



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTA DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

“FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZUL EN AGUA,
MEDIANTE UN SISTEMA ACOPLADO DE RADIACIÓN SOLAR Y
CATALIZADORES”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA AMBIENTAL

PRESENTA:

SUSAN NINIVE GUTIÉRREZ MARTIN

DIRECTOR: GABRIELA PÉREZ OSORIO.

DIRECTOR EXTERNO: FERNANDO HERNÁNDEZ ALDANA

PUEBLA, PUE. FEBRERO 2015



Oficio No. FIQ/AC/928/2014
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. SUSAN NINIVE GUTIÉRREZ MARTIN
PASANTE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

“FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZUL EN AGUAS, MEDIANTE UN SISTEMA ACOPLADO DE RADIACIÓN SOLAR Y CATALIZADORES”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
ÍNDICE DE TABLAS
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Gabriela Pérez Osorio

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será ÚNICAMENTE POR UN AÑO.

A t e n t a m e n t e
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 10 de septiembre de 2014

S. Vázquez
M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Gabriela Pérez Osorio
Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

LIC. Ma. Cristina Laura Gómez Aguirre,
Directora de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental.

SUSAN NINIVE GUTIÉRREZ MARTIN

Quién presenta como tema de tesis:

FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTES TIPO AZUL EN AGUA, MEDIANTE UN SISTEMA ACOPLADO DE RADIACIÓN SOLAR Y CATALIZADORES.

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 21 de enero del 2015

Director de Tesis

Dr. Gabriela Pérez Osorio.

“La satisfacción radica en el esfuerzo, no en el logro. El esfuerzo total es la victoria total.”

-Mahatma Gandhi

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada agradezco a dios por darme la oportunidad de estar aquí, de existir, de darme siempre fuerza para cumplir mis metas e iluminar mi mente para lograrlas, por brindarme una vida de aprendizaje experiencias y haberme permitido conocer personas maravillosas que impulsan mis ganas de salir adelante.

A mis padres Victoria y Pedro gracias por el amor que me dan cada día, los valores que me han inculcado a lo largo de mi vida y sobre todo el apoyo y confianza que me hicieron llegar hasta donde ahora estoy, el haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera siendo mi fortaleza en momentos débiles y mi mejor compañía en mis alegrías, quiero que sepan que su esfuerzo está plasmado en cada uno de mis logros, logros que son de ustedes.

Agradezco a la Dra. Gabriela Pérez Osorio directora de este trabajo, por depositar su confianza en mí para desarrollar esta investigación y por haberlo dirigido de la mejor manera, la admiro por su trabajo, gracias por el tiempo y el conocimiento inculcado a mi persona.

Al Dr. Fernando Hernández Aldana quien fue parte fundamental de esta investigación al aportar gran parte de su tiempo en la parte experimental de este trabajo; le agradezco las horas de apoyo, enseñanza y charlas que forman parte de mi trabajo y mi memoria.

A mi jurado que formo parte de mi carrera, por inculcarme los conocimientos para llegar hasta este logro, ya que fueron, son y serán parte importante de mi vida profesional.

A todos mis amigos les agradezco de corazón su apoyo incondicional, ya que siempre estuvieron en los mejores y peores momentos de mi carrera y ver que esos buenos momentos se resumen en buenas experiencias, recuerdos y amistades largas y sinceras.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
RESUMEN	V
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	3
Objetivos específicos	3
HIPÓTESIS:	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 LA IMPORTANCIA DEL AGUA	5
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	6
1.2.1 Fuentes de contaminación	7
1.2.2 Efectos de la contaminación.....	7
1.3 CONTAMINACIÓN POR LA INDUSTRIA TEXTIL	9
1.4 PROCESO DE LA INDUSTRIA TEXTIL	11
1.4.1 Teñido.	11
1.5 COLORANTES AZOICOS	12
1.6 COLORANTES TIPO AZUL.....	13
1.6.1 Azul Erionyl	13
1.6.2 Azul Terasil	14
1.7 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	15
1.7.1 Ventajas de las tecnologías avanzadas de oxidación	15
1.8 FOTOCATÁLISIS	17
1.8.1 Fotocatálisis heterogénea	17
1.9 PAR ELECTRÓN-HUECO	19
1.10 CATALIZADORES	20
1.10.1 Catalizadores de TiO ₂	20
1.10.2 Catalizadores de Paladio.....	21
1.11 MÉTODO SOL-GEL.....	23
1.12.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	24

1.12.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	24
1.12.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X (EDX)	25
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	26
2.1 OBTENCIÓN DE CATALIZADORES DE PALADIO	26
2.1.1 Síntesis de soportes de alumina-ceria-zirconia por método sol-gel	26
2.1.2 Obtención de catalizadores por método de impregnación	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	29
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.2.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)	29
2.3 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN	30
2.3.1 Colector Solar.....	30
2.4 EVALUACIÓN DE LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS	32
2.4.1 Determinación del porcentaje de degradación	33
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS	35
3.1.1 Identificación de fases por DRX	35
3.1.2 Morfología superficial por MEB	42
3.1.3 Composición química por EDE	44
3.2 ANÁLISIS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS	45
3.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN	59
3.3.1 Porcentaje de degradación Azul Erionyl	59
3.3.2 Porcentaje de degradación Azul Terasil	60
CONCLUSIONES.	61
BIBLIOGRAFÍA	63

ÍNDICE DE TABLAS

- **Tabla 1.** Reactivos empleados en la síntesis de los soportes.....26
- **Tabla 2.** Catalizadores obtenidos mediante el método sol-gel e impregnación.....28
- **Tabla 3.** Disolución de los colorantes para las curva de calibración.....32
- **Tabla 4.** Composición química elemental de los catalizadores, expresada en % peso.....44
- **Tabla 5.** Composición química elemental de los catalizadores, expresada en % atómico.....44
- **Tabla 6.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con TiO_245
- **Tabla 7.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con TiO_246
- **Tabla 8.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{20}$47
- **Tabla 9.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{20}$48
- **Tabla 10.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Zr}_{20}$49
- **Tabla 11.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Zr}_{20}$50
- **Tabla 12.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Ce}_{10}$51
- **Tabla 13.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Ce}_{10}$52
- **Tabla 14.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al_{100}53
- **Tabla 15.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al_{100}54
- **Tabla 16.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Zr}_{10}$55

-
-
- **Tabla 17.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Zr₁₀.....56
 - **Tabla 18.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀Zr₁₀.....57
 - **Tabla 19.** Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀Zr₁₀.58
 - **Tabla 20.** Porcentajes de degradación del colorante azul erionyl con los siete catalizadores.....59
 - **Tabla 21.** Porcentajes de degradación del colorante azul terasil con los siete catalizadores.....60

ÍNDICE DE FIGURAS

➤ Figura 1. Estructura química del colorante azul erionyl.....	13
➤ Figura 2. Estructura química del colorante azul terasil.....	14
➤ Figura 3. Proceso de generación del par electrón hueco.....	19
➤ Figura 4. Esquema del proceso del método sol-gel.....	23
➤ Figura 5. Esquema de difracción de Rayos X.....	24
➤ Figura 6. Microscopia electrónica de barrido.....	24
➤ Figura 7. Espectroscopia dispersiva de energía de Rayos X.....	25
➤ Figura 8. Etapas del proceso sol-gel.....	27
➤ Figura 9. Estructura del colector solar.....	30
➤ Figura 10. pH metro Hanna.....	34
➤ Figura 11. Fotómetro Merck SQ 118.....	34
➤ Figura 12. Difractograma del soporte TiO_2	35
➤ Figura 13. Difractograma del soporte $Al_{80}Ce_{20}$	36
➤ Figura 14. Difractograma del soporte $Al_{80}Zr_{20}$	37
➤ Figura 15. Difractograma del soporte $Al_{90}Ce_{10}$	38
➤ Figura 16. Difractograma del soporte Al_{100}	39
➤ Figura 17. Difractograma del soporte $Al_{90}Zr_{10}$	40
➤ Figura 18. Difractograma del soporte $Al_{90}Zr_{10}Ce_{10}$	41
➤ Figura 19. Micrografía del catalizador TiO_2	42
➤ Figura 20. Micrografía del catalizador $Al_{80}Ce_{20}$	42
➤ Figura 21. Micrografía del catalizador $Al_{80}Zr_{20}$	42
➤ Figura 22. Micrografía del catalizador $Al_{90}Ce_{10}$	42
➤ Figura 23. Micrografía del catalizador Al_{100}	42
➤ Figura 24. Micrografía del catalizador $Al_{90}Zr_{10}$	42
➤ Figura 25. Micrografía del catalizador $Al_{80}Ce_{10}Zr_{10}$	42
➤ Figura 26. Espectro UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con TiO_2	45

➤ Figura 27. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con TiO_2	46
➤ Figura 28. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	47
➤ Figura 29. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	48
➤ Figura 30. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	49
➤ Figura 31. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	50
➤ Figura 32. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	51
➤ Figura 33. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	52
➤ Figura 34. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al_{100}	53
➤ Figura 35. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al_{100}	54
➤ Figura 36. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	55
➤ Figura 37. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	56
➤ Figura 38. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	57
➤ Figura 39. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	58
➤ Figura 40. Diagrama comparativo de los porcentajes de degradación del colorante azul erionyl con los 7 catalizadores.	59
➤ Figura 41. Diagrama comparativo de los porcentajes de degradación del colorante azul terasil con los 7 catalizadores.	60

RESUMEN

La industria textil tiene un alto impacto ambiental, dado el gran consumo de agua y el uso de colorantes que genera descargas con sustancias químicas difíciles de degradar. Debido a la gran estabilidad de los colorantes (azo-compuestos), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados no pueden remover eficientemente este tipo de compuestos o generan contaminantes secundarios que resultan tóxicos para el medio ambiente y requieren de un tratamiento adicional. En este trabajo de investigación, se evalúa la degradación en medio acuoso de dos colorantes tipo azul: erionyl AR y terasil 3RL, empleando un proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis), con catalizadores y radiación solar. Para esto, se llevó a cabo la síntesis de seis catalizadores de paladio ($\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$, $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$, $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$, $\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$, $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$, $\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$) mediante el método de sol-gel e impregnación, todos los materiales fueron caracterizados por las técnicas DRX, MEB y EDE. Como referencia para evaluar el desempeño de los catalizadores propuestos en este trabajo, se utilizó TiO_2 comercial. Los seis catalizadores de paladio lograron un porcentaje de degradación del colorante azul erionyl mayor al 70%, siendo el catalizador $\text{Pd}/\text{Al}_{100}$ el que llegó al 100% de degradación después de 5 horas de proceso fotocatalítico. Es importante mencionar que este catalizador manifestó un mejor desempeño catalítico que el TiO_2 . Sin embargo, para el colorante azul terasil no se observó un desempeño favorable de los siete catalizadores evaluados. Se asume que la estructura de este colorante es más estable que la del azul erionyl, por lo que se sugiere continuar la investigación aplicando agentes oxidantes adicionales.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural importante para el desarrollo de la vida en el planeta, sin embargo se encuentra en peligro debido al uso desmedido y contaminación que se generan los seres humanos de forma directa e indirecta.

Una de las industrias con mayor relevancia en este tema, es la Industria Textil debido a que estas consumen grandes cantidades de agua y tiene procesos complejos que general contaminación mediante las descargas de aguas residuales, las cuales tienen altos contenidos de químicos, y principalmente los colorantes naturales y sintéticos que se usan en el proceso de teñido.

Los colorantes son conocidos como sustancias que cuando son agregados a un substrato imparten color a este, esto se da por el proceso de absorción o por el enlace iónico o covalente que forman, los cuales los hacen resistentes cuando se someten a condiciones como exposición a la luz, el agua, o detergentes, afectando directamente a los estándares de calidad del agua debido a que los tratamientos que se le da a las descargas provenientes de estas industrias no logran eliminar estas sustancias químicas por completo, dejando mala apariencia o incluso mal olor del agua, además de impedir el paso de la luz solar provocando la escasa generación de oxígeno y desfavoreciendo el desarrollo de los organismos vivos.

El desarrollo de tecnologías para reducir o eliminar los contaminantes del agua ha sido importante, pero problemas como el depósito de residuos resultantes de estos procesos, dando solución a un problema pero generando uno más, por esta razón es necesario el estudio de tecnologías limpias para el tratamiento de estos colorante. Esperando llegar a la mineralización completa de dichos contaminantes en agua.

La fotocatalisis es un proceso que presenta una importante alternativa para la eliminación de los contaminantes del agua, está promovido por energía en forma de luz y uso de catalizadores, se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. El catalizador más usado en este proceso es el TiO_2 (dióxido de titanio). Por lo que se compara su desempeño con los catalizadores soportados en óxidos de cerio (Ce), aluminio y zirconio (Zr) y radiación solar en un proceso de fotodegradación de colorantes tipo azul de amplio uso en la industria textil.

Este proceso promete una solución factible para la eliminación de estos colorantes, es una técnica que no requiere tratamientos secundarios y se lleva a cabo usando energía limpia, que favorece el proceso y lo convierte automáticamente en un proceso sustentable y eficiente en costos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de degradación de siete catalizadores sintéticos, sobre los colorantes tipo azul erionyl y terasil en agua, mediante el método de fotocatalisis.

Objetivos específicos:

- ❖ Sintetizar seis catalizadores de paladio soportados en mezcla de óxidos de aluminio, cerio y zirconio por el método sol-gel.
- ❖ Adquirir el catalizador comercial TiO_2 .
- ❖ Caracterizar los materiales por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Dispersiva de Energía.(EDE).
- ❖ Realizar las pruebas de degradación de los colorantes azul erionyl y terasil en medio acuoso con los siete catalizadores en un colector solar.
- ❖ Analizar las muestras después de la degradación, por espectroscopia UV-VIS, para evaluar el porcentaje de degradación.

HIPÓTESIS:

Se propone que mediante la aplicación de un proceso fotocatalítico, empleando un colector solar y catalizadores de Pd/Al₈₀Zr₂₀, Pd/Al₉₀Ce₁₀, Pd/Al₁₀₀, Pd/Al₉₀Zr₁₀, Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀, Pd/Al₈₀Ce₂₀ y TiO₂, se logre la degradación de los colorantes azul erionyl y azul terasil en agua.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 LA IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es uno de los recursos naturales más importantes e indispensable para los seres humanos, en sus distintas actividades como, lavar, bañarse, cocinar, en la agricultura para riego de campos, en la ganadería para crianza de animales entre otras, por esta razón es nuestra responsabilidad y necesidad cuidar de este recurso.

El planeta está compuesto de 97% de agua salada y solo el 3% es de agua dulce, de este 3%:

- El 69% se encuentra en los polos y en las cumbres de las montañas más altas y se encuentra en un estado sólido.
- El 30% del agua dulce del mundo, se encuentra en la humedad del suelo y en los acuíferos profundos.
- El 1% del agua dulce en el mundo, escurre por las cuencas hidrográficas en forma de arroyos y ríos y se depositan en lagos, lagunas y en otros cuerpos superficiales de agua y en acuíferos.

Las aguas dulces constituyen un recurso escaso, amenazado y en peligro. De acuerdo con los estudios sobre los balances hídricos del planeta solamente el 0.007% de las aguas dulces se encuentran realmente disponibles. De esta pequeña porción dependen procesos sociales y vitales ^[1].

Es por eso que en las sociedades actuales el agua se ha convertido en un bien muypreciado, debido a la escasez y problemas de contaminación, ya que es un sustento de la vida diaria y además el desarrollo económico está supeditado a la disponibilidad de agua.

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación. Pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de residuos: pesticidas, desechos químicos, metales, residuos radiactivos, descargas domésticas, etc. La contaminación del agua viene desde tiempos atrás pero ha sido en este siglo cuando se ha extendido este problema a ríos y mares de todo el mundo.

Un factor importante es la ubicación de las industrias y asentamientos humanos, los cuales están a las orillas de las corrientes de agua, para hacer uso de ella, y al mismo tiempo para verter sus descargas directamente a estas corrientes, esto tiene como consecuencia la contaminación de las fuentes de agua limpias y la pérdida de la calidad de este recurso. Las descargas que generan las industrias tienen la presencia de potencial de contaminantes químicos, lo cual hace más complicado el tratamiento del agua ^[2].

1.2.1 Fuentes de contaminación

- Fuentes naturales: Dependiendo de los terrenos que atraviesa el agua puede contener componentes de origen natural procedentes del contacto con la atmósfera y el suelo (sales minerales, calcio, magnesio, hierro, etc.). Aunque pueden ser nocivos para la salud, en general son sustancias que se pueden identificar fácilmente y eliminar.
- Fuentes artificiales: Producidas como consecuencia de las actividades humanas. El desarrollo industrial ha provocado la presencia de ciertos componentes que son peligrosos para el medio ambiente, para los organismos y difíciles de eliminar ^[3]

1.2.2 Efectos de la contaminación

Millones de personas anualmente mueren a causa de enfermedades transmitidas por el agua ^[4]. Se espera que estas cifras crezcan en un corto tiempo a causa del aumento de la contaminación del agua debido a las abrumadoras aprobaciones de la gestión de contaminantes en el ciclo natural del agua ^[5].

Efectos en la salud:

La contaminación generada en el agua por diversas fuentes, provoca el peligroso consumo de esta, representando un gran problema de la salud

pública, debido a esto se han clasificado dos tipos de mecanismos de transmisión de enfermedades en los seres humanos descritos a continuación [6]:

- a) Directos. Por ingestión de agua contaminada, procedente de abastecimientos de grandes poblaciones o de pozos contaminados. En otros casos es por contacto cutáneo o mucoso pudiendo originar infecciones locales en piel dañada o infecciones sistémicas.
- b) El agua actúa como vehículo de infecciones, o bien puede transmitirse a través de alimentos contaminados por el riego de aguas residuales. Así mismo, los moluscos acumulan gran cantidad de polivirus y pueden ser ingeridos y afectar a los seres humanos. Finalmente, algunos insectos que se reproducen en el agua son transmisores de enfermedades como el paludismo o la fiebre amarilla.

La industria textil genera descargas con colorantes los cuales son característicos por tener un grupos llamados cromóforos que al descomponerse pueden generar sustancias tóxicas como los fenoles que al reaccionar con otras sustancias principalmente cloro pueden formar dioxinas o la anilina esta puede sufrir una transformación metabólica en los organismos vivos formando β -naftilamina lo que causa el cáncer de anilina [7].

1.3 CONTAMINACIÓN POR LA INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil mexicana juega un papel importante, tanto en el mercado nacional como en el estadounidense, fue el sector motor de la economía desde el siglo XIX y, hasta la Segunda Guerra Mundial, era el sector económico que más aportaba al Producto Interior Bruto (PIB) ^[8], y el que más mano de obra ocupaba, lo cual la convertía en una actividad productiva dinámica y relevante.

Debido a las descargas y a la gran estabilidad de los colorantes (azocompuestos), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados ^[9] no eran eficientes para la decoloración de tales efluentes, ya que no podían remover eficientemente los compuestos orgánicos o generaban contaminantes secundarios que podían ser tóxicos para el medio ambiente y que requerían de un tratamiento adicional.

La industria textil es uno de los sectores más antiguos, fuertes y complejos dentro de las industrias manufactureras su complejidad reside en el hecho de que se trata de un sector muy fragmentado debido a que se encuentra en tres usos finales: confección, ropa de hogar y aplicaciones industriales. En la década de los noventa, la industria textil se favoreció con la apertura comercial y aprovechó las ventajas arancelarias, en especial las del Tratado de Libre Comercio con América del Norte (TLCAN) ^[10].

Las fortalezas, oportunidades y debilidades identificadas en la industria textil mexicana son las siguientes:

- Fortalezas: Se refieren a la infraestructura existente en nuestro país destinada a la producción de fibras y textiles, a la producción de paquete completo en determinados productos, a la proximidad con el mercado estadounidense y con otros proveedores de América Latina, así como a la infraestructura y servicios de diversas regiones del país con vocación para la producción textil.
- Oportunidades: Están enfocadas al desarrollo, diseño y diferenciación de productos textiles, a la promoción de la Inversión extranjera y a la oportunidad de abastecer al mercado nacional y aumentar la participación en el mercado internacional.
- Debilidades: El alto costo de mano de obra, de producción y las tecnologías en los procesos productivos. Y la gestión ambiental, ya que las obligaciones legales como las infraestructuras disponibles son requerimiento a cumplir y el costo principal que esta industria tiene que presentar relacionado a la gestión ambiental es el costo de suministro de agua, el costo del tratamiento de aguas residuales y la gestión de residuos que generan ^[10].

1.4 PROCESO DE LA INDUSTRIA TEXTIL

La industria textil tiene un impacto muy grande en el medio ambiente se desarrolla en diferentes etapas para lograr el objetivo que son distintos tipos, formas y colores de prendas. Cada etapa consiste en diferentes procesos y el uso de diferentes sustancias y químicos.

La mayor parte de las iniciativas realizadas para reducir su impacto medioambiental han consistido en el diseño de nuevos procesos más que en la sustitución de sustancias químicas tóxicas por alternativas más seguras. Sin embargo, sustituir estas sustancias es importante debido a que a pesar de que pueden ser sustancias de baja toxicidad su uso es masivo y por tanto estamos expuestos a altas dosis. El contenido total de sustancias de alto riesgo en prendas acabadas depende de las técnicas de teñido ^[11]. La mayor parte del impacto medioambiental de estas industrias se produce durante los procesos de fabricación, generando gran contaminación del agua en la etapa de teñido.

1.4.1 Teñido.

El teñido es el proceso que puede generar más contaminación debido a que requiere el uso no solamente de colorantes y químicos, sino también de varios productos especiales conocidos como auxiliares de teñido que constituyen una parte integral de los procesos de teñido incrementando las propiedades de los productos terminados y mejorando la calidad del teñido, la suavidad, la firmeza, la textura, estabilidad dimensional, resistencia a la luz, al lavado, etc.

Los auxiliares del teñido forman un grupo muy heterogéneo de compuestos químicos, sin embargo, generalmente son surfactantes, compuestos inorgánicos, polímeros y oligómeros solubles en agua y agentes solubilizantes. Los auxiliares más comerciales son preparaciones que contienen varios de estos compuestos ^[12].

1.5 COLORANTES AZOICOS

Más de la mitad de los colorantes utilizados en la actualidad contienen grupos azoicos. Estos colorantes se distinguen por su método de fijación. El nexo azoico se sintetiza sobre la tela formando una molécula insoluble de colorante a partir de dos fragmentos solubles en agua.

Se hace reaccionar el compuesto de naftol con hidróxido sódico lo que produce un naftolato con partículas ricas en iones que pueden acoplarse. El otro componente del acoplamiento, un compuesto aromático diazotizado, se prepara o bien a partir de una amina aromática en la planta de tintado (por reacción con nitrito sódico y ácido clorhídrico) o bien se suministra en forma de sal estabilizada. Los compuestos azoicos tienen grandes cualidades aromáticas y son de colores vivos ^[13].

1.6 COLORANTES TIPO AZUL

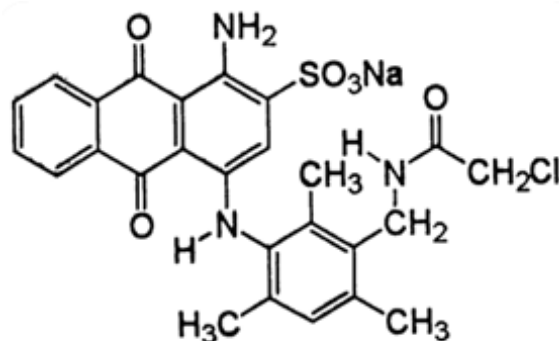
Los colorantes son sustancias orgánicas que imparten color a un sustrato, el cual es una combinación de estructuras no saturadas conteniendo ciertos grupos conocidos como cromóforos encargados de la absorción de la luz y los auxocromos que intensifican el color. Además de representar contaminantes orgánicos que han demostrado ser potencialmente cancerígenos ^[14].

1.6.1 Azul Erionyl

En el teñido de telas que involucren la mezcla de fibras poliamídicas lana, poliéster, poliacrilonitrilo, se le aplica la gama de colorantes de tipo azul Erionyl.

- **Nombre común:** Azul Erionyl.
- **Nombre Industrial:** Ácido Azul 260
- **Estructura:** antraquinonas
- **Fórmula molecular:** $C_{26}H_{23}ClN_3NaO_6S$
- **Peso molecular:** 563.99
- **Propiedades y aplicaciones:** Azul. Se utiliza principalmente para la fibra de poliamida teñido y estampado.

Figura 1. Estructura química del colorante azul erionyl AR.



1.6.2 Azul Terasil

Los colorantes Terasil son colores de dispersión seleccionados específicamente para la tinta de poliéster. Las fibras de poliéster se pueden teñir en 3 procedimientos. Procedimiento por agotamiento a ebullición en aparato sin presión en condiciones de alta temperatura (120°C 135°C) en aparatos de tintura a presión sin carrier y procedimiento Thermosol ^[15].

- **Nombre común:** Azul Terasil
- **Nombre Industrial:** Azul Terasil 3RL
- **Estructura:**
- **Fórmula:** C₁₄H₉BrN₂O₄
- **Peso Molecular:** 349.13626

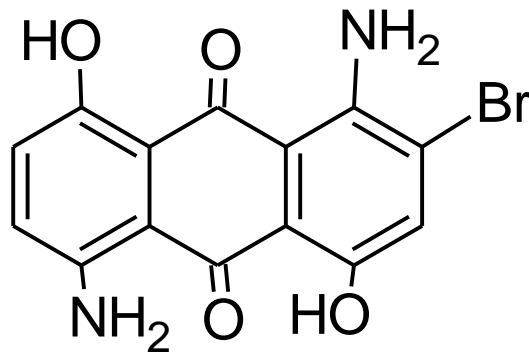


Figura 2. Estructura química del colorante azul terasil 3RL.

1.7 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Las PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze [16]. También puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos.

Los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

1.7.1 Ventajas de las tecnologías avanzadas de oxidación

- No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (transformación) del contaminante.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

-
-
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
 - No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
 - Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre tratamientos alternativos, como la desinfección.
 - Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
 - En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
 - Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las PAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de pos-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores ^[17].

Estos procesos poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO•.

Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃ ^[18].

1.8 FOTOCATÁLISIS

Desde el descubrimiento del efecto fotocatalítico en el agua utilizando el TiO_2 por Fujishima ^[19], numerosas investigaciones han evolucionado debido a la necesidad de degradar contaminantes.

La fotocatalisis puede ser definida como una reacción por la que por la acción de la luz comienza un proceso catalítico ^[20]. El proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. En la interfaz de estos dos componentes se da una redistribución de ambos lados. En la fotocatalisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero ésta es menor que en los metales. Uno de los aspectos más relevantes de la fotocatalisis es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la fotocatalisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie y gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas complejas a unas de fácil eliminación ^[21].

1.8.1 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: la síntesis orgánica, la disociación del agua, fotorreducción, transferencia de hidrógeno, el intercambio isotópico etc ^[22]. En la región

interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del conductor puede tener lugar a dos formas:

- a) Por excitación directa del semiconductor, de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- b) Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Las características principales de la fotocatalisis heterogénea son:

1. Los semiconductores poseen una gran carga superficial.
2. Las reacciones ocurren en la interface del material.
3. En la solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido

Para poder llevar a cabo la fotocatalisis es necesario tener:

1. Luz: solar o energía con una lámpara (reactor batch)
2. Sustrato: son los contaminantes.
3. Oxidante: utilización de aire O_2 o H_2O_2 principalmente.
4. Fotocatalizador: semiconductor o semiconductor dopado.

Con estos componentes y debido a esto la oxidación fotocatalítica heterogénea que se genera se ha recibido más atención durante los últimos años como método alternativo para la purificación de ambas corrientes de aire y agua ^[23].

1.9 PAR ELECTRÓN-HUECO

El mecanismo de par electro hueco [24] es por el cual se fundamenta el proceso de fotocatalisis, el TiO_2 es uno de los catalizadores que posee la característica del electrón solitario distinto en su órbita externa. Cuando la energía de fotones de mayor que o igual energía, la banda prohibida de TiO_2 se ilumina sobre su superficie, por lo general 3,2 eV (anatasa) o 3,0 eV (rutilo), el electrón solitario es fotoexcitado pasa a la banda de conducción vacía en segundos [25].

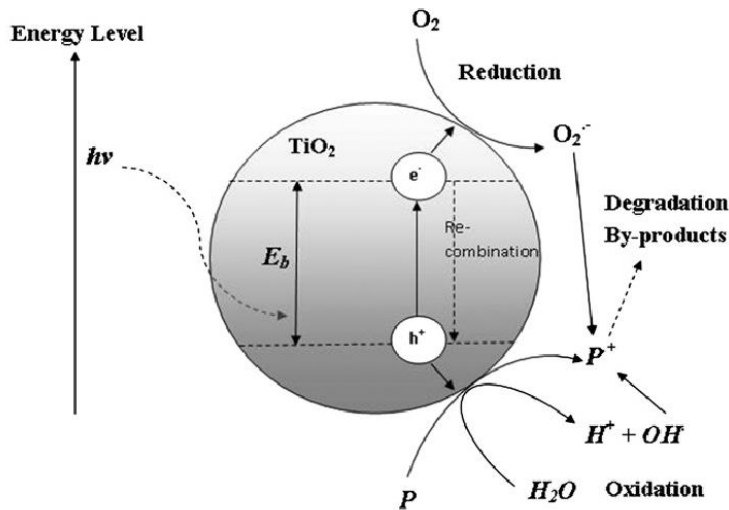


Figura 3. Proceso de generación del par electrón-hueco.

La figura 4 representa el mecanismo de la formación de pares electrón-hueco cuando la partícula de TiO_2 se irradia con luz adecuada. La longitud de onda de luz para tal energía del fotón por lo general corresponde a $\lambda < 400 \text{ nm}$. La excitación fotónica deja una banda de valencia sin llenar espacios vacíos, y creando así el par electrón-hueco [26]. La serie de reacciones en cadena que se producen en la superficie de fotones activado son de óxido-reducción.

1.10 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia química, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin formar parte de los productos resultantes. Los catalizadores han logrado jugar un papel muy importante para la mejora del medio ambiente. Teniendo en cuenta que un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, como la actividad, selectividad y estabilidad ^[27].

1.10.1 Catalizadores de TiO₂

El TiO₂ es un material semiconductor muy usado en los procesos de fotocatalisis, debido a su alta actividad fotocatalítica teniendo como ventaja su bajo costo, no toxicidad y alta estabilidad en solución acuosa. Lleva acabo la inducción de una serie de reacciones oxidativas y reductoras en su superficie. Este es el único aportado por la característica electrón solitario distinto en su órbita externa ^[28].

La degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos usando TiO₂ como catalizador, puede ser una buena alternativa en los procesos de oxidación, en la descontaminación de agua y aire.

Se debe tomar en cuenta que las partículas de TiO₂ en exceso pueden crear un efecto de apantallamiento de luz que reduce el área de superficie de TiO₂ por lo tanto, cualquier fotorreactor elegido debe ser operado por debajo del nivel de saturación de TiO₂ ^[29].

1.10.2 Catalizadores de Paladio

El paladio es uno de los principales componentes de los convertidores catalíticos. La demanda de este comenzó a crecer en los años 60`s. Entre los catalizadores estudiados en reacciones catalíticas en fase líquida, los más usados son los de hidrotreatmento de níquel y metales como el paladio soportados sobre aluminio y titanio son los más activos y selectivos en este tipo de reacciones ^[30]. Sin duda alguna la aplicación en donde el paladio es objeto de estudio es en la catálisis química ya que tiene la propiedad de tener dobles y triples enlaces con los cuales se coordina.

El paladio puede ser soportado y dispersado en combinación de óxidos metálicos o de tierras raras.

El Aluminio es el tercer elemento metálico más abundante de la corteza terrestre, actualmente se le conoce debido a su actividad como catalizador con el nombre de óxido de aluminio o conocido como alúmina es un material que se funde a 2072°C y cuyo punto de ebullición se sitúa en los 2980°C, y una de las características que posee es la cristalinidad. El uso principal que se les da es como catalizador o portador de catalizadores y para este fin se emplean diversos tipos según los catalizadores que se deseen. Es necesario escoger el tipo de alúmina para determinada aplicación ^[31].

El óxido de cerio es un óxido metálico derivado del cerio, es usado principalmente como catalizador para reducción de gases de automóviles. Se destaca por proporcionar estabilidad en combinación con alúmina, afectando el grado de dispersión de un catalizador metálico soportado en alúmina.

El zirconio es también uno de los elementos más abundantes, es muy reactivo solo o en combinación con otros elementos. En la mayor parte de las reacciones se enlaza con el oxígeno creando ZrO_2 o como parte de los complejos de óxido.

El mayor uso que se le da a este elemento corresponde a sus compuestos para la industria cerámica: vidrios, barnizados, moldes, componentes de cerámica eléctrica etc. Uno de los usos que ha destacado en la actualidad es el uso combinado con cerio como catalizador, con el que logra una actividad catalítica efectiva, en conjunto con la alúmina el óxido de cerio le brinda estabilidad logrando el almacenamiento y liberación de oxígeno por el catalizador ^[32].

1.11 MÉTODO SOL-GEL

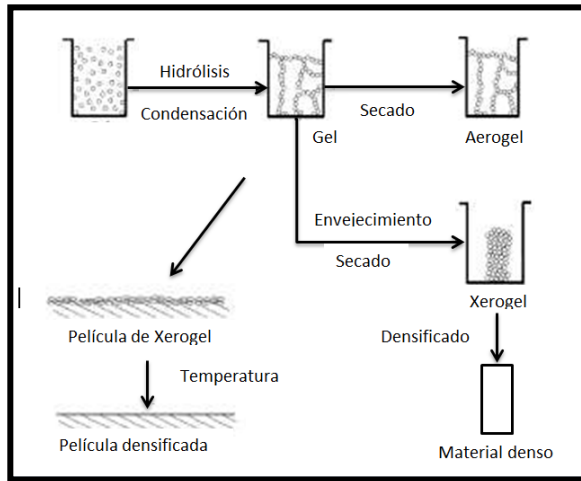


Figura 4. Esquema del Proceso del Método Sol-Gel.

El proceso Sol-Gel implica la transición de un sistema en estado líquido “sol” a una fase sólida denominada “gel”, formando redes [33] compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas importantes, la hidrólisis y la condensación [34].

Este método es una ruta química que permite la fabricación de materiales amorfos y cristalinos con características especiales en su composición y propiedades de forma relativamente sencilla, además de tener varias ventajas como la precipitación en general y ofrece un mejor control del volumen, el número y distribución de poros de la superficie [35].

El objetivo que se persigue es la obtención de materiales que al ser excitados con una fuente de energía radiante, emitan luminiscencia con longitudes de onda que sean útiles para aplicaciones específicas, tales como la emisión laser, la elaboración de películas delgadas, recubrimientos, polvos los cuales son utilizados para muchos procedimientos cerámicos y policristalinos como los catalizadores, en fibras se requiere de un ajuste adecuado de la viscosidad del sol, geles porosos y membranas [36].

1.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.12.1 Difracción de Rayos X (DRX)

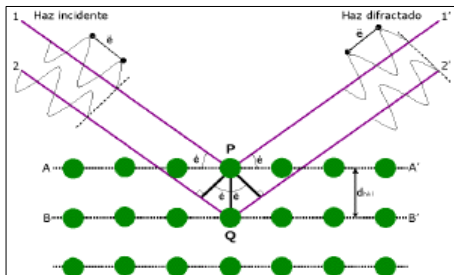


Figura 5. Esquema de difracción de Rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta, tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å y la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

Gracias a estas características los rayos X se utilizan para la caracterización de las estructuras cristalinas, ya que la longitud de los rayos X es similar a la distancia entre los átomos de una red cristalina. Esta técnica puede ser usada por compuestos de cualquier elemento obteniendo resultados exitosos, y es usada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y medir las propiedades estructurales de las fases [37].

1.12.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)



Figura 6. Microscopia Electrónica de Barrido.

Cada día se vuelve más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos.

Las aplicaciones de esta técnica son muy variadas, proporciona datos como texturas, tamaños, dispersión y formas de la muestra. Construye imágenes y contrastes aprovechando la emisión de electrones de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. Solo da información topográfica, también proporciona información relativa a las composiciones cerca de las regiones superficiales del material.

El rastreo programado es similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos o un aparato de televisión, en el que el haz de electrones:

- 1) Barre la superficie en línea recta (dirección x)
- 2) Vuelve a la posición inicial.
- 3) Es desplazado hacia abajo (dirección y) un incremento establecido.

Este proceso es repetido hasta que la superficie queda completamente barrida. Y para que este se convierta en una imagen se genera una señal por encima de la superficie (dirección z) la cual es almacenada [37].

1.12.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X (EDX)

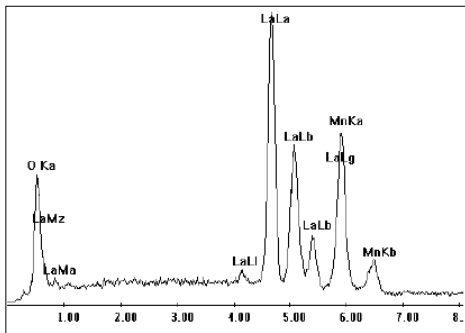


Figura 7. Espectroscopia Dispersiva de Energía de Rayos X.

Es una Técnica de análisis espectral en el cual en el material se consigue la excitación electrónica mediante la irradiación de la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radioactiva 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.

La Espectroscopia Dispersiva de Energía puede identificar y cuantificar la composición elemental. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta técnica. Hoy en día con los detectores modernos y la electrónica la mayoría de los sistemas de EDX pueden detectar los rayos X de todos los elementos de la tabla periódica. El límite mínimo de detección (MDL) para los elementos con números atómicos mayores que $Z = 11$ es tan bajo como 0,02 % en peso [37].

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 OBTENCIÓN DE CATALIZADORES DE PALADIO.

2.1.1 Síntesis de soportes de alumina-ceria-zirconia por método sol-gel

Para la obtención de los soportes por medio del método sol-gel se utilizaron los reactivos que contiene la tabla 2 indicando las especificaciones de cada uno.

Tabla 1. Reactivos empleados en la síntesis de los soportes.

REACTIVO	FORMULA	PUREZA %	P.M (g/mol)	MARCA
Acetonato de Cerio (III)	$Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot XH_2O$	75.6	437.44	Aldrich Chemistry
2,4-pentanedionato de zirconio (IV)	$C_{20}H_{28}O_8Zr$	98	487.66	Alfa Aesar & Johnson Matthey Company
Secbutóxido de aluminio.	$Al[O(CH_3)CHC_2H_5]_3$	95	246.32	Alfa Aesar & Johnson Matthey Company
Hexilenglicol	$C_6H_{14}O_2$	99	118.17	Aldrich Chemistry
Agua destilada	-	100	--	--
Etanol	C_2H_6O	--	46.068	--
Nitrógeno	N_2	--	28	--

Etapa húmeda:

1. Se colocaron los reactivos en un vaso de precipitados con 25 mL de etanol, posteriormente se tapó el vaso de precipitado y se mantuvo en agitación continua durante 4 horas.
2. Se colocó los reactivos en un matraz de bola con 25 mL de hexilenglicol y 25 mL de secbutóxido de aluminio. Se mantuvo en agitación constante a 94 °C durante 3 horas (formación del sol).

-
-
3. Se agregó gota a gota 25 mL de agua desionizada por la parte superior del refrigerante, manteniendo la agitación y la temperatura controlada a 90 °C (formación del gel).
 4. Se dejó madurar el gel durante 10 horas bajo condiciones controladas, (envejecimiento).

Etapa de secado:

En esta etapa se removieron los solventes con vacío y temperatura controlada hasta obtener un polvo fino.

Etapa de tratamiento térmico:

1. El polvo se pasó a la canaleta de porcelana y se mantuvo dentro de un horno con flujo de nitrógeno a 450 °C durante 12 horas.
2. Posteriormente el polvo se depositó en una cápsula de porcelana y se colocó en la mufla a 650 °C durante 4 horas.
3. El soporte obtenido se pesó y se etiquetó en un frasco correspondiente.



Figura 8. Etapas del proceso Sol-Gel

2.1.2 Obtención de catalizadores por método de impregnación

La obtención de los catalizadores se realizó por medio del método de impregnación, este método es el procedimiento general utilizado para preparar los catalizadores soportados.

1. Se pesó un gramo de soporte (óxidos de: Al, Ce, Zr)
2. Una vez pesado el óxido se colocó en 25 mL de agua desionizada dejándolo en agitación durante una hora.
3. Posteriormente se le agregaron 2.5 mL de solución de cloruro de paladio y se dejaron en agitación durante una hora a 40 °C para obtener una concentración nominal de 0.03% en peso
4. Se filtró la muestra aplicando vacío.
5. Se secó la muestra en una parrilla y se depositó en una cápsula de porcelana.

Para finalizar se realizó el tratamiento térmico a 650 °C por 4 horas, esto con el fin de eliminar el material orgánico residual de la síntesis, impurezas de los catalizadores o la activación de los mismos.

➤ **Catalizadores obtenidos mediante el proceso de Síntesis**

Tabla 2. Catalizadores obtenidos mediante el método sol-gel e impregnación.

Nombre del soporte	% en peso	Nomenclatura del soporte	Nomenclatura del catalizador
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$	90-10	$\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$	$\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$	80-10-10	$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$	$\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	80-20	$\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$	$\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2$	90-10	$\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$	$\text{Pd}/\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$	80-20	$\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$	$\text{Pd}/\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$
Al_2O_3	100	Al_{100}	$\text{Pd}/\text{Al}_{100}$

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización fue utilizada para analizar aspectos relacionados con la estructura de los soportes, este análisis se llevó a cabo por medio de un equipo Bruker D8 Discover, este equipo posee un detector Eye Lince que mide los ángulos de incidencia con un inicio de 5° y un término de 90° con esta técnica se identifican fases de los sólidos presentes.

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los seis catalizadores fueron sometidos a esta técnica en un equipo JEOL JSM-6610 LV con el cual se obtuvieron las imágenes de las superficies de los catalizadores.

2.2.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE)

Esta técnica se llevó a cabo con el microscopio del equipo JEOL JSM-6610 LV, debido a que este microscopio cuenta con el detector que permite realizar esta determinación. La composición química se realizó después de obtener las imágenes de microscopia.

Se analizaron 3 puntos de la muestra para poder obtener mayor precisión de las composiciones.

2.3 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN

2.3.1 Colector Solar

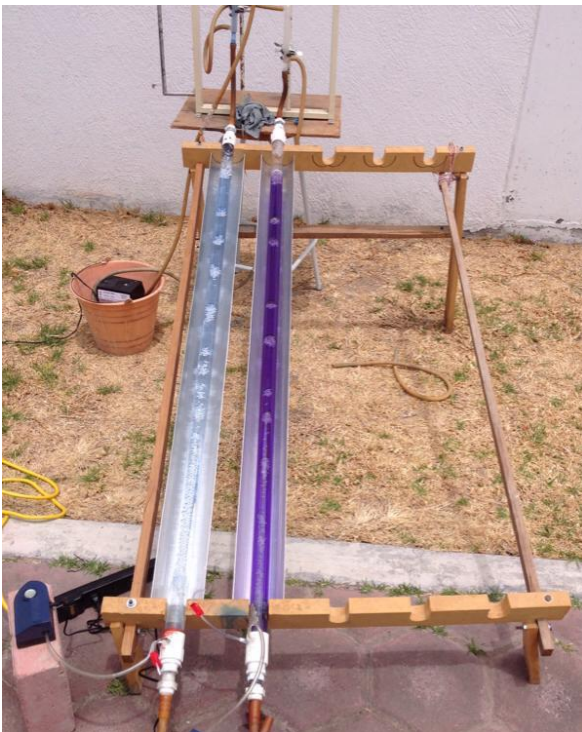


Figura 9. Estructura del Colector Solar.

El sistema de captación solar, está constituido por una estructura de madera, de forma rectangular y hueca, con soportes en los que se colocarán dos tubos Pyrex (borosilicato) de 36 mm de diámetro y 1500 mm de longitud, que tiene una transmisión UV del 95%. Éstos se colocaron sobre láminas de captación de acero inoxidable o aluminio. Se le colocaron refrigerantes para evitar la evaporación del agua, una bomba de agua acoplada al sistema de refrigeración y dos bombas de acuario para aireación.

Procedimiento:

1. Se preparó 1.4 L de solución con el colorante Azul Erionyl o Terasil con agua desmineralizada a 50 ppm.
2. Se colocó el colector solar en un área donde recibiera los rayos de sol por completo en una orientación Norte-Sur. Esto se realizó a las 9:00 am ya que a esa hora la radiación solar comienza a ser más intensa.



-
-
3. En un vidrio de reloj se pesó 0.04g de catalizador a evaluar, posteriormente se colocó en un mortero y se molió hasta obtener un polvo fino.



4. El catalizador ya molido se dispersó en los 1.4 L de solución coloreada y se depositó en los tubos Pyrex ya colocados en el colector solar.



5. Se encendió el flujo de aire, la bomba de recirculación y se puso en marcha el colector. (Esto tomo una hora aproximadamente).



6. Se tomó una muestra inicial y después cada hora, tomando un total de 6 muestras de aproximadamente 20 mL cada una.



7. Este procedimiento se repitió con los ocho catalizadores, (un catalizador por día).



8. El colorante Azul Terasil se sometió al mismo procedimiento, explicado anteriormente.

2.4 EVALUACIÓN DE LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Se realizó una curva de calibración con los colorantes Azul Erionyl y Azul Terasil preparando una solución de cada colorante a 50 ppm y haciendo las siguientes diluciones:

Tabla 3. Disolución de los colorantes para las curvas de calibración.

COLORANTE (mL)	AGUA (mL)	PPM
10	0	50
8	2	40
6	4	30
5	5	25
4	6	20
2	8	10

Esto se realizó para obtener la concentración con mayor absorbancia y efectuar la comparación con las muestras que se sometieron al proceso de fotodegradación con los diferentes catalizadores, y determinar el % de degradación de cada colorante.

Al término de cada proceso de cada colorante con cada catalizador se determinó su absorbancia y degradación con el siguiente procedimiento:

1. Se colocaron los parámetros del equipo en una longitud de onda de 200–800 nm.
2. Se agregó agua desmineralizada a las dos celdas de cuarzo, y se colocaron en el quipo para obtener el blanco.

-
-
3. A la primera celda de cuarzo se le retiro el agua y se le agrega la primera muestra que es la solución a 50 ppm y de igual manera se corrió la muestra hasta obtener su línea de absorbancia.
 4. Se retiró la celda de cuarzo con la muestra y se lavó con un poco de agua desmineralizada, y posterior a eso se colocó la muestra que ya había estado sometida al proceso durante la primera hora y se corrió hasta obtener su línea de absorbancia.
 5. Este procedimiento se realizó con las 5 muestras que se tomaron en el transcurso del día, con el fin de obtener el espectro del colorante con su respectivo catalizador.
 6. Cada una de las muestras obtenidas durante el estudio con los diferentes catalizadores se realizaron de esta manera.

2.4.1 Determinación del porcentaje de degradación

Obteniendo los datos de máxima concentración arrojados por el espectrofotometro, se realizaron los cálculos correspondientes para determinar el % de degradación de cada colorante con los diferentes catalizadores, mediante la siguiente fórmula:

En dónde

$$\% \text{ de degradación} = \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \times 100$$

- C_0 : Es la concentración inicial del colorante.
- C : Es la concentración después de un determinado tiempo de irradiación.

A cada muestra se le determinaron los siguientes parámetros:

pH: Para determinar la acidez o alcalinidad de la solución coloreada posterior al proceso de fotodegradación.

- Equipo: pH-Metro
- Marca Hanna



Figura 10. pH metro Hanna

Turbidez y Color: Para determinar los niveles de color que disminuían durante el proceso y el cambio de turbidez que se generaba.

- Equipo: Fotómetro.
- Modelo: Merck SQ 118



Figura 11. Fotómetro Merck SQ 118

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS

3.1.1 Identificación de fases por DRX

- **Catalizador TiO₂**

La figura 12 corresponde al difractograma del catalizador TiO₂ en donde se observan 9 picos con intensidad importante, todos asociados al dióxido de titanio, los primeros 6 picos de la fase anatasa de acuerdo a la referencia 00-021-1272 (International Diffraction Data, 2009) con estructura tetragonal ubicados en los ángulos 2θ: 25.2°, 37.9°, 48°, 54°, 55° y 62.7°. Los 3 picos correspondientes a la fase rutilo de acuerdo con la referencia 01-070-7347 con una estructura también tetragonal se ubican en el ángulo 2θ: 27.2°, 36.1°, y 54.2°. De acuerdo al difractograma se concluye que el material es cristalino.

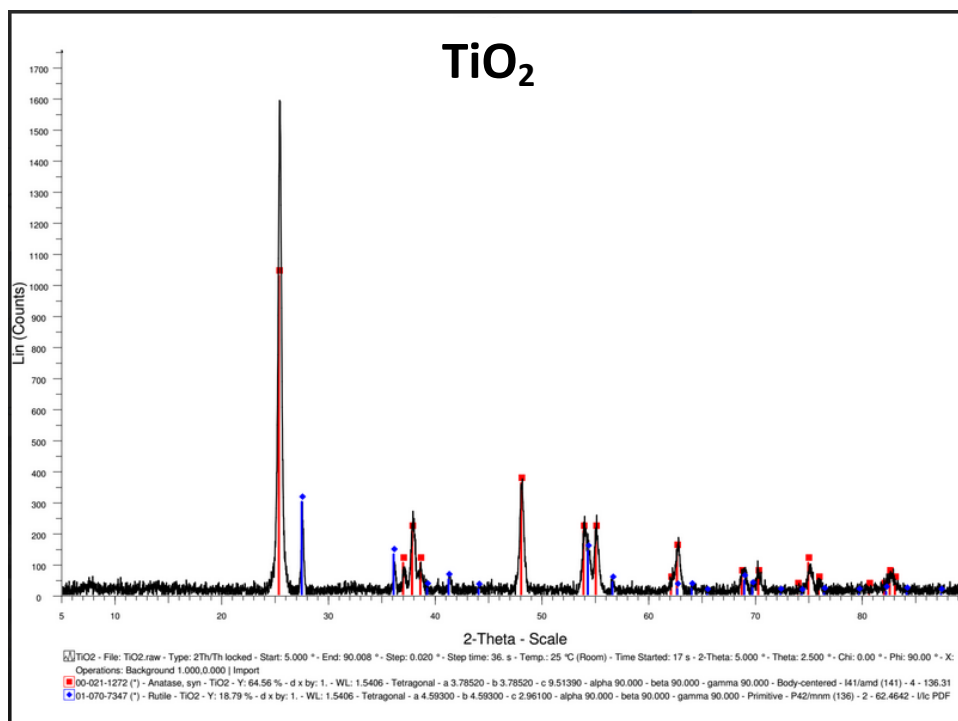


Figura 12. Difractograma del soporte TiO₂

- Soporte $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$

La figura 13 corresponde al difractograma del soporte $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$ en donde se observan 4 picos con mayor intensidad correspondientes al CeO_2 , con base en la referencia: 01-081-0792 Cerium Oxide – CeO_2 (JCPDS-ICCD, 2009), estos picos se encuentran en los ángulos 2θ : 28.5° , 33° , 47.5° , 56.5° y 71.5° . El CeO_2 que se incorpora en la estructura Al_2O_3 tienden a cristalizar en su forma cubica por lo que se puede identificar fácilmente a pesar que se encuentra en menor proporción con respecto al Al_2O_3

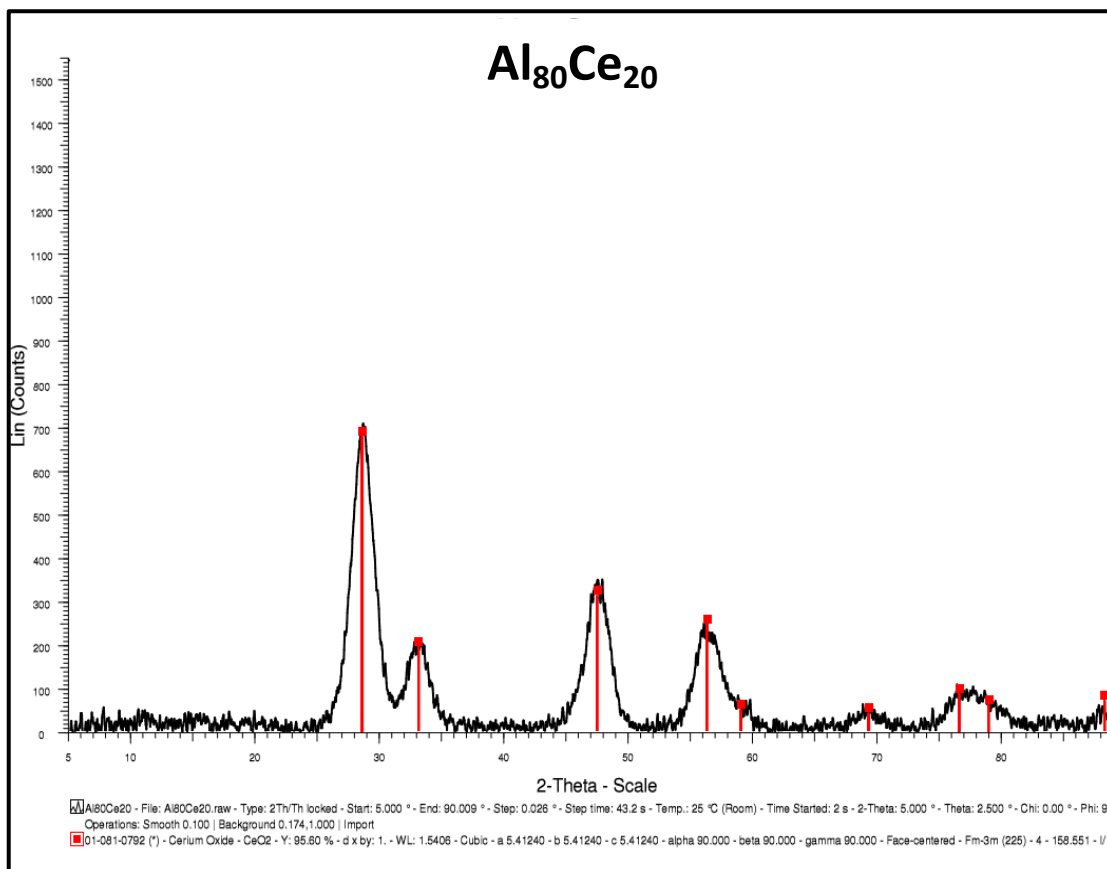


Figura 13. Difractograma del soporte $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$

- Soporte $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

En la figura 14 se presenta el difractograma del soporte $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$, los picos de mayor intensidad se encuentran en los ángulos 2θ : 30° , 32° , 34° , 44.2° , 50.2° , 53° , 55° y 65° que corresponden al óxido de zirconio con base a la referencia: 01-083-0809 Zirconium Oxide - ZrO_2 ; 00-046-1131 y los picos que se encuentran en 2θ : 33° , 37° , 39.5° y 67° corresponden al óxido de aluminio con base a la referencia: Aluminum Oxide - Al_2O_3 (JCPDS-ICCD, 2009). En este caso ambos materiales presentan zonas cristalinas que permiten su identificación. Sin embargo la anchura de los picos manifiesta una estructura en cierto grado amorfa.

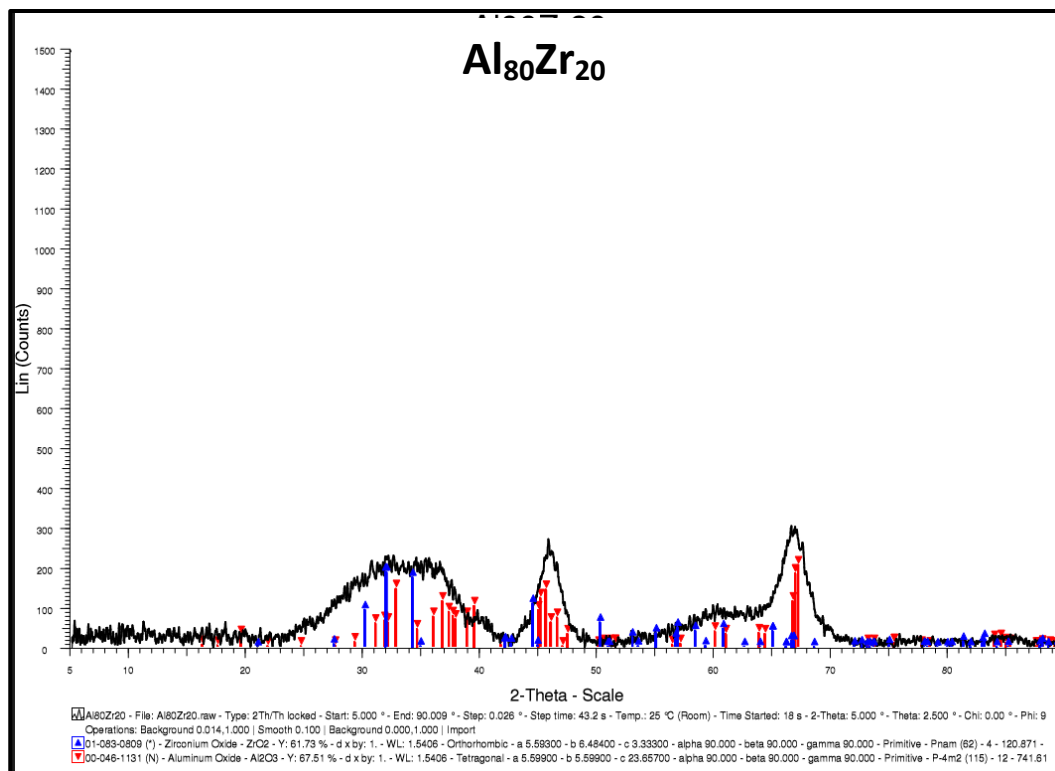


Figura 14. Difractograma del soporte $\text{Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

- Soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$

La figura 15 corresponde al difractograma del soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$ en donde los picos de mayor importancia corresponden a los ángulos 2θ : 28.6° , 33° , 47.2° , 56.2° y 76.8° para óxido de cerio y en los ángulos 2θ : 32.9° , 45° , 45.5° , 66.8° y 67° para el óxido de aluminio con base en las tarjetas: 00-043-1001 y 00-046-1131, (JCPDS-ICCD,2009) respectivamente. Al igual que la muestra $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{20}$ la presencia del óxido de cerio es fácilmente comprobable por su cristalinidad a pesar de estar en menor proporción con respecto al Al_2O_3 .

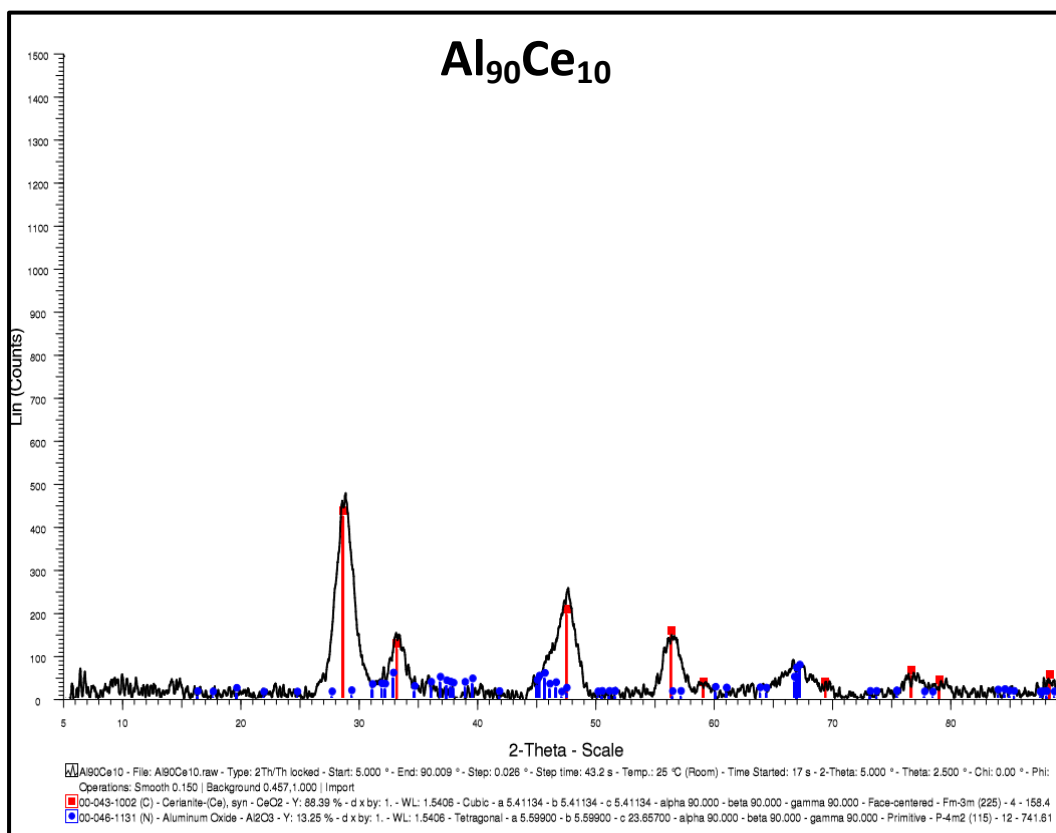


Figura 15. Difractograma del soporte $\text{Al}_{90}\text{Ce}_{10}$

- Soporte Al₁₀₀

Respecto al difractograma de la figura 16 correspondiente al soporte Al₁₀₀ se observa que la muestra tiene cierto grado de cristalinidad, lo que permite identificar los 6 picos con mayor intensidad en los ángulos 2θ: 19°, 33°, 37°, 39.5°, 46° y 67° correspondientes al óxido de aluminio de acuerdo con la referencia: 00-046-1131 (JCPDS-ICCD, 2009)

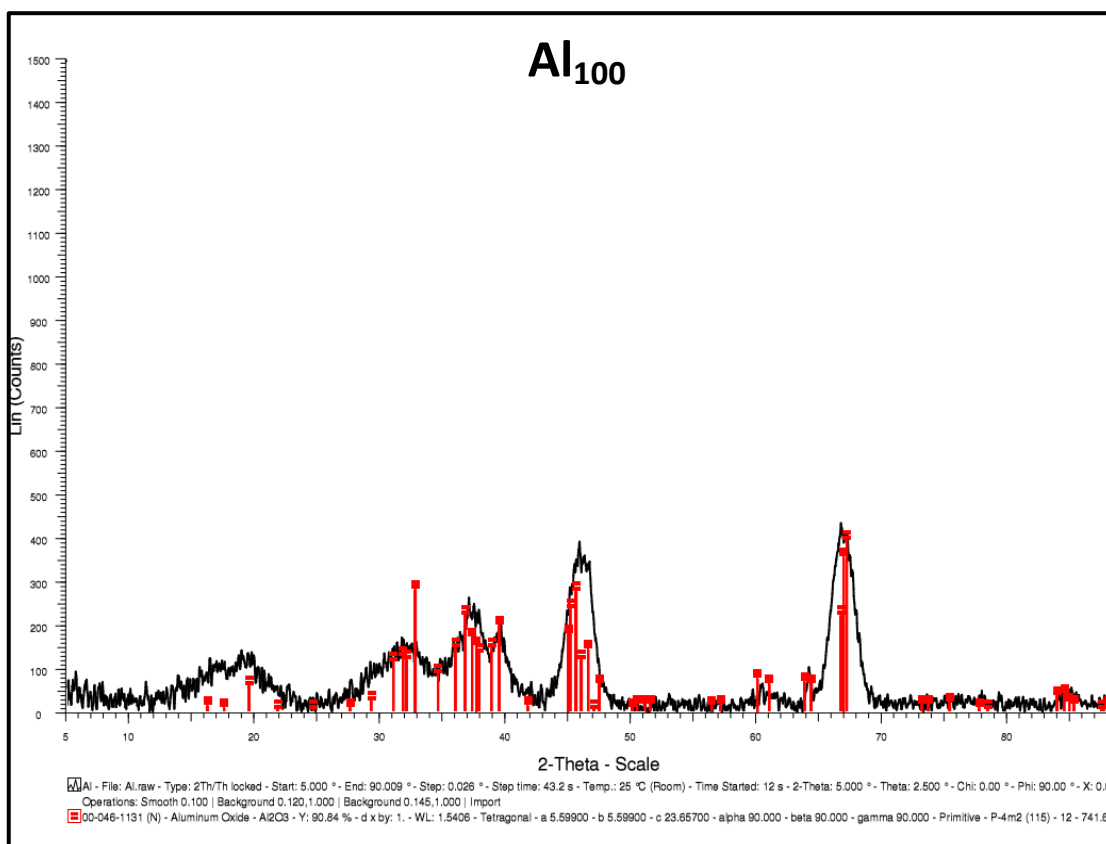


Figura 16. Difractograma del soporte Al₁₀₀

- Soporte $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$

La figura 17 representa el difractograma del soporte $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$ en el cual se observan dos fases, los 5 picos reflejados en los ángulos 2θ : $32^\circ, 34.5^\circ, 45^\circ, 50^\circ$ y 61° de óxido de zirconio con base en la referencia: 01-083-0809 y los picos en los ángulos 2θ : $33^\circ, 37^\circ, 41^\circ$ y 67° de óxido de aluminio de acuerdo a la referencia 00-046-1131 (JCPDS-ICCD, 2009). Ambos materiales presentan zonas cristalinas que permiten su identificación.

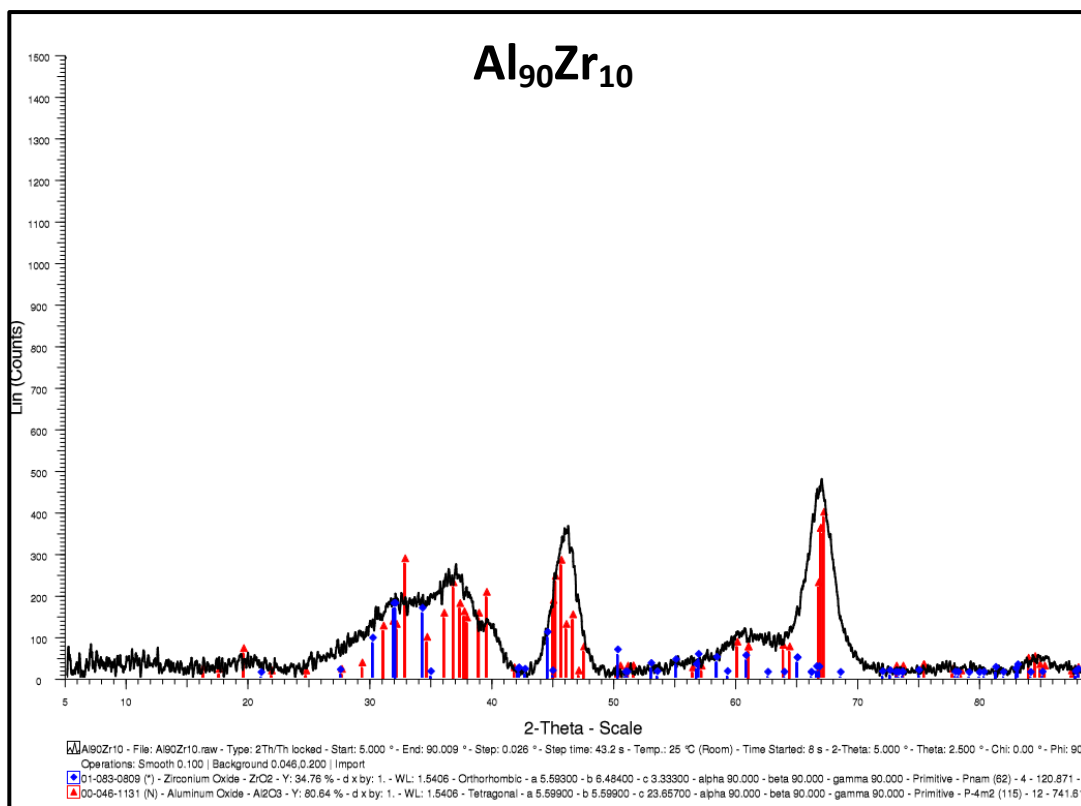


Figura 17. Difractograma del soporte $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}$

- Soporte $\text{Al}_{80}\text{Ce}_{10}\text{Zr}_{10}$

En la figura 18 se observan cuatro picos de intensidad importante asociados a dos fases combinadas de óxido de cerio (Ce_2O_3) y zirconio (Zr_2O_3). Que se encuentran ubicados en 2θ : 29.5° , 34° , 49° Y 58° con estructuras cubicas según la referencia 00-054-0017.

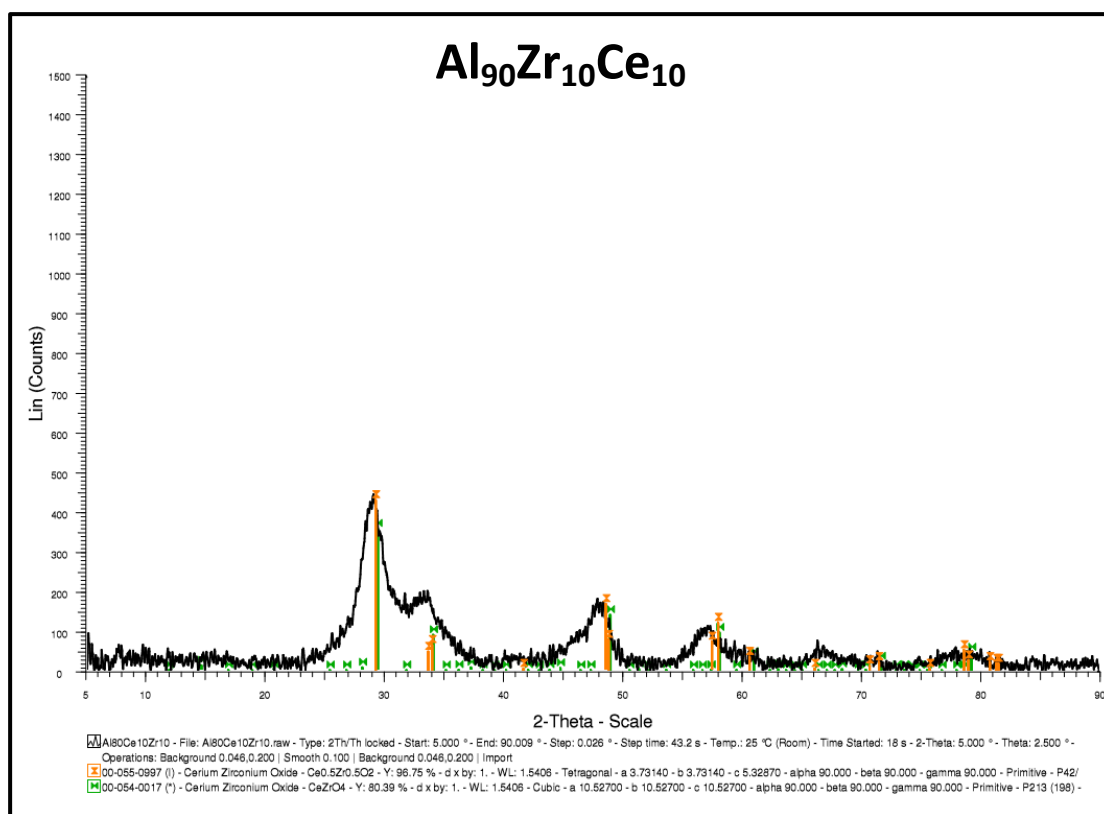


Figura 18. Difractograma del soporte $\text{Al}_{90}\text{Zr}_{10}\text{Ce}_{10}$

3.1.2 Morfología superficial por MEB

En la figura de la 19 a la 25, se observan las micrografías de los catalizadores con 2 ampliaciones cada una 50x y 100x.

En el caso del TiO_2 el material se presenta en forma de partícula esférica de tamaño regular, 1000 μm aproximadamente.

Los catalizadores de paladio soportados en las diferentes combinaciones de óxidos de aluminio, cerio y zirconio, presentan agregados de partículas de formas irregulares tamaños variables.

- **Imágenes de Morfología Superficial por MEB.**

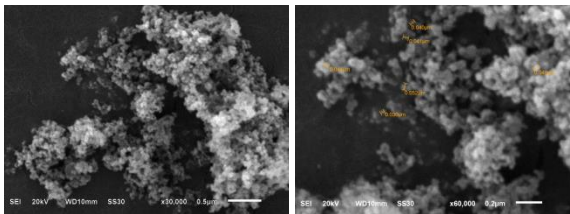


Figura 19. Micrografía del catalizador TiO_2

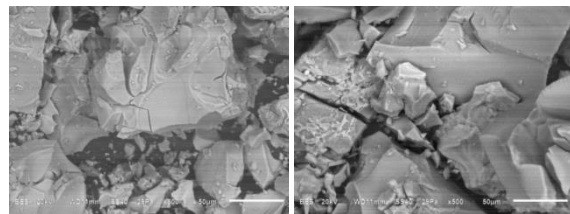


Figura 20. Micrografía del catalizador $\text{Pd/Al}_{80}\text{Ce}_{20}$

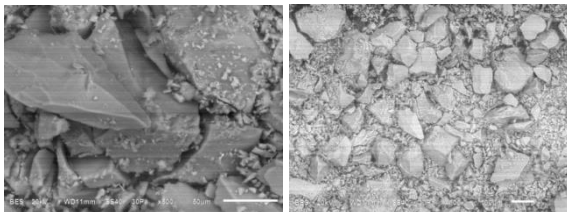


Figura 21. Micrografía del catalizador $\text{Pd/Al}_{80}\text{Zr}_{20}$

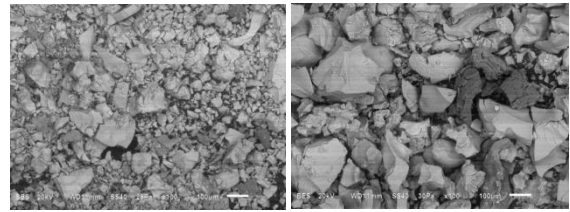
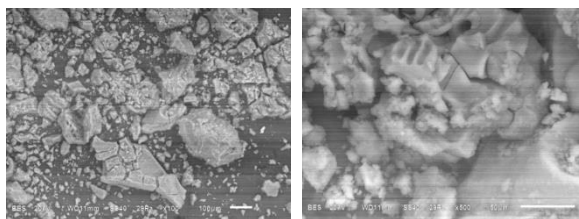
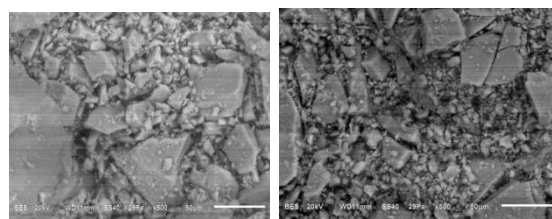


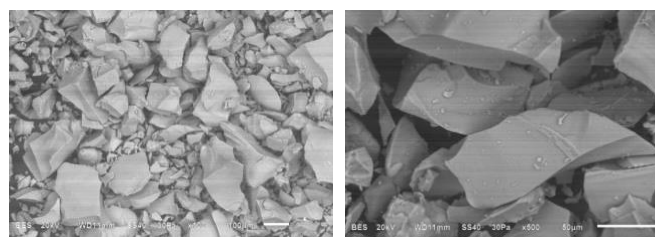
Figura 22. Micrografía del catalizador $\text{Pd/Al}_{90}\text{Ce}_{10}$



**Figura 23. Micrografía del catalizador
Pd/Al₁₀₀**



**Figura 24. Micrografía del catalizador
Pd/Al₉₀Zr₁₀**



**Figura 25. Micrografía del catalizador
Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀**

3.1.3 Composición química por EDE

En las tablas 6 y 7 se muestran las composiciones químicas elementales de los catalizadores utilizados, lo que permite corroborar que los óxidos se encuentran en las proporciones fijadas en la planificación de las síntesis correspondientes.

La concentración del paladio impregnado en los soportes se encuentra por debajo del límite de detección del equipo, por lo que es difícil determinar su concentración mediante esta técnica.

Tabla 4. Composición química elemental de los catalizadores, expresada en % peso

CATALIZADOR	Al	Ce	Zr	Pd	O	Total
Pd/Al₁₀₀	32.98	0	0	-	67.02	100
Pd/Al₈₀Ce₂₀	22	5.38	0	-	72.62	100
Pd/Al₈₀Zr₂₀	26	0	3.17	-	70.82	100
Pd/Al₉₀Ce₁₀	29.73	4.03	0	1.96	65.78	100
Pd/Al₉₀Zr₁₀	28.73	0	1.76	-	69.85	100
Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀	22.95	3.03	1.55	-	72.47	100

Tabla 5. Composición química elemental de los catalizadores, expresada en % atómico

CATALIZADOR	Al	Ce	Zr	Pd	O	Total
Pd/Al₁₀₀	43.92	0	0	-	54.08	100
Pd/Al₈₀Ce₂₀	22.55	36.35	0	-	41.11	100
Pd/Al₈₀Zr₂₀	33.96	0	11.92	-	54.12	100
Pd/Al₉₀Ce₁₀	32.54	022.70	0	0.46	42.80	100
Pd/Al₉₀Zr₁₀	38.29	0	7.09	-	54.62	100
Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀	25.24	23.20	5.40	-	46.16	100

- No se detecta el elemento

3.2 ANÁLISIS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

- **Colorante azul erionyl con catalizador TiO₂**

En la prueba realizada con el catalizador TiO₂, se obtienen resultados favorables en la degradación de azul erionyl, como se presenta en la figura 26 en donde la banda de absorción de color negro correspondiente a la solución acuosa del colorante a 50ppm tomada como referencia, muestra dos máximos de absorbancia a 590 y 630 nm. Al comenzar el proceso fotocatalítico se nota que durante la primera hora la banda de absorción disminuye más de la mitad de su altura en la escala de absorbancia, posteriormente las bandas de absorción disminuyen de manera gradual durante un tiempo aproximado de 4 horas expuesto a radiación solar. Sin embargo no se observa la desaparición total de las bandas de absorción características del azul erionyl

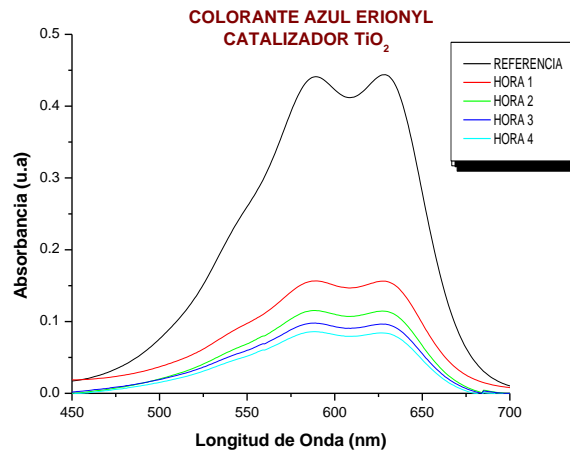


Figura 26. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con TiO₂.

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con TiO₂.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4
pH	7.2	7.0	6.9	7.0	7.1
Color (1/m)	2.01	2.6	2.2	2.1	2
Turbidez (UNF)	120	53	44	38	34

- **Colorante azul terasil con catalizador TiO₂**

En la prueba realizada con el catalizador TiO₂, se obtienen resultados bajos en la degradación de azul terasil, como se presenta en la Figura 27 donde se observa la banda de absorción de referencia con un máximo en 555 nm. Después de horas de iniciado el proceso fotocatalítico, se observa ligera disminución del espectro de absorción UV-VIS conservando el máximo de absorción a 555 nm. Correspondiente al colorante azul terasil.

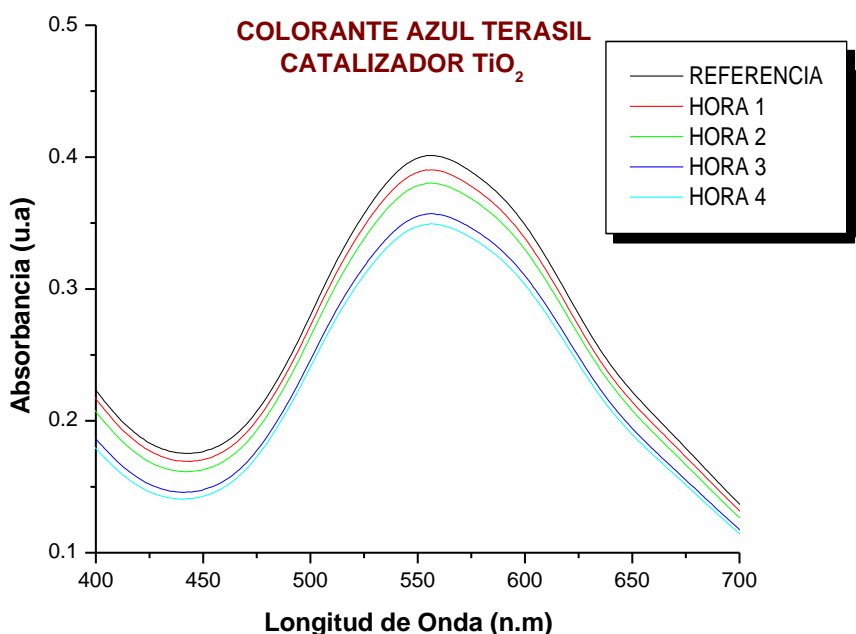


Figura 27. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con TiO₂.

Tabla 7. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con TiO₂

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4
pH	7.2	6.8	6.5	6.9	6.3
Color (1/m)	10.41	17.9	17.2	16.5	15.1
Turbidez (UNF)	226	261	254	248	235

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₂₀**

En la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₂₀, se puede observar la banda de absorción tomada como referencia en color azul con los máximo de absorción en 585 y 630 nm. Después de la primera hora de iniciado el proceso fotocatalítico se observa importantes disminuciones en la banda de absorción de referencia lo que se asume como disminución en la concentración del colorante azul erionyl. Sin embargo al final de cuatro horas del proceso ya no se observan cambios importantes en el espectro de absorbancia UV-VIS de referencia.

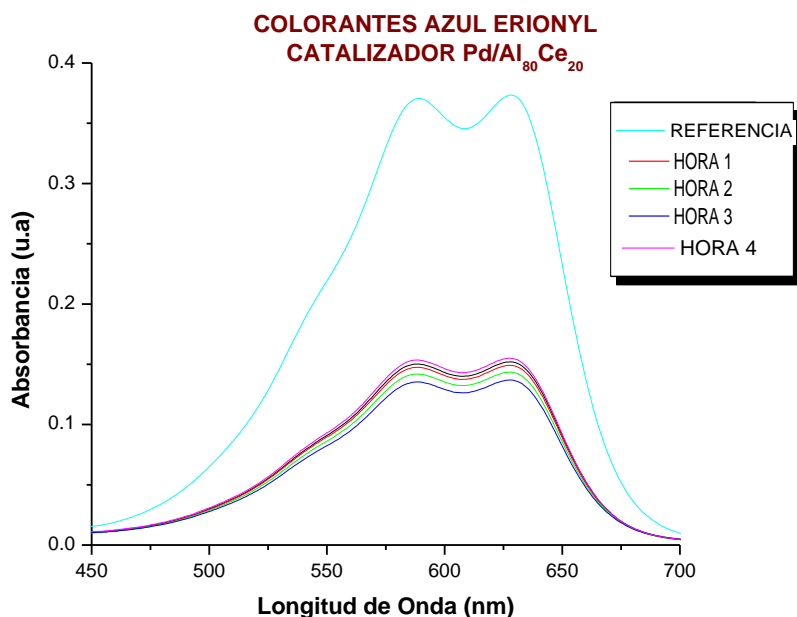


Figura 28. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₂₀

Tabla 8. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₂₀

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4
pH	7.7	7.4	7.5	7.3	7.2
Color (1/m)	0.6	0.6	0.7	1.3	1.3
Turbidez (UNF)	42	41	41	42	40

• **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₂₀.**

La prueba realizada con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₂₀, para el colorante azul terasil, que se observa en la figura 29 no se alcanzó una degradación satisfactoria pues la banda de absorción de referencias de color negro con un máximo de 560 nm permanece sin cambios durante 5 horas de proceso fotocatalítico.

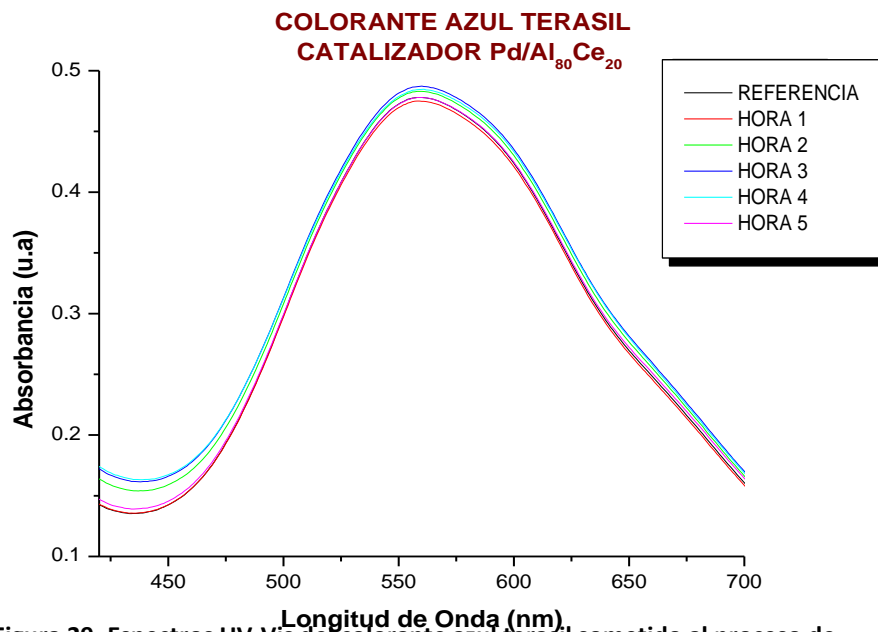


Figura 29. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₂₀

Tabla 9. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₂₀

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.4	7.3	7.2	7.1	7.3	7.4
Color (1/m)	19.1	13.8	15.4	16.	16.2	16
Turbidez (UNF)	295	296	301	305	304	304

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₈₀Zr₂₀**

La prueba realizada con el catalizador Pd/Al₈₀Zr₂₀, se observa en la figura 30. La banda de absorción de referencia con los máximo de absorbancia en 585 y 625 nm, disminuye gradualmente durante 5 horas de proceso fotocatalítico, llegando a la desaparición casi total de las bandas de absorción de referencia. Lo que se interpreta como degradación del colorante azul erionyl.

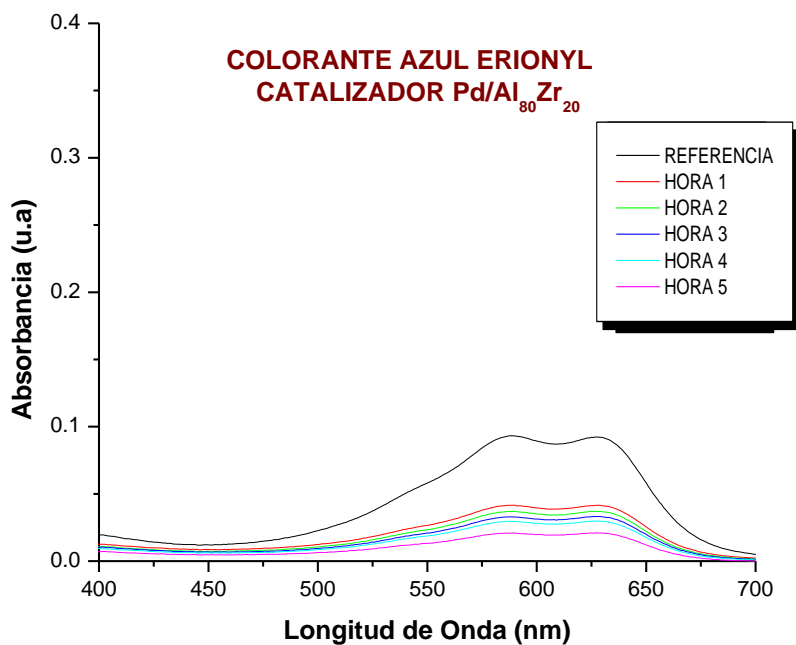


Figura 30. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Zr₂₀.

Tabla 10. Parámetros fisicoquímicos obtenidos de agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Zr₂₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.5	7.4	7.5	7.1	6.9	7.2
Color (1/m)	2.1	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4
Turbidez (UNF)	113	49	47	46	46	46

- **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₈₀Zr₂₀**

Los espectros de absorción UV-VIS de la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₈₀Zr₂₀, se presentan en la figura 31. La banda de absorción de referencia con máximo de absorción en 560nm permanece sin cambios impuntuales después de 5 horas de iniciado el proceso fotocatalítico.

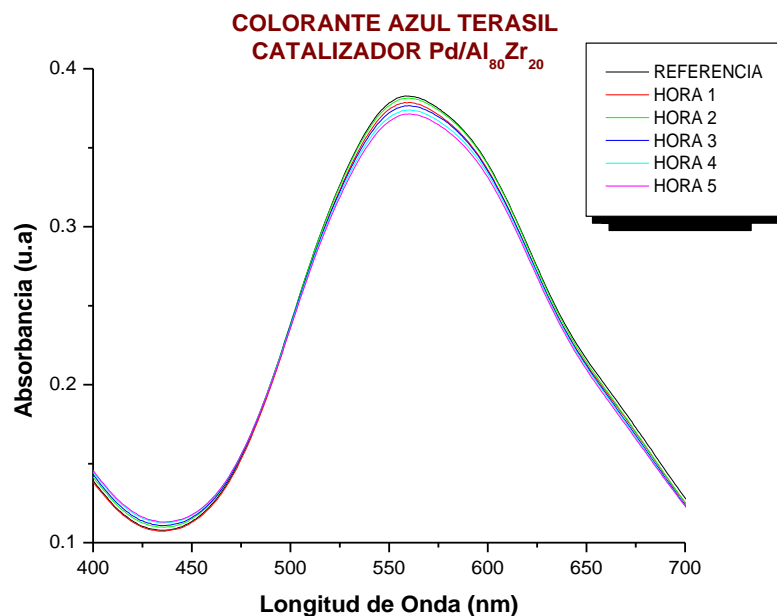


Figura 31. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Zr₂₀.

Tabla 11. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Zr₂₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.1	7.3	7.3	7.2	7.2	7.5
Color (1/m)	13.8	11.9	12.2	12.1	12.2	12.2
Turbidez (UNF)	279	253	253	250	248	247

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₉₀Ce₁₀**

Los espectros de absorción UV- VIS de la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₉₀Ce₁₀, se presenta en la figura 32. La banda de absorción de referencia en color negro con sus máximos en 365 y 630nm; disminuye considerablemente a más de la mitad de la absorbancia inicial, después de la primera hora de iniciado el proceso fotocatalítico. Sin embargo, durante las siguientes cuatro horas del proceso ya no se aprecian cambios importantes.

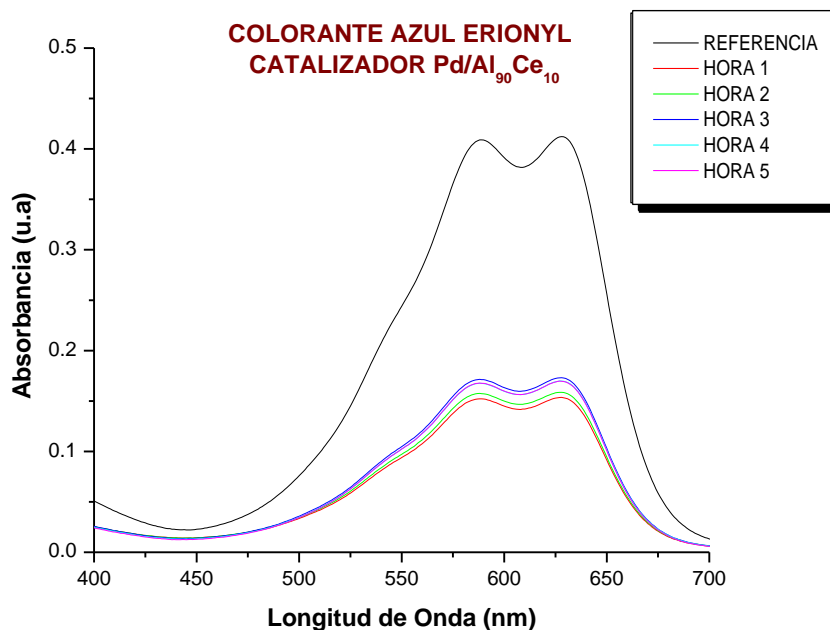


Figura 32. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.3	7.2	7.1	7.1	7.2	7.3
Color (1/m)	2.4	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7
Turbidez (UNF)	116	7	47	50	50	50

- **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₉₀Ce₁₀**

El espectro de absorción UV-VIS de la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₉₀Ce₁₀, para la degradación de azul terasil, se presenta en la figura 33. En este caso, después de cinco horas de iniciado el proceso fotocatalítico no hubo cambios en la forma, ni en el máximo de absorbancia del colorante azul terasil, observado en 555 nm.

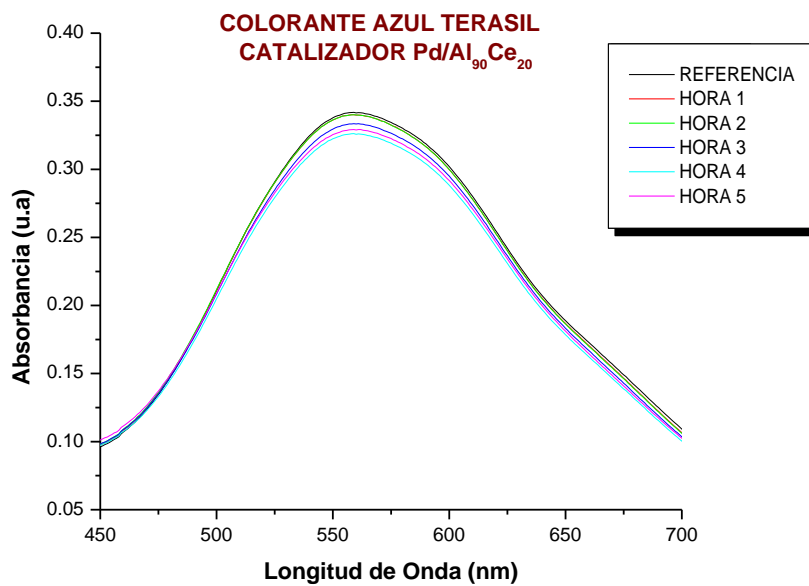


Figura 33. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀.

Tabla 13. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.1	6.8	7.2	7.1	7.1	7.0
Color (1/m)	10.0	10.0	10.0	10.3	10.3	10.2
Turbidez (UNF)	217	214	214	213	210	208

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₁₀₀**

La prueba de degradación realizada con el catalizador Pd/Al₁₀₀ para el colorante azul erionyl, se presenta en la figura 34. Durante la primera hora de tratamiento no hubo cambios considerables al espectro de absorción de referencia. Sin embargo a partir de la segunda hora de proceso fotocatalítico se observa la desaparición casi total del espectro de absorción del colorante azul erionyl. Lo que se asume como degradación del colorante.

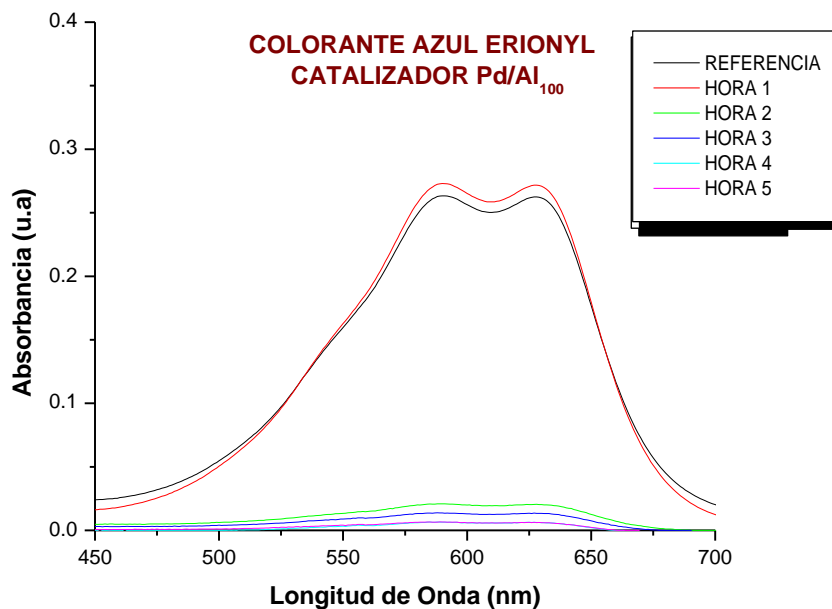


Figura 34. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₁₀₀.

Tabla 14. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₁₀₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.3	7.2	7.2	7.1	7.	7.2
Color (1/m)	2.5	1.3	1.2	1.3	1.3	1.4
Turbidez (UNF)	118	55	48	43	44	44

- **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₁₀₀**

En la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₁₀₀, se puede observar que el colorante azul terasil no se degrado después de 5 horas de proceso fotocatalítico. Se observa en la figura 35. La banda de referencia con su maximo de absorción en 558 nm, permanece sin cambios notables durante las siguientes 4 horas de tratamiento.

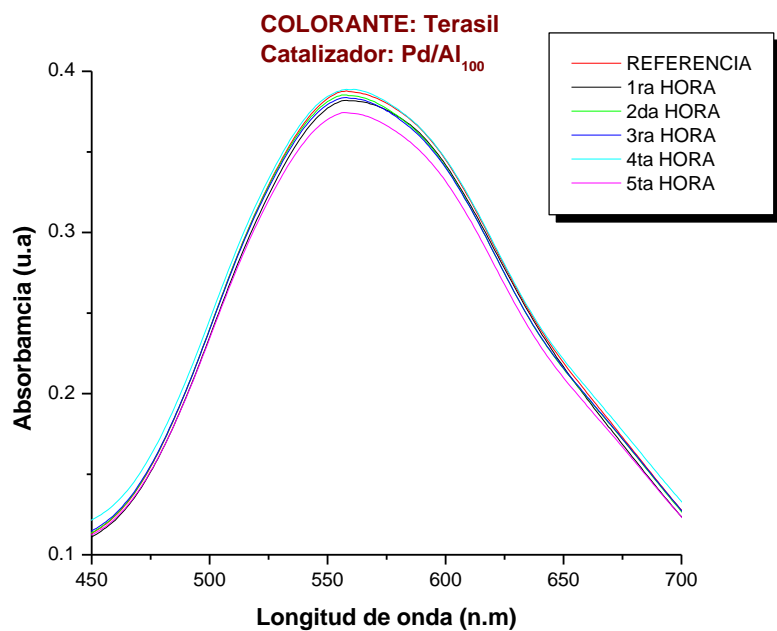


Figura 35. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₁₀₀.

Tabla 15. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₁₀₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.1	7.3	7.1	7.1	7.2	7.1
Color (1/m)	13.2	10.2	12.5	12.8	11.1	11.1
Turbidez (UNF)	218	213	211	213	212	212

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₉₀Zr₁₀**

En la figura 36 se observan los espectros de la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₉₀Zr₁₀, para degradar el colorante azul erionyl. Durante las primeras 2 horas de proceso fotocatalítico se observa que la intensidad de las bandas de absorción de referencia en 570 y 630 nm disminuye y durante las siguientes tres horas de tratamiento no presenta algún cambio significativo de las demás bandas de absorción.

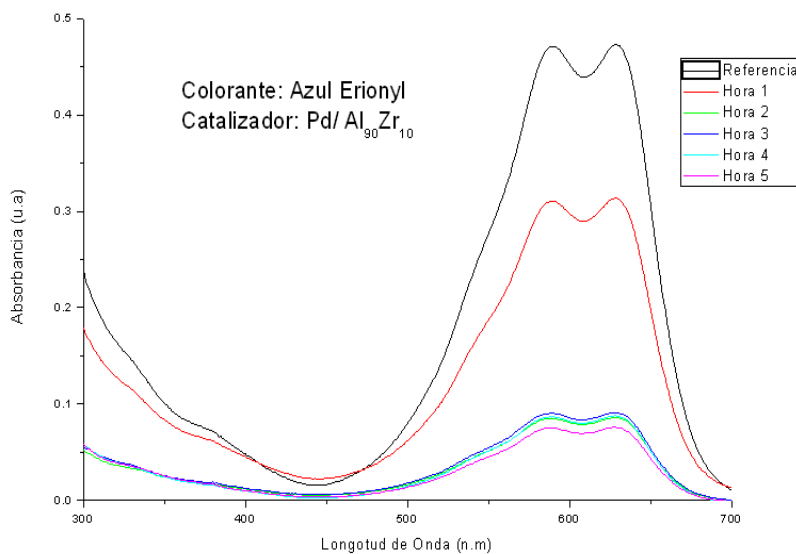


Figura 36. Espectros UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Zr₁₀.

Tabla 16. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Zr₁₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.1	7.2	6.9	7.1	7.1	7.3
Color (1/m)	1.9	2.0	0.9	0.9	0.9	0.9
Turbidez (UNF)	130	90	30	31	30	26

- **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₉₀Zr₁₀**

En la figura 37 se presenta la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₉₀Zr₁₀, para degradar el colorante azul terasil. Se observa que la banda de absorción de referencia con su máximo de absorción 561nm permanece casi sin cambios durante cinco horas de tratamiento con el proceso fotocatalítico.

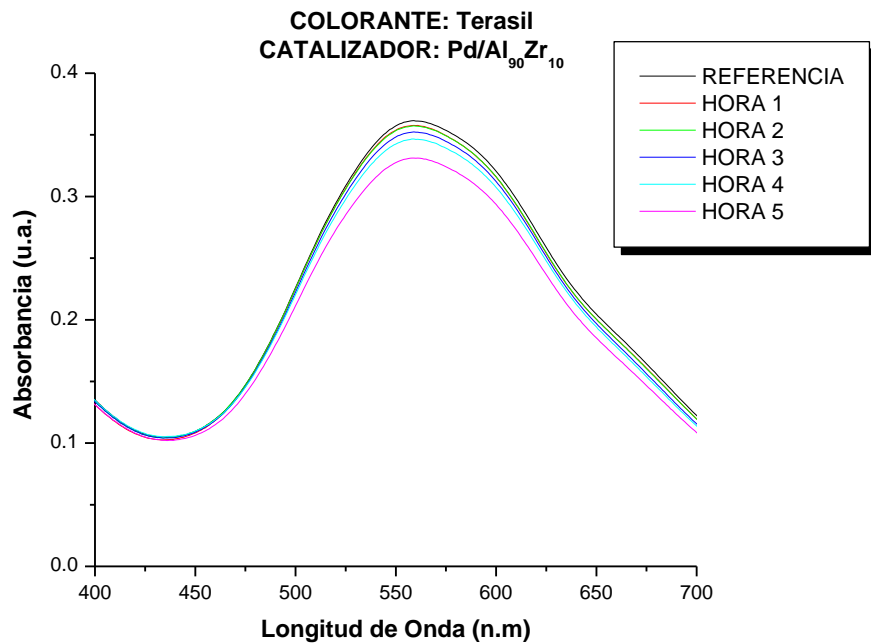


Figura 37. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Zr₁₀.

Tabla 17. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul terasil durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Zr₁₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4
pH	7.3	7.3	7.2	7.4	7.3
Color (1/m)	10.2	10.1	10.1	10.2	11.0
Turbidez (UNF)	223	220	221	218	222

- **Colorante azul erionyl con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀**

En la prueba realizada con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀, con el colorante azul erionyl se obtuvieron buenos resultados ya que en el espectro se observa que la banda de absorción de la muestra de referencia se encuentra muy elevada pero al paso de una hora comienza la degradación encontrando a la banda de absorción de la segunda muestra a la mitad de la escala de absorbancia, posteriormente en las demás se mostró una degradación más lenta y constante, pero sin lograr una degradación absoluta .

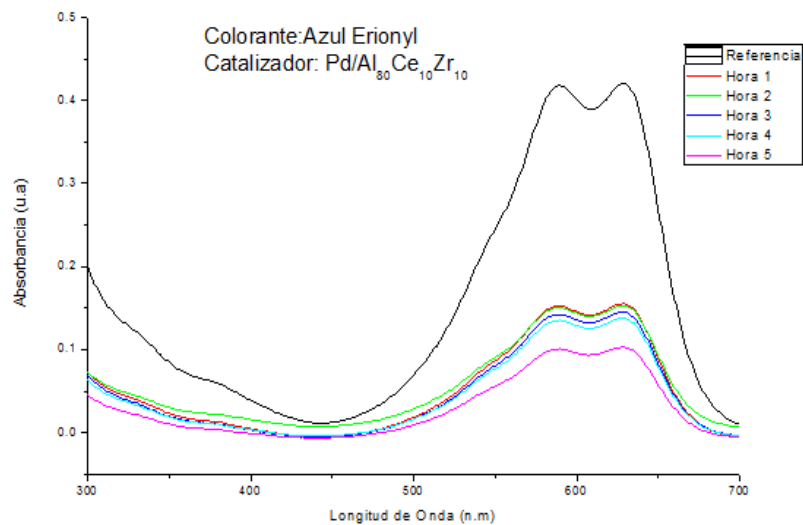


Figura 38. Espectro UV-Vis del colorante azul erionyl sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀

Tabla 18. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀Zr₁₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.2	7.2	7.0	7.1	7.0	7.1
Color (1/m)	1.2	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6
Turbidez (UNF)	110	47	42	45	41	34

- **Colorante azul terasil con el catalizador Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀**

En la prueba realizada con el colorante azul terasil y el catalizador Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀ no se obtuvo una degradación significativa, se puede observar en el espectro que las bandas de absorción disminuyeron paulatinamente pero sin hacer un gran cambio en su separación, el punto de máxima degradación con este catalizador fue la última muestra con la banda de absorción rosa, sin embargo no es tan relevante la degradación que se generó.

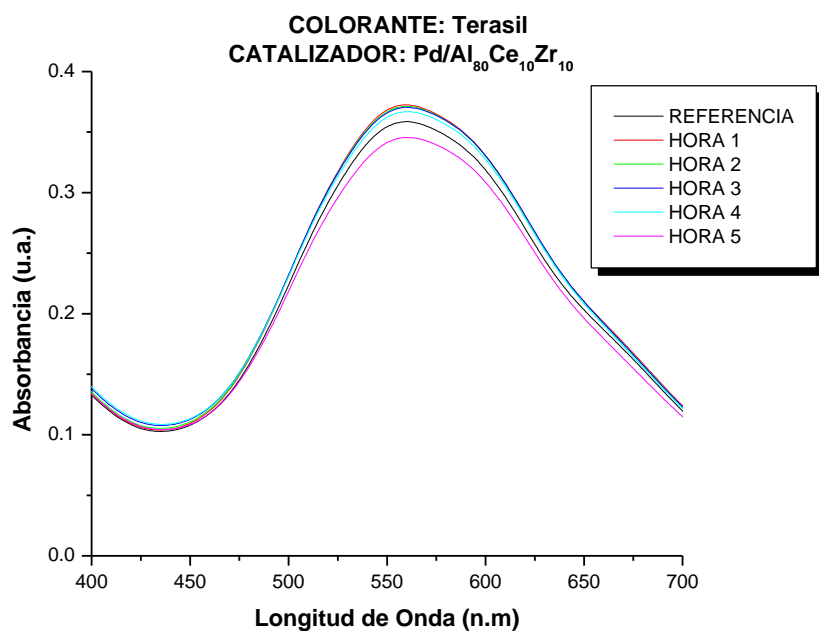


Figura 39. Espectros UV-Vis del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀.

Tabla 19. Parámetros fisicoquímicos obtenidos del agua con colorante azul erionyl durante el proceso de fotodegradación con Pd/Al₉₀Ce₁₀Zr₁₀.

Muestra	REFERENCIA	HORA 1	HORA 2	HORA 3	HORA 4	HORA 5
pH	7.2	7.4	7.1	7.2	7.3	7.2
Color (1/m)	10.3	10.4	10.5	10.6	11.5	10.9
Turbidez (UNF)	220	230	229	228	233	220

3.3 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN

3.3.1 Porcentaje de degradación Azul Erionyl.

A continuación se presenta una gráfica comparativa del porcentaje de degradación del azul erionyl contra tiempo, en el proceso de fotodegradación con los siete catalizadores. En la figura 40, se puede observar la variación de resultados obtenidos durante esta investigación.

Se observa que los catalizadores Pd/Al₉₀Ce₁₀ y Pd/Al₈₀Ce₂₀ presentan la menor degradación, con porcentajes alrededor del 60%. Mientras que los catalizadores Pd/Al₈₀Zr₂₀, Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀, Pd/Al₉₀Zr₁₀ y TiO₂ logran mayor degradación entre 70% y 85%. El catalizador que mostró el mejor resultado durante este proceso fue el Pd/Al₁₀₀, logrando un 97% de degradación del colorante azul erionyl en un tiempo de 5 horas de proceso fotocatalítico, siendo este porcentaje un factor sobresaliente en esta investigación.

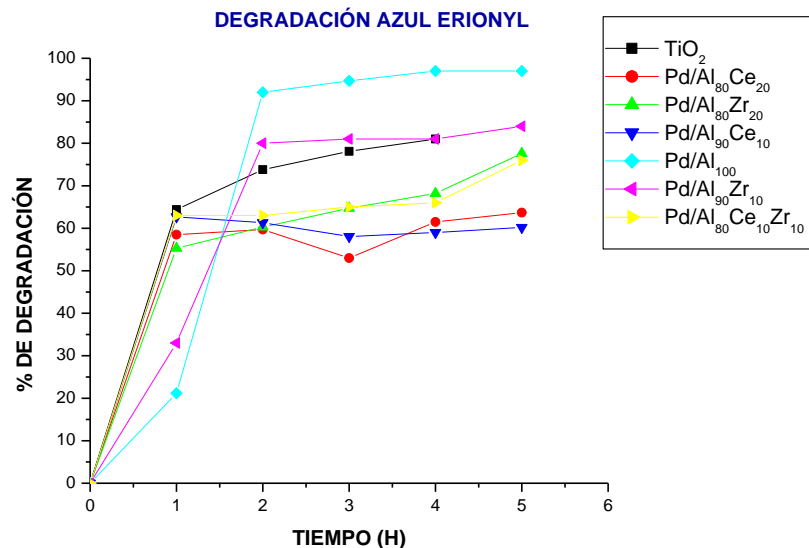


Figura 40. Diagrama comparativo de porcentajes de degradación del colorante azul erionyl con los siete catalizadores.

CATALIZADOR	Pd/Al ₁₀₀	Pd/Al ₉₀ Zr ₁₀	TiO ₂	Pd/Al ₈₀ Zr ₂₀	Pd/Al ₈₀ Ce ₁₀ Zr ₁₀	Pd/Al ₈₀ Ce ₂₀	Pd/Al ₉₀ Ce ₁₀
% DEGRADACIÓN	97	85	80	75	74	60	58

Tabla 20. Porcentajes de degradación del colorante azul erionyl con los siete catalizadores.

3.3.2 Porcentaje de degradación Azul Terasil.

En la figura 41, se muestran los resultados del porcentaje de degradación del colorante azul terasil sometido al proceso de fotodegradación con los siete catalizadores. En general, se puede observar que el proceso no fue eficiente, con ninguno de los catalizadores estudiados para la eliminación del colorante terasil, el cual se caracteriza por tener una estructura química más estable que el azul erionyl.

El catalizador Pd/Al₈₀Ce₂₀ no logró degradación del colorante, después de cinco horas de tratamiento. Los catalizadores Pd/Al₈₀Zr₂₀, Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀, Pd/Al₉₀Zr₁₀ y Pd/Al₉₀Ce₁₀ lograron un porcentaje alrededor del 5% durante las cinco horas de tratamiento. Mientras que, el catalizador TiO₂ logró el máximo porcentaje de degradación (13%) del colorante azul terasil.

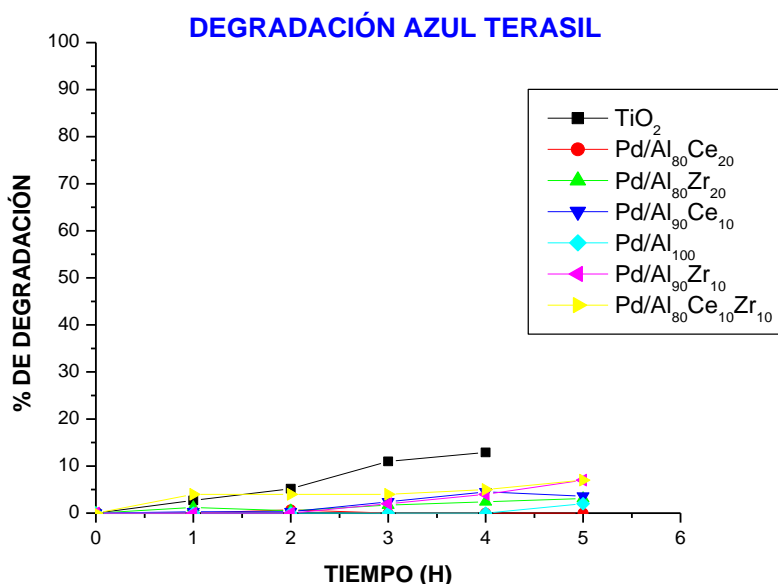


Figura 41. Diagrama comparativo de porcentajes de degradación del colorante azul terasil con los siete catalizadores.

CATALIZADOR	TiO ₂	Pd/Al ₉₀ Zr ₁₀	Pd/Al ₈₀ Ce ₁₀ Zr ₁₀	Pd/Al ₉₀ Ce ₁₀	Pd/Al ₈₀ Zr ₂₀	Pd/Al ₁₀₀	Pd/Al ₈₀ Ce ₂₀
% DEGRADACIÓN	13	8	8	4	4	2	0

Tabla 21. Porcentajes de degradación del colorante azul terasil con los siete catalizadores.

CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la presente investigación, en la cual se llevó a cabo la preparación de catalizadores para aplicarlos en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles mediante el método de fotocatalisis, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- ❖ Mediante los métodos de sol-gel e impregnación se logró la obtención de los catalizadores Pd/Al₈₀Zr₂₀, Pd/Al₉₀Ce₁₀, Pd/Al₁₀₀, Pd/Al₉₀Zr₁₀, Pd/Al₈₀Ce₁₀Zr₁₀, Pd/Al₈₀Ce₂₀.
- ❖ Con las técnicas de caracterización aplicadas a los soportes y catalizadores, se determinaron las propiedades más importantes de los mismos. La composición química de los catalizadores es la planteada en el proceso de síntesis. Los soportes de los catalizadores de paladio poseen estructuras amorfas con zonas cristalinas que permitieron la identificación de las fases presentes. El catalizador TiO₂, posee estructura cristalina, y partículas de tamaños regulares y forma esférica. Mientras que los catalizadores de paladio, presentan partículas de tamaños variables y formas no definidas.
- ❖ Durante las pruebas de degradación con el colector solar se obtuvieron resultados favorables para el caso del colorante azul erionyl, logrando porcentajes de degradación del 60% al 90% para seis de los catalizadores incluyendo al TiO₂. El catalizador con el mejor desempeño fue el Pd/Al₁₀₀, dado que logró una degradación del colorante azul erionyl del 97%.
- ❖ En el caso del colorante azul terasil, no se lograron porcentajes importantes de degradación. Los catalizadores de paladio mostraron porcentajes de degradación del 0% a 10%, mientras que el catalizador TiO₂ llegó al 13 % de degradación del azul terasil. Se deduce, que la

estructura química del colorante azul terasil es más estable por lo que es complicado desestabilizarla, además de que es una sustancia con la propiedad de soportar altas temperaturas.

- ❖ El proceso fotocatalítico empleado en esta investigación, se considera una alternativa viable en la degradación del colorante azul erionyl. Debido al uso de energía limpia y bajas concentraciones de catalizador utilizadas para la degradación del colorante.
- ❖ Finalmente, los catalizadores propuestos tiene un buen desempeño en el proceso de fotodegradación, el cual resulta comparable al del catalizador TiO_2 convencionalmente utilizado en estos procesos. Lo que ofrece la de aplicarlos para enfrentar la problemática de aguas contaminadas con colorantes textiles.
- ❖ Sin embargo, se propone continuar con la investigación de factores adicionales que coadyuven a la degradación de colorantes más estables como el terasil, utilizando oxidantes como el peróxido de hidrógeno y ozono.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fonfria R. & Ribas J. (1990) Ingeniería ambiental: contaminación y tratamiento. Marcombo. (67-76)
2. Walters A. Santillo D. & Johnston, P. (Junio 2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. Laboratorio de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas. (4-24)
3. García G. (2002) Ciencias de la tierra y medio ambiente. Libro electrónico. 11 (1-4)
4. Malato S. Fernández S. Maldonado M. Blanco J. y Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*: 147,(1-59).
5. Chong M. Jin B. Chow C. Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.. *Water Research*, 44 (2997-3027).
6. García. (2002) Ciencias de la tierra y medio ambiente. Libro electrónico. 11 (1-4)
7. Krizanec B. & Majcen A. (2006). Dioxins and Dioxin-like Persistent Organic Pollutants in Textiles and Chemicals in the Textile Sector. *Croatia Chemica Acta*.
8. Wayne C. & Wayne R. (2004) *Photochemistry* Ed. Oxford University Press 9.
9. Pintar, A., Besson, M. & Gallezot, P. (2001). Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. *Applied Catalysis B: Environmental*: 30, 123-139.
10. Sánchez M. (2010). La industria textil en México; Diagnóstico, Prospectiva y Estrategia. Centro de Estudios de Competitividad del ITAM. (1–23)
11. Blackburn.R.S and Burkinshaw.S.M (2002) A greener approach to cotton dyings with excellent wash fastness. Un enfoque más verde al tintado del algodón con excelente durabilidad ante los lavados) *Green Chemistry* 4: (47-52).
12. Lacasse. K, Baumann. W (2004) *Textile Chemicals. Environmental data and facts*. Springer-Verlag ISBN 3-540-40815-0.4

-
-
13. Walters, A., Santillo, D. & Johnston, P. (Junio 2005). El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales. Laboratorio de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas. (4-24)
 14. Garcia-Montano, J., Ruiz, N., Munoz, I., Domenech, X., Garcia-Hortal, J.A., Torrades, F., Peral, J., 2006. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials A* (138, 218-225).
 15. Chemindustry ID: <http://www.chemindustry.com/chemicals/0626201.html>
 16. C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
 17. Scott J.P y Ollis D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environ. Progress*, 14, 88-103 (1995).
 18. Legrini, E. Oliveros y Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
 19. Fujishima A. Zhang X. & Tryk D. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. [63]; (515-582).
 20. Nan M. Jin B. Chow C. & Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology. *En Water Research* [44]; pp 2 9 9 7 - 3 0 2 7.
 21. Jaramillo C. & Taborda G. (2006) La Fotocatálisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*. (71-78)
 22. Vulliet E. Emmelin C. Chovelon J. Guillard C. & Herrmann J.M. (2013) Photocatalytic degradation of the herbicide cinosulfuron in aqueous TiO₂ suspension. *Environ Chem Lett* 1: (62–67).
 23. Ibrahim U. & Halim A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews*, 9[1], (1-12).

-
-
24. Ibrahim U. & Halim A. (18 March 2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide. En *Photochemistry and Photobiology*, 9[1], pp 1-12.
 25. Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1, (1-21).
 26. Furube, A., Asahi, T., Masuhara, H., Yamashita, H., Anpo, M., 2001. Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded TiO₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 336, (424-430).
 27. Giraldo G. & Restrepo R. (2004). Evaluación de la Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista de investigación*.
 28. Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9, 1e12.
 29. Nan M. Jin B. Chow C. & Saint C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology. En *Water Research* [44]; pp 2 9 9 7 - 3 0 2 7.
 30. Arias A. (2010) Caracterización de catalizadores de Pd/TiO₂ por sol-gel usados en reacciones de hidrogenación catalítica en fase líquida. *Revista Latinoamericana de metalurgia y materiales.* 164-180.
 31. Alvares C.G Bolaños P. & Garcia C. (2010) Síntesis y caracterización de alúmina nanométrica. *Boletín de ciencias de la tierra.* Pp 51-59.
 32. Iglesias, J.A. et al "Pd-based (Ce, Zr) Ox-supported catalysis: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimination" *Catalysis today*, 2009. Pp 143, 105-202.
 33. Brinker, C.J. Scherer & G.W. (1991) "Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing" Academic Press. San Diego. Pp. 908.
 34. Schwarz J.A. (1995). *Methods for Preparation of Catalytic Materials* . *Chemical Rev.* [95]; pp 477-510.
 35. Perego & Villa P. (1997) Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, [34]; pp 281-305.

-
-
36. Brinker C.J. Scherer G.W "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. 1990).
 37. Richard C. Brundle C. A. Evans, Jr. Wilson S. (1992). Electron beam instruments. Encyclopedia of Materials Characterization, [6]; pp 117-119.