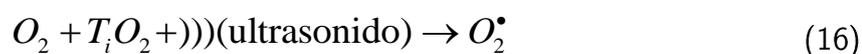
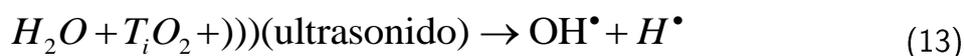
Diferentes materiales catalíticos, como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CdS, ZnS, etc., han sido utilizados como fotocatalizadores en algunos estudios reportados en la literatura [16, 20, 30-33]. Las principales propiedades que hacen que estos materiales sean usados para este proceso de degradación son: a) fotoactividad, b) capacidad de utilizar luz UV ó visible, c) biológica y químicamente inertes, c) fotoestable al no promover la corrosión, d) bajo costo y e) no toxico. Para que un catalizador sea fotoactivo su

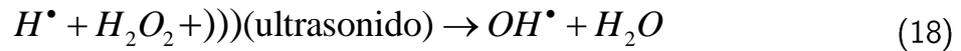


energía de banda prohibida debe ser suficiente para presentar cierta estabilidad electrónica y, así, generar potenciales de energía altos que promueven a tener una banda de valencia con cargas positivas que tengan la energía necesaria para oxidar las moléculas orgánicas vía la generación de radicales  $OH^\bullet$ . Generalmente esta propiedad la presenta el  $TiO_2$  en su fase anatasa (EBP  $\sim 3.3$  eV) y, por consiguiente, ha sido uno de los materiales más utilizados en la FDC de moléculas orgánicas refractarias como son los alifáticos, aromáticos, detergentes, pesticidas, etc.

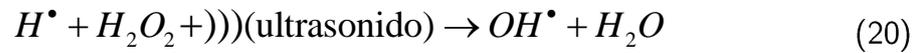
#### 1.4.-Sonocatálisis

Por otra parte, el proceso SDC aprovecha el efecto que resulta de propagar ondas de sonido en un medio líquido, llamado cavitación. Este fenómeno se define como la formación, crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas [14]. La cavitación provoca la formación de radicales  $OH^\bullet$ , que contribuirán a la oxidación del contaminante. Conceptualmente podemos dividir el efecto de cavitación en cavitación homogénea y cavitación heterogénea, en la cavitación homogénea en la etapa de colapso se genera una compresión implosiva, que produce un calentamiento local intenso, altas presiones y tiempos de vida muy cortos. Estos puntos calientes tienen temperatura de aproximadamente  $5000^\circ C$ , presiones de aproximadamente  $1,000$  atm ( $1$  atm =  $101,325$  kPa). La implosión genera también ondas de choque que crean colisiones entre partículas a alta velocidad, ocasionando el rompimiento de las partículas y el aumento del área superficial. La cavitación heterogénea se distingue de la homogénea, en la manera en que colapsa la burbuja de gas, en la cavitación heterogénea se genera un chorro a alta velocidad, que regenera la superficie catalítica, restaurando la actividad del catalizador, además debido al flujo turbulento generado, se mejora la transferencia de masa y de calor [14]. El mecanismo de formación de grupos hidroxilo se presente a continuación:

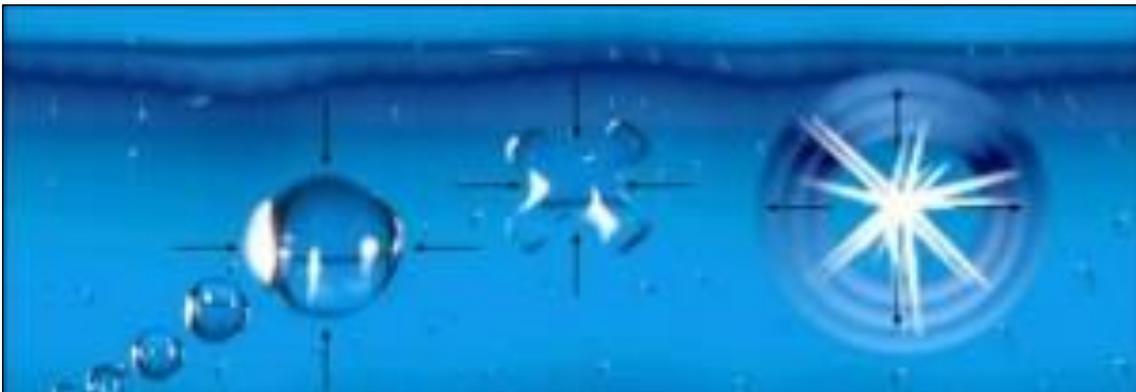




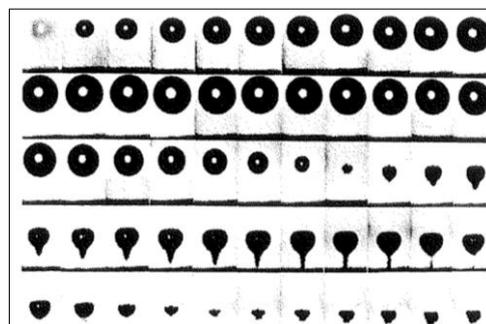
Se puede señalar que el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con el hidrógeno para regenerar el radical hidroxilo por el escape de los radicales libres bajo irradiación de ultrasonido:



a)



b)



**Figura 1.4.-** Esquema del proceso de cavitación, a) Homogénea, b) Heterogénea



## CAPÍTULO 2

### PROBLEMA Y OBJETIVOS

#### 2.1.-Planteamiento del problema

La justificación de este proyecto se aborda desde distintas perspectivas: la ambiental; las limitaciones de tecnologías de oxidación avanzada propuestas actualmente para la eliminación de contaminantes de aguas residuales; la falta de comprensión de los fenómenos cinéticos y desarrollo de modelos confiables para predecir comportamientos en los procesos de sonocatálisis, fotocátalisis y su sinergia.

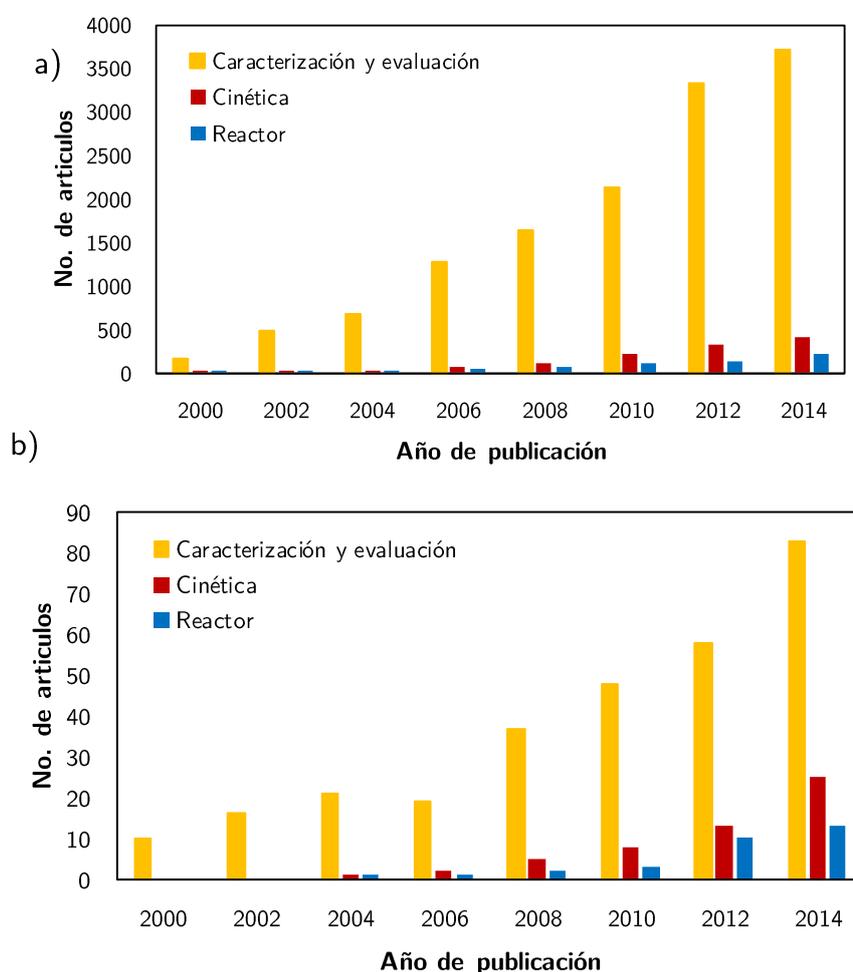
Actualmente se tiene interés en el desarrollo y/o optimización de tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas para degradar moléculas orgánicas que son refractarias y no pueden ser oxidadas por métodos biológicos tradicionales en particular. La FDC y SDC han mostrado ser más eficiente y factible económicamente bajo ciertas condiciones de operación que otros procesos utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas; no obstante, como en la mayoría de los procesos catalíticos, se ha observado que algunas condiciones de operación juegan un papel dominante en el diseño y/o optimización de estas unidades, teniendo incertidumbre en el entendimiento y cuantificación de su efecto sobre el comportamiento del sistema de foto y sono reacción. Además, para el caso particular de la FDC y su optimización económica a nivel industrial se tiene interés en la síntesis y/o modificación de materiales fotocatalíticos que puedan ser activados catalíticamente con luz visible solar y no luz UV, ya que esto implica no comprar lámparas UV como aparentemente se hace en la actualidad al utilizar  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.

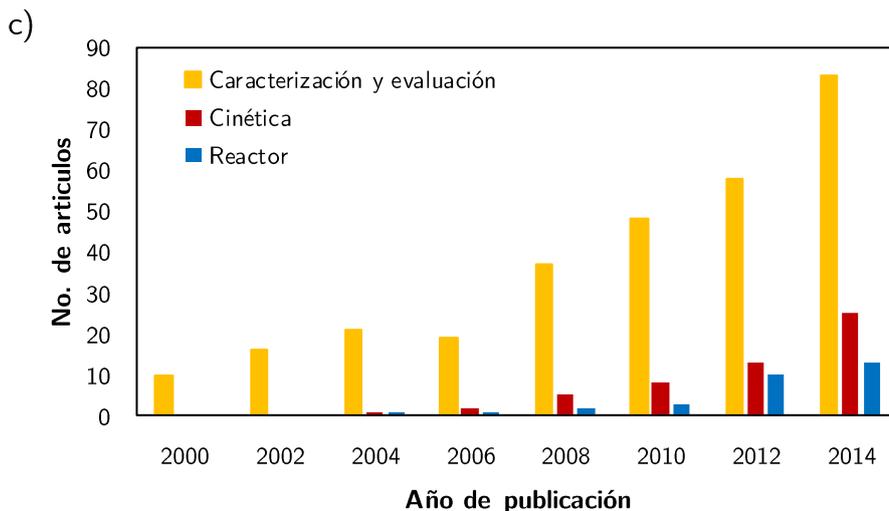
En la ingeniería de reacciones catalíticas el llevar a cabo un estudio cinético a nivel molecular es una de las herramientas esenciales para entender de manera fundamental un determinado proceso catalítico y por consiguiente llevar a cabo la optimización de nuevos materiales catalíticos o el diseño/optimización de un sistema de reacción a nivel industrial.

Por lo anterior, se tiene la necesidad de tratar aguas contaminadas, pero además sintetizar, caracterizar y evaluar nuevos catalizadores (p. ej.  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ) con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas de los materiales utilizados actualmente

en el mercado y, por consiguiente, utilizar luz visible solar para tener un proceso a nivel industrial rentable económicamente. Así también, el desarrollo de un estudio cinético sobre la FDC y SDC de compuestos orgánicos altamente refractarios y la correspondiente construcción de modelos permitirán entender y cuantificar el efecto de algunas variables de operación y, así, proponer la optimización de los procesos de tratamiento de aguas residuales, en un futuro próximo.

Así mismo la investigación en el campo de la fotocatalisis y sonocatálisis se centra básicamente en relación a la síntesis, caracterización y evaluación de nuevos catalizadores, y una mínima parte se centra en el desarrollo de modelos cinéticos o modelado de reactores industriales, lo antes mencionado se muestra en la Figura 2.1.





**Figura 2.1.-** Artículos publicados por año en la base de datos Scopus, a) Fotocatálisis, b) Sonocatálisis, c) Fotosonocatálisis.

## 2.2.-Objetivos

### 2.2.1.-Objetivo general

- Realizar un estudio cinético sobre la Fotosonodegradación catalítica de colorantes (Rodamina B e Índigo Carmín) presentes en agua, utilizando catalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  DP-25 y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ).

### 2.2.2-Objetivos particulares

- Síntesis del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .
- Caracterización de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  DP-25 y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .
- Evaluación de los catalizadores  $\text{TiO}_2$  DP-25 y  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la degradación de Rodamina B e Índigo Carmín en condiciones fotocatalíticas, sonocatalíticas y su combinación.
- Proponer y validar un modelo cinético a nivel molecular a partir de un estudio experimental cinético intrínseco; explicar/describir el efecto de las diferentes condiciones de operación en la FSDC Rodamina- B, Índigo Carmín y la mezcla RB-IC.

## CAPÍTULO 3

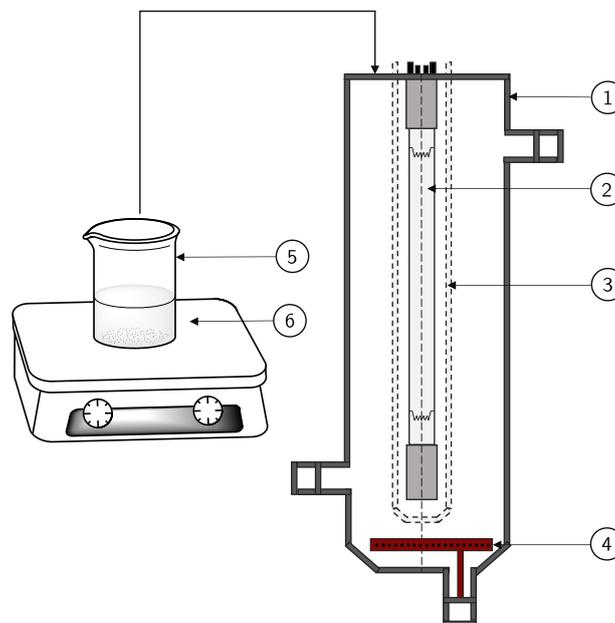
### MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se presentan y describen los procedimientos experimentales y análisis necesarios llevados a cabo en este estudio. Se describe el aparato experimental y los reactivos empleados; y también se presentan las técnicas analíticas para la identificación y cuantificación de contaminantes, productos intermedios y compuestos mineralizados del modelo de reacción propuesto. Finalmente; Se discute la técnica para la preparación del catalizador y la caracterización, así como el procedimiento experimental empleado.

#### 3.1.-Configuración de los reactores

##### 3.1.1.-Reactor Fotocatalítico

La degradación fotocatalítica de RB e IC, utilizando  $\text{TiO}_2$  DP25, se llevó a cabo en un reactor fotocatalítico anular discontinuo. Una representación esquemática del fotoreactor se muestra en la Figura 3.1. Este reactor está constituido por los siguientes componentes: (1) Foto reactor, (2) Lámpara de luz UV, (3) Tubo interior de vidrio, (4) Distribuidor de aire, (5) Vaso de precipitados con la solución, (6) Sistema de agitación.

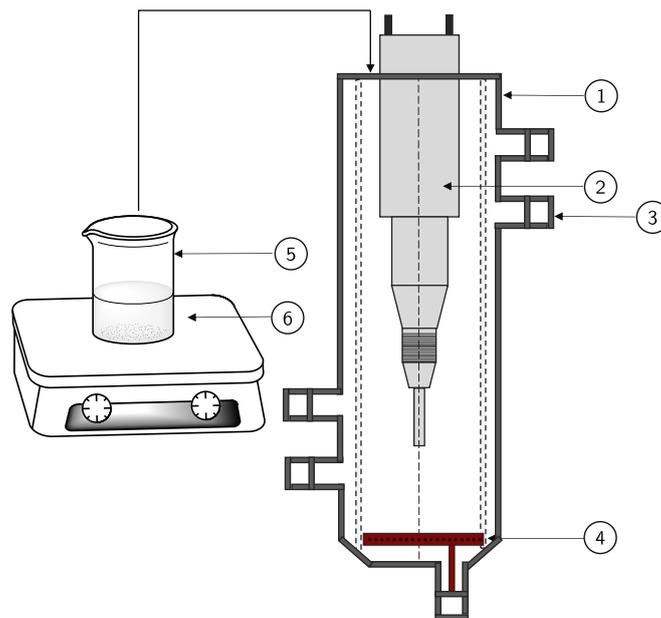


**Figura 3.1.-** Representación esquemática del sistema de Foto-reacción.

La lámpara utilizada en el fotoreactor es de 10 W de potencia de luz UV y se coloca simétricamente en el interior del tubo interior del reactor. El reactor está equipado con un distribuidor de aire el cual se encuentra en el fondo del sistema. Este inyector asegura un mezclado uniforme e intenso, además de proporcionar el oxígeno necesario para favorecer las reacciones de degradación.

### 3.1.2.-Reactor Sonocatalítico

Al igual que para la reacción fotocatalítica para la degradación sonocatalítica se utilizó un reactor discontinuo y se degradaron los colorantes RB e Indigo Carmin usando el catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  DP25. Una representación esquemática del Sonoreactor se muestra en la Figura 3.2. Este reactor está constituido por los siguientes componentes: (1) Sonoreactor, (2) Sonicador, (3) Chaqueta de enfriamiento, (4) Distribuidor de aire, (5) Vaso de precipitados con la solución, (6) Sistema de agitación.

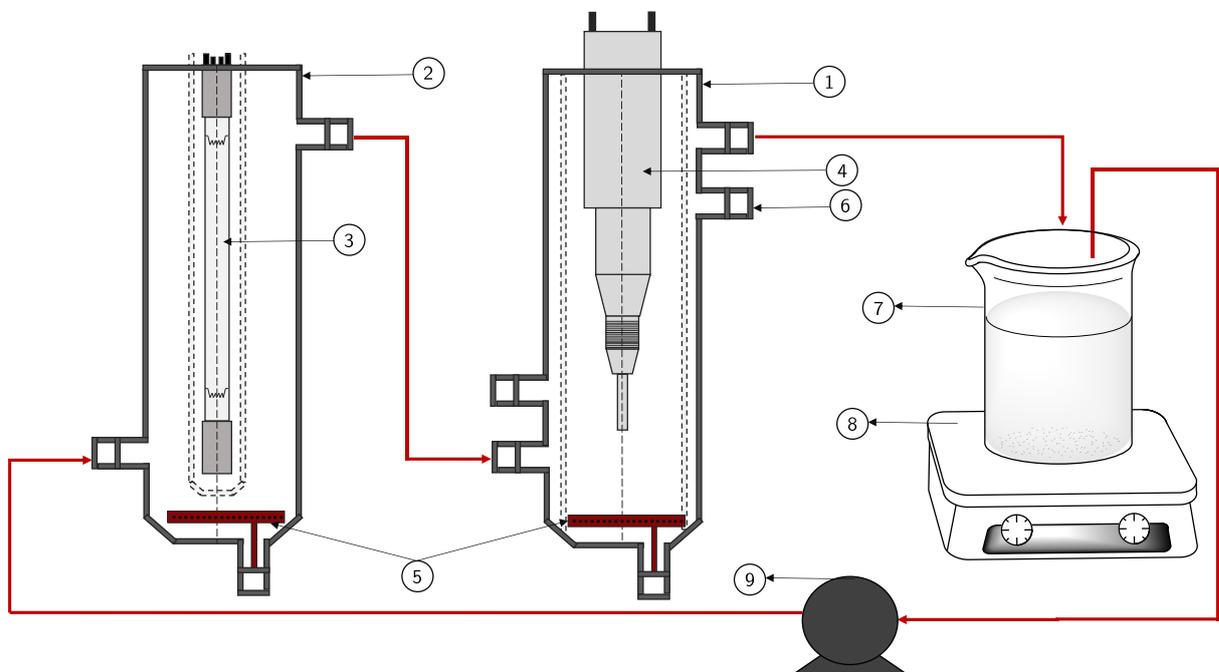


**Figura 3.2.-** Representación esquemática del sistema de Sono-reacción.

El Sonicador utilizado en el sonoreactor es de marca ULTRASONIC PROCESOR, tiene una potencia de 500 W con una frecuencia 20 KHz a 50 KHz. Se coloca simétricamente en el interior del reactor. El reactor está equipado con un distribuidor de aire el cual se encuentra en el fondo del sistema. Este inyector tiene las mismas funciones que para el sistema fotocatalítico, asegura un mezclado uniforme e intenso, además de proporcionar el oxígeno necesario para favorecer las reacciones de degradación. Para evitar que el sistema incremente su temperatura se hace circular agua a temperatura ambiente a través del enchaquetado del sonoreactor.

### 3.1.3.-Reactor Fotosonocatalítico

El fotosonoreactor está constituido por los reactores sono y foto catalíticos presentados secciones anteriores, éstos se encuentran conectados en serie utilizando una recirculación, con el objetivo de tener un sistema cerrado. Una representación esquemática del fotosonoreactor se muestra en la Figura 3.3. Este reactor está constituido por los siguientes componentes: (1) Sonoreactor, (2) Fotoreactor, (3) Lámpara de luz UV, (4) Sonicador, (5) Distribuidores de aire, (6) Chaqueta de enfriamiento (7) Vaso de precipitados con la solución (250mL), (8) Sistema de agitación, (9) Bomba de recirculación.



**Figura 3.3.-** Representación esquemática del sistema de Fotosono-reacción.

El sistema mostrado en la Fig. 3.3 consta de los mismos componentes de los 2 sistemas mostrados anteriormente, pero conectados en serie, agregando una bomba para recircular la solución a través del sistema y aumentando el volumen de solución que se trata en el mismo.

Las características del sonicador y de la lámpara UV se presentan en la Tabla 3.1 junto con un resumen de las dimensiones del sonoreactor y foto reactor.

**Tabla 3.1.-** Dimensiones de los reactores y características de la lámpara y el sonicador.

Componente	Parámetro	Valor
Reactor Fotocatalítico anular	Radio Interno	7 cm
	Radio Externo	8 cm
	Altura	18 cm
Reactor Sonocatalítico	Radio Interno	8 cm
	Radio Externo	7 cm
	Altura	8 cm
Lámpara UV	Radio	1 cm
	Altura	15 cm
	Potencia	10 W
	Rango de emisión	300 - 420 nm
Sonicador	Potencia	500 W
	Frecuencia	20 KHz - 50 KHz
	Voltaje	15 A SLO-BLO

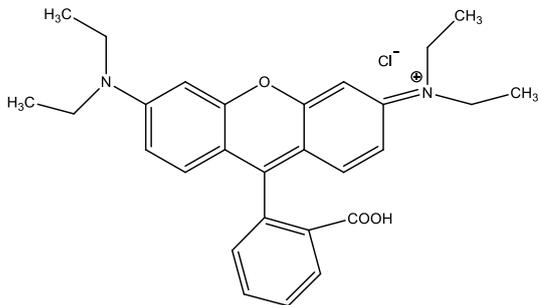
### 3.2.-Moléculas orgánicas refractarias tratadas

#### 3.2.1.-Rodamina B

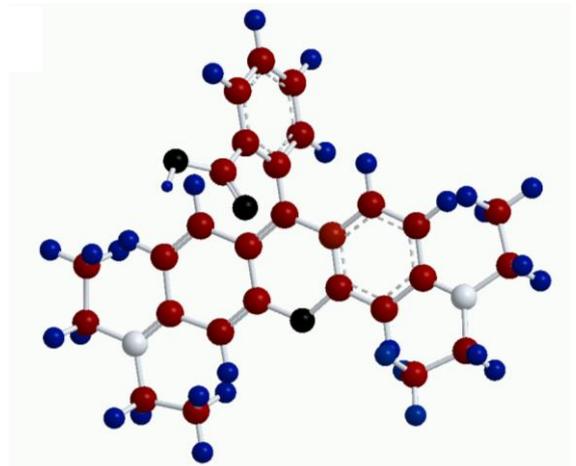
La Rodamina B (RB) es una molécula orgánica que se caracteriza por ser un colorante antraquinona, no volátil, cuyo grupo cromóforo son los anillos de pirrol. El color del colorante es violeta rojizo brillante. Es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales como colorante en la industria textil para teñir diversos productos como: cuero, algodón, seda, papel de seda, bambú, paja, yute, etc., además también es utilizado para preparar el papel carbón, bolígrafos, tintas para sellos, pinturas, etc. y es también un conocido fluorescente trazador del agua [34]. Por lo tanto, se puede encontrar gran cantidad de efluentes contaminados de diversas áreas.

Este colorante es dañino si se ingiere por los seres humanos y los animales, y causa irritación en la piel, los ojos, el tracto gastrointestinal y el tracto respiratorio [35]. También provoca reacciones fototóxicas y fotoalérgicas. La carcinogenicidad, toxicidad reproductiva y del desarrollo, neurotoxicidad y toxicidad crónica hacia los seres humanos y los animales se han demostrado experimentalmente [36]. A continuación, se resumen las principales del colorante en la tabla 3.2.

a)



b)



**Figura 3.4.-** Estructura química del colorante Rodamina B, (a) Forma catiónica; (b) Estructura en tres dimensiones [73].

**Tabla 3.2.-** Propiedades del colorante Rodamina B

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Nombre Sugerido	Rodamina B	Nombre C.I. <sup>a</sup>	Violeta Básico
			10
Formula Molecular	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Longitud de Onda	565 nm
		Máxima	
Peso Molecular	479.01034 g/L	Solubilidad en Agua	50 g/L(25 °C)
Número C.I. <sup>a</sup>	45170	No. de Carbonos	28

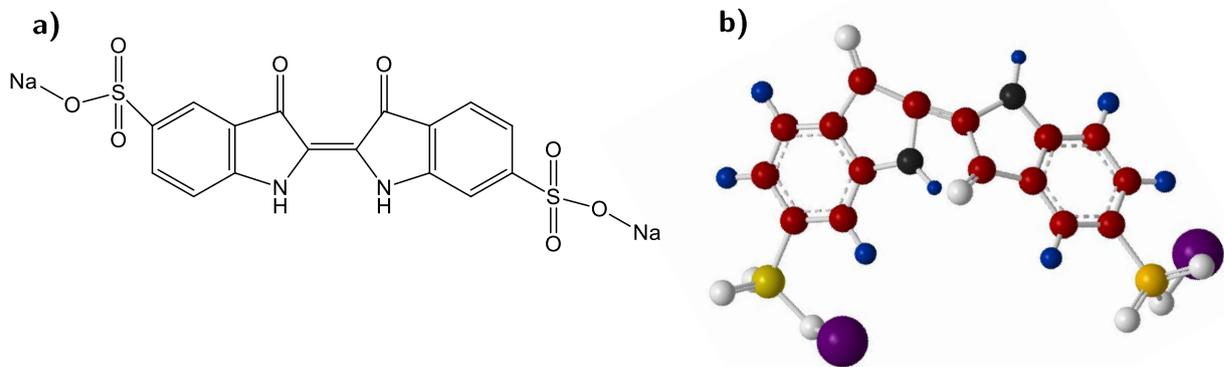
<sup>a</sup> Colour Index

### 3.2.2.-Carmín de Índigo

Al igual que la RB el Carmín de Índigo (IC), es una molécula orgánica refractaria. Este colorante es un polvo de color azul con un brillo púrpura. Es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales, principalmente en la industria textil, la industria alimenticia, y además es usado con fines médicos. Se utiliza de forma habitual para teñir los pantalones vaqueros o jeans. En la industria alimenticia se emplea como colorante para golosinas, helados, pasteles, galletas, hojaldre, licores, helados, postres, tés, sopas en polvo, etc.[37] Y con fines médicos se utiliza para evaluar el sistema urinario.

El tinte índigo carmín es un compuesto de clase indigotina de alta toxicidad que puede causar irritación de ojos y piel al ser humano. El consumo del tinte en las madres embarazadas puede causar en los fetos daños en su naturaleza reproductiva, desarrollo mental e intoxicación [38]. Un resumen las principales del IC es presentado en la tabla 3.3.

Cuando es administrado intravenosamente en los pacientes para evaluar el sistema urinario, causa hipertensión severa, efectos cardiovasculares y respiratorios [38,39]. Además, puede causar también irritación gastrointestinal con náusea, vómito y diarrea [40,41]. A dosis bajas hay informes contradictorios. En grandes dosis puede provocar hiperactividad, náuseas, hipertensión reacciones cutáneas, problemas respiratorios y alergias, y puede actuar como liberador de histamina.



**Figura 3.5.-** Estructura química del colorante Carmín de Índigo. (a) Forma catiónica; (b) Estructura en tres dimensiones [74].

**Tabla 3.3.-** Propiedades del colorante Carmín de Índigo.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Nombre Sugerido	Carmín Índigo	Nombre C.I. <sup>a</sup>	Food Blue1
Formula Molecular	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Longitud de Onda Máxima	508 nm
Peso Molecular	466.3528 g/L	Solubilidad en Agua	10 g/L (25 °C)
Número C.I. <sup>a</sup>	73015	No. de Carbonos	16

<sup>a</sup> Colour Index



### 3.3.-Preparación de soluciones

Las concentraciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos fueron 5, 10 y 15 ppm<sub>c</sub> en RB, para la preparación de las soluciones se siguen los siguientes pasos:

- Todo el material de cristalería a ocupar debe de estar limpio y seco.
- Pesar en la balanza analítica la cantidad de colorante correspondiente a cada experimento (en una charola para balanza).
- Agregar agua desionizada poco a poco a la charola y utilizando un embudo verter el colorante en un matraz aforado de 1L, enjuagar la charola hasta que no queden trazas de contaminante y aforar la solución a 1 L.
- Medir el volumen de solución correspondiente a cada experimento y colocarla en un vaso de precipitados.
- Utilizando una micropipeta agregar el volumen de peróxido de hidrogeno correspondiente a cada experimento.
- Para ajustar al pH deseado se agrega ácido sulfúrico o hidróxido de sodio según sea el caso.
- Agitar la solución en la parrilla de agitación magnética para homogenizar.
- Tomar 2.1 mL de la solución con una micropipeta, colocarla en un tubo de ensaye y medir la absorbancia en el espectrofotómetro, para corroborar la concentración empleando la curva de calibración.

### 3.4.-Técnicas de Análisis

#### 3.4.1.-Espectroscopia de absorción UV-VIS

La espectrometría ultravioleta o espectrometría UV-VIS es una técnica instrumental de amplio uso, en la que se estudia la absorción por parte de la materia de las radiaciones comprendidas en las zonas UV y visible del espectro electromagnético. La identificación de un compuesto mediante su espectro de absorción es empírica y se hace por comparación y superposición con el espectro correspondiente de un compuesto conocido [42]. Se debe tener en cuenta la existencia de máximos y mínimos y la relación de sus alturas, además de considerar la longitud de onda de los máximos. El análisis cualitativo fotométrico se aplica, por lo general, a compuestos coloreados.

La espectrometría UV-VIS se aplica habitualmente para la determinación cuantitativa de sustancias, muchas de estas, moléculas orgánicas. Para determinar las concentraciones de las especies, esta técnica hace uso de la Ley de Lambert-Beer, es preciso comprobar siempre que se cumple la ley de Beer y el intervalo de

concentraciones en que esto sucede, ya que a concentraciones elevadas dicha ley deja de cumplirse. Además, esta técnica ha mostrados ser altamente reproducible y competitiva.

#### 3.4.2.-Longitud de onda máxima

Para la determinación de la longitud de onda máxima ( $\lambda_{\max}$ ) se utilizó un espectrofotómetro DR 6000 (Hach Company, Colorado, EUA) en el que se hizo un barrido completo de longitudes de onda para identificar la  $\lambda_{\max}$  de cada colorante (RB e IC).

#### 3.4.3.-Determinación de la concentración

Para la determinación de la concentración de contaminante se utilizó el método de la curva de calibrado. Se preparan y se miden una serie de disoluciones patrón de la sustancia que se analiza de concentración variable entre cuyos límites se encuentra la concentración a la cual se trabajará, y se presenta la absorbancia en función de la concentración. Esto es lo que constituye la curva de calibrado o curva de trabajo a partir de la cual se halla la concentración de la sustancia problema mediante interpolación.

Para la realización de dicha curva se utilizó el espectrofotómetro DR 6000 (Hach Company, Colorado, EUA), se midieron distintas concentraciones a la longitud de onda máxima, permitiendo obtener una ecuación de la línea recta con la cual se podrá calcular la concentración presente en una muestra determinada, se realizó una curva para RB y otra para IC.

#### 3.4.4.-Carbono Orgánico Total

Para la determinación de la concentración de los compuestos intermediarios y mineralizados se aplicó el método de carbono orgánico total (TOC), acorde a la técnica 10129 desarrollada por HACH con el kit provisto por la misma, esta técnica es aplicable para el rango de 0.0-20.0 mg/L (Figura 3.6).

#### 3.4.5.-Caracterización del catalizador

Para determinar las propiedades y características del catalizador sintetizado: propiedades textuales, la EBP y la fase en que se encuentran estas muestras, el sólido se somete a un proceso de caracterización por distintos métodos. Los métodos de caracterización son: Difracción de rayos X, Fisorción de  $N_2$ , y la Espectrometría de Reflectancia Difusa.

#### 3.4.5.1.-Difracción de rayos X (DRX)

Con el objetivo de determinar las fases en las que se encuentran los catalizadores sintetizados se someten a un análisis en un Difractómetro Siemens D-5000 utilizando un tubo de  $\alpha\text{Cu}$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ , este se operó a 35kV y 20mA en un intervalo de tiempo de 1s y con una velocidad de barrido de 0.003grados/s. La técnica utilizada fue de polvos y los datos fueron obtenidos en una región angular de  $2\theta$  desde 4 hasta 70 grados.

#### 3.4.5.2.-Fisorción de nitrógeno

La textura de los catalizadores fue analizada por absorción y adsorción de  $\text{N}_2$  a 75K en un equipo Autosorb-1 (Quantachrome). Antes del análisis las moléculas se desorben a 473K en condiciones de vacío durante 12 horas. El área de superficie, el volumen y el tamaño de poros se obtuvo a partir del análisis de las isotermas de adsorción. El método BET se utilizó para determinar el área superficial. La isoterma de  $\text{N}_2$  permite dar información de tamaño de poros en un intervalo de 35 $\text{\AA}$  hasta 4000 $\text{\AA}$ .

#### 3.4.5.3.-Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros UV-Vis de los catalizadores se obtuvieron en un espectrofotómetro Lambda 35 de Perkin Elmer. Se analizó la región 220-800nm (ultravioleta-visible) utilizando  $\text{MgO}$  como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base. El método más aceptado para determinar los valores de la energía de banda prohibida de un aislante o semiconductor, es mediante el trazado de la raíz cuadrada de la función de Kubelka-Munk, multiplicado por la energía del fotón en comparación con la energía del fotón y la extrapolación de la parte lineal de la curva ascendente a cero.



1.- Con ayuda de una probeta graduada agregar 10mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 50mL.



2.- Agregar 0.4mL de solución Buffer, pH 2.0.

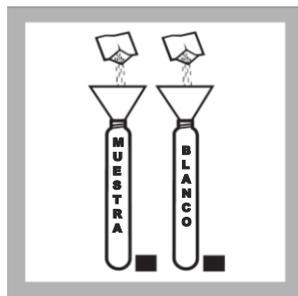


3.- Agitar el matraz Erlenmeyer en una parrilla magnética durante 10 minutos a velocidad modelada.

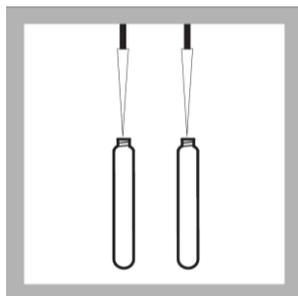


4.- Etiquetar dos viales de acido de digestión: muestra y blanco.

**Nota: Se requiere un blanco para cada serie de muestras.**



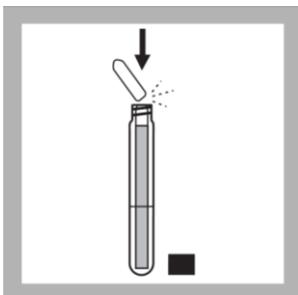
5.- Utilizando un embudo agregar a cada vial de acido de digestión un sobre del polvo de persulfato.



6.- Utilizando una pipeta graduada agregar 3mL de agua libre de materia orgánica al vial etiquetado como blanco y 3mL de muestra del matraz Erlenmeyer al vial etiquetado como muestra. Agitar para mezclar.



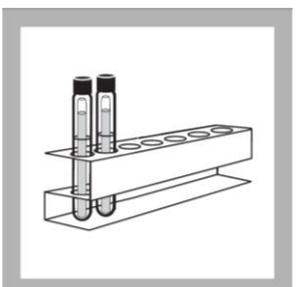
7.- Enjuagar dos ámpulas indicadores azules con agua desionizada y limpiarlos con un paño suave sin pelusa.



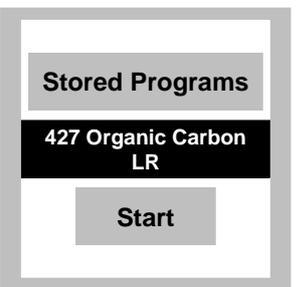
8.- Introducir una ampula en cada uno de los viales, rompiendo cada una por la parte superior(hasta la marca). Tapar vial.



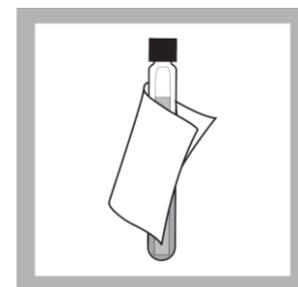
9.- Colocar los viales en el reactor de digestión, taparlo y programar a T=103-105° durante 2 horas.



10.- Sacar los viales del reactor de digestión y dejar enfriar durante una hora.



11.- Se Selecciona el programa para medir Carbon Organico Total (TOC) en el espectrofotómetro UV VIS DR 6000.



12.- Se limpia cada vial y se mide el TOC en el espectrofotómetro.

**Figura 3.6.-** Procedimiento para determinación de Carbón Orgánico Total (TOC) [72].



### 3.5.-Procedimientos Experimentales

Como se mencionó anteriormente las moléculas orgánicas refractarias utilizadas en los experimentos de degradación (foto, sono y fotosono) fueron la Rodamina B, el Índigo Carmín y una mezcla con el mismo porcentaje en peso de estos dos compuestos, a continuación, se describe a detalle el desarrollo experimental para llevar a cabo las corridas experimentales y la síntesis del catalizador.

#### 3.5.1.-Experimentos de degradación fotocatalítica

En los experimentos de fotodegradación catalítica se estudiaron las principales variables que influyen en el proceso (carga de catalizador, cantidad de  $H_2O_2$ , y pH) y se obtuvieron las mejores condiciones de operación del sistema, dichas condiciones se encuentran resumidas en la tabla 3.4, a continuación se describen los pasos para llevar a cabo la reacciones de fotodegradación:

1. Lavar con agua de la llave y jabón el fotoreactor y dejarlos escurrir.
2. Agregar acetona al reactor y secarlo con aire.
3. Colocar el aspersor de aire en el fotoreactor y cerciorarse que no existen fugas en el mismo.
4. Para los experimentos de 200mL se coloca el fotoreactor en una base fija con la que se impide la entrada y salida de luz solar, el reactor es fijado con pinzas, ver Figura 3.7, para el caso de los experimentos de 550mL, se agrega un reactor adicional (sin lámpara UV) conectado en serie y utilizando una bomba peristáltica la solución es bombeada a través del sistema.
5. Se coloca la lámpara de luz UV.
6. Se conecta el sistema de aspersión a la bomba de oxígeno.
7. Pesar la cantidad de catalizador correspondiente a cada experimento.
8. Teniendo el reactor, la solución y el catalizador listos, se coloca el vaso de precipitados con la solución en una parrilla de agitación y en él se agrega el catalizador.
9. Con el objetivo de homogenizar la solución y adsorber colorante en el catalizador, el sistema se deja agitar durante 5 minutos.

Nota: Se realizaron estudios de adsorción del colorante sobre el catalizador DP-25, en dicho estudio se observó que las cantidades adsorbidas de catalizador después de 5 minutos se mantenían constantes, a las condiciones manejadas en este trabajo.

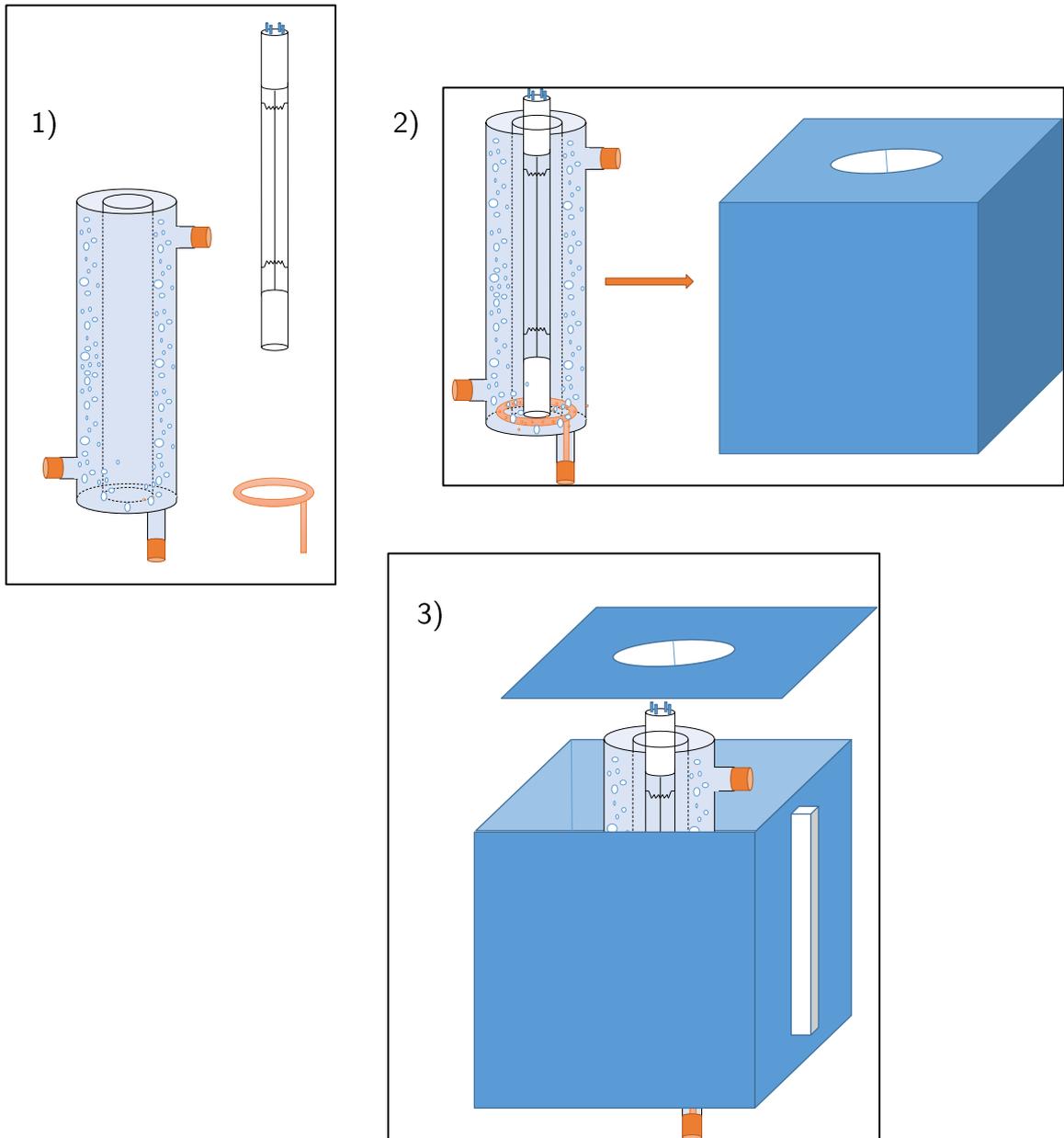


10. Al finalizar los 5 minutos se toma la primera muestra y utilizando un embudo la solución es vertida en el interior del reactor (la bomba debe estar prendida y la lámpara UV apagada).
11. Cuando la solución se encuentra dentro del reactor y burbujeando, se enciende la lámpara UV, en ese instante inicia el tiempo de reacción.
12. En el caso de los experimentos de 200mL de solución, el tiempo de reacción fue de 60 min y las muestras (2.6mL) se tomaron a los minutos: 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60, y no se llevó a cabo TOC, para el caso de los experimentos de 550mL de solución, el tiempo de reacción fue de 120 min y las muestras(14mL) se tomaron a los minutos: 5,10,30,60,90 y 120, en este caso sí se llevó a cabo la prueba de TOC descrita en la figura 3.6.
13. Las muestras se centrifugan dos veces por 30 minutos cada una.
14. Después del centrifugar las muestras se mide su absorbancia en el espectrofotómetro y se realiza la prueba de Carbón Orgánico Total.
15. Para determinar la absorbancia de las muestras, se toma un tubo de ensaye y en él se vierten 2.1mL de agua desionizada y se toma como blanco en el espectrofotómetro, se lava y seca el tubo, y en él se vierten 2.1 mL de muestra centrifugada, posteriormente se mide su absorbancia en el equipo.

**Tabla 3.4.-** Condiciones de operación del sistema fotocatalítico.

Fotocatalisis				
Colorante	Rodamina B	Índigo Carmín	Rodamina B	Índigo Carmín
V <sub>solución</sub>	200mL		550mL	
Carga de catalizador(g)	0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,1	0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,1	**	**
Cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	5,10,20	5,10,20	**	**
pH	2.5,4,7,9,11	2.5,4,7,9,11	7	7
Luz UV	c/UV , s/UV	c/UV , s/UV	c/UV , s/UV	c/UV , s/UV

\*\*Condición de operación optima



**Figura 3.7.-** Esquema del montaje del sistema fotocatalítico.

### 3.5.2.-Experimentos de degradación sonocatalítica

Al igual que en los experimentos de fotodegradación catalítica en los de sonodegradación, se estudiaron las principales variables que influyen en el proceso (carga de catalizador, cantidad de  $H_2O_2$ , y pH) y se obtuvieron las mejores condiciones de operación del sistema, dichas condiciones se encuentran resumidas en la tabla 3.5, a continuación, se describen los pasos para llevar a cabo la reacciones de sonodegradación:



1. Lavar con agua de la llave y jabón el sonoreactor y dejarlos escurrir.
2. Agregar acetona al reactor y secarlo con aire.
3. Colocar el aspersor de aire en el sonoreactor y cerciorarse que no existen fugas en el mismo.
4. Para los experimentos de 200mL se coloca el sonoreactor en una base fija con la que se impide la entrada y salida de luz solar, el reactor es fijado con pinzas, ver Figura 3.8, para el caso de los experimentos de 550mL, se agrega un reactor adicional (sin sonicador) conectado en serie y utilizando una bomba peristáltica la solución es bombeada a través del sistema.
5. Se coloca el sonicador y el sistema de enfriamiento.
6. Se conecta el sistema de aspersión a la bomba de oxígeno.
7. Pesar la cantidad de catalizador correspondiente a cada experimento.
8. Teniendo el reactor, la solución y el catalizador listos, se coloca el vaso de precipitados con la solución en una parrilla de agitación y en él se agrega el catalizador.
9. Con el objetivo de homogenizar la solución y adsorber colorante en el catalizador, el sistema se deja agitar durante 5 minutos.
10. Al finalizar los 5 minutos se toma la primera muestra y utilizando un embudo la solución es vertida en el interior del reactor (la bomba debe estar prendida y el sonicador apagado).
11. Cuando la solución se encuentra dentro del reactor y burbujeando, se enciende el sonicador, en ese instante inicia el tiempo de reacción.
12. En el caso de los experimentos de 200mL de solución, el tiempo de reacción fue de 60 min y las muestras(2.6mL) se tomaron a los minutos: 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60, y no se llevó a cabo TOC, para el caso de los experimentos de 550mL de solución, el tiempo de reacción fue de 120 min y las muestras(14mL) se tomaron a los minutos: 5,10,30,60,90 y 120, en este caso si se llevó a cabo la prueba de TOC descrita en el apéndice.
13. Las muestras se centrifugan dos veces por 30 minutos cada una.
14. Después del centrifugar las muestras se mide su absorbancia en el espectrofotómetro y se realiza la prueba de Carbón Orgánico Total.
15. Para determinar la absorbancia de las muestras, se toma un tubo de ensaye y en él se vierten 2.1mL de agua desionizada y se toma como blanco en el espectrofotómetro, se lava y seca el tubo, y en él se vierten 2.1 mL de muestra centrifugada, posteriormente se mide su absorbancia en el equipo.

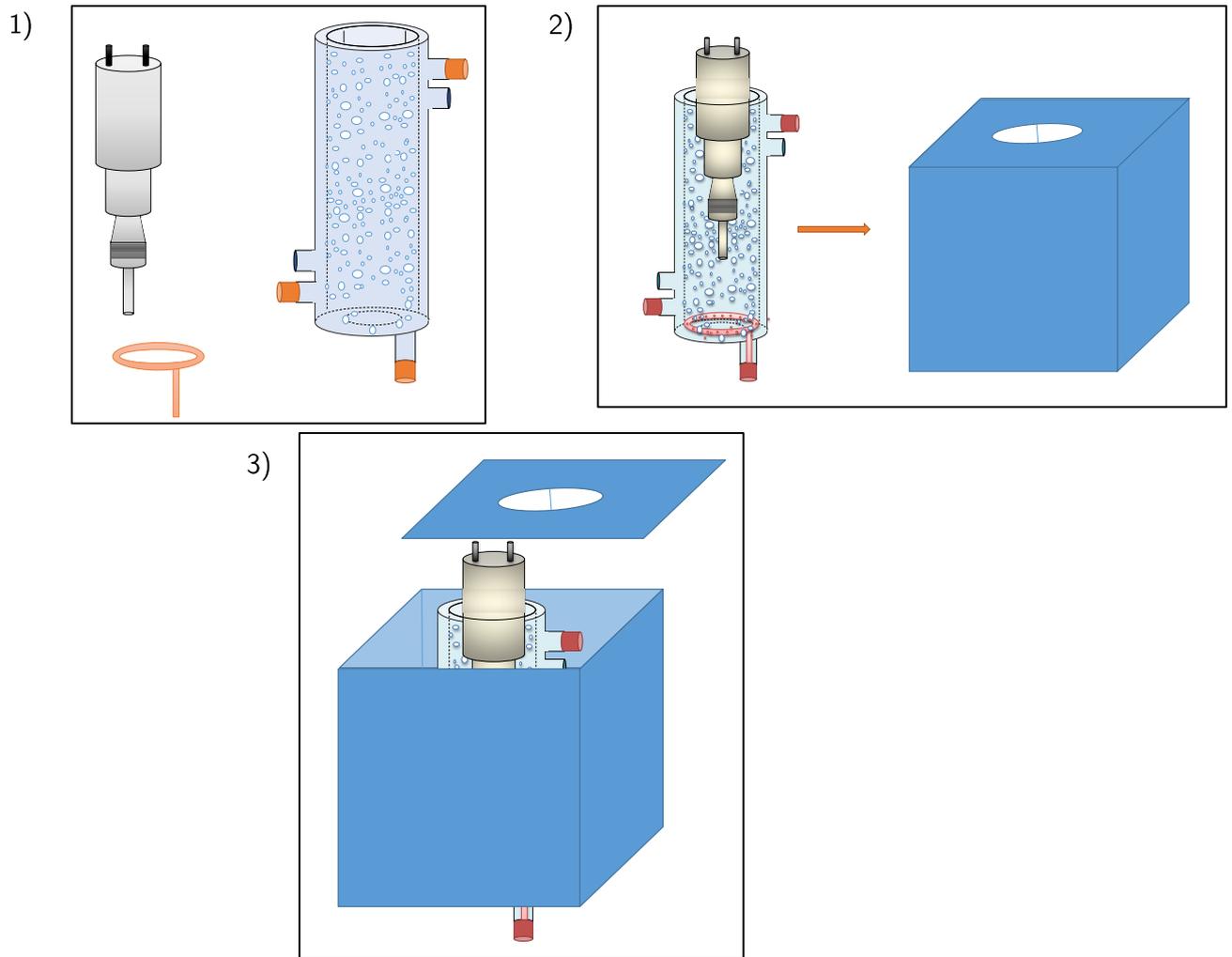


Figura 3.8.- Esquema del montaje del sistema sonocatalítico.

Tabla 3.5. Condiciones de operación del sistema sonocatalítico.

Sonocatalisis				
Colorante	Rodamina B	Índigo Carmín	Rodamina B	Índigo Carmín
$V_{\text{solución}}$	200mL		550mL	
Carga de catalizador(g)	0,1,0,2,0,3,0,4,0,5,1	0,1,0,2,0,3,0,4,0,5,1	**	**
Cantidad de $H_2O_2$ (mM)	5,10,20	5,10,20	**	**
pH	2,5,4,7,9,11	2,5,4,7,9,11	7	7
Sonicador	c/US , s/US	c/US , s/US	c/US , s/US	c/US , s/US

\*\*Condición de operación optima

### 3.5.3.-Experimentos de degradación fotosonocatalítica

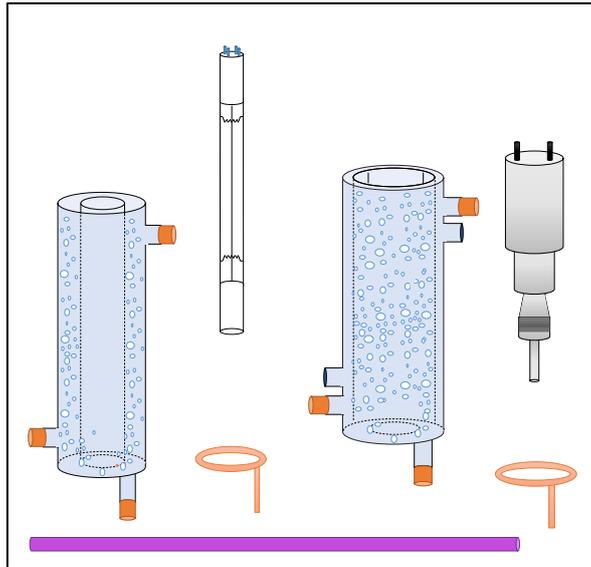
Los experimentos de fotosonodegradación se llevaron a cabo a las mejores condiciones de operación del sistema obtenidas de los experimentos de fotocatalisis y sonocatalisis,



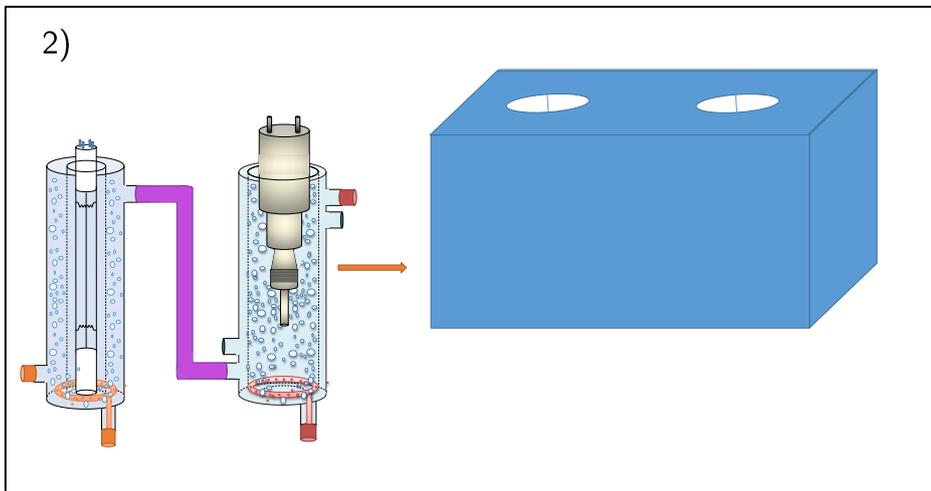
dichas condiciones se encuentran resumidas en la tabla 3.6, el sistema consta de un reactor fotocatalítico y un reactor sonocatalítico conectados en serie.

1. Lavar con agua de la llave y jabón el sonoreactor y dejarlos escurrir.
2. Agregar acetona a los reactores y secarlos con aire.
3. Colocar el aspersor de aire en cada reactor y cerciorarse que no existen fugas en el mismo.
4. En una base fija se coloca el fotoreactor y enseguida se coloca el sonoreactor, ambos conectados en serie y fijados por pinzas con nuez, como se muestra en la Figura 3.9.
5. Al fotoreactor se le coloca la lámpara de luz UV, mientras que al sonoreactor se le coloca el sistema de enfriamiento y el sonicador.
6. Se conecta el sistema de aspersion de los reactores a sus respectivas bombas de oxígeno.
7. Colocar una manguera de la bomba peristáltica a la entrada del fotoreactor y la otra introducirla al vaso de precipitado.
8. Pesar la cantidad de catalizador correspondiente a cada experimento.
9. Teniendo el reactor, la solución y el catalizador listos, se coloca el vaso de precipitados con la solución en una parrilla de agitación y en él se agrega el catalizador.
10. Con el objetivo de homogenizar la solución y adsorber colorante en el catalizador, el sistema se deja agitar durante 5 minutos.
11. Al finalizar los 5 minutos se toma la primera muestra y se prende la bomba peristáltica para que se llenen los reactores.
12. Cuando la solución se encuentra dentro del reactor y burbujeando, se enciende el sonicador y la lámpara UV al mismo tiempo, en ese instante inicia el tiempo de reacción.
13. El volumen de solución con el cual se trabaja es 550mL y las muestras (14mL) se tomaron a los minutos: 5, 10, 30, 60, 90 y 120.
14. Las muestras se centrifugan dos veces por 30 minutos cada una.
15. Después del centrifugar las muestras se mide su absorbancia en el espectrofotómetro y se realiza la prueba de Carbón Orgánico Total.
16. Para determinar la absorbancia de las muestras, se toma un tubo de ensaye y en él se vierten 2.1mL de agua desionizada y se toma como blanco en el espectrofotómetro, se lava y seca el tubo, y en él se vierten 2.1 mL de muestra centrifugada y se mide su absorbancia en el equipo.

1)



2)



3)

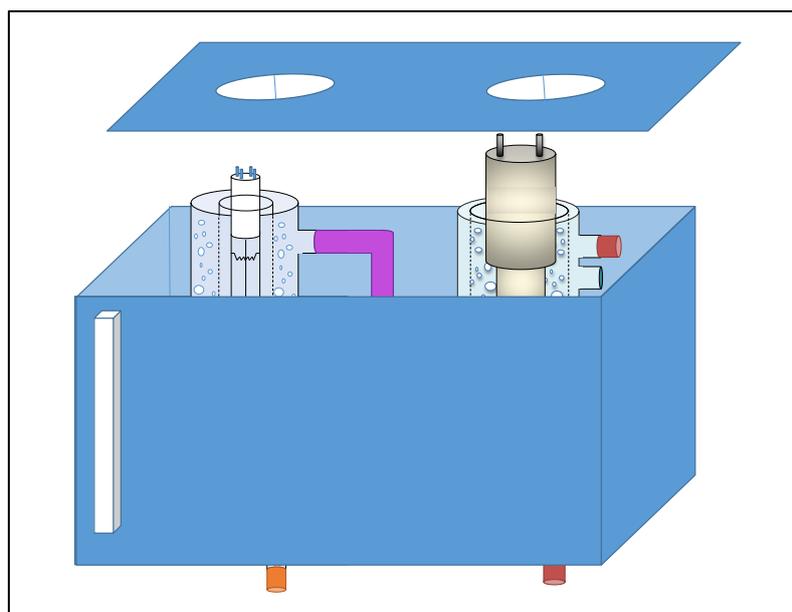


Figura 3.9.- Esquema del montaje del sistema fotosonocatalítico

**Tabla 3.6.-** Condiciones de operación del sistema fotosonocatalítico.

Fotosonocatalisis			
Colorante	Rodamina B	Índigo Carmín	Rodamina B-Índigo Carmín
V <sub>solución</sub>	550mL		
Carga de catalizador(g)	**	**	xx
Cantidad de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	**	**	xx
pH	7	7	7

\*\*Condición de operación optima

### 3.5.4.-Síntesis del catalizador

La síntesis de óxido mixtos suele ser muy compleja ya que la mayoría de las veces se obtienen estructuras donde un óxido es soportado sobre el otro, manteniendo sus características químicas originales. En este sentido la síntesis de materiales por el método Sol-Gel promueve la síntesis de óxidos mixtos con características químicas diferentes a las de los compuestos originales. Por lo anterior en este estudio se utilizó este método de síntesis para preparar el catalizador de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, manejando diferentes composiciones TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>: 80/20, 70/30 y 60/40. El procedimiento general de síntesis de los materiales se describe a continuación:

1. En un matraz de tres bocas agregar isopropanol en (ver Apéndice B), evitando que reaccione lo menos posible con el aire del ambiente.
2. Alimentar los precursores del catalizador por separado en concentraciones requeridas (Ver Apéndice B): alcóxido de Titanio y alcóxido de Zirconio. Estos se añaden con una jeringa sin aguja lo más cerca posible del nivel de isopropanol para minimizar la exposición al ambiente.
3. Se coloca un agitador en el sistema y se sumerge en un baño frío con anticongelante a -4°C. Se hace agitar el sistema, manteniendo una agitación constante, evitando que se formen vórtices en la solución preparada.
4. Mientras el sistema se encuentra en agitación se añade en forma de gotas una solución de ácido nítrico (x ml) con una concentración de x, dependiendo de la composición requerida. Las gotas se añaden cada 10 segundos procurando que la solución de ácido nítrico se agregue en 2 horas.
5. Una vez formado el Gel, éste se retira y se coloca dentro de un reactor metálico, manteniendo éste en no más de tres cuartos de su capacidad por cuestiones de seguridad. Este reactor se mete al horno a una temperatura de 80oC durante 24 horas. Se enfría y pasa a un cristalizador en una cámara de



halógeno al vacío a temperatura ambiente, entre 30 y 40 horas, para evaporar el solvente remanente en el gel formado.

6. El sólido se coloca en una cápsula de porcelana y se pesa la cantidad de sólido obtenido. Se introduce en una mufla previamente programada a 500°C (Ver Apéndice C), y se calcina durante 13 horas. Al terminar el tiempo de calcinación, se retira la muestra de la mufla, se deja enfriar y se pesa el contenido sólido.
7. Finalmente, el sólido se pulveriza con un mortero cuidando de no generar un polvo muy fino: malla de 80-120. El polvo muy fino se reserva para algunas pruebas de caracterización, mientras que aquél obtenido en la malla de 325 es el catalizador para las pruebas de evaluación de este proyecto.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos a partir de los ensayos de caracterización mediante las técnicas descritas a lo largo de los apartados precedentes, para los distintos catalizadores a base de  $\text{TiO}_2$  utilizados en este trabajo. También se exponen los resultados experimentales que se obtuvieron para los perfiles de degradación de Rodamina B, Índigo Carmín, y la mezcla RB-IC. Posteriormente, estos resultados se utilizaron en la obtención de los distintos parámetros evaluados para cada uno de los experimentos, mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo matemático propuesto para dicho sistema.

#### 4.1.-Caracterización de catalizadores

##### 4.1.1.-Fisorción de nitrógeno

En la Tabla se muestran las propiedades texturales de los materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y el catalizador comercial de referencia  $\text{TiO}_2$ -P25.

Las propiedades texturales cambian en función de la cantidad de  $\text{ZrO}_2$  que se le agrega, esto es de suma importancia para mejorar los sitios activos del catalizador. Se puede observar en la tabla que el área superficial aumenta con el contenido de  $\text{ZrO}_2$  para las composiciones de 80/20 y 70/30, y decrece para 60/40.

**Tabla 4.1.-** Propiedades texturales de los catalizadores.

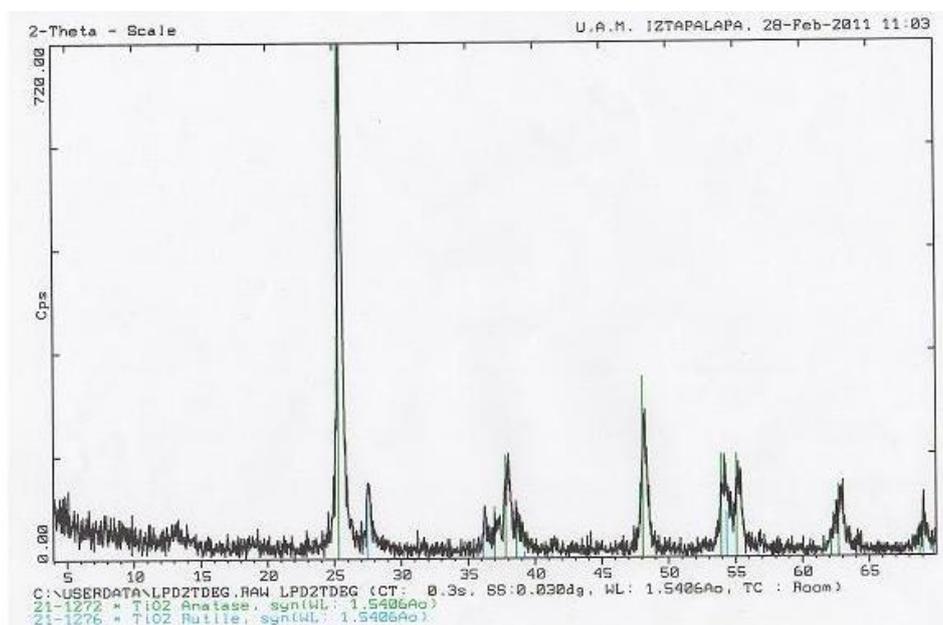
Catalizador	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) $\pm 0.01$	Tamaño promedio de poros ( $\text{Å}$ ) $\pm 0.01$
DP-25	55	18.2
80/20 ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ )	491	81.32
70/30 ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ )	512	90.3
60/40 ( $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ )	345	50.4

#### 4.1.2.-Difracción de rayos X (DRX)

Se caracterizaron por DRX los catalizadores sintetizados por el método sol-gel y el  $\text{TiO}_2$  DP-25. La fase del  $\text{TiO}_2$  que se buscó durante la caracterización fue la anatasa, ya que para que el catalizador sea fotoactivo su energía de banda prohibida debe ser suficiente para presentar cierta estabilidad electrónica, esta propiedad la presenta el  $\text{TiO}_2$  en esta fase.

#### $\text{TiO}_2$ DP-25

En el difractograma de la Figura 4.1 se puede apreciar que se presentan picos característicos a la fase cristalina, la fase anatasa se encuentra presente, para corroborar esto se obtuvieron las distancias interplanares de los picos más característicos utilizando la Ley de Bragg. Estas distancias se compararon con las reportadas en la tarjeta 21-1272, que es una huella digital de la muestra, obteniendo que la fase anatasa si está presente.



**Figura 4.1.-** Difractograma del  $\text{TiO}_2$  DP-25.

Catalizadores sintetizados por el método sol-gel

El Difractograma de la Figura 4.2 se aprecia que cuando se tiene una relación 80/20 de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  están presentes picos característicos a la fase cristalina, además que

TiO<sub>2</sub> presenta picos de la fase anatasa. Los picos que representan al ZrO<sub>2</sub> no están muy marcados.

Para las muestras que tienen una relación 70/30 y 60/40, la forma de los picos es característica a una estructura amorfa. En los catalizadores de óxidos mixtos esto indicaría que no ocurre la cristalización de alguno de los óxidos de zirconio o de titanio por separado. Para estas dos muestras se aprecian algunos picos que representan el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa y otros tantos el ZrO<sub>2</sub>, estos no se pueden apreciar adecuadamente por la estructura amorfa de la muestra.

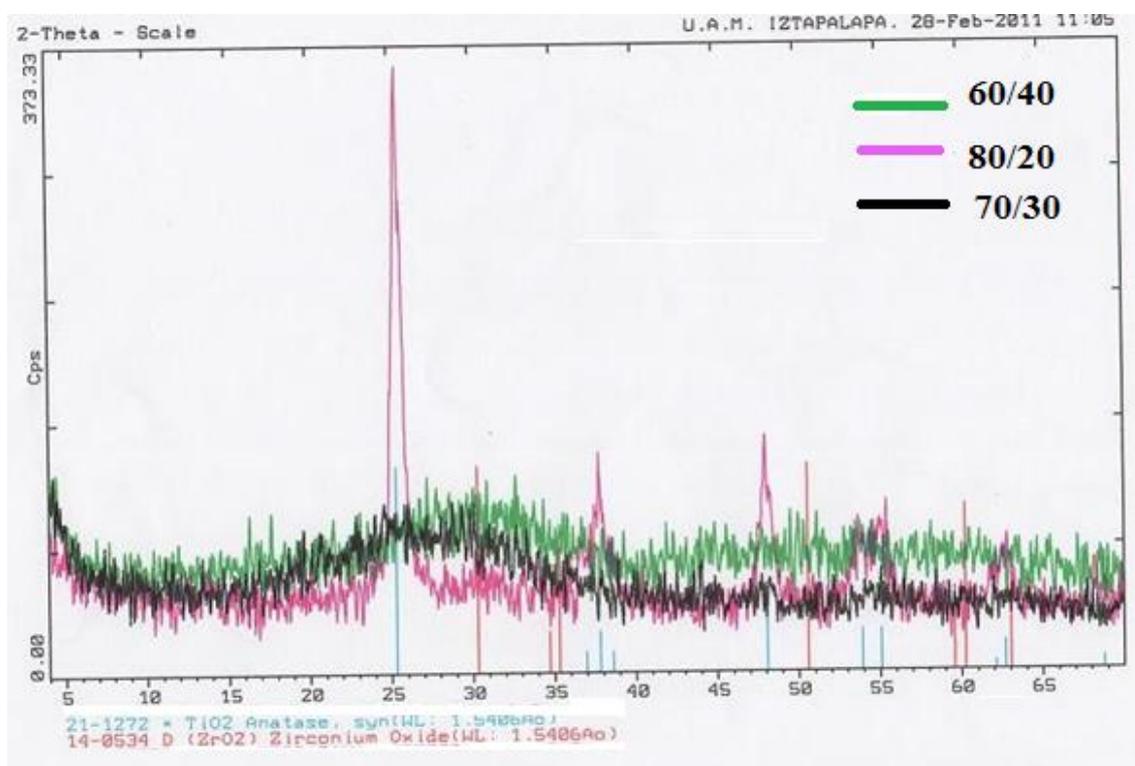


Figura 4.2.- Difractograma de catalizadores sintetizados.

#### 4.1.3-Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Como se mencionó en el capítulo 1, la EBP juega un papel importante para la fotodegradación, el catalizador debe tener una EBP en un rango de 3.0 eV- 3.7 eV. Lo que se desea al sintetizar el catalizador TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> es que la EBP disminuya, la disminución de esta variable daría como resultado que el catalizador se activara con menor cantidad de energía, para conocer este valor se utiliza la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.

Los valores obtenidos para las distintas relaciones de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , son los siguientes:

**Tabla 4.2.-** Valor de la Energía de Banda prohibida para los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ .

Relación $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	EBP (eV)
DP-25	3.07
60/40	2.92
70/30	2.87
80/20	2.83

Los materiales sintetizados  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  con el método de sol-gel presentaron una cristalinidad baja, comparados con el catalizador de referencia  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , este catalizador presenta dos fases: anatasa y rutilo. La fase anatasa se encontró en mayor proporción (75%) que la fase rutilo (25%), sugiriéndose que la fase anatasa es la parte activa durante la fotorreacción. En cuanto a las propiedades texturales, los catalizadores  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  presentaron una mayor área superficial y tamaño de poro que el catalizador comercial  $\text{Ti-P25}$ , lo que aparentemente representa una mayor área activa. Para los materiales  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  los valores de EBP disminuyeron conforme el porcentaje de óxido de Zirconio incremento, y su valor fue menor que la EBP del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , indicando que los materiales sintetizados podrían ser más fotoactivos que el catalizador comercial.

## 4.2.-Estudios de fotocatalisis

Como se repitió anteriormente, en este estudio se obtuvieron las mejores condiciones de operación para los procesos de foto y sono degradación catalítica y posteriormente a esas condiciones se llevó a cabo la sinergia de ambas tecnologías, para dicho análisis se utilizó el catalizador comercial DP-25. En esta sección se muestran los resultados de la obtención de las condiciones óptimas y la subsecuente comparación entre los distintos procesos.

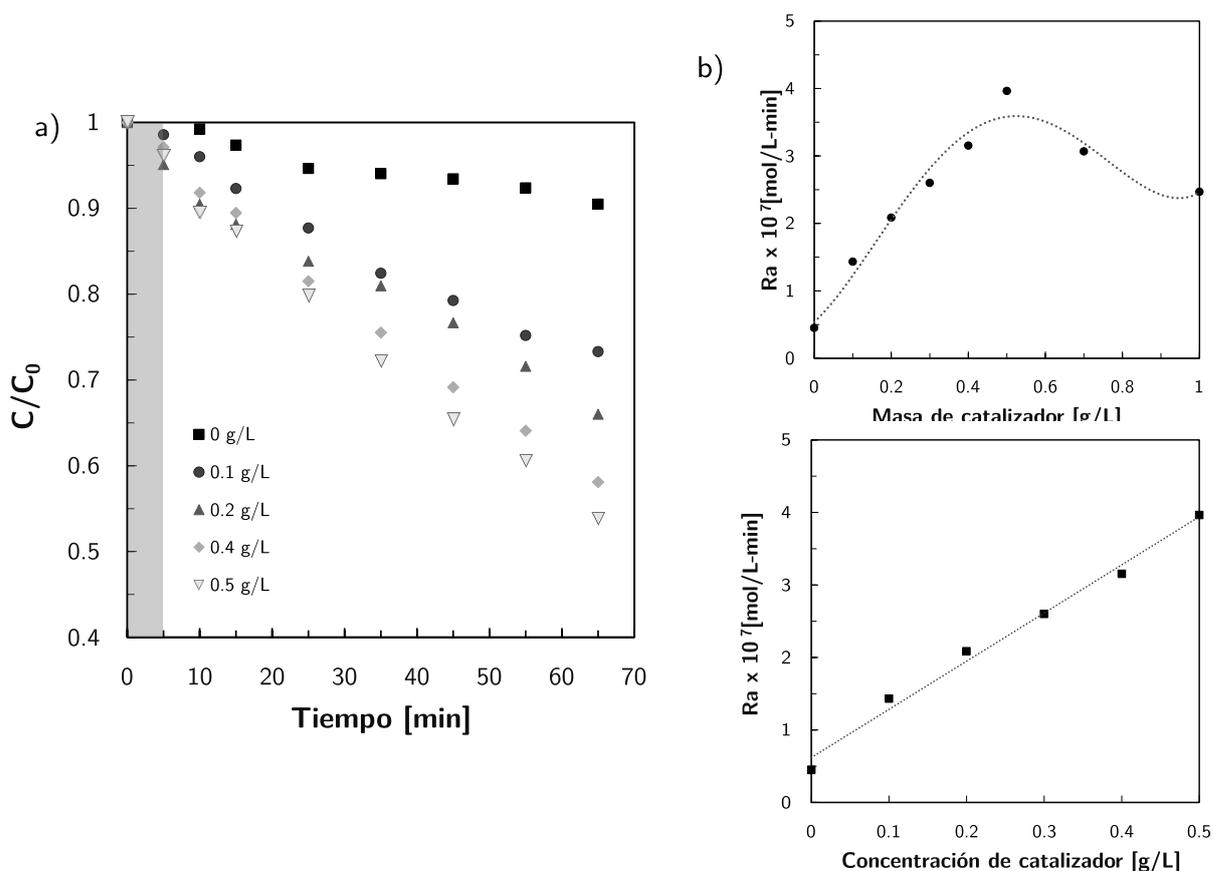
### 4.2.1.-Efecto de la masa de catalizador

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento en el proceso de fotodegradación de RB al variar la masa de catalizador utilizando un catalizador comercial, se puede observar claramente que al aumentar la masa de catalizador la velocidad de reacción aumenta hasta alcanzar un máximo en 0.5 g/L (Figura 4.3 b). Cabe destacar que la zona sombreada corresponde al tiempo de adsorción de los colorantes en ausencia de luz. Se ha observado que cuando se utiliza un exceso de catalizador existe aglomeración de partículas y la actividad catalítica disminuye debido a una no adecuada fotoexcitación de los electrones por una obstrucción de luz visible o UV hacia la superficie catalítica y, por lo tanto, se promueve la disminución de sitios activos disponibles para la mineralización de la molécula contaminante; este tipo de comportamiento es característico en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos y ha sido reportado por diversos autores [43,44,45,46,47,48].

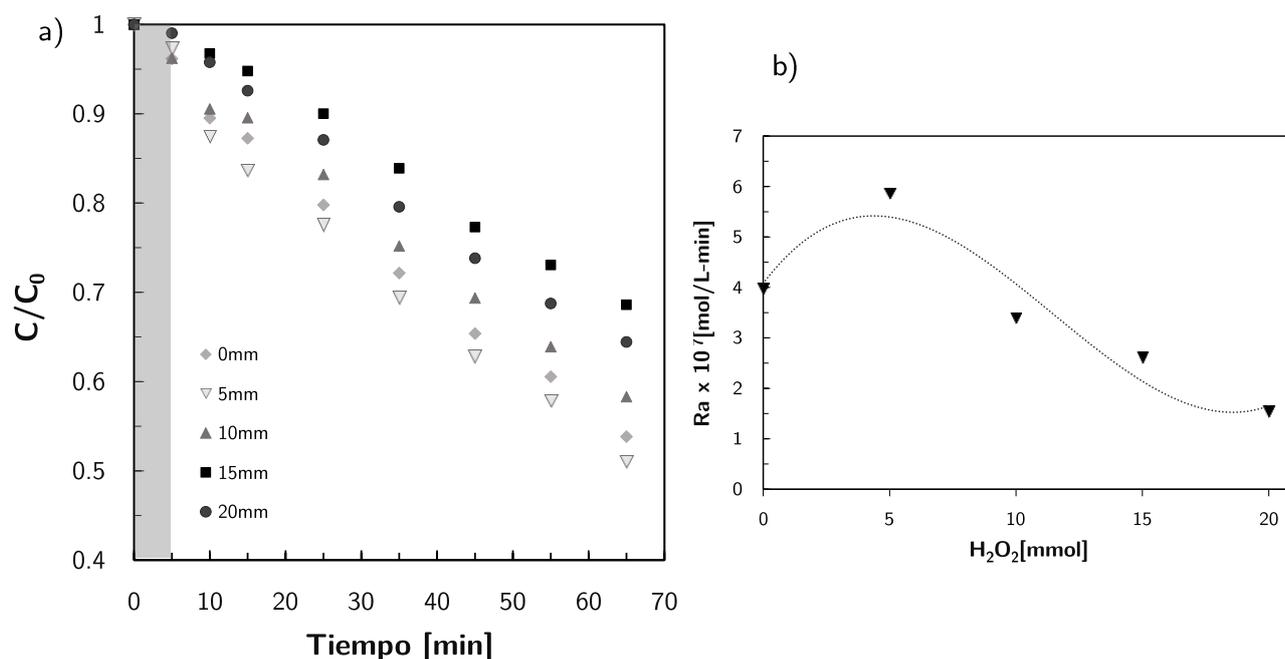
### 4.2.2.-Efecto de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento en el proceso de fotodegradación de RB al variar la concentración de peróxido de hidrogeno, utilizando un catalizador comercial, se puede observar claramente que la tasa de degradación de RB varía en función de la cantidad de peróxido y alcanza un valor optimo en 5mmol/L. La recombinación de electrones / sitio es un problema en la degradación fotocatalítica en presencia de TiO<sub>2</sub>, una estrategia para inhibir el proceso de recombinación electrón-sitio es añadir otros aceptores de electrones para la reacción. Cuando está presente a una concentración baja, el peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de degradación, un hecho que podría atribuirse a una captura adecuada de electrones de peróxido de hidrógeno que impide la recombinación de e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup> y por lo tanto aumentar las posibilidades de formación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador.

Sin embargo, cuando aumenta la concentración de  $H_2O_2$ , el aceptor de electrones reacciona con los radicales hidroxilo, y limita la degradación. Además, el  $H_2O_2$  puede modificar la superficie de  $TiO_2$  y probablemente disminuir su eficiencia fotocatalítica. Por tal motivo es necesario determinar la dosis óptima de dicha variable la cual depende del tipo y la concentración de contaminante a degradar, diversos autores han reportado valores para esta variable en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [49,50,51, 52, 53].



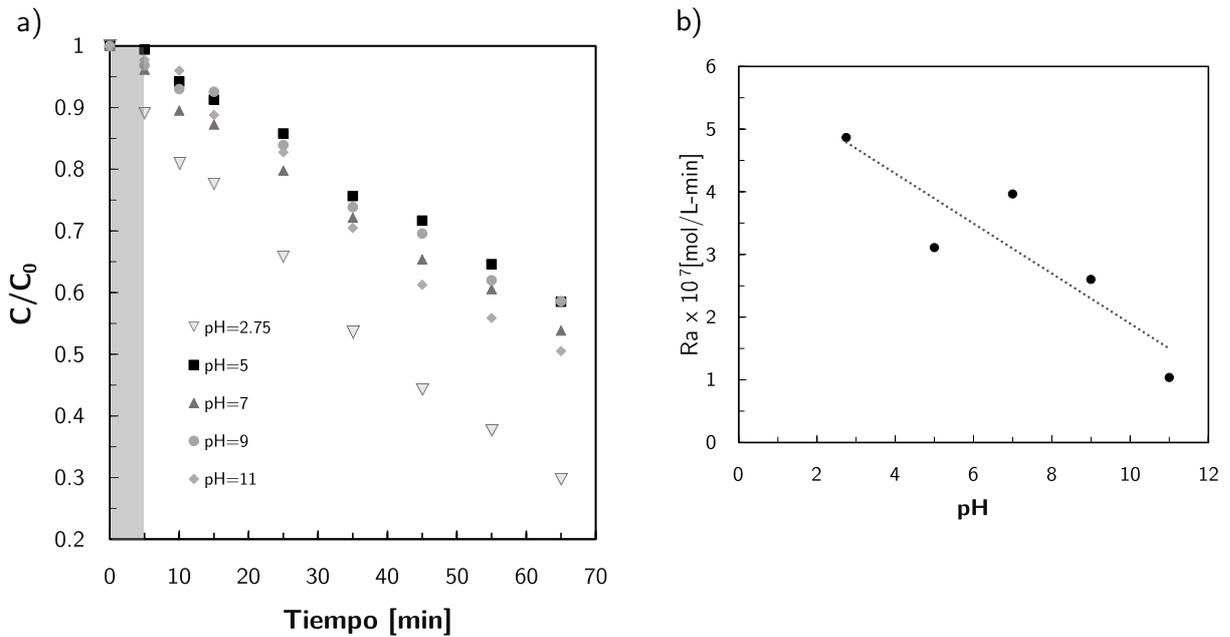
**Figura 4.3.-** Fotocatálisis, Variación de la masa de catalizador (DP-25), a) Perfil adimensional de degradación de RB, b) Variación de la tasa de degradación inicial en función de la masa de catalizador ( $V_{\text{Solución}}=200\text{ml}$ ,  $C_{\text{RB}}= 10\text{ppm}_C$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$ ,  $\text{pH}\approx 7$ ,  $T_{\text{amb}}$ ).



**Figura 4.4.-** Fotocatálisis, Variación de la concentración de  $H_2O_2$  a) Perfil adimensional de degradación de RB (DP-25), b) Variación de  $Ra$  en función de la concentración de peróxido de hidrógeno ( $V_{Solución}=200ml$ ,  $m_{cat}=0.5g/L$ ,  $C_{RB}=10ppm_C$ ,  $pH \approx 7$ ,  $T_{amb}$ ).

#### 4.2.3.-Efecto de la variación del pH

Otra de las variables que afecta significativamente la eficiencia del proceso fotocatalítico es el pH, en la Figura 4.5 se muestra el comportamiento de la degradación de RB al variar dicha variable. Además, se puede observar que la degradación se favorece sobre pH de mayor acidez. La variación de pH puede influir en la adsorción de moléculas de colorante sobre las superficies de  $TiO_2$ . Según el punto de carga de  $TiO_2$ , su superficie está presumiblemente cargada positivamente en solución ácida y cargada negativamente en solución alcalina. El grado de atracción electrostática o repulsión entre la superficie de la fotocatalizador y las formas iónicas de molécula orgánica puede variar con el cambio en el pH de la solución, lo cual puede resultar en la mejora o la inhibición de la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos en presencia de  $TiO_2$ . Para el caso de este sistema se puede suponer que la superficie de  $TiO_2$  se encuentra cargada positivamente y que la RB puede adsorberse en sitios tanto ácidos como básicos, reaccionando en mayor cantidad en los sitios ácidos y presumiblemente en el caso de la solución alcalina sería de esperar que la generación de radicales  $OH\cdot$  es mayor debido a la presencia de iones hidroxilo disponibles en la superficie de  $TiO_2$ .



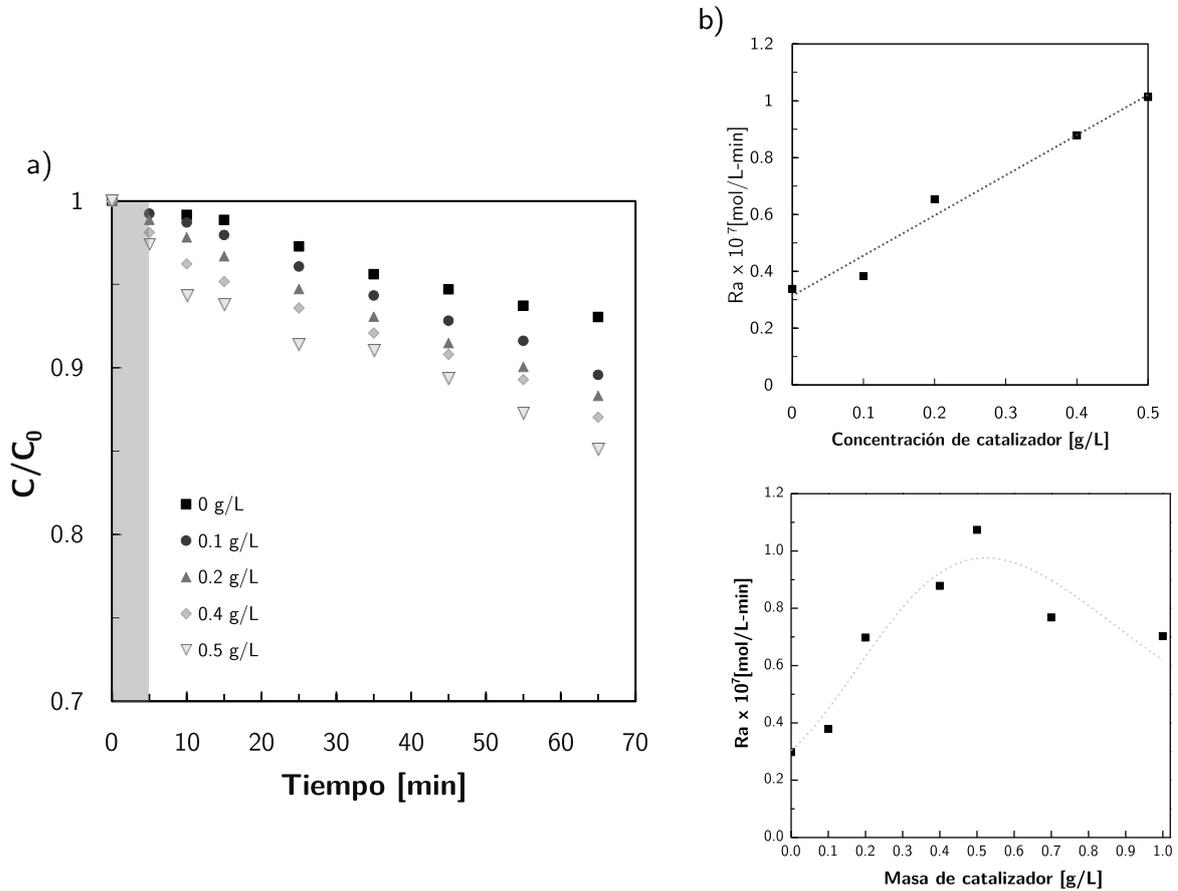
**Figura 4.5.-** Fotocatálisis, Variación del pH a) Perfil adimensional de degradación de RB (DP-25), b) Variación de Ra en función del pH ( $V_{\text{Solución}}=200\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{g/L}$ ,  $C_{\text{RB}}=10\text{ppm}_C$ ).

### 4.3.-Estudios de sonocatálisis

#### 4.3.1.-Efecto de la masa de catalizador

En la Figura 4.6 se muestra el comportamiento en el perfil de sonodegradación de RB utilizando un catalizador comercial y modificando la cantidad de catalizador agregado al sistema. Al igual que en el proceso fotocatalítico la degradación aumenta con el aumento de la carga del catalizador y alcanza un rango óptimo. Más allá de este óptimo, la degradación se ralentiza y a partir de entonces permanece más o menos constante o incluso disminuye. El aumento en la eficiencia de degradación al incrementar la masa de catalizador se atribuye al aumento del número de sitios catalíticos, a una mayor producción de radicales  $\text{OH}\cdot$  y una interacción más eficaz con el medio. La adición de la cantidad apropiada de partículas de catalizador en la solución proporciona más sitios de nucleación para las burbujas de cavitación en su superficie. Esto dará lugar a disminución de los umbrales de cavitación responsables del aumento en el número de burbujas cuando el líquido se irradia por US. El incremento en el número de burbujas de cavitación incrementa la pirolisis del agua y por tanto la degradación sonocatalítica de RB. Cualquier aumento adicional en la concentración de catalizador más allá del óptimo sólo se traducirá en una aglomeración de partículas limitando así el número de sitios activos sobre la superficie. Además, una mayor concentración de las partículas en suspensión también puede

perturbar la transmisión de los ultrasonidos en un medio acuoso. Por lo tanto, ningún aumento adicional en la degradación del contaminante se observa más allá de la dosificación óptima, dicho valor óptimo ha sido reportado por algunos autores [54, 55,56].

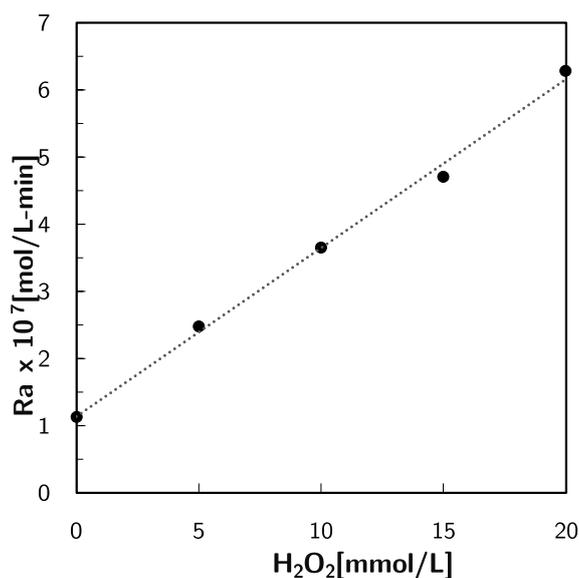


**Figura 4.6.-** Sonocatálisis, Variación de la masa de catalizador (DP-25), a) Perfil adimensional de degradación de RB, b) Variación de  $Ra$  en función de la  $m_{cat}$  ( $V_{Solución}=200ml, C_{RB}= 10ppm_C, C_{H_2O_2}=0, pH \approx 7$ )

#### 4.3.2.-Efecto de la concentración de $H_2O_2$

El peróxido de hidrógeno se puede utilizar como una fuente adicional de radicales hidroxilo para aumentar las tasas globales de degradación. En la Figura 4.7 se estudió el efecto ocasionado en la degradación ultrasónica de RB en presencia de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno que van desde 0 a 20 mmol / L. En presencia de ultrasonidos, el peróxido de hidrógeno se descompone fácilmente en radicales hidroxilo. Los resultados muestran que la tasa de eliminación aumenta con un aumento en la concentración de  $H_2O_2$  hasta el rango estudiado de 20mmol/ L. El

aumento en la velocidad de degradación sonoquímica se atribuye a la formación de más radicales hidroxilo a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno. En la literatura se reporta una disminución en la tasa de degradación en presencia de altas concentraciones de  $H_2O_2$  y se sugiere que este fenómeno es causado por un aumento en el nivel de captación de radicales hidroxilo por  $H_2O_2$ , es decir el  $H_2O_2$  reacciona con radicales hidroxilo, produciendo grupos que no favorecen la degradación del colorante [56,57], sin embargo en este estudio no se percibe ese efecto en el rango estudiado.

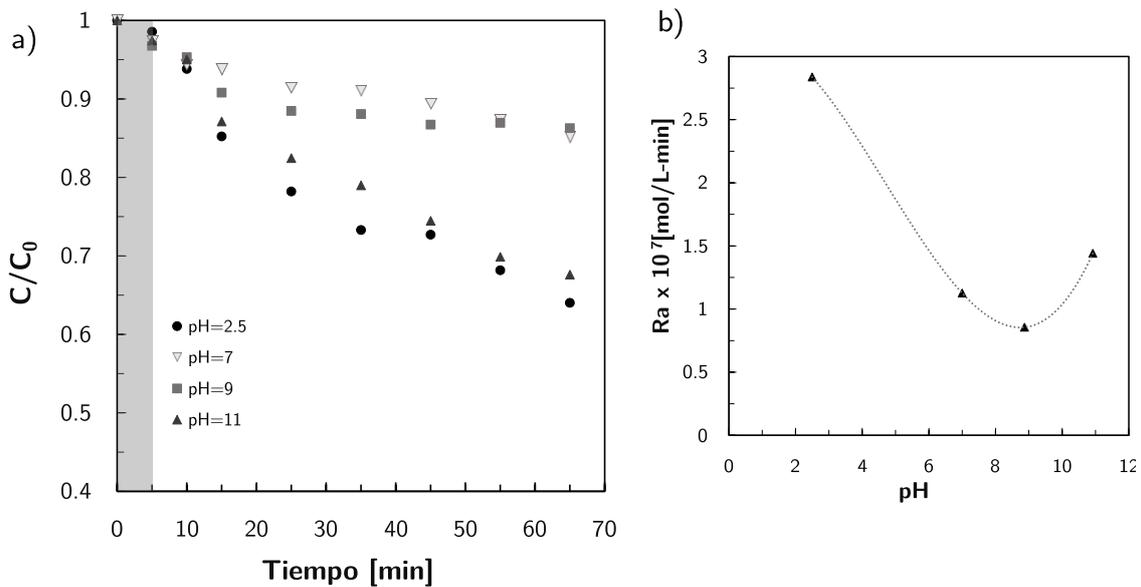


**Figura 4.7.-** Sonocatálisis, Variación de la concentración de  $H_2O_2$  en función de  $Ra$  ( $V_{\text{Solución}}=200\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{g/L}$ ,  $C_{\text{RB}}=10\text{ppm}_C$ ,  $\text{pH}\approx 7$ ).

#### 4.3.3.-Efecto de la variación del pH

Otro parámetro importante que afecta el proceso de degradación es el pH. Se investigó el efecto de los valores de pH inicial para la concentración de 10 ppm de RB a diferentes pH en el intervalo 2.5 a 11. En la Figura 4.8 se muestran los resultados del efecto del pH sobre la degradación sonoquímica de rodamina B y se puede observar que la degradación se favorece a valores de pH más bajos. El efecto observado puede atribuirse al hecho de que el potencial de oxidación de los radicales libres  $OH\cdot$  y  $H_2O_2$  es mayor en medio ácido que en condiciones básicas. Por lo tanto, la tasa de eliminación de rodamina B se incrementa con una disminución en el pH. Para la sonicación, muchos investigadores han encontrado que una disminución en el pH de la solución conlleva aumentos de las tasas de degradación sonoquímica [58].

Al llevar a cabo los experimentos para foto y sono degradación se obtuvieron las siguientes condiciones de operación óptimas:  $m_{cat}= 0.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH}=\text{ácido}$ , y la variable que difirió de los dos procesos fue la concentración de peróxido para fotodegradación fue  $C_{H_2O_2}=5\text{mmol/L}$  y para sonodegradación fue  $C_{H_2O_2}=20\text{mmol/L}$ , por tal motivo al hacer la sinergia entre las dos tecnologías se utilizaron las dos concentraciones de peróxido, y los resultados arrojaron un mayor incremento en la degradación utilizando  $C_{H_2O_2}=5\text{mmol/L}$ . Luego se procedió a realizar la comparación entre ambas tecnologías y su sinergia, a continuación de muestran los resultados.



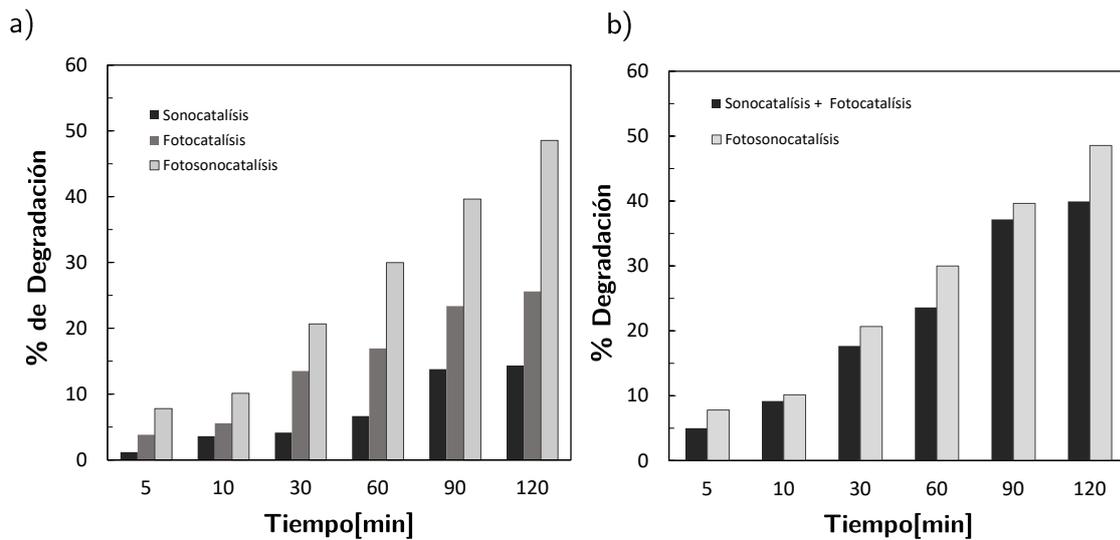
**Figura 4.8.-** Sonocatálisis, Variación del pH a) Perfil adimensional de degradación de RB (DP-25), b) Variación de Ra en función del pH ( $V_{\text{Solución}}=200\text{ml}$ ,  $m_{cat}=0.5\text{g/L}$ ,  $C_{RB}=10\text{ppm}_c$ ).

Nota: La tasa de degradación del colorante se calculó a partir de los datos para los primeros diez minutos de operación posteriores al periodo de adsorción.

#### 4.4.- Estudio sobre el efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatálisis

En la Fig. 4.9 a) se muestra % de Degradación de RB utilizando las dos tecnologías mencionadas anteriormente y su sinergia, se puede observar que el % de remoción va aumentando en el siguiente orden sonocatálisis < fotocatalisis < sinergia, mientras que en la Figura 4.9 b) se compara la suma de las dos tecnologías (fotocatalisis+sonocatálisis) vs la sinergia entre ambas, para la oxidación fotocatalítica, se puede decir que los sitios activos son bloqueados por el contaminante o sus productos de degradación intermedia y esto resulta en disminución sustancial en la cuantía de los radicales libres generados en el sistema y por lo tanto las tasas

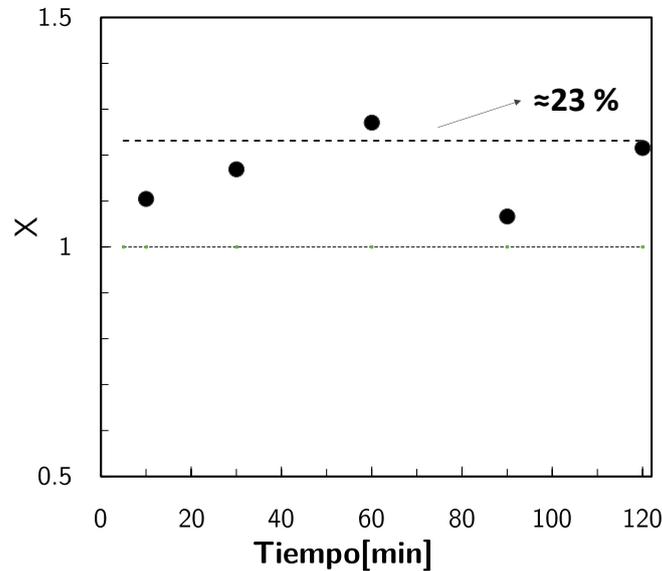
de degradación. Para la operación combinada los resultados observados indican un interesante efecto sinérgico, el grado de degradación observado es aproximadamente 50%, que es mayor en comparación a la suma de los métodos individuales. Así, la técnica combinada es capaz de eliminar los inconvenientes asociados con la operación de cada tecnología por separado, tales como limitaciones de transferencia de masa [59, 60] o la desactivación del catalizador y el resultado en general produce altos grados de degradación. Otro fenómeno que contribuiría a incrementar las tasas de degradación es la fragmentación del sólido en partículas más finas que generaría mayor superficie específica. La turbulencia generada debido a los eventos de cavitación aumenta la velocidad de reacción fotocatalítica debido a la eliminación de las limitaciones de transferencia de masa entre la fase de solución y la superficie de fotocatalizador. Los efectos de turbulencia también ayudan a evitar el bloqueo de sitios activos por medio de la regeneración de la superficie catalítica del sólido, es decir, una limpieza continua de la superficie de fotocatalizador.



**Figura 4.9.-** Comparación entre las distintas tecnologías, fotocatalisis, sonocatalisis y el efecto de la sinergia de ambas ( $V_{\text{solución}}=550\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{RB}} \approx 10\text{ ppm}_C$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5\text{mmol/L}$ ,  $\text{pH}=7$ , DP-25).

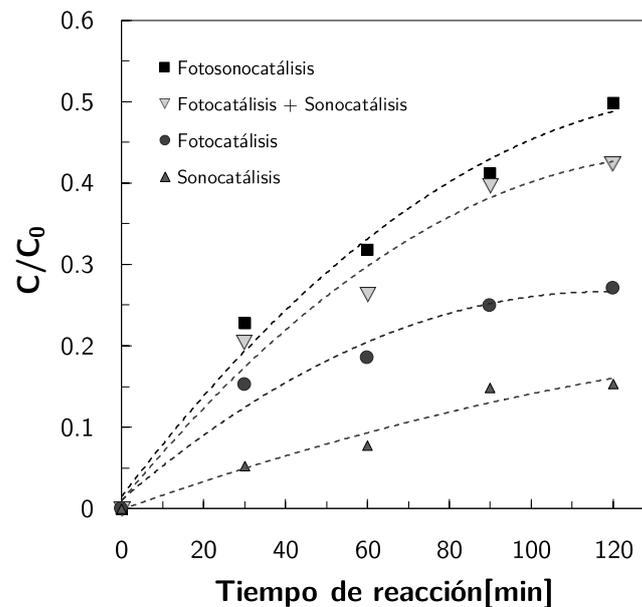
Diversos autores han encontrado efectos sinérgicos al combinar estas dos tecnologías [59,60]. En la Fig. 4.10 se puede observar un factor X que cuantifica el efecto sinérgico de los dos procesos. Si X es igual a 1, el efecto de la combinación de los dos métodos es el igual que la suma de las tecnologías utilizadas por separado; si X es mayor o menor que 1, el efecto es sinérgico o antagónico, respectivamente. La Figura 4.10 muestra los valores de X en un intervalo de 0 a 2 horas, se puede observar un efecto sinérgico en ese lapso de tiempo, y al obtener un promedio en los distintos tiempos

resulta una mejora de alrededor del 23% con respecto a utilizar los procesos individualmente.



**Figura 4.10.-** Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatalisis.

En la Figura 4.11 se pueden observar los perfiles de producción de los compuestos mineralizados e intermediarios para los distintos procesos, al igual que en Figuras anteriores, se ve claramente el efecto sinérgico de los dos procesos, ya que se producen mayor cantidad de dichos compuestos.



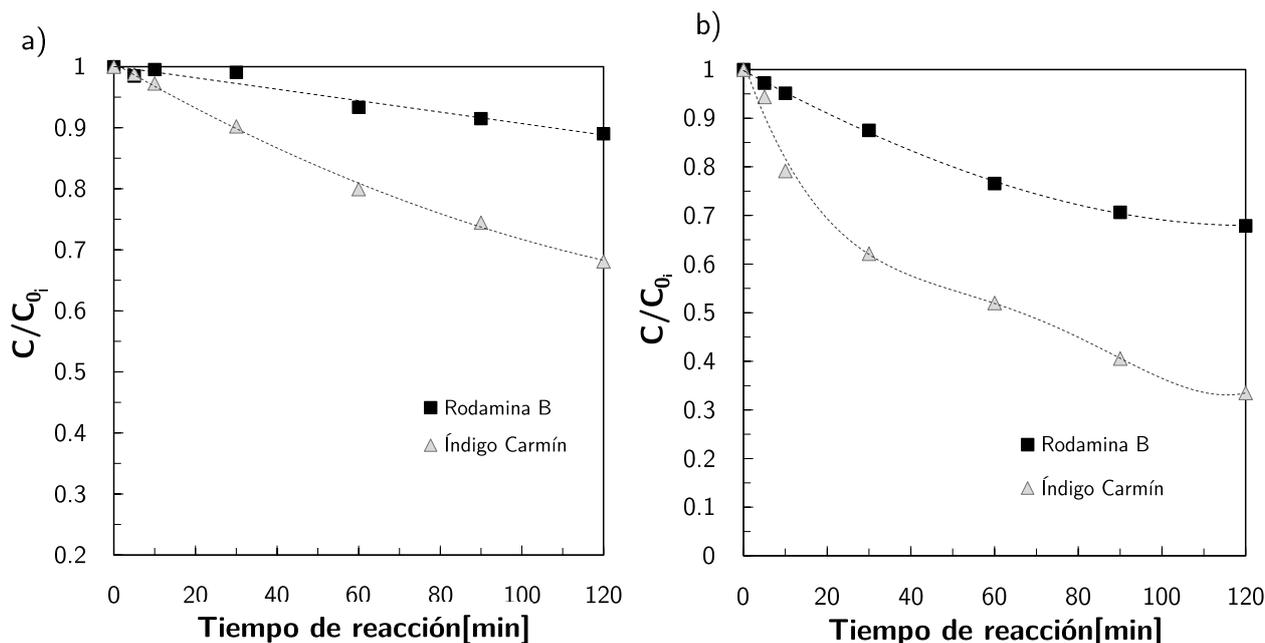
**Figura 4.11.-** Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatalisis y sonocatalisis, mineralizados + intermediarios.

#### 4.5.- Efecto de la degradación de la mezcla de dos compuestos

Dado que en los efluentes reales de las distintas industrias frecuentemente se tiene la presencia de diversos contaminantes, en este trabajo se decidió probar el efecto de la presencia simultánea en la solución de dos colorantes, Rodamina B (RB) e Índigo Carmín (IC). Se realizaron experimentos con y sin catalizador, utilizando los procesos fotocatalítico, sonocatalítico y la sinergia entre ambas tecnologías. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en las siguientes Figuras.

##### 4.5.1.-Fotocatálisis

En la Figura 4.12 se presenta el perfil de degradación del sistema RB-IC, para cuantificar adecuadamente el % de fotodegradación catalítica se llevaron a cabo experimentos sin catalizador, la Fig. a) muestra la degradación de los colorantes utilizando luz UV, mientras que la Fig. b) muestra la degradación de los compuestos usando luz UV asistida con  $\text{TiO}_2$ , en los dos gráficos se observa claramente que la tasa de degradación de los dos colorantes es significativamente distinta, en la Fig. a) el porcentaje de degradación de la RB es alrededor de 10 % mientras que para el IC es cerca del 33 % en un intervalo de 120 minutos, para la Fig. b) el porcentaje de degradación de la RB es alrededor de 35 % mientras que para el IC es cerca del 70 %, comparando ambos gráficos se nota visiblemente el efecto de agregar partículas del semiconductor, para este caso DP-25. En cuanto a las tasas de degradación de ambos compuestos, el tiempo total tomado para la decoloración de los dos tintes se puede entender mediante el estudio de la estructura de los colorantes individuales y su vía de degradación. Para el caso del IC el primer paso para su descomposición bajo la irradiación de luz UV es la extracción del anión  $\text{SO}_4^{2-}$ , el IC contiene enlaces de hidrogeno intermoleculares y por lo tanto su estructura de anillo se rompe fácilmente durante el proceso de formación del 2-amino ácido carboxílico y la subsecuente evolución a  $\text{CO}_2$  ocurre mediante las reacciones de descarboxilación de foto-Kolbe [61]. Por lo tanto, la degradación más rápida de IC se puede explicar en base a la facilidad de descarboxilación de un ácido monocarboxílico, en comparación al proceso de degradación RB que contiene intermediarios más complejos y más difíciles de romper tales como la Hidroquinona, Catecol, Benzoquinona, entre otros, algunos artículos que presentan la fotodegradación de estos dos componentes por separado han sido estudiados en diversos artículos [62, 63, 64, 65, 66, 67].

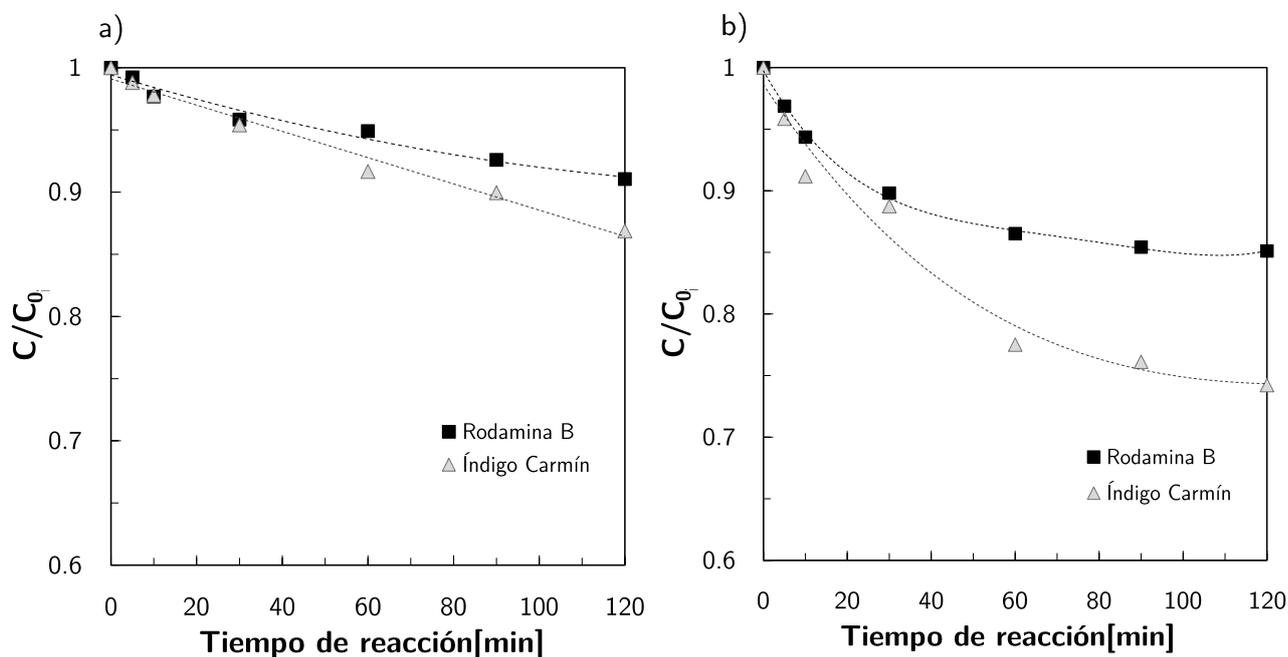


**Figura 4.12.-** Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: (a) Fotólisis  
 (b) Fotocatálisis,  $V_{\text{solución}}=550\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{RB}} \approx 5\text{ ppm}_C$ ,  $C_{\text{IC}} \approx 5\text{ ppm}_C$   
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5\text{mmol}$ , DP-25)

#### 4.5.2.-Sonocatálisis

Como se mencionó anteriormente también se llevaron a cabo experimentos utilizando únicamente ultrasonido (US), los resultados se presentan en la Figura 4.13, se llevaron a cabo experimentos para cuantificar las reacciones homogéneas y heterogéneas, la Figura 4.13 a) muestra la degradación de los colorantes utilizando US, mientras que la Figura 4.13 b) muestra la degradación de los compuestos usando luz US en sinergia con  $\text{TiO}_2$ , al igual que los resultados con luz, en estos gráficos se observan diferencias marcadas en las tasas de degradación de los dos colorantes, en la Figura 4.13 a) el porcentaje de degradación de la RB es alrededor de 6 % mientras que para el IC es cerca del 15 %, para la Figura 4.13 b) el porcentaje de degradación de la RB es alrededor de 15 % mientras que para el IC es cerca del 26 % en un intervalo de 120 minutos, por lo cual se observa el efecto ocasionado de agregar catalizador al sistema el cual no es tan significativo como en el proceso de degradación con luz. Las diferencias en las tasas de degradación pueden ser justificadas debido a la capacidad de cada molécula a ser destruida, aunque no se encontraron investigaciones en la literatura acerca del mecanismo de sonodegradación del IC, en este estudio se plantea la idea de que el la RB produce intermediarios más complejos que los intermediarios generados por el IC y por tal motivo las diferencias en las velocidades de reacción de

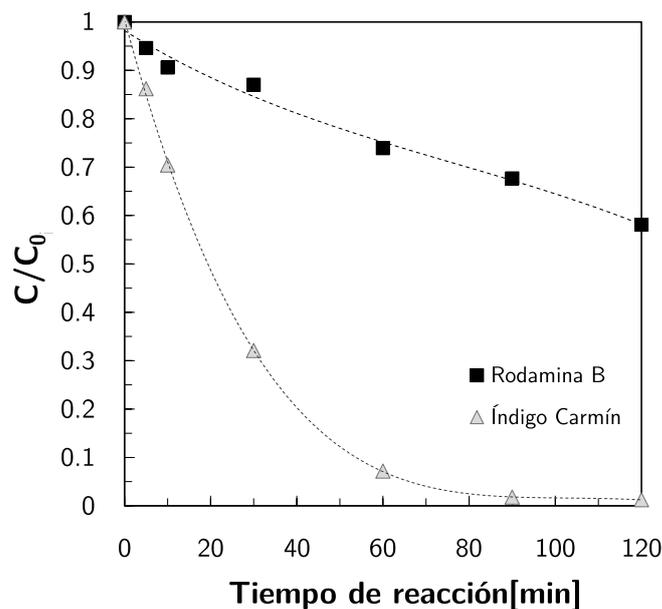
ambos compuestos, algunos artículos que presentan la sonodegradación por separado de estos dos componentes han sido estudiados en diversos artículos [68, 69, 70].



**Figura 4.13.-** Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: (a) Sonólisis  
 (b) Sonocatálisis,  $V_{\text{solución}}=550\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{RB}} \approx 5\text{ ppm}$ ,  $C_{\text{IC}} \approx 5\text{ ppm}$   
 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5\text{mmol}$ , DP-25)

#### 4.5.3.-Sinergia

A manera de comparación fue llevada a cabo la degradación simultánea de ambos compuestos utilizando la sinergia de ultrasonido, luz UV y DP-25, los resultados se muestran en la Figura 4.14, como era de esperarse, al igual que en los gráficos anteriores, el compuesto que se degradó más rápido fue el IC y después RB, esto, debido a cuestiones discutidas en los otros procesos, además se observa que el porcentaje de degradación de la RB es alrededor de 55 % mientras que para el IC es el 100 % en un intervalo de 120 minutos, por lo cual se reitera la idea de secciones anteriores, la cual muestra un marcado efecto sinérgico entre ambos procesos.



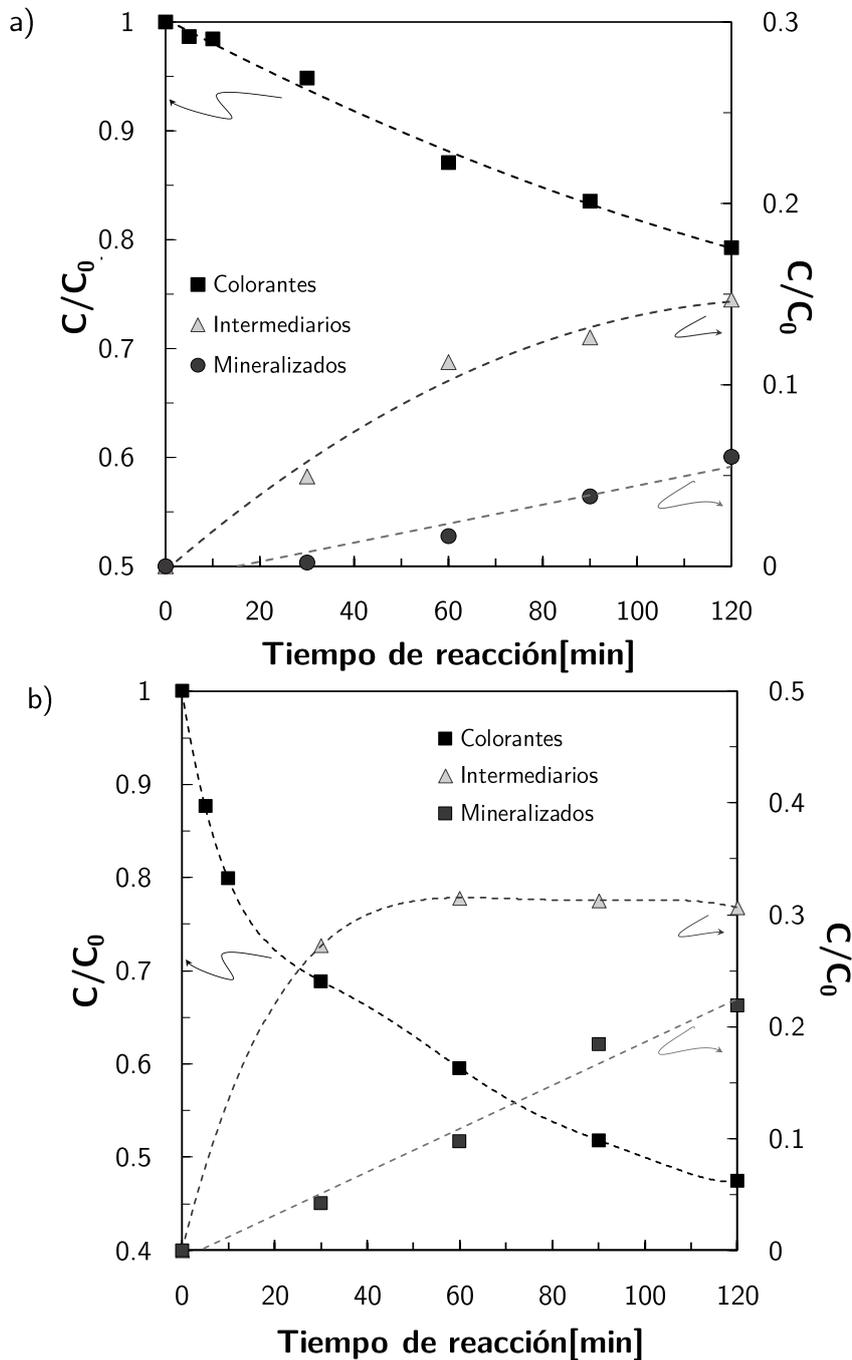
**Figura 4.14.-** Perfil de degradación vs tiempo para cada colorante: Fotonocatálisis,  $V_{\text{solución}}=550\text{ml}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g/L}$ ,  $C_{\text{RB}} \approx 5\text{ ppm}_C$ ,  $C_{\text{IC}} \approx 5\text{ ppm}_C$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5\text{mmol}$ , DP-25)

#### 4.5.4.-Comportamiento de compuestos intermedios y mineralizados

En este trabajo también se cuantificó la concentración de compuestos intermedios y mineralizados generados en los distintos procesos de degradación llevados a cabo en el estudio, y los cuales se cuantificaron con ayuda de la técnica de Carbón Orgánico Total, Las gráficas se trabajaron utilizando tres distintos agrupamientos de especies químicas o "lumps": Colorantes, Intermedios y Mineralizados, el lump de colorantes es la suma de las concentraciones del IC y RB. El lump de intermedios es la suma de todos los compuestos intermedios correspondientes al IC y RB, y por último lump de mineralizados es la suma de todos los compuestos mineralizados correspondientes al IC y RB.

En la Figura 4.15 se muestran los perfiles de degradación y generación de los distintos agrupamientos involucrados en los procesos, en la Figura 4.15 a), en relación con la fotólisis, se degradó cerca del 20% de los colorantes, 15% fue transformado a intermedios y se hace evidente que se produjo una baja mineralización, aproximadamente 5%, la Figura 4.15 b) presenta un comportamiento similar durante el proceso fotocatalítico, siendo la diferencia la concentración de todos los agrupamientos, se degradó a aproximadamente 52% de los colorantes en conjunto y se obtuvieron valores significativamente más altos para compuestos intermedios y mineralizados, 30% y 22% respectivamente. El tiempo de reacción fue de 120 minutos

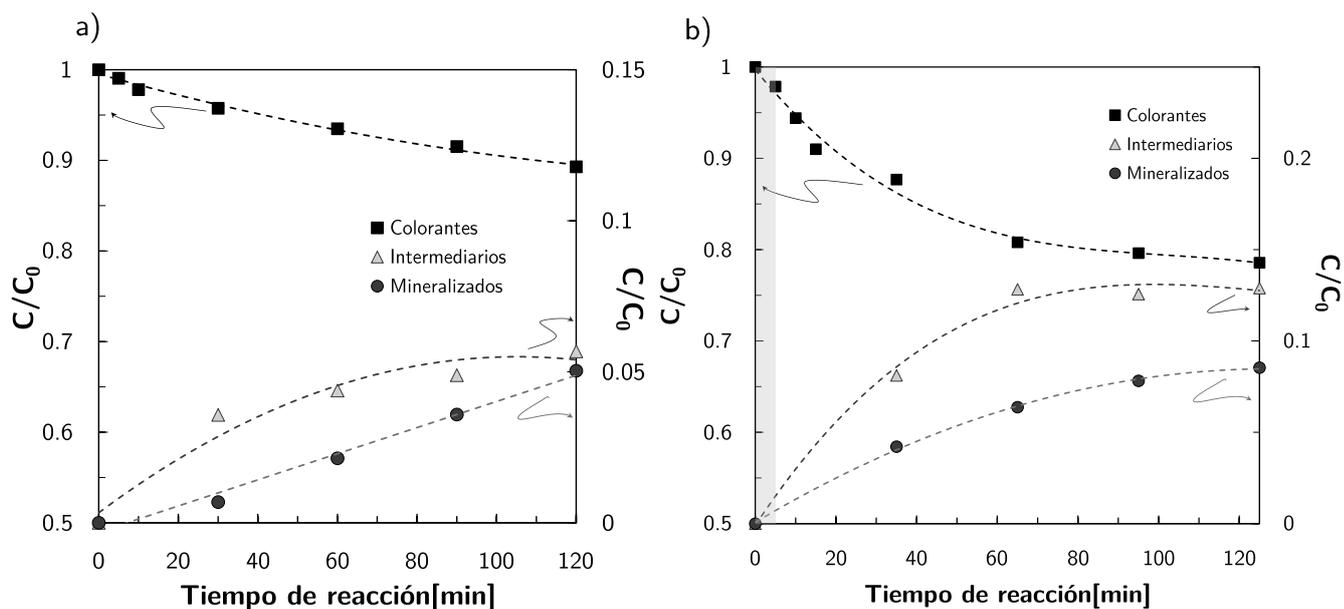
y el de adsorción en la oscuridad de 5 min, por lo tanto, se puede postular que, para degradar completamente los tintes, se requieren períodos de tiempo más largos.



**Figura 4.15.-** Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: (a) Fotólisis  
(b) Fotocatálisis

En la Figura 4.16 se presentan los perfiles de sonodegradación de la mezcla de colorantes y la producción correspondiente de compuestos intermediarios y mineralizados. Las reacciones homogéneas (en ausencia de catalizador) son presentadas en la Figura 4.16 a), y en la cual se observa que los colorantes se degradan

un 10% al cabo de 120 minutos, y con ello se produce un 5% de intermediarios y 5% de mineralizados. Al igual que en la degradación con luz UV, utilizando US, se nota un comportamiento similar al utilizar catalizador, con la marcada diferencia en el aumento del % de degradación, utilizando  $\text{TiO}_2$ , Figura 4.16 b), los colorantes se degradan un 22%, se produce un 13% de intermediarios y 9% de mineralizados, es evidente el efecto del sólido, aumentando aproximadamente al doble la capacidad de transformación.



**Figura 4.16.-** Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: (a) Sonólisis  
(b) Sonocatálisis

En la Figura 4.17 se presenta el perfil de fotonodegradación de los colorantes y la producción de compuestos intermediarios y mineralizados de ambos colorantes para la sinergia de ambos procesos, el porcentaje de degradación de los colorantes es cerca del 70% y la producción de Intermediarios y Mineralizados es aproximadamente de 53% y 17%, respectivamente, la mayor parte de los colorantes degradados es transformado a intermediarios, por lo cual para la transformación completa a mineralizados es necesario aumentar el tiempo de reacción, por otra parte, se hace evidente nuevamente el efecto sinérgico de las dos tecnologías.

Otra comparación que se puede hacer en esta sección es la de las velocidades de reacción de la RB, degradada individualmente y en una mezcla junto con otro colorante, tal comparación es presentada en la Figura 4.18.

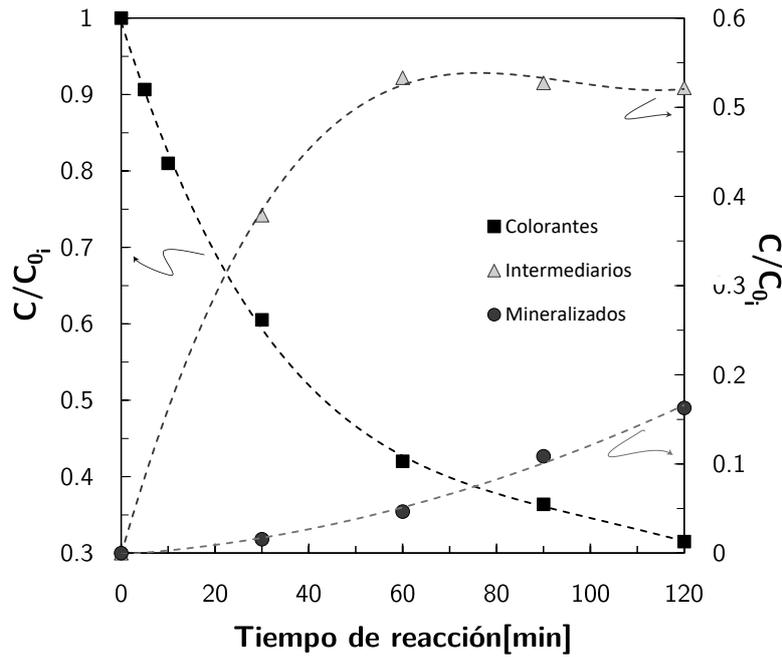


Figura 4.17.- Perfiles de concentración adimensional de los LUMPS: fotosonocatálisis

En la Figura 4.18 se puede observar que la velocidad de degradación de RB tratada individualmente es mayor que la velocidad de degradación de RB mezclada con IC, las explicaciones que se le pueden dar a dicha situación pueden ser las siguientes, la primera podrías deberse a que entre mayor cantidad de RB haya en el sistema existe mayor probabilidad de que las moléculas se adsorban y se reaccionen, y la segunda radica en que el hecho de que cuando la RB está en la mezcla con IC, el IC ha demostrado mayor facilidad de degradación, por ende mayor capacidad de adsorción de sus moléculas, por lo cual se limita la probabilidad de que moléculas de RB reaccionen.

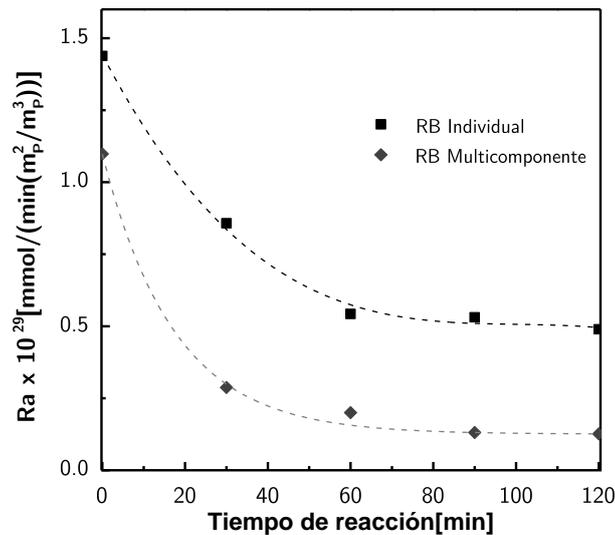


Figura 4.18.- Velocidad de fotosonodegradación de RB

## CAPÍTULO 5

### MODELADO CINÉTICO DEL SISTEMA $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

Para conocer que fotocatalizador es el más eficiente, en este capítulo se llevó a cabo la evaluación de los catalizadores de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  a las mejores condiciones de operación planteadas en secciones anteriores. Posteriormente se llevó a cabo el planteamiento de un modelo cinético que describiera adecuadamente el comportamiento de los perfiles de fotosodegradación de los colorantes y la producción de compuestos mineralizados e intermediarios.

#### 5.1.-Modelo Cinético

Para la descripción cinética de las reacciones de degradación catalítica de la Rodamina B e Índigo Carmín, se ha propuesto un esquema de reacción que considera la mineralización tanto de la molécula colorante como de los intermediarios producidos durante la reacción, se pretende que el modelo describa de manera satisfactoria el proceso de degradación de los tintes utilizando los catalizadores de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y el catalizador comercial DP-25.

En este estudio se considera un esquema triangular de reacción simplificado que agrupa todos los compuestos intermediarios, de tal forma que la mineralización de los colorantes puede ser directa o a través de la formación de intermediarios, Figura 5.1. En la Figura 5.2 y 5.3 se pueden observar algunos mecanismos de reacción propuestos para la degradación de la Rodamina B e Índigo Carmín.

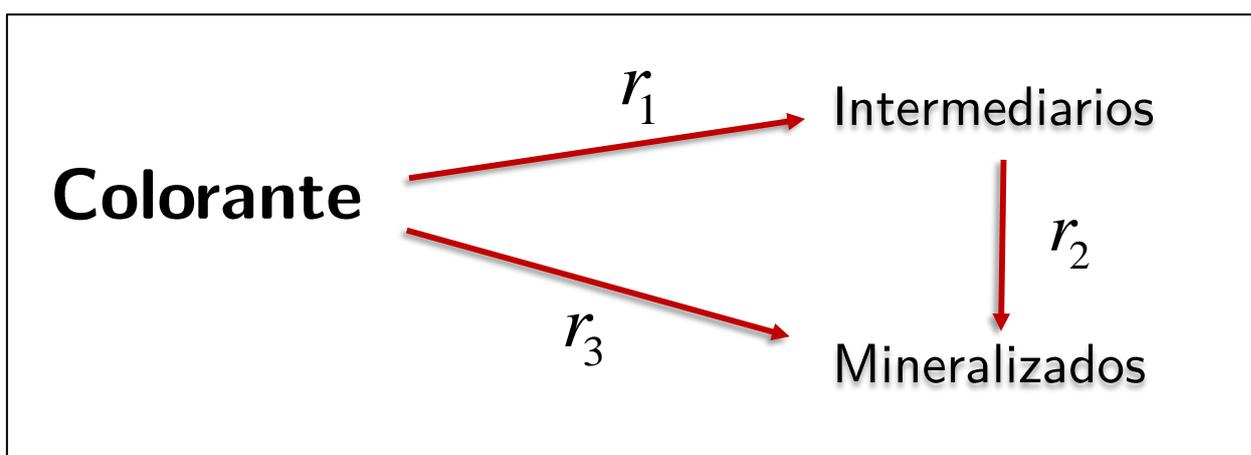


Figura 5.1.- Esquema cinético triangular para los colorantes.

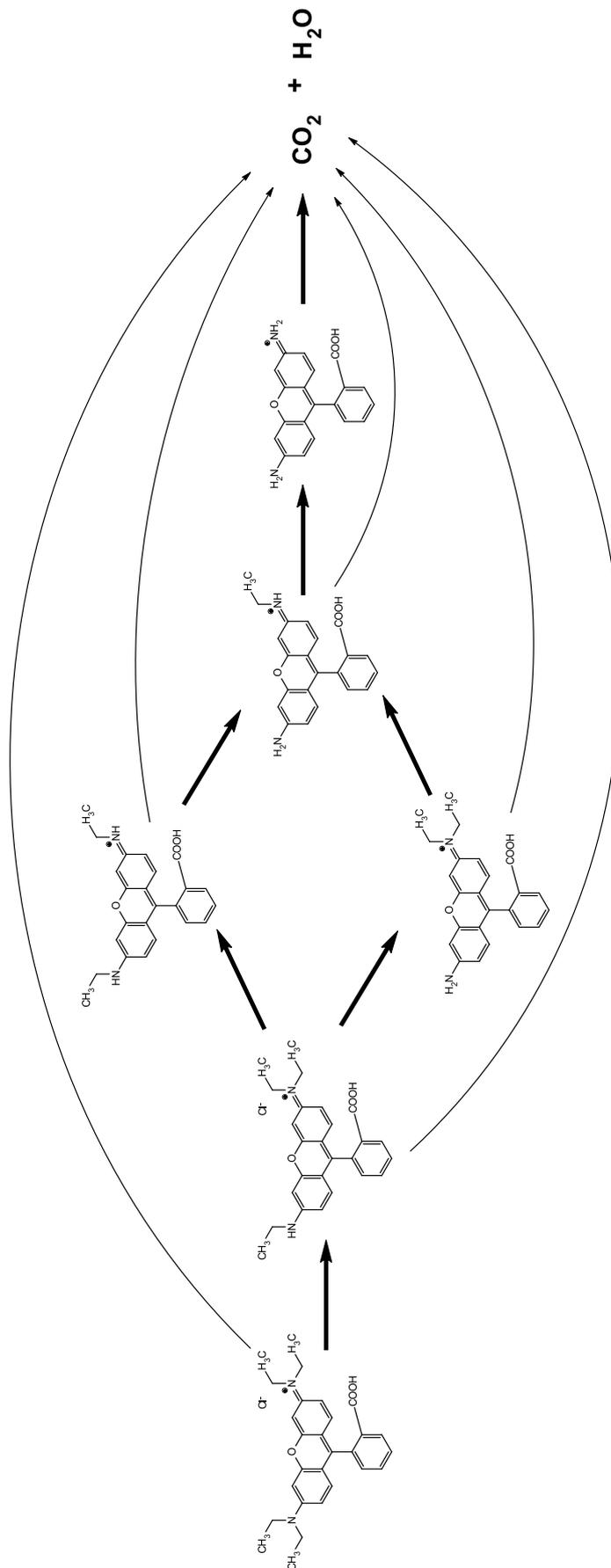


Figura 5.2.- Esquema del mecanismo de reacción para la degradación catalítica de Rodamina B [71].

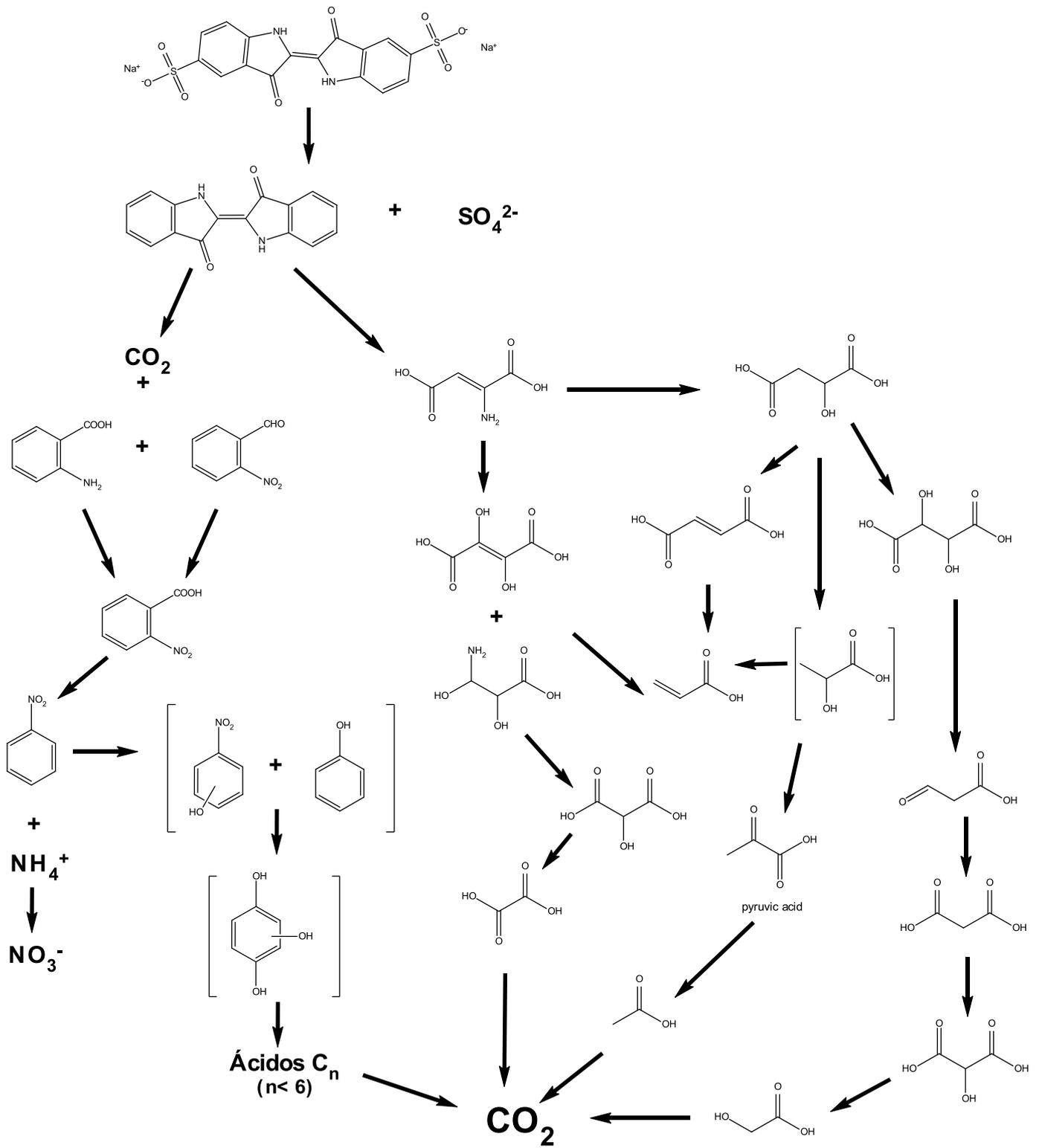
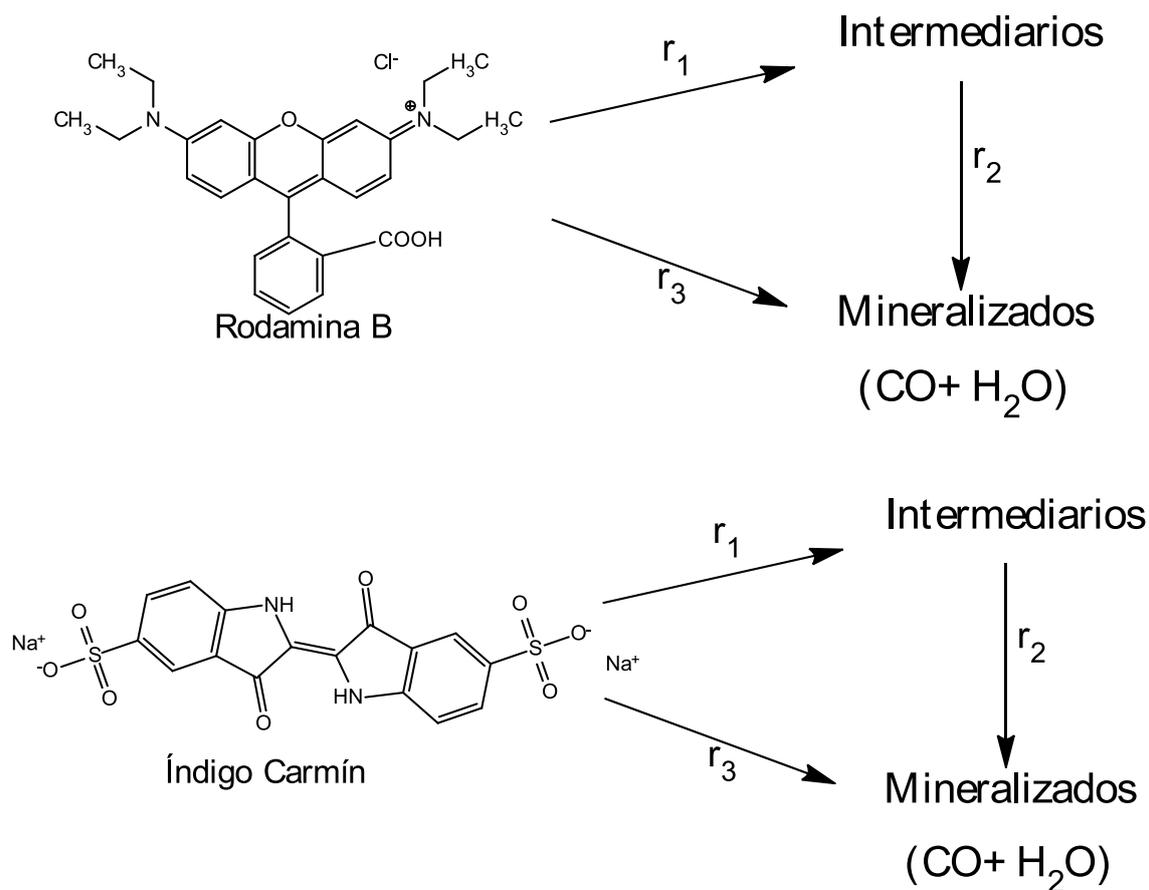


Figura 5.3.- Esquema del mecanismo de reacción para la degradación catalítica de Índigo Carmín [61].



**Figura 5.4.-** Esquema cinético de reacción triangular para la degradación de colorantes, a) Rodamina B Y b) Índigo Carmín.

Para el desarrollo del modelo, es necesaria la construcción de un mecanismo de reacción que describa la formación de los sitios activos sobre la superficie del catalizador y su interacción con las moléculas orgánicas hasta lograr su mineralización siguiendo el esquema de reacción simplificado que se presenta en la Figura 5.4.

El enfoque adoptado en este estudio incluye una cinética fenomenológica del tipo Langmuir–Hinshelwood, que considera que en un solo tipo de sitio activo se llevan a cabo la adsorción, reacción y desorción.

Una vez que se tiene el sitio catalítico, el proceso total por el que se efectúa la reacción en presencia de un catalizador se puede descomponer en una secuencia de pasos individuales:

1. Transferencia de masa (difusión) del reactivo (Rodamina B) del seno del fluido y a la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.



3. Reacción sobre la superficie del catalizador.
4. Desorción de los productos de la superficie de la partícula al seno del fluido.
5. Transferencia de masa (difusión) del producto mineralizado ubicado en la superficie externa de la partícula del catalizador al seno del fluido.

A continuación, se enlistan las suposiciones que se consideraron para desarrollar el modelo cinético:

1. La reacción sigue un esquema triangular.
2. El modelo considera reacciones homogéneas y heterogéneas.
3. Las reacciones homogéneas ocurren en el seno del fluido por acción de las longitudes de onda en el sistema que generan presencia de sitios activos capaces de degradar la molécula orgánica.
4. Las reacciones heterogéneas ocurren en la superficie del catalizador donde la adsorción, reacción y desorción se lleva a cabo en un sólo tipo sitio, siguiendo el formalismo Langmuiriano.
5. Se siguió la aproximación de pseudo-equilibrio, siendo la reacción el paso controlante para las reacciones heterogéneas.

A continuación, se presenta el modelo cinético que es aplicable para la degradación de cada colorante, se muestran las velocidades de reacción donde el sistema que considera las reacciones homogéneas y heterogéneas es el siguiente:

$$R_{ji} = r_{j_{Hom}} + r_{j_{Het}} \quad i = Min, Int$$

Donde las velocidades de reacción de la parte homogénea se expresan de la siguiente forma:

$$r_{j_{1Hom}} = -k_1 C_j^a - k_3 C_j^c$$

$$r_{j_{2Hom}} = k_1 C_j^a - k_2 C_{Int}^b$$

$$r_{j_{3Hom}} = k_3 C_j^c + k_2 C_{Int}^b \quad j = RB, IC$$

Donde  $j$  es la molécula colorante: IC o RB e Int se refiere a los compuestos intermediarios. Basados en la formulación de velocidad de reacción de Langmuir–Hinshelwood, la velocidad de reacción para la degradación de los colorantes se presenta a continuación:

$$r_{j_{1Het}} = \frac{k_{j_1} K_j C_j \bar{C}m}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n1}} = \frac{K'_{j_1} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n1}} \quad (21)$$

$$r_{j_{2Het}} = \frac{k_{j_2} K_{Int} C_{Int} \bar{C}m}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n2}} = \frac{K'_{j_2} C_{Int}}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n2}} \quad (22)$$

$$r_{j_{3Het}} = \frac{k_{j_3} K_j C_j \bar{C}m}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n3}} = \frac{K'_{j_3} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n3}} \quad (23)$$

$$j = RB, IC$$

Donde:

$$K'_{j_1} = k_{j_1} K_j \bar{C}m \quad K'_{j_2} = k_{j_2} K_j \bar{C}m \quad K'_{j_3} = k_{j_3} K_j \bar{C}m$$

Nota: no se considera a la reacción como reversible, debido a que la termodinámica nos indica que las reacciones son irreversibles. El valor de  $n_i$  debe ser siempre igual o mayor a 1, ya que indica el número de sitios que participan en la reacción catalítica.

La velocidad de reacción total, para cada ruta de reacción, está dada por las siguientes relaciones:

$$R_j = \frac{dC_j}{dt} = -r_{j_{1Het}} - r_{j_{3Het}} + r_{j_{1Hom}} \quad (24)$$



$$R_j = - \left( \frac{K'_{j_1} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_1}} + \frac{K'_{j_3} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_3}} + k_1 C_j^a + k_3 C_j^c \right) \quad (25)$$

$$R_{j_{Int}} = \frac{dC_{j_{Int}}}{dt} = r_{j_{1Het}} - r_{j_{2Het}} + r_{j_{2Hom}} \quad (26)$$

$$R_{j_{Int}} = \frac{K'_{j_1} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_1}} - \frac{K'_{j_2} C_{Int}}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_2}} + k_1 C_j^a - k_2 C_{Int}^b \quad (27)$$

$$R_{j_{Min}} = \frac{dC_{j_{Min}}}{dt} = r_{j_{2Het}} + r_{j_{3Het}} + r_{j_{3Hom}} \quad (28)$$

$$R_{j_{Min}} = \frac{K'_{j_2} C_{Int}}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_2}} + \frac{K'_{j_3} C_j}{(1 + C_j K_j + C_{Int} K_{Int} + C_{Min} K_{Min})^{n_3}} + k_3 C_j^c + k_2 C_{Int}^b \quad (29)$$

Donde  $R_{j_i}$  es la tasa de reacción del colorante  $j$  del componente  $i$  (*Min* o *Int*) con unidades de  $(mmol / min / (m^2 - m^{-3}))$ ,  $K'_{j_i}$  es la constante cinética para el componente  $i$  con unidades  $(1/min)$ ,  $K_i$  es la constante de adsorción para el componente  $i$  con unidades de  $(L/mg)$ .

El sistema de reacción empleado en la fase experimental es un reactor de lotes, una ecuación de equilibrio para cada componente  $i$  puede expresarse como sigue.

$$R_j = \frac{V}{S_g N_p} \frac{dC_j}{dt}$$

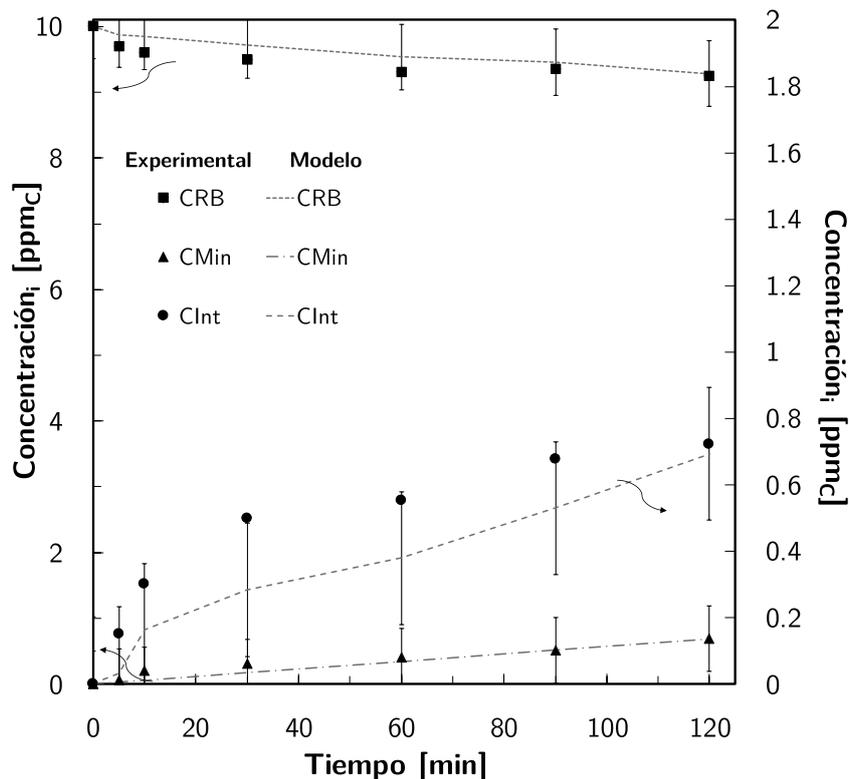
Donde  $V$  es el volumen del reactor con unidades  $m^3$ ,  $S_g$  es una relación entre el área superficial efectiva y el volumen de la partícula en  $m^2 / m^3$ ,  $N_p$  el número de partículas, y  $t$  es el tiempo en minutos.

## 5.2.-Estimación de parámetros cinéticos

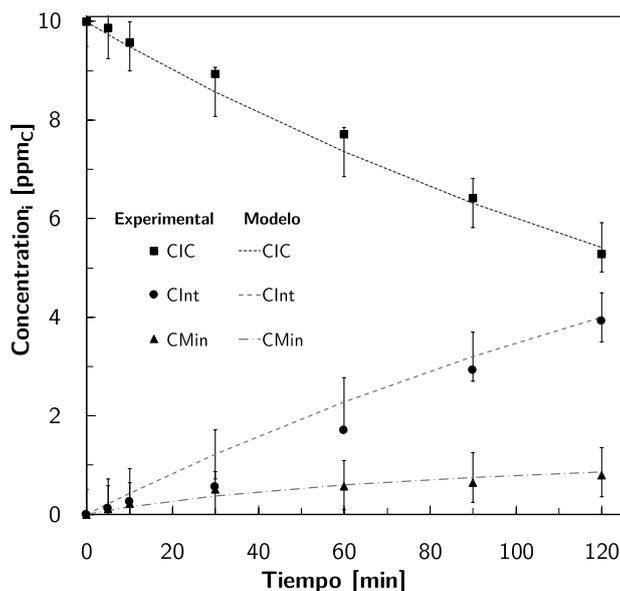
La estimación de constantes de adsorción y constantes cinéticas se obtiene utilizando un método de minimización de Levenberg-Marquardt programado en un código en ambiente Fortran y se llevó a cabo para los procesos de fotosonodegradación homogéneos y heterogéneos.

### 5.2.1-Perfiles de concentración homogéneos

En la figura 5.5 y 5.6 se muestran los perfiles de concentración de los distintos compuestos involucrados en el proceso, se presentan los perfiles experimentales y los perfiles ajustados resultantes del modelo cinético. Se puede observar que los datos experimentales homogéneos siguen un comportamiento similar al modelo cinético tipo ley de potencia para los dos casos trabajados en esta sección, Rodamina B e Índigo Carmín.



**Figura 5.5.-** Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonólisis de Rodamina B, compuestos intermedios y compuestos mineralizados.



**Figura 5.6.-** Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotosonólisis de Índigo Carmín, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros obtenidos para la cinética homogénea con uso de luz UV y ultrasonido, para cada colorante tratado. Para los dos casos se presentan comportamientos similares, podemos observar que el coeficiente cinético con el valor más alto es  $k_1$  en comparación con  $k_2$  y  $k_3$ , por lo cual se puede asumir que los colorantes se degradan preferentemente a compuestos intermediarios, con respecto a  $k_2$  se puede observar que su valor es pequeño para los dos casos, con lo cual se puede concluir que hay generación de intermediarios que no son capaces de ser mineralizados.

**Tabla 5.1.-** Parámetros cinéticos y órdenes de reacción, para la Fotosonólisis.

Parámetro	Valor Estimado	
	Rodamina B	Índigo Carmín
$k_1$ (1/min)	1.078740E-04	3.534238E-03
$k_2$ (1/min)	5.035938E-05	2.035841E-05
$k_3$ (1/min)	6.558410E-06	7.202724E-04
$a$	1.755000E+00	1.056460E+00
$b$	1.054503E+00	1.400000E+00
$c$	1.614000E+00	1.100000E+00

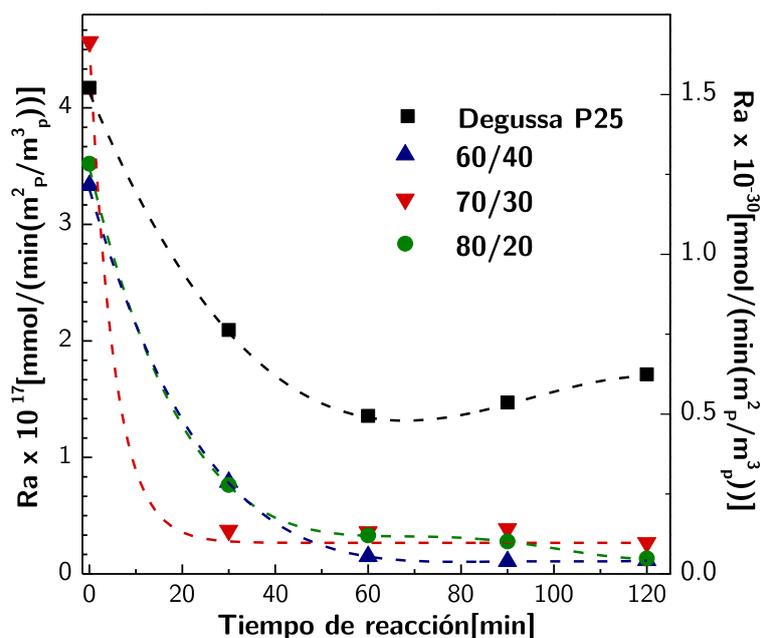
Para justificar que el porcentaje de reacción de un colorante es mucho mayor que el

otro, se puede observar el comportamiento de los coeficientes  $k_3$  y  $k_1$ , ya que es distinto para cada caso, su valor es mucho mayor para la degradación del Índigo Carmín que para la degradación de la rodamina, con lo que se ve más favorecida la conversión del colorante hacia compuestos intermedios y mineralizados, para ejemplificar lo dicho antes, en las figuras 5.5 y 5.6 se presentan los perfiles de concentración de la Rodamina B (RB), Índigo Carmín (IC) experimentales y estimados, además de la concentración de intermedios y mineralizados.

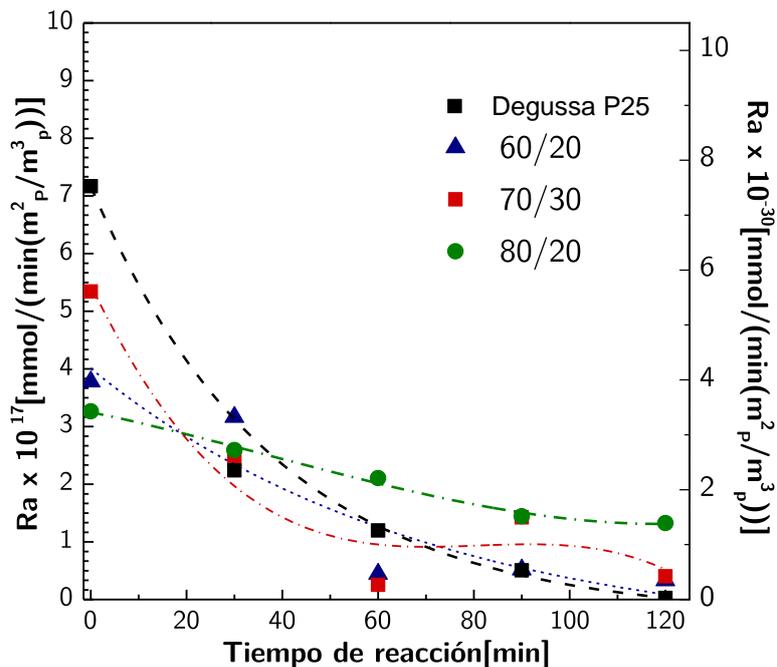
### 5.2.1-Perfiles de concentración heterogéneos

En la siguiente sección se presentan las velocidades de reacción, parámetros cinéticos y de adsorción, y perfiles de degradación, para los dos colorantes tratados, utilizando los catalizadores sintetizados en este trabajo.

Para conocer que catalizador es el más eficiente, se realizó un análisis con respecto a la velocidad de reacción de cada tinte. En la figura 5.7 y 5.8 el eje de la derecha corresponde al TiO<sub>2</sub> DP-25 mientras que el de la izquierda a los catalizadores sintetizados. Se puede observar que la velocidad de reacción para los catalizadores sintetizados (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>), es más rápida comparada con la de TiO<sub>2</sub> DP-25. Con respecto a cada catalizador sintetizado, el catalizador con composición 70/30 resulto ser el más eficiente, como se puede observar en las figuras su velocidad de reacción inicial es mayor que la de los otros dos, este comportamiento sucede para la degradación de los dos colorantes.



**Figura 5.7.-** Evaluación de catalizadores sintetizados con respecto a la velocidad de reacción de la Rodamina B, fotosonocatálisis



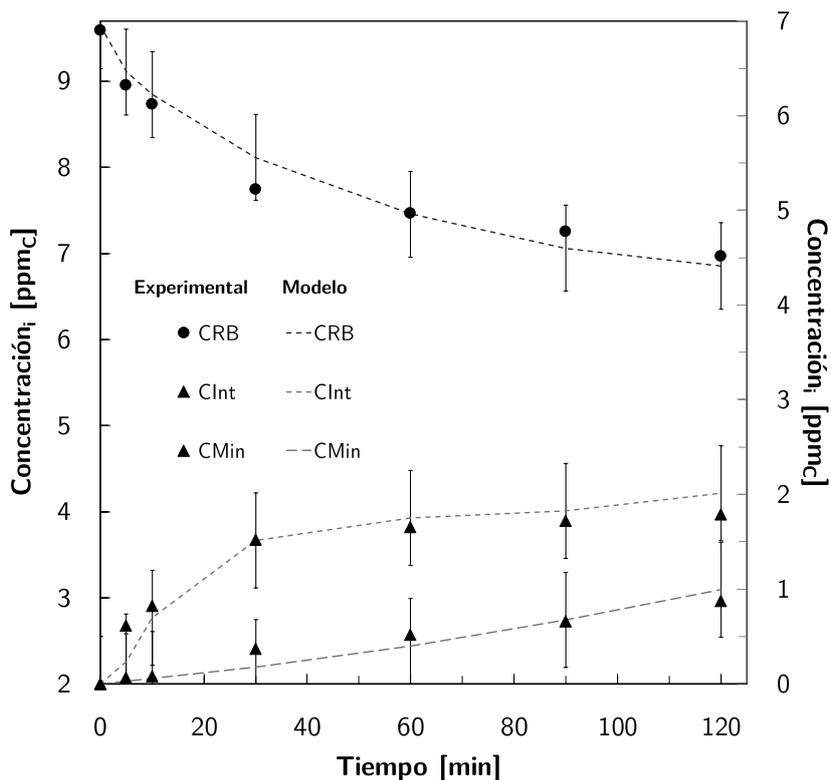
**Figura 5.8.-** Evaluación de catalizadores sintetizados con respecto a la velocidad de reacción de la Índigo Carmín, fotosonocatálisis.

Para justificar el comportamiento mencionado anteriormente se llevó a cabo la correspondiente estimación de parámetros, los cuales son discutidos a continuación.

**Tabla 5.2** Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la Rodamina B

Parámetro	Valor Estimado		
	60/40	70/30	80/20
$K'_{RB_1}$ (1/min)	2.560851E-03	6.859062E-03	1.878287E-03
$K'_{RB_2}$ (1/min)	9.80000E-05	2.757268E-04	9.554310E-05
$K'_{RB_3}$ (1/min)	6.00000E-05	9.550000E-05	4.312310E-05
$K_{RB}$ (L/mg)	1.065110E-01	1.500000E-01	9.500000E-02
$K_{Int}$ (L/mg)	1.576970E-02	2.049265E-02	1.512310E-02
$K_{Min}$ (L/mg)	1.334178E-03	2.907459E-02	1.018531E-03

Como se puede observar en las tablas 5.2 y 5.3 el valor de las constantes de reacción de el catalizador 70/30 es mayor en comparación con el resto de catalizadores sintetizados, con ello la velocidad de desaparición y generación de intermediarios y mineralizados utilizando este catalizador es mayor que en los otros casos.



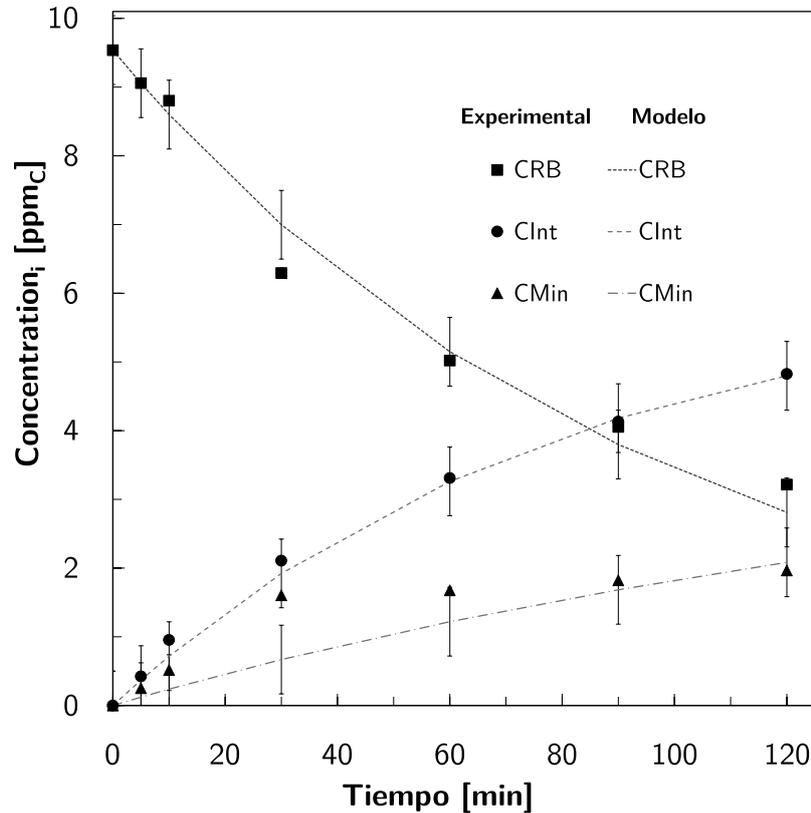
**Figura 5.9.-** Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotonocatálisis de Rodamina B, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados, TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (70/30).

**Tabla 5.3** Parámetros cinéticos y de adsorción estimados para la Índigo Carmín

Parámetro	Valor Estimado		
	60/40	70/30	80/20
$K'_{IC_1}$ (1/min)	1.239620E-02	1.614372E-02	1.086580E-02
$K'_{IC_2}$ (1/min)	2.614381E-03	1.000000E-03	9.310000E-04
$K'_{IC_3}$ (1/min)	1.000000E-03	9.420839E-03	4.762973E-03
$K_{IC}$ (L/mg)	1.000000E-01	4.210000E-01	2.130000E-01
$K_{Int}$ (L/mg)	9.000000E-02	3.250000E-01	1.180000E-01
$K_{Min}$ (L/mg)	2.376632E-02	2.010000E-01	8.230000E-02

Con respecto a los coeficientes cinéticos del catalizador con relación 70/30, para los dos colorantes los coeficientes que favorecen la generación de intermediarios ( $K'_{RB_1}$  y  $K'_{IC_1}$ ) tienen un valor más alto con lo cual se puede asumir que la degradación se da preferentemente a compuestos intermediarios. Para el caso de la Rodamina B el valor de  $K'_{RB_2}$  se puede interpretar de la siguiente manera, existe generación de intermediarios, sin embargo, estos no son capaces de ser transformados a compuestos

mineralizados. El valor más pequeño es el del coeficiente  $K'_{RB_3}$ , con lo cual la transformación directa de rodamina a intermediarios es insignificante. Con respecto a los coeficientes  $K'_{IC_2}$  y  $K'_{IC_3}$  correspondientes al Índigo Carmín, el valor de  $K'_{IC_3}$  es más alto que el valor de  $K'_{IC_2}$  con lo cual se observa una mayor contribución hacia los



**Figura 5.10.-** Perfiles de concentración experimental ajustados al comportamiento del modelo para el proceso de fotocatálisis de Índigo Carmín, compuestos intermediarios y compuestos mineralizados,  $TiO_2/ZrO_2$  (70/30).

compuestos mineralizados por la ruta de degradación directa que por la ruta de degradación de compuestos intermediarios. Sin embargo, los valores de estos son mayores a los de la Rodamina B, con lo cual se hace evidente una tasa de mineralización más alta de Índigo Carmín y compuesto intermediarios. Acerca de las constantes de adsorción, se aprecia un comportamiento similar en los dos colorantes, la afinidad de los compuestos a la superficie del sólido sucede en el siguiente orden colorante>intermediarios>mineralizados, de mayor a menor. Además, se puede comentar que las constantes de adsorción para los dos casos no son capaces de inhibir la degradación de los compuestos, con lo cual se tienen tales velocidades de degradación. Para ilustrar lo mencionado anteriormente, en las figuras 5.9 y 5.10 se muestran los perfiles de concentración de Rodamina B, Índigo Carmín, compuestos



intermediarios y compuestos mineralizados utilizando el catalizador  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  (70/30).



## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la degradación de Rodamina B e Índigo Carmín bajo distintas condiciones de operación utilizando catalizadores a base de  $\text{TiO}_2$ .

Se logró diseñar, construir y poner en marcha sistemas de reacción para la degradación de moléculas refractarias a nivel laboratorio. Además, se llevó a cabo la evaluación de los catalizadores, y se consiguió determinar las condiciones óptimas de operación para los procesos fotocatalítico, sonocatalítico y la sinergia entre ambos.

Se demostró que utilizando la combinación entre los procesos fotocatalítico y sonocatalítico, se obtiene un efecto sinérgico, en el cual se obtienen tasas de degradación mayores que utilizando cada proceso por separado. Por lo cual la sinergia aparenta ser la mejor tecnología para la degradación de ambos colorantes.

Con respecto a la degradación simultánea de dos colorantes se observó que las velocidades de degradación disminuyen dependiendo de la cantidad y del tipo de moléculas presentes en la mezcla.

Se logró sintetizar catalizadores de  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  y los resultados mostraron que los catalizadores sintetizados son más eficientes que el catalizador comercial DP-25 ya que presentan una velocidad de reacción mayor.

Finalmente, utilizando todos estos datos experimentales y siguiendo una cinética del tipo Langmuir -Hinshelwood para las reacciones heterogéneas y ley de potencia para reacciones homogéneas, se desarrolló un modelo cinético a nivel laboratorio que logro describir de manera efectiva el comportamiento de la degradación de los colorantes, se concluye que el modelo propuesto reproduce de manera satisfactoria los datos experimentales.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tsuzuki Yoshiaki, Pollutant Discharge and Water Quality in Urbanisation, *SpringerBriefs in Water Science and Technology*, 2014.
- [2] Bahnemann Detlef, Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, Vol. 77, Pages 445-459, 2004.
- [3] Kuhad R. C., Sood N., Tripathi K. K., Singh A. y Ward O. P. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Advances in applied microbiology*, Vol. 56, Pages 185-213, 2004.
- [4] Bhattacharyya G. Krishna y Sarma Arunima, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf poder. *Dyes and Pigments*, Vol. 57, Pages 211–222, 2003.
- [5] Doble Mukesh y Kumar Anil, Biotreatment of Industrial Effluents , Butterworth - Heinemann, 2005.
- [6] Ramalho R. S., Tratamiento de aguas residuales, Reverte, 2003.
- [7] Moreira Del Rio Jesus, Tesis Doctoral, Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds in Water: Irradiation and Kinetic Modeling, Universidad de Western Ontario, 2011.
- [8] Laine, D.F., Cheng, I.F., The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. *Microchemical Journal*, Vol. 85, Pages 183-193, 2007.
- [9] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, Vol. 8, Pages 553-597, 2004.
- [10] Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B.T., Lachheb, H., Puzenat, E., Guillard, C., Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, Pages 624-629, 2007.
- [11] Gan, S., Laua, E.V., Ng, H.K., Review. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, Pages 532-549, 2009.
- [12] Chong, M.N, Jin, B., Chow, C.W.K. Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, Vol. 44, Pages 2997-3027, 2010.
- [13] P. Nalini Vijaya Laxmia, et al., Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by  $TiO_2$  and  $H_2O_2$ , *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 174, Pages 151–155, 2010.
- [14] Suslick, S. K.; Skrabalak, S. E. (2008): Sonocatalysis: En el manual de la catálisis heterogénea, Vol. 4; Wiley-VCH: Weinheim, Pages 2006-2017, 2008.
- [15] Aimin, W., Chun H., Jiuhui Q., Min Y., Huijuan L., Jia R., Rong Q., Jingfang S., Phototransformation of nitrobenzene in the Songhua River: Kinetics and photoproduct analysis. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 20, Pages 787-795, 2008.



- [16] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, Vol. 8, Pages 501-551, 2004.
- [17] García Einschlag F. S., Lopez J., Carlos L., Capparelli A. L., Braun A. M., Oliveros E., Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technique. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, Pages 3936-3944, 2002.
- [18] Akbarzadeh R., Umbarkar S. B., Sonawane R.C., Takle S., Dongare M. K., Vanadia–titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 374, Pages 103-109, 2010.
- [19] Bhatkhandea, D.S., Pangarkara V. G., Beenackers A. A. C. M., Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. *Water Research*, Vol. 37, Pages 1223-1230, 2003.
- [20] Schmidt, A., Butte, W., "Photocatalytic degradation of reduction products of 2,4,6,-trinitrotolueno (TNT). *Chemosphere*, Vol. 38(6), Pages 1293-1298, 1999.
- [21] Son H. S., Lee S. J., Cho I. H., Zoh K. D., Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere*, Vol. 57, Pages 309-317, 2004.
- [22] Rauf, M.A.A., S., Review. Radiation induced degradation of dyes—An overview. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, Pages 6-16, 2009.
- [23] Za-Da Meng, Lei Zhu, Jong-Geun Choi, Chong Yeun Park, Won-Chun Oh, Sonocatalytic degradation of Rhodamine B in the presence of C60 and CdS coupled TiO<sub>2</sub> particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 19, Pages 143–150, 2012.
- [24] P. Nalini Vijaya Laxmia, P. Sarithaa, N. Rambabua, V. Himabindua, Y. Anjaneyulub, Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 174, Pages 151–155, 2010.
- [25] Navío José A., Colón Gerardo, Litter Martha I., Bianco Gladi N., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO<sub>2</sub> and iron(III) acetylacetonate. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, Vol. 106, Pages 267-276, 1996.
- [26] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Review*, Vol. 93, Pages 671-698, 1993.
- [27] Hoffmann, M.R., Scot, T.M., Wonyong, C., Bahnemann, D.W., (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, Vol. 95, Pages 69-96, 1995.
- [28] Zaleska A., Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering* Vol. 2, Pages 157-164, 2008.
- [29] Bhatkhande D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers A. A., Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 77, Pages 102-116, 2001.



- [30] Paola A.D., Augugliar V., Palmisano L., Pantaleo G., Savinov E., Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 155, Pages 207-214, 2003.
- [31] Robert D., Dongui B., Weber J.V., Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 156, Pages 195-200, 2003.
- [32] Zhong J., Wang J., Tao L., Gong M., Zhimin L., Chen Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO<sub>2</sub>/Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>: Kinetic model and degradation mechanisms. *Journal of Hazardous Materials B*, Vol. 139, Pages 323-331, 2007.
- [33]. In S., Orlov A., Berg R., García F., Pedrosa-Jimenez S., Tikhov M.S., Wright D.S., Lambert R.M., Effective Visible Light-Activated B-Doped and B, N-Codoped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Journal American Chemical Society*, Vol. 129, Pages 13790-13791, 2007.
- [34] Richardson S.D., Wilson C. S., Rusch K.A., Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*, Vol. 42, Pages 678-688, 2004.
- [35] Rochat J., Demenge P., Rerat J.C., Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine b. *Toxicological European Research*, Vol. 1, Pages 23-26, 1978.
- [36] Jain R., Mathur M., Sikarwar S., Mittal A., Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, Vol 85, Pages 956-964, 2007.
- [37] E132- Indigotina (Carmín Índigo), [www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e132-indigotina-carmin-indigo.html](http://www.aditivos-alimentarios.com/2014/01/e132-indigotina-carmin-indigo.html), 2015.
- [38] JEFFORDS, D.; LANGE, P. Y DEWOLF, W. Severe hypertensive reaction to indigo carmine. *Urology*, Vol. 9, Pages 180-181, 1977.
- [39] De La Fuente Garcia-Soto Ma. Del Mar, Narros Sierra Adolfo, Lorente Diaz Victor Manuel, Requejo Pozas Frutos, Experimentación en química general, Carswell, 2006.
- [40] Ikeda K., Sannohe Y., Araki S. y Inutsuka S., Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy*. Vol 14(4), Pages 119-123, 1982.
- [41] Ng T.Y., Datta, T. D. y Kirimli B., Reaction to indigo carmine, *Journal of Urology* Vol. 116, Pages 132-133, 1976.
- [42] Pino Pérez F., Pérez Bendito María Dolores, Análisis de elementos-traza por espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta-visible. Universidad de Córdoba, 1983.
- [43] Falah H. Hussein y Thekra A. Abass, Solar photolysis and photocatalytic. *International Journal of Chemical Sciences*, Vol. 8(3), Pages 1409-1420, 2010.



- [44] Hong Zhao, Suohong Xu, Junbo Zhong, Xinhe Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO<sub>2</sub> suspension systems. *Catalysis Today*, Vol. 93–95, Pages 857–86, 2004.
- [45] LI Yun-cang, ZOU Lin-da, Eric Hu., Photocatalytic degradation of dye effluent by titanium dioxide pillar pellets in aqueous solution. *Journal of Environmental Science*, Vol. 16, Pages 375–379, 2004
- [46] Gercino Cesconetto Netto, Ticiane Sauer, Humberto Jorge José, Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira y Eduardo Humeres, Evaluation of Relative Photonic Efficiency in Heterogeneous Photocatalytic Reactors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, Vol. 54, Pages 77–82, 2004.
- [47] Lev Davydov and Panagiotis G. Smirniotis, Quantification of the Primary Processes in Aqueous Heterogeneous Photocatalysis Using Single-Stage Oxidation Reactions. *Journal of Catalysis*, Vol. 191, Pages 105–115, 2000.
- [48] S. Alahiane \*, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>). *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol. 4 (2), Pages 239–250, 2013.
- [49] Luminita Andronic and Anca Duta, Influence of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on dyes photodegradation. *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 10, Pages 3332–3337, 2008.
- [50] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla, Orange II photocatalysis on immobilised TiO<sub>2</sub> Effect of the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 48 Pages 205–211, 2004.
- [51] Yongbing Wang and Chia-Swee Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2- chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Water Research*, Vol. 33, Pages 2031–2036, 1999.
- [52] M. Muruganandham y M. Swaminathan, TiO<sub>2</sub>–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 135, Pages 78–86, 2006.
- [53] W. Chu, W.K. Choy and T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO<sub>2</sub>-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 141, Pages 86–91, 2007.
- [54] Kashyap P. Mishra, Parag R. Gogate, Intensification of degradation of aqueous solutions of rhodamine B using sonochemical reactors at operating capacity of 7 L. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92(8), Pages 1972–1977, 2011.



- [55] Ahmad Zuhairi Abdullah\*, Pang Yean Ling, Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> in the degradation of organic dyes in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, Pages 159–167, 2010.
- [56] Nobuaki Shimizu, Chiaki Ogino, Mahmoud Farshbaf Dadjour, Tomoyuki Murata, Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO<sub>2</sub> pellets in water. *Ultrasonics Chemistry*, Vol. 14(2), Pages 184–190, 2007.
- [57] Mahmood Abbasi y Nima Razzaghi Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, Pages 942–947, 2008.
- [58] Kaur S. y Singh V., Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized TiO<sub>2</sub>. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 14, Pages 531–537, 2007.
- [59] Naomi L. Stock , Julie Peller , K. Vinodgopal and Prashant V. Kamat, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation . *Environmental Science and Technology*, Vol. 34 (9), Pages 1747–1750, 2000.
- [60] Yi-Chuan Chen, Alexandre V. Vorontsov y Panagiotis G. Smirniotis, Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low-frequency ultrasound . *Photochemical & Photobiological Sciences* , Vol. 2, Pages 694–698, 2003.
- [61] Vautier, M., Guillard C. y Hermann J. M., Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, Vol. 201(1), Pages 46–59, 2001.
- [62] Raphael B.M. Bergaminia, Eduardo B. Azevedob, Lucia R. Raddi de Araújo, Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 149(1-3), Pages 215–220, 2009.
- [63] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa y M. Bouch, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*, Vol. 49(2), Pages 117–125, 2001.
- [64] A. K. Subramani, K. Byrappa, S. Ananda, K. M. Lokanatha Rai, C. Ranganathaiah y M. Yoshimura, Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO<sub>2</sub> impregnated activated carbon. *Bulletin of Materials Science*, Vol. 30(1), Pages 37–41, 2007.
- [65] R. Vinu, Spurti U. Akki, Giridhar Madras, Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 176, Pages 765–773, 2010.
- [66] Jincal Zhao, Taixing Wu, Kiaqun Wu, Kyoko Oikawa, Hisao Hidaka y Serpone Nick, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO<sub>2</sub> Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO<sub>2</sub> Particles. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, Pages 2394–2400, 1998.
- [67] Taixing Wu, Guangming Liu y Jincal Zhao Photoassisted, Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of *Rhodamine B* under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102(30), Pages 5845–5851.



[68] M. H. Priya y Giridhar Madras, Kinetics of TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Ultrasonic Degradation of Rhodamine Dyes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, Pages 913-921, 2006.

[69] Behnajady, N. Modirshahla, S. Bavili Tabrizi y S. Molanee, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, Pages 381-386, 2008.

[70] Abbas Mehrdad y Robab Hashemzadeh, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, Pages 168-172, 2010.

[71] A. Martínez-de la Cruz, U.M. García Pérez, Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. *Materials Research Bulletin*, Vol. 45, Pages 135-141, 2010.

[72] <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639983636>

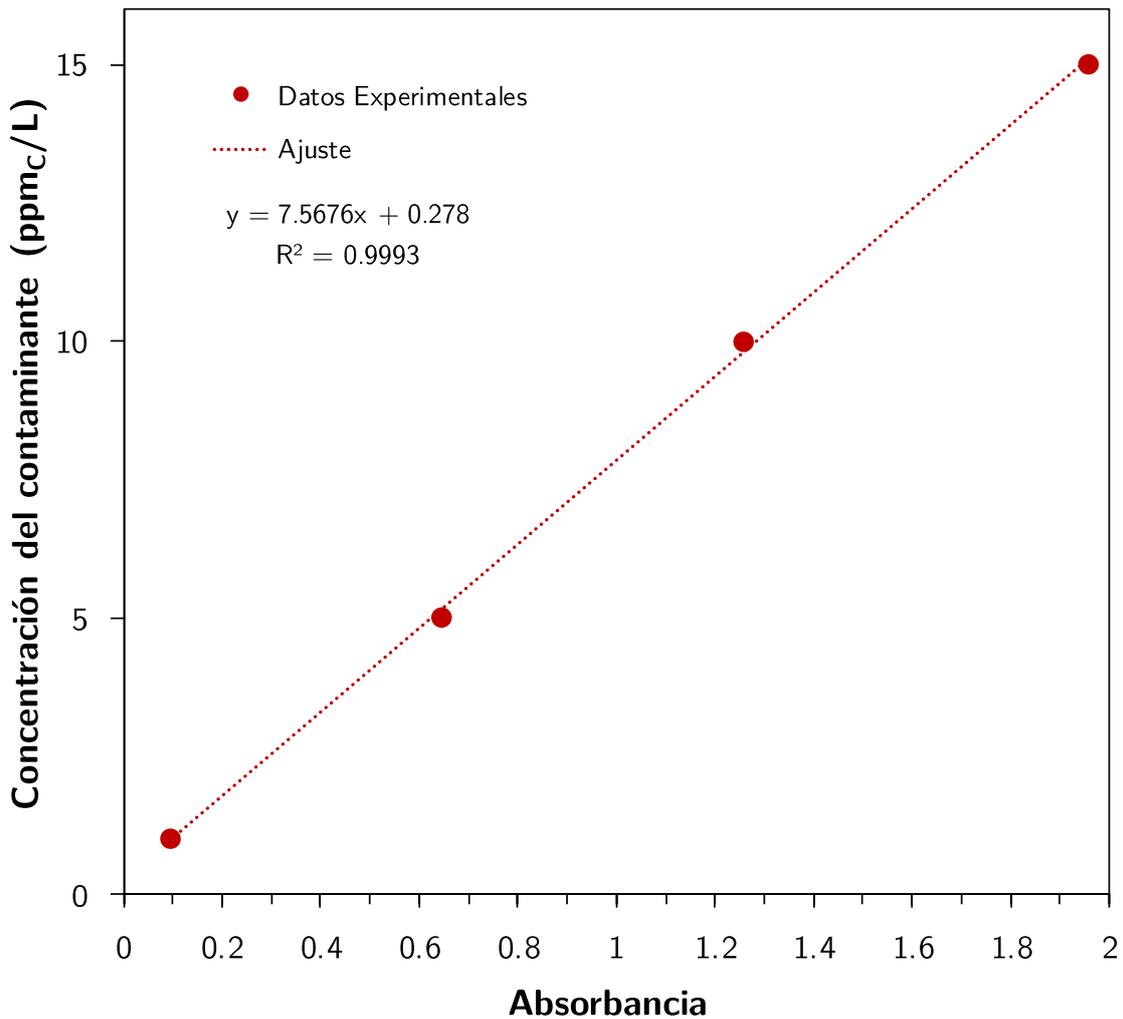
[73] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/rhodamine\\_b#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/rhodamine_b#section=Top)

[74] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5284351#section=Top>

## APÉNDICE A: CURVAS DE CALIBRACIÓN

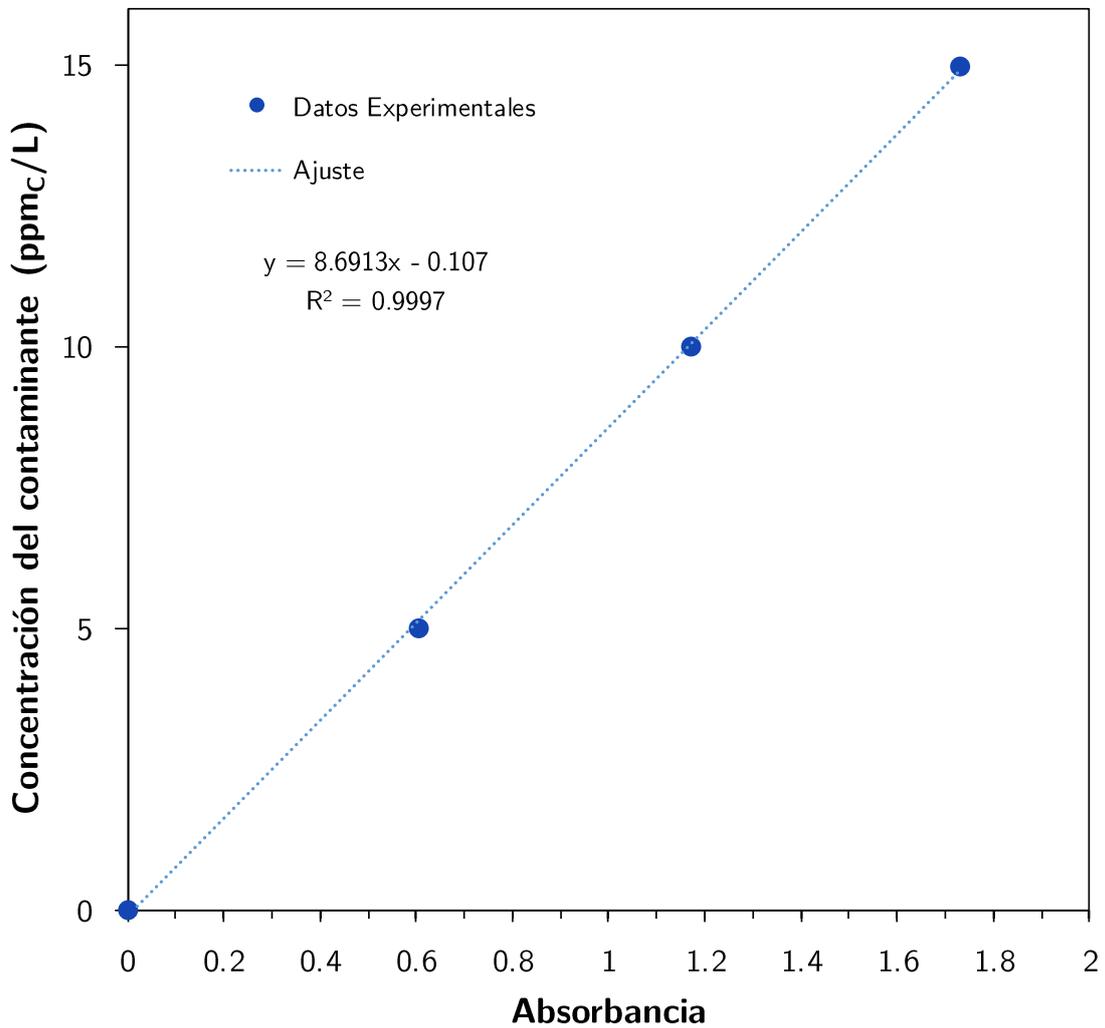
Para la curva de calibración se prepararon soluciones a una concentración de 5, 10 y 15 ppm<sub>C</sub>, esto se realizó para los dos colorantes tratados en este trabajo.

RODAMINA B



Concentración del contaminante (ppm <sub>C</sub> /L)	Absorbancia
1	0.0925
5	0.644
10	1.255
15	1.958

## ÍNDIGO CARMÍN



Concentración del contaminante (ppm <sub>C</sub> /L)	Absorbancia
0	0
5	0.603
10	1.170
15	1.728

Las concentraciones molares se calcularon a partir de la pendiente y tomando las absorbancias de acuerdo a la longitud de onda de la Rodamina B e Índigo Carmín ( $\lambda=520$  nm y  $\lambda=610$  nm respectivamente)



## APÉNDICE B: OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción con base en la unidad superficie de un sólido (catalizador) se define de la siguiente forma:

$$R_j = \frac{V}{S_g N_p} \frac{dC_j}{dt}$$

donde:

$R_j$  = Velocidad de reacción [mmol/(min (m<sub>p</sub><sup>2</sup>/m<sub>p</sub><sup>3</sup>))]

$S_g$  = Relación entre el área superficial efectiva y el volumen de la partícula [m<sub>p</sub><sup>2</sup>/m<sub>p</sub><sup>3</sup>]

$N_p$  = Número de partículas

$V$  = Volumen del reactor [m<sup>3</sup>]

$t$  = Tiempo [min]

$C$  = Concentración [mmol/m<sup>3</sup>]

Para obtener el área superficial de cada catalizador se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{6}{d_p} = \frac{m_p^2}{m_p^3} \quad (\text{B.1})$$

donde:

$4\pi r^2$  = Área superficial Externa

$\frac{4}{3}\pi r^3$  = Volumen de partícula

El diámetro del TiO<sub>2</sub> DP-25 se obtuvo de la literatura (2.10x10<sup>-8</sup> m) y el de los catalizadores (TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>) de la malla donde se tamizaron (4.4x10<sup>-5</sup> m).

Nota: para ejemplificar el cálculo de la velocidad de reacción, a continuación, se hace el desarrollo para el TiO<sub>2</sub> DP-25, para los demás catalizadores se obtuvo de la misma forma la velocidad de reacción.



### Área superficial efectiva

Sustituyendo en la ecuación (B.1)  $d_p = 2.10 \times 10^{-8}$  m se obtiene un área superficial efectiva de:

$$S_g = 2.86 \times 10^8 \frac{m_p^2}{m_p^3}$$

Para obtener el área que se tiene en 0.2 g de catalizador, cantidad utilizada para los experimentos a nivel laboratorio, se siguió el siguiente experimento.

1. Se pesa un vial vacío de 1 ml de capacidad ( $m_v$ )
2. Se agrega catalizador hasta 0.5 ml ( $V_v$ ) de su capacidad y este se comprime.
3. Se pesa el vial con el catalizador y se le resta el peso del vial vacío, para obtener el peso del catalizador en 0.5 ml ( $m_c$ ).
4. Se obtiene el volumen de la partícula,  $V_p = \frac{4}{3} \pi r^3$

Se realiza la siguiente relación para obtener la masa de cada partícula:

$$m_c \rightarrow V_v$$

$$m_p \rightarrow V_p$$

Se obtiene que la masa de catalizador es:

$$m_p = 1.1 \times 10^{-18} \text{ g}$$

Para 0.2 g que es la cantidad que se utilizó en el laboratorio se realiza el siguiente cociente que nos proporcionara el número de partículas ( $N_p$ ):

$$N_p = \frac{m_T}{m_p} = \frac{0.2 \text{ g}}{1 \times 10^{-18} \text{ g}} = 1.9 \times 10^{17} \text{ p}$$

Por lo tanto, el área superficial efectiva en 0.2 gr de catalizador es:

$$S_g = 2.86 \times 10^8 \frac{m_p^2}{m_p^3} \times (1.9 \times 10^{17} \text{ partículas}) = 5.71 \times 10^{25} \frac{m_p^2}{m_p^3}$$



### Calculo de $\frac{dC_j}{dt}$ efectiva de datos de $C_j$ vs $t$

Se realiza por un tratamiento de los datos utilizando métodos numéricos, los cuales son usados cuando la variable independiente (en nuestro caso  $t$ ) está igualmente espaciada, por ejemplo  $t_1 - t_0 = t_2 - t_1 = t_n - t_{n-1} = \Delta t$ .

Primer punto  $\left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t_0} = \frac{-2C_{j_0} + 4C_{j_1} - C_{j_2}}{2\Delta t}$

Puntos interiores  $\left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t_i} = \frac{C_{j(i+1)} - C_{j(i-1)}}{2\Delta t}$

Último punto  $\left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t_n} = \frac{C_{j(n-2)} - 4C_{j(n-1)} + 3C_{j(n)}}{2\Delta t}$

### Velocidad de reacción

Para obtener las unidades que se desean en la velocidad de reacción, se realiza el siguiente análisis de unidades:

$$-R = \frac{dC_j}{dt} \times V_{\text{Reactor}} \times \frac{1}{S_g} = \left( \frac{\text{mmol}}{\text{m}^3 * \text{min}} \right) \times \text{m}^3 \times \frac{1}{\left( \frac{\text{m}_p^2}{\text{m}_p^3} \right)} = \frac{\text{mmol}}{\text{min} \left( \frac{\text{m}_p^2}{\text{m}_p^3} \right)}$$

Este procedimiento se aplica para todos los datos obtenidos durante la experimentación y se presenta en los capítulos que muestran los resultados del trabajo.