



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“DEGRADACIÓN DE COLORANTES EN AGUA  
MEDIANTE DIVERSOS CATALIZADORES DE  
PALADIO Y RADIACIÓN SOLAR”

Tesis que para obtener el título de  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
Erika Valerdi Negreros

DIRECTOR:  
Dra. Gabriela Pérez Osorio

CO-DIRECTOR  
Dr. Fernando Hernández Aldana



Mayo 2015

A MI FAMILIA, POR SER  
EL SOPORTE DE MI VIDA.

*“Aquellos que están tan locos como  
para creer que cambiarán al mundo,  
son aquellos que lo hacen.”*

*Steve Jobs*

# AGRADECIMIENTOS

A mis papás, porque sin ellos no habría podido llegar hasta donde estoy, por su apoyo incondicional, por su paciencia, por compartir desvelos, horas de trabajo sin fin y lo más importante; porque siempre han estado a mi lado respaldando todas mis decisiones. Los quiero mucho Ruffy y Julián.

A mis hermanos, por compartir alegrías y tristezas a lo largo de toda mi vida, por cuidarme, por estar a mi lado siempre que los he necesitado y por ser un ingrediente clave para concluir este trabajo; apoyándome, presionándome y regañándome, pero sobre todo por sus consejos para lograr culminarlo de manera satisfactoria. Gracias Mayra y Julio.

A mis asesores de tesis; la Dra. Gaby y el Dr. Fernando por compartir sus conocimientos y su tiempo, orientándome de manera correcta en el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos por compartir tantos momentos inolvidables llenos de risas, estudio, viajes, estrés, prácticas, desvelos... Gracias por su apoyo moral, siempre alentándome a seguir adelante. Agradezco a la vida por permitirme conocer a personas como ustedes: Nadi, Ash, Sandy, Gaby, Jona, Karen, Abe, Cris C., Faby, Paulette, Are, Cris V. y Dul.

A la Dra. Consuelo Mendoza Herrera, quién me acompañó durante la mayor parte de mi carrera, por sus consejos, su apoyo, por dedicarme parte de su tiempo y por permitirme trabajar bajo su tutela en proyectos de investigación. Gracias por todos los momentos compartidos.

A mis compañeros de los diferentes laboratorios en donde realice síntesis, pruebas y análisis, siempre apoyándome en todo. Gracias Caro, Mary R., Mary M., Clau, Marisol y Dilan.

A Tonahtih por su apoyo en la realización de este proyecto, por alentarme desde el principio y hacerme saber que la paciencia es parte fundamental en la investigación.

A esas personas que a pesar de conocerlas muy poco durante la carrera, al final resultaron ser un gran apoyo para concluir este trabajo, gracias por todo: Pepe Muñoz, Mariana Rivera y Jessi Miguel.

Al Dr. José Ángel Rivera Ortega de la Facultad de Ciencias Químicas, por darme la oportunidad de realizar el análisis de Fisisorción de  $N_2$ , gracias por su tiempo, correcciones y por compartir su conocimiento.

Al Dr. Enrique Sánchez Mora del Instituto de Física, por permitirme realizar las pruebas de espectroscopia de UV-visible para sólidos.

Al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, por su apoyo en la realización de análisis y caracterización con las técnicas de difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de energía.

A todos ustedes ¡Mil gracias!

# Contenido

INTRODUCCIÓN	x
JUSTIFICACIÓN	xii
HIPÓTESIS	xiv
OBJETIVOS	xv
<b>1 MARCO TEÓRICO</b>	<b>1</b>
1.1 Situación del agua . . . . .	1
1.2 La industria textil y los colorantes . . . . .	1
1.3 Tratamiento de aguas residuales . . . . .	3
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación . . . . .	4
1.5 Catálisis . . . . .	4
1.5.1 Fotocatálisis heterogénea . . . . .	5
1.5.2 Catalizadores de Pd soportados en óxidos de Al, Ce y Zr . . . . .	6
1.6 Sol-gel: Método de síntesis de catalizadores . . . . .	7
1.7 Técnicas de análisis y caracterización . . . . .	7
1.7.1 Difracción de rayos-X (DRX) . . . . .	8
1.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) . . . . .	8
1.7.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE) . . . . .	8
1.7.4 Fisisorción de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) . . . . .	8
1.7.5 Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis) . . . . .	9
<b>2 METODOLOGÍA</b>	<b>10</b>
2.1 Etapa uno. Síntesis de óxidos . . . . .	10
2.1.1 Formación y envejecimiento . . . . .	10
2.1.2 Remoción del solvente . . . . .	11
2.1.3 Tratamiento térmico . . . . .	11
2.2 Etapa dos. Impregnación de paladio . . . . .	12
2.3 Etapa tres. Caracterización de los materiales . . . . .	12
2.3.1 Difracción de rayos-X (DRX) . . . . .	12
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) . . . . .	13
2.3.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDE) . . . . .	13

2.3.4	Fisisorción de N <sub>2</sub> . . . . .	14
2.3.5	Espectroscopia de UV-vis (para sólidos) . . . . .	14
2.4	Etapa cuatro. Evaluación de la capacidad de degradación. . . . .	15
2.5	Determinación de DQO . . . . .	16
2.6	Cinética de reacción . . . . .	17
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>19</b>
3.1	Caracterización físico-química . . . . .	19
3.1.1	Difracción de rayos-X . . . . .	19
3.1.2	Microscopia electrónica de barrido . . . . .	26
3.1.3	Espectroscopia dispersiva de energía . . . . .	27
3.1.4	Fisisorción de nitrógeno . . . . .	28
3.1.5	Espectroscopia UV-vis (para sólidos) . . . . .	35
3.2	Evaluación de la capacidad de degradación. . . . .	37
3.2.1	Curvas de calibración . . . . .	37
3.2.2	Pruebas de degradación de amarillo 612 . . . . .	41
3.2.3	Pruebas de degradación de azul solofenil FGL . . . . .	50
3.2.4	Pruebas de degradación de azul terasil 3RL . . . . .	60
3.3	Determinación de DQO . . . . .	70
3.4	Cinética de reacción . . . . .	70
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
	<b>APÉNDICE A. Fichas de difracción de rayos-X</b>	<b>81</b>
	<b>APÉNDICE B. Micrografías</b>	<b>90</b>
	<b>APÉNDICE C. Otras puebas con amarillo 612</b>	<b>91</b>
	<b>APÉNDICE D. Ajustes gráficos</b>	<b>93</b>
	<b>APÉNDICE E. Carta de aceptación</b>	<b>101</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>102</b>

# Lista de Tablas

1.1	Características de colorantes . . . . .	2
2.1	Proporciones de acuerdo a la síntesis de cada óxido . . . . .	11
3.1	Análisis de EDE de los 6 catalizadores . . . . .	28
3.2	Análisis Fisisorción N <sub>2</sub> . . . . .	35
3.3	Pd/Al <sub>100</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	42
3.4	Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	43
3.5	Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	44
3.6	Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	45
3.7	Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	46
3.8	Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	47
3.9	TiO <sub>2</sub> con amarillo 612/aire . . . . .	48
3.10	Resultados de degradación de amarillo 612 . . . . .	49
3.11	Pd/Al <sub>100</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	51
3.12	Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>10</sub> Ce <sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	52
3.13	Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	53
3.14	Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	54
3.15	Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	55
3.16	Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	56
3.17	TiO <sub>2</sub> con azul solofenil FGL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	57
3.18	Resultados de degradación de azul solofenil FGL . . . . .	58
3.19	Pd/Al <sub>100</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	61
3.20	Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	62
3.21	Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	63
3.22	Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	64
3.23	Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	65
3.24	Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	66
3.25	Pd/TiO <sub>2</sub> con azul terasil 3RL/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	67
3.26	Resultados de degradación de azul terasil 3RL . . . . .	68
3.27	Comparación de porcentajes . . . . .	69
3.28	Resultados de DQO para el colorante amarillo 612 . . . . .	70
3.29	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>100</sub> . . . . .	71

3.30	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> . . . . .	72
3.31	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> . . . . .	73
3.32	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> . . . . .	74
3.33	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> . . . . .	75
3.34	Parámetros cinéticos de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> . . . . .	76
3.35	Parámetros cinéticos de TiO <sub>2</sub> . . . . .	77
3.36	Parámetros cinéticos de todos los catalizadores . . . . .	78
3.37	Pd/Al <sub>100</sub> con amarillo 612/aire/pH 8 . . . . .	91
3.38	Pd/Al <sub>100</sub> con amarillo 612/aire/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	92

# Lista de Figuras

1.1	Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea . . . . .	6
2.1	Proceso sol-gel . . . . .	11
2.2	Impregnación de Paladio . . . . .	12
2.3	Difractómetro Bruker modelo D8 Discover . . . . .	13
2.4	Microscópio electrónico de barrido . . . . .	13
2.5	Sistema de adsorción Micromeritics modelo ASAP 2020 . . . . .	14
2.6	Espectrofotómetro Cary modelo 100 scan . . . . .	15
2.7	Colector solar . . . . .	16
2.8	Termorreactor Merck modelo TR300 . . . . .	17
3.1	Difractograma del óxido $\text{Al}_{100}$ . . . . .	20
3.2	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$ . . . . .	20
3.3	Difractograma del óxido $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	21
3.4	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	21
3.5	Difractograma del óxido $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	22
3.6	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	22
3.7	Difractograma del óxido $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ . . . . .	23
3.8	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ . . . . .	23
3.9	Difractograma del óxido $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ . . . . .	24
3.10	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ . . . . .	24
3.11	Difractograma del óxido $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$ . . . . .	25
3.12	Difractograma del catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$ . . . . .	25
3.13	Micrografías de catalizadores . . . . .	26
3.14	Análisis de EDE . . . . .	27
3.15	Isoterma de adsorción del $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$ . . . . .	29
3.16	Distribución de tamaño de poro del $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$ . . . . .	29
3.17	Isoterma de adsorción del $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	30
3.18	Distribución de tamaño de poro del $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	30
3.19	Isoterma de adsorción del $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	31
3.20	Distribución de tamaño de poro del $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ . . . . .	31
3.21	Isoterma de adsorción del $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ . . . . .	32
3.22	Distribución de tamaño de poro del $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ . . . . .	32

3.23	Isoterma de adsorción del Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> . . . . .	33
3.24	Distribución de tamaño de poro del Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> . . . . .	33
3.25	Isoterma de adsorción del Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> . . . . .	34
3.26	Distribución de tamaño de poro del Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> . . . . .	34
3.27	Espectros UV-vis de óxidos soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	36
3.28	Espectros UV-vis de catalizadores sintetizados . . . . .	36
3.29	Espectros UV-vis de amarillo 612 . . . . .	38
3.30	Curva de calibración de amarillo 612 . . . . .	38
3.31	Espectros UV-vis de azul solofenil FGL . . . . .	39
3.32	Curva de calibración de azul solofenil FGL . . . . .	39
3.33	Espectros UV-vis de azul terasil 3RL . . . . .	40
3.34	Curva de calibración de azul terasil 3RL . . . . .	40
3.35	Fotografía de diversas muestras . . . . .	41
3.36	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>100</sub> con amarillo 612 . . . . .	42
3.37	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> con amarillo 612 . . . . .	43
3.38	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con amarillo 612 . . . . .	44
3.39	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con amarillo 612 . . . . .	45
3.40	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con amarillo 612 . . . . .	46
3.41	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con amarillo 612 . . . . .	47
3.42	Espectros UV-vis de TiO <sub>2</sub> con amarillo 612 . . . . .	48
3.43	Porcentaje de degradación de 612 . . . . .	49
3.44	Muestras indicando el cambio de color de azul solofenil FGL . . . . .	50
3.45	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>100</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	51
3.46	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	52
3.47	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	53
3.48	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	54
3.49	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	55
3.50	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	56
3.51	Espectros UV-vis de TiO <sub>2</sub> con azul solofenil FGL . . . . .	57
3.52	Porcentaje de degradación de azul solofenil FGL . . . . .	59
3.53	Muestras con sedimentación de partículas . . . . .	59
3.54	Muestras de azul terasil 3RL . . . . .	60
3.55	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>100</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	61
3.56	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	62
3.57	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	63
3.58	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	64
3.59	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	65
3.60	Espectros UV-vis de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	66
3.61	Espectros UV-vis de TiO <sub>2</sub> con azul terasil 3RL . . . . .	67
3.62	Porcentaje de degradación de azul terasil 3RL . . . . .	68
3.63	Porcentaje de degradación de azul terasil 3RL con pH 7–7.4 . . . . .	69
3.64	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>100</sub> (orden 2) . . . . .	71
3.65	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 0) . . . . .	72

3.66	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 2)	73
3.67	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> (orden 2)	74
3.68	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> (orden 1)	75
3.69	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> (orden 2)	76
3.70	Ajuste gráfico de la cinética de TiO <sub>2</sub> (orden 2)	77
3.71	Ficha del óxido Al <sub>100</sub> y del catalizador Pd/Al <sub>100</sub>	82
3.72	Ficha del óxido Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	83
3.73	Ficha del óxido Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	84
3.74	Ficha del óxido Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> y del catalizador Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	85
3.75	Ficha del óxido Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub>	86
3.76	Ficha del óxido Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub>	87
3.77	Ficha de tres catalizadores	88
3.78	Ficha del catalizador Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	89
3.79	Micrografías de catalizadores con distintos aumentos	90
3.80	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>100</sub> (orden 0)	94
3.81	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>100</sub> (orden 1)	94
3.82	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 1)	95
3.83	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 2)	95
3.84	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 0)	96
3.85	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> (orden 1)	96
3.86	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> (orden 0)	97
3.87	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub> (orden 1)	97
3.88	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> (orden 0)	98
3.89	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub> (orden 2)	98
3.90	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> (orden 0)	99
3.91	Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub> (orden 1)	99
3.92	Ajuste gráfico de la cinética de TiO <sub>2</sub> (orden 0)	100
3.93	Ajuste gráfico de la cinética de TiO <sub>2</sub> (orden 1)	100

# INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas más graves del deterioro ambiental es la contaminación del agua. La disminución en su calidad daña a la salud humana y a los ecosistemas. Para el caso de la salud humana, la calidad de este vital recurso afecta enormemente, de acuerdo al informe publicado por la UNESCO (2014), se estima que a nivel mundial, 1,200 millones de personas siguen sin acceso a fuentes mejoradas de agua, y millones de personas mueren anualmente a causa de enfermedades transmitidas mediante este recurso. Se espera que estas cifras aumenten en un futuro próximo debido principalmente al incremento de la contaminación a causa del uso desmedido de agentes ajenos al ciclo de la misma.

De igual forma para los ecosistemas, el hecho de que la calidad de agua sea nula ocasiona altos porcentajes de turbidez, además de una disminución en el paso de luz solar a través del agua, impidiendo o reduciendo la actividad fotosintética de organismos acuáticos de gran importancia para la producción de oxígeno disuelto (Kirk, 1994). Esta baja calidad se debe primordialmente, a que gran parte de las descargas a los cuerpos receptores son de aguas residuales sin tratamiento, que son vertidas por los municipios y las industrias (SEMARNAT, 2014). Algunos agentes contaminantes pueden ser pesticidas, colorantes, anilinas, nitratos, metales pesados, etc., mismos que se descargan en efluentes naturales, extensiones agrícolas, y que a su vez tienen propiedades tóxicas, son resistentes a la biodegradación (Wintgens *et al.*, 2008) y causan todo tipo de problemas a la salud.

El vertido industrial sin tratamiento adecuado al ciclo del agua, constituye una de las situaciones más preocupantes (Consejo Consultivo del Agua, 2011). Aunque la industria autoabastecida en México consume sólo el 4 por ciento del agua total extraída ( $3,325$  millones de  $\text{m}^3 \cdot \text{año}^{-1}$ ) también produce una contaminación equivalente a la que generan 300 millones de habitantes en términos de demanda biológica de oxígeno ( $\text{DBO}_5$ ). La contaminación del agua por la industria es mayor en la frontera norte del país, donde se han instalado gran cantidad de maquiladoras e industria en general, ocasionando graves daños al medio ambiente (SEMARNAT, 2014).

La industria textil, está catalogada como una de las industrias que más contamina, en sus procesos se utilizan grandes cantidades de agua y energía (Lu *et al.*, 2010). A nivel local, se puede hablar del caso del río Atoyac, dicho afluente recibe 146.3 toneladas al día de materia orgánica; a lo largo de 31 municipios de Puebla y Tlaxcala que no cuentan con plantas de tratamiento de agua y las instaladas, no fun-

cionan adecuadamente (PROFEPA, 2015). Los principales contaminantes de este afluente son provenientes de la industria textil, situación por la cual han clausurado siete empresas dedicadas a este ramo.

Razones hay muchas por las que es necesario proponer alternativas que eviten la contaminación de agua, en este trabajo se plantea la opción de añadir al agua contaminada con colorantes, catalizadores que con ayuda de luz solar reduzcan la cantidad de color presente en las descargas del sector industrial, específicamente aquellas del ramo textil que como se ha mencionado provoca una gran cantidad de desequilibrio en el medio acuoso.

# JUSTIFICACIÓN

Existen diversos sistemas de tratamiento que intentan simular el proceso de autopurificación que se da en la superficie de los cuerpos de agua y en la atmósfera de manera natural, el cual es variable en el tiempo, dado que depende de factores como: la biodiversidad del agua receptora, el caudal de la misma, la velocidad de escurrimiento, etc. (Orellana, 2005).

Por lo tanto, es de suma importancia proponer alternativas que coadyuven a contrarrestar la contaminación en el agua a causa de colorantes, por lo que se propone un sistema UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/catalizador para modificar las características fisicoquímicas en las descargas de agua de la industria textil. La razón de usar de O<sub>3</sub> y radiación UV, en tratamientos de aguas residuales utilizando Procesos Avanzados de Oxidación (AOP por sus siglas en inglés “*Advanced Oxidation Process*”), es debido a que contribuye a la producción de radicales ·OH, los cuales oxidan los contaminantes orgánicos (Alaton *et al.*, 2002; Riga *et al.*, 2005; Rosenfeldt *et al.*, 2006; Muid Julkapli *et al.*, 2014), no obstante, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Rosenfeldt *et al.*, 2006), y catalizadores aumenta la velocidad de reacción. Se ha reportado que la presencia de éstos, permite una formación aún mayor de ·OH de acuerdo a Gaya y Abdullah (2008); Barakat (2011); Ameran *et al.* (2012); Liang *et al.* (2013); lo que se traduce en un aumento en la degradación de contaminantes. Asimismo las variaciones de pH pueden beneficiar los procesos de degradación, de acuerdo a estudios realizados por Barakat (2011) y Ghali Attia (2013) se comprobó que en condiciones de pH ácido aumenta el porcentaje de degradación comparando los resultados con pH básicos.

La radiación solar juega un papel sumamente importante en este trabajo, es una energía limpia y gratuita, lo que conlleva a costos sumamente bajos. Para usarla, sólo se invierte en la infraestructura y mantenimiento de sistemas colectores que posean involutas con la finalidad de concentrar los rayos solares sobre el perímetro de los reactores.

La justificación del uso de los catalizadores propuestos es por dos razones, la primera es debido a que existen trabajos previos en los cuales se ha demostrado la capacidad de degradación de compuestos orgánicos en sistemas acuosos usando radiación tanto solar como generada (Chavarría Hernández, 2013; Sánchez Tablas, 2013; Gutiérrez Martín, 2015). Y la segunda razón es debido a que tienen otra aplicación; como convertidores catalíticos de automóviles produciendo reacciones simultáneas de oxidación y reducción (Tsuji, 2006).

La degradación de colorantes mediante AOP implica un gran beneficio tanto

para el medio ambiente como para todo ser vivo presente en el mismo, debido a que además de degradar el color, se utiliza energía limpia (radiación solar) que no afecta al medio, por lo que es una muy buena opción para incorporar este proceso al tratamiento de aguas residuales generadas en industrias textiles, de tal forma que el efluente tratado pueda ser incorporado a los cuerpos de agua, sin causar impactos adversos en el ecosistema.

# HIPÓTESIS

Los catalizadores de paladio soportados en diferentes combinaciones de óxidos de aluminio, cerio y zirconio obtenidos por el método sol-gel tienen propiedades químicas y de textura, que les permitirá actuar en sinergia con la radiación solar para la degradación de colorantes amarillo 612, azul solofenil FGL y azul terasil 3RL en presencia de ozono, peróxido de hidrógeno y pH ácido.

# OBJETIVOS

## General

Degradar tres tipos de colorantes en agua con el uso de catalizadores de paladio, radiación solar, ozono y peróxido de hidrógeno.

## Específicos

- Sintetizar seis soportes a base de óxidos de aluminio, cerio y zirconio en distintas proporciones mediante la técnica sol-gel, y obtener los catalizadores de paladio por impregnación.
- Caracterizar los catalizadores mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia dispersiva de energía (EDE), fisisorción de  $N_2$  y espectroscopia de UV-vis (para sólidos).
- Realizar pruebas de fotodegradación de los colorantes azul terasil 3RL, azul solofenil FGL y amarillo 612 con los catalizadores sintetizados, con ayuda de radiación solar, ozono y peróxido de hidrógeno.
- Evaluar los porcentajes de degradación de los colorantes mediante espectroscopia UV-visible.
- Determinar las condiciones óptimas para lograr el mayor porcentaje de degradación de cada colorante.

# Capítulo 1

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Situación del agua

El desarrollo de forma exponencial tanto de la industria como del crecimiento demográfico, ha incrementado la demanda y por consiguiente la escasez de fuentes de agua (Chong *et al.*, 2010), lo que está provocando un grave desequilibrio en todo el planeta. 1,200 millones de personas (cerca de la quinta parte de la población mundial), vive en áreas de escasez física de agua, mientras que 500 millones se aproximan a esta situación (ONU, 2014).

Se considera que el 40 por ciento de los acuíferos en México presentan cierta degradación provocada por actividades de origen humano y por causas de origen natural (SEMARNAT, 2014).

El vertido industrial devuelto sin tratamiento adecuado al ciclo del agua constituye una de las situaciones más preocupantes. Si el agua está contaminada con metales pesados, partículas o agentes químicos, o está “cargada” de materia orgánica, la calidad del agua o del acuífero receptor se verá afectada, provocando así que los niveles de toxicidad y la falta de oxígeno en el agua dañen o destruyan por completo los ecosistemas acuáticos (SINA, 2014), como lagos y presas.

### 1.2 La industria textil y los colorantes

Cada individuo está rodeado por textiles a lo largo de toda su vida, por lo que es de esperarse que la industria dedicada a este ramo elabore una gran cantidad de productos diariamente. En la industria textil, los colorantes son la principal razón por la que se consume una enorme cantidad de agua (Hollen *et al.*, 2002), más de 700,000 toneladas de aproximadamente 10,000 tipos de colorantes y pigmentos se producen anualmente en todo el mundo (Carneiro *et al.*, 2007), de esta cantidad el 20% se descargan como efluentes industriales durante el teñido de textiles y otros procesos sin tener un tratamiento previo (Barakat, 2011).

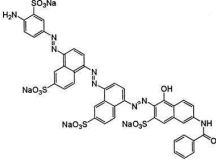
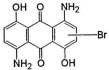
Los colorantes textiles pueden ser clasificados de acuerdo a su aplicación a la fibra

o por su constitución química. De acuerdo a su aplicación sobre las fibras, pueden clasificarse en ácidos, básicos, directos, dispersos, mordientes y reactivos (Garzón, 2009). La segunda clasificación se hace con base en el grupo cromóforo principal que constituye el colorante: nitroso, nitro, azo, azoico, estilbeno, diarilmetano (Index, 1971).

Actualmente cerca del 40% del total de colorantes existentes en el mercado son de tipo azo, son los más comercializados (Robinson *et al.*, 2002), y más empleados en la industria textil, se caracterizan por su grupo funcional cromóforo (responsable del color) que está representado por  $-N=N-$ . En esta clase destacan los grupos azoicos. El color de una molécula puede ser intensificado por otros grupos funcionales llamados grupos auxocrómicos ( $CH_3$ , Cl,  $NH_2$ , OH, SH, Br) (Smith y Cristol, 1970) que además le dan afinidad a adherirse sobre las fibras (Marcano, 1990).

Algunos ejemplos son amarillo 612, azul solofenil FGL y azul terasil 3RL, los cuales presentan precisamente este tipo de grupos funcionales, en la tabla 1.1 se presentan sus características.

Tabla 1.1: Características de colorantes

Nombre	Estructura química	Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	Aplicaciones textiles
Amarillo 612	*I.N.I.	*I.N.I.	Algodón, mezclilla, lana, seda, nylon y rayon
Azul solofenil FGL (directo)		1098.93	Algodón y celulosa
Azul terasil 3RL (disperso)		365.18	Fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico

\*I.N.I. Información no identificada

Estos colorantes son peligrosos para el medio ambiente debido a la toxicidad que muchos de ellos presentan, son un tipo de contaminantes orgánicos que de acuerdo al estudio de Garcia-Montano *et al.* (2006), se demostró que son potencialmente cancerígenos. Razón por la cual es necesaria la aplicación de otro tipo de procesos en el tratamiento de aguas residuales, debido a que los convencionales si hablamos de físicos y químicos no son suficientes para erradicar por completo con este tipo de contaminantes.

### 1.3 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales industriales ha adquirido una creciente importancia por varias razones; en primer lugar, la demanda de calidad en nuevas aplicaciones ha ido en aumento, exigiendo tratamientos más complejos; en segundo lugar la calidad de muchos suministros ha ido empeorando con el paso del tiempo y en tercer lugar la presión creciente de la legislación en cuestiones de medio ambiente obliga a replantear procesos industriales disminuyendo los consumos de agua, analizar las posibilidades de recuperación de agua y tratar las aguas residuales contaminadas antes de su vertido (Lapeña, 1989). Los tratamientos de aguas residuales se clasifican las siguientes etapas:

- **Pretratamiento.** Es el primer proceso físico por el cual transita el agua, el cual no reduce los contaminantes, sino que su objetivo es remover sólidos voluminosos. Las principales herramientas utilizadas son cribas, desarenadores, desmenuzadores, entre otros.
- **Tratamiento primario.** Es un tratamiento físico-químico, y tiene la función de preparar el agua, removiendo aquellas partículas cuyas dimensiones puedan obstruir o dificultar los procesos consecuentes (Robie y Hardenberg, 1987). Los tipos fundamentales de tratamiento primario son: sedimentación, flotación o remoción de grasas y neutralización (Ramalho, 1990). Algunos de estos sistemas como es el caso de la flotación y sedimentación, pueden ser utilizados dentro del proceso de tratamientos secundarios.
- **Tratamiento secundario.** Tiene el objetivo de remover del agua aquellas impurezas cuyo tamaño es mucho menor a las que se pueden captar en el tratamiento primario (Robie y Hardenberg, 1987) y reducir la cantidad de materia orgánica por la acción de bacterias (es decir, disminuir la demanda biológica de oxígeno DBO); para ello, se basa en métodos mecánicos y biológicos combinados que pueden presentarse en dos tipos: procesos aeróbicos (en presencia de oxígeno) y procesos anaeróbicos (ausencia de oxígeno).
- **Tratamiento terciario o avanzado.** No forman parte de los tratamientos convencionales, en ellos se llevan a cabo una serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la que se logra en los tratamientos anteriormente descritos, aquí se logran remover materia contaminante y no biodegradable. Dentro del tratamiento terciario se encuentran: la separación de sólidos en suspensión, la adsorción en carbón activado, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la electrodiálisis, los métodos de eliminación de nutrientes y los AOP (Ramalho, 1990). Muchos de estos procesos, actualmente no se emplean en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo es preciso añadirlos para asegurar la remoción de contaminantes remanentes.

## 1.4 Procesos Avanzados de Oxidación

Los AOP (por sus siglas en inglés “*Advanced Oxidation Process*”) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Se definen como aquellos procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) (García-Montano *et al.*, 2006). El cual puede ser generado por medios fotoquímicos (luz solar, por ejemplo) o por otras formas de energía, y posee además una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica (Chong *et al.*, 2010). Por esta razón se consideran las tecnologías más innovadoras de tratamiento de agua.

Los AOP se clasifican en dos tipos de procesos no fotoquímicos y fotoquímicos, estos últimos se refieren al conjunto de reacciones químicas que ocurren por influencia de energía radiante, ya sea del Sol o de otra fuente. Así, dentro de estos procesos fotoquímicos se encuentra la fotocatalisis, en la cual se emplean catalizadores heterogéneos y semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$  y  $\text{ZnS}$ ) los cuales han demostrado su eficiencia en la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos (Chong *et al.*, 2010).

## 1.5 Catálisis

El término catálisis agrupa el conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in situ* (Fuentes Moyado y Díaz Guerrero, 1988). Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción. La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos los cuales están compuestos de fase activa, soporte y promotor (Fuentes Moyado y Díaz Guerrero, 1988).

- **Fase activa.** Es la responsable de la actividad catalítica, que por lo general mantiene costos muy elevados (por ejemplo, platino, paladio y rodio), por lo cual se requiere del segundo compuesto:
- **Soporte.** En éste se deposita la fase activa, la dispersa, estabiliza y le proporciona otras propiedades físicas. El soporte puede ser poroso, lo cual se traduce en el aumento del área superficial por gramo.
- **Promotor.** Es una sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad

global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes:

- **Catálisis homogénea.** Donde las especies constituyen una misma fase.
- **Catálisis heterogénea.** El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida.
- **Catálisis enzimática.** Recibe el nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína.

Para esta investigación se abordará más a fondo sobre la catálisis heterogénea, en la cual el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas, las propiedades superficiales.

### 1.5.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es considerada una técnica prometedora para la limpieza ambiental porque proporciona caminos sencillos para transformar compuestos orgánicos complejos en otros más sencillos. Para llevar a cabo la degradación fotocatalítica eficazmente de los contaminantes orgánicos, es indispensable una alta actividad de fotocatálisis (Liang *et al.*, 2013). Por lo tanto, muchos estudios se han concentrado en el desarrollo de semiconductores adecuados como fotocatalizadores para lograr una alta eficiencia en estos procesos.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador heterogéneo, que por lo general es un semiconductor). Se basa también en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor iluminado y la solución acuosa contaminada. Por lo que para llevarse a cabo se necesita la presencia de luz (solar o generada), sustrato (contaminantes), oxidante (puede ser aire, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) y fotocatalizador (semiconductor) (Páez y Ocampo, 2006).

Un semiconductor se caracteriza por tener una estructura electrónica de bandas en la que la banda que ocupa la mayor energía es denominada banda de valencia (BV) y la de menor energía, banda de conducción (BC), ambas bandas están separadas por un valor de energía que se conoce como “*band gap*”. Así, cuando un fotón de energía superior o igual a la energía del “*band gap*” es absorbido por una partícula de semiconductor, un electrón ( $e_{BV}^-$ ) de la BV es promovido a la BC, así por consiguiente se genera a la vez un hueco ( $h^+$ ) en la BV. Dada esta reacción, tanto el  $e_{BV}^-$  como el  $h^+$  pueden realizar dos acciones (Páez y Ocampo, 2006):

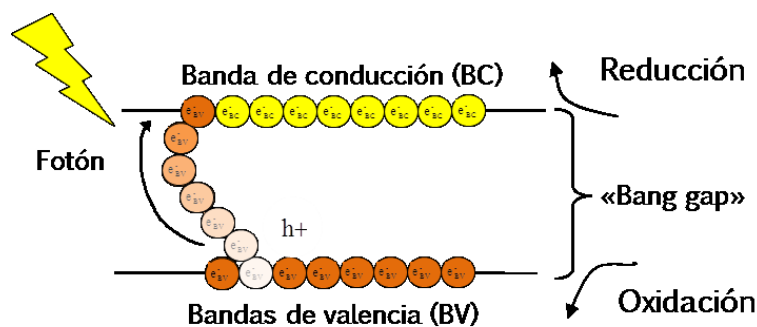


Figura 1.1: Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea

1. **Recombinarse en la superficie del semiconductor.** O incluso en el interior de la partícula en tan sólo nanosegundos, lo que provoca una disipación de energía en forma de calor.
2. **Ser atrapados en la superficie del semiconductor.** Donde reaccionan con especies adsorbidas y como consecuencia se produce un conjunto de reacciones que permiten la oxidación del compuesto orgánico.

El valor de energía en la parte interior de la banda de conducción es el potencial de reducción de los fotoelectrones y la energía en la parte superior de la BV determina la capacidad de oxidación de los fotohuecos; cada valor representa la capacidad del sistema para producir reducciones y oxidaciones (Figura 1.1).

### 1.5.2 Catalizadores de Pd soportados en óxidos de Al, Ce y Zr

Los óxidos inorgánicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ), vidrios porosos, carbones activados, arcillas pilarizadas, entre otros, son considerados como adsorbentes y catalizadores (Fuentes Moyado y Díaz Guerrero, 1988). De la misma manera estos óxidos interactúan fácilmente en sistemas acuosos. La alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es mayormente usada como adsorbente o soporte de catalizador en la industria química (Macleod *et al.*, 2001), dado que presenta excelentes propiedades de textura.

El óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) o comúnmente llamado ceria, es uno de los óxidos más usados para proveer cierto grado de estabilidad y dispersión sobre alumina (Wakabayashi *et al.*, 2013). De la misma manera, la circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) provee: capacidad de almacenamiento, liberación de oxígeno y resistencia térmica a altas temperaturas (Hou *et al.*, 2013). Ambos óxidos presentan estructuras sólidas para retener y liberar oxígeno (Suda *et al.*, 2002).

El uso de paladio es principalmente en convertidores catalíticos, donde su función principal es proporcionar sitios activos para eliminar gases contaminantes tales como hidrocarburos no quemados (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) (Tsuji, 2006). Se ha reportado que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en proporciones entre 80 y

90% presenta características favorables al ofrecer alta superficie interna que permite controlar la distribución de tamaño de poro permaneciendo estable a ciertas temperaturas (Osorio *et al.*, 2006). Así mismo se reportó que la presencia de óxidos de Ce y Zr en proporciones entre 10 y 20% aumentan la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC por sus siglas en inglés “*Oxygen Storage Capacity*”), así como aportar una mayor estabilidad térmica. La combinación de estos óxidos permite obtener un sólido con importantes propiedades para diferentes aplicaciones, entre ellas como soporte de catalizador (Pérez-Osorio *et al.*, 2007).

## 1.6 Sol-gel: Método de síntesis de catalizadores

Desde hace tiempo una de las tendencias más importantes en el desarrollo de nuevos materiales se apoya en la preparación, modificación y uso de los materiales porosos (Medina Valtierra y Ramírez Ortiz, 2005). Para lograr la síntesis de estos materiales es necesario conjugar técnicas y metodologías tales como solgel. Por estas razones cada día es mayor el interés por descubrir nuevas y mejores estructuras porosas y sobre todo nuevas aplicaciones en diversos campos de la ciencia.

El método sol-gel consiste en la preparación de un sol y posteriormente la formación de un gel. El primero es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas. El segundo, es la condensación posterior del sol, que consiste de al menos dos fases; una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. Los precursores más comúnmente utilizados en dicho proceso son los alcóxidos metálicos, éstos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación hasta obtener un óxido metálico (González-Hernández *et al.*, 2000). La siguiente etapa después de la formación del gel es el envejecimiento del mismo y la remoción del solvente, obteniéndose así un xerogel, finalmente se aplica un tratamiento térmico para la obtención de las diferentes formas de producto: polvo, monolitos, películas delgadas y membranas.

La característica más sobresaliente en la preparación de sol-gel es su facilidad de control ya sea para mantener una alta pureza o para cambiar las propiedades físicas (distribución de tamaño y volumen).

## 1.7 Técnicas de análisis y caracterización

En la actualidad existe una gran cantidad de instrumentos con los cuales se puede obtener información cuantitativa y cualitativa acerca de la composición y estructura de la materia. A continuación se presenta la descripción de las técnicas a utilizar en esta investigación.

### 1.7.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información obtenida de la interacción entre los rayos-X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado. Es así como por medio del análisis de materiales por difracción de rayos-X es posible identificar las estructuras cristalográficas presentes en las muestras, y a través de éstas, la composición química (Betancourth *et al.*, 2010).

Las fases cristalinas que se presenten en dicho estudio deben identificarse mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés).

### 1.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Ésta técnica ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional. Los principales requerimientos que deben presentar las muestras para ser observadas mediante MEB son: ser compatible con operaciones bajo vacío y ser un conductor eléctrico. En el caso de las muestras no conductoras se procede a realizar un recubrimiento con oro o carbón mediante la técnica de espolvoreado catódico hasta lograr una capa conductora fina entre 10 y 40 nm (Lozano *et al.*, 2010).

### 1.7.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)

Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopio de rayos-X (Giraldo *et al.*, 2008). Consiste en determinar la composición química del material en forma cualitativa y semicuantitativa. Con este método se obtienen las concentraciones de los elementos (Torres *et al.*, 2002). El material de muestra es bombardeado con electrones y los rayos-X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos-X, cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta.

### 1.7.4 Fisisorción de Nitrógeno ( $N_2$ )

En la catálisis heterogénea, dado que las reacciones se llevan a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en dicha superficie es de gran importancia. La fisisorción de  $N_2$  permite determinar propiedades de textura, tales como área superficial de poros, volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc. La forma de obtener dichos datos es con isotermas de adsorción, las cuales se presentan cuando se alcanza el equilibrio entre la concentración del  $N_2$  adsorbido (ocupando todos los poros del material) y la presión a la que se encuentra este gas a una temperatura constante (Fuentes Moyado y Díaz Guerrero, 1988).

Existen diversas ecuaciones que relacionan el grado de recubrimiento y la presión, por ejemplo la ecuación Braunauer-Emmett-Taller (BET) la cual describe la relación entre el volumen adsorbido a una presión dada y el volumen adsorbido en una monocapa (Barrett *et al.*, 1951).

La mayor parte de los sólidos de área superficial alta son, en cierta medida porosos, la textura de tales materiales se define por la geometría detallada del espacio ocupado por huecos y poros. El cálculo de la distribución de tamaño de poro requiere de algunas hipótesis (forma de los poros, mecanismo de llenado de poros, validez de la ecuación de Kelvin, etc.). Los métodos para determinar esta característica es a través de las isothermas de adsorción basadas en un balance de la condensación capilar durante el proceso. El método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), ofrece una resolución numérica para efectuar dicho balance, dado que emplea datos de desorción de la isoterma (Herrmann *et al.*, 1994).

### 1.7.5 Espectroscopia de Ultravioleta-visible (UV-vis)

Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiaciones electromagnéticas del tipo de la luz ultravioleta o visible. Es una técnica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución, esto de acuerdo a la ley de Lambert-Beer “la cantidad de luz absorbida por un medio es proporcional a la concentración del soluto presente”. En UV-vis se mide absorbancia o porcentaje de transmitancia, para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el cual se selecciona la longitud de onda de la luz que pasa por una solución para posteriormente medir la cantidad de luz absorbida (Weininger y Stermitz, 1988).

# Capítulo 2

## METODOLOGÍA

La metodología de esta investigación se dividió en cuatro etapas; 1) síntesis de los óxidos, 2) impregnación de Pd, 3) caracterización de los materiales y 4) evaluación de los catalizadores para la degradación con radiación solar de los colorantes azul terasil 3RL, azul solofenil FGL y amarillo 612 (mariposa). Como etapa adicional se tiene la determinación de DQO para el colorante amarillo 612 y la cinética de reacción para azul solofenil FGL.

### 2.1 Etapa uno. Síntesis de óxidos

Los seis óxidos fueron preparados con diferentes relaciones porcentuales de Al, Ce y Zr por el método sol gel (Figura 2.1), siguiendo el procedimiento reportado en la bibliografía de Masuda *et al.* (1990). A continuación se describe la metodología para esta primera etapa.

#### 2.1.1 Formación y envejecimiento

Se colocaron la cantidad de gramos de los reactivos acetilacetato de cerio (Aldrich) y 2,4 pentanodionato de zirconio (Alfa Aesar) que se necesitó para la composición deseada de cada muestra (Tabla 2.1) en un vaso de precipitados con 25 mL de etanol por 4 horas con agitación continua. Posteriormente se colocaron los reactivos en un matraz de bola con 25 mL de hexilenglicol (2-metil.2,4-pentanodiol, 99% Aldrich) y la cantidad adecuada de secbutoxido de aluminio (95% Alfa Aesar) correspondiente. Se mantuvo en agitación constante a 94 °C por 3 horas. Se agregó gota a gota 25 mL de agua desionizada por la parte superior del refrigerante con temperatura y agitación controlada (80-90 °C). Finalmente se dejó envejecer el gel por 10 horas a 80 °C.

Tabla 2.1: Proporciones de acuerdo a la síntesis de cada óxido

Nombre del soporte	Porcentaje en peso	Nomenclatura	Reactivo		Secbutóxido de aluminio (mL)
			Ce (g)	Zr (g)	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	100	$\text{Al}_{100}$	–	–	45.44
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$	80-20-10	$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	8.75	3.95	36.35
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	90-10	$\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	–	3.95	40.89
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	80-20	$\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	–	7.91	36.35
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	90-10	$\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	8.75	–	40.89
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	80-20	$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	17.51	–	36.35



Figura 2.1: Proceso sol-gel

### 2.1.2 Remoción del solvente

En esta fase se removieron los solventes aplicando vacío a 80 °C hasta que se obtuvo un polvo fino.

### 2.1.3 Tratamiento térmico

Se depositó el polvo en una cápsula de cuarzo y se colocó dentro del horno (Horno de alta temperatura AYSPEL Aparatos, Modelo H-A800, potencia: 435 watts, amperes: 3.5, volts: 137) manteniendo flujo de nitrógeno a 450 °C durante 10 horas. Se colocó el polvo en una mufla (Mufla Terlab, modelo MA20D, Serie: 070612 alimentación 220 V V.C.A. 50/60 Hz, Amperes: 11.4, Watts: 2500, Temperatura máxima 1100°C) a 650 °C por 4 horas.



Figura 2.2: Impregnación de Paladio

## 2.2 Etapa dos. Impregnación de paladio

En esta segunda etapa se preparó una solución de  $\text{PdCl}_2$ , se disolvieron 0.1 g de  $\text{PdCl}_2$  (99.9% de pureza) con 0.7 mL de ácido clorhídrico y se aforó con agua desionizada a 50 mL (concentración de Pd 0.0188 M y 0.099 g en peso en la solución). En un vaso de precipitado se colocó un gramo de óxido y 25 mL de agua desionizada. Se dejó agitar por una hora a temperatura ambiente. Se agregaron 2.5 mL de solución de  $\text{PdCl}_2$ , se aumentó la temperatura a 40 °C y se mantuvo en agitación por una hora (0.00485 g en peso de Pd en el soporte). Se filtró la muestra aplicando vacío. Por último el óxido se colocó en una mufla (Mufla Terlab, modelo MA20D, Serie: 070612 alimentación 220 V V.C.A. 50/60 Hz, Amperes: 11.4, Watts: 2500, Temperatura máxima 1100°C) a 650°C por 4 horas (Figura 2.2).

## 2.3 Etapa tres. Caracterización de los materiales

### 2.3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron con un difractómetro Bruker modelo D8 Discover (Figura 2.3) utilizando como fuente  $\text{Cu K}\alpha$  y un detector lineal (ojo de lince “lynx eye”); operando a 40 kV y 25 mA. Las fases presentes se identificaron mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos PDF-4+2014 RBD, la cual está conformada entre otras por la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés).



Figura 2.3: Difractómetro Bruker modelo D8 Discover



Figura 2.4: Microscópio electrónico de barrido

### 2.3.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de la morfología superficial de los catalizadores (tanto de electrones secundarios como de electrones retrodispersados) se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (Figura 2.4) marca Jeol modelo JSM-6610LV con filamento de tungsteno y con bajo vacío, operado a 20 kV, se realizaron tomas a 10,000x, 5,000x, 2,500x, 1,000x y 250x aumentos.

### 2.3.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDE)

El análisis químico elemental, se determinó con un espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos-X y un detector Oxford modelo INCA, el cual está acoplado al microscopio electrónico de barrido mencionado (Figura 2.4) bajo las mismas condi-



Figura 2.5: Sistema de adsorción Micromeritics modelo ASAP 2020

ciones. Las muestras fueron colocadas a 10 mm de distancia de la fuente, aplicando radiación por un minuto y utilizando un “spot size” de 60.

### 2.3.4 Fisisorción de $N_2$

El área superficial y propiedades de textura de los catalizadores se determinaron a través de la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , a una temperatura constante de 77 K y presión variable. El equipo cuenta con un sistema volumétrico totalmente automatizado de la marca Micromeritics modelo ASAP 2020 (Figura 2.5), el cual consta de dos sistemas independientes que permiten la preparación simultánea de dos muestras y el análisis de otra.

Las isotermas de adsorción-desorción se obtuvieron en un intervalo de presión relativa ( $P/P_o$ ) de 0.002 a 0.991. Se utilizó la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Taller) para la determinación del área específica. De igual forma, se calculó la distribución de tamaño de poro, a partir de los datos de la curva de desorción aplicando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Las muestras fueron preparadas o desgasificadas a una temperatura de 150°C por 3 horas y a una presión de 30  $\mu\text{mHg}$ .

### 2.3.5 Espectroscopia de UV-vis (para sólidos)

Los espectros UV-vis de los óxidos y catalizadores se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary modelo 100 scan (Figura 2.6). La longitud de onda a la que se analizaron fue de 200 a 800 nm, donde en 350 nm, el equipo cambia de lámpara automáticamente, de UV a visible. El blanco que se utilizó fue una placa de óxido de magnesio.

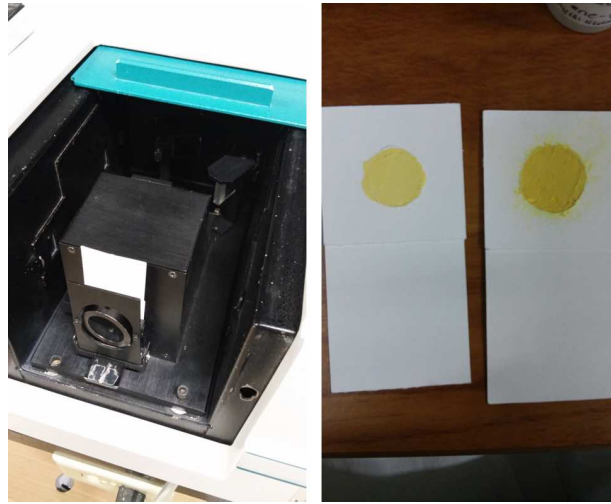


Figura 2.6: Espectrofotómetro Cary modelo 100 scan

## 2.4 Etapa cuatro. Evaluación de la capacidad de degradación.

Finalmente la etapa cuatro consistió en la evaluación de la capacidad de degradación utilizando un colector solar (Romero, 2011), el cual está formado de una estructura de madera que soporta 5 reactores (tubo pyrex - borosilicato de 0.036 m de diámetro y 1.5 m de longitud) y 10 láminas de aluminio en forma de involuta con una longitud de 1.5 m (su función es que los rayos que incidan sobre la superficie, sean concentrados sobre el perímetro del reactor tubular), el arreglo está provisto de un sistema de enfriamiento (su finalidad es evitar pérdidas por evaporación), difusores de aire (para crear turbulencia dentro del reactor), 4 bombas de aire Elite modelo 801 y un generador de ozono King O<sub>3</sub>, modelo Hydrozon K-40 (inyección de 40 mg·L<sup>-1</sup>). Dicho colector tiene un ángulo de inclinación de 19° (latitud que corresponde a la Ciudad de Puebla); se montó con una orientación norte a sur, donde el ángulo de inclinación señaló el sur (Figura 2.7).

La fórmula que se utilizó para evaluar el porcentaje de degradación es la siguiente:

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial en ppm y  $C$  es la concentración de la solución (ppm) en un tiempo determinado.

Para realizar las pruebas de degradación en primer lugar se prepararon soluciones con colorantes amarillo 612 a 50 ppm, azul terasil 3RL a 50 ppm y azul solofenil FGL a 25 ppm con agua desmineralizada. Posteriormente se realizaron disoluciones de cada colorante para realizar la curva de calibración con ayuda del espectrofotómetro



Figura 2.7: Colector solar

UV-vis (Spectrometer Perkin Elmer modelo Lambda 20, usando el software: UV Winlab 20). Se molturaron los catalizadores en mallas de acero inoxidable con números 250 (abertura de 62 micrones, 0.0024 pulgadas) y 325 (abertura de 44 micrones, 0.0017 pulgadas). En el reactor se colocó 1 L de solución preparada con colorante, 40 mg de catalizador. Se midió pH y se realizó lo mismo para cada catalizador. Las soluciones realizadas se colocaron en el colector solar. Se monitoreó el experimento cada hora, tomando muestras tanto para graficar su espectro UV-vis como para determinar color y turbidez mediante un fotómetro Merck modelo SQ118.

La radiación solar fue monitoreada con ayuda de los datos del meteorológico nacional (CONAGUA, 2011).

## 2.5 Determinación de DQO

Esta determinación se realizó únicamente para algunas muestras del colorante amarillo 612. El método utilizado para obtener los valores de DQO fue el colorimétrico, la muestra se adicionó a una solución ya preparada para determinar DQO (kit marca Merck de dicromato de potasio  $10\text{-}150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Se dejó reaccionar dentro del termorreactor Merck modelo TR300 (Figura 2.8) durante 120 minutos a una temperatura de  $148^{\circ}\text{C}$ . Al final del tratamiento se midió el color en un fotómetro Merck modelo SQ-118 .



Figura 2.8: Termorreactor Merck modelo TR300

## 2.6 Cinética de reacción

La cinética química se encarga del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre la misma y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad. Las ventajas que ofrece el realizar un estudio de cinética son las siguientes:

- Permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabildades.
- Proporciona información sobre la fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos que intervienen en la reacción, a través del modo en que reaccionan.
- A escala técnica, es necesaria para hacer un diseño satisfactorio del reactor donde se efectuará la reacción.

En este trabajo se realizó el análisis de la cinética con el objetivo de identificar las condiciones óptimas del tratamiento de degradación.

El orden de reacción se determinó a partir de la integración de la ley de velocidad de reacción. Esta ley relaciona las concentraciones de los compuestos y la velocidad de reacción.

Las expresiones de velocidad que definen el orden de reacción están dadas por las siguientes ecuaciones:

Cinética de orden 0:

$$\frac{-dC}{dt} = k_0 \quad (2.2)$$

Cinética de orden 1:

$$\frac{-dC}{dt} = k_1 C \quad (2.3)$$

Cinética de orden 2:

$$\frac{-dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (2.4)$$

Integrando las ecuaciones 2.2 a 2.4 desde  $C$  hasta  $C_0$  se obtienen las siguientes expresiones:

Cinética de orden 0:

$$C = C_0 - k_0 t \quad (2.5)$$

Cinética de orden 1:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (2.6)$$

Cinética de orden 2:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (2.7)$$

Donde  $C$  es la concentración de colorante en M a un tiempo  $t$ ;  $C_0$  es la concentración inicial del colorante (M);  $t$  es el tiempo y  $k$  es la constante cinética.

Para determinar la cinética de reacción de las pruebas realizadas se utilizaron los datos de degradación obtenidos en la etapa 4.

# Capítulo 3

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

El presente capítulo abarca resultados de caracterización de los óxidos y de los catalizadores impregnados con paladio (Sección 2.3), así como la evaluación de degradación de colorantes con ayuda de los catalizadores sintetizados y bajo ciertas condiciones de tratamiento (Sección 2.4), asimismo se muestran resultados de DQO para cinco muestras de amarillo 612 y finalmente se presentan los resultados de cinética de reacción para los colorantes amarillo 612 y azul solofenil FGL (Sección 2.6).

### 3.1 Caracterización físico-química

Como se mencionó en el capítulo anterior, las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron las siguientes:

- Difracción de rayos-X
- Microscopia electrónica de barrido
- Espectroscopia dispersiva de energía
- Adsorción de nitrógeno
- Espectroscopia UV-vis (para sólidos)

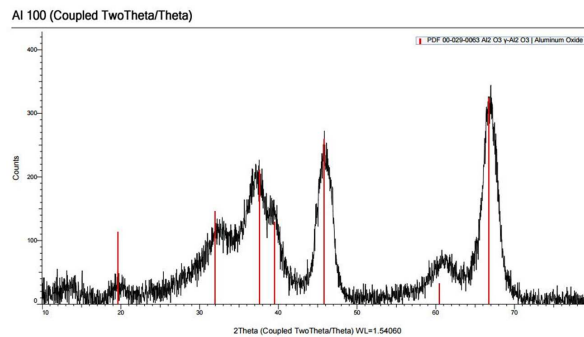
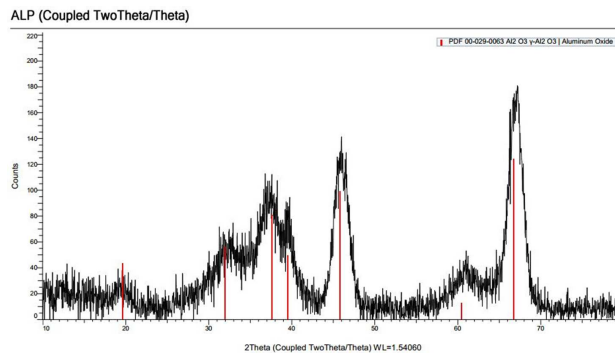
#### 3.1.1 Difracción de rayos-X

Para esta técnica se analizaron los seis óxidos sintetizados y los seis catalizadores impregnados, como se mencionó en el capítulo 2, la base de datos con la cual se compararon los difractogramas obtenidos fue PDF-4+2014 RBD. Para fines prácticos se muestran sólo los difractogramas, las fichas de datos correspondientes se encuentran en el **Apéndice A**. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

**Al<sub>100</sub> y Pd/Al<sub>100</sub>**

La Figura 3.1 muestra el difractograma del óxido Al<sub>100</sub>, el cual fue ingresado a la base de datos PDF-4+2014 RBD, en donde se obtuvo como resultado la coincidencia con el compuesto: óxido de aluminio, con número de ficha PDF 00-029-0063 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aluminum Oxide con forma cúbica. En esta figura las líneas señaladas con rojo, corresponden a los ángulos 2 theta que empataron con el patrón de este compuesto. El hecho de presentar picos estrechos y definidos indican que predominan zonas cristalinas en el material, permitiendo así la identificación de las fases presentes. Se puede afirmar la coincidencia con óxido de aluminio, dado que la mayoría de los picos principales corresponden al difractograma obtenido por el equipo.

En el difractograma del catalizador Pd/Al<sub>100</sub> (Figura 3.2), se observa la misma coincidencia que para el óxido (antes de impregnar con Pd), dado que el paladio se encuentra en proporciones muy pequeñas, es complicado detectarlo en este análisis, además se asume que se encuentra disperso en la estructura interna del soporte.

Figura 3.1: Difractograma del óxido Al<sub>100</sub>Figura 3.2: Difractograma del catalizador Pd/Al<sub>100</sub>

**$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$  y Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$** 

El siguiente óxido analizado fue  $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$ , el cual coincidió con el difractograma de óxido de cerio y zirconio con número de ficha PDF 01-075-9469 (Ce<sub>0.91</sub> Zr<sub>0.09</sub>) O<sub>2</sub> Cerium (IV) zirconium oxide-Cerium Zirconium Oxide (Figura 3.3) con forma cúbica ángulos 2 theta con señal sobresaliente fueron: 28.6, 33.2, 47.7, 56.6, 59.4 69.7 y 77.1. Otros datos se encuentran en la ficha resumen. La presencia de picos anchos con escasa definición indican que predominan las zonas amorfas en el material, sin embargo, se logran identificar las fases presentes.

El catalizador Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$  mostró el mismo resultado que para el óxido con estas proporciones (Ce<sub>10</sub> y Zr<sub>10</sub>) con ficha PDF 01-075-9469 (Ce<sub>0.91</sub> Zr<sub>0.09</sub>) O<sub>2</sub> Cerium (IV) zirconium oxide-Cerium Zirconium Oxide, forma cúbica donde los ángulos 2 theta con señal sobresaliente fueron los mismos. Al igual que el anterior catalizador, debido a la pequeña concentración de paladio, éste elemento no se logró identificar, no obstante se puede asumir la dispersión de este en el soporte (Figura 3.4).

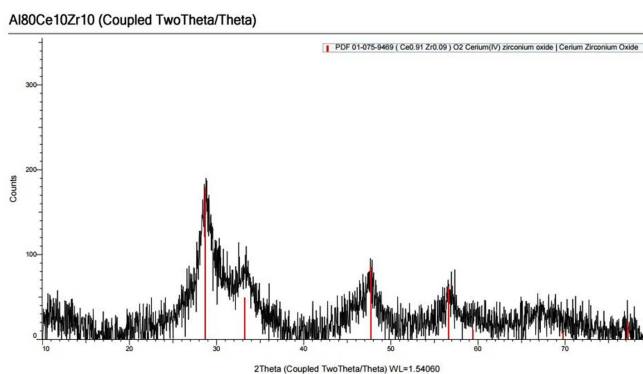


Figura 3.3: Difractograma del óxido  $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$

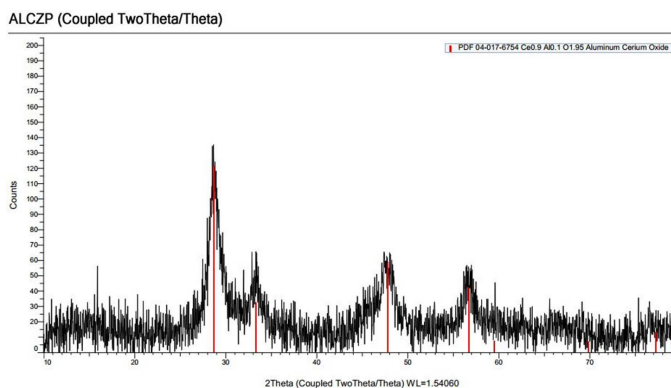


Figura 3.4: Difractograma del catalizador Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$

**Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> y Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>**

Se analizó también el óxido Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> el cual se identificó con el patrón PDF 00-048-0367 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aluminum Oxide con forma no identificada. Los ángulos 2 theta correspondientes a este compuesto son: 19.8, 30.4, 32.3, 35.8, 36.9, 37.9, 38.6, 39.1, 39.6, 39.8, 46.1, 61.2 y 67.2 (Figura 3.5). En este difractograma se observan tanto picos anchos como delgados, donde los primeros señalan la presencia de zonas amorfas en el material, sin embargo, se logran identificar las fases presentes.

En la muestra Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, tampoco se logró identificar la presencia de Pd. Este difractograma coincidió con el número de ficha PDF 00-056-1186 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aluminum Oxide, con forma tetragonal y con ángulos 2 theta: 19.4, 32.7, 34.4, 34.9, 36.4, 38.8, 45.5, 46.4, 59.7, 61.3, 66.3 y 67.1 (Figura 3.6).

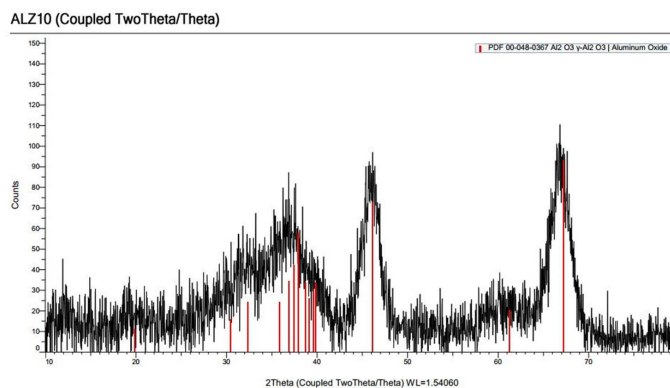


Figura 3.5: Difractograma del óxido Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

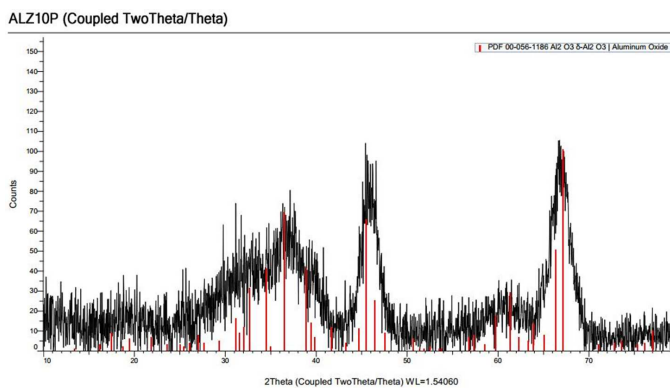


Figura 3.6: Difractograma del catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

### $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ y Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

Posteriormente se analizó el  $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$  empatando con la ficha PDF 00-004-0877  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina-Aluminum Oxide que corresponde al compuesto de óxido de aluminio con forma no identificada y con los siguientes ángulos 2 theta: 17.6, 19.4, 31.1, 32.7, 34.7, 36.9, 39.4, 45.5, 46.5, 60.0, 61.3, 62.2, 64.1, 66.1, 66.7, 67.3 y 73.3. En la Figura 3.7 correspondiente a este soporte, se observan picos en su mayoría anchos indicando zonas amorfas en el material, sin embargo, se logran identificar las fases presentes.

Para el Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$  se obtuvo una identificación con la ficha PDF 00-004-0877  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina Aluminum Oxide la cual no muestra una forma identificada. Los ángulos 2 theta sobresalientes son: 17.65, 19.49, 21.8, 31.1, 32.7, 34.7, 36.9, 39.4, 45.5, 46.5, 47.5, 50.6, 60.0, 61.3, 62.26, 64.1, 66.7, 67.3, 73.3, 75.3 y 85.0 mostrados en la Figura 3.8.

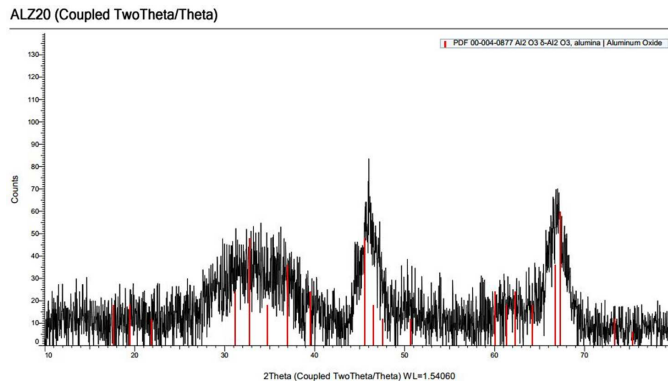


Figura 3.7: Difractograma del óxido  $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

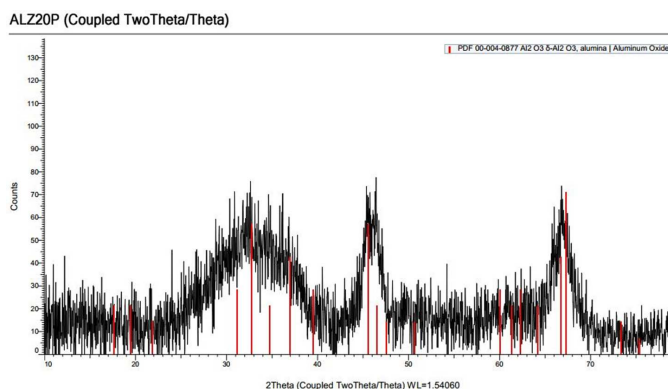
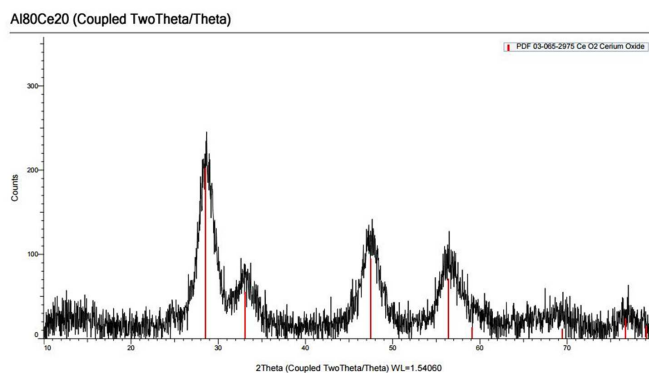
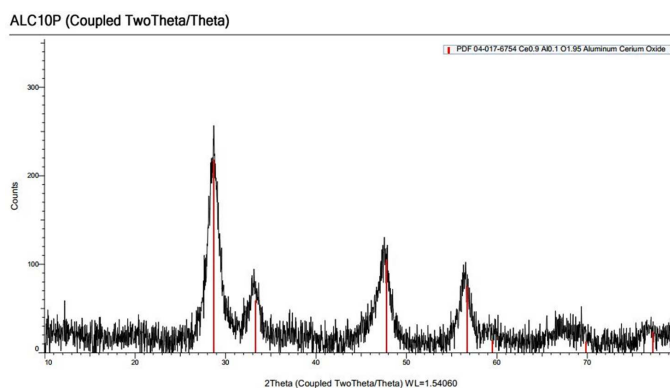


Figura 3.8: Difractograma del catalizador Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

**Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> y Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>**

Con el óxido Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>, el compuesto que coincidió fue también óxido de aluminio, pero registrado con otro número de ficha: PDF 04-011-7245 Ce O1.89-Cerium Oxide con forma cúbica, sus ángulos 2 theta sobresalientes fueron: 28.5, 33.1, 47.4, 56.3, 69.4, 76.6 y 79.1 En el difractograma (Figura 3.9) se observan picos más definidos indicando zonas cristalinas mostrando de igual forma la identificación de las fases presentes.

Posteriormente se analizó el catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>, el cual empató con la ficha PDF 04-017-6754 Ce0.9 Al0.1 O1.95 Aluminum Cerium Oxide con forma cúbica. Los ángulos 2 theta correspondientes a esta ficha son: 28.7, 33.2, 47.7, 56.7, 59.4, 69.8, 77.2 y 79.6 (Figura 3.10). Igualmente para este catalizador sigue sin identificarse la presencia de paladio.

Figura 3.9: Difractograma del óxido Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>Figura 3.10: Difractograma del catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

**Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> y Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>**

Finalmente se analizó el compuesto Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>, el cual empató con la ficha PDF 03-065-2975 Ce O<sub>2</sub>-Cerium Oxide, correspondiente a óxido de cerio con forma cúbica (**Apéndice A**), los ángulos 2 theta señalados fueron los siguientes: 28.5, 33.1, 47.4, 56.3, 59.1, 69.4, 76.7 y 79.1, lo cual se puede observar en la Figura 3.11, misma que muestra algunos picos definidos y un tanto delgados mostrando zonas cristalinas y permitiendo la identificación de las fases presentes.

A continuación se analizó el Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>, mostrado en la Figura 3.12 dando como coincidencia la ficha PDF 04-017-6754 Ce<sub>0.9</sub> Al<sub>0.1</sub> O<sub>1.95</sub> Aluminum Cerium Oxide con forma cúbica y logrando detectar los ángulos 2 theta siguientes: 28.7, 33.2, 47.7, 56.7, 59.4, 69.8, 77.2 y 79.6. Para este último catalizador la presencia de paladio continuo de la misma manera.

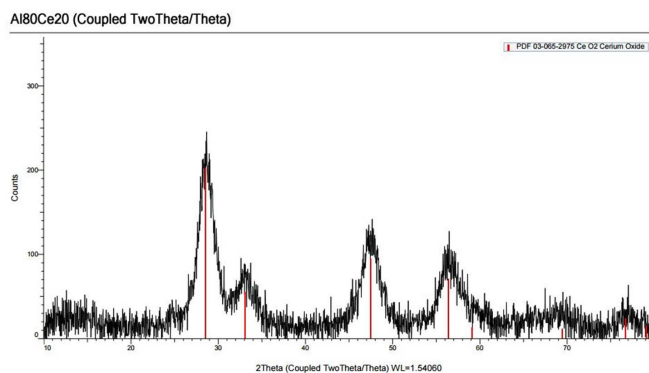


Figura 3.11: Difractograma del óxido Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

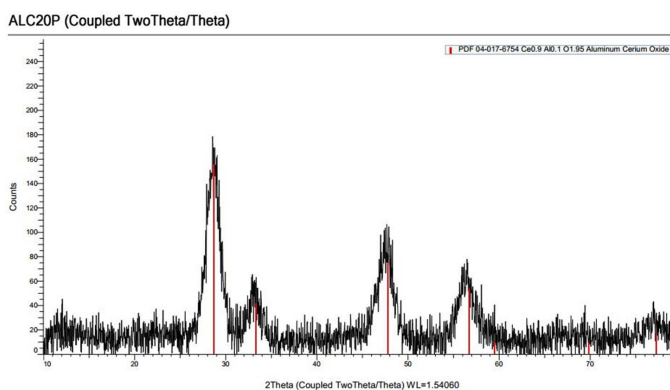


Figura 3.12: Difractograma del catalizador Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

### 3.1.2 Microscopia electrónica de barrido

Para el análisis de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron micrografías de los seis catalizadores. Se hicieron tomas desde los 250x, 1 000x, 2 500x, 5 000x y 10 000x aumentos con ambos detectores (electrones secundarios y retrodispersados).

En la Figura 3.13 se observan las imágenes correspondientes al aumento 1 000x de cada catalizador tomadas con el detector de electrones retrodispersados, donde las partículas se muestran amorfas y con tamaño variante entre 30 y 40  $\mu\text{m}$  los más grandes y menor a 10  $\mu\text{m}$  para los más pequeños, solo para el caso de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> se muestran partículas con tamaño similar (entre 35 y 40  $\mu\text{m}$ ).

En el **Apéndice B** se muestran las imágenes con los aumentos restantes bajo el mismo detector. Se eligieron las imágenes de este detector debido que se muestran más nítidas y con mejor resolución.

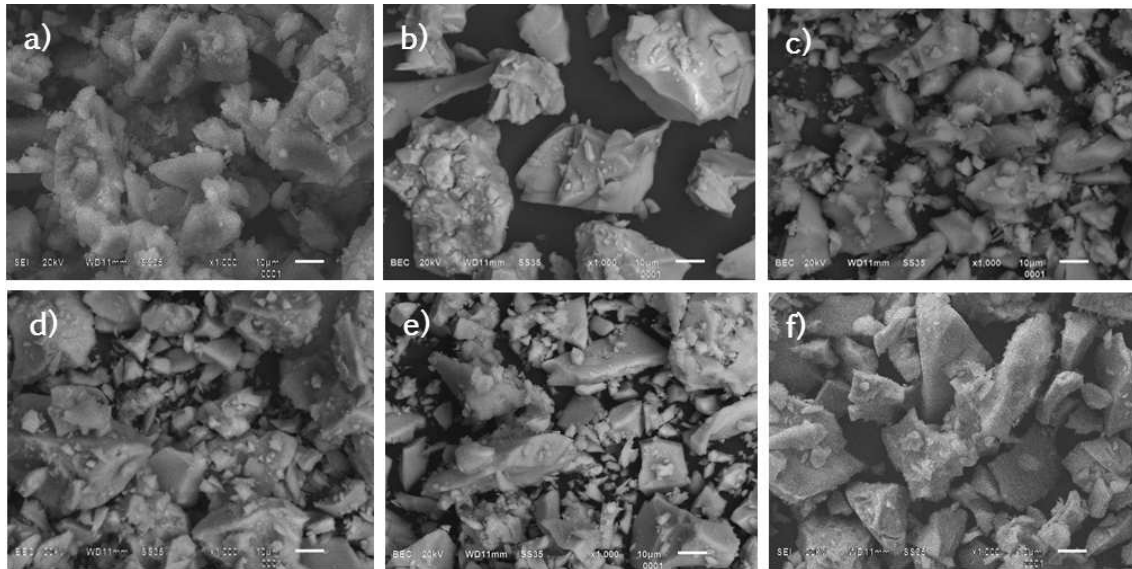


Figura 3.13: Micrografías de catalizadores: a)Pd/Al<sub>100</sub>, b)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, c)Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, d)Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, e)Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>, f)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

### 3.1.3 Espectroscopia dispersiva de energía

Para esta tercera caracterización se obtuvieron las composiciones químicas elementales de los catalizadores sintetizados. Se realizaron tres mediciones en posiciones aleatorias para cada muestra. En la Figura 3.14 se muestra tanto la imagen de estas posiciones como el espectro de los niveles energéticos de cada catalizador obtenido de dicho análisis.

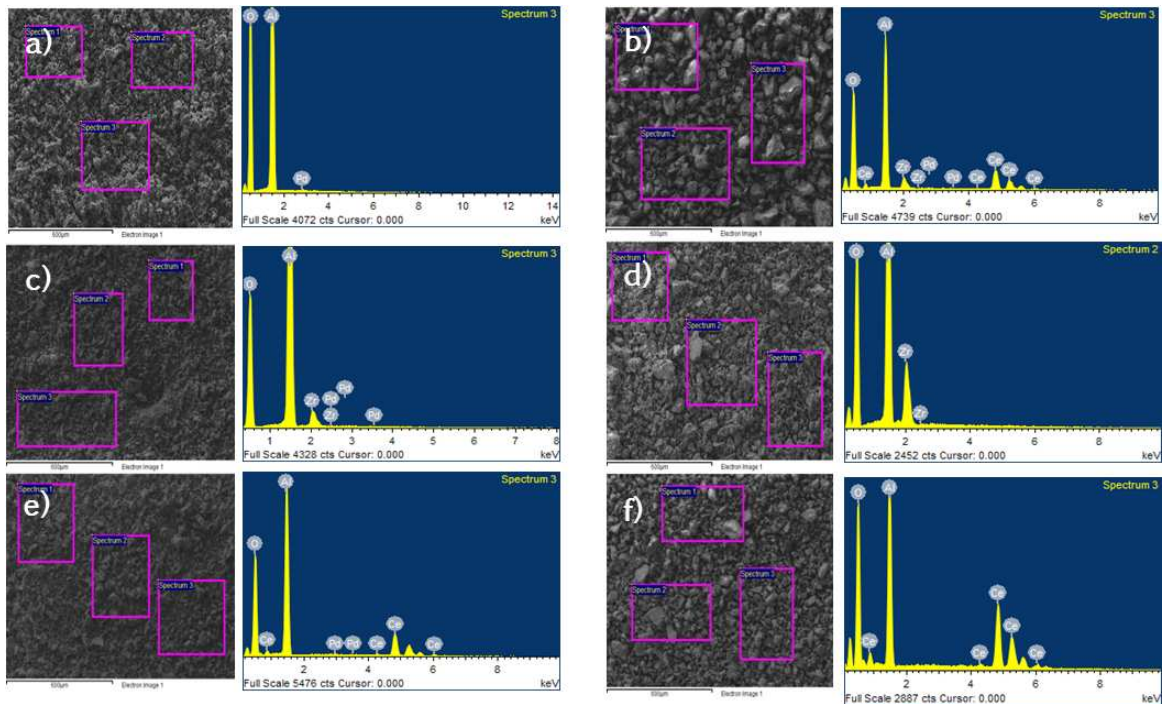


Figura 3.14: Análisis EDE: a)Pd/Al<sub>100</sub>, b)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, c)Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, d)Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, e)Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>, f)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

Asimismo en la Tabla 3.1 se muestran los porcentajes en peso (promedio) de cada elemento identificado, dichos resultados indican que el proceso de síntesis fue correcto, dado que los elementos se encuentran en las proporciones que se prepararon dichos catalizadores. Cabe resaltar que estos valores son un promedio de las tres áreas de estudio mencionadas en el párrafo anterior. También se puede mencionar que en el caso del catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> se muestra un pequeño valor indicado para el elemento Ce, a pesar de no presentarlo en su fórmula, esto indica que nuestra muestra fue contaminada.

Sobre el paladio, se muestran valores muy pequeños sin embargo esto concuerda con la cantidad mínima del porcentaje en peso que se esperaba.

Tabla 3.1: Análisis de EDE de los 6 catalizadores

Catalizador	Elemento					Total
	O	Al	Zr	Ce	Pd	
Pd/Al <sub>100</sub>	55.75	43.91	–	–	0.44	100.00
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	46.51	27.13	5.50	20.67	0.20	100.00
Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	54.93	38.56	6.05	0.22	0.24	100.00
Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	52.85	33.14	13.72	–	0.29	100.00
Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub>	45.11	31.10	–	23.46	0.33	100.00
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub>	39.25	22.58	–	37.80	0.38	100.00

### 3.1.4 Fisisorción de nitrógeno

#### Pd/Al<sub>100</sub>

En la Figura 3.15 se presenta la isoterma de adsorción para Pd/Al<sub>100</sub>, la cual corresponde a una de tipo IV, presentando el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción, esto se atribuye a una condensación capilar del N<sub>2</sub> en el material, donde la evaporación del gas en los poros, no ocurre tan fácilmente como en la condensación, dado que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar, que una molécula que se evapora de una superficie plana (Fuentes Moyado y Díaz Guerrero, 1988).

Esta isoterma posee un ciclo de histéresis tipo H1, la cual está asociada con materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas un tanto uniformes dispuestas de manera regular (Sing, 1998), por lo que presentan distribuciones de tamaño de poro muy pequeñas, en esta isoterma se puede observar que el ciclo inicia con una presión relativa (eje horizontal) de 0.64 y termina en 0.96 aproximadamente. En el eje vertical inicia en 100 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> y termina en 480 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

La histéresis permite también determinar las distribuciones de tamaño de poro, así, de acuerdo a la Figura 3.16, el Pd/Al<sub>100</sub> está asociado a materiales mesoporosos. En dicha figura se observa un solo pico, lo que indica distribución unimodal de poros, donde la mayoría de ellos pertenecen a un grupo del mismo tamaño, aproximadamente en 110 Å. Igualmente se muestra el intervalo que va desde 35 a 240 Å aproximadamente.

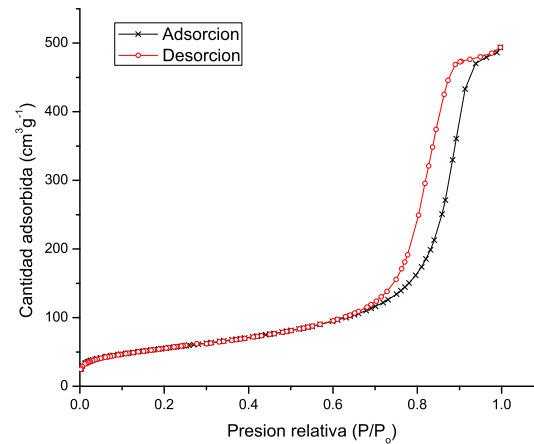


Figura 3.15: Isoterma de adsorción del Pd/Al<sub>100</sub>

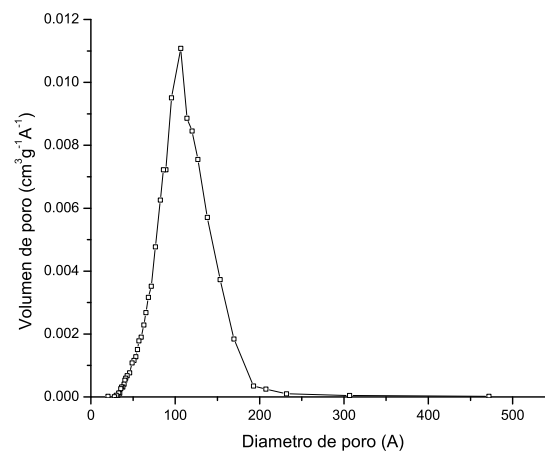


Figura 3.16: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>100</sub>

**Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>**

En la Figura 3.17 se muestra la isoterma de adsorción para Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, al igual que la anterior presenta el comportamiento de tipo IV, presentando un ciclo de histéresis de tipo H2, el cual está relacionado con los efectos de interconexión en la red de poros (Sing, 1998). Este comportamiento se observa en óxidos inorgánicos porosos. En esta isoterma se puede observar que el ciclo de inicia con una presión relativa de 0.4 y termina en 0.76. En el eje vertical inicia en 44 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> y termina en 120 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

Para las distribuciones de tamaño de poro, se puede observar en la Figura 3.18 que el Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> al igual que el anterior, está asociado a materiales mesoporosos, de la misma manera se muestran los límites tanto inferior como superior de tamaño de poro, los cuales van desde 10 hasta 70 Å aproximadamente, teniendo el máximo en 40 Å.

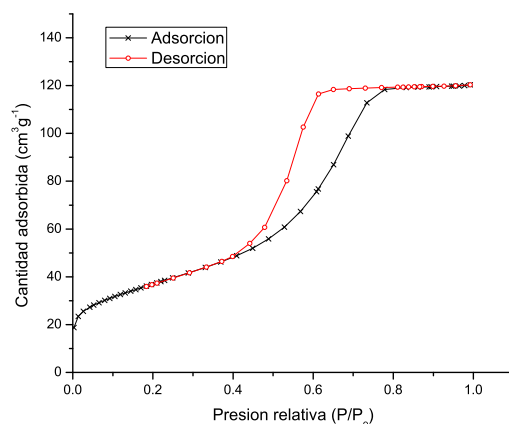


Figura 3.17: Isotherma de adsorción del Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

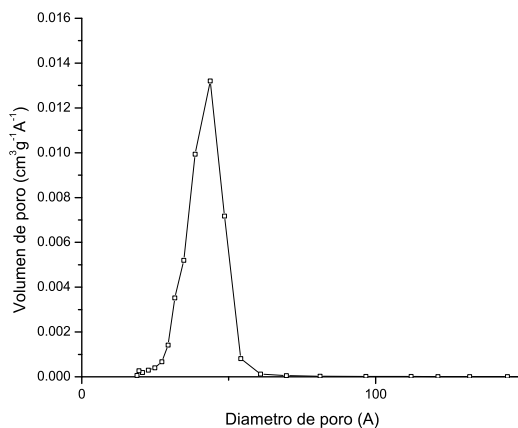


Figura 3.18: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

**Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>**

En la Figura 3.19 se muestra la isoterma de adsorción para el catalizador PdAl<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, al igual que el anterior se muestra el fenómeno de histéresis, dado que la isoterma obtenida pertenece las de tipo IV, así mismo cabe señalar que el ciclo de histéresis presente esta isoterma es de tipo H1, iniciando con una P/P<sub>o</sub> igual a 0.52 y concluyendo en 0.9. De la misma forma inicia en 100 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> y termina en 350 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>.

La distribución de tamaño de poro para el Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, se muestra en la Figura 3.20 donde se indica que la mayoría de los poros tienen un diámetro entre 60 a 70 Å, es decir presentan una distribución unimodal de poros. Es importante señalar que dentro de la distribución de tamaño de poro, se tiene un intervalo entre 10 y 125 Å.

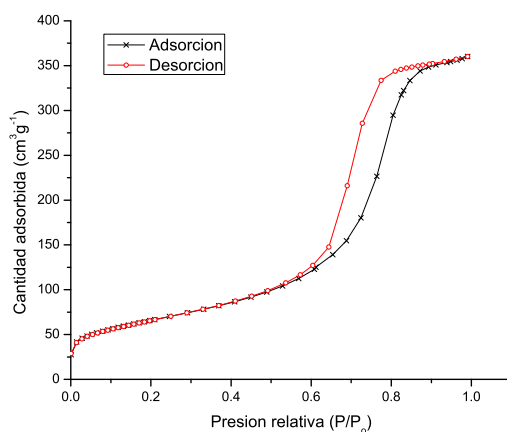


Figura 3.19: Isoterma de adsorción del Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

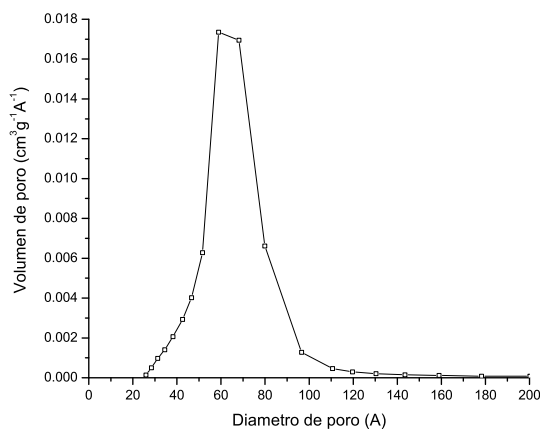


Figura 3.20: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

**Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>**

La isoterma para el Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> se muestra en la Figura 3.21, la cual corresponde a una de tipo IV al igual que las anteriores. El ciclo de histéresis se presentó entre 0.5 y 0.8 P/P<sub>o</sub> y en el eje vertical tuvo un mínimo en 80 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> y un máximo en 220 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Este ciclo pertenece al tipo H2, el cual está relacionado con los efectos de interconexión en la red de poros.

La distribución del tamaño de poro se muestra en la Figura 3.22 donde el intervalo inicia en 20 Å y concluye en 85 Å, teniendo un tamaño promedio para las partículas de aproximadamente 55 Å.

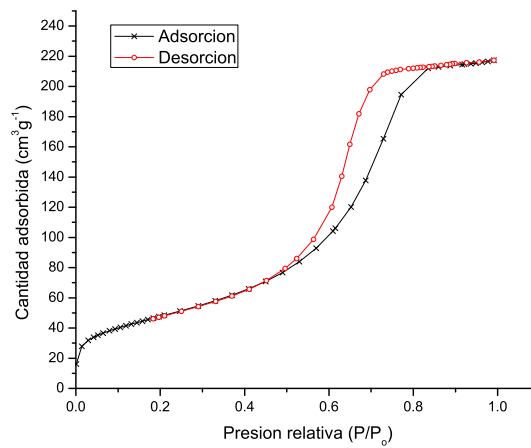


Figura 3.21: Isotherma de adsorción del Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

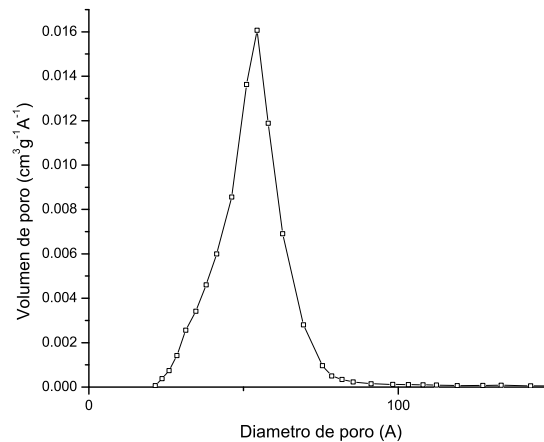


Figura 3.22: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

**Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>**

La siguiente isoterma a analizar es del catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> (Figura 3.23) el lazo de histéresis que presenta es parecido al analizado anteriormente, dado que los valores de presión relativa inician y terminan en valores semejantes: 0.55 y 0.85 P/P<sub>o</sub> y entre 70 y 220 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>. Al igual que las anteriores, esta isoterma también presenta un comportamiento como las de tipo IV con un ciclo de histéresis de tipo H2.

Respecto a la distribución de tamaño de poro del mismo material, se obtuvo la gráfica mostrada en la Figura 3.24 la cual indica un comportamiento unimodal con tamaos de poro entre 60 y 70 Å, y con un mínimo de 15 Åy un máximo de 100 Å.

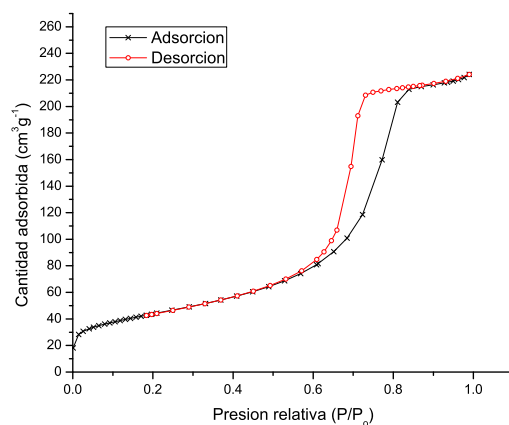


Figura 3.23: Isoterma de adsorción del Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

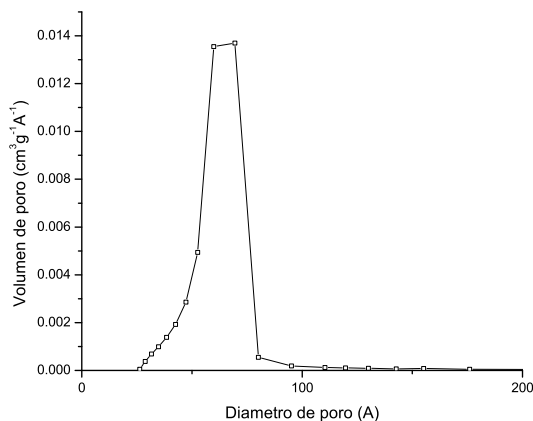


Figura 3.24: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

**Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>**

Finalmente la isoterma obtenida al analizar el Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> se puede observar en la Figura 3.25 donde se observa un lazo de histéresis distinto a los anteriores. Esta isoterma pertenece al tipo II, que es característica de la adsorción en sólidos macroporosos o no porosos, y representa una adsorción de monocapa-multicapa sin restricciones. Al mismo tiempo el ciclo de histéresis corresponde al tipo H3, donde su principal característica es encontrar agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros con estructura de rendijas (Sing, 1998). El inicio del ciclo es en 0.4 y termina en 0.98 P/P<sub>o</sub>, y en el eje vertical tiene un mínimo de 25 y un máximo de 90 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

En la Figura 3.26, se muestra la distribución del tamaño de poro, donde se observa la enorme diferencia con respecto a los anteriores. Se observa un solo pico, mismo que indica la uniformidad en el tamaño de los poros, abarcando la mayoría entre 15 y 38 Å, y otra pequeña parte de 38 a 300 Å. El primer intervalo es muy cercano a los diámetros de materiales microporosos (menor a 20 Å). De acuerdo a estos resultados se evidencia el hecho de la forma diferente de la isoterma, debido a que en materiales microporosos éstas presentan el mismo comportamiento obtenido.

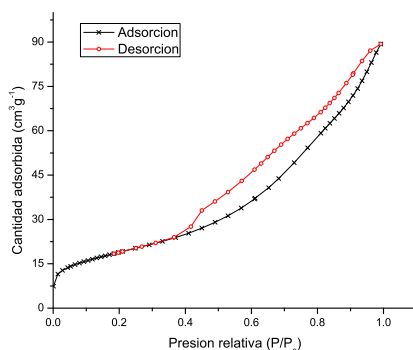


Figura 3.25: Isoterma de adsorción del Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

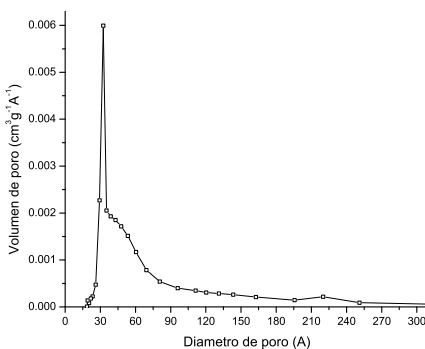


Figura 3.26: Distribución de tamaño de poro del Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

Tabla 3.2: Análisis Fisisorción N<sub>2</sub>

Catalizador	P/P <sub>o</sub>	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) BET	Volumne de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )		Distribución de tamaño de poro BJH (Å)	
			BJH ads	BJH des	BJH ads	BJH des
Pd/Al <sub>100</sub>	0.002 a 0.998	195.9	0.751	0.752	130.5	105.6
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	0.018 a 0.998	131.2	0.177	0.191	48.1	41.0
Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	0.018 a 0.998	233.0	0.542	0.554	95.6	75.4
Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	0.018 a 0.998	169.9	0.323	0.339	79.1	56.7
Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub>	0.018 a 0.998	152.5	0.333	0.346	72.3	61.7
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub>	0.018 a 0.998	67.1	0.129	0.137	71.9	56.7

En la Tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos utilizando ésta técnica de caracterización para conocer las propiedades de textura del material de los seis catalizadores.

Estos estudios ayudan a afirmar que el proceso de síntesis de sol-gel fue eficiente, dado que controla la porosidad y los parámetros de textura del material.

### 3.1.5 Espectroscopia UV-vis (para sólidos)

Los espectros obtenidos para los óxidos se muestran en la Figura 3.27, donde se puede observar diferencia de acuerdo a las proporciones sintetizadas, así para aquellos que contienen Ce (Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> y Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>) muestran una absorbancia mayor, teniendo un máximo en la longitud de onda de 390 nm. Tanto la banda de absorción de Al<sub>100</sub> como la de Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> no presentan una absorbancia significativa.

La banda del Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, a pesar de no tener una curva uniforme se puede observar un máximo entre 205 y 215 nm, cabe resaltar que entre este intervalo se presenta en el espectro de óxido de zirconio puro (210 nm) (Osorio *et al.*, 2006)), asimismo el óxido de aluminio puro presenta una banda de absorción débil a 267 nm, esta se puede atribuir a su alta concentración. Los soportes con óxido de cerio presentan un máximo en 330 nm correspondiente a Ce4+ (Martinez-Arias *et al.*, 2000).

Los espectros realizados a estos mismos soportes pero impregnados de Pd, se muestran en la Figura 3.28 en la cual se aprecia al igual que los espectros anteriores, un cambio de las bandas que contiene Ce y las que no. De la misma manera se puede señalar la existencia de bandas correspondientes a especies de paladio a 400 nm reportados por Gaspar y Dieguez (2000) donde se estudiaron cuatro bandas de absorción en una muestra de 1% en peso de paladio impregnado en alumina.

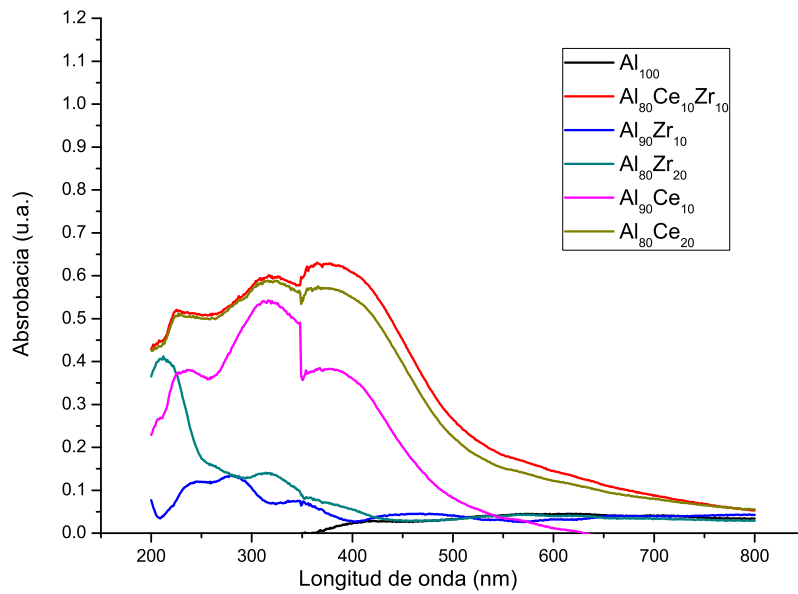


Figura 3.27: Espectros UV-vis de óxidos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

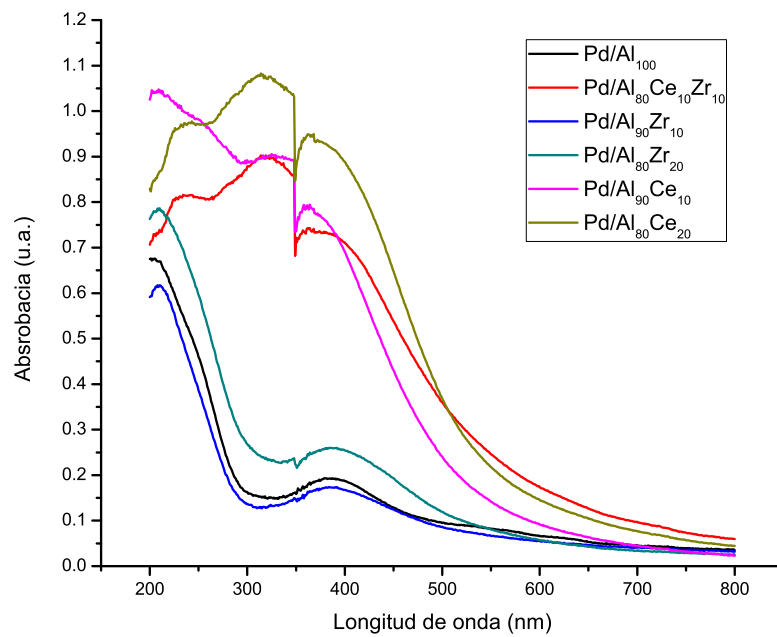


Figura 3.28: Espectros UV-vis de catalizadores sintetizados

## 3.2 Evaluación de la capacidad de degradación.

Para un mejor manejo de información en esta sección de evaluación, la discusión y resultados se ha separado por colorantes.

Para conocer el porcentaje de degradación logrado al final de cada experimento se determinó en primera instancia la curva de calibración de cada colorante, preparando soluciones a diferentes concentraciones. La ecuación 2.1 fue la que se empleó para determinar el porcentaje de degradación en cada experimento. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada colorante empleado.

### 3.2.1 Curvas de calibración

En primer lugar se analizó el colorante amarillo 612, para establecer la longitud de onda de onda, se prepararon seis soluciones de este colorante a diferentes concentraciones conocidas (50, 40, 30, 25, 20 y 10 ppm), de acuerdo a los espectros UV-vis obtenidos (Figura 3.29) se identificó la máxima absorbancia y con ello la longitud de onda en  $\lambda=391$  nm. Con estos datos se realizó una curva de calibración con el objetivo de obtener un perfil absorbancia-concentración como se observa en la Figura 3.30.

El siguiente colorante a analizar es el azul solofenil FGL; se determinó la longitud de onda donde se presenta la máxima absorbancia preparando seis soluciones a las siguientes concentraciones: 25, 20, 15, 12.5, 7.5 y 2.5 ppm. En la Figura 3.31 se muestran los espectros UV-vis obtenidos y al analizarlos se observó la mayor absorbancia en la longitud de onda  $\lambda=572$  nm, al igual que el caso anterior se utilizaron estos datos para obtener la curva de calibración mostrada en la Figura 3.32.

Para el colorante restante, azul terasil 3RL, se utilizaron soluciones de 50, 40, 30, 25, 20 y 10 ppm, después de analizar sus espectros UV-vis se identificó la longitud de onda en  $\lambda=562$  nm con la máxima absorbancia (Figura 3.33). La curva de calibración obtenida con estos datos se presenta en la figura Figura 3.34.

Teniendo la curva de calibración de cada colorante se procedió a analizar los espectros UV-vis de los experimentos realizados, de acuerdo al siguiente orden; en primer lugar amarillo 612, seguidos por azul solofenil FGL y finalmente azul terasil 3RL.

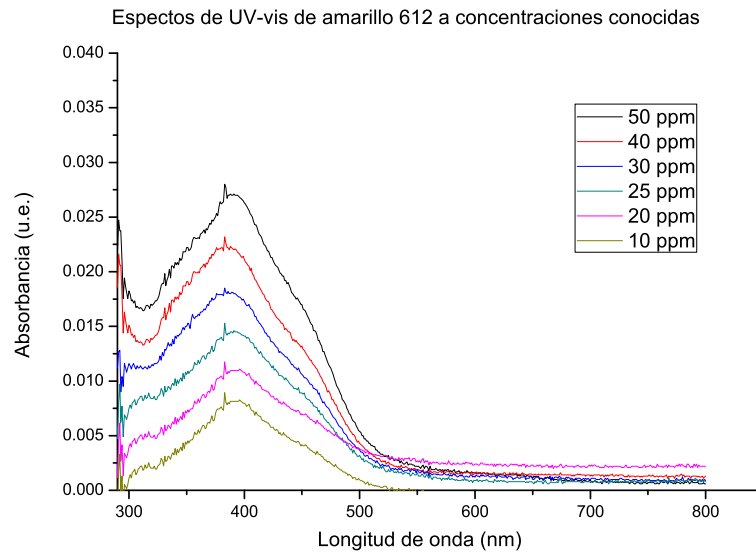


Figura 3.29: Espectros UV-vis de concentraciones conocidas de amarillo 612

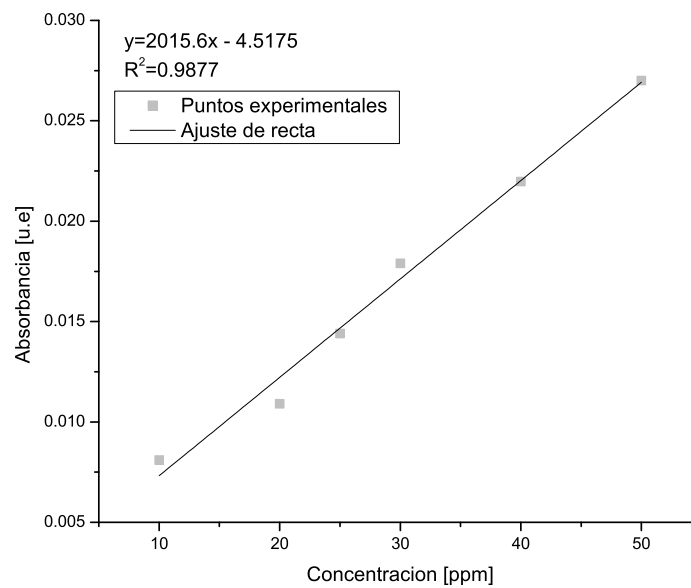


Figura 3.30: Curva de calibración de amarillo 612

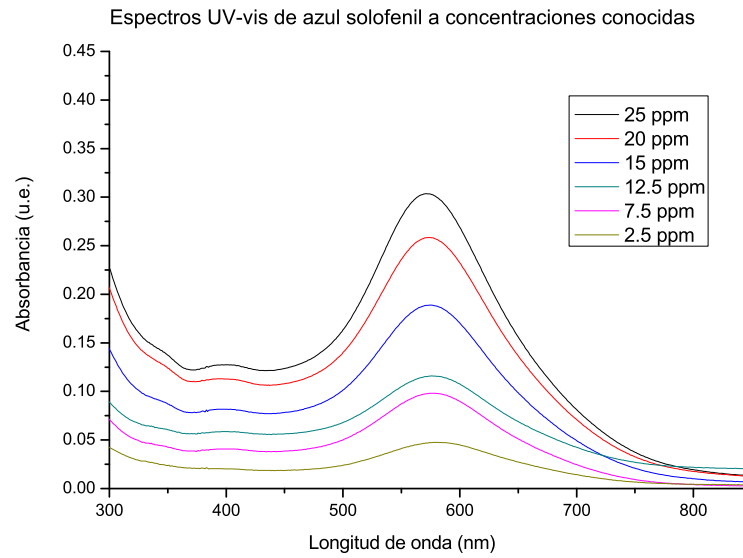


Figura 3.31: Espectros UV-vis de concentraciones conocidas de azul solofenil FGL

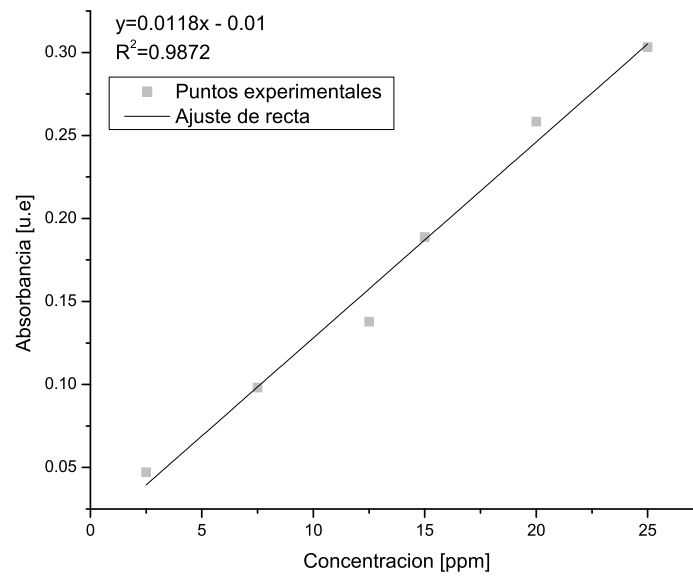


Figura 3.32: Curva de calibración de azul solofenil FGL

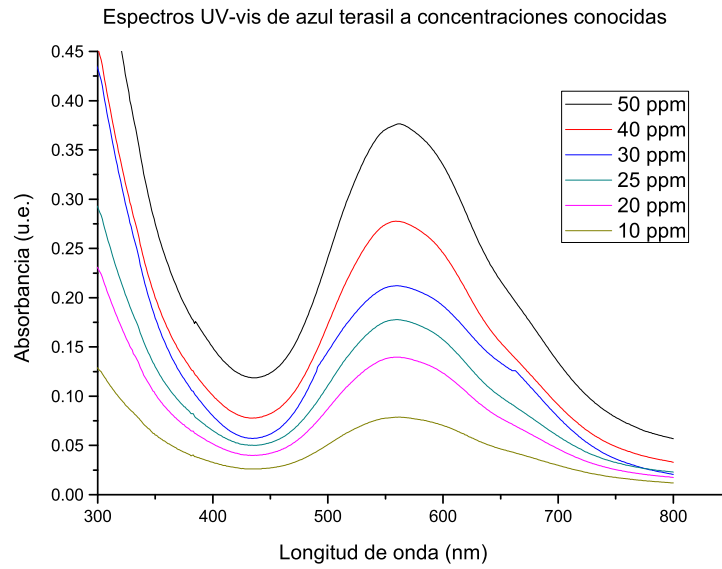


Figura 3.33: Espectros UV-vis de concentraciones conocidas de azul terasil 3RL

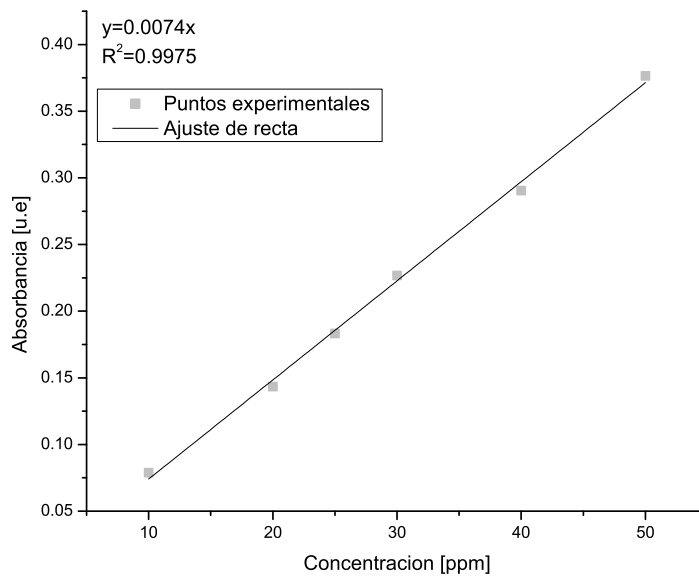


Figura 3.34: Curva de calibración de azul terasil 3RL

### 3.2.2 Pruebas de degradación de amarillo 612

Todos los experimentos con colorante amarillo 612, fueron expuestos 5 horas, inyectando aire por los difusores para crear turbulencia a lo largo del reactor. Durante el tiempo expuesto, se monitoreó cada hora para evaluar la eficiencia de los catalizadores y poder determinar el porcentaje de degradación con la ecuación 2.1.

Cabe destacar que la radiación solar cambia considerablemente en cada experimento, por lo que es una variable imposible de controlar, sin embargo se mantuvo un registro para evaluar la forma en que influye en el comportamiento de los catalizadores.



Figura 3.35: Fotografía de diversas muestras

**Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>100</sub>**

El primer catalizador para evaluar su eficiencia en la degradación del colorante amarillo 612 fue el Pd/Al<sub>100</sub> el cual se trabajó con un pH de 6, mismo que fue regulado con ayuda de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.04 mL). En la Figura 3.36 se muestran los espectros realizados para las diferentes alícuotas a lo largo del tiempo de exposición, asimismo se aprecia una notable degradación desde la primera hora, misma que va disminuyendo al pasar el tiempo hasta llegar a muy bajas concentraciones.

De acuerdo a la Tabla 3.3 para el final del experimento después de 5 horas de estar expuesto a la radiación solar, se logró un porcentaje de degradación del 96.77%. Igualmente se muestran los parámetros fisicoquímicos con 0.3 1·m<sup>-1</sup> para el color y 0 UNF para la turbidez.

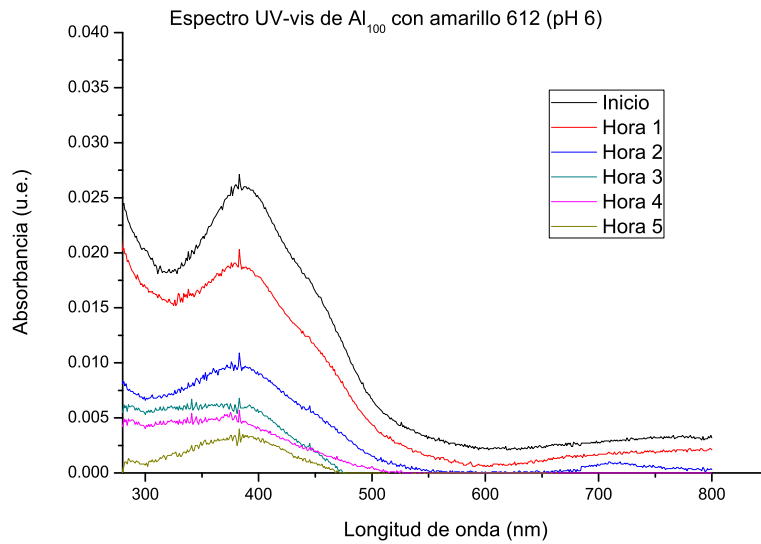


Figura 3.36: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>100</sub> con amarillo 612

Tabla 3.3: Pd/Al<sub>100</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0257	47.283	0	6	1.6	1	787.5
1	0.0184	32.569	31.12	6	1.1	1	830.2
2	0.0096	14.832	68.63	6	0.7	0*	824.3
3	0.0057	6.971	85.26	6	0.6	0*	765.8
4	0.0046	4.754	89.95	6	0.5	0*	595.7
5	0.0030	1.529	96.77	6	0.3	0*	389.5

4 193

\*valores por debajo del límite inferior del dispositivo

### Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

El siguiente catalizador a analizar fue el Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>/Pd, tal como se muestra en la Figura 3.37 sus espectros muestran una disminución del 50% en la curva de absorbancia en tan sólo una hora de exposición, esto se traduce a una baja concentración del colorante. Posteriormente la degradación no fue tan notable hasta la hora 4, donde de acuerdo a la Tabla 3.4 aumentó de 65 a 82% de degradación finalizando con un 95.65%.

En la misma tabla, se registraron datos de los parámetros fisicoquímicos (color y turbidez); logrando al final del experimento los valores de 0.5 y 1 respectivamente.

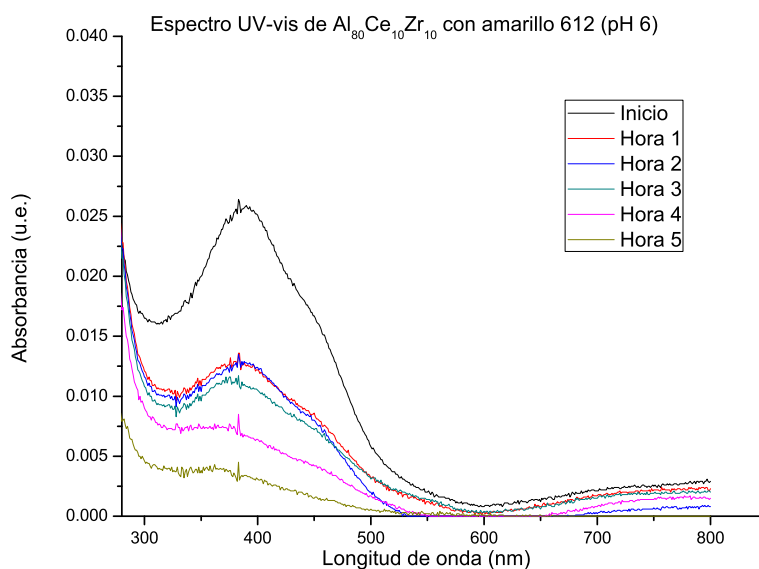


Figura 3.37: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> con amarillo 612

Tabla 3.4: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0266	49.097	0	6	1.6	3	786.3
1	0.0126	20.879	57.47	6	0.9	1	839.7
2	0.0125	20.677	57.88	6	0.9	1	823.8
3	0.0106	16.847	65.68	6	0.8	2	748.2
4	0.0066	8.785	82.11	6	0.4	1	584.3
5	0.0033	2.133	95.65	6	0.5	1	379.5
							4 193

### Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

En la Figura 3.38 se muestran los espectros UV-vis realizados para este experimento los cuales indican una disminución considerable de la concentración del colorante; logrando finalmente un resultado del 98.75% de degradación, además de registrar datos de nulos en los parámetros físicos de turbidez y color como se observa en la Tabla 3.5.

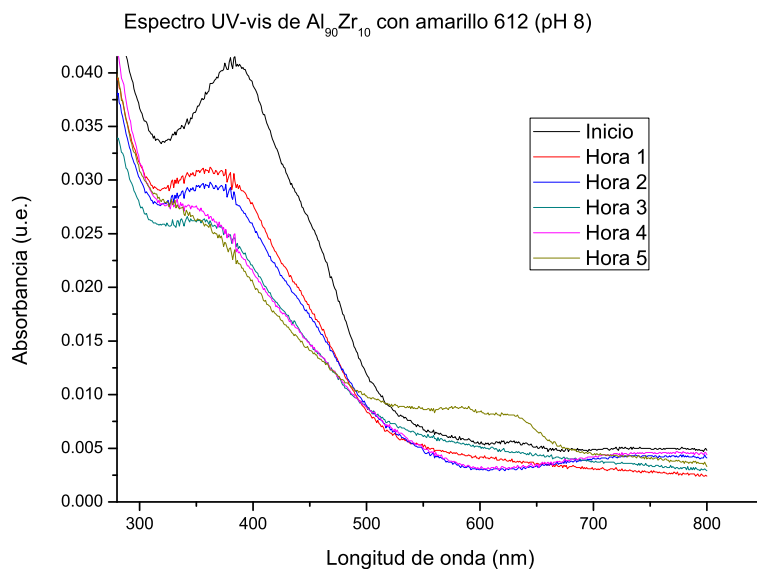


Figura 3.38: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con amarillo 612

Tabla 3.5: Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0230	41.841	0	6	2	2	787.5
1	0.0181	31.964	23.60	6	1	1	830.2
2	0.0145	24.769	40.80	6	3	2	824.3
3	0.0104	16.444	60.70	6	1	1	765.8
4	0.0054	6.366	84.78	6	1	2	595.7
5	0.0025	0.521	98.75	6	0*	1	389.5
							<b>4 193</b>

\*valores por debajo del límite inferior del dispositivo

### Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

Para el siguiente experimento incorporando Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>10</sub> como catalizador, se observan los espectros obtenidos en la Figura 3.39, los cuales indican en principio una disminución ligera en la primera hora, sin embargo para la segunda se logró una diferencia mayor, misma que disminuyó nuevamente para la tercer hora. No obstante se presentó finalmente una degradación de 98.75%. Los resultados registrados durante cada hora se muestran en la Tabla 3.6.

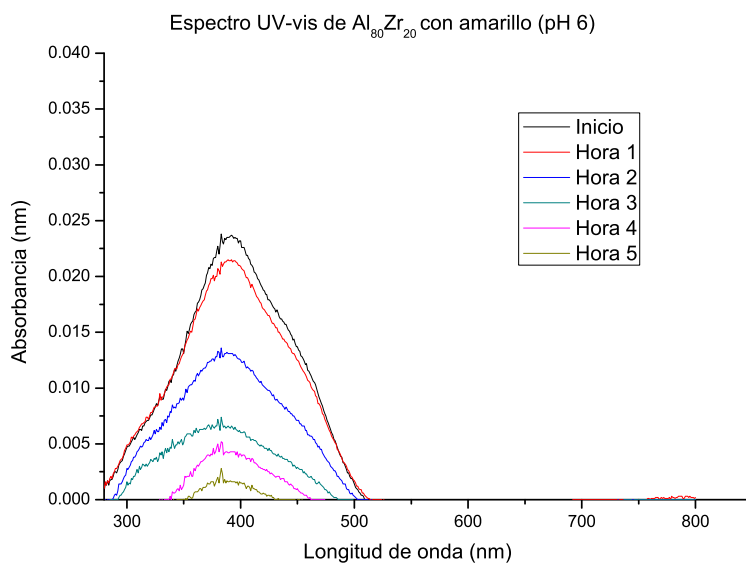


Figura 3.39: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con amarillo 612

Tabla 3.6: Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0230	41.841	0	6	1.4	1	756.0
1	0.0210	37.810	9.63	6	0.4	1	609.5
2	0.0131	21.886	47.69	6	0.8	1	464.3
3	0.0064	8.382	79.97	6	0.8	1	315.3
4	0.0054	6.366	84.78	6	0.3	0*	282.7
5	0.0025	0.521	98.75	6	0.9	1	155.5
							<b>4 193</b>

\*valores por debajo del límite inferior del dispositivo

### Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

Los espectros obtenidos para este catalizador se muestran en la Figura 3.40, en donde se observa que existen importantes y constantes disminuciones en la absorbancia durante todo el experimento. Los resultados de esta prueba se resumen en la Tabla 3.7 en la cual se registró una degradación final de 72.5%.

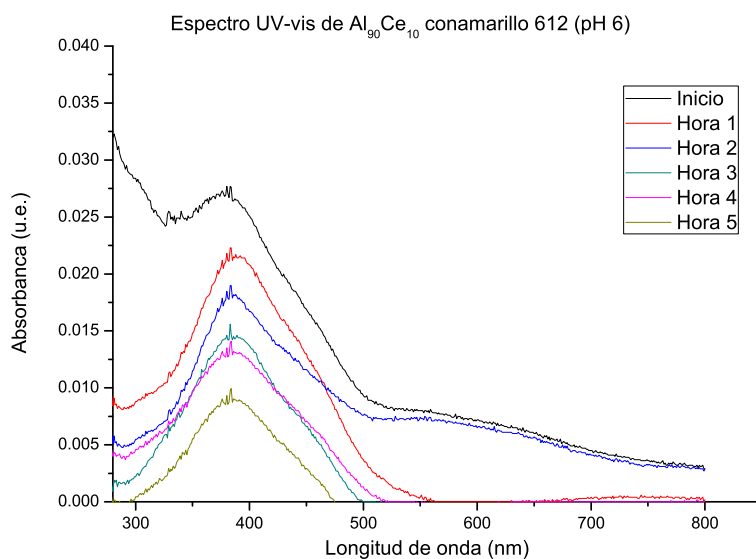


Figura 3.40: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con amarillo 612

Tabla 3.7: Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0260	48.067	0	6	1.5	1	763.3
1	0.0214	38.666	19.56	6	1.4	1	916.3
2	0.0179	31.752	33.94	6	0.9	1	967.2
3	0.0144	24.551	48.92	6	0.8	1	935.7
4	0.0129	21.520	55.23	6	0.4	0*	790.5
5	0.0088	13.219	72.50	6	0.1	0*	643.0

4 193

\*valores por debajo del límite inferior del dispositivo

### Degradación de amarillo 612 utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

En el caso de este catalizador se presentó una absorbancia poco significativa a partir de la hora 3 como se observa en la Figura 3.41. Sin embargo la banda de absorción continuó en descenso logrando finalmente un valor de 0.00923 u.a. que equivale a un 71.77% de degradación. El resumen de resultados se registró en la Tabla 3.8.

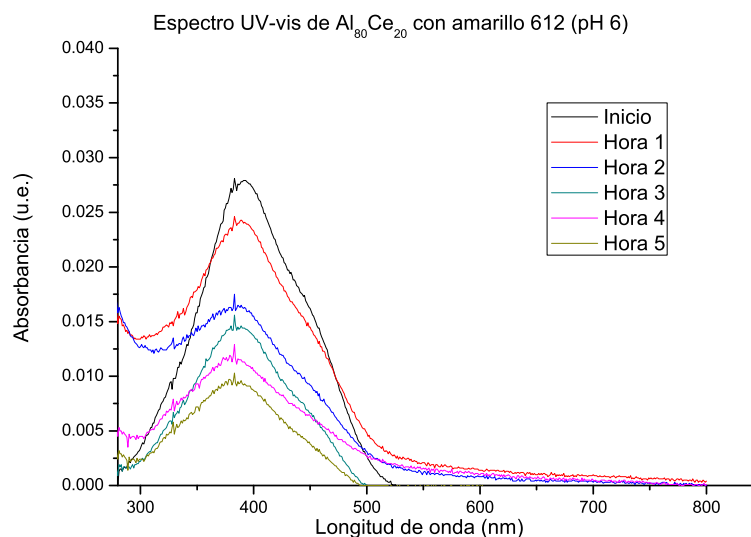


Figura 3.41: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con amarillo 612

Tabla 3.8: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (l·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0270	49.903	0	6	2.1	4	630.2
1	0.0230	41.841	16.16	6	1.6	3	752.5
2	0.0160	27.732	44.43	6	1.3	3	817.5
3	0.0142	24.104	51.70	6	0.8	2	798.5
4	0.0113	18.258	63.41	6	0.9	2	718.7
5	0.0092	14.086	71.77	6	0.7	2	626.5

**Degradación de amarillo 612 utilizando TiO<sub>2</sub>**

De acuerdo a los espectros UV-vis obtenidos en esta prueba utilizando como catalizador TiO<sub>2</sub>, se observa en la Figura 3.42 un comportamiento de la banda de absorción completamente distinto a los obtenidos anteriormente, dado que no se observa ni si quiera un pico máximo de absorbancia. Este resultado se justifica con el hecho de que la apariencia observada al momento de agregar dicho catalizador es completamente turbia lo que conlleva a obtener espectros totalmente distintos.

Otro resultado a considerar es el orden en que se degradó el colorante, como se registró en la Tabla 3.9, los datos de la columna de porcentaje de degradación fluctuaron en cada analito, lo que proyecta un comportamiento de degradación no lineal. No obstante si se toma como referencia la misma longitud de onda a la que han estado evaluándose todos los experimentos anteriores (573 nm), la ventaja de este catalizador fue que logró en la primer hora el mayor porcentaje de degradación (73.78%) y conforme pasó el tiempo este valor fue oscilando entre 37 y 68%. Sin embargo para el caso de los parámetros físicos se registraron datos muy por encima de los obtenidos con los catalizadores sintetizados.

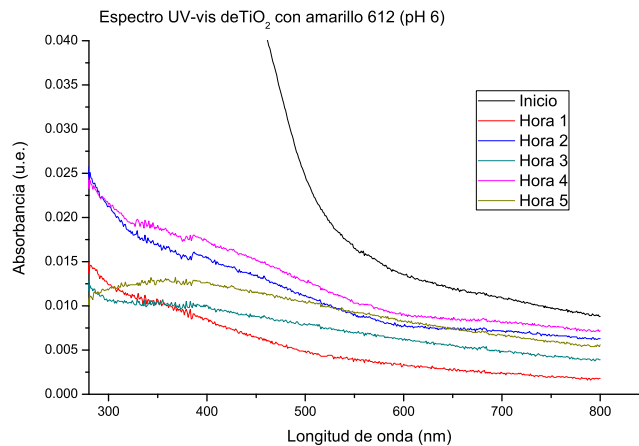


Figura 3.42: Espectros UV-vis de TiO<sub>2</sub> con amarillo 612

Tabla 3.9: TiO<sub>2</sub> con amarillo 612/aire

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	N.I.	49.903	0	6	3.3	9	674.8
1	0.0087	13.078	73.84	6	2.2	18	788
2	0.0158	27.447	45.10	6	2.0	21	864.7
3	0.0100	15.658	68.68	6	1.7	21	865.7
4	0.0178	31.460	37.08	6	0.4	15	773.0
5	0.0127	21.124	57.75	6	0.2	18	600.3

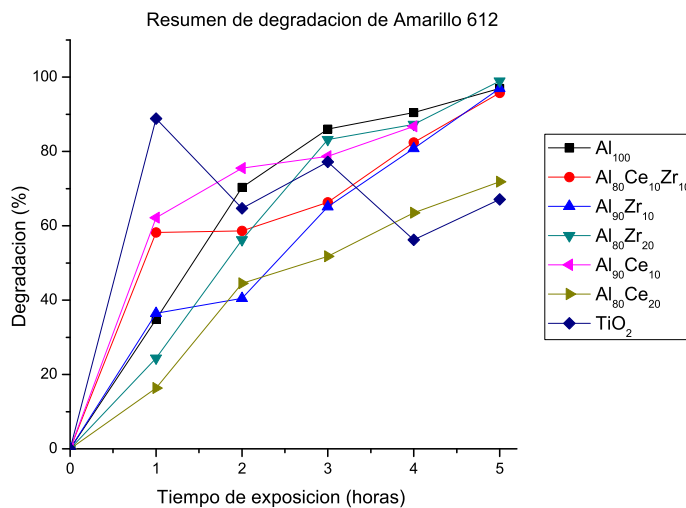
**Discusión y resultados de la degradación de amarillo 612**

Los resultados de degradación, se muestran en la Tabla 3.10, en la cual se aprecia que aquellos que contienen Ce en su fórmula, presentan un comportamiento muy por debajo de aquellos que tienen Zr. Igualmente se presenta una gráfica (Figura 3.43) del resumen de porcentajes de degradación logrados durante las horas de exposición. Un resultado a considerar en algunos de los experimentos realizados fue la sedimentación final de partículas que se formaron en el proceso de degradación, esto dio como resultado agua tratada completamente transparente, dicha característica hace aún más valorable el hecho de adicionar catalizadores a este tipo de aguas contaminadas, dado que beneficia la separación del catalizador al resultar menos costoso filtrar o decantar el agua tratada. Las pruebas en donde se presentó este fenómeno fueron en las siguientes: Pd/Al<sub>100</sub>, Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> y TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.10: Resultados de degradación de amarillo 612**

Catalizador con Pd	Color final (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez final (UNF)	Radiación promedio (W·m <sup>-2</sup> )	% degradación
Al <sub>100</sub>	0.7	2	4 193	96.77
Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	0.5	1	4 161	95.65
Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	0.0	0*	4 193	98.65
Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	0.9	1	2 583	98.75
Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub>	0.1	0*	5 016	72.50
Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub>	0.7	2	4 343	71.77
TiO <sub>2</sub>	0.2	18	4 563	57.75

\*valores por debajo del límite inferior del dispositivo



**Figura 3.43: Porcentaje de degradación de 612**

### 3.2.3 Pruebas de degradación de azul solofenil FGL

El siguiente colorante a evaluar es azul solofenil FGL, las condiciones de degradación fueron las siguientes para todos los experimentos realizados:

- Exposición por 6 horas
- Inyección de ozono
- pH ácido: 6
- $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0.04 mL
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0.06 mL

De acuerdo a los resultados obtenidos, este colorante tiene una característica distintiva, al estar en contacto con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y radiación solar durante determinado tiempo (varía entre 1 y tres horas); cambia de color como se muestra en la Figura 3.44, lo que se refleja en sus espectros UV-vis al moverse el pico máximo de absorción hacia longitudes de onda menores (hacia el color azul), este efecto es llamado efecto hipsocrómico que surge al producir grupos que atraen electrones por resonancia (carboxilo, éster, etc.), igualmente el hecho del desplazamiento conlleva a un aumento en la polaridad del disolvente, por ejemplo en soluciones ácidas (que es el caso de este tratamiento), debido a la formación de un enlace entre el protón y el par libre de electrones (Fermin, 2011). El efecto hipsocrómico también se presenta al tener una disminución de complejos. A continuación se muestran los resultados para la degradación de este colorante.



Figura 3.44: Muestras indicando el cambio de color de azul solofenil FGL

#### Degradación de azul solofenil FGL utilizando $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$

En la Figura 3.45 se muestran los espectros obtenidos para este colorante utilizando  $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$  como catalizador, se observa un desplazamiento del pico máximo de absorbancia, el cual cambia respecto a la longitud de onda establecida (572 nm) en la curva de calibración realizada anteriormente, sin embargo, es posible tomar este

máximo en diferentes longitudes de onda con el objetivo de calcular la concentración en cada espectro Durante las primeras dos horas se observa una disminución constante en la concentración del colorante, sin embargo, a partir de la hora 3, se muestra un comportamiento menor y no tan significativo.

Los datos registrados se muestran en la Tabla 3.11 los cuales indican que a partir de la hora 4 se logró un porcentaje de degradación del 50.89% muy cercano al porcentaje final que fue de 57.17%. Los parámetros finales obtenidos, presentan valores de  $11.1 \text{ l}\cdot\text{m}^{-1}$  para el caso del color y 125 UNF para la turbidez, logrando una disminución de 11.9% y 34.5% respectivamente.

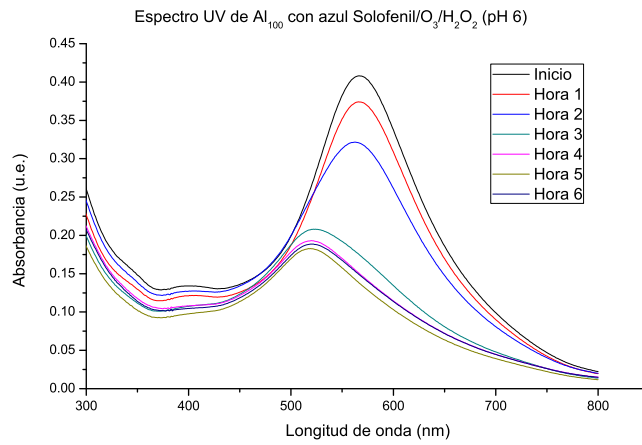


Figura 3.45: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>100</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.11: Pd/Al<sub>100</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (l·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.4079	33.465	0	6	12.6	191	346.2
1	0.3740	30.580	8.62	6	12.9	189	667.2
2	0.3211	26.078	22.07	6	12.8	176	844.0
3	0.2078	16.435	50.89	6	12.1	144	977.0
4	0.1930	15.176	54.65	6	11.5	130	690.8
5	0.1897	14.895	55.49	6	11.2	125	446.8
6	0.1831	14.333	57.17	6	11.1	125	212.7
							4 184

### Degradación de azul solofenil FGL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

Para el caso del Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> como catalizador, sus espectros UV-vis se muestran en la Figura 3.46 en donde se observa un desplazamiento del pico máximo de absorbancia todavía mayor al anterior, además de mostrar una oxidación considerable en la primera hora de exposición, como se muestra en la Tabla 3.12 a partir de la primer hora el porcentaje de degradación es muy parecido y cercano, iniciando en 47.53% y finalizando en 58.84%.

Los parámetros finales obtenidos, presentan valores de 8.1 1/m para el caso del color y 165 UNF para la turbidez, logrando una disminución de 22.8% y 22.5% respectivamente.

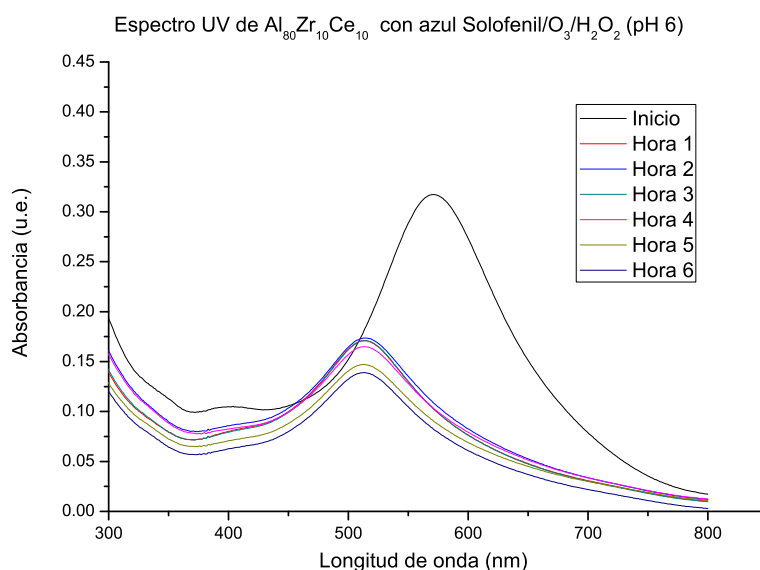


Figura 3.46: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.12: Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>10</sub>Ce<sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3170	25.729	0	6	10.5	213	707.3
1	0.1733	13.499	47.53	6	10.6	210	851.8
2	0.1733	13.499	47.53	6	9.9	181	914.5
3	0.1709	13.295	48.33	6	9.6	175	921.5
4	0.1647	12.767	50.38	6	9.0	165	805.8
5	0.1471	11.269	56.20	6	8.1	165	636.0
6	0.1391	10.589	58.74	6	8.0	165	564
							<b>4 836</b>

**Degradación de azul solofenil FGL utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>**

En este tercer catalizador empleado, los espectros se muestran en la Figura 3.47, al igual que en el catalizador Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, desde la primer hora se muestra el desplazamiento de la banda de absorción, y posterior a este una disminución en la concentración no tan significativo.

Los resultados se observan en la Tabla 3.13 en la cual se registró una degradación final de 71.33%, así como una disminución de 10.5% y 42.7% para los parámetros de color y turbidez respectivamente.

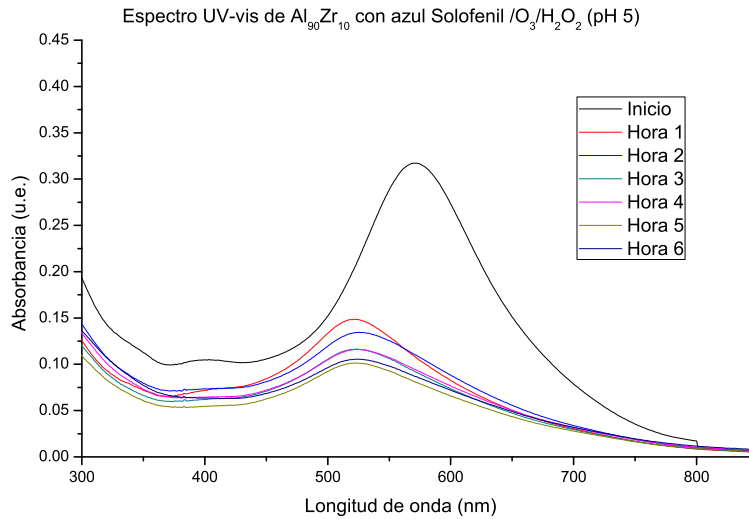


Figura 3.47: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.13: Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3165	25.686	0	6	9.5	131	773.8
1	0.1485	11.388	55.66	6	9.5	115	900.7
2	0.1343	10.180	60.37	6	8.3	99	959.2
3	0.1164	8.657	66.30	6	8.0	90	940.3
4	0.1164	8.657	66.30	6	7.2	83	861.3
5	0.1059	7.763	69.78	6	6.9	77	710.5
6	0.1012	7.362	71.33	6	8.5	75	502.0
							5 647

### Degradación de azul solofenil FGL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

El conjunto de espectros mostrados en la Figura 3.48 muestran el comportamiento del catalizador Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, se observa una considerable degradación desde la primer hora de tratamiento, donde a partir de esta se logró un porcentaje de 49.46 (Tabla 3.14) y finalmente después de las 6 horas de exposición, se alcanzó el 63.14% de degradación. Respecto a los parámetros de color y turbidez se consiguió una disminución del 24.5% y 46.9%.

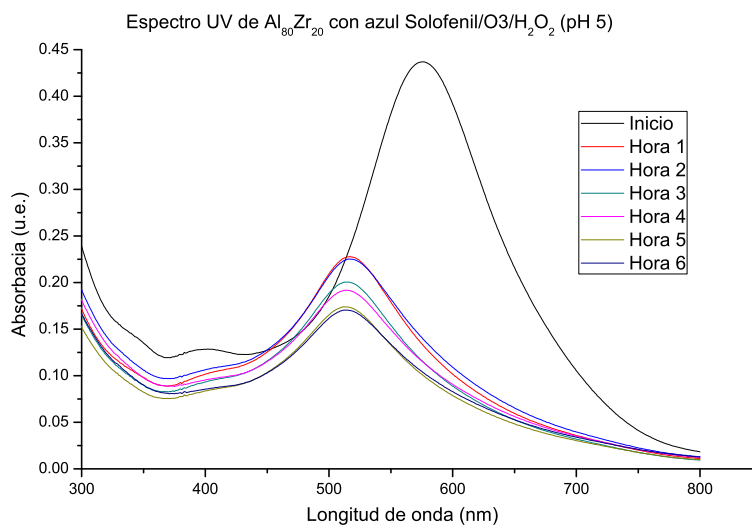


Figura 3.48: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.14: Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.4366	35.907	0	6	11.8	194	512.2
1	0.2279	18.146	49.46	6	12.4	159	734.8
2	0.2251	17.908	50.13	6	11.8	153	845.0
3	0.2007	15.831	55.91	6	11.5	139	930.7
4	0.1917	15.065	58.04	6	10.5	126	928.7
5	0.1740	13.559	62.24	6	9.4	109	649.2
6	0.1702	13.235	63.14	6	8.9	103	431.5

### Degradación de azul solofenil FGL utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

El catalizador que a continuación se evaluó fue Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>. De acuerdo a los espectros mostrados en la Figura 3.49 se muestra el mismo comportamiento mostrado en los experimentos anteriores, sólo que para esta prueba el desplazamiento fue más significativo, sin embargo se continua utilizando la misma longitud de onda (572 nm) para evaluar la concentración en cada analito tomado durante las seis horas.

En la Tabla 3.15 se muestra el porcentaje de degradación obtenido desde la primera hora (41.93%), el cual aumentó en forma mínima durante las siguientes cinco horas, logrando finalmente un valor de 56.51%. Los parámetros de color y turbidez disminuyeron al final del experimento en un 26.98% y 44.73%.

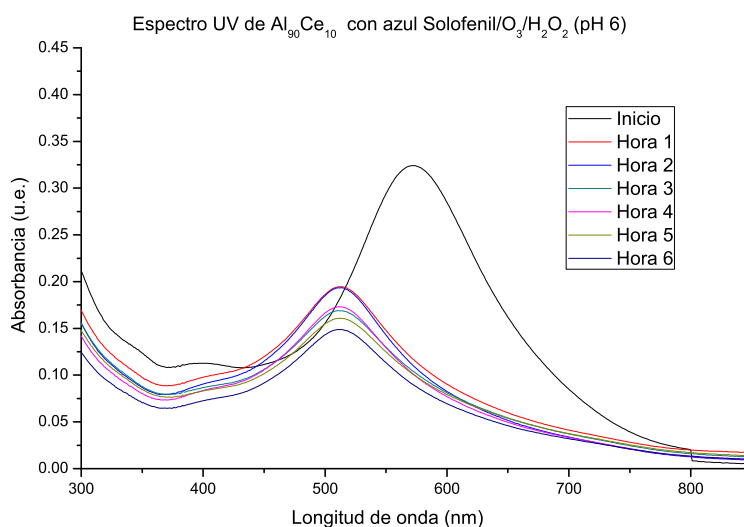


Figura 3.49: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.15: Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3238	26.307	0	6	12.6	190	768.0
1	0.1942	15.278	41.93	6	12.7	152	814.7
2	0.1931	15.184	42.28	6	12.4	145	916.3
3	0.1730	13.474	48.78	6	10.5	115	966.0
4	0.1686	13.099	50.21	6	11.4	126	838.8
5	0.1608	12.435	52.73	6	10.1	109	684.7
6	0.1491	11.440	56.51	6	9.2	105	544.5
							5 533

### Degradación de azul solofenil FGL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

El siguiente catalizador a analizar es Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>, para el cual se presentan sus espectros en la Figura 3.50 donde se muestra igualmente el comportamiento característico del colorante al estar en contacto con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, catalizador y radiación solar, tan solo durante una hora de exposición. Además se muestra también una disminución en la curva de absorbancia más marcada a partir de la hora 3, logrando finalmente una degradación del 65.96%.

Los parámetros físicos para este experimento se registraron en la Tabla 3.16 donde para el caso de color y turbidez se logró una disminución del 28.28% y 38.8%.

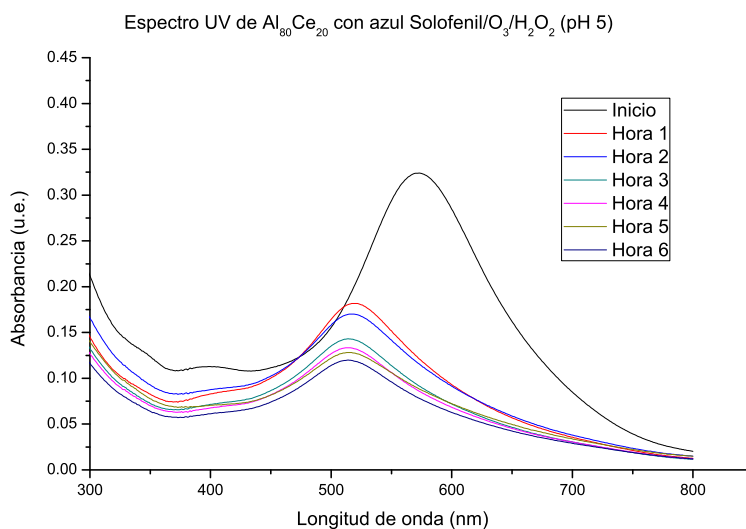


Figura 3.50: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con azul solofenil FGL

Tabla 3.16: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con azul solofenil FGL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3241	26.333	0	6	9.9	134	560.2
1	0.1826	14.291	45.73	6	10.0	124	763.3
2	0.1687	13.201	49.87	6	9.3	109	916.3
3	0.1425	10.878	58.69	6	8.6	99	967.2
4	0.1329	10.061	61.79	6	8.1	94	935.7
5	0.1281	9.652	63.34	6	7.5	86	790.5
6	0.1200	8.963	65.96	6	7.1	82	643.0
							<b>5 576</b>

### Degradación de azul solofenil FGL utilizando $\text{TiO}_2$

El último catalizador por evaluar para este colorante fue el comercial:  $\text{TiO}_2$ , este catalizador como se mencionó en la degradación de amarillo 612, presenta una característica distintiva al momento de tener contacto con la solución a tratar, ésta se vuelve turbia, así que para evitar esta turbidez, se filtró cada analito para retirar las partículas suspendidas de  $\text{TiO}_2$ , sin embargo los espectros generados continuaron muy diferentes en relación con los anteriores. Para poder evaluar el porcentaje de degradación se continuó tomando la misma longitud de onda Figura 3.51.

El porcentaje logrado al final de las seis horas de exposición, fue de 68.55% mostrado en la Tabla 3.17 en la cual se muestran igualmente los resultados de los parámetros físicos para este catalizador. La disminución de color y turbidez para este catalizador fue de 31.69% y 50.75% respectivamente.

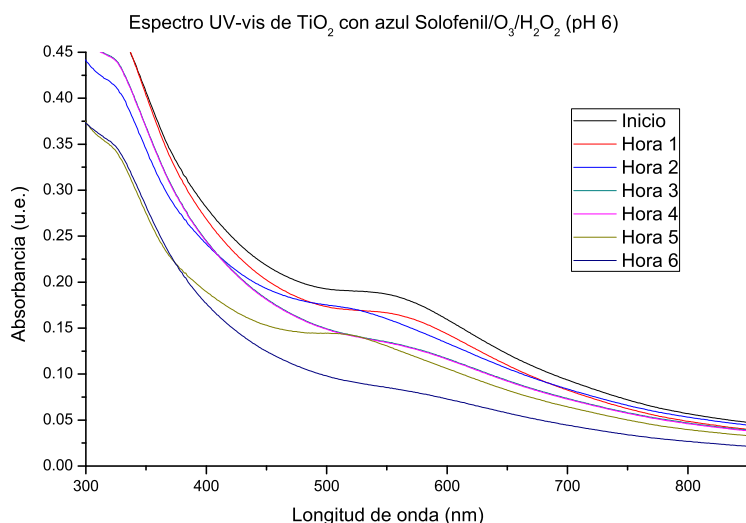


Figura 3.51: Espectros UV-vis de  $\text{TiO}_2$  con azul solofenil FGL

Tabla 3.17:  $\text{TiO}_2$  con azul solofenil FGL/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color ( $\text{l}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Turbidez (UNF)	Radiación ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )
0	0.4329	35.592	0	6	18.3	132	768.0
1	0.2817	22.724	36.15	6	16.7	118	814.7
2	0.2139	16.954	52.36	6	16.4	107	916.3
3	0.1809	14.146	60.36	6	14.5	87	966.0
4	0.1550	11.942	66.45	6	10.4	56	838.8
5	0.1501	11.524	67.62	6	14.4	77	684.7
6	0.1462	11.193	68.55	6	12.5	65	544.5

**Discusión y resultados de la degradación de azul solofenil FGL**

Los resultados de degradación utilizando los seis catalizadores sintetizados y  $\text{TiO}_2$  como catalizador comercial, se muestran en la Tabla 3.26, en la cual aprecia que aquellos que contienen Zr y Ce en su fórmula, presentan un comportamiento elevado, comparado con el catalizador que únicamente presenta Al en su estructura, resultando como mejor catalizador el  $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$  con un 71.33% de degradación.

Así mismo se presenta una gráfica (Figura 3.52) del porcentaje de degradación logrado durante las seis horas de exposición, la cual muestra de manera visual el comportamiento sobresaliente de degradación de los catalizadores sintetizados (excepto  $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$ ) comparado con el dióxido de titanio.

Tabla 3.18: Resultados de degradación de azul solofenil FGL

Catalizador con Pd	Color final ( $1 \cdot \text{m}^{-1}$ )	Turbidez final (UNF)	Radiación promedio ( $W \cdot \text{m}^{-2}$ )	% degradación
$\text{Al}_{100}$	11.1	125	4 184	57.17
$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	8.0	165	4 836	58.84
$\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	8.5	75	5 647	71.84
$\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	8.9	103	5 032	63.14
$\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	9.2	105	5 533	56.51
$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	7.1	82	5 576	65.96
$\text{TiO}_2$	12.5	65	5 533	68.55

Otra característica que presentó este colorante en todos los experimentos (a diferencia del amarillo 612 que solo se mostró en 5 de las 7 pruebas) fue la sedimentación de partículas al dejarlo en reposo por al menos 12 horas, dando al final de este tiempo, agua tratada libre de color en la superficie como se observa en la Figura 3.53 y una disminución de prácticamente el 100% desde la cuarta alícuota (correspondiente a la hora 3).

Con los resultados obtenidos este tratamiento se puede incorporar al proceso de sedimentación propuesto por en el cual se analizaron micro y pequeñas lavanderías ubicadas en Tepetitla de Landizabal, Tlaxcala, las cuales se dedican al acabado de pantalón de mezclilla, ellos proponen el proceso de sedimentación como una opción viable para reducir el color en los efluentes, dado que en dichas lavanderías se opera solo un turno, este tratamiento es viable para el almacenamiento de los efluentes contaminados, mismos que se pueden dejar en reposo durante la noche y posteriormente al día siguiente, el agua clarificada podrá ser descargada con mayor seguridad a los cuerpos receptores o incluso podría reusarse dentro de la misma empresa, en alguna etapa donde los procesos no requieran agua limpia o para el lavado de los equipos e instalaciones

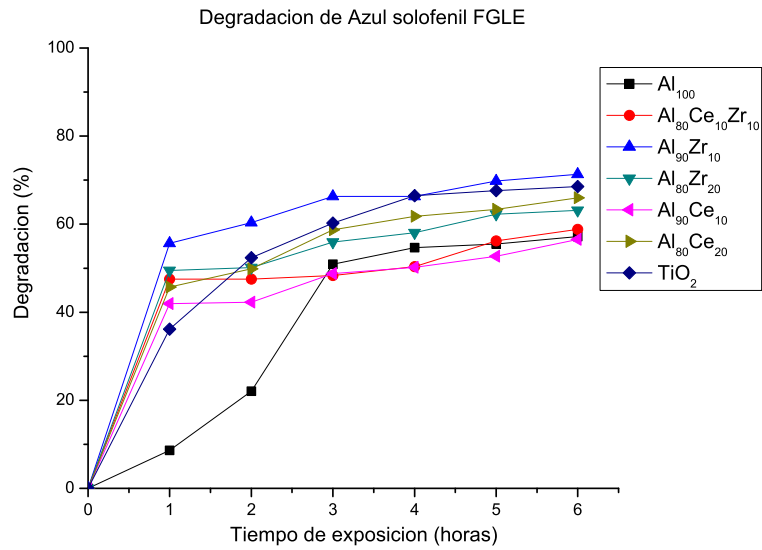


Figura 3.52: Porcentaje de degradación de azul solofenil FGL



Figura 3.53: Muestras con sedimentación de partículas

### 3.2.4 Pruebas de degradación de azul terasil 3RL

El último colorante a evaluar fue el azul terasil 3RL. Todos los experimentos, fueron expuestos 5 horas, inyectando ozono por los difusores para crear turbulencia a lo largo del reactor. Durante el tiempo expuesto, se monitoreó cada hora para evaluar la eficiencia de los catalizadores.

Cabe señalar que en investigaciones anteriores (Gutiérrez Martín, 2015) se realizaron pruebas de degradación para este mismo colorante utilizando los mismos catalizadores bajo a las siguientes condiciones:

- Exposición por 5 horas
- Inyección de aire
- pH neutro-alkalino: entre 7.1 y 7.4

Dado que los resultados no fueron satisfactorios, se optó por modificar estas condiciones con el objetivo de mejorar la eficiencia del tratamiento. Las condiciones del nuevo tratamiento fueron:

- Exposición por 5 horas (quedó la misma)
- Inyección de ozono (cambió)
- pH ácido: 6 (cambió)
- $H_2O_2$ : 0.04 mL (adición de este compuesto)
- $H_2SO_4$ : 0.06 mL (adición de este compuesto)

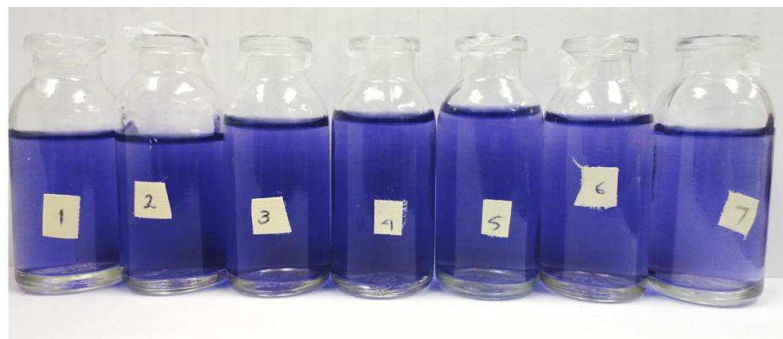


Figura 3.54: Muestras de azul terasil 3RL

**Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>100</sub>**

El primer experimento con este catalizador tuvo un pH de 6, el cual se mantuvo constante durante el tiempo de exposición. Los espectros obtenidos para esta prueba se muestran en la Figura 3.55 en la que se observan al igual que los anteriores cambios nulos en la curva de absorbancia, los datos registrados se muestran en la Tabla 3.19, de acuerdo a ésta, se obtuvo una degradación final de tan solo el 3.89%. Los valores registrados de turbidez mostraron una disminución de 3.64% y para el color un aumento del 4%.

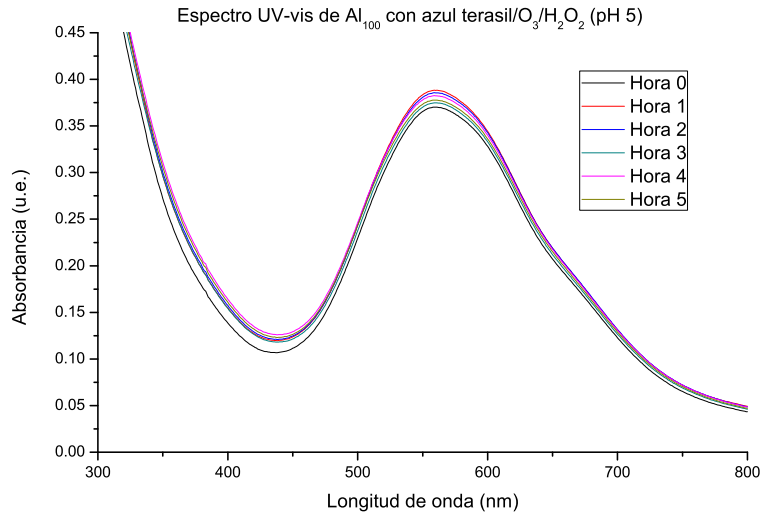


Figura 3.55: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>100</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.19: Pd/Al<sub>100</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.)a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3883	50.000	0	6	12.5	247	299.5
1	0.3857	49.562	0.88	6	13.1	247	659.7
2	0.3826	49.164	1.67	6	12.8	243	736.5
3	0.3779	48.560	2.88	6	12.9	244	858.2
4	0.3743	48.097	3.80	6	13.2	241	859.3
5	0.3767	48.405	3.89	6	13.0	238	775.0
							<b>4 193</b>

### Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

El siguiente catalizador evaluado fue Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.56 donde se observa que no existe una disminución considerable durante todo el tratamiento. Y es hasta la hora 5 donde se muestra apenas un pequeño cambio en la curva de absorbancia.

En la Tabla 3.20 se registraron algunos parámetros fisicoquímicos los cuales muestran un comportamiento fluctuante entre valores de 10.5 a 11.3 1/m para el color y de 211 a 217 UNF para la turbidez, igualmente se muestra el resultado final de degradación, obteniéndose apenas el 5.48%.

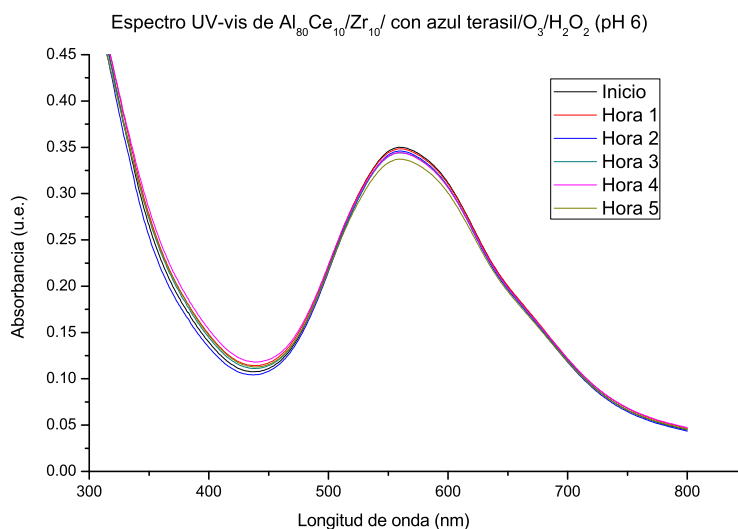


Figura 3.56: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.20: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3503	47.153	0	6	11.7	217	630.2
1	0.3481	46.857	0.63	6	10.5	211	752.5
2	0.3455	46.507	1.37	6	10.9	213	817.5
3	0.3439	46.292	1.83	6	10.8	213	798.5
4	0.3369	45.350	3.83	6	10.9	214	718.7
5	0.3311	44.569	5.48	6	11.3	211	629.5
							4 193

### Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

El catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> muestra un poco más diferencia en sus espectros, mostrados en la Figura 3.57 dado que se aprecia un ligero cambio proporcional en las curvas de absorbancia, conforme transcurre el tiempo.

Los parámetros físicos de este experimento se muestran en la Tabla 3.21 donde también se indica el porcentaje final de degradación con un 8.42%.

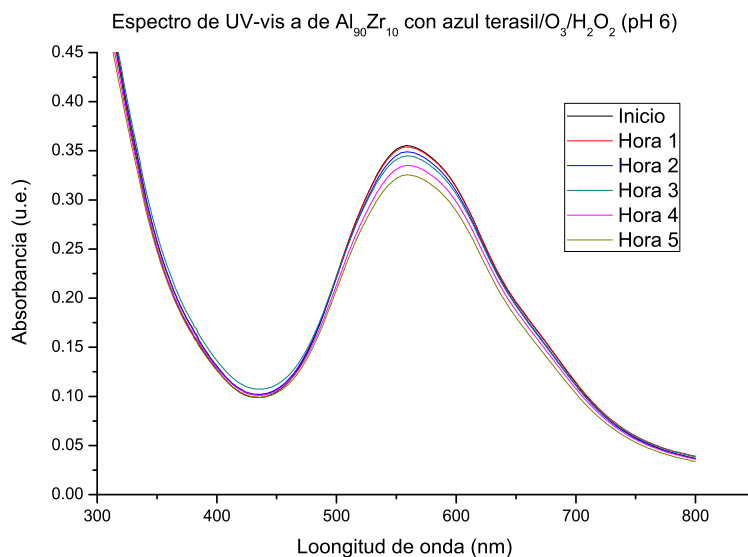


Figura 3.57: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.21: Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (l·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)
0	0.3551	47.800	0	6	10.7	223
1	0.3539	47.638	0.34	6	10.6	222
2	0.3487	46.938	1.80	6	10.8	221
3	0.3455	46.507	5.74	6	10.8	218
4	0.3347	45.938	6.22	6	11.1	218
5	0.3252	43.775	8.42	6	11.0	216

### Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

El siguiente catalizador analizado fue el Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, el cual de acuerdo a sus espectros mostrados en la Figura 3.58 se aprecia una disminución desde la primera hora de exposición. Así en las tomas subsecuentes, se observa un cambio poco considerable respecto a la primera alícuota tomada.

En la Tabla 3.22 se muestra el registro de los parámetros observados durante el experimento. Se logró una degradación del 10.12% y una disminución en la turbidez de tan sólo 3.18%. El color no mostró un comportamiento en descenso, al contrario los valores fluctuaron entre 10.1 y 10.4 1/m.

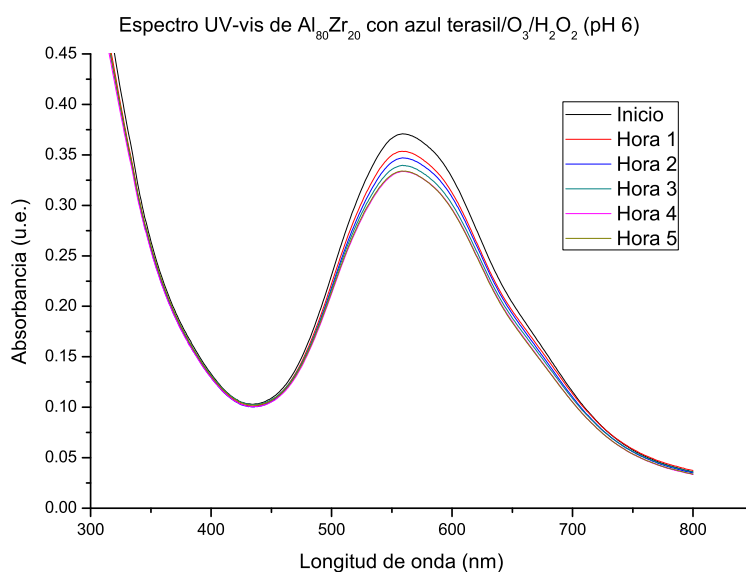


Figura 3.58: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.22: Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)
0	0.3694	49.724	0	6	10.1	220
1	0.3524	47.436	4.60	6	10.1	220
2	0.3457	46.534	6.42	6	10.4	219
3	0.3390	45.632	8.23	6	10.2	216
4	0.3333	44.865	9.77	6	10.4	216
5	0.3320	44.690	10.12	6	10.2	213

**Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>**

Los espectros UV-vis del tratamiento realizado con el catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> se presentan en la Figura 3.59. Este experimento mostró una disminución paulatina y poco notable durante las cinco horas de exposición. Alcanzando una degradación del 4.89% (Tabla 3.23).

En la Tabla 3.23 se muestran los valores registrados para color y turbidez, donde en el primer parámetro al contrario de disminuir aumentó el valor. Para el caso de la turbidez se registró una disminución de tan sólo 5 UNF.

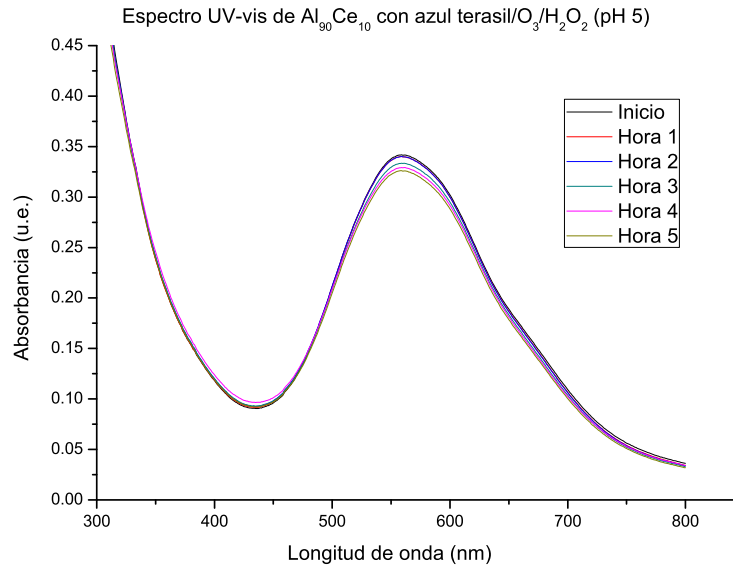


Figura 3.59: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.23: Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.3417	45.996	0	6	13.0	265	897.2
1	0.3405	45.834	0.35	6	13.5	269	961.7
2	0.3398	45.740	0.56	6	13.6	270	951.3
3	0.3331	44.838	2.52	6	13.8	269	847.0
4	0.3288	44.259	3.78	6	13.9	267	696.0
5	0.3250	43.748	4.89	6	13.6	260	486.3
							<b>4 193</b>

### Degradación de azul terasil 3RL utilizando Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

En la Figura 3.60, se muestran los espectros realizados al catalizador Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>, los cuales muestran un comportamiento similar a los ya analizados: se logró una degradación sólo en la primera hora. En las muestras analizadas a partir de la segunda hasta la quinta hora, se aprecian cambios nulos en la banda de absorbancia.

La degradación lograda al final de la prueba alcanzó el 5.91%. El parámetro de turbidez mostrado en la Tabla 3.24 muestra una disminución de 4.82% respecto la inicial. Para el caso de color los valores circulan entre 12.7 y 12.3 y mostrar un comportamiento descendente.

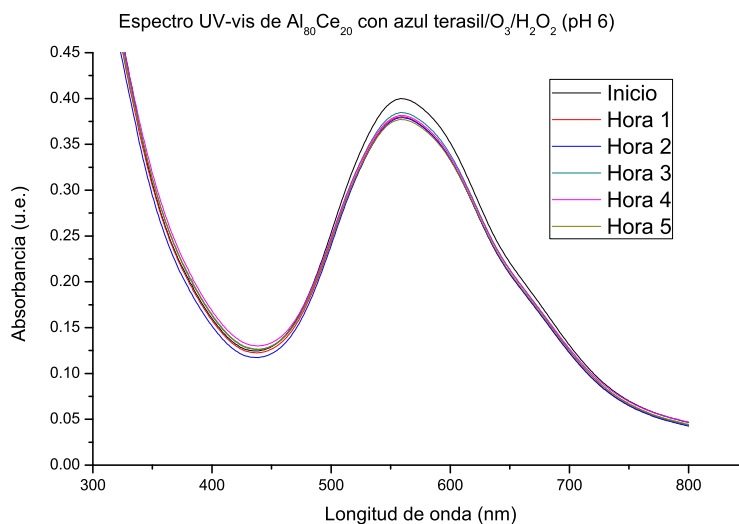


Figura 3.60: Espectros UV-vis de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.24: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	.3993	53.749	0	6	12.5	249	674.8
1	0.3844	51.744	3.73	6	12.3	241	788.0
2	0.3814	51.340	4.48	6	12.4	241	861.5
3	0.3803	51.192	4.76	6	12.5	243	865.5
4	0.3791	51.030	5.06	6	12.7	238	773.0
5	0.3757	50.572	5.91	6	12.4	237	600.3
							<b>4 563</b>

**Degradación de azul terasil 3RL utilizando TiO<sub>2</sub>**

Finalmente se realizó el tratamiento empleando TiO<sub>2</sub> como catalizador comercial. Los resultados se muestran en la Figura 3.61. Se observa una disminución ligeramente más notable comparando con los resultados obtenidos para los catalizadores sintetizados.

Los resultados tanto de parámetros físicos como de porcentaje de degradación se muestran en la Tabla 3.25. Para la degradación logró un porcentaje de 10.33. Sobre el color y turbidez mostraron un comportamiento ascendente, contrario a lo que se logró en las pruebas con catalizadores de Pd.

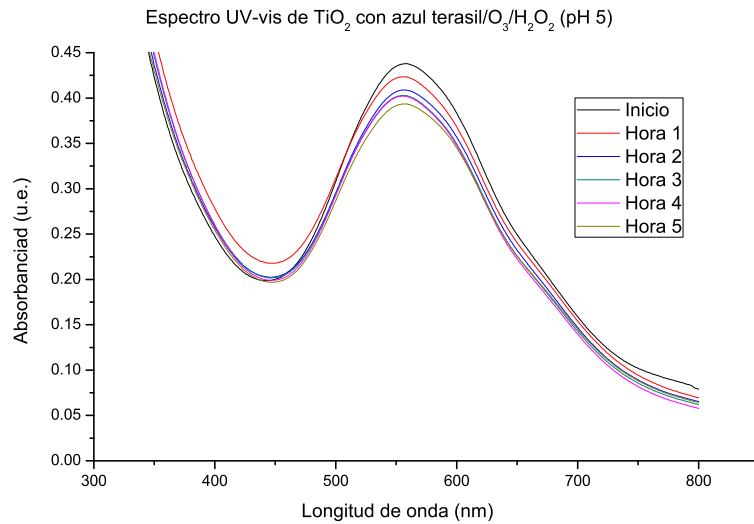


Figura 3.61: Espectros UV-vis de TiO<sub>2</sub> con azul terasil 3RL

Tabla 3.25: Pd/TiO<sub>2</sub> con azul terasil 3RL/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 562 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	.4366	58.770	0	6	16	262	820.7
1	0.4219	56.791	3.37	6	18	263	880.3
2	0.4072	54.813	6.73	6	20.6	274	876.0
3	0.4011	53.990	8.13	6	19.8	281	791.8
4	0.3991	53.722	8.59	6	18.5	274	620.5
5	0.3915	52.699	10.53	6	17.8	274	413.2
							<b>4 193</b>

### Discusión y resultados de la degradación de azul terasil 3RL

En la Tabla 3.26 se muestran los resultados de degradación utilizando los siete catalizadores (seis de Pd y  $\text{TiO}_2$ ), resultando como más eficientes los que contienen Zr en su fórmula. Igualmente se muestra que el  $\text{TiO}_2$  (catalizador comercial) logró un porcentaje ligeramente (10.33%) elevado (comparándolo con el más eficiente de los sintetizados que resultó ser Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$  con 10.12% de degradación).

Tabla 3.26: Resultados de degradación de azul terasil 3RL

Catalizador con Pd	Color final ( $1 \cdot \text{m}^{-1}$ )	Turbidez final (UNF)	Radiación promedio ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )	% degradación
Pd/ $\text{Al}_{100}$	13.1	245	4 797	3.89
Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	10.7	209	4 638	5.48
Pd/ $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	11.0	216	3 854	8.42
Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	10.8	215	3 597	10.12
Pd/ $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	11.3	225	4 101	4.89
Pd/ $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	12.5	235	4 961	5.91
$\text{TiO}_2$	17.8	274	4 402	10.33

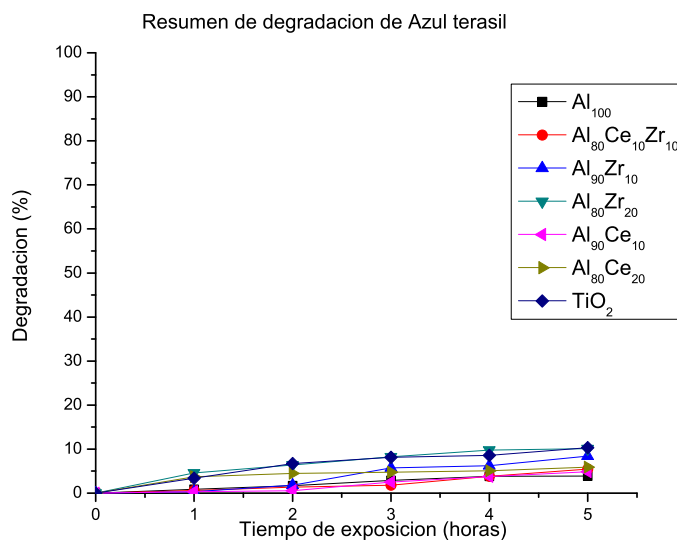


Figura 3.62: Porcentaje de degradación de azul terasil 3RL

Igualmente se hace notar la diferencia que resultó entre los experimentos realizados en la presente investigación (pH ácido) y con los reportados anteriormente (pH neutro-alkalino entre 7.1 y 7.4,). Esta comparación muestra que el tratamiento

del colorante azul terasil 3RL bajo las condiciones (pH ácido, inyección de ozono,  $H_2O_2$ : 0.04 mL y  $H_2SO_4$ : 0.06 mL) resultó ser ligeramente más eficiente, alcanzando porcentajes de degradación un poco mayores a los reportados (Tabla 3.27), dado que a partir de la segunda hora, se muestra un comportamiento paulatino y gradual, en todos los experimentos; a diferencia del reportado donde los cambios que se aprecian se muestran fluctuantes (el porcentaje de degradación aumenta y disminuye); a excepción de la prueba con  $TiO_2$ , que mostró cierta superioridad respecto a los catalizadores de Pd (Figura 3.63)

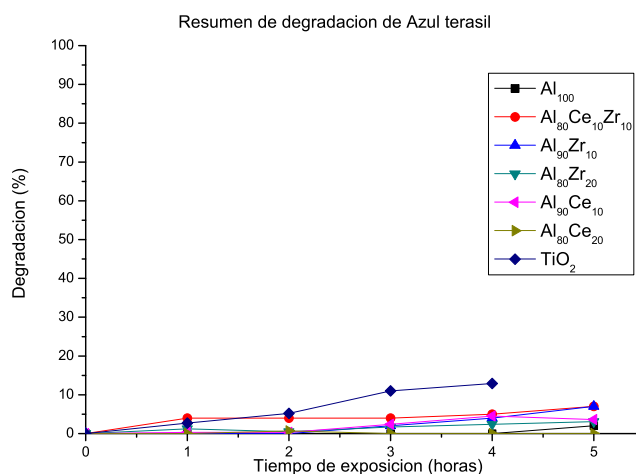


Figura 3.63: Porcentaje de degradación de azul terasil 3RL con pH 7–7.4

Tabla 3.27: Comparación de porcentajes

Catalizador	% de degradación	
	pH neutro–alcalino (Gutiérrez Martín, 2015)	pH ácido
Pd/ $Al_{100}$	2	3.89
Pd/ $Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$	7	5.48
Pd/ $Al_{90}Zr_{10}$	7	8.42
Pd/ $Al_{80}Zr_{20}$	3.1	10.12
Pd/ $Al_{90}Ce_{10}$	3.6	4.89
Pd/ $Al_{80}Ce_{20}$	0	5.91
$TiO_2$	12.9	10.33

En general la degradación de este colorante se mostró nula, esto indica que la velocidad de oxidación es muy lenta para este colorante, misma información que se respalda con estudios realizados por Gorenšek y Sluga (2004) donde se reporta que este tipo de colorante presenta cierta resistencia de decoloración al exponerse a la radiación solar.

### 3.3 Determinación de DQO

Como se mencionó en el capítulo 2, esta determinación se realizó únicamente al colorante amarillo 612 y sólo a cinco de las siete pruebas realizadas, esto fue debido a que se obtuvo al final agua tratada totalmente transparente, razón por la cual se decidió evaluar la demanda química de oxígeno (DQO), esta determinación ayuda a evaluar la calidad y la carga total de contaminantes químicamente oxidables en el agua y representa la cantidad de oxígeno (en  $mg \cdot L^{-1}$  que se encuentra disuelto en el agua), que se necesita para oxidar totalmente los contaminantes (generalmente orgánicos). La Tabla 3.28 exhibe los datos obtenidos del análisis.

Tabla 3.28: **Resultados de DQO para el colorante amarillo 612**

Catalizador empleado	DQO ( $mg \cdot L^{-1}$ )
Pd/Al <sub>100</sub>	90
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	50
Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	59
Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	84
TiO <sub>2</sub>	52

### 3.4 Cinética de reacción

La cinética de reacción se determinó únicamente para el colorante azul solofenil FGL, la razón de analizar sólo este colorante, fue debido a que la degradación resultó sobresaliente de acuerdo a la evaluación de sus espectros UV-vis, además de contar con los datos necesarios para realizar los cálculos.

Para realizar este análisis fue necesario conocer el dato exacto de la concentración que tuvo cada experimento, esto a través del tiempo que fue expuesto.

Se determinó el orden de reacción para cada uno de los catalizadores evaluados, empleando las tres ecuaciones (de orden 0, 1 y 2) mencionadas en la Sección 2.6. A continuación se presentan los datos y gráficos para el orden que mejor se ajustó a una línea recta, los dos ajustes restantes, se pueden consultar en el **Apéndice D**.

### Cinética del experimento con Pd/Al<sub>100</sub>

Los parámetros correspondientes a los tres órdenes de reacción se encuentran resumidos en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29: **Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>100</sub>**

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	4.850E-5	0.090	-1777.45
3600	4.136E-5	0.249	-5336.82
7200	2.606E-5	0.711	-19520.81
10800	2.407E-5	0.790	-22704.60
14400	2.362E-5	0.809	-23487.91
18000	2.273E-5	0.847	-25146.62

El mejor ajuste gráfico para este experimento fue el de segundo orden (Figura 3.81) debido a que es la gráfica que se aproxima más a una recta, a diferencia de los datos de orden 0 y 1. El hecho de ajustarse al segundo orden indica que reacciones dependen de los dos reactivos presentes, es decir tanto de la concentración de radicales  $\cdot\text{OH}$  como de la concentración del colorante.

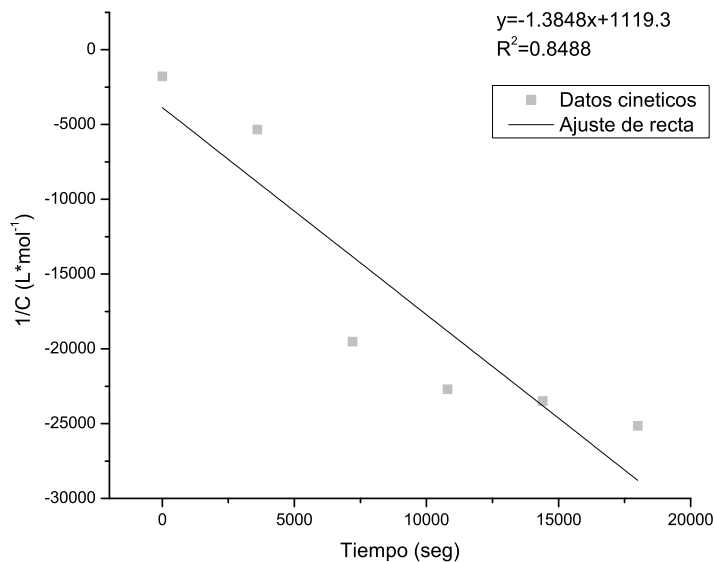


Figura 3.64: **Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>100</sub> (orden 2)**

**Cinética del experimento con Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>**

Los datos de los tres órdenes de reacción obtenidos al utilizar el Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> se muestran en la Tabla 3.30. Para este catalizador, el mejor ajuste se obtuvo con la

Tabla 3.30: **Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>**

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	4.080E-5	0.644	-22199.5
3600	2.141E-5	0.644	-22199.5
7200	2.141E-5	0.660	-22917.0
10800	2.108E-5	0.700	-24876.8
14400	1.787E-5	0.825	-31440.0
18000	1.679E-5	0.887	-35037.0

cinética de orden cero (Figura 3.83). Los ajustes para los datos de orden 1 y 2 se pueden consultar en el **Apéndice D**.

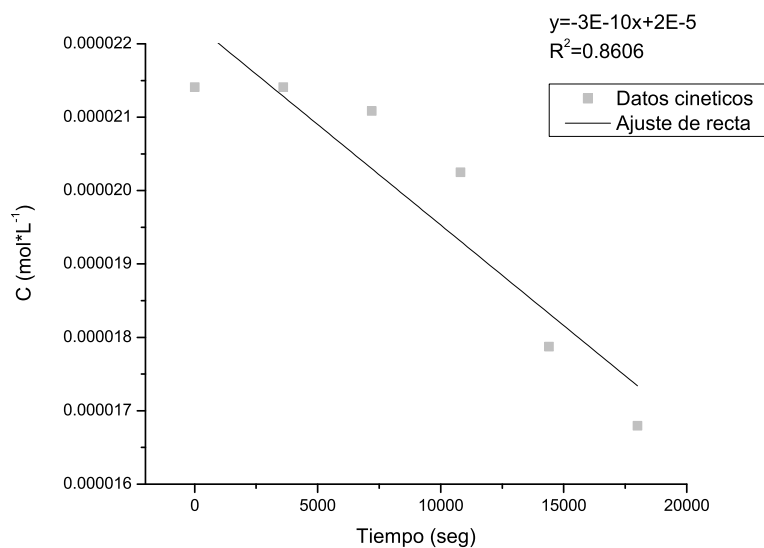


Figura 3.65: **Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 0)**

**Cinética del experimento con Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>**

Los resultados del catalizador más eficiente de acuerdo a la evaluación con espectroscopia UV-vis, fue Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, que logró un 71.33% de degradación. En la Tabla 3.31 se muestran los datos correspondientes a los tres órdenes de reacción.

Tabla 3.31: **Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>**

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	1.806E-5	0.813	-30814.14
3600	1.614E-5	0.925	-37385.68
7200	1.373E-5	1.087	-48283.60
10800	1.373E-5	1.087	-48283.60
14400	1.231E-5	1.196	-56666.42
18000	1.167E-5	1.249	-61077.93

El ajuste de orden dos, fue el mejor para este catalizador (Figura 3.85), dado que al graficar sus valores, se obtuvo el coeficiente de correlación más elevado ( $R^2=0.9625$ ) comparándolo con los ajustes de orden 0 y orden 1. Al igual que para el catalizador Al<sub>100</sub>, el ajuste indica la dependencia de los dos reactivos presentes.

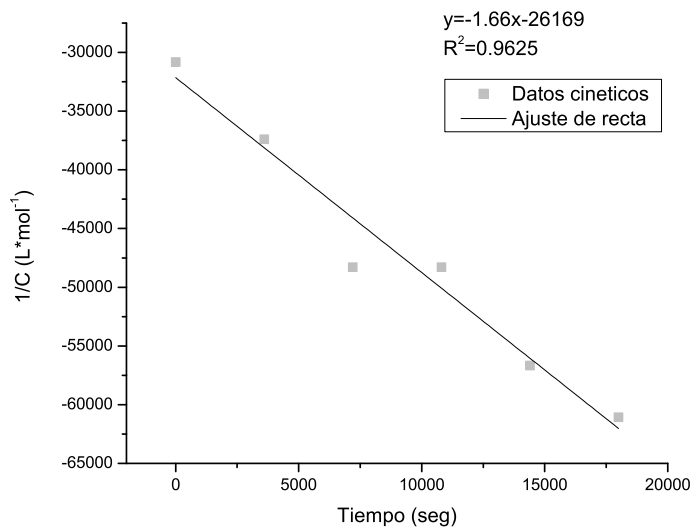


Figura 3.66: **Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 2)**

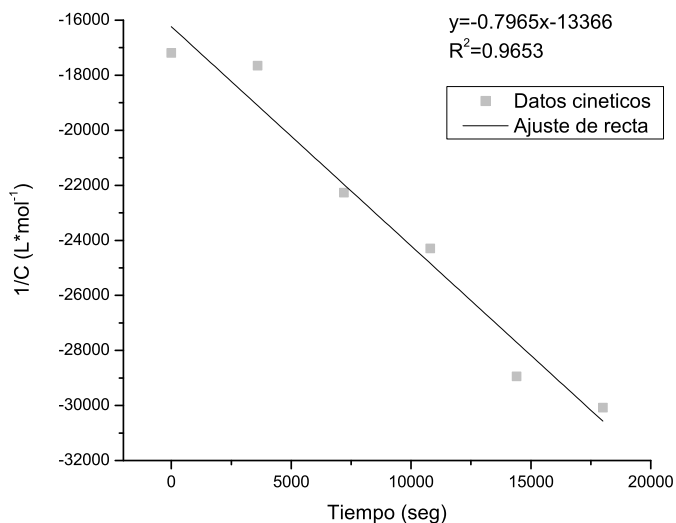
Cinética del experimento con Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

En la Tabla 3.32 muestran los datos correspondientes a los tres órdenes de reacción para este catalizador.

Tabla 3.32: Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	2.878E-5	0.682	-17186.15
3600	2.840E-5	0.695	-17648.49
7200	2.510E-5	0.818	-22266.49
10800	2.389E-5	0.868	-24291.23
14400	2.150E-5	0.973	-28940.55
18000	2.099E-5	0.998	-30076.69

Para el Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> el mayor coeficiente de correlación fue obtenido en el ajuste de orden dos (Figura 3.87). Los ajustes de los orden 0 y orden 1 se pueden consultar en el **Apéndice D**. Igualmente se puede mencionar que debido a este ajuste este tratamiento con el catalizador mencionado depende tanto de la concentración de radicales ·OH como de la concentración del colorante.

Figura 3.67: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> (orden 2)

**Cinética del experimento con Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>**

A continuación se muestran los parámetros correspondientes al catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> para los tres órdenes de reacción (Tabla 3.33)

Tabla 3.33: **Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>**

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	2.423E-5	0.543	-17301.24
3600	2.408E-5	0.549	-17555.66
7200	2.137E-5	0.669	-22827.05
10800	2.077E-5	0.697	-24164.66
14400	1.972E-5	0.749	-26733.85
18000	1.814E-5	0.832	-31146.68

En el caso de este catalizador el mejor ajuste fue el de orden 1 (Figura 3.89), dado que es la gráfica que más se aproxima a una recta a diferencia de los otros dos órdenes. Asimismo se puede afirmar que para este caso, la reacción únicamente depende de un reactivo, en este caso de la concentración del colorante.

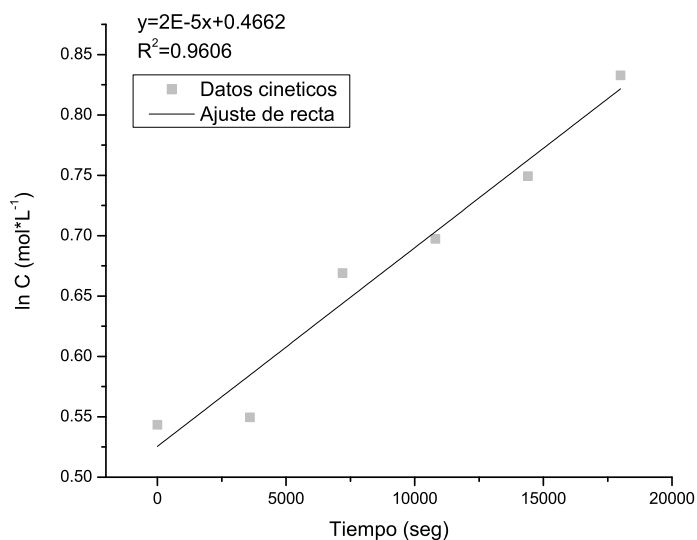


Figura 3.68: **Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> (orden 1)**

### Cinética del experimento con Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

Los parámetros correspondientes a los tres órdenes de reacción de este siguiente catalizador se encuentran en la Tabla 3.34.

Tabla 3.34: **Parámetros cinéticos de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>**

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	2.266E-5	0.611	-20175.18
3600	2.093E-5	0.690	-23815.56
7200	1.725E-5	0.884	-34015.60
10800	1.595E-5	0.962	-38721.95
14400	1.531E-5	1.003	-41373.88
18000	1.421E-5	1.077	-46397.14

El ajuste de segundo orden (Figura 3.91) fue el mejor para este catalizador, al igual que los anteriores los ajustes de orden 0 y 1 se muestran en el **Apéndice D**. Como se ha venido mencionando este segundo orden indica que depende de los reactivos presentes en el tratamiento.

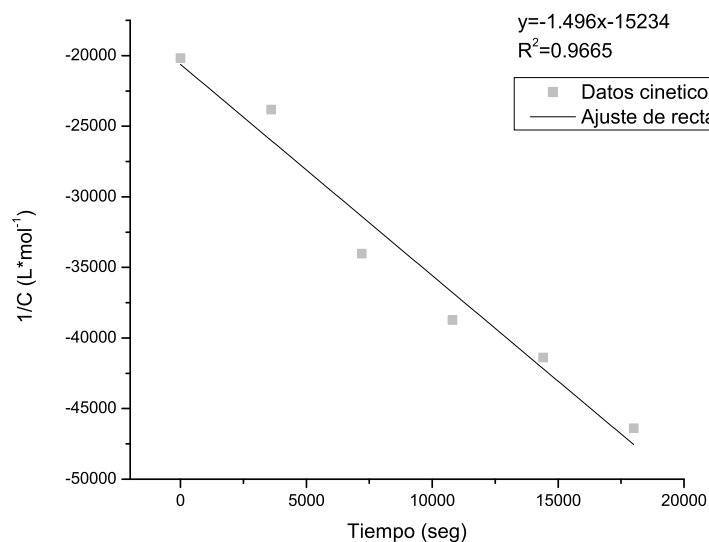


Figura 3.69: **Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> (orden 2)**

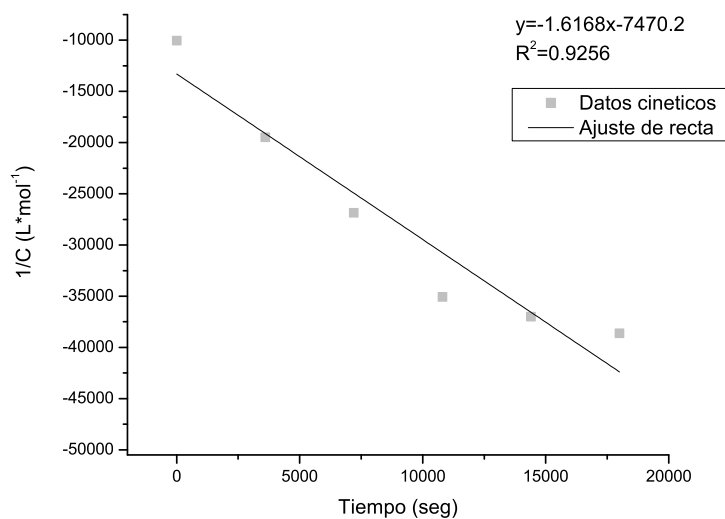
Cinética del experimento con  $\text{TiO}_2$ 

Finalmente los cinética para el  $\text{TiO}_2$  se muestran en la Tabla 3.35.

Tabla 3.35: **Parámetros cinéticos de  $\text{TiO}_2$** 

Tiempo (seg)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
0	2.266E-5	0.611	-20175.18
3600	2.093E-5	0.690	-23815.56
7200	1.725E-5	0.884	-34015.60
10800	1.595E-5	0.962	-38721.95
14400	1.531E-5	1.003	-41373.88
18000	1.421E-5	1.077	-46397.14

En la Figura 3.93 se observa el ajuste gráfico para el segundo orden de reacción, debido a que este fue el que obtuvo el coeficiente de correlación más alto de los tres órdenes analizados.

Figura 3.70: **Ajuste gráfico de la cinética de  $\text{TiO}_2$  (orden 2)**

En la Tabla 3.36 se muestran el orden de reacción, las constantes de velocidad y el coeficiente de correlación lineal para cada uno de los experimentos realizados en la degradación del colorante azul solofenil FGL utilizando los siete diferentes catalizadores. En la misma tabla se puede corroborar que existe un buen ajuste para la cinética de segundo orden y de primer orden, pues el coeficiente de correlación indica que existe una relación directa entre las dos variables.

**Tabla 3.36: Parámetros cinéticos de todos los catalizadores**

Catalizador	Orden 0		Orden 1		Orden 2	
	k0(M·seg <sup>-1</sup> )	R <sup>-2</sup>	k1(seg <sup>-1</sup> )	R <sup>-2</sup>	k2(M·seg <sup>-1</sup> )	R <sup>-2</sup>
Pd/Al <sub>100</sub>	-2.00E-9	0.8713	4.00E-5	0.8841	-1.3515	0.8488
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	-3.00E-10	0.8606	1.00E-5	0.8509	0.7450	0.8407
Pd/Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	-3.00E-10	0.9277	2.00E-5	0.9484	-1.6600	0.9625
Pd/Al <sub>80</sub> Zr <sub>20</sub>	-5.00E-10	0.9601	2.00E-5	0.9643	0.7965	0.9653
Pd/Al <sub>90</sub> Ce <sub>10</sub>	-4.00E-10	0.9579	2.00E-5	0.9606	-0.7786	0.9593
Pd/Al <sub>80</sub> Ce <sub>20</sub>	-5.00E-10	0.9278	3.00E-5	0.9494	-1.4960	0.9665
TiO <sub>2</sub>	-1.00E-9	0.8304	4.00E-5	0.8849	-1.6168	0.9256

De acuerdo a los datos registrados se puede proponer que el orden de la fotodegradación del colorante azul solofenil FGL es de segundo orden, por consiguiente depende de los reactivos presentes en dicho tratamiento, es decir, de la concentración de radicales ·OH y de la concentración del colorante.

# CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de resultados presentado en el capítulo anterior se puede concluir lo siguiente:

- La caracterización por difracción de rayos-X de óxidos y catalizadores, mostró que la mayoría coinciden con fichas reportadas con estructura cúbica. De acuerdo a los difractogramas obtenidos se concluye que los materiales sintetizados presentan estructuras con zonas cristalinas y amorfas dado que las señales obtenidos son delgadas en algunos casos y anchas en otros.
- La microscopia electrónica de barrido dio a conocer el tamaño y forma de las partículas de los catalizadores sintetizados, resultando tener una forma no definida y un tamaño entre 30 y 40  $\mu\text{m}$ .
- La fisorción de  $\text{N}_2$  ayuda a afirmar que el proceso de síntesis de sol-gel fue eficiente, dado que controla la porosidad y los parámetros de textura del material. Los materiales sintetizados resultaron ser mesoporosos con áreas superficiales de 67.1 a 233.0  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Los análisis tanto de UV-vis para sólidos como de espectroscopia dispersiva de energía revelan la dispersión del paladio en los soportes sintetizados.
- El agregar peróxido de hidrógeno y ozono al sistema de tratamiento beneficia los resultados de degradación en un tiempo de exposición entre 5 y 6 horas, por lo que el uso de estos compuestos promueven una mayor formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  durante el tratamiento de colorantes.
- Los resultados de degradación de los colorantes amarillo 612, azul solofenil FGL y azul terasil 3RL mostraron un porcentaje de degradación mayor con los catalizadores  $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$ ,  $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$  y  $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$  respectivamente. Mostrando que aquellos que contienen Zr en su fórmula benefician el tratamiento de estos colorantes, así mismo se hace notar que los catalizadores propuestos presentan una eficiencia superior respecto al convencional ( $\text{TiO}_2$ ), este resultado se dio en los colorantes amarillo 612 y azul solofenil FGL.
- La sedimentación final de partículas intermediarias que se formaron en el proceso de degradación de amarillo 612 y azul solofenil FGL, dio como resultado agua tratada completamente transparente, esta característica hace aún

más valorable el hecho de adicionar catalizadores a este tipo de aguas contaminadas, dado que beneficia la separación del catalizador al resultar menos costoso filtrar o decantar el agua tratada.

- Los datos registrados de radiación solar indican que ésta, no es una variable que determine la degradación del colorante, sin embargo, es necesaria para contribuir a la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$ .
- El uso de tecnología limpia como AOP es viable para empresas dedicadas a este ramo de la industria, dado que los procesos fotoquímicos aplicados a la limpieza ambiental, proponen nuevas alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles.

# APÉNDICE A. Fichas de difracción de rayos-X

Pattern: PDF 00-029-0063 Radiation: 1.54060 Quality: Blank

		d	2θ	I fix	h	k	l
Formula Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.53000	19.581	35	1	1	1
Name Aluminum Oxide		2.80000	31.937	45	2	2	0
Name (mineral)		2.39000	37.604	65	3	1	1
Name (common) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.28000	39.492	41	2	2	2
		1.98000	45.790	81	4	0	0
		1.53000	60.459	11	5	1	1
		1.40000	66.763	100	4	4	0
Lattice: Cubic		Mol. weight = 101.96					
S.G.: Fd-3m (227)		Volume [CD] = 497.55					
		Dx =					
		Dm =					
		I/cor = -1.000					
a = 7.92400	alpha =						
b =	beta =						
c =	gamma =						
a/b = 1.00000	Z = 11						
c/b = 1.00000							
Footnotes for D-spacings and Intensities: 1 Revised from 4.33 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction							
Primary Reference Publication: X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Authors: Rooksby.							
Radiation: CuKα		Filter: Not specified					
Wavelength: 1.54060		d-spacing:					
SS/FOM: 8.4 (0.092,9)							

Figura 3.71: Ficha del óxido Al<sub>100</sub> y del catalizador Pd/Al<sub>100</sub>

Pattern: PDF 01-075-9469 Radiation: 1.54060 Quality: Star (\*)

Formula (Ce <sub>0.91</sub> Zr <sub>0.09</sub> )O <sub>2</sub> Name Cerium Zirconium Oxide Name (mineral) Name (common) Cerium(IV) zirconium oxide		<table border="1"> <thead> <tr> <th>d</th> <th>2θ</th> <th>I/I<sub>0</sub></th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>3.10644</td><td>28.586</td><td>1000</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>2.69085</td><td>33.244</td><td>273</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.90413</td><td>47.725</td><td>474</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.62585</td><td>56.636</td><td>345</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.55472</td><td>59.490</td><td>63</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.34643</td><td>69.794</td><td>57</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.23556</td><td>77.136</td><td>110</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>1.20428</td><td>79.529</td><td>69</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>1.06605</td><td>88.964</td><td>93</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>1.03648</td><td>95.027</td><td>24</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.95207</td><td>108.013</td><td>29</td><td>4</td><td>4</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.91025</td><td>115.582</td><td>26</td><td>5</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>0.89762</td><td>118.221</td><td>35</td><td>6</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.85155</td><td>129.534</td><td>45</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>0.82131</td><td>139.400</td><td>32</td><td>5</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>0.81192</td><td>143.148</td><td>24</td><td>6</td><td>2</td><td>2</td></tr> </tbody> </table>	d	2θ	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	3.10644	28.586	1000	1	1	1	2.69085	33.244	273	2	0	0	1.90413	47.725	474	2	2	0	1.62585	56.636	345	3	1	1	1.55472	59.490	63	2	2	2	1.34643	69.794	57	4	0	0	1.23556	77.136	110	3	2	1	1.20428	79.529	69	4	2	0	1.06605	88.964	93	4	2	2	1.03648	95.027	24	5	1	1	0.95207	108.013	29	4	4	0	0.91025	115.582	26	5	2	1	0.89762	118.221	35	6	0	0	0.85155	129.534	45	6	2	0	0.82131	139.400	32	5	2	3	0.81192	143.148	24	6	2	2
d	2θ	I/I <sub>0</sub>	h	k	l																																																																																																			
3.10644	28.586	1000	1	1	1																																																																																																			
2.69085	33.244	273	2	0	0																																																																																																			
1.90413	47.725	474	2	2	0																																																																																																			
1.62585	56.636	345	3	1	1																																																																																																			
1.55472	59.490	63	2	2	2																																																																																																			
1.34643	69.794	57	4	0	0																																																																																																			
1.23556	77.136	110	3	2	1																																																																																																			
1.20428	79.529	69	4	2	0																																																																																																			
1.06605	88.964	93	4	2	2																																																																																																			
1.03648	95.027	24	5	1	1																																																																																																			
0.95207	108.013	29	4	4	0																																																																																																			
0.91025	115.582	26	5	2	1																																																																																																			
0.89762	118.221	35	6	0	0																																																																																																			
0.85155	129.534	45	6	2	0																																																																																																			
0.82131	139.400	32	5	2	3																																																																																																			
0.81192	143.148	24	6	2	2																																																																																																			
Lattice: Cubic S.G.: Fm-3m (225)	Mol. weight = 187.72 Volume [CC] = 156.22 Dx = 7.13 Dm = Dcor = 14.100																																																																																																							
a = 5.38570 b = c = Δb = 1.00000 Δb = 1.00000	alpha = beta = gamma = Z = 4																																																																																																							
ANO: AX2 Analysis: Ce0.91 O2 Zr0.09 Formula from original source: (Ce0.91 Zr0.09) O2 ICSD Collection Code: 157418 Temperature of Data Collection: 293 K Wyckoff Sequence: c a (FM-M) Unit Cell Data Source: Powder Diffraction																																																																																																								
Structure Publication: J. Eur. Ceram. Soc. Detail: volume 27, page 3677 (2007) Author: Varro, A., Garcia-Gonzalez, C., Jolly, J., Saro, J. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWO-12++																																																																																																								
Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060 n: SS.FOM: 999.9 (0.0003, 16)	Filter: Not specified d-spacing:																																																																																																							

Figura 3.72: Ficha del óxido Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>

Pattern: PDF 00-048-0367 Radiation: 1.54060 Quality: Low precision

Formula		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Aluminum Oxide		4.46100	19.887	13			
Name (mineral)				2.93700	30.410	17			
Name (common)		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.76500	32.352	27			
				2.50000	35.892	27			
				2.43300	36.915	37			
				2.40200	37.409	46			
				2.37200	37.901	63			
Lattice:		Mol. weight = 101.96		2.32900	38.680	37			
S.G.:		Volume [CD] = 0		2.30100	39.117	29			
		Dx =		2.27300	39.619	33			
		Dm =		2.26300	39.801	37			
		f/cor = -1.000		1.96500	46.159	79			
a =	alpha =			1.51200	61.255	23			
b =	beta =			1.39100	67.253	101			
c =	gamma =								
a/b =	Z =								
c/b =									
Deleted Or Rejected By: Deleted: appears to be a mixture, Mayo 700									
Sample Preparation: Prepared by hydrolyzing aluminum alkoxides with cold water (0-7 C), then heating to 450-950 C									
Primary Reference									
Publication: Russ. J. Appl. Chem. (Engl. transl)									
Detail: volume 65, page 2249 (1993)									
Authors: Zakharchenya, R., Vasilevskaya, T.									
Radiation: CuKα		Filter: Not specified							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM:									

Figura 3.73: Ficha del óxido Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

Pattern: PDF 00-004-0877 Radiation: 1.54060 Quality: Low precision

Formula		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		d	2θ	I	h	k	l
Name		Aluminum Oxide		5.02000	17.653	31			
Name (mineral)				4.55000	19.494	31			
Name (common)		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , alumina		4.07000	21.820	21			
				2.87000	31.138	41			
				2.73000	32.778	81			
				2.58000	34.743	31			
				2.43000	36.963	61			
Lattice:		Mol. weight = 101.96		2.28000	39.492	41			
S.G.:		Volume [CD] = 0		1.99000	45.547	81			
		Dx =		1.95000	46.535	31			
		Dm =		1.91000	47.569	21			
		f/cor = -1.000		1.80000	50.674	21			
a =	alpha =			1.54000	60.026	41			
b =	beta =			1.51000	61.345	31			
c =	gamma =			1.49000	62.260	41			
a/b =	Z =			1.45000	64.179	31			
c/b =				1.40000	66.763	61			
				1.39000	67.307	100			
				1.29000	73.330	21			
				1.26000	75.374	11			
				1.14000	85.017	21			
<p>General Comments: d and I values revised by Stumpf in 1960, using corundum as standard                      Sample Preparation: α alumina monohydrate heated 1 hour at 1000 C in steam                      Unit Cell Data Source: Powder Diffraction</p>									
<p>Primary Reference                      Publication: Ind. Eng. Chem.                      Detail: volume 42, page 1398 (1950)                      Authors: Stumpf et al.</p>									
Radiation: CuKα1		Filter: F							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM:									

Figura 3.74: Ficha del óxido Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> y del catalizador Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>

Pattern: PDF 04-011-7245 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Ce O1.89		d	2θ	I/I <sub>hkl</sub>	h	k	l
Name		Cerium Oxide		3.12485	28.542	1000	1	1	1
Name (mineral)				2.70620	33.075	286	2	0	0
Name (common)				1.91357	47.475	460	2	2	0
				1.63190	56.332	347	3	1	1
				1.56243	59.078	65	2	2	2
				1.35310	69.401	55	4	0	0
				1.24169	76.685	110	3	3	1
Lattice:		Cubic		1.21025	79.060	72	4	2	0
S.G.:		Fm-3m (225)		1.10480	88.410	91	4	2	2
		Mol. weight = 170.36		1.04162	95.381	74	5	1	1
		Volume [CD] = 158.55		0.95679	107.238	27	4	4	0
		Dx = 7.14		0.91486	114.700	78	5	3	1
		Dm =		0.90207	117.283	35	6	0	0
		l/cor = 14.680		0.85578	128.347	43	6	2	0
a = 5.41240	alpha =			0.82538	137.899	33	5	3	3
b =	beta =			0.81595	141.487	24	6	2	2
c =	gamma =			<p>LPF Collection Code: 1012526                      Sample Preparation: Compound Preparation: heated at 723 K (solution combustion technique)                      Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition                      Temperature of Data Collection: 298 K                      Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Minor warning from the LPF Editor exist. No u.s.d reported/abstracted on the cell dimension                      Unit Cell Data Source: Powder Diffraction</p>					
a/b = 1.00000	Z = 4								
c/b = 1.00000									
Structure									
Publication: Chem. Mater.									
Detail: volume 17, page 3983, (2005)									
Authors: Murugan B., Ramaswamy A.V., Srinivas D., Gopinath C.S., Ramaswamy A.V.									
Primary Reference									
Publication: Calculated from LPF using POWD-12++									
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM: 999.9 (0.0003, 16)									

Figura 3.75: Ficha del óxido Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>

Pattern: PDF 03-065-2975 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Ce O2		d	2θ	I/I <sub>111</sub>	h	k	l
Name		Cerium Oxide		3.12404	28.549	1000	1	1	1
Name (mineral)				2.70550	33.084	271	2	0	0
Name (common)				1.91308	47.488	468	2	2	0
				1.63148	56.348	349	3	1	1
				1.56202	59.095	63	2	2	2
				1.35275	69.421	59	4	0	0
				1.24137	76.709	118	3	3	1
Lattice:		Cubic		1.20994	79.084	74	4	2	0
S.G.:		Fm-3m (225)		1.10452	88.439	102	4	2	2
		Mol. weight = 172.12		1.04135	95.414	84	5	1	1
		Volume [Å <sup>3</sup> ] = 158.43		0.95654	107.278	33	4	4	0
		Dx =		0.91463	114.747	92	5	3	1
		Dm =		0.90183	117.332	41	6	0	0
		l/col = 14.910		0.85555	128.409	56	6	2	0
a =	5.41100	alpha =		0.82517	137.976	41	5	3	3
b =		beta =		0.81574	141.572	32	6	2	2
c =		gamma =		Deleted Or Rejected By: Delete: same as 01-089-8435 NIST MSA collection code: N AL3542 2648 Temperature Factor: B=Cu,O Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted					
a/b	1.00000	Z =	4						
c/b	1.00000								
Structure				Publication: J. Am. Chem. Soc. Detail: volume 72, page 1386 (1950) Authors: J.D.McCullough Primary Reference Publication: Calculated from NIST using POWD-12++					
Radiation:	CuKα1	Filter:	Not specified						
Wavelength:	1.54060	d-spacing:							
SS/FOM:	999.9 (0.0001, 16)								

Figura 3.76: Ficha del óxido Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

Pattern: PDF 04-017-6754 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Ce <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>		d	2θ	I/I <sub>111</sub>	h	k	l
Name		Aluminum Cerium Oxide		3.10614	28.718	999	1	1	1
Name (mineral)				2.69000	33.280	269	2	0	0
Name (common)				1.90212	47.778	482	2	2	0
				1.62213	56.702	345	3	1	1
				1.55307	59.469	61	2	2	2
				1.34500	69.879	57	4	0	0
				1.23426	77.232	110	3	3	1
Lattice:		Cubic		1.20300	79.631	68	4	2	0
S.G.:		Fm-3m (225)		1.09819	89.083	92	4	2	2
		Mol. weight = 160		1.03538	96.143	73	5	1	1
		Volume [CD] = 155.72		0.95106	108.180	29	4	4	0
		Dx = 6.82		0.90930	115.786	75	5	3	1
		Dm =		0.89667	118.425	33	6	0	0
		f/foor = 13.270		0.85065	129.792	45	6	2	0
a = 5.38000	alpha =			0.82044	139.730	32	5	3	3
b =	beta =			0.81107	143.515	23	6	2	2
c =	gamma =								
a/b = 1.00000	Z = 4								
c/b = 1.00000									
<p>LPF Collection Code: 1509811</p> <p>Sample Preparation: STARTING MATERIALS: CeCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (aqueous solution), AlCl<sub>3</sub> (aqueous solution)</p> <p>COMPOUND PREPARATION: heated at 393 K for 72 h, precipitate washed with water, dried at 373 K for 1 h</p> <p>THERMAL TREATMENT: annealed at 1173 K for 1 h in air</p> <p>Minor Warning: Minor warning from the LPF Editor exist. No R factors reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension</p> <p>LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition</p> <p>Unit Cell Data Source: Powder Diffraction</p>									
<p>Structure</p> <p>Publication: J. Phys. Chem. Solids</p> <p>Detail: volume 70, page 1443 (2009)</p> <p>Authors: Dharmia T., Jayalakshmi S., Sarthosh Kumar M.C., Prasada Rao T., Chandra Bose A.</p> <p>Primary Reference</p> <p>Publication: Calculated from LPF using POWD-12++</p>									
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified							
Wavelength: 1.54060		d-spacing:							
h:									
SS/FOM: 999.9 (0.0004,16)									

Figura 3.77: Ficha de tres catalizadores: Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> y Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

Pattern: PDF 00-056-1186 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		d	2θ	I	h	k	l
Name		Aluminum Oxide		6.59300	13.419	2	1	0	2
Name (mineral)				5.47470	16.177	4	1	1	1
Name (common)		δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.08210	17.436	9	1	1	2
				4.72790	18.755	3	1	0	4
				4.56150	19.444	7	1	1	3
				4.09580	21.842	8	1	1	4
				3.76630	23.591	4	2	0	2
Lattice:		Tetragonal		3.56040	24.990	4	2	1	0
S.G.:		P41212 (92)		3.49850	25.439	3	1	0	6
		Mol. weight = 101.96		3.41030	26.109	5	2	1	2
		Volume [CD] = 1483.66		3.29400	27.048	9	2	0	4
		Dx =		3.21930	27.688	5	1	1	6
		Dm =		3.04510	29.306	6	2	1	4
		l/cor = -1.000		2.87120	31.124	17	1	1	7
a = 7.96310	alpha =			2.80090	31.584	9	2	1	5
b =	beta =			2.79900	31.984	13	2	2	1
c = 23.39750	gamma =			2.73610	32.703	32	2	2	2
a/b = 1.00000	Z = 32			2.59820	34.492	42	1	1	8
c/b = 2.93824				2.56300	34.981	3	2	0	7
Additional Patterns: To replace 00-047-1770				2.46040	36.490	70	3	1	2
Sample Preparation: Prepared by thermal treatment of γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 1513 K				2.31460	38.878	42	3	1	4
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction				2.28420	39.416	15	2	2	6
				2.26160	39.827	8	2	1	8
				2.16700	41.644	13	3	2	2
				2.08990	43.263	5	2	1	9
				2.02520	44.712	12	2	2	8
				1.99190	45.510	66	4	0	0
				1.95460	46.419	26	2	1	10
				1.91080	47.548	9	2	2	9
				1.80030	50.665	7	2	2	10
				1.77610	51.496	2	4	2	1
				1.76300	51.816	2	3	2	8
				1.74190	52.504	3	3	3	5
Primary Reference				1.70980	53.554	2	2	1	12
Publication: Powder Diff.				1.70390	53.754	2	4	2	4
Detail: volume 18, page 309 (2003)				1.61000	56.821	8	4	2	6
Authors: Tsybuliya, S., Kryukova, G.				1.60530	57.351	9	3	2	10
				1.57530	58.548	4	5	0	2
				1.54610	59.765	18	5	1	2
Radiation: CuKα				1.51000	61.345	29	5	1	4
Wavelength: 1.54060				1.48230	62.292	8	4	1	10
h:				1.46810	63.295	6	4	2	9
SS:FOM: 7.6 (0.038,105)				1.45640	63.863	15	4	0	11
				1.43210	65.079	9	5	2	4
				1.40770	66.351	31	4	4	0
				1.39290	67.149	101	4	0	12
				1.32580	71.043	4	3	1	15

Figura 3.78: Ficha del catalizador Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

## APÉNDICE B. Micrografías

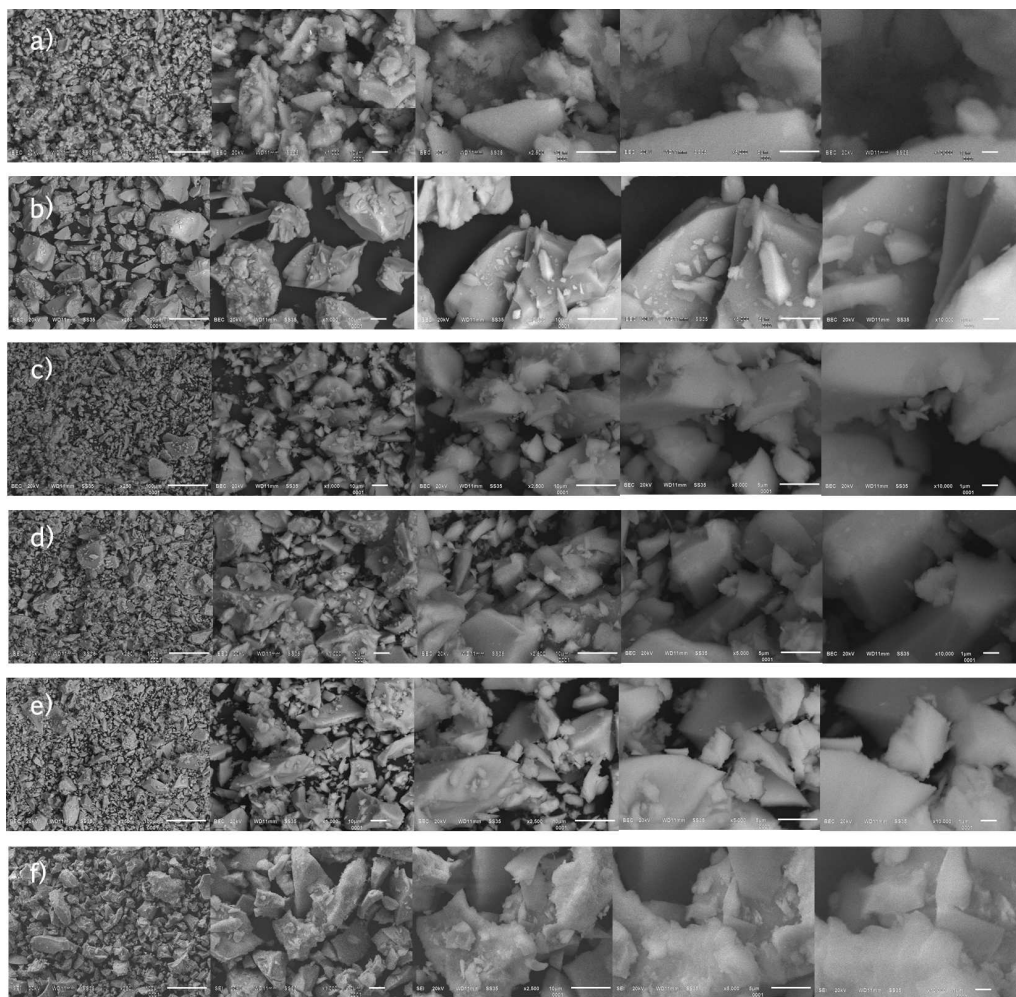


Figura 3.79: Micrografías de catalizadores tomadas con aumentos 250x, 1 000x, 2 500x, 5 000x y 10 000x mediante detector de electrones retrodispersados: a)Pd/Al<sub>100</sub>, b)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub>, c)Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>, d)Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub>, e)Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub>, f)Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub>

## APÉNDICE C. Otras puebas con amarillo 612

Se realizaron dos pruebas extras del colorante amarillo 612 con el catalizador Pd/Al<sub>100</sub>, en las cuales se cambió el pH. El reactivo que se utilizó para modificar esta variable fue ácido sulfúrico (0.04 mL). La degradación de amarillo 612 en condiciones de pH alcalino (pH 8), generó una gran diferencia respecto a la velocidad de transformación de la prueba ácida. Como se muestra en la Tabla 3.37, el porcentaje de degradación logrado al final de la prueba alcalina fue de apenas 64.72 % el cual se encuentra muy por debajo de los resultados obtenidos para la prueba ácida con un porcentaje de degradación final de 96.77%, en esta misma tabla se registraron algunos parámetros físicos relacionados con la calidad del agua obtenida después del tratamiento.

Tabla 3.37: Pd/Al<sub>100</sub> con amarillo 612/aire/pH 8

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (l·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)
0	0.0335	46.594	0	8	2.3	3
1	0.0291	38.403	17.58	8	2.1	3
2	0.0277	35.797	23.17	8	1.7	1
3	0.0223	25.745	44.75	8	1.8	3
4	0.0202	21.836	53.14	8	1.4	1
5	0.0173	16.437	64.72	8	1.7	2

Igualmente se realizó otro experimento donde se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En la Tabla 3.38 se muestra la degradación final de tan sólo 58.43% de degradación. Los parámetros físicos se registraron en la misma Tabla al igual que los resultados de absorbancia.

Tabla 3.38: **Pd/Al<sub>100</sub> con amarillo 612/aire/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Tiempo de exposición (horas)	Absorbancia (u.a.) a 391 nm	Concentración (ppm)	% degradación	pH	Color (1·m <sup>-1</sup> )	Turbidez (UNF)	Radiación (W·m <sup>-2</sup> )
0	0.0289	53.910	0	6	4.6	6	707.3
1	0.0282	52.440	2.73	6.5	3.9	6	851.8
2	0.0213	38.602	28.40	6.5	3.5	5	914.5
3	0.0206	37.130	31.13	6.5	2.8	5	921.5
4	0.0148	25.354	52.97	6.5	2.4	5	805.8
5	0.0133	22.408	58.43	6.5	2.1	5	636.0
							<b>4 193</b>

Estas pruebas extras indican que el proceso de oxidación es mucho más rápido en condiciones ácidas. Por consiguiente la condición óptima para degradar este colorante es con pH ácido, lo que reafirma los resultados de las investigaciones realizadas por Barakat (2011) y Ghali Attia (2013) sobre el hecho de conseguir una degradación mayor en este rango de pH. Sobre el color y turbidez logrados al final de cada prueba, igualmente destacan los experimentos realizados con pH ácido. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no generó un resultado significativo.

## APÉNDICE D. Ajustes gráficos

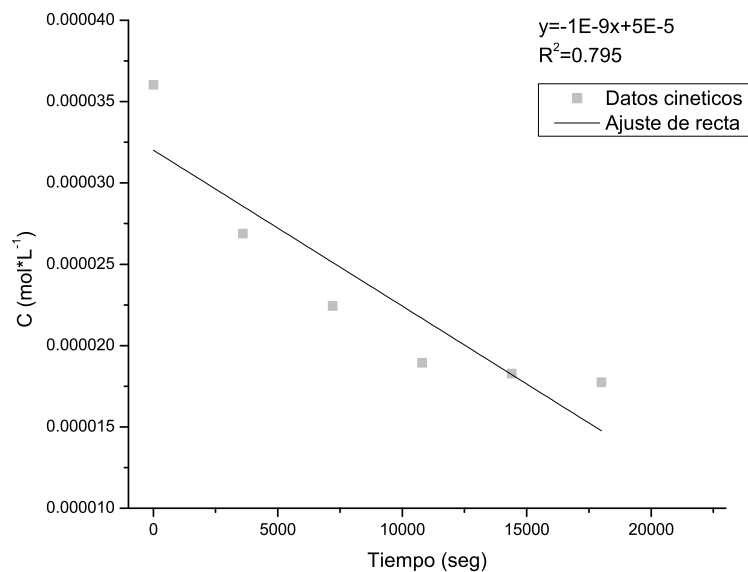


Figura 3.80: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>100</sub> (orden 0)

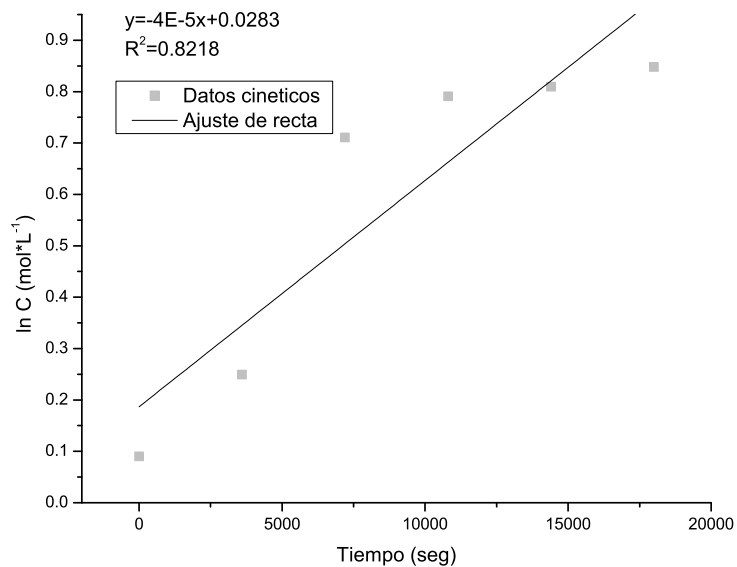


Figura 3.81: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>100</sub> (orden 1)

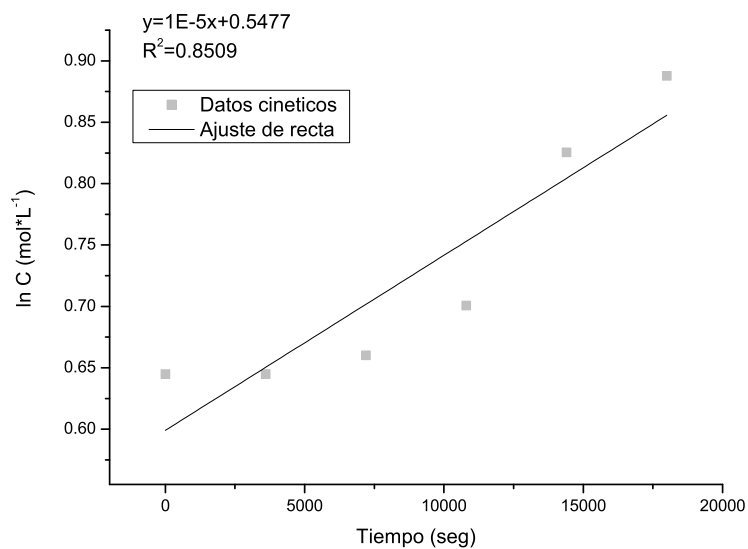


Figura 3.82: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 1)

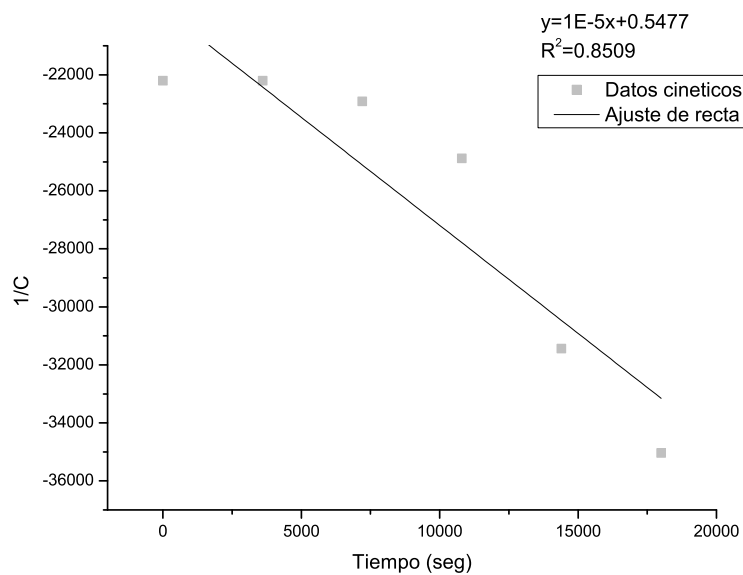


Figura 3.83: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>10</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 2)

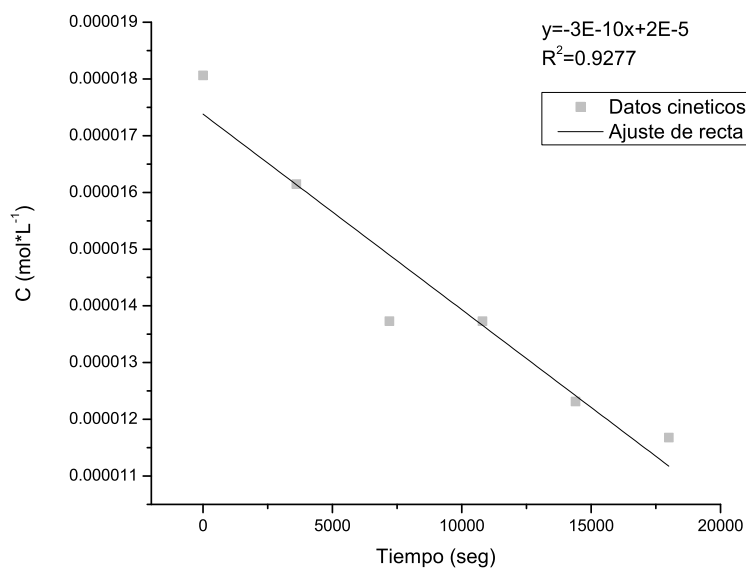


Figura 3.84: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 0)

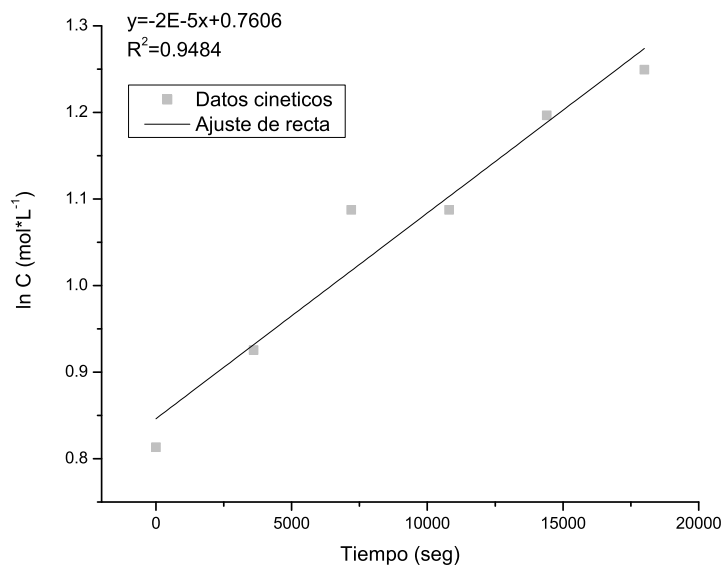


Figura 3.85: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> (orden 1)

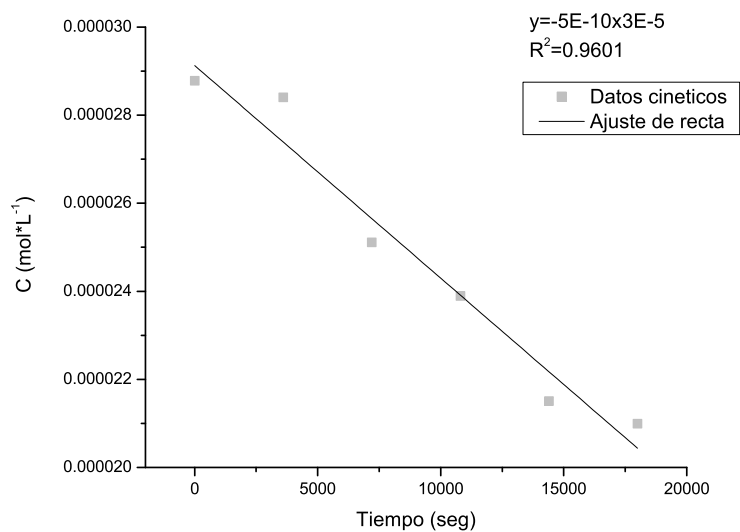


Figura 3.86: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> (orden 0)

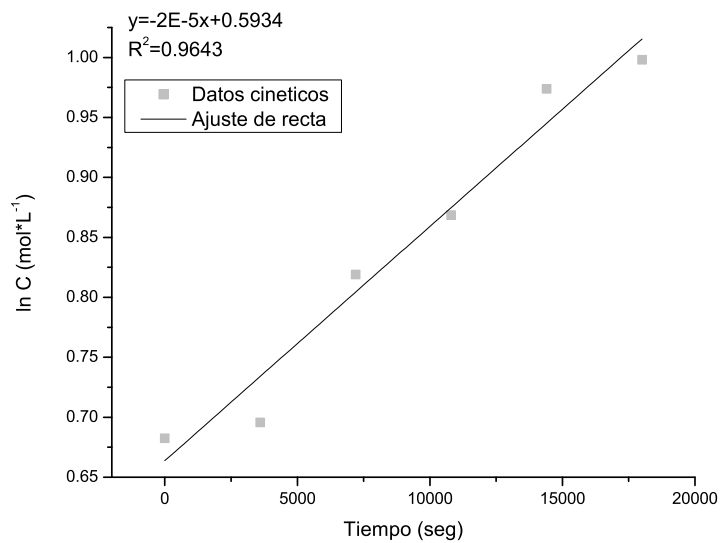


Figura 3.87: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Zr<sub>20</sub> (orden 1)

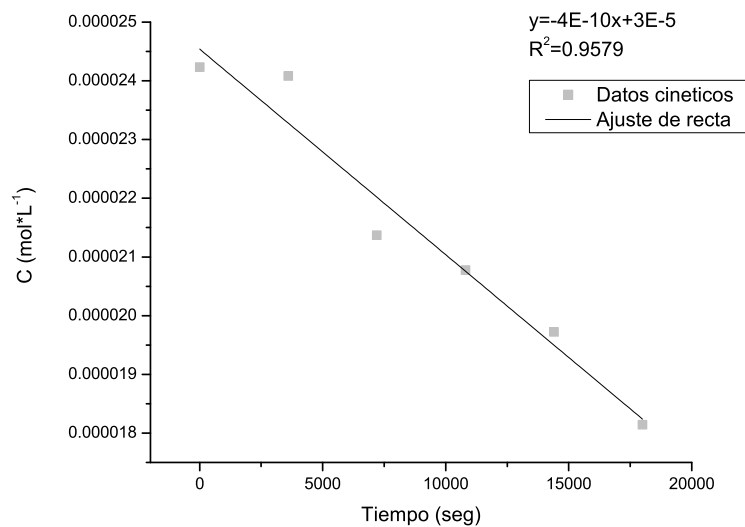


Figura 3.88: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> (orden 0)

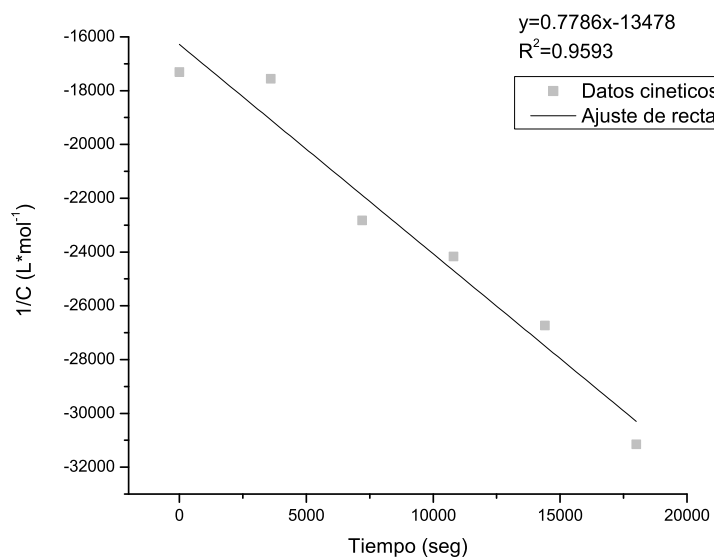


Figura 3.89: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>90</sub>Ce<sub>10</sub> (orden 2)

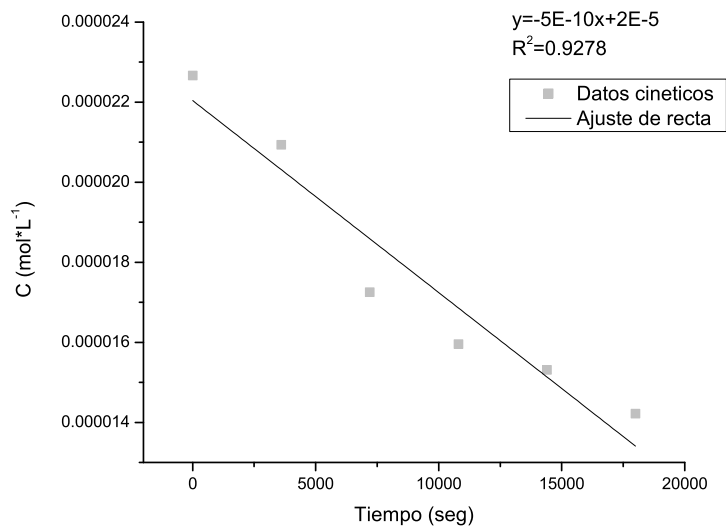


Figura 3.90: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> (orden 0)

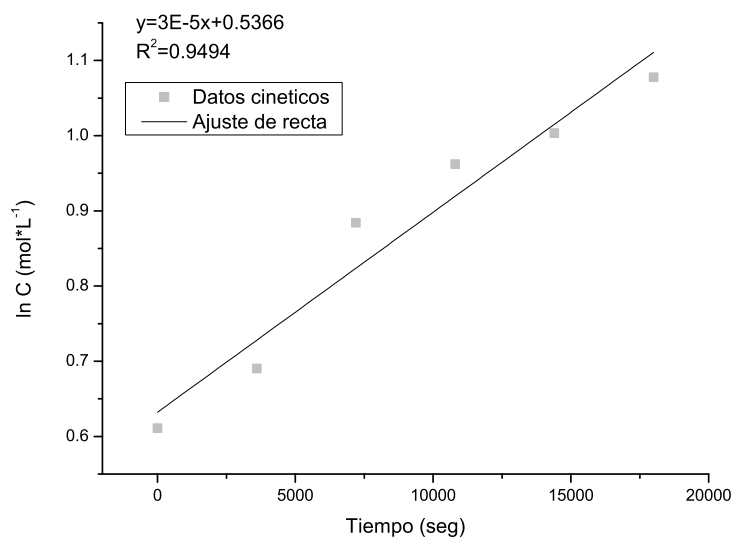


Figura 3.91: Ajuste gráfico de la cinética de Pd/Al<sub>80</sub>Ce<sub>20</sub> (orden 1)

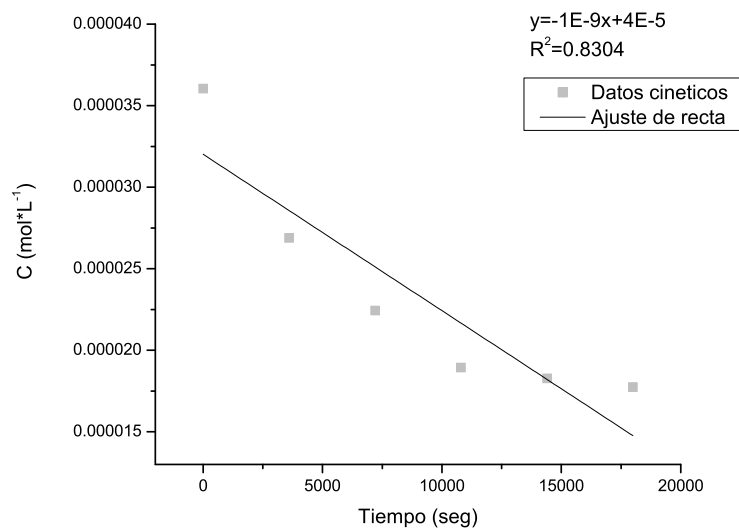


Figura 3.92: Ajuste gráfico de la cinética de  $\text{TiO}_2$  (orden 0)

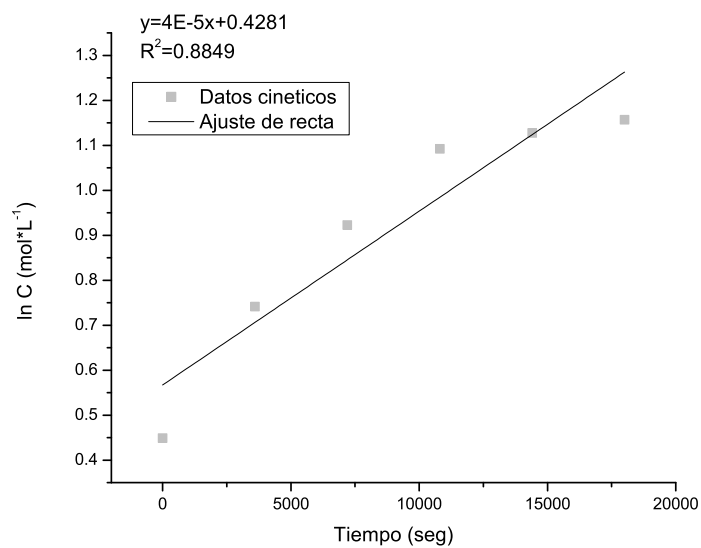


Figura 3.93: Ajuste gráfico de la cinética de  $\text{TiO}_2$  (orden 1)

# APÉNDICE E. Carta de aceptación

Los resultados de este trabajo han sido aceptados para su presentación en el **XIV CONGRESO INTERNACIONAL y XX CONGRESO NACIONAL DE CIENCIAS AMBIENTALES**.

# BIBLIOGRAFÍA

- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., y Bahnemann, D. W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of  $O_3$ ,  $H_2O_2/UV-C$  and  $TiO_2/UV-A$  processes. *Water Research*, 36(5):1143–1154.
- Ameran, H. M., Ali, R., y Bakar, W. A. W. A. (2012). Zn/ZnO and Zn/ZnO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for degradation of benzene-toluene-xylene in aqueous system. In *Humanities, Science and Engineering (CHUSER), 2012 IEEE Colloquium on*, pages 609–614. IEEE.
- Barakat, M. (2011). Adsorption and photodegradation of procion yellow hexl dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension. *Journal of Hydro-environment Research*, 5(2):137–142.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., y Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 73(1):373–380.
- Betancourth, D., Gómez, J. F., Mosquera, J. C., y Mejía, L. T. (2010). Análisis por difracción de rayos-X de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica*, 1(44):409–413.
- Carneiro, P. A., Nogueira, R. F. P., y Zanoni, M. V. B. (2007). Homogeneous photodegradation of ci reactive blue 4 using a photo-fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74(1):127–132.
- Chavarría Hernández, D. (2013). *Degradación de tolueno en agua con catalizadores de paladio soportados en combinaciones de óxidos de aluminio-cerio-zirconio*. Tesis de licenciatura. Puebla, Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., y Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10):2997–3027.
- CONAGUA (2011). Estaciones meteorológicas automáticas. *Sistema Meteorológico Nacional*, URL: <http://smn.cna.gob.mx/emas/>.

- Consejo Consultivo del Agua, A. (2011). Situación del agua. *Consejo Consultivo del Agua, A.C.*, URL: <http://www.aguas.org.mx/sitio/index.html>.
- Fermin, J. A. (2011). Desplazamientos UV: Efecto bactericida, hipocromico, hipercromico e hipocromico. URL: <https://prezi.com/tmnjs2a9qrz0/desplazamientos--uv>.
- Fuentes Moyado, S. y Díaz Guerrero, G. (1988). Catalizadores: “La piedra filosofal del Siglo XX”. *La Ciencia desde México*; 59.
- García-Montano, J., Ruiz, N., Muñoz, I., Domenech, X., García-Hortal, J. A., Torrades, F., y Peral, J. (2006). Environmental assessment of different photo-fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of hazardous materials*, 138(2):218–225.
- Garzón, R. (2009). Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana weber var. azul. *Bogotá, pag*, pages 4–5.
- Gaspar, A. y Dieguez, L. (2000). Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201(2):241–251.
- Gaya, U. I. y Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1):1–12.
- Ghali Attia, H. (2013). Decolorization of direct blue dye by electrocoagulation process. *Journal of Engineering and Development*, 17(1).
- Giraldo, L., García, V., y Moreno, J. C. (2008). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería*, (27):07–16.
- González-Hernández, J., Pérez-Robles, J., Ruiz, F., y Martínez, J. (2000). Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*, 11:1–16.
- Gorenšek, M. y Sluga, F. (2004). Modifying the uv blocking effect of polyester fabric. *Textile Research Journal*, 74(6):469–474.
- Gutiérrez Martín, S. N. (2015). *Fotodegradación de colorantes tipo azul en agua, mediante un sistema acoplado de radiación solar y catalizadores*. Tesis de licenciatura. Puebla, Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Herrmann, J., Imelik, B., y Védrine, J. (1994). Catalyst characterization, physical techniques for solid materials.

- Hollen, N., Saddler, J., *et al.* (2002). Introducción a los textiles. *Última edición, México Ed. LIMUSA, Digest.*
- Hou, N., Zhang, Y., y Meng, M. (2013). Carbonate-based lean-burn nox trap catalysts  $\text{Pt-K}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$  with large nox storage capacity and high reduction efficiency. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8):4089–4097.
- Index, C. (1971). the society of dyers and colourists. *Bradford, UK*, 3:4198.
- Kirk, J. T. O. (1994). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems.* Cambridge University Press.
- Lapeña, M. R. (1989). *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales*, volumen 27. Marcombo.
- Liang, S., Wen, L., Liu, G., Zhu, S., Yuan, R., y Wu, L. (2013). Comparative study of photocatalytic activities of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  nanopolyhedra and  $\text{TiO}_2$ : Degradations of benzene and methyl orange. *Catalysis Today*, 201:175–181.
- Lozano, O. E. L., Fernández, H. C., Santos, R. G., de Souza, M. F., Rossi, A. L., y de Oliveira, M. (2010). Application of scanning electron microscopy on poliapatita® characterization. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41:1–6.
- Lu, X., Liu, L., Liu, R., y Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, 258(1):229–232.
- Macleod, N., Isaac, J., y Lambert, R. M. (2001). A comparison of sodium-modified  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts operated under simulated two conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(4):335–343.
- Marcano, D. (1990). Introducción a la química de los colorantes. *Ed. Reverté Venezolana, Caracas.*
- Martinez-Arias, A., Fernández-García, M., Gálvez, O., Coronado, J., Anderson, J., Conesa, J., Soria, J., y Munuera, G. (2000). Comparative study on redox properties and catalytic behavior for co oxidation of  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  and  $\text{CuO}/\text{ZrCeO}_4$  catalysts. *Journal of Catalysis*, 195(1):207–216.
- Masuda, R., Takahashi, W., y Ishii, M. (1990). Particle size distribution of spherical silica gel produced by sol-gel method. *Journal of Non-crystalline solids*, 121(1):389–393.
- Medina Valtierra, J. y Ramírez Ortíz, J. (2005). Poros para todos los gustos. *Materiales Avanzados.*

- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., y Bee Abd Hamid, S. (2014). Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *The Scientific World Journal*, 2014.
- ONU (2014). (*Organización de las Naciones Unidas*). *Calidad y escasez de agua*. Un Water.
- Orellana, J. (2005). Procesos de autodepuración. *Ingeniería Sanitaria– UTN-FRRO*.
- Osorio, G. P., Moyado, S. F., Petranovskii, V., y Simakov, A. (2006). PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(Ce<sub>1-x</sub> Zr<sub>x</sub>) O<sub>2</sub> catalysts: effect of the sol-gel support composition. *Catalysis letters*, 110(1-2):53–60.
- Páez, C. A. J. y Ocampo, G. T. (2006). La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, pages 71–88.
- Pérez-Osorio, G., Castellón, F., Simakov, A., Tiznado, H., Zaera, F., y Fuentes, S. (2007). Effect of ceria–zirconia ratio on the interaction of CO with PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(Ce<sub>1-x</sub> – Zr<sub>x</sub>) O<sub>2</sub> catalysts prepared by sol–gel method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3):219–225.
- PROFEPA (2015). Contaminantes del río atoyac. operativo conjunto de PROFEPA, CONAGUA y COFEPRIS clausura 9 empresas altamente contaminantes que vertían residuos peligrosos al río atoyac. *Procuraduría Federal de Protección al Ambiente*, URL: <http://goo.gl/E7AXsn>.
- Ramalho, R. S. (1990). *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayanis, V., y Pappapolymerou, G. (2005). Effect of system parameters on the decolorization kinetics of procion hexl dyes, comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, fenton and TiO<sub>2</sub>/UV a processes. In *Proceedings of the 9th International Conferences on Environmental Science and Technology, Rhodes Island, Greece*, pages 1–3.
- Robie, B. y Hardenberg (1987). *Ingeniera Sanitaria*. Continental S.A. de C.V.
- Robinson, T., Chandran, B., y Nigam, P. (2002). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water research*, 36(11):2824–2830.
- Romero, T. R. (2011). *Desarrollo de concentradores solares no formadores de imagen, para la degradación de contaminantes químicos presentes en aguas residuales, a través de procesos avanzados de oxidación*. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

- Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., y Von Gunten, U. (2006). Comparison of the efficiency of  $\cdot\text{OH}$  radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Research*, 40(20):3695–3704.
- Sánchez Tablas, G. I. (2013). *Degradación de benceno en agua con catalizadores de paladio (Pd) soportados en combinaciones de óxidos de aluminio (Al), cerio (Ce) y circonio (Zr)*. Tesis de licenciatura. Puebla, Facultad de Ingeniería Química. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- SEMARNAT (2014). *(Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales). Programa Nacional Hídrico 2014*. Programa Nacional Hídrico 2014.
- SINA (2014). *(Sistema Nacional de Información del Agua). Agua, salud y medio ambiente*, CONAGUA, URL: <http://201.116.60.25/sina/>.
- Sing, K. S. (1998). Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Advances in colloid and interface science*, 76:3–11.
- Smith, L. O. y Cristol, S. J. (1970). *Química orgánica*. Reverté.
- Suda, A., UKYO, Y., SOBUKAWA, H., y SUGIURA, M. (2002). Improvement of oxygen storage capacity of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution by heat treatment in reducing atmosphere. *Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi*, 110(2):126–130.
- Torres, M. Z., Amaya, O. C., Peña, J., Rodríguez, R. C., y Lira, M. M. (2002). Estudio de películas delgadas de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , para  $0 < x < 1$ , utilizando la técnica CSVT-FE. *Superficies y vacío*, (15):9–12.
- Tsuji, J. (2006). *Palladium reagents and catalysts: new perspectives for the 21st century*. John Wiley & Sons.
- UNESCO (2014). *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Segundo Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo*. Un Water.
- Wakabayashi, T., Kato, S., Nakahara, Y., Oshima, R., Ogasawara, M., y Nakata, S. (2013). Effect of aging atmosphere on catalytic activity for  $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$  reaction of  $\text{CeO}_2$ -containing oxide supported Pd catalysts. *Catalysis letters*, 143(7):687–696.
- Weininger, S. J. y Stermitz, F. R. (1988). *Química Orgánica*. Reverte.
- Wintgens, T., Salehi, F., Hochstrat, R., y Melin, T. (2008). Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use. *Water Science and Technology*, 57(1):99–108.