

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Aplicación de Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 en la degradación del colorante Trucopocor Negro T extra y en la oxidación de sulfuro

David Andrés Toscano Moreno

Ródney Peñafiel, Dr. Ing., Director de Tesis

Tesis de Grado presentada como requisito para la obtención del título de Ingeniero Ambiental

Quito, mayo de 2015

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Aplicación de Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 en la degradación del colorante Trucopocor Negro T extra y en la oxidación de sulfuro

David Andrés Toscano Moreno

Ródney Peñafiel, Dr. Ing.

Director de Tesis

Miembro del Comité de Tesis _____

René Parra, Ph.D.

Miembro del Comité de Tesis _____

Valeria Ochoa-Herrera, Ph.D.

Miembro del Comité de Tesis _____

Ximena Córdova, Ph.D.

Decana de la Escuela de Ingeniería

Colegio de Ciencia e Ingeniería _____

Quito, mayo de 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: David Andrés Toscano Moreno

C. I.: 1717709099

Fecha: Quito, mayo de 2015

Dedicatoria

El presente trabajo está dedicado a las personas que más quiero mi papá, mi mamá y mis hermanas, las mismas que me han enseñado el valor de la vida y la responsabilidad de saberla vivir, además de ser el respaldo permanente en cada etapa de la vida enseñándome que: la persistencia, la constancia y la dedicación a lo que uno ama retribuye de manera positiva en los diferentes aspectos del ser humano. De manera especial a mi padre, madre y abuelos quienes son mis referentes de personas en la vida y a quienes amo con todas mis fuerzas.

Un agradecimiento especial a aquellos amigos que se han mantenido a lo largo del tiempo, quienes han estado presentes en buenos y malos momentos con su amistad incondicional. También un agradecimiento personal a todas aquellas personas con quienes compartí tiempo, esfuerzo y alegría en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental.

Por último a mis profesores: Valeria Ochoa, René Parra a quienes les agradezco todo su conocimiento brindado y su don de seres humanos, y a mi director de tesis Rodny Peñafiel quien con su paciencia y buen ánimo supo impartir su conocimiento y ayuda durante toda la vida universitaria.

Resumen

Este estudio es la continuación de la tesis realizada por Cristina Alarcón y el profesor Rodny Peñafiel de la Universidad San Francisco de Quito para la obtención del título de ingeniería ambiental. El presente estudio muestra la aplicación de dos tratamientos de procesos avanzados de oxidación para la degradación del colorante Trupocor Negro T extra. El primero con el fotocatalizador TiO_2 en suspensión y el segundo teniendo TiO_2 fijado a un sustrato de arena. Se observó que el aumento de la concentración del colorante y el pH con el que los ensayos fueron realizados, influyen directamente en la degradación del colorante Trupocor Negro T extra. A partir de la cinética catalítica de Langmuir – Hinshelwood se obtuvo que a un pH de 5 el valor de r_{max} fuera de $2,646 \text{ mg color L}^{-1}\text{m}^{-1}$, sin embargo con un valor de pH de 9, el r_{max} obtenido fue de $5,814 \text{ mg color L}^{-1}\text{m}^{-1}$. En complemento al ensayo descrito, fue realizado un tratamiento alternativo para la oxidación de sulfuros presentes en el agua.

El aumento en la concentración inicial del colorante presentó una influencia directa en la velocidad de degradación del mismo. Sin embargo, los procesos de adsorción fueron determinantes en los tratamientos, pues la polaridad que exhibe el TiO_2 a diferentes valores de pH influyó en la adsorción del colorante sobre la superficie del mismo impidiendo o ayudando a su degradación. En el caso de la oxidación de sulfuro se observó que el fenómeno de adsorción fue nulo lo que promovió una rápida oxidación del sulfuro. Adicionalmente, se presentó una acumulación de sulfatos en el reactor cuando las concentraciones de sulfuro inicial fueron bajas.

Abstract

This study continues the work developed by the undergraduate thesis project “Wastewater treatment of the tannery dying phase by a physical-chemical system based on advanced oxidation using the semiconductor TiO_2 in the presence of UV light” developed by Cristina Alarcon from Universidad San Francisco de Quito, Ecuador. The present study shows the application of two advanced oxidation treatments for the degradation of the dye *Trupocor Negro T extra*. The first treatment was performed with suspended TiO_2 and the second treatment with sand attached TiO_2 . Results demonstrate that the degradation of the dye will be highly dependent of two variables: the initial concentration of the dye and the pH at which the process occurs. An analysis of the Langmuir – Hinshelwood mechanism was employed to understand the kinetics of the process. This study shows that when the degradation process is developed at pH 5, the r_{max} was $2,646 \text{ mg dye L}^{-1}\text{m}^{-1}$. However, at pH 9 the r_{max} was $5,814 \text{ mg dye L}^{-1}\text{m}^{-1}$. In addition, this research conducted an alternative treatment for the oxidation of sulfides in the effluent. The study concluded that the increase in the initial concentration of dye has direct influence on the degradation rate. Also the adsorption processes are crucial in the treatment, since the polarity of TiO_2 at different pH values impacts the dye adsorption on the surface of this chemical. Regarding the sulfide oxidation, results established that there is not any adsorption phenomenon promoting an oxidation of sulfur. Nevertheless there were accumulations of sulfates in the reactor when low concentrations of sulfide were tested.

Tabla de contenidos

1	Introducción	18
1.1	Contaminación de agua con colorantes	18
1.2	Presencia de sulfuros en aguas residuales.....	19
1.3	Justificación	19
1.3.1	Presencia de colorantes en aguas residuales de curtiembre.....	21
1.3.2	Presencia de sulfuros en aguas residuales	21
1.4	Objetivos	22
1.4.1	Objetivo general	22
1.4.2	Objetivos específicos	22
2	Marco Teórico	23
2.1	Colorantes azoicos	23
2.2	Sulfuros en efluentes de aguas.....	24
2.3	Procesos de oxidación avanzada.....	25
2.4	Elementos principales en la fotocatalisis	26
2.4.1	Generalidades del catalizador.....	27
2.4.2	Estructura de bandas de los semiconductores.....	27
2.5	Fotocatalisis Heterogénea	28
2.5.1	Mecanismo de destrucción de contaminantes	29
2.5.2	Mecanismo de oxidación de sulfuro.....	31
2.6	Parámetros que influyen dentro del proceso de fotocatalisis heterogénea	31

2.6.1	Características del catalizador	31
2.6.2	pH	32
2.6.3	Naturaleza y concentración del contaminante	34
2.6.4	Diseño del reactor	34
2.7	Isotermas de adsorción.....	36
2.7.1	Modelo de adsorción Langmuir.....	37
2.7.2	Cinética fotocatalítica	38
3	Materiales y métodos	39
3.1	Reactivos.....	39
3.2	Métodos analíticos	39
3.2.1	Determinación de longitud de onda.....	39
3.2.2	Regulación de pH	40
3.2.3	Obtención de isoterma de adsorción.....	41
3.2.4	Determinación de la concentración del colorante.....	42
3.2.5	Determinación de la concentración de sulfuro	43
3.2.6	Determinación de la concentración de sulfato.....	43
3.2.7	Fotocatálisis en suspensión.....	44
3.2.7.1	Monitoreo de la concentración del colorante durante el proceso de fotocatálisis en suspensión	46
3.2.8	Fotocatálisis sobre un lecho fijo	46
3.2.8.1	Tratamiento térmico para la fijación de TiO ₂ a la arena	46

3.2.8.2	Funcionamiento reactor PFR para la degradación del colorante y la oxidación del sulfuro	47
3.2.8.3	Monitoreo de la concentración del colorante en el reactor	49
3.2.8.4	Monitoreo de la concentración de sulfuro y sulfato en el reactor	49
3.2.9	Determinación de los valores q_{\max} y K_L para el modelo de adsorción de Langmuir	50
3.2.10	Determinación de los valores r_{\max} y K_{L-H} para la cinética de adsorción de Langmuir – Hinshelwood.....	51
4	Resultados y discusión	52
4.1	Isotermas de adsorción realizadas con el colorante Trupocor Negro T Extra	52
4.1.1	Isoterma de adsorción a pH 5	52
4.1.2	Isoterma de adsorción a pH 7	54
4.1.3	Isoterma de adsorción a pH 9	56
4.2	Ajustes de isoterma al modelo de Langmuir para el colorante Trupocor Negro T extra	58
4.3	Comparación isoterma de adsorción del colorante Trupocor Negro T extra.....	63
4.4	Adsorción del sulfuro al TiO_2	64
4.5	Fotocatálisis heterogénea en suspensión.....	65
4.5.1	Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 5.....	66
4.5.2	Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 7.....	67
4.5.3	Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 9.....	68

4.5.4	Comparación de las velocidades de reacción a diferentes valores de pH	69
4.5.5	Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la degradación en suspensión del colorante.....	71
4.5.6	Comparación de la cinética catalítica de Langmuir – Hinshelwood para el colorante Trupocor Negro Textra.....	73
4.6	Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo	74
4.6.1	Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo para la degradación del colorante Trupocor Negro Textra.....	74
4.6.2	Comparación entre la fotocatalisis heterogénea en suspensión y la fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ fijado en arena.....	76
4.6.3	Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la degradación del colorante Trupocor Negro Textra en suspensión y sustrato fijo	77
4.7	Comparación de datos experimentales con la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood	79
4.8	Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo para la oxidación de sulfuro	80
4.8.1	Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la oxidación en sustrato fijo de sulfuro	82
4.8.2	Generación de sulfatos como producto de la oxidación de sulfuros	85
4.8.3	Balance de masa del azufre	86
5	Conclusiones	89
6	Recomendaciones.....	91
7	Bibliografía.....	92

8	Anexos.....	95
8.1	Resultados de la obtención de longitud de onda.....	95
8.2	Fijación de TiO ₂ a arena	97

Índice de Tablas

Tabla 1	Valores de potenciales de reducción de algunas especies químicas (Litter et al, 2005).....	26
Tabla 2	Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para la obtención de "q"	53
Tabla 3	Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para la obtención de "q" a pH 7	55
Tabla 4	Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para obtención de "q" a pH 9	57
Tabla 5	Valores de q_{\max} y de K_L del ajuste de valores de las isothermas de Langmuir para valores de pH de 5, 7 y 9	60
Tabla 6	Concentraciones de sulfuro a distintas cantidades de TiO ₂ a un valor de pH 12	65
Tabla 7	Valores de R^2 , m y b de las regresiones lineales obtenidas y los valores de r_{\max} y K_{L-H} para los ensayos de degradación a valores de pH de 5,7 y 9.	72
Tabla 8	Datos de velocidad de degradación del colorante con sus coeficientes de correlación a diferentes concentraciones iniciales en un reactor PFR.....	76

Tabla 9 Valores de R^2 , m y b de las regresiones lineales obtenidas y los valores de r_{\max} y K_{L-H} . Para el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión y en sustrato fijo a un valor de pH 9.	79
Tabla 10 Valores de R^2 , m y b de la regresión lineal obtenida y los valores de r_{\max} y K_{L-H} . Para el proceso de fotocatalisis heterogénea en sustrato fijo para degradación de sulfuro a un valor de pH 12	84
Tabla 11 Balance de masa de azufre en el fotoreactor PFR	88
Tabla 12 Coeficientes de correlación a distintos valores de pH y longitudes de onda	96

Indice de Figuras

Figura 1 Fase de tintura y engrase	21
Figura 2 Salto de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción	28
Figura 3 Diagrama del reactor Batch para fotocatalisis en suspensión	45
Figura 4 Diagrama del funcionamiento del reactor PFR	48
Figura 5 Reactor PFR con TiO_2 fijado a arena	48
Figura 6 Isoterma de Adsorción a pH 5.....	54
Figura 7 Isoterma de adsorción a pH 7.....	56
Figura 8 Isoterma de adsorción a pH 9.....	58
Figura 9 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 5 para el colorante Trupocor Negro T extra.....	59
Figura 10 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 7 para el colorante Trupocor Negro T extra.....	59

Figura 11 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 9 para el colorante Trupocor Negro Textra	60
Figura 12 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupocor Negro T extra a pH 5	61
Figura 13 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupocor Negro T extra a pH 7	62
Figura 14 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupocor Negro T extra a pH 9	62
Figura 15 Curvas de degradación de colorante a pH 5	67
Figura 16 Curvas de degradación del colorante a pH7	68
Figura 17 Curvas de degradación del colorante a pH 9	69
Figura 18 Comparación de velocidades de degradación a diferentes valores de pH	71
Figura 19 Linealización de las velocidades de degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión a valores de pH de 5,7 y 9	72
Figura 20 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valores de pH 5,7 y 9	73
Figura 21 Curvas de degradación a un valor de pH 9 en un reactor PFR a diferentes concentraciones iniciales	75
Figura 22 Comparaciones r_0 para fotocatalisis en suspensión y en un sustrato fijo a un valor de pH 9	77
Figura 23 Linealización de las velocidades de degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión y en sustrato fijo a un valor de pH 9.	78

Figura 24 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valor de pH 9 para los tratamientos en suspensión y sustrato fijo.	80
Figura 25 Avance de la degradación de sulfuro a distintas concentraciones iniciales de sulfuro en con TiO_2 fijado a un sustrato y a un valor de pH 12	81
Figura 26 Comparación de velocidades de oxidación de sulfuro diferentes concentraciones iniciales.....	82
Figura 27 Linealización de las velocidades de oxidación para distintas concentraciones iniciales de Sulfuro con TiO_2 fijado a un sustrato a un valor de pH 12	83
Figura 28 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valor de pH 12 para la oxidación de sulfuro con TiO_2 en un sustrato fijo.	84
Figura 29 Avance de la generación de sulfato a distintas concentraciones iniciales de sulfuro con TiO_2 fijado a un sustrato y a un valor de pH 12	86

Lista de Acrónimos

AOP	Siglas en inglés de procesos de oxidación avanzada
Al	Aluminio
BaCl ₂	Cloruro de Bario
BaCl ₂ · H ₂ O	Cloruro de Bario di hidratado
BaSO ₄	Sulfato de Bario
C.I	concentración Inicial
CdS	Sulfuro de Cadmio
Cr	Cromo
DMP	Oxalato de N,N- dimetil-p- fenildiamina
e _{bc}	Electrón en la banda de conducción
Fe	Hierro
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III)
h _{bv}	Hueco en la banda de valencia
H ⁺	Ión de Hidrógeno
H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
IUPAC	Siglas en inglés de International Union of Pure and Applied Chemistry
Mg	Magnesio
Na ₂ S · 9H ₂ O	Sulfuro de Sodio nano hidratado
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sodio
NaCl	Cloruro de Sodio
O ₂ ⁻	Ion Hiperóxido
OH ⁻	Ión Hidróxido
OH*	Radical Hidroxilo
PFR	Plug Flow Reactor (Reator de flujo pistón)
pH	Potencial de hidrógeno
S ₂ ⁻	Ión de sulfuro
Si	Silicio
SO ₄ ²⁻	Ión de Sulfato
TiO ₂	Dióxido de Titanio
UV	Ultravioleta
UV BLB	Ultravioleta de lámpara (Black Light Blue)

V	Vanadio
ZnO	Óxido de Zinc
ZnS	Sulfuro de Zinc
Zr	Circonio

1 Introducción

1.1 Contaminación de agua con colorantes

Los efluentes acuosos que contienen colorantes constituyen uno de los grandes grupos de compuestos orgánicos que representan un peligro ambiental, se estima que del 1 al 20 % de la producción global de colorantes se pierde durante diferentes procesos de tinción liberándose de manera directa al ambiente. Estos efluentes son una fuente de contaminación a la estética de los cuerpos de agua donde se descargan. Pueden dar origen a la producción de subproductos a través de procesos de oxidación, hidrólisis u otras reacciones que se dan en fase acuosa (Konstantinou et al, 2004).

De los colorantes utilizados entre 60 y 70 % son de tipo **azo**, los mismos que son utilizados de manera intensa por varias industrias. Ya que presentan varias características favorables para la tinción como, su rapidez para difuminarse, colores brillantes y su simple aplicación, además hay que señalar que efluentes con contenido de colorantes que se liberan al ambiente son tóxicos, posiblemente cancerígenos y no biodegradables (Kansal et al, 2009). Este tipo de colorantes presenta cierta estabilidad pues han sido diseñados para evitar su desvanecimiento ante reacciones químicas y oxidación inducidas por la luz (Venkata et al, 2003). Bajo estas condiciones los tratamientos convencionales resultan inadecuados para la remoción de los colorantes en aguas residuales (Akpan, 2009).

La mayoría de los tratamientos que se tiene en la actualidad no degradan el colorante de las descargas de agua, los tratamientos físicos convencionales como, adsorción en carbón activado, ultrafiltración, ósmosis inversa e intercambio iónico con resinas, no logran la degradación del colorante y solo hay una transferencia de la fase acuosa, se debe tomar en cuenta que en el caso de filtración por membranas el colorante se queda en el concentrado y no en fase sólida. Estos tratamientos pueden conllevar la generación de lodos con

contenido de colorantes y la necesidad de regeneración de los materiales que absorbieron el colorante, lo que incrementa los costos del tratamiento que se da a este tipo de efluentes (Konstantinou et al, 2004).

1.2 Presencia de sulfuros en aguas residuales

De manera general podemos encontrar sulfuros en aguas subterráneas de origen volcánico. Sin embargo, también se puede encontrar en aguas residuales, como consecuencia de la descomposición de la materia orgánica presente en residuos industriales, los cuales proceden de la reducción bacteriana de sulfatos (APHA, 1992).

La presencia de sulfuros en los efluentes de aguas residuales es fuente de varios inconvenientes, pues se tiene la generación de malos olores, efectos tóxicos sobre el ser humano y problemas de corrosión. El sulfuro de hidrógeno puede ser detectado ha concentraciones bajas, pues tiene un olor nauseabundo, también existe un grado de toxicidad para el ser humano llegando incluso a ser más tóxico que el monóxido de carbono, además de promover en sistemas de alcantarillado problemas de corrosión. (Chaturong et al, 2004)

1.3 Justificación

Con el paso de los años, la sociedad ha ido tomando conciencia sobre el recurso agua del que dispone, de esta manera las descargas de aguas residuales tanto de las industrias como de los centros poblados han sido temas de preocupación en las últimas décadas (Domènech et al, 1985).

Bajo este panorama ha sido necesario la creación de regulaciones, que buscan conservar el recurso agua, además de la implementación de distintos procesos: físico- químico y

biológico para el tratamiento de efluentes industriales de tal manera que las descargas puedan cumplir con la legislación existente (Domènech et al, 1985).

Sin embargo, muchas veces los parámetros de descarga del agua residual no cumplen con los tratamientos convencionales de tipo biológico, pues puede existir la presencia de compuestos orgánicos no biodegradables que no pueden eliminarse en estos procesos. La implementación de diferentes tecnologías que disminuyan de manera eficiente la contaminación del agua es necesaria. Así se ha recurrido de manera general a los llamados Procesos de Oxidación Avanzada AOP (que son las siglas en inglés de Advanced Oxidation Process)(Domènech et al, 1985).

En un estudio anterior realizado por Cristina Alarcón y Ródney Peñafiel se realizaron varios experimentos para evaluar la degradación del colorante azoico Trupocor T extra en un sistema físico-químico basado en un proceso de oxidación avanzada con un semiconductor, en este caso TiO_2 en presencia de luz UV. En dicho estudio se evaluó la degradación del colorante en un reactor Batch teniendo al TiO_2 en suspensión y también en un reactor PFR teniendo al TiO_2 fijado a un sustrato de arena. En dichos ensayos se evidenció la degradación del colorante mediante los dos tratamientos, siendo el tratamiento con TiO_2 fijado en arena el de más alta remoción del colorante (Alarcón, 2014).

A partir de estas observaciones, se presenta en la siguiente disertación, un estudio de la influencia del pH en el fenómeno de adsorción del colorante Trupocor Negro T extra y sulfuro de agua residual sintética sobre la superficie del TiO_2 , además se estudia la influencia del pH y las concentraciones iniciales del colorante sobre la degradación del colorante Trupocor Negro T extra, aplicando un tratamiento de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 en suspensión y con TiO_2 fijado a un lecho de arena, y finalmente se estudia la influencia que puede tener las variaciones de concentraciones iniciales de sulfuro, en la

oxidación del mismo, por fotocatalisis heterogénea fijado a un lecho de arena a un valor de pH 12.

1.3.1 Presencia de colorantes en aguas residuales de curtiembre

Dentro del proceso de curtiembre se tienen varias operaciones unitarias, sin embargo es de interés de este estudio el proceso de teñido, donde se utiliza el colorante Trupocor Negro T extra, el cual es un colorante Triazoico. En la **Figura1** se observa el diagrama de este proceso. Donde se tiene: el ingreso piel curtida, agua, tintes, ácidos, grasas y aceites. Dando como resultado piel teñida y engrasada, además la generación de aguas residuales, la cual tiene residuos de curtido, tintura y engrase (Alarcón, 2014).

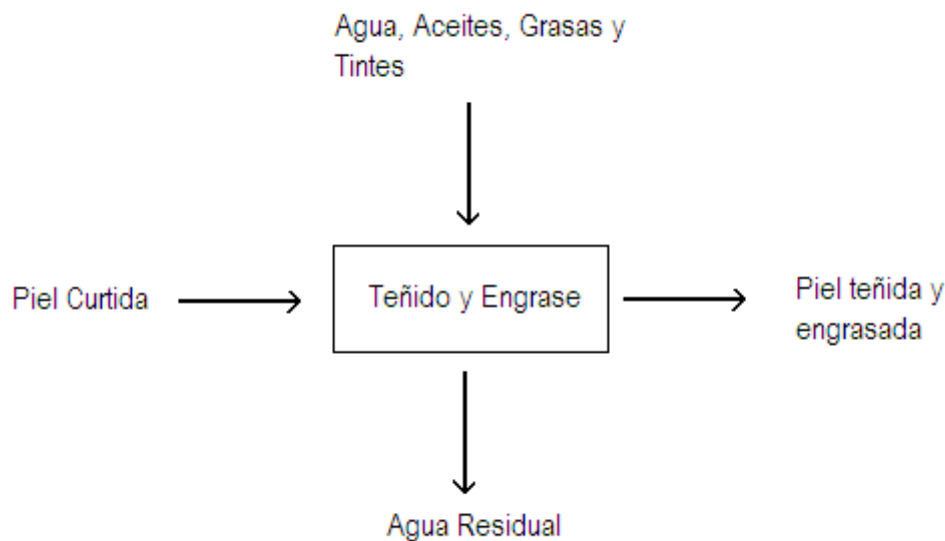


Figura 1 Fase de tintura y engrase (Alarcón, 2014)

1.3.2 Presencia de sulfuros en aguas residuales

Es de interés en el presente estudio, presentar una alternativa viable para la oxidación de sulfuro presente en un efluente de agua. La presencia de sulfuro de hidrógeno en efluentes de agua puede ocasionar varios problemas como: la generación de malos olores, tener un grado de toxicidad para las personas que trabajan en los sistemas de alcantarillado y la

corrosión de sistemas de drenaje (Cadena et al, 1988). El sulfuro de hidrógeno es un compuesto incoloro y al incorporarse al ambiente en forma de gas posee un olor fétido, similar al de huevos podridos. Esta característica advierte de manera rápida su presencia en el aire. En los sistemas de drenaje, al tener una atmósfera con sulfuro de hidrógeno este se adsorbe sobre las paredes húmedas de la red de alcantarillado, en las que se produce una serie de reacciones químicas y biológicas dando como resultado la generación de ácido sulfúrico. Posteriormente el ácido sulfúrico reacciona con el cemento del concreto de las líneas de alcantarillado produciendo la corrosión de las mismas(Nielsen et al, 2006).

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Tratar agua residual sintética elaborada a partir del colorante Trupocor Negro T extra y agua residual sintética con sulfuro, mediante el uso de un proceso de oxidación avanzada con el uso de TiO_2 como fotocatalizador en presencia de luz UV.

1.4.2 Objetivos específicos

- Establecer la influencia de la variación del pH en la adsorción del colorante Trupocor Negro T extra sobre la superficie del catalizador TiO_2 .
- Evaluar la adsorción de sulfuro a pH 12 sobre la superficie del TiO_2 .
- Determinar la influencia de las concentraciones iniciales del colorante y del pH sobre la velocidad de degradación del Colorante Trupocor Negro T extra sobre la degradación fotocatalítica en suspensión.
- Estudiar la degradación del Colorante Trupocor Negro T extra mediante fotocátalisis con TiO_2 fijado sobre arena y compararlo con el tratamiento de fotocátalisis en suspensión.

- Determinar la influencia de las concentraciones de sulfuro sobre la velocidad de degradación del mismo, durante un tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 fijado sobre arena.

2 Marco Teórico

2.1 Colorantes azoicos

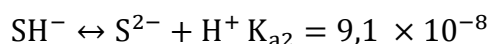
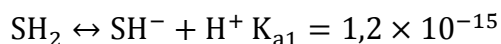
El uso de este tipo de colorantes es generalizado, su principal característica es poseer uno o varios grupos azos en su estructura molecular, el grupo azo se caracteriza por tener un enlace insaturado de dos moléculas de nitrógeno ($-\text{N}=\text{N}-$ grupo azo), y es el encargado de dar color (grupo cromóforo), a su vez estos pueden unirse a un grupo alifático o aromático (Gonzales, 2006).

En la industria del curtido, uno de los principales problemas son los colorantes que se utilizan para la tintura. Estos compuestos tienen gran estabilidad, por lo cual la degradación del mismo se da primero por la reducción del grupo azo, sin embargo en este paso se da la generación de grupos intermedios como aminas aromáticas, las cuales pueden ser cancerígenas (Gonzales, 2006).

Si los colorantes azoicos ingresan al ser humano por ingesta, son degradados en el interior del tracto intestinal teniendo como resultado la generación de diferentes aminas aromáticas y alifáticas, que presentan un problema para la salud, pues son de naturaleza cancerígena y mutagénica (Wingrove et al, 1999).

2.2 Sulfuros en efluentes de aguas

La presencia de sulfuros en una disolución acuosa presenta los siguientes equilibrios químicos:



(Águila et al, 2003)

Como se puede observar en las constantes de hidrólisis, el sulfuro de hidrógeno es un ácido muy débil, así a valores de pH = 7, el 50% de los sulfuros están en la forma de H₂S, pero la cantidad de esta especie química disminuye a medida que aumenta el valor de pH. Una vez que se estabiliza a pH= 9, ya no se tiene la especie química H₂S. Si el pH de la solución sigue aumentando también aumenta la cantidad de la especie química S²⁻ (Águila et al, 2003).

Caso contrario si el pH de la solución acuosa tiene valores inferiores a 8 se origina la formación de vapores H₂S desde la mezcla que se tiene. Esto se debe a que el sulfuro de hidrógeno tiene una solubilidad muy baja en agua. Este fenómeno hace que la manipulación de disoluciones acuosas que tengan presencia de sulfuro de hidrógeno sea delicada, pues a una concentración de 140 mg/m³ puede originar náuseas y conjuntivitis, y a exposiciones mayores a 280 mg/m³ puede originar parálisis respiratoria, pérdida de consciencia hasta la muerte (Águila et al, 2003).

2.3 Procesos de oxidación avanzada

Las AOPs, son procesos fisicoquímicos que tienen la capacidad de generar y usar especies transitorias poderosas como el radical hidroxilo (OH^*), que pueden llegar a poseer una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. La generación de este radical puede darse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) u otras formas de energía (Doménech et al, 2001).

La eficiencia de este tipo de proceso está sustentada termodinámicamente, la viabilidad para que se produzca una reacción de manera espontánea está acorde al potencial de reducción de las especies que intervengan en una reacción dada, para ello se hace uso de los potenciales estándares de reducción, los cuales indican la probabilidad relativa de que se lleven a cabo las semi-reacciones de reducción, así la definición de potencial de reducción se establece como la capacidad que tienen los elementos para aceptar electrones o para reducirse (Chang, 2002).

En la fotocatalisis heterogénea, las velocidades de oxidación que se tienen son altas, esto se da gracias a la participación de radicales, en este caso el radical hidroxilo (OH^*), el cual tienen propiedades adecuadas para atacar a varios compuestos orgánicos, es un oxidante no selectivo, por lo que su potencial de reducción es alto. A continuación se muestra una tabla con varios potenciales redox de algunos agentes oxidantes, donde se muestra la viabilidad termodinámica de la que se hablaba en el párrafo anterior (Doménech et al, 2001).

Tabla 1 Valores de potenciales de reducción de algunas especies químicas (Litter et al, 2005)

Especie	E⁰(V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78

Para una semi-reacción donde se conoce de antemano los potenciales de reducción de las especies que intervienen en esta, si el potencial de reducción de una especie dada es más positivo en comparación con otra especie química que intervendrá en la reacción, se tiene que dicha especie es un mejor aceptor de electrones, por el contrario, si la especie que interviene en la semi-reacción tiene un potencial de reducción más negativo, esta especie es un mejor donador de electrones, así mientras más alejados estén los potenciales de reducción de las especies que intervienen en una reacción, la probabilidad de que ocurra la reacción aumenta. (Chang, 2002).

2.4 Elementos principales en la fotocatalisis

En la fotocatalisis heterogénea varios factores influyen en el desempeño del proceso, sin embargo antes de ahondar en los mismos, es necesario conocer las características que tienen un fotocatalizador, el cual es un semiconductor donde ocurren diferentes procesos en el momento que es incidido por luz UV.

2.4.1 Generalidades del catalizador

El proceso de fotocatalisis está basado en la transferencia de carga a través de la región interfacial entre el catalizador y la solución acuosa. En esta región se llevan a cabo los principales procesos de degradación del contaminante. A continuación se presenta una explicación de la teoría de bandas donde se describe el comportamiento del semiconductor en la fotocatalisis heterogénea.

2.4.2 Estructura de bandas de los semiconductores

Al tener cierta cantidad de masa de un semiconductor, podemos afirmar que el número de átomos que se encuentra en esta cantidad es muy grande, el número de orbitales moleculares que se tienen en dicha cantidad también es muy grande. Estos orbitales tienen energías muy parecidas, la mejor descripción para este solapamiento de orbitales es la de una “banda”. Estos niveles energéticos “llenos”, donde se encuentran los electrones de valencia constituyen la banda de valencia. En la parte superior de los niveles energéticos se encuentran los orbitales deslocalizados y vacíos, los cuales a su vez forman un solapamiento, a este conjunto de niveles “vacíos” muy cercanos entre sí reciben el nombre de banda de conducción.

En un semiconductor el espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy pequeño. Por ello es posible suministrar la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (Chang, 2002). Este suministro de energía esta dado por la incidencia de fotones sobre la superficie del catalizador cuando este ha sido irradiado con luz UV (Hermann, 2001), una vez que se ha promovido un electrón a la banda de conducción se produce un hueco en la banda de valencia, ver **Figura 2**. Tanto el electrón que se ha promovido como el hueco que se ha generado son portadores libres de cargas opuestas (Chang, 2002). Se tiene pares electrones

– hueco, cuya vida media está en el rango de los nanosegundos (Litter et al, 2005). Los cuales pueden recombinarse si no existe un campo eléctrico. Si existiese un campo eléctrico la recombinación se suprimiría parcialmente, ya que el campo eléctrico separaría a los electrones de los huecos del material (Chang, 2002).

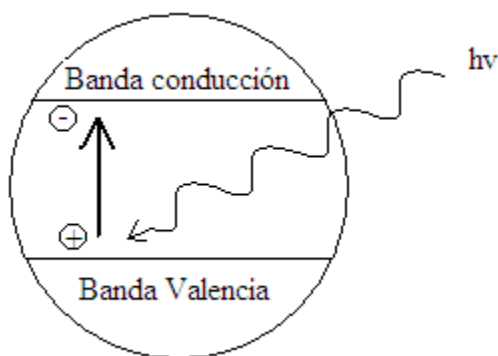


Figura 2 Salto de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción

2.5 Fotocatálisis Heterogénea

El término fotocatalisis fue definido por la IUPAC en 1988 como “una reacción catalítica que involucra absorción de luz por un catalizador o por un sustrato”. La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada, el cual utiliza un semiconductor fotoquímicamente activo. El fotocatalizador se caracteriza por tener la capacidad de absorber simultáneamente dos reactantes, los cuales pueden reducirse y oxidarse (Garriga, 2007). Así, fotocatalisis heterogénea es un proceso en el cual un sólido; en este caso un fotocatalizador, absorbe de manera directa o indirecta cierta cantidad de energía radiante la cual puede ser visible o UV. Entre el catalizador y la solución se encuentra la región interfacial, lugar donde se dan las reacciones de destrucción del contaminante sin que el catalizador sufra cambio alguno. Se sabe que el semiconductor llega a excitarse de dos formas:

1.- Excitación directa del semiconductor, donde el catalizador absorbe de manera directa los fotones usados en el proceso.

2.- Excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que son capaces de colocar electrones en el catalizador (Doménech et al, 2001).

Por ejemplo para el TiO_2 , la cantidad de energía necesaria para promover un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es de aproximadamente 3.2 V, equivalente a 400 nm de longitud de onda de luz, en consecuencia se puede decir que el TiO_2 puede ser activado en las cercanías del UV (300 – 400nm). Tanto el hueco que se ha generado en la banda de valencia como el electrón que ha sido promovido a la banda de conducción pueden llegar a recombinarse en el sólido. En la superficie externa, tanto el electrón que ha sido excitado como el hueco toman parte en reacciones redox, con especies adsorbidas como: agua, OH^- , compuestos orgánicos y oxígeno. Los radicales hidroxilos se forman por una serie de reacciones entre los huecos de la banda de valencia con agua (H_2O) o con OH^- . Mientras que los electrones que se encuentran en la banda de conducción toman parte en reacciones con el oxígeno adsorbido para producir O_2^- , el cual también puede llegar a participar en la producción de peróxido de hidrógeno y $\text{OH}\bullet$ o con H^+ para producir H_2 (Suri et al, 1993).

2.5.1 Mecanismo de destrucción de contaminantes

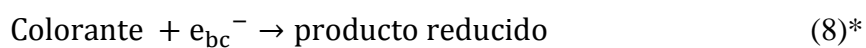
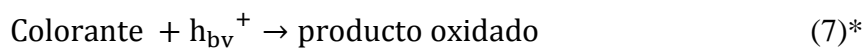
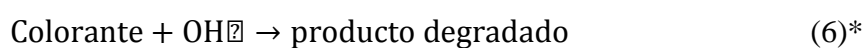
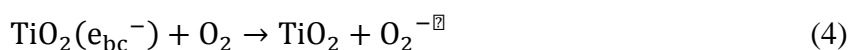
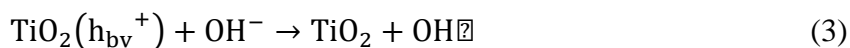
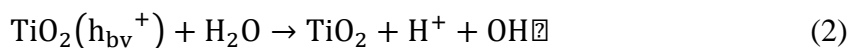
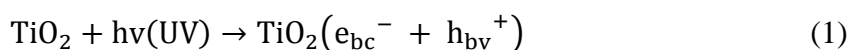
En el apartado anterior se explicó cómo inicia el proceso de fotocatalisis, en este apartado se detalla los mecanismos de reacción general que siguen luego del salto del electrón a la banda de conducción y el “hueco” generado en la banda de valencia.

El objetivo de haber generado el salto del electrón es lograr que este participe en una reacción de reducción, mientras que el “hueco” generado deberá participar en una reacción de oxidación. El excitar electrones podría contribuir a una reacción de reducción con

aceptores de electrones como: sustancias orgánicas, colorantes, O_2 que puede estar adsorbido en la superficie del catalizador o disuelto en el agua, logrando que este último (O_2) pueda reducirse a $O_2\cdot^-$, el cual es un radical (Akpan et al, 2009).

Mientras que la foto generación de “huecos” logran oxidar moléculas orgánicas de la forma R^+ o reaccionar con las especies OH^- o H_2O , oxidando los mismos hasta llegar a la formación del radical $OH\cdot$, el cual es el responsable de la degradación de las sustancias orgánicas como los colorantes, este radical exhibe un fuerte potencial reducción (+2,8V) (Akpan et al, 2009).

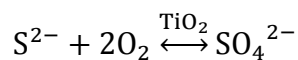
A continuación se muestra las reacciones descritas anteriormente, en donde el catalizador utilizado es el TiO_2 y la sustancia orgánica a degradar es un colorante:



En las semi-reacciones escritas se tiene que $h\nu$ es la energía requerida para excitar el electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción(Akpan et al, 2009).

2.5.2 Mecanismo de oxidación de sulfuro

En este caso particular la oxidación del sulfuro a sulfato se da de la siguiente forma.



Donde el ión S^{2-} reacciona con el oxígeno presente en la solución acuosa siendo el TiO_2 el catalizador para la reacción, obteniendo así Sulfato en forma acuosa (Gilberto et al, 2005).

2.6 Parámetros que influyen dentro del proceso de fotocátalisis heterogénea

2.6.1 Características del catalizador

Como se mencionó anteriormente el catalizador utilizado en el proceso es un semiconductor, la eficiencia del mismo está dada por la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción que presenta dicho semiconductor. En base a esto, se da la definición de banda de energía prohibida, que es la cantidad de energía, expresada en eV, para que un electrón salte desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (Garriga, 2007) .

Los semiconductores como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , y ZnS actúan como sensibilizadores para procesos redox que han sido inducidos por luz, esto se debe a la estructura electrónica de los átomos del metal en la combinación química, la cual se caracteriza por el llenado de las bandas de valencia y el vaciado de las bandas de conducción (Hoffman et al, 1994).

Existe una gran variedad de semiconductores presentes en la naturaleza, sin embargo se rescata que el TiO_2 ha mostrado un mayor éxito en la aplicación de las POAs, pues presenta procesos fotoinducidos, los que se deben a la característica de la banda de energía prohibida de este compuesto, también conocida como “band gap”, si hay un incidencia de

fotones sobre la superficie del TiO_2 y poseen una energía más alta que el “band gap” estos pueden ser absorbidos y como se ha mencionado anteriormente se logra promover electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (Garriga, 2007).

El TiO_2 , se lo encuentra de forma comercial como un polvo ultra-fino, cuyo tamaño de partícula promedio está entre 50 y 100 nm, además es el material que se utiliza comúnmente en las plantas de tratamiento de aguas, sin embargo su uso se ha extendido en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire. Al tener una variedad de aplicaciones dentro de las POAs, es necesario explicar las distintas formas en las que se encuentra el TiO_2 en la naturaleza (Hoffman et al, 1994).

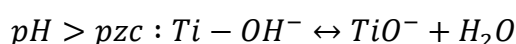
Las materias primas que se utilizan para la elaboración del TiO_2 son: ilmenita, rutilo, rutilo sintético y anatasa natural. La ilmenita tiene un 43 – 61 % de TiO_2 y entre 34 – 49 % de óxido de hierro, se la encuentra en depósitos naturales primarios. El rutilo se lo extrae de arenas de río, las cuales tienen una composición entre el 90 y 98 % de rutilo junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, se hace una extracción del hierro y se conserva la forma de la partícula. La anatasa natural tiene un contenido de TiO_2 que varía entre el 30 – 40 % (Candal et al, 2000).

2.6.2 pH

Los diferentes compuestos orgánicos que se encuentran en las aguas residuales pueden presentar una gama de diferencias como puede ser el comportamiento de especiación (carga que posean), la solubilidad en el agua y la hidrofobicidad (La Grega et al, 2001). Muchos de los compuestos no presentan ningún tipo de carga en condiciones típicas de agua natural o de las aguas residuales, sin embargo otros pueden presentar una amplia variación en su especiación y en sus propiedades físico químicas (La Grega et al, 2001).

El valor de pH del ambiente acuático donde se da el proceso de fotocátalisis tiene un papel importante en la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, pues determina la carga superficial del fotocatalizador. La interacción electrostática entre la superficie del semiconductor, las moléculas del solvente, el sustrato donde puede estar fijado el catalizador y la carga de los radicales que se forman durante la oxidación fotocatalítica depende fuertemente del valor de pH. De esta forma, se tiene una influencia directa en el fenómeno de adsorción entre el contaminante y el catalizador, por ende influencia en la oxidación fotocatalítica de los contaminantes (Blanco et al S. M., 2006).

Así, la influencia del pH en el proceso de fotocátalisis promueve cambios en la carga superficial del catalizador, como en el estado de ionización que puede presentar las moléculas orgánicas del contaminante. Para valores de pH que se encuentran sobre el p_{zc} punto isoeléctrico del titanio (valor de pH en el cual la carga eléctrica del TiO_2 es nula), la carga de la superficie del catalizador es negativo, de manera opuesta si el valor de pH es menor que el p_{zc} , la carga de la superficie del catalizador se vuelve positiva.



De esta manera se ha visto que algunos compuestos orgánicos que tienen una carga positiva logran adsorberse con facilidad cuando la superficie del catalizador se encuentra con carga negativa, logrando impregnarse en el catalizador.

Al afectar las propiedades superficiales del catalizador y a la configuración química del compuesto a degradar, se observan alteraciones en la velocidad de degradación del contaminante. En este caso particular se debe citar que el TiO_2 P25 Degussa tiene un unto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 (Blanco et al S. M., 2006).

2.6.3 Naturaleza y concentración del contaminante

La variedad de aplicaciones que tiene la fotocatalisis heterogénea y la viabilidad de dichas aplicaciones hacen que la misma sea un proceso que demande un estudio individualizado del agua residual a tratar. Sin embargo, se identifica ciertas directrices generales que permiten determinar la posible aplicación de la fotocatalisis heterogénea y que dependen del contaminante que se vaya a tratar:

Concentración máxima orgánica.- Los procesos de foto-degradación resultan ser eficientes si la concentración del contaminante a tratar es baja o media, si bien esto varía con la naturaleza del contaminante, es conveniente tratar concentraciones del contaminante que sean menores a 1g L^{-1} (Blanco et al S. M., 2006).

Contaminantes no biodegradables.- A pesar que los tratamientos biológicos son viables económicamente, existen contaminantes que no son susceptibles de una biodegradación, así los procesos foto catalíticos resultan ser atractivos para la oxidación de este tipo de contaminantes (Blanco et al S. M., 2006).

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas complejas de naturaleza orgánicas.- Muchos de los procesos avanzados de oxidación tienen una nula selectividad cuando se degrada una mezcla compleja de contaminantes, esta particularidad le permite tener ventajas comparativas cuando es necesario tratar mezclas complejas de contaminantes orgánicos (Blanco et al S. M., 2006).

2.6.4 Diseño del reactor

Se tiene varios factores al momento del diseño del reactor, al tener un catalizador en fase sólida el diseño del reactor se complica pues se tiene que cumplir varias condiciones para lograr el adecuado funcionamiento del mismo. Se debe conseguir un adecuado contacto

entre la fase líquida y el catalizador (de manera general se recomienda tener una elevada área superficial del catalizador por unidad de volumen del reactor), además se debe lograr una adecuada exposición del catalizador a la luz, logrando optimizar la luz en el interior del reactor.

De manera general, en el laboratorio se logra establecer los parámetros más adecuados para observar el funcionamiento del proceso que se está realizando, no se llega a enfocar mayor atención en el tipo de reactor con el que se está trabajando a esta escala, se observa también que un porcentaje de los fotones que se utilizan en el tratamiento no llegan a cumplir su función, teniendo finalmente un reactor que resulta ineficiente desde este punto de vista. Así, mediante dispositivos experimentales en los que no importa la eficiencia del reactor, se consiguen las condiciones idóneas que permiten la reproducción de los resultados y un conocimiento exhaustivo de la influencia de todos los parámetros importantes en el sistema (Blanco et al, 1985).

Una vez que se ha logrado determinar las condiciones adecuadas para el funcionamiento del reactor, las condiciones básicas con las que debe contar el mismo son: La disposición del catalizador, concentración e iluminación del catalizador, tiempo de residencia (Blanco et al, 1985).

La *disposición del catalizador* está determinada por la forma en la que esté dispuesto en el reactor ya sea en suspensión o se encuentre fijado a un soporte inerte, en el último caso es necesario conocer ciertas ventajas pues se evita la separación del TiO_2 posterior al tratamiento y la recuperación del mismo en condiciones adecuadas que permitan su reutilización. Sin embargo, existen varias desventajas como son: la disminución de superficie del TiO_2 , pues se tiene menos sitios activos del catalizador. También se dificulta conseguir una adecuada iluminación, lo cual es un problema cuando se pretende trabajar con radiación solar; se tiene también pérdida de carga en el interior del reactor, debiendo

implementar sistemas de bombeo de mayor potencia que permitan un flujo continuo en el interior del reactor, esto repercutiría en el aumento de costos de operación ya que se requiere una mayor cantidad de energía (Blanco et al, 1985).

En cuanto a la *concentración del catalizador* se tienen una extensa variedad de resultados en la bibliografía, sin embargo se debe tener en cuenta que la forma en que la radiación logra atravesar el reactor es el factor fundamental para determinar la concentración óptima del mismo, pues se puede dar el caso de “apantallamiento” en el cual, al tener una concentración elevada de TiO_2 , la velocidad de la reacción que se tiene disminuye, pues existe una opacidad en la solución donde se encuentra el catalizador, de esta manera se impide que cierta fracción del catalizador no pueda ser iluminada. Otro parámetro a tener en cuenta si se trabaja en con un catalizador en suspensión es evitar tener sedimentación del catalizador (Blanco et al, 1985).

Finalmente en cuánto al *tiempo de residencia* el cual puede definirse como la cantidad de tiempo que un determinado volumen va a estar expuesto a la radiación en el interior del reactor, debe considerarse que dicho tiempo sea el requerido para completar el proceso de degradación de un contaminante en específico, lo cual podría implicar en algunos casos la recirculación del flujo por el reactor, por ejemplo, puede darse el caso donde la luz solar es la fuente de radiación, al no ser la misma controlable se podría considerar la recirculación para garantizar la eficiencia del proceso(Blanco et al, 1985).

2.7 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción toma lugar en la superficie de un sólido y está dado por el movimiento de un compuesto de una fase a otra a través de la interface sólido – líquido. Así, el fenómeno de adsorción en un sistema sólido-líquido se da por la separación del soluto de la solución y la concentración de este en la superficie del sólido, teniendo un

equilibrio dinámico sobre la superficie del sólido a una temperatura fija. Cuando se ha alcanzado el equilibrio en el sistema sólido – líquido, el repartimiento del compuesto tanto en la fase sólida como en la fase líquida se encuentra definido y se expresa como “q” que es la masa del compuesto adsorbido sobre la superficie del sólido por unidad de peso del sólido. Este parámetro está en dependencia directa de “C” que es la concentración del compuesto en fase líquida una vez que se ha alcanzado el equilibrio (La Grega et al, 2001).

2.7.1 Modelo de adsorción Langmuir

Se lo llama así, en memoria del físico-químico estadounidense Irving Langmuir (1881 – 1957), quien la propuso por primera vez, ganador del Premio Nobel de Química, en 1932 por su aporte en el área de química de superficies (Fogler, 2008).

Este modelo es aplicable cuando el fenómeno de adsorción se da en una capa simple, mono capa. Para ello se debe tener en cuenta la siguiente suposición, en la que se afirma que el sitio activo del catalizador, (que es un punto específico sobre la superficie del catalizador que logra formar fuertes enlaces químicos con un átomo a una molécula adsorbida), experimenta la misma atracción hacia un átomo o molécula que podría chocar contra cualquier otro sitio activo (Fogler, 2008), es decir que existe una distribución uniforme de energías de adsorción en la superficie del catalizador.

Cabe señalar que la ecuación de Langmuir supone una adsorción máxima, se ha formado una mono capa, es decir que se ha logrado tener una saturación de moléculas de soluto sobre la superficie del catalizador, y que la energía de adsorción es constante. Y esta dada por la siguiente expresión (Fogler, 2008).

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} = \frac{K_L C}{K_L C + 1}$$

Donde, θ es la fracción del área cubierta del catalizador por los átomos o moléculas del adsorbato, q es la concentración del soluto que se ha adherido a la superficie del catalizador por unidad de masa del catalizador, q_{\max} es la concentración máxima del soluto que puede haberse adsorbido en el catalizador por unidad de masa del catalizador, K_L es la constante de Langmuir y el término C es la concentración de la solución del adsorbato (Fogler, 2008).

De la Ecuación anterior se puede derivar la siguiente ecuación:

$$q = q_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

2.7.2 Cinética fotocatalítica

Una buena aproximación para el modelo cinético, es el enfoque Langmuir – Hinshelwood, el que es derivado de varios conceptos propuestos por Hinshelwood y que están basados en los principios de Langmuir para la adsorción. Este modelo cinético permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:

$$r = r_{\max} \left(\frac{K_{L-H} \cdot C}{1 + K_{L-H} \cdot C} \right)$$

Donde r expresa la velocidad de reacción, r_{\max} expresa la velocidad de reacción máxima del proceso fotocatalítico, K_{L-H} es la constante de equilibrio de adsorción del adsorbato en la superficie del catalizador y C es la concentración del adsorbato (Peñafiel, 2014).

3 Materiales y métodos

A continuación se describen la metodología utilizada para el desarrollo de la presente investigación. En donde se llevo a cabo varios métodos analíticos con el fin de determinar: la longitud de onda con la cual se puede medir la concentración del colorante, isoterma de adsorción del TiO_2 a diferentes valores de pH, la medición de la degradación del colorante tanto con TiO_2 en suspensión como con TiO_2 fijado a un sustrato, monitoreo de las concentraciones de sulfuro y sulfato.

3.1 Reactivos

En el desarrollo de la investigación se uso los siguientes reactivos: Dióxido de Titanio (TiO_2) en fase cristalina anatasa (estructura octaédrica) elaborado por la empresa alemana Degussa, Colorante Trupocor Negro T extra obsequiado por la empresa Ecuapiel, Ácido clorhídrico al 4% (V/V) e hidróxido de sodio 1N, los dos reactivos elaborados por la empresa alemana Merck KGaA. También se utilizó $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que tenía un grado de pureza del 99%, sulfato de amonio y hierro (III), cloruro de zinc (2%), DMP (oxalato de N,N- dimetil-p- fenildiamina) (>99%) se obtuvo de J.T. Baker (Zedelgem, Bélgica), y cloruro de Bario, distribuidos por la empresa ecuatoriana H.V.O

3.2 Métodos analíticos

3.2.1 Determinación de longitud de onda

Para determinar la longitud de onda a la cual se debe trabajar se utilizó el colorímetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA) y una solución agua sintética de 20 mg L^{-1} del colorante Trupocor Negro T extra. Para realizar dicha determinación se procedió de la siguiente manera:

- 1) Se colocó en un tubo de ensayo 5 ml de agua sintética, el cual es colocado en la celda del colorímetro a una longitud de onda arbitraria obteniendo un valor de absorbancia, este procedimiento se repite varias veces, realizando un barrido por varias longitudes de onda y obteniendo diferentes valores de absorbancia.
- 2) Con los datos de longitudes de onda y de las absorbancias de cada una de estas, se realiza un gráfico de dispersión, colocando en el eje de la abscisas (eje X) los valores de la longitud de onda y en el eje de las ordenadas los valores de absorbancia (eje Y).

Este procedimiento se lo realiza para valores de pH de 5,7 y 9. Si se tuvieran varias longitudes de onda con las que se puede trabajar es necesario determinar con curvas de calibración cuál de estas arrojan una menor correlación con los datos que se genera.

Nota: los resultados de la determinación de longitud de onda se presentan en la sección de Anexos.

3.2.2 Regulación de pH

Para regular el valor de pH se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Se utilizó un microprocesador de medición de pH (pH 211, Hanna Instruments, USA) al cual se conecta un potenciómetro de marca (WTW, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Gem) de membrana de vidrio.
- 2) Para la disminución de pH se dosificó en las soluciones de agua sintética a tratar: ácido clorhídrico 4% (V/V) y para el aumento del valor de pH se usó una base de hidróxido de sodio hidróxido de sodio 1N.

3.2.3 Obtención de isoterma de adsorción

En la obtención de las isotermas de adsorción se sigue los siguientes pasos:

- 1) En un vaso de precipitación se prepara 500 ml de una solución de agua sintética con el colorante Trupocor Negro T Extra, de la cual se conoce su concentración inicial, se añade a la misma una determinada cantidad de TiO_2 y se mezcla de manera uniforme en un ambiente oscuro.
- 2) A la par de este procedimiento se fija el valor de pH con el que se quiere trabajar, en este caso se realizaron experimentos con valores de pH 5, 7 y 9
- 3) Una vez mezclado y fijado el pH se coloca dicha solución en un envase de 500 mL llenando el mismo hasta el tope, se cierra el embase de forma hermética y se lo aloja en un espacio apartado y oscuro durante 24 horas.
- 4) Al cabo de las mismas se toma una muestra de la solución, se mide el pH el cuál no debió variar y se mide la concentración del colorante que se tiene en la solución.
- 5) Para la gráfica de la isoterma se debe realizar el cálculo de q que muestra la cantidad de colorante que ha logrado adherirse al catalizador. Y se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$q = [(C_i - C_f)V]/MC$$

Donde:

- q , es la cantidad del colorante en masa que ha logrado adsorberse por unidad de masa al catalizador.
- C_i , es la concentración inicial de la solución antes de la mezcla con TiO_2 .
- C_f , es la concentración final de la solución una vez que se ha mezclado con TiO_2 y luego de 24 horas.

- V, es el volumen del recipiente donde se dispuso la solución durante las 24 horas.
- MC, es la masa del catalizador que se colocó en la botella.

Este procedimiento se lo realiza en recipientes del mismo volumen y forma, para varias muestras de agua sintética que contengan la misma concentración inicial de colorante Trupocor Negro T extra y el mismo valor de pH, solo se varía las cantidades de TiO₂ en cada una de las soluciones de agua sintética.

- 6) Se realiza un gráfico de dispersión de la isoterma donde los valores de la concentración final se ponen en el eje de las abscisas y los valores generados para q se coloca en el eje de las ordenadas. Se realiza tres series de experimentos a valores de pH de 5, 7 y 9.

3.2.4 Determinación de la concentración del colorante

Para la medición de la degradación del colorante se procede de la siguiente manera:

- 1) Se prepara una solución madre de agua sintética de 50 mg L⁻¹ del colorante Trupocor Negro T Extra,
- 2) A partir de la solución madre se toma una alícuota de volumen adecuado para realizar una solución de agua sintética de 25 mg L⁻¹, este procedimiento se repite de tal manera que se obtiene soluciones de agua sintética con concentraciones de 20, 10, 5, 1 mg L⁻¹.
- 3) Cada una de las soluciones debe colocarse en un tubo de ensayo dentro de la celda del colorímetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA), el cual debe encerse con agua destilada a la longitud de onda con la que se trabaja. Se obtiene diferentes valores de absorbancia con cada una de las soluciones

y a partir de estos datos se construye una curva de calibración con la cual se puede determinar la concentración del colorante en muestras de agua sintética.

3.2.5 Determinación de la concentración de sulfuro

Para la medición de la degradación del sulfuro se procede de la siguiente manera:

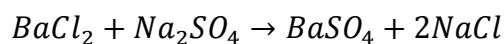
- 1) Se prepara varias soluciones madre de sulfuro cuyas concentraciones varían entre 19 mg L^{-1} a 194 mg L^{-1} . Cada de estas soluciones es alimentada al interior del reactor PFR. Y la toma de muestras se realizó en distintos puntos del reactor.
- 2) La medición de sulfuro se la realizó por el método colorimétrico de azul de metileno, para ello se hizo uso del colorímetro Spectronic 20D+ (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA), utilizando una longitud de onda de 670 nm .En un paso previo y preparando una solución madre con el reactivo $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se realizo una curva de calibración, en la cual se determino los valores de absorbancia para distintas concentraciones de sulfuro, en un rango de 0 a $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ S}^{2-}$. Para las muestras se utilizó un balón de fondo plano de 25 ml, donde se colocaron 5 ml de cloruro de zinc (2%), 2.5 mL de DMP (2 g L^{-1}), 0.125 mL de la solución de sulfato de amonio y hierro (II) (100 gL^{-1}) y la cantidad de sulfuro (S^{2-}) que se espera tomando en cuenta que esta no puede ser mayor a 1 mg L^{-1} .

3.2.6 Determinación de la concentración de sulfato

Para la medición de la generación del sulfato se procede de la siguiente manera:

- 1) La toma de muestras se realizó en los mismos puntos donde se tomo la muestra para la medición de sulfuro, tomando una alícuota de 0.5 mL hasta obtener un volumen de muestra de 10 mL.

- 2) La medición del sulfato se la realizó por método gravimétrico, para ello se toma una muestra de 10 ml, la cual se pasa por papel filtro para descartar cualquier partícula que se encuentre en la muestra, la muestra se ajusto a un pH ácido con ácido clorhídrico al 30% y se alcanzó un pH menor a 3, a la muestra acidificada se le añadió 10 ml de Cloruro de Bario ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) a 0,02 M (estequiométricamente), se esperó durante una hora y se obtuvo un precipitado de color blanquesino. La muestra que ha precipitado se filtró al vacío con filtros de micro fibra de vidrio de Whatman que tienen un diámetro de 45.5 mm. El filtrado obtenido en el filtro se colocó en el horno a 105 °C durante 8 horas. Por diferencia de peso entre el filtro vacío y el filtro con precipitado, se tiene en cuenta la relación estequiométrica de la reacción para calcular la cantidad de sulfato tomando en cuenta que la muestra fue de 10 ml:



3.2.7 Fotocatálisis en suspensión

El proceso de degradación del colorante por fotocatalisis heterogénea en suspensión se lo hace de la siguiente manera:

- 1) Se prepara soluciones de agua sintética de 300 mL con varias concentraciones de colorante Trupocor Negro T extra, las cuales tienen una concentración de 0.1 mgL^{-1} de TiO_2 .
- 2) Luego se fija el valor de pH con el cual se trabaja en dicha solución y se deja la misma en la obscuridad durante un período de tiempo de 30 minutos con agitación constante.

- 3) Después dicha solución es expone a luz UV durante un tiempo de 30 minutos y se toma una muestra por triplicado cada cierto tiempo para observar la variación de la concentración del colorante.

A continuación se muestra un diagrama del fotoreactor utilizado para el proceso de fotocátalisis en suspensión con sus respectivas medidas.

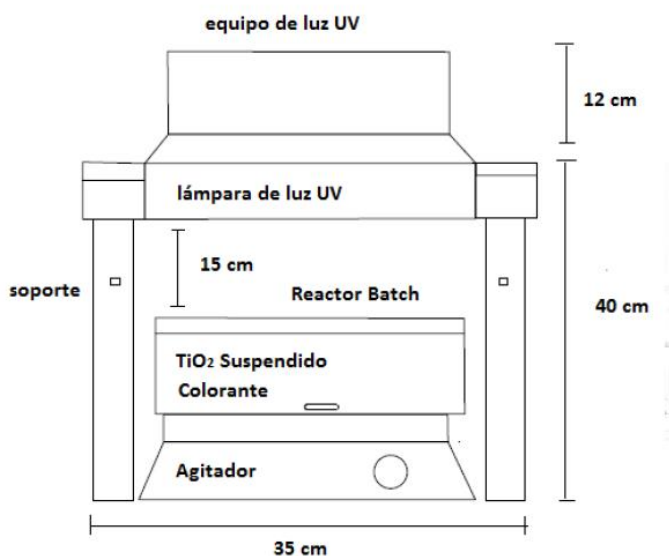


Figura 3 Diagrama del reactor Batch para fotocátalisis en suspensión

El fotoreactor consta en la parte baja de un agitador magnético, en el cual se coloca el reactor Batch que es un recipiente plástico de 300 mL, la lámpara de luz UV se encuentra soportada y tres lámparas de luz UV BLB cada una de las cuales proveen un cantidad de 0.6 W de luz UV. (Alarcón, 2014)

3.2.7.1 Monitoreo de la concentración del colorante durante el proceso de fotocátalisis en suspensión

El monitoreo de la concentración de colorante se lo lleva a cabo de la siguiente manera:

- 1) Se toma una muestra del agua sintética que se está tratando, la misma contiene partículas de TiO_2 , para su separación se centrifuga la muestra en una centrifugadora (Labnet, NJ, USA),
- 2) Una vez que se ha separado la fase líquida de la sólida, se toma con mucho cuidado una muestra de la fase líquida y se la coloca en un tubo de ensayo para la medición de su absorbancia la cual permitirá saber la concentración del colorante en la muestra tomada.

3.2.8 Fotocatálisis sobre un lecho fijo

3.2.8.1 Tratamiento térmico para la fijación de TiO_2 a la arena

Para realizar la fijación de TiO_2 a la arena se requiere seguir el siguiente procedimiento:

1. Se obtiene un volumen de 300 mL de arena tamizada, la cual tiene un tamaño de partícula de 0.75 mm. Esta cantidad de arena debe ingresar a un horno para someterse a un proceso de secado, el cual se realiza a una temperatura de 105°C durante 24 horas, después de este período de tiempo se procede a una calcinación, a una temperatura de 550°C en el interior de una mufla durante dos horas para retirar la materia orgánica que pueda estar en la arena, una vez que se ha cumplido este período de tiempo en la mufla y habiendo enfriado la arena se procede a su pesaje.
2. Para la fijación de TiO_2 en la arena, se vierte la arena tratada en un recipiente hondo de aluminio, el fondo del mismo presenta varios orificios los cuales fueron realizados usando la punta de una aguja y tienen una abertura de diámetro menor al

tamaño de partícula de arena, a la vez este recipiente se encuentra alojado en el interior de otro recipiente de aluminio.

3. Después de disponer la arena en el recipiente que tiene orificios en el fondo, se riega de manera lenta y uniforme sobre la arena una solución de TiO_2 que tenga una concentración de 1 g L^{-1} , y se deja por aproximadamente 5 minutos que dicha solución esté en contacto con la arena, luego de esto se retira el recipiente de aluminio con orificios del recipiente que lo está conteniendo, al realizar esto empezará a percolar la solución de TiO_2 que estaba en contacto con la arena.
4. Una vez que haya sido percolada por completo la solución de TiO_2 se tiene una arena humedecida la cual se somete durante dos horas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en la mufla. Realizado esto se deja enfriar la arena y se pesa inmediatamente. La diferencia de peso muestra la cantidad de TiO_2 que se ha fijado en la arena.

Nota: los resultados de la determinación de fijación de TiO_2 en arena se presentan en la sección de Anexos.

3.2.8.2 Funcionamiento reactor PFR para la degradación del colorante y la oxidación del sulfuro

En los experimentos de fotocatalisis de fase sólida se utilizó un reactor PFR, el cual presenta cuatro divisiones y el lecho del mismo es la arena fijada con TiO_2 . Teniendo un volumen disponible en el interior del reactor de 120 mL El ingreso de las soluciones del colorante y de sulfuros al reactor se lo hizo mediante el uso de una bomba peristáltica (Peri-Star Pro Peristaltic Pump, Florida, Estados Unidos). La superficie del lecho utilizado fue iluminada con luz UV para promover el proceso de foto-oxidación.

Para la degradación del colorante, el tiempo de residencia de las soluciones a tratar en el reactor es de 48 minutos. Las concentraciones de las soluciones del colorante Trupocor

Negro T extra que se tratan en dicho reactor fueron de 25,50 y 100 mg L⁻¹ con un valor de pH de 9.

Mientras que en la oxidación del sulfuro, el tiempo de residencia de las soluciones a tratar en el reactor es de 2 horas. Las concentraciones de las soluciones de sulfuro que se tratan en dicho reactor fueron 19, 24, 52, 75, 118, 148 y 194 mg L⁻¹ con un valor de pH de 12.

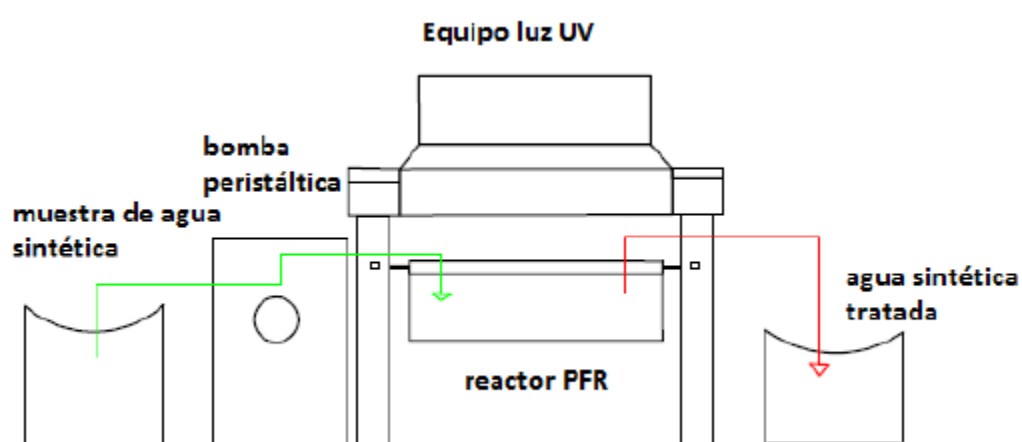


Figura 4 Diagrama del funcionamiento del reactor PFR (Alarcón, 2014)



Figura 5 Reactor PFR con TiO₂ fijado a arena (Alarcón, 2014)

3.2.8.3 Monitoreo de la concentración del colorante en el reactor

Una vez que empieza a funcionar el reactor e ingresa al mismo soluciones de colorante Trupocor Negro T extra, con una determinada concentración y a un pH establecido.

1. Se debe permitir el funcionamiento del sistema por aproximadamente seis horas de manera seguida y se toma varias muestras en diferentes puntos del reactor para el monitoreo de degradación del colorante
2. La toma de muestras se la realiza cada dos horas, esto permite que el funcionamiento del reactor pueda permanecer constante a lo largo del tiempo y se pueda monitorear de mejor manera el avance de la reacción en el interior del reactor.
3. Se toma una muestra de aproximadamente 10 ml, la cual se somete a un proceso de centrifugación para asegurarse que no existan pequeñas partículas de arena o TiO_2 que intervengan en la medición de la concentración del colorante.

3.2.8.4 Monitoreo de la concentración de sulfuro y sulfato en el reactor

Una vez encendido el reactor se ingresa al mismo una solución con una determinada concentración de sulfuro con un valor de pH 12.

1. Se debe permitir el funcionamiento del sistema por aproximadamente 4 horas de manera seguida y se toma varias muestras en diferentes puntos del reactor para el monitoreo de la oxidación del sulfuro.
2. La toma de muestras se la realiza cada 10 minutos, esto permite que el funcionamiento del reactor pueda permanecer constante a lo largo del tiempo y se pueda monitorear de mejor manera el avance de la reacción en el interior del reactor.

3. Se toma una muestra de aproximadamente 0,100 ml y se la somete al proceso de medición de sulfuro mencionado en el apartado de medición de sulfuro.
4. Para el monitoreo de sulfato se toma varias alícuotas de 0,5ml en un determinado punto del reactor hasta obtener una muestra con un volumen de 10 ml, la cual se someterá al proceso de medición de sulfato mencionado en el apartado de medición de sulfato.

3.2.9 Determinación de los valores q_{\max} y K_L para el modelo de adsorción de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{K_L C}{K_L + 1}$$

De la cual reordenando las variables podemos obtener la siguiente expresión

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \cdot \left(\frac{1}{C}\right)$$

Al realizar el ajuste de los datos a la isoterma de Langmuir, para cada una de las isotermas se obtiene un R^2 que nos indica la correlación de los datos que se tiene y adicional a esto se generó una regresión lineal, la cual nos da la ecuación de una recta que tiene la siguiente forma $y = mx + b$, dónde el valor de la pendiente corresponde a $\frac{1}{K_L q_{\max}}$, mientras que el valor de intersección en el eje “y” corresponde a $\frac{1}{q_{\max}}$ (Peñañiel, 2014).

3.2.10 Determinación de los valores r_{\max} y K_{L-H} para la cinética de adsorción de Langmuir – Hinshelwood

La ecuación que gobierna la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood es la siguiente:

$$r = r_{\max} \left(\frac{K_{L-H} \cdot C}{1 + K_{L-H} \cdot C} \right)$$

De la cual, al reordenar las variables obtenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{1}{r_{\max} K_{L-H}} \cdot \frac{1}{C}$$

Al generar una gráfica $1/r$ vs $1/C$, se pudo establecer una regresión lineal con la obtención de la ecuación de la recta la cual tiene la forma de $y = mx + b$, donde el valor de la pendiente es $\frac{1}{r_{\max} K_{L-H}}$, mientras que el valor de b es $\frac{1}{r_{\max}}$ (Peñafiel, 2014).

4 Resultados y discusión

4.1 Isotermas de adsorción realizadas con el colorante Trupocor Negro T extra

En las secciones siguientes se muestra los resultados obtenidos en el laboratorio siguiendo el procedimiento indicado en el apartado de materiales y métodos para la obtención de una isoterma de adsorción a distintos valores de pH para el colorante Trupocor Negro T extra.

4.1.1 Isotherma de adsorción a pH 5

A continuación se muestra los resultados que se obtuvieron para una isoterma donde: el valor de “q” fue calculado según lo indicado en la sección de materiales y métodos, teniendo en este caso como concentración inicial de la solución de colorante 119,09 mg L⁻¹. En la **Tabla 2** se muestra en la primera columna las cantidades de TiO₂ utilizadas en 9 muestras de agua residual sintética con colorante, teniendo una variación en la cantidad de masa del foto-catalizador desde 50 mg de TiO₂ a 1250 mg de TiO₂, en la segunda columna se tiene la concentración final de las muestras de agua sintética al cabo de las 24 horas y en la tercera columna se tiene el valor calculado de “q”. En la misma se observa que a medida que existe un aumento en la cantidad de masa de TiO₂ la concentración final del colorante en las muestras disminuye, de tal manera que el valor de “q” también disminuye conforme aumenta la cantidad de TiO₂

Tabla 2 Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para la obtención de "q"

Masa. Catalizador MC[mgTiO₂]	Concentración Final Colorante Cf[mg L⁻¹]	q[mg color mg⁻¹TiO₂]
50	103,75	0,153
200	70,68	0,121
350	46,36	0,104
500	27,45	0,092
650	17,13	0,078
800	13,33	0,066
950	12,19	0,056
1150	11,55	0,047
1250	10,45	0,043

Para una mejor interpretación de los datos se presentan la **Figura 6**, donde se muestra la curva de la isoterma obtenida, en la misma se evidencia que mientras aumenta el valor de la concentración final del colorante, la concentración del colorante que se ha adherido al catalizador con respecto a la masa del catalizador también aumenta. A valores bajos de concentración existe un comportamiento lineal, sin embargo conforme aumenta el valor de concentración final el valor de "q" no sigue creciendo de la misma manera que lo hacen los 5 primeros valores de concentración final. Esto indica que la capacidad de catalizador para adsorber moléculas del colorante se va limitando a medida que la concentración del

colorante aumenta, así tenemos que aproximadamente a un valor de 110 [mg L⁻¹] de concentración de colorante, la cantidad de colorante que se tiene con respecto a la masa de TiO₂ presente en la solución es de 0,153 [mg color mg⁻¹ TiO₂].

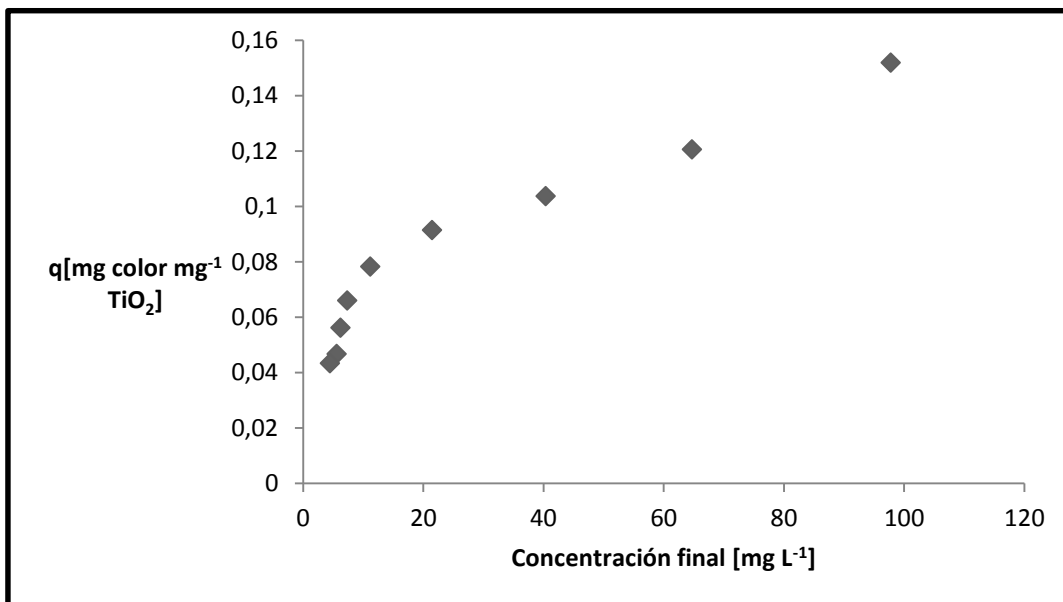


Figura6 Isoterma de Adsorción a pH 5

4.1.2 Isoterma de adsorción a pH 7

A continuación se muestra los resultados que se obtuvieron para una isoterma donde: el valor de “q” fue calculado según lo indicado en la sección de materiales y métodos, en este experimento la concentración inicial del colorante fue de 118,27 mg L⁻¹ y el valor de pH al que se trabajó fue de 7. En la **Tabla 3**, se muestra en la primera columna las cantidades de TiO₂ utilizadas en 11 muestras de aguas residuales sintéticas, dichas cantidades varían desde 50 mg de TiO₂ hasta 5000 mg de TiO₂, se debe acotar que en este experimento las cantidades de TiO₂ tuvieron que ser aumentadas cerca de tres órdenes de magnitud, para poder observar el fenómeno de adsorción. En la segunda columna se tiene la concentración final de las muestras de agua residual sintética luego de 24 h en las cuales se mantuvieron a agitación constante y sin incidencia de luz, en las mismas se aprecia que conforme

aumenta la cantidad de TiO_2 , la concentración de colorante disminuye y en la tercera columna se tiene el valor calculado de “q”, donde los valores de “q” obtenidos de forma experimental disminuyen de forma lenta con el aumento de la masa del catalizador.

Tabla 3 Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para la obtención de "q" a pH 7

Masa. Catalizador MC[mgTiO ₂]	Concentración	
	Final colorante Cf[mg L ⁻¹]	q [mg color mg ⁻¹ TiO ₂]
50	113,7	0,046
200	100,7	0,044
350	89,0	0,042
500	79,4	0,039
650	68,1	0,039
800	60,4	0,036
950	48,6	0,037
1150	33,8	0,037
1750	9,98	0,031
3750	1,72	0,016
5000	1,44	0,012

Con los datos de la **Tabla 3** se genera una gráfica con los valores de “q” y con los valores de concentración final. A continuación en el **Figura 7**, se representa una isoterma de

adsorción a un valor de pH 7. En la cual se observa un comportamiento lineal en el inicio de la isoterma, sin embargo a partir de la concentración final de $33,8 \text{ mg L}^{-1}$, los datos obtenidos de “q” son muy cercanos entre sí, lo que indica que la cantidad de colorante que se ha logrado adsorber a la superficie del TiO_2 no aumenta de manera rápida y empieza a tener un valor constante a pesar de existir un incremento en la concentración final de colorante.

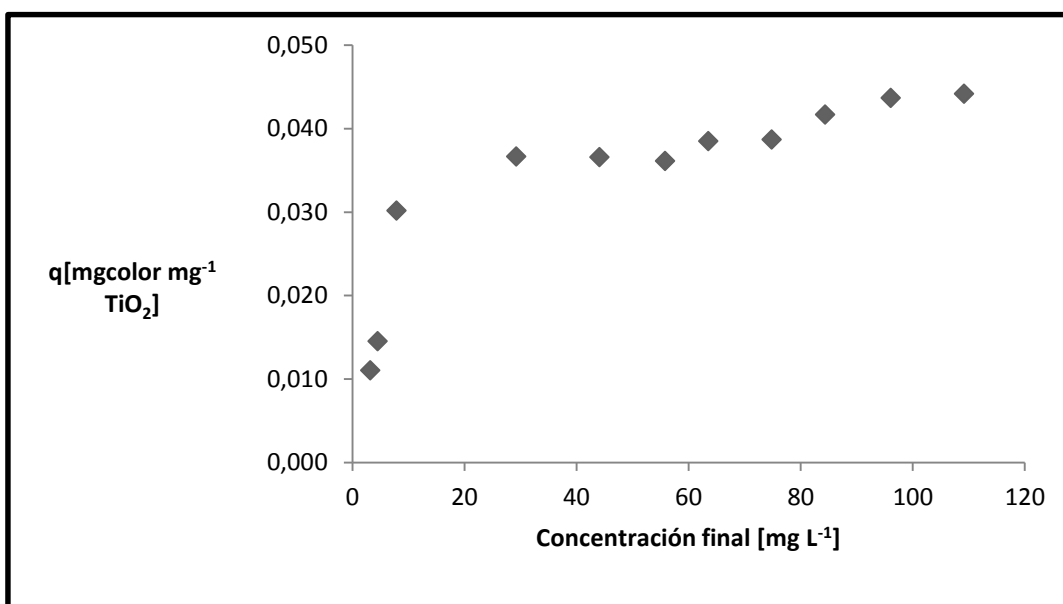


Figura 7 Isoterma de adsorción a pH 7

4.1.3 Isoterma de adsorción a pH 9

A continuación se muestra los resultados que se obtuvieron para una isoterma donde: el valor de “q” fue calculado según lo indicado en la sección de materiales y métodos, Para este ensayo la concentración inicial del colorante fue de $190,5 \text{ mg L}^{-1}$. En la **Tabla 4**, se muestra en la primera columna las cantidades de TiO_2 utilizado en 7 muestras las cuales van desde 10 mg de TiO_2 a 600 mg de TiO_2 , en la segunda columna se tiene la concentración final de las muestras de agua sintética residual luego de 24 horas, en las mismas se puede observar que a medida que se aumenta la cantidad de TiO_2 , cerca de 60

veces, la concentración final del colorante disminuye de manera rápida, sin embargo los valores calculados de “q” sufren una variación mínima.

Tabla 4 Datos de masa del catalizador y de concentración de colorante para obtención de "q" a pH 9

Masa. Catalizador MC[mgTiO ₂]	Concentración Final colorante Cf[mg L ⁻¹]	q [mg color mg ⁻¹ TiO ₂]
10	183,19	0,026
50	153,68	0,025
200	66,81	0,022
300	24,74	0,019
400	3,10	0,016
500	0,47	0,013
600	0,47	0,011

Con estos datos se genera una gráfica con los valores de “q” y con los valores de concentración final como se indica en la sección de materiales y métodos. A continuación se muestra dicha gráfica de dispersión. En la **Figura8** , se muestra una isoterma de adsorción a pH 9, en el inicio de la gráfica se observa los valores de concentración final del colorante similares, lo que se debe al nivel de detección del método analítico utilizado, a pesar de haber una variación en la cantidad del catalizador que se encuentra en la solución, se observa que el incremento de la cantidad de TiO₂ en la solución no ha logrado adsorber el colorante en la superficie del mismo de manera significativa, este comportamiento

cambia cuando la cantidad del catalizador presente en la solución es menor a 300 mg y la concentración del colorante empieza a incrementarse a como se indica en la **Tabla 4**. Sin embargo se observa que este comportamiento no se mantiene constante, y a partir de una concentración final del efluente de $24,74 \text{ mg L}^{-1}$ los valores de “q” que se han calculado no presentan una variación significativa, esta situación indica que a pesar de existir un incremento en la cantidad del colorante en la solución este no se adsorbe sobre la superficie del TiO_2 .

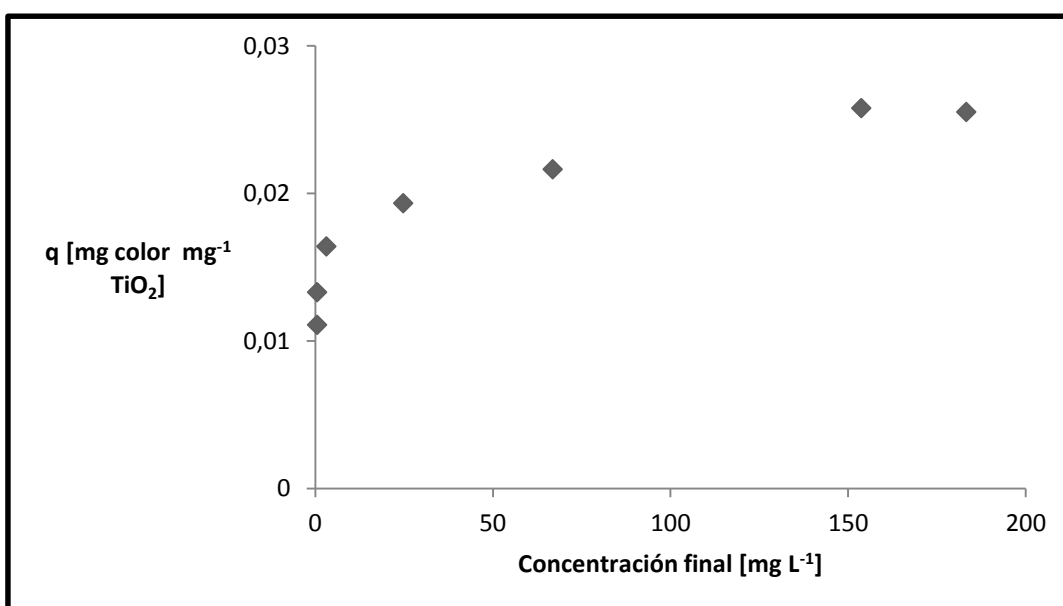


Figura 8 Isoterma de adsorción a pH 9

4.2 Ajustes de isoterma al modelo de Langmuir para el colorante

Trupocor Negro T extra

A partir de los datos que se muestran en las **Tablas 2,3 y 4** de las isotermas realizadas a valores de pH de 5,7 y 9 respectivamente, se generaron los datos de $1/C$ y $1/q$ para cada uno de los ensayos teniendo un ajuste de valores para la isoterma de Langmuir, de esta manera se muestra las siguientes gráficas para cada uno de los ensayos.

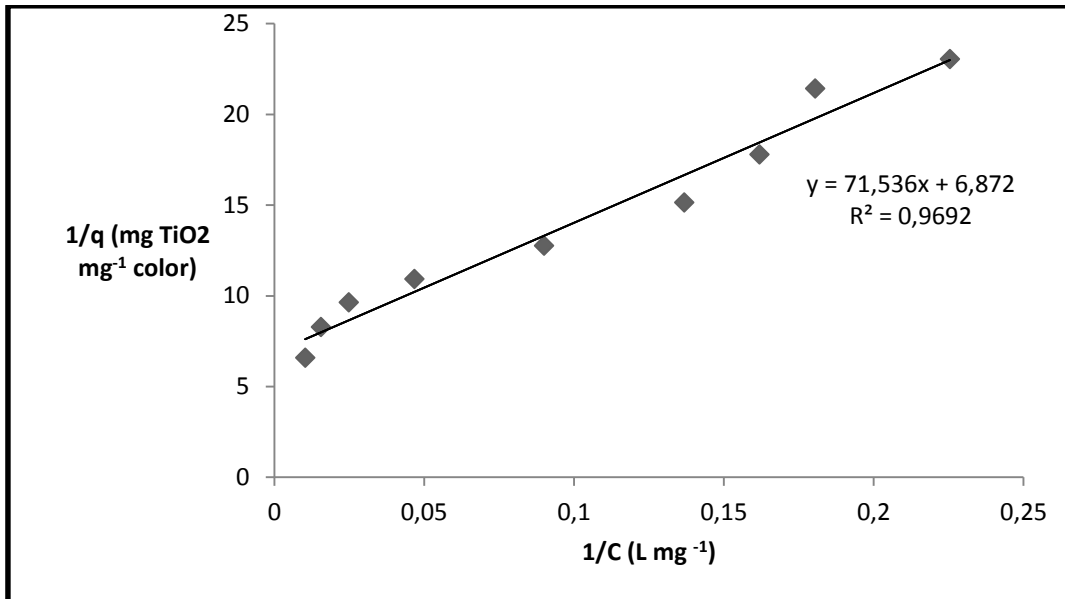


Figura 9 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 5 para el colorante Trupocor Negro T extra

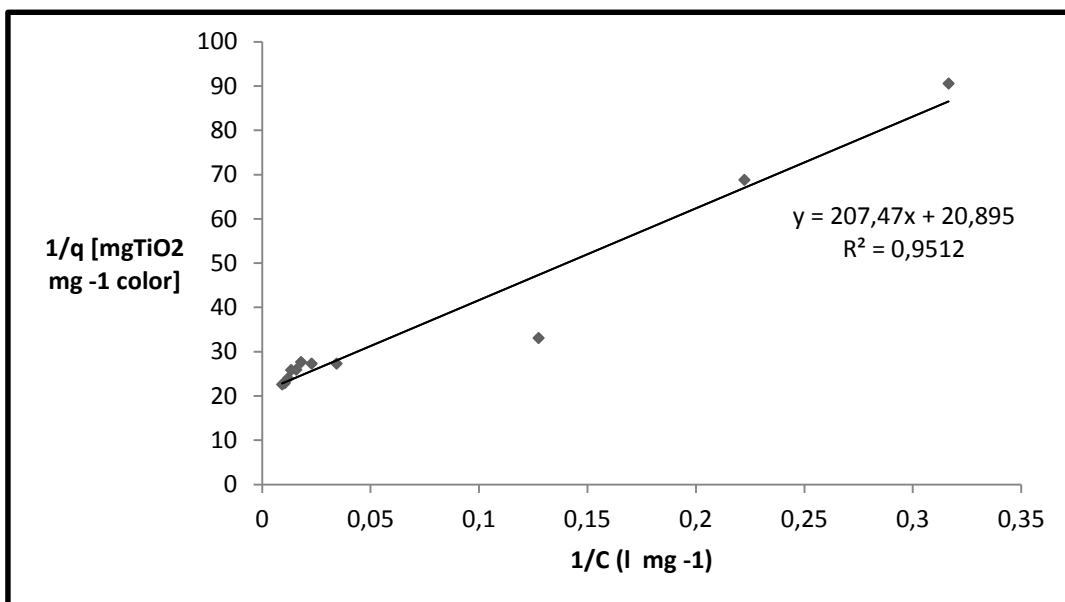


Figura 10 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 7 para el colorante Trupocor Negro T extra

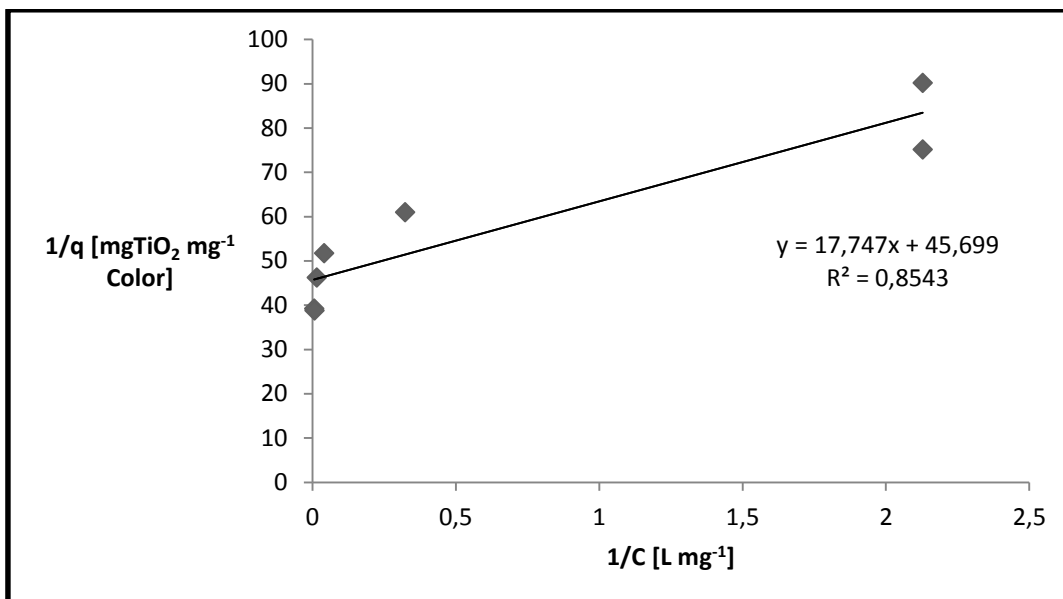


Figura 11 Ajuste de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir con un pH de 9 para el colorante Trupocor Negro T extra

A partir de las relaciones de la regresión lineal que se explica en la sección de materiales y métodos, se obtiene los valores de q_{\max} y de K_L de los ajustes de valores obtenidos a la isoterma de Langmuir para los ensayos de isotermas con el colorante Trupocor Negro T extra a valores de pH de 5,7 y 9. Los mismos que son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 5 Valores de q_{\max} y de K_L del ajuste de valores de las isotermas de Langmuir para valores de pH de 5, 7 y 9

	$q_{\max} \text{ [mg color mg}^{-1}\text{TiO}_2 \text{]}$	$K_L \text{ [mg color L}^{-1}]$
pH 5	0,146	0,096
pH 7	0,05	0,100
pH 9	0,02	2,82

Una vez obtenidos los valores de q_{\max} y de K_L para las isothermas a valores de pH 5,7 y 9, podemos generar valores de “q” teóricos con estas variables y compararlos con los valores de “q” experimentales.

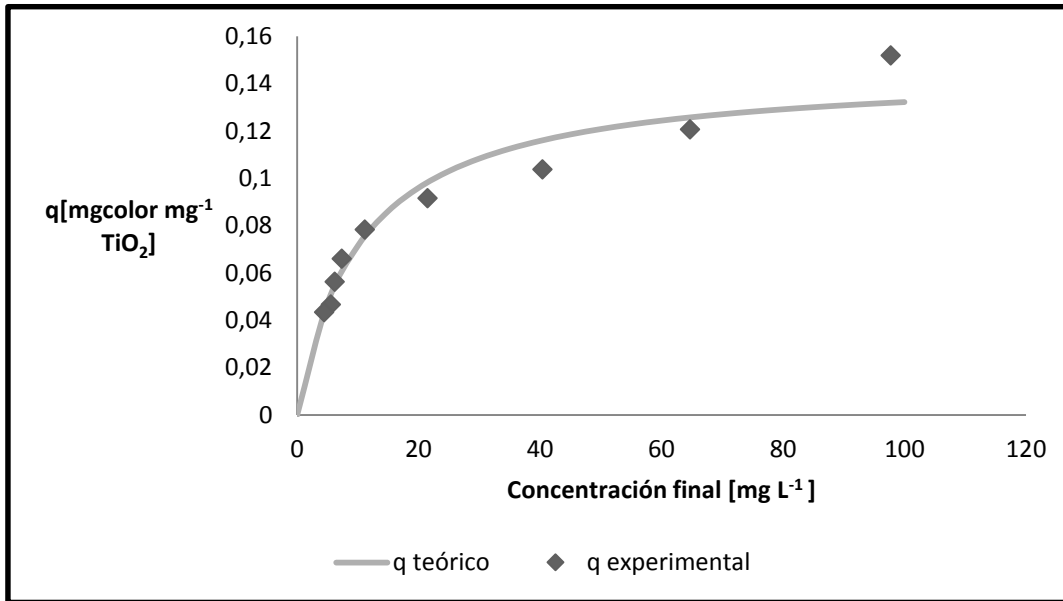


Figura 12 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupacor Negro T extra a pH 5

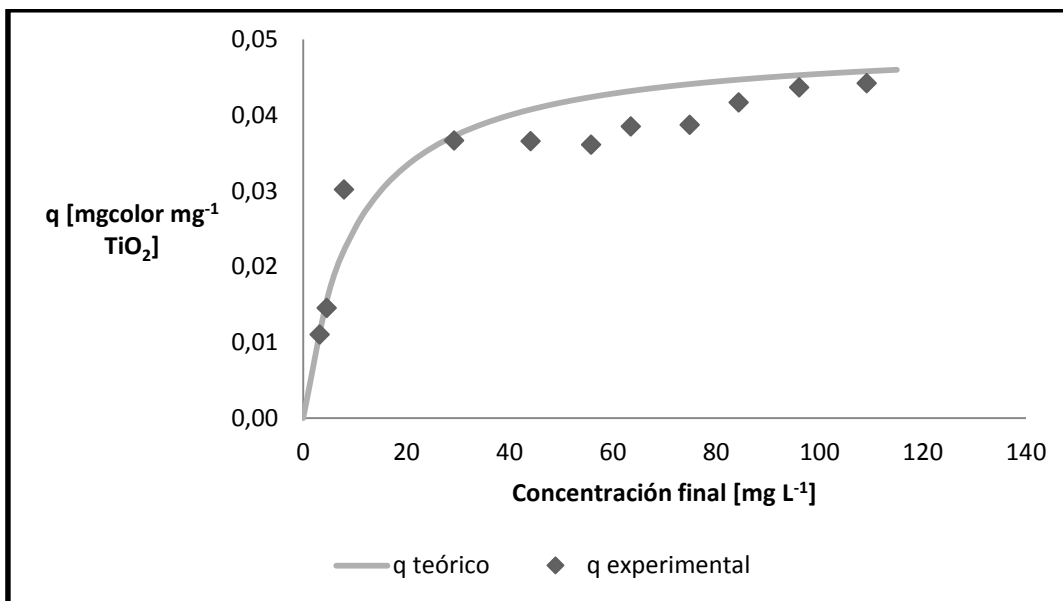


Figura 13 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupacor Negro T extra a pH 7

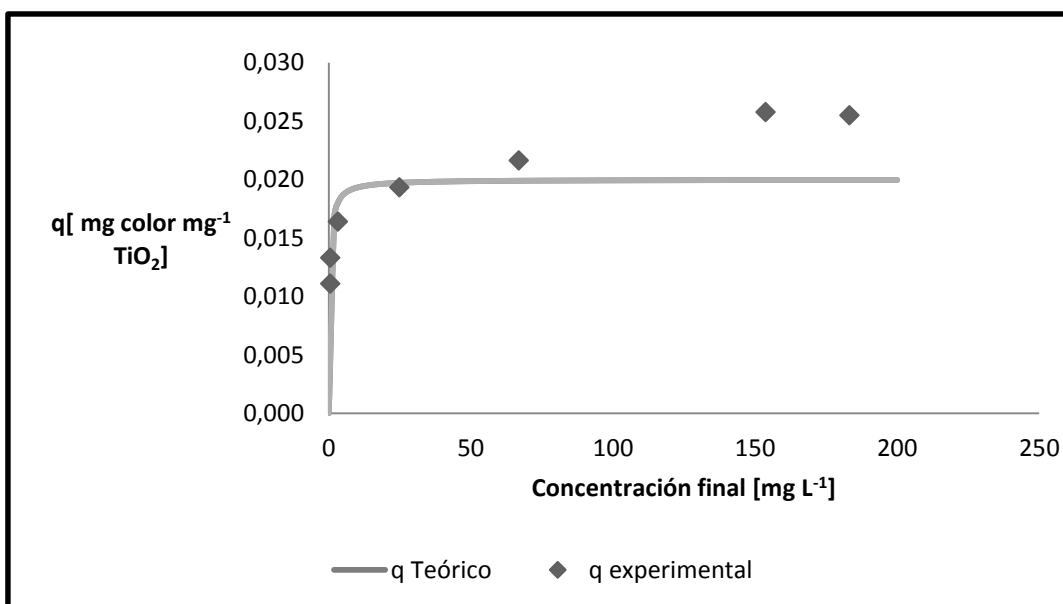


Figura 14 Curva de Langmuir teóricamente calculada y datos de q obtenidos experimentalmente para el Colorante Trupacor Negro T extra a pH 9

Cabe resaltar que si bien las correlaciones (R^2) de las isothermas realizadas a pH de 5 y 7 son mayores a 0,95, lo que indica una buena correlación, el valor de correlación obtenido para la isoterma realizada con un valor de pH 9 no indica una buena correlación, sin

embargo al momento de comparar en la **Figura 14**, los valores de “q” experimentales con respecto a los valores de “q” teóricos, los valores de la curva de Langmuir se asemejan a los valores de “q” experimentales en la primera parte del gráfico. Al observar las **Figuras 12, 13, 14**, podemos corroborar que los puntos de “q” que se han obtenido de manera experimental se ajustan a la isoterma de adsorción de Langmuir. Lo que nos indica que a pesar de existir una variación de los valores de pH desde 5 a 9, el fenómeno de adsorción del colorante Trupocor Negro T extra en el TiO₂ es el de una capa simple, es decir una mono capa, en donde el sitio activo del foto-catalizador, (sitio específico en la superficie del catalizador forma fuertes enlaces químicos con un átomo a una molécula adsorbida), experimenta la misma atracción hacia un átomo o molécula que podría chocar contra cualquier otro sitio activo del foto-catalizador que en este caso es el TiO₂ (Fogler, 2008).

4.3 Comparación isoterma de adsorción del colorante Trupocor Negro T extra

Las isotermas de adsorción generadas para diferentes valores de pH, tienen valores de “q” que difieren de manera significativa, es decir que la concentración del soluto que se ha adherido a la superficie del catalizador por unidad de masa del catalizador experimenta una variación con respecto al valor de pH. En la isoterma de adsorción a pH 4 se observa claramente que el colorante se adhiere al catalizador fácilmente, dicho comportamiento es totalmente contrario en la isoterma de adsorción a pH 9, donde se ve que a pesar del incremento tanto en la concentración del colorante como en la cantidad del TiO₂ no se favorece un proceso de adsorción, lo que se refleja en el último tramo de la **Figura 14**. Se debe acotar que la influencia del pH en el fenómeno de adsorción promueve cambios en la carga superficial del catalizador, como en el estado de ionización que puede presentar las moléculas del colorante Trupocor T extra. Así para valores de pH que se encuentran sobre

el p_{zc} punto isoeléctrico del titanio, la carga de la superficie del catalizador es negativa, de manera opuesta si el valor de pH es menor que el p_{zc} , la carga de la superficie del catalizador se vuelve positiva, de tal manera que la variación de pH influye en la carga superficial del TiO_2 y del colorante haciendo que estos se repelan mutuamente. Se tiene un estado intermedio en la isoterma de adsorción a pH 7, en la misma se observa un comportamiento equilibrado donde el aumento del catalizador en la solución permite la adsorción del colorante, sin embargo dicho fenómeno físico no es tan significativo como en la isoterma a pH 4. Este comportamiento indica claramente que existe una fuerte relación entre el fenómeno de adsorción y el valor de pH con el que se trabaja. En este caso la polaridad del TiO_2 se ve afectada pues existe un cambio en el valor del pH (Piscopo et al, 2001). Con estas observaciones se corrobora que los procesos de adsorción en este caso particular están siendo manejados por la polaridad de los reactivos utilizados en las isotermas (LaGrega, 2001).

4.4 Adsorción del sulfuro al TiO_2

Para entender de mejor manera el fenómeno de adsorción del sulfuro, se realizó varios ensayos con soluciones agua sintética residual con sulfuro y el TiO_2 . De manera breve, en ocho botellas de 160 mL de volumen se colocó una solución de sulfuro que tenía una concentración de 20 mg L^{-1} , después se colocó diferentes cantidades de TiO_2 en cada una, posteriormente se dejó por 24 horas las botellas en un lugar oscuro con agitación constante. Al cabo de este tiempo se midió la concentración de sulfuro en dichas botellas y se obtuvo los siguientes datos que se presentan en la **Tabla 6**.

En dicha tabla se puede apreciar que la cantidad de TiO_2 fue aumentada en cada botella del ensayo, teniendo 8 botellas con distintas cantidades de masa TiO_2 las cuales variaron desde 500 mg hasta 4500 mg. Al final del ensayo se observó que la concentración de sulfuros en

las mismas no disminuye, lo que indica que el fenómeno de adsorción del sulfuro en la superficie del dióxido de titanio, es nula.

Tabla 6 Concentraciones de sulfuro a distintas cantidades de TiO₂ a un valor de pH 12

Botella	TiO₂ (mg)	Concentración Sulfuro (mgL⁻¹)
1	500	21,1
2	1006	20,6
3	1500	20,5
4	2509	21,6
5	3002	21,2
6	3507	20,1
7	4001	19,8
8	4500	19,8

(Nota: Por variaciones del colorímetro Spectronic 20D+ Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, MA, USA las concentraciones de sulfuro presentadas en la **Tabla 5** presentan valores de $\pm 1 \text{ mg L}^{-1}$).

4.5 Fotocatálisis heterogénea en suspensión

En el presente estudio se realizó una serie de pruebas en las cuales se varió la concentración del colorante y los valores de pH, con la variación de estos parámetros se busca observar su influencia en el proceso de degradación del colorante durante la

fotocatálisis. Se mantuvo como factores constantes: la concentración de TiO_2 en la solución de agua sintética la cual era de 1 g L^{-1} ; y la intensidad de luz UV a la que se exponía la solución de agua sintética y TiO_2 .

4.5.1 Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 5

En la **Figura 15**, se presenta el monitoreo de la degradación del colorante a un valor de pH 5, las concentraciones iniciales de colorante varían desde 26 a 260 mg L^{-1} , en el eje las abscisas se tiene la variación del tiempo en unidades de minuto, en el eje de las ordenadas se tiene la concentración del colorante en mg L^{-1} a un pH de 5. En la parte inferior de la figura se tiene las diferentes series de los resultados obtenidos, las cuales han sido señalados con las iniciales C.I. (concentración inicial) de esta manera se distinguen las diferentes series entre sí. En la gráfica se puede observar como las distintas series inician en el tiempo 0 (min) con una determinada concentración del colorante, conforme pasa el tiempo se distingue que la concentración del colorante disminuye, sin embargo la disminución de la concentración no es tan significativa, pues no muestra una pendiente pronunciada y al cabo de 30 minutos, parece que las diferentes series parecen una recta horizontal levemente inclinada.

Esto muestra que a pesar del aumento de las concentraciones iniciales del colorante, no existe un incremento significativo en la degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis. Solo si se comparará la serie C.I 26 con la serie C.I 260, se podrá notar que existe un cambio significativo en la pendiente de dichas series, lo cual puede deberse claramente a un aumento sustancial en la concentración de colorante que se está tratando, aproximadamente 10 veces más.

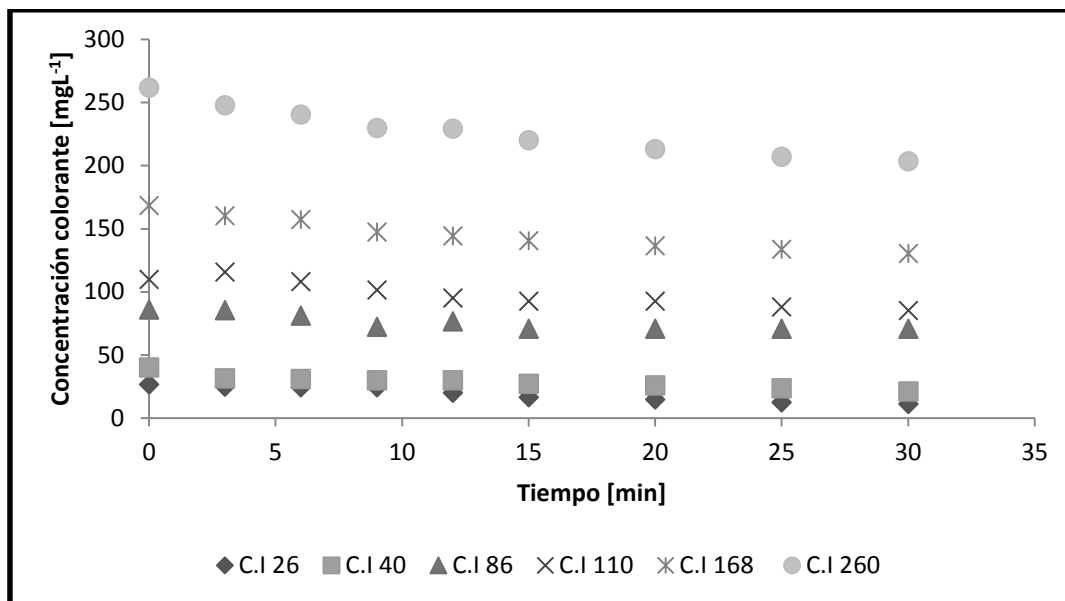


Figura 15 Curvas de degradación de colorante a pH 5

4.5.2 Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 7

En la **Figura 16** muestra el monitoreo de la degradación del colorante a un valor de pH 7, las concentraciones iniciales de colorante varían desde 26 a 248 mg L⁻¹. En el eje las abscisas se tienen la variación del tiempo cuya unidad es el minuto, en el eje de las ordenadas se tiene la concentración del colorante en mg L⁻¹ a un pH de 7. En la parte inferior de la figura se tiene las diferentes series de los resultados obtenidos, las cuales han sido señaladas con las iniciales C.I. que denota las concentraciones iniciales de las soluciones que se sometieron al proceso de fotocatalisis. En la gráfica se puede observar como las distintas series inician en el tiempo 0 (min) con una determinada concentración del colorante, conforme pasa el tiempo se distingue que la concentración del colorante disminuye, pero se observa una tendencia similar a la observada en las series de experimentos a pH 5 pues la disminución de la concentración no es tan significativa.

Se debe recalcar que se nota una pendiente más pronunciada hasta el minuto 15 después de este tiempo, las diferentes series parecen una recta horizontal levemente inclinada. Esto

muestra que a pesar de haber cambiado el valor de pH y de existir un aumento de las concentraciones iniciales del colorante, no existe un incremento significativo en la degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis.

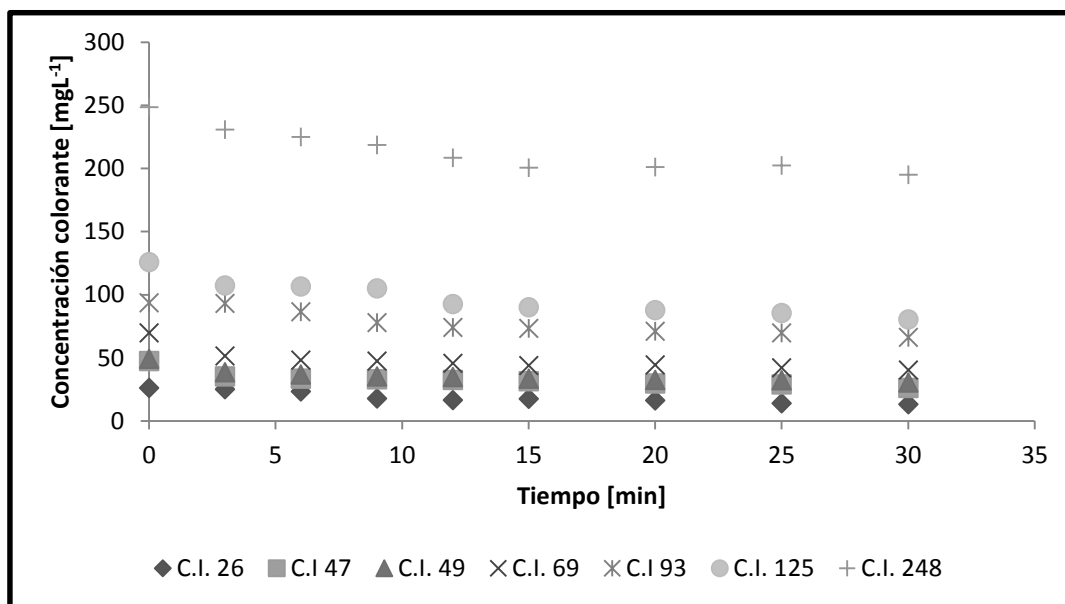


Figura 16 Curvas de degradación del colorante a pH7

4.5.3 Fotocatálisis heterogénea en suspensión a pH 9

En la **Figura 17** se muestra el monitoreo de la degradación del colorante a un valor de pH 9, las concentraciones iniciales de colorante varían desde 50 a 200 mg L⁻¹, en el eje las abscisas se tiene la variación del tiempo en unidades de minutos, en el eje de las ordenadas se tiene la concentración del colorante en mg L⁻¹ a un pH de 9. En la parte inferior de la figura se tiene las diferentes series de los resultados obtenidos, las cuales han sido señaladas con las iniciales C.I. para denotar las concentraciones iniciales de las soluciones que se sometieron al proceso de fotocatalisis.

En este caso particular se observa una disminución en el número de series de experimentos, lo cual se debió a problemas analíticos al momento de realizar el monitoreo, principalmente por una medición incorrecta en el colorímetro. Se debe mencionar que en

esta serie de experimentos se realizó varias centrifugaciones en las muestras obtenidas, ya que se divisaba la presencia de partículas de TiO_2 luego de la primera centrifugación, a pesar de esta medida emergente varias de las series de experimentos no se monitorearon de manera adecuada. A pesar de los inconvenientes descritos, se observa una variación muy significativa en las concentraciones del colorante con el paso del tiempo, esto indica la existencia de un proceso más fuerte de degradación del colorante en comparación a los experimentos realizados con pH inferiores.

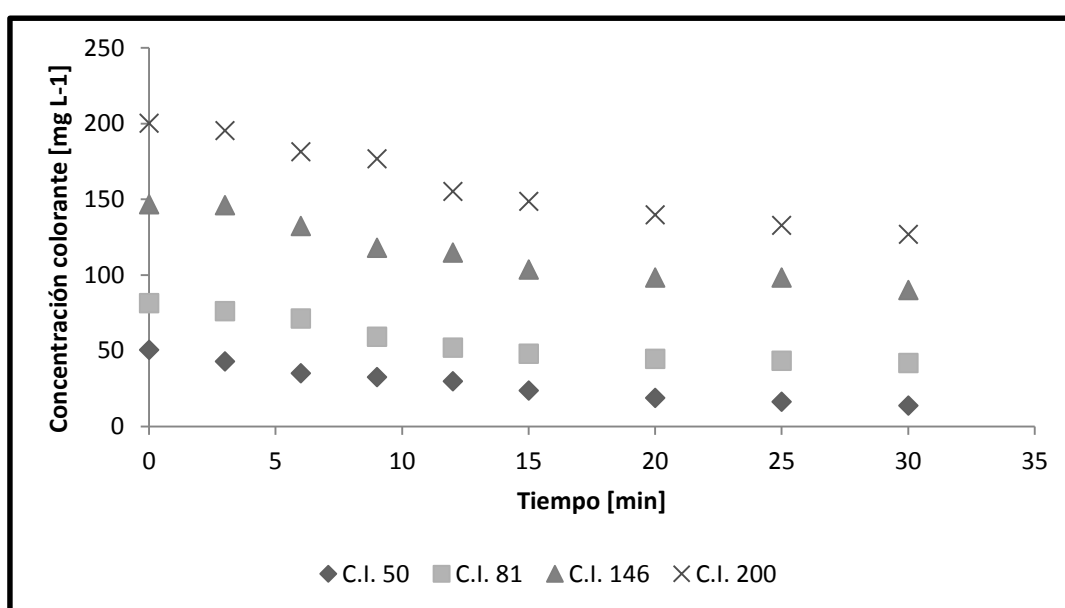


Figura 17 Curvas de degradación del colorante a pH 9

4.5.4 Comparación de las velocidades de reacción a diferentes valores de pH

A partir de los datos que se tienen para los diferentes experimentos realizados a valores de pH 5,7 y 9. No se logra encontrar una tendencia adecuada en la degradación del colorante en los experimentos realizados, sin embargo en los experimentos realizados a pH 9, se nota que las diferentes series tienen una pendiente más pronunciada, también se observa que en los experimentos realizados a un valor de pH 9, durante los primeros 15 minutos existe una

disminución en la concentración del colorante. Para una mejor apreciación de este particular, se muestra la **Figura 18** donde se detalla las concentraciones iniciales y las velocidades de degradación durante los primeros 15 minutos de los diferentes experimentos realizados en los valores de pH de 5, 7 y 9.

La **Figura 18** muestra las velocidades de degradación del colorante ubicadas en el eje de las ordenadas y las concentraciones iniciales de dichas velocidades de degradación en el eje de las abscisas. Se observa que conforme existe un incremento en la concentración inicial del colorante de la solución de agua sintética, la velocidad de degradación aumenta (Jain et al, 2008), sin embargo un aumento excesivo de la concentración del colorante implica un incremento en la cantidad de iones del colorante los cuales pueden ubicarse en los sitios activos del catalizador y mermar la producción de radicales OH^* disminuyendo de esta manera la degradación del colorante (Ehrampoush et al, 2011), sin embargo a concentraciones iniciales bajas, menores o iguales a 50 mg L^{-1} no se nota ninguna diferencia entre las velocidades de degradación a valores de pH de 5 y 7, lo que implica que el fenómeno de adsorción a estas condiciones de pH y de concentración inicial del colorante son similares y no permiten la degradación del colorante (Hachem et al, 2001) . También se nota de manera fehaciente que el incremento en el valor del pH promueve el proceso de degradación del colorante, pues la interacción electrostática que se puede dar entre las moléculas del colorante y los sitios activos del catalizador no permite el fenómeno de adsorción (Luo et al, 2008), por ende a un valor de pH 9 se observa con claridad la disminución de la concentración del colorante la cual está dada por un fenómeno de degradación.

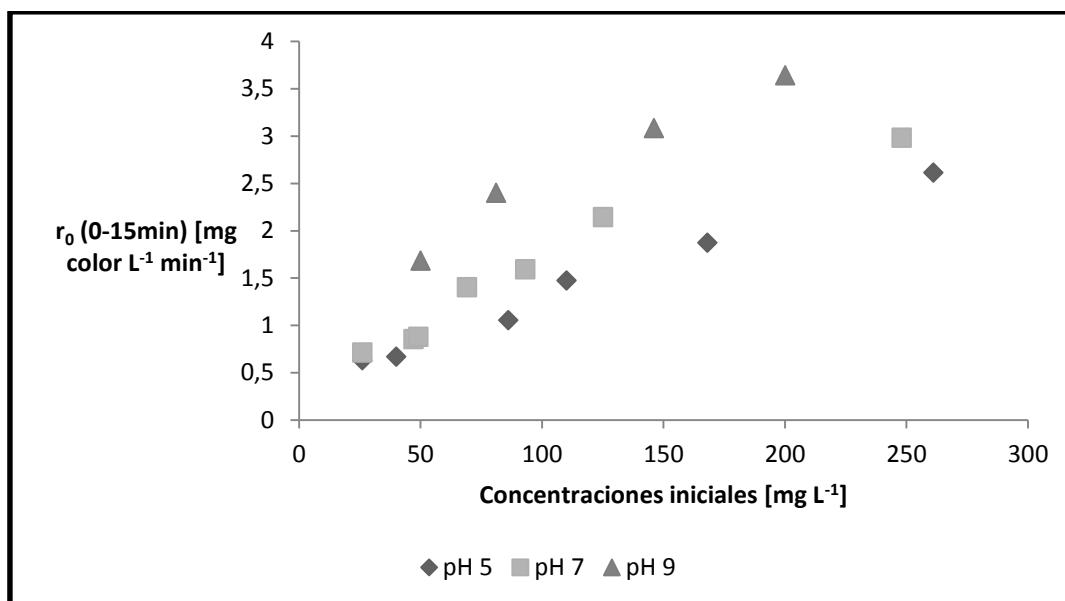


Figura 18 Comparación de velocidades de degradación a diferentes valores de pH

4.5.5 Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la degradación en suspensión del colorante

Con los datos obtenidos en el apartado anterior podemos relacionar los datos de la velocidad de reacción en los primeros quince minutos del tratamiento con los datos de concentración inicial del colorante en el agua residual sintética y a partir de los mismos obtener una linealización, **Figura 19**, que permite observar la cinética de la reacción de degradación del colorante con respecto a distintas concentraciones de colorante y además teniendo en cuenta la variación de pH.

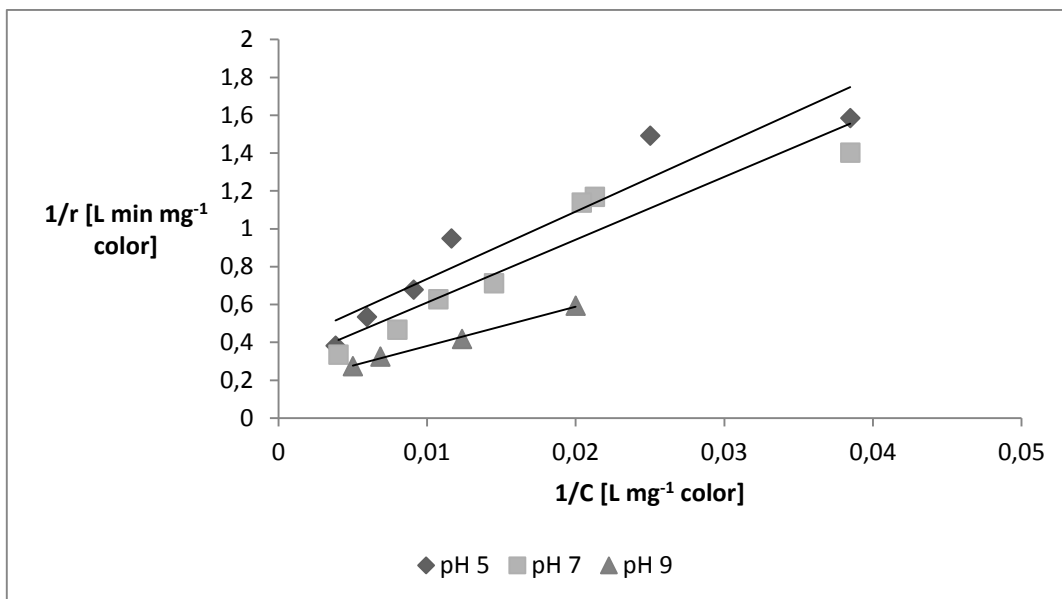


Figura 19 Linealización de las velocidades de degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión a valores de pH de 5,7 y 9

Como se puede observar en la **Tabla 7**, la mejor correlación de datos obtenidos en los experimentos corresponde a los ensayos realizados con un valor de pH 9, también se puede observar que el valor más alto de r_{\max} se da también a un valor de pH 9. Caso contrario sucede con las r_{\max} de reacción de los valores de pH 5 y 7, que tienen valores cercanos entre sí, pero la correlación de datos que se tiene en estos es baja.

Tabla 7 Valores de R^2 , m y b de las regresiones lineales obtenidas y los valores de r_{\max} y K_{L-H} para los ensayos de degradación a valores de pH de 5,7 y 9.

	R^2	m	b	r_{\max} (mgcolormin ⁻¹)	K_{L-H} (mgcolor L ⁻¹ s ⁻¹)
pH5	0,903	35,6	0,378	2,646	0,011
pH7	0,892	33,17	0,279	3,584	0,008
pH9	0,995	20,183	0,172	5,814	0,009

4.5.6 Comparación de la cinética catalítica de Langmuir – Hinshelwood para el colorante Trupocor Negro T extra

Tomando los datos de r_{\max} que se tiene, se genera una gráfica para obtener los valores de r_0 a diferentes concentraciones iniciales y se los compara con los r_0 que se han obtenido experimentalmente.

En la **Figura 20**, se observa como los datos obtenidos de r_0 se ajustan de buena manera a los r_0 teóricos que se generaron teniendo en cuenta el cálculo de r_{\max} , esto durante los primeros 15 minutos de la reacción, también se observa que tanto los valores de r_0 de los ensayos a valores de pH 5 y 7 son cercanos entre sí y la misma tendencia se repite para los valores de r_0 que se generaron teóricamente, sin embargo sigue siendo los valores de r_0 a pH 9 los más altos y que mejor se ajustan a los r_0 que se generaron, lo que muestra que los datos obtenidos se ajustan de buena manera al modelo de Langmuir – Hinshelwood y por tanto un alto grado de confiabilidad.

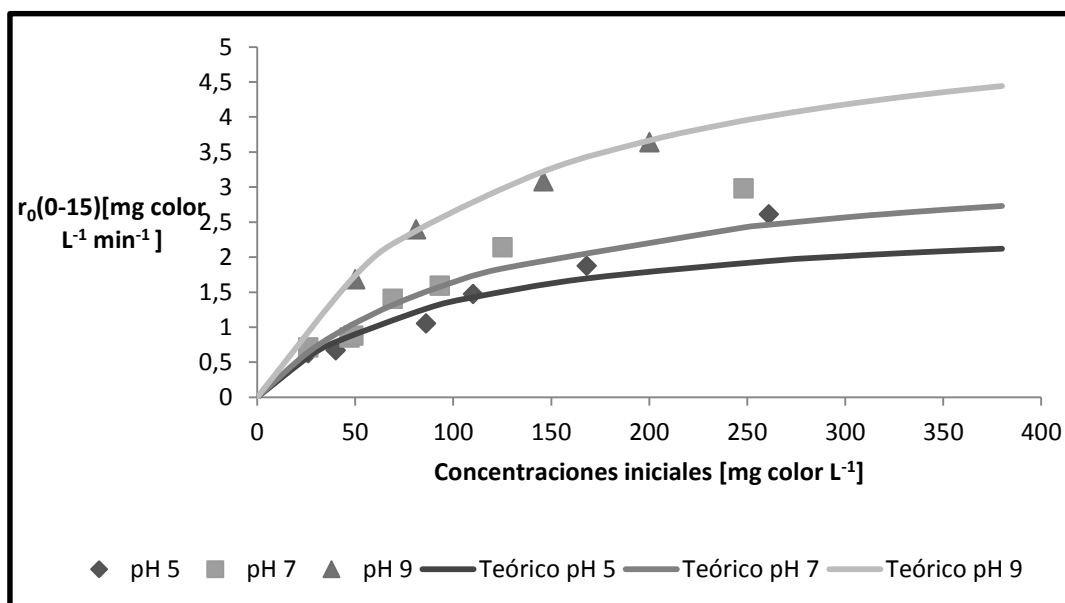


Figura 20 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valores de pH 5,7 y 9

4.6 Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo

4.6.1 Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo para la degradación del colorante Trupocor Negro T extra

Con los resultados obtenidos tanto en: las isotermas de adsorción como en el proceso de fotocatalisis en suspensión, se observa un mejor proceso de fotocatalisis con un pH 9 y con concentraciones iniciales de agua sintética mayores a 50 mgL^{-1} . El procedimiento que se siguió para realizar esta serie de experimentos se lo describe en la sección de materiales y métodos. De manera breve, se prepara una solución de agua sintética de colorante Trupocor Negro T extra a concentraciones de 27, 44 y 110 mgL^{-1} , las cuales han sido fijadas a un pH de 9 y son alimentadas al reactor PFR por una bomba peristáltica. En varios puntos del reactor se toman muestras para el monitoreo de la degradación del colorante.

En la **Figura 20**, se puede observar las curvas de degradación del colorante a un valor de pH 9, en el eje las abscisas se tiene la variación del tiempo cuya unidad es el minuto, en el eje de las ordenadas se tiene la concentración del colorante en mgL^{-1} . En la parte inferior de la figura se tiene las diferentes series de los resultados obtenidos, las cuales han sido señaladas con las iniciales C.I. que denotan las concentraciones iniciales de las soluciones. De manera más clara se nota que las pendientes de las series que se presentan en el gráfico se incrementan conforme la concentración inicial del colorante aumenta (Jain et al, 2008). Sin embargo es necesario generar una línea de tendencia para cada una de las series y poder determinar con claridad si existe una variación en la velocidad de degradación del colorante.

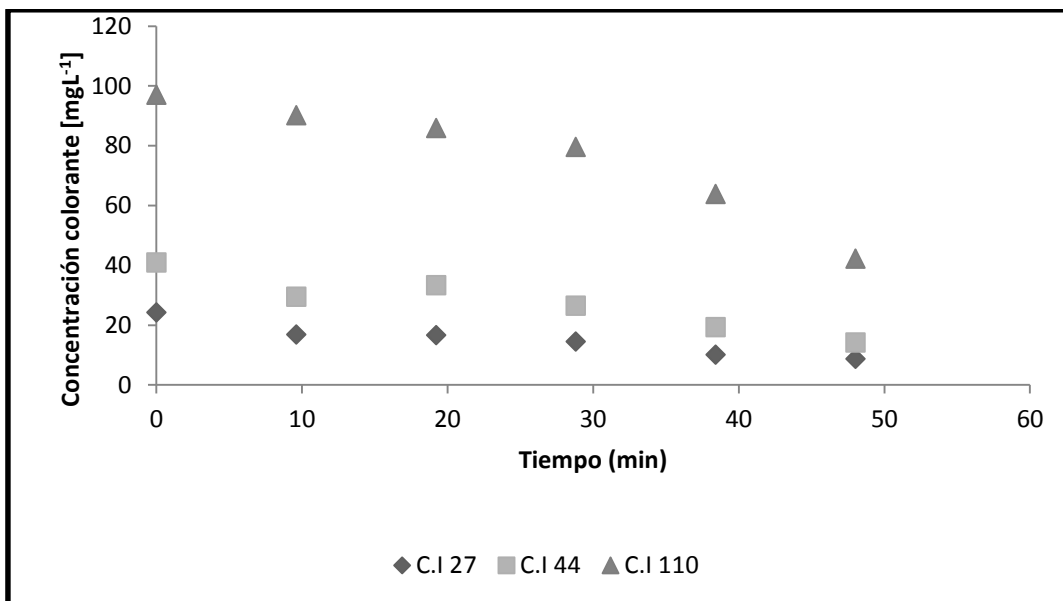


Figura 21 Curvas de degradación a un valor de pH 9 en un reactor PFR a diferentes concentraciones iniciales

A continuación se muestra una tabla en la que se muestra la velocidad de degradación de cada una de las series y su correspondiente coeficiente de correlación.

Se puede notar en la **Tabla 8**, que los datos de las series tienen una buena correlación, por encima de 0,90, también se puede comprobar el incremento en la velocidad de degradación del colorante si la concentración inicial del colorante aumenta (Jain et al, 2008).

Tabla 8 Datos de velocidad de degradación del colorante con sus coeficientes de correlación a diferentes concentraciones iniciales en un reactor PFR.

Concentración inicial del colorante [mg L⁻¹]	Velocidad de degradación [mg L⁻¹ min]	Coefficiente de correlación R²
27	0,3	0,92
44	0,5	0,90
110	1,1	0,90

4.6.2 Comparación entre la fotocatalisis heterogénea en suspensión y la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ fijado en arena

La comparación entre ambos procesos se debe dar teniendo en cuenta tanto las concentraciones iniciales de las soluciones de colorante Trupocor Negro T extra, y el valor de pH de dichas soluciones. A continuación se muestra una gráfica en la que se muestra la comparación de resultados obtenidos entre el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión y fotocatalisis heterogénea con TiO₂ fijado a un sustrato.

En la **Figura 22**, se muestra la variación de r_0 con respecto a la concentración inicial del colorante a un pH de 9, se observa de manera clara que en los dos procesos de degradación existe una relación directamente proporcional entre la velocidad de degradación del colorante con respecto a la concentración inicial del colorante (Jain et al, 2008), también se debe notar que, las velocidades de degradación del colorante en el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión es mucho mayor que en el proceso de fotocatalisis heterogénea en un sustrato fijo (Gálvez et al, 1985), esto a pesar que el tiempo de contacto entre el

catalizador TiO_2 y la solución de colorante es tres veces menor durante la fotocatalisis heterogénea en suspensión. Lo cual se debe a que existe un mayor número de sitios activos en el primer proceso en comparación al segundo (Ehrampoush et al, 2011).

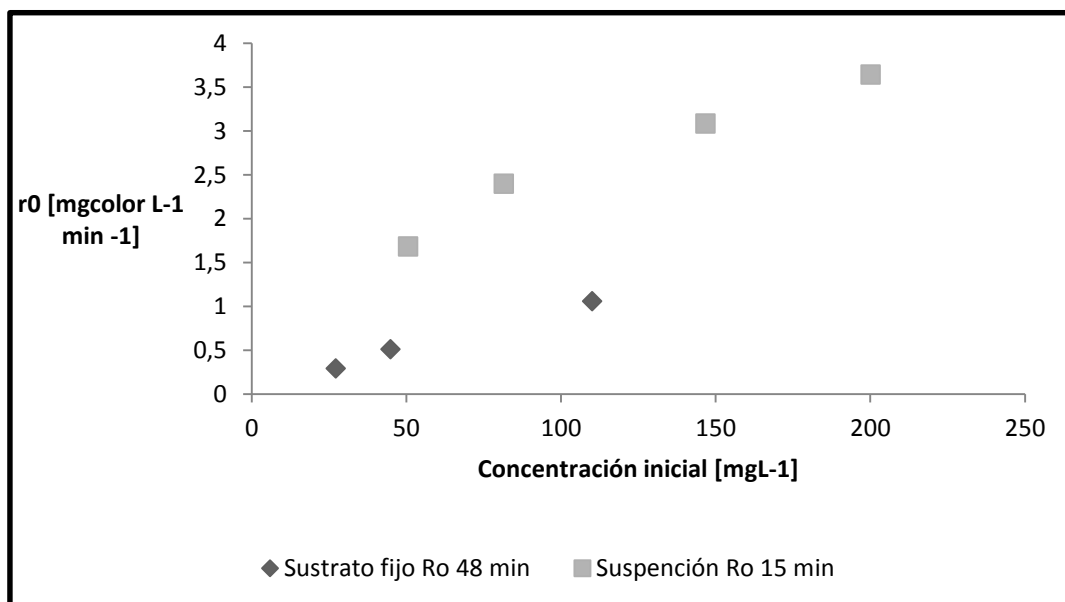


Figura 22 Comparaciones r_0 para fotocatalisis en suspensión y en un sustrato fijo a un valor de pH 9

4.6.3 Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la degradación del colorante Trupocor Negro T extra en suspensión y sustrato fijo

A partir de la discusión del apartado anterior podemos establecer con la ayuda de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood una mejor aproximación a las velocidades máximas de reacción, tanto para los resultados que tienen TiO_2 en suspensión y TiO_2 en sustrato fijo. Observando la **Figura 23** se comprueba que el proceso que posee una mayor velocidad de reacción es el que se realiza con TiO_2 en sustrato fijo.

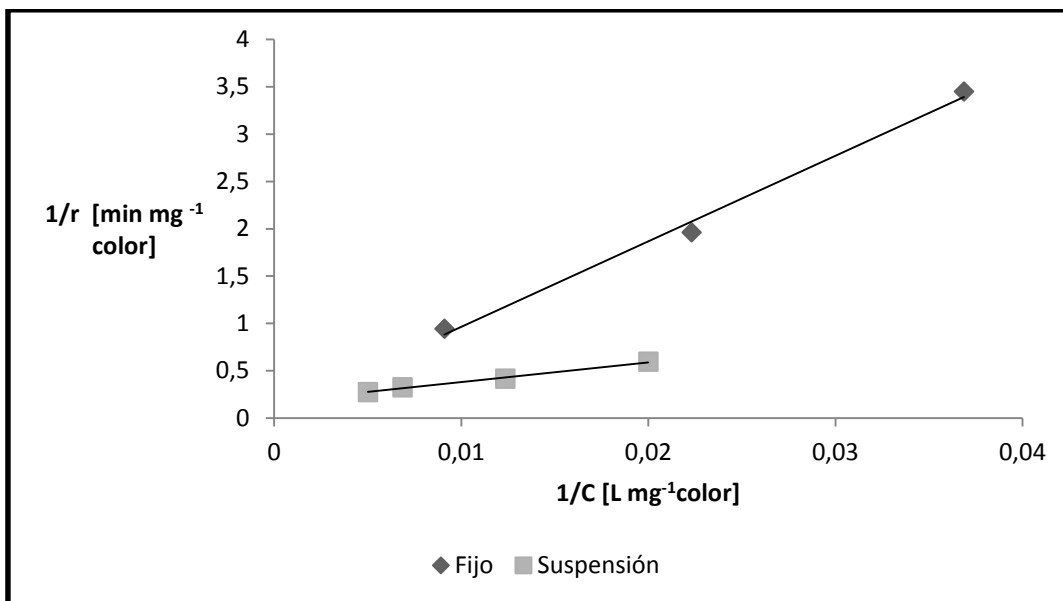


Figura 23 Linealización de las velocidades de degradación del colorante durante el proceso de fotocátalisis heterogénea en suspensión y en sustrato fijo a un valor de pH 9.

Los resultados presentados en la **Tabla 9**, muestra que el tratamiento que se realizó con TiO_2 en sustrato fijo muestra una mayor velocidad de reacción en comparación con el tratamiento que se realizó en suspensión, estos resultados podrían ser contradictorios si los comparamos con los resultados de la **Figura 22** y la discusión que se hace del mismo, sin embargo para evitar esta contradicción es necesario aclarar que esta diferencia se debe a los tiempos en los que se realiza cada tratamiento, pues el tratamiento de fotocátalisis que se realizó en suspensión la velocidad máxima de degradación obtenida fue a los 15 minutos, en el caso de el tratamiento de fotocátalisis que se realizó en sustrato fijo, la velocidad máxima de degradación obtenida fue a los después de 48 minutos. De este modo no se puede establecer una correcta comparación usando la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para ambos tratamientos.

Tabla 9 Valores de R^2 , m y b de las regresiones lineales obtenidas y los valores de r_{\max} y K_{L-H} . Para el proceso de fotocátalisis heterogénea en suspensión y en sustrato fijo a un valor de pH 9.

	R^2	m	b	r_{\max} [mgcolor min ⁻¹]	K_{L-H} [mgcolor L ⁻¹ s ⁻¹]
Fijo	0,99	90,36	0,06	16,4	6,8E-04
Suspensión	0,99	20,83	0,17	5,8	9,0E-03

4.7 Comparación de datos experimentales con la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood

Tomando los datos de r_{\max} que se tiene, de la linealización de las velocidades para la cinética de Langmuir-Hinshellwood en suspensión y en sustrato fijo, se genera una gráfica para obtener los valores de r_0 a diferentes concentraciones iniciales y se los compara con los r_0 que se han obtenido experimentalmente.

Como se observa en el **Gráfico 19**, los datos obtenidos de r_0 se ajustan de buena manera a los r_0 teóricos que se generaron teniendo en cuenta el cálculo de r_{\max} , tanto para el tratamiento de fotocátalisis en suspensión como en sustrato fijo a un valor de pH 9, también se observa que en el tratamiento de fotocátalisis en suspensión con el aumento de la concentración inicial del colorante los valores de r_0 empiezan a tener valores asintóticos al final de la gráfica. De manera contraria para el tratamiento de fotocátalisis en sustrato fijo los valores de r_0 parecen seguir aumentando de manera gradual con el aumento de la concentración del colorante.

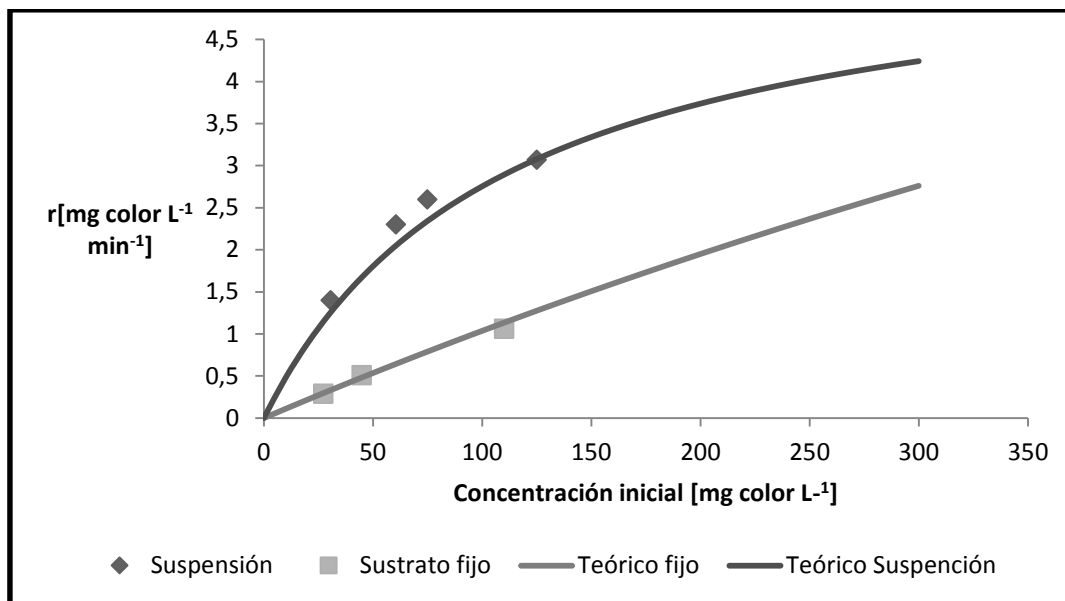


Figura 24 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valor de pH 9 para los tratamientos en suspensión y sustrato fijo.

4.8 Fotocatálisis heterogénea en sustrato fijo para la oxidación de sulfuro

El procedimiento que se siguió para realizar esta serie de experimentos se lo describe en la sección de materiales y métodos. De manera breve, se preparó varias soluciones madre a distintas concentraciones de Sulfuro (19,24,52,75 ,118,148 y 194 mg L⁻¹) las cuales han sido fijadas a un pH de 12 y son alimentadas al reactor PFR por una bomba peristáltica. En varios puntos del reactor se toman muestras para el monitoreo oxidación del sulfuro. En la **Figura 25** se observa el avance de la degradación de sulfuro en el interior de un reactor PFR donde se tiene TiO₂ fijado a arena, en el eje "y" tenemos los valores de concentración inicial del sulfuro de cada uno de los ensayos, en el eje "x" tenemos el tiempo en minutos. Se puede ver que con el avance del tiempo para cada uno de los ensayos realizados la concentración de sulfuro disminuye, pues se tiene un pendiente negativa, también se

observa que la inclinación de la pendiente se acentúa más cada vez que aumenta la concentración inicial del sulfuro, lo que muestra que a mayor concentración inicial de sulfuro mayor será la velocidad de degradación del sulfuro.

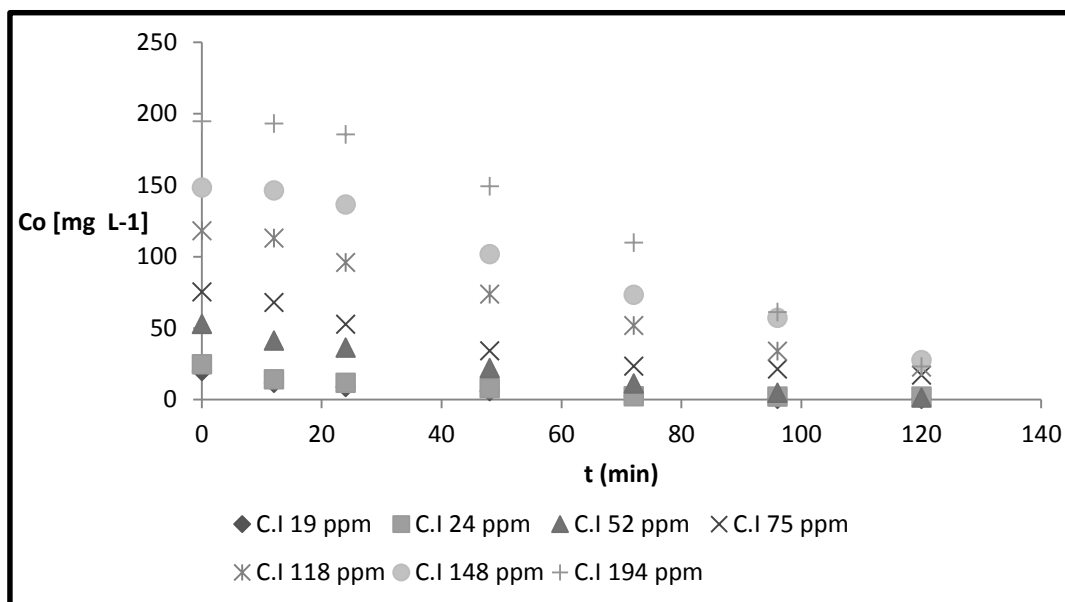


Figura 25 Avance de la degradación de sulfuro a distintas concentraciones iniciales de sulfuro en con TiO_2 fijado a un sustrato y a un valor de pH 12

El **Gráfico 21**, muestra las velocidades de oxidación del sulfuro ubicadas en el eje de las ordenadas y las concentraciones iniciales de dichas velocidades de oxidación en el eje de las abscisas. Se observa que conforme existe un incremento en la concentración inicial del sulfuro de la solución de agua sintética, la velocidad de oxidación aumenta de manera gradual.

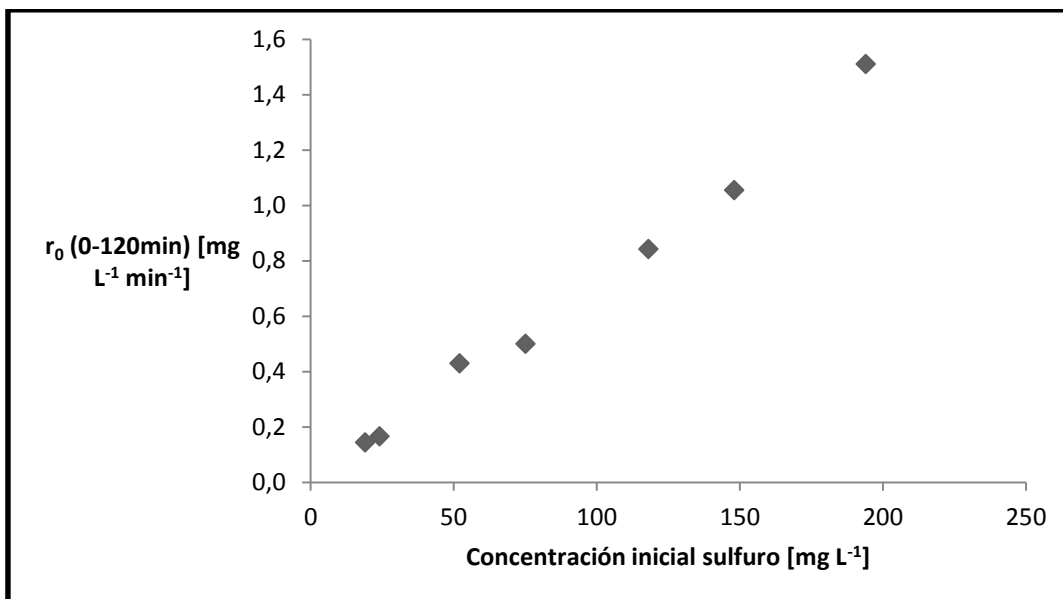


Figura 26 Comparación de velocidades de oxidación de sulfuro diferentes concentraciones iniciales

4.8.1 Cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood para la oxidación en sustrato fijo de sulfuro

Con las observaciones hechas podemos relacionar los datos de la velocidad de oxidación con los datos de concentración de sulfuro. Se genera una gráfica de $1/r$ vs $1/C$ y se obtiene una linealización de los datos obtenidos teniendo el siguiente gráfico.

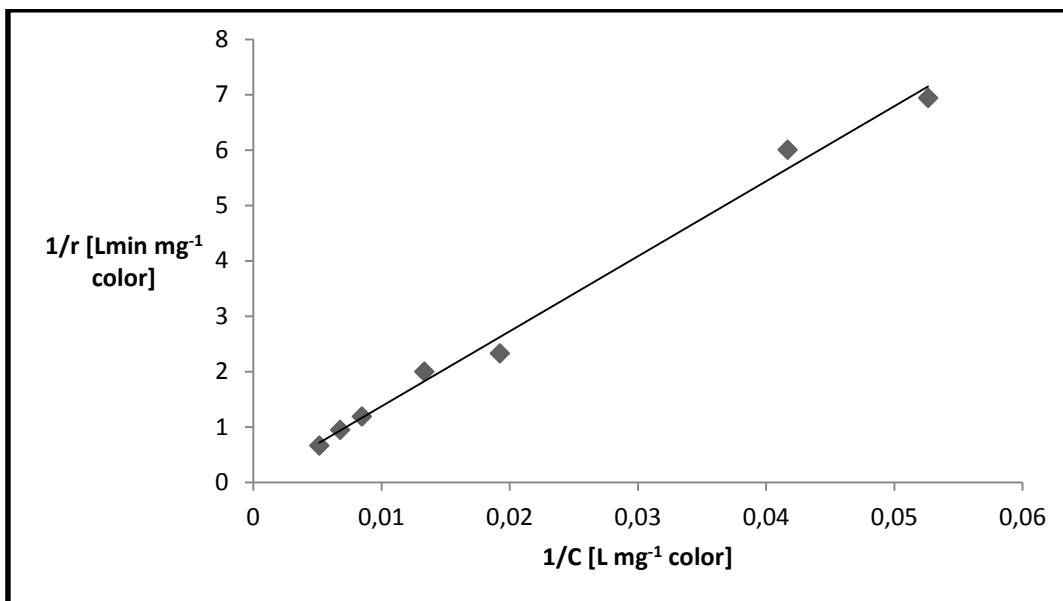


Figura 27 Linealización de las velocidades de oxidación para distintas concentraciones iniciales de Sulfuro con TiO_2 fijado a un sustrato a un valor de pH 12

Una vez que se realiza la linealización de las velocidades podemos obtener los siguientes datos con respecto a la línea generada en la **Figura 27** y a partir de los mismos establecer los valores de r_{\max} y K_{L-H} .

Los datos arrojados indican que los datos obtenidos poseen una buena correlación de ahí que el R^2 sea 0,99, sin embargo lo que más llama la atención es el valor obtenido de K_{L-H} , el cual es considerablemente bajo, lo cual indica que el fenómeno de adsorción del sulfuro en el TiO_2 es casi nulo, esto puede deberse a que el sulfuro poseó una carga negativa a valores de pH 12 situación que se repite con el TiO_2 , por lo cual la interacción electrostática entre los mismos es nula, de ahí que el valor de K_{L-H} sea muy pequeño. Tomando los datos de r_{\max} que se tiene, de la linealización de las velocidades para la cinética de Langmuir-Hinshellwood en sustrato fijo para la oxidación de sulfuro, se genera una gráfica para obtener los valores de r_0 a diferentes concentraciones iniciales y se los compara con los r_0 que se han obtenido experimentalmente.

Tabla 10 Valores de R^2 , m y b de la regresión lineal obtenida y los valores de r_{\max} y K_{L-H} . Para el proceso de fotocatalisis heterogénea en sustrato fijo para degradación de sulfuro a un valor de pH 12

R^2	m	b	r_{\max}	K_{L-H}
0,99	133,5	0,015	66,7	1,12E-04

Al observar la **Figura 28**, se nota claramente que los datos obtenidos de manera experimental se correlacionan muy bien con los datos r_0 que se generaron de manera teórica, esto se debe a la buena correlación de datos que se tiene en la fase experimental, también se observa que el aumento de r_0 se da de forma gradual y constante, lo que indica que conforme siga aumentando la concentración inicial de sulfuro mayor será el r_0 que se obtenga.

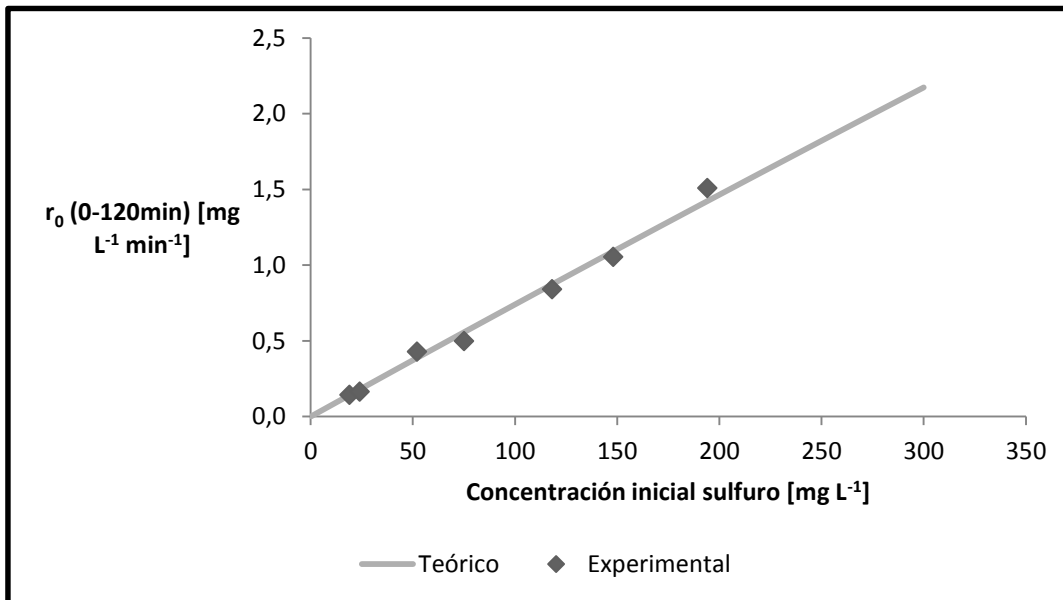


Figura 28 Comparación de r_0 teóricos obtenidos a partir de la cinética catalítica de Langmuir-Hinshelwood y los r_0 obtenidos experimentalmente a valor de pH 12 para la oxidación de sulfuro con TiO_2 en un sustrato fijo.

4.8.2 Generación de sulfatos como producto de la oxidación de sulfuros

Para un mejor monitoreo de la degradación de sulfuros. A continuación se muestra la **Figura 29** donde se muestra el monitoreo de la generación de sulfatos en reactor PFR a un valor de pH 12, las concentraciones iniciales de sulfuro que ingresaron varían desde 19 mg L⁻¹ a 194 mg L⁻¹. En la **Figura 29** se observa en el eje de las abscisas la concentración de S (azufre) en forma de sulfato y en el eje de las coordenadas el avance de la reacción en el tiempo. Para el caso de la generación de sulfatos podemos observar que su generación es mayor si se tiene una mayor concentración inicial de sulfuros al inicio del tratamiento, sin embargo es notable que la concentración de sulfatos conforme avanza el tratamiento se mantiene constante, esto se debe a que el sulfato también al poseer un valor negativo de carga no logra pegarse a la superficie del TiO₂, lo que con el tiempo produce que la concentración del mismo llegue a estar constante en el interior del reactor, también debemos señalar que al tener un r_{\max} elevado en la degradación del sulfuro, la concentración de sulfato logra estabilizarse dentro del reactor, de tal forma que no se percibe como esta especie química va aumentando en su concentración mientras atraviesa el reactor.

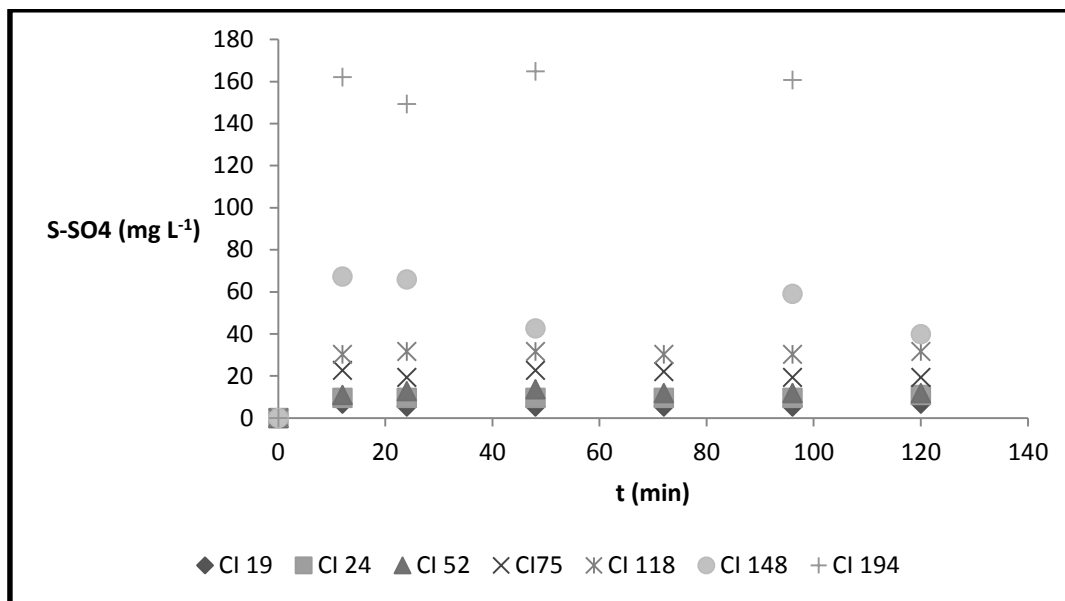


Figura 29 Avance de la generación de sulfato a distintas concentraciones iniciales de sulfuro con TiO_2 fijado a un sustrato y a un valor de pH 12

4.8.3 Balance de masa del azufre

Una mejor aproximación para entender lo que sucede en el interior del reactor PFR es realizar un balance de masa donde se tiene la siguiente relación

$$\text{Acumulación} = (\text{Entra} - \text{Sale}) + (\text{Genera} - \text{Consume})$$

Donde lo que entra es la cantidad de azufre en forma de sulfuro es decir las concentraciones iniciales de sulfuro para cada experimento. Lo que sale es la cantidad de azufre en forma de sulfuros que se tiene al final del tratamiento. El término de generación sería la cantidad de azufre en forma de sulfato que se ha generado en el reactor, mientras que el término de consumo es cero pues se asume que el Sulfato generado no se está consumiendo en el interior del reactor. A continuación se muestra una tabla con el balance de masa realizado teniendo como base un litro de volumen.

En la **Tabla 11**, se describe el balance de masa que se realizó para cada uno de los experimentos realizados, en la parte superior de la tabla se indica la concentración inicial

de sulfuro con la que se inicio el experimento las cuales varían desde los 19 [mg L^{-1}] hasta los 194 [mg L^{-1}]. En la primera fila se indica la cantidad de masa de sulfuro en base a un litro que se tiene al ingreso del reactor. En la segunda fila se indica la cantidad de sulfuro que ha salido del reactor sin que sufra una oxidación. Mientras en la cuarta fila se indica la cantidad de sulfato que se ha generado en el experimento en base a un litro. La primera fila que posee sombreado indica la cantidad de sulfuros que fue eliminada en el tratamiento en la misma se puede observar que mientras más alta fue la concentración inicial de sulfuros que ingreso, más alta es la cantidad eliminada de sulfuros. Sin embargo en la fila subsecuente se muestra el porcentaje de sulfuro que se ha eliminado con respecto a la concentración inicial, en esta podemos observar que el porcentaje de eliminación disminuye conforme la concentración inicial de sulfuro aumenta a pesar que para el experimento donde se tuvo una concentración inicial de sulfuro de 52 [mg L^{-1}] parece mantenerse constante. En la quinta fila se muestra la cantidad de sulfato que se genero a partir del sulfuro que se ha oxidado y que se encuentra en fase acuosa, la primera impresión que se tiene es que mientras mayor fue la cantidad de sulfuro que se oxido mayor es la cantidad de sulfato generado a partir de este. Esto se corrobora en subsiguiente fila donde se muestra el porcentaje de sulfato que se ha generado con respecto a la cantidad de sulfuro que ha sido eliminado. Sin embargo hay que resaltar que esta tendencia no se observa en los experimentos con concentraciones iniciales de 52, 75 y 118 [mg L^{-1}] de sulfuro, lo que puede deberse a errores en el proceso de determinación de sulfato. En la última fila se muestra el porcentaje de acumulación de sulfato en la arena, el cual disminuye a medida que se tiene una mayor concentración inicial de sulfuros al inicio del tratamiento.

Tabla 11 Balance de masa de azufre en el fotoreactor PFR

		C.I	C.I	C.I	C.I	C.I	C.I	C.I
		19	24	52	75	118	148	194
Azufre en forma de Sulfuros	Entra [mg]	19,0	24,0	52,0	75,4	118,1	148,3	194,6
	Sale [mg]	0,4	2,0	1,3	17,1	22,7	27,6	23,2
	Cantidad Eliminada [mg]	18,6	22,0	50,7	58,3	95,4	120,7	171,4
	% Eliminado	97,9	91,7	97,4	77,4	80,8	81,4	88,1
Azufre en forma de Sulfatos	% Generación(efluente)	36,9	50,0	27,1	38,9	33,1	55,8	96,1
	% Acumulación (arena)	63,1	50,0	72,9	61,1	66,9	44,2	3,9
	Generada (efluente)[mg]	6,9	11,0	13,7	22,7	31,6	67,3	164,8

5 Conclusiones

- Se distingue un fuerte fenómeno de adsorción del colorante en la superficie del TiO_2 a valores de pH 5 y 7, de manera contraria a un valor de pH 9 se advierte que la adsorción es mínima.
- Se observa que la adsorción del colorante Trupocor Negro T extra a los valores de pH de 5, 7 y 9, se ajusta al modelo de adsorción de Langmuir, por lo cual se tiene que el fenómeno de adsorción es el de una capa simple.
- Se observó que el fenómeno de adsorción de sulfuro sobre la superficie del catalizador TiO_2 es nulo, pues la polaridad que poseen a un valor de pH 12 hace que ambos se repelan.
- Existe una relación directa entre las concentraciones iniciales de las soluciones del colorante utilizado con la velocidad de degradación del mismo, la cual indica que a una mayor concentración inicial del colorante mayor será la velocidad de degradación que se tiene. Sin importar que el tratamiento foto-catalítico empleado para la degradación sea: Fotocatálisis Heterogénea en suspensión o Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 fijado a arena.
- Se observa una dependencia directa en los procesos de fotocatálisis con el valor de pH. Pues a valores de pH 5 y 7 se tiene un fuerte fenómeno de adsorción. De esta manera no es posible obtener una degradación rápida del colorante a estos valores de pH, lo que no ocurre cuando el valor de pH de la solución es 9.
- Se evidencia que las velocidades de degradación del colorante en el proceso de Fotocatálisis Heterogénea en suspensión son superiores a las velocidades de degradación en Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 fijado a arena.

- Se observa una dependencia directa en la degradación de sulfuro a un valor de pH 12 con respecto a las concentraciones iniciales de sulfuro a tratar. Lo cual indica que a mayor concentración inicial de sulfuro se tendrá una mayor velocidad de degradación del mismo en un tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 fijado a arena.
- Se demuestra que la polaridad del TiO_2 a pH12 impide procesos de adsorción del sulfuro en el catalizador. Este mismo fenómeno se repite con la especie sulfato que se genera con la degradación del sulfuro, pues tanto el TiO_2 , el sulfuro y sulfato poseen una carga negativa pH 12, lo que impide que se adsorban sobre la superficie del catalizador.
- Se evidencia que la producción de Sulfato como consecuencia de la degradación del sulfuro se mantiene de forma constante el tratamiento de fotocátalisis con TiO_2 fijado a arena, además que a concentraciones bajas existe acumulación de sulfato en el reactor sin embargo conforme aumenta la concentración inicial a tratar de sulfuros la acumulación de sulfatos se minimiza.

6 Recomendaciones

- Mejorar la determinación de concentración del colorante con otro método analítico, pues se observó que, a concentraciones altas de concentración de colorante era necesario disolver muestra para medir la concentración en el espectro fotometro.
- Realizar nuevos ensayos con un colorante de características diferentes a los colorantes de tipo azos, y así determinar similitudes y diferencias al tratar este tipo de colorantes y la factibilidad de hacerlo a escala laboratorio.
- Realizar nuevos ensayo de oxidación de sulfuro a escala piloto y observar los problemas que se tendrían a esta escala y su posterior aplicación en la industria.
- Realizar ensayos complementarios para estudiar la acumulación de sulfatos en el interior PFR, de esta manera establecer qué medidas se deben tomar para extraer el sulfato y reutilizarlo en otro proceso.

7 Bibliografía

- Águila et al, M. V. (2003). Eliminación de sulfuros en el tratamiento de efluentes industriales peligrosos. *Alcion* , 213-220.
- Akpan et al, B. H. (18 de Mayo de 2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂- based photocatalyst: A Review. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂- based photocatalyst: A Review* . Penang, Malaysia: Elseiver.
- Akpan. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *170(2-3)* . Penang: Journal of hazardous materials.
- Alarcón, C. (2014). *Tatamiento de Aguas residuales provenientes de la fase de teñido de la curtiembre mediante un sistema físico químico basado en la oxidación avanzada con la ayuda del semiconductor TiO₂ en presencia de luz UV*. Quito.
- APHA, A. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* . Madrid : Ediciones Díaz de Santos .
- Blanco et al, S. M. (1985). Fotocatálisis Heterogénea. Buenos Aires.
- Blanco et al, S. M. (2006). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea. *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte* .
- Cadena et al, P. R. (1988). Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulfide Control. *Journal (Water Pollution Control Federation)* , 1259-1263.
- Candal et al, J. R. (2000). Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis. *Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis* .
- Chang, W. c. (2002). *Química*. Colombia: McGraw Hill.
- Chaturong et al, J. V.-J. (2004). Air-Water Transfer of Hydrogen Sulfide: An Approach for Application in Sewer Networks. *Water Environment Research* , 81-88.
- Doménech et al, W. F. (2001). Revisión de Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *1* (3-24).
- Doménech et al, X. W. (1985). Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminantes.
- Ehrampoush et al, M. G. (2011). Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubularreactor and TiO₂ / UV-C photocatalytic process . *Iran Journal Environment Health* , 35-40.
- Fogler, S. H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* . México : Pearson Prentice Hall.
- Gálvez et al, J. B. (1985). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: Estado del Arte.
- Garriga, C. (4 de Junio de 2007). Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatálisis heterogénea. *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatálisis heterogénea* . Las Palmas, Gran Canaria , España .

- Garriga, C. (2007). *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea*. Las Palmas, Gran Canaria, España.
- Gilberto et al, S. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento de agua residual de una curtiembre. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* , 49-54.
- Gonzales, G. (2006). Estudio de la degradación de un colorante azo rojo reactivo en un biorreactor anaerobio de flujo ascendente. *Tesis doctoral del Instituto Tecnológico de Celaya*.
- Hachem et al, F. B. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *El Seiver* , 117-125.
- Hermann, J. (2001). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea . *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea* . Lyon, Francia : Universitié Claude Bernard Lyon.
- Hoffman et al, S. T. (24 de Octubre de 1994). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis* . Pasadena, California, Estados Unidos: American Chemical Society.
- Ioannis K. Konstantinou, T. A. (24 de Noviembre de 2003). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review* . Ioannina, Grecia : Elsevier.
- Jain et al, S. S. (2008). Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO₂-UV process : influence of operational parameters. *International Journal of Physics Sciences* . , 299 - 305.
- Kansal et al, S. N. (2009). Photocatalytic Degradation of Two Commercial Reactive Dyes. *2009, IV(7)* . Chandigarh: Springer.
- Konstantinou et al, A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *49*.
- La Grega et al, B. P. (2001). *Hazardous Waste Managment*. New York: Mc Graw Hill.
- LaGrega, P. L. (2001). *Hazardous Waste Managment*. New York: Mc Graw Hill Companies.
- Litter et al, M. C. (2005). Tratamiento de residuos nucleares líquidos por fotocatalisis heterogénea.
- Luo et al, B. D. (2008). Removal of Dyes from Water Using a TiO₂ Photocatalyst Supported on Black Sand. *Springer Science* , 233-241.
- Nielsen et al, J. V.-J. (2006). Kinetics and Stoichiometry of Aerobic Sulfide Oxidation in Wastewater from Sewers: Effectsof pH and Temperature. *Water Environment Research* , 275-283.
- Peñafiel, R. (2014 йил 1-Новiembre). Fenómenos de Adsorción y Cinética de Adsorción . (D. toscano, Interviewer)

- Piscopo et al, R. D. (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I . Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *El Seiver* , 117-124.
- Suri et al, J. L. (Agosto de 1993). Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water* . Water Environment Federation.
- Venkata et al, K. A. (2003). Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *46(1)* . Aubière: Applied Catalysis B: Environmental.
- Wingrove et al, A. &. (1999). *Química Orgánica*. México: Oxford University Press.

8 Anexos

8.1 Resultados de la obtención de longitud de onda

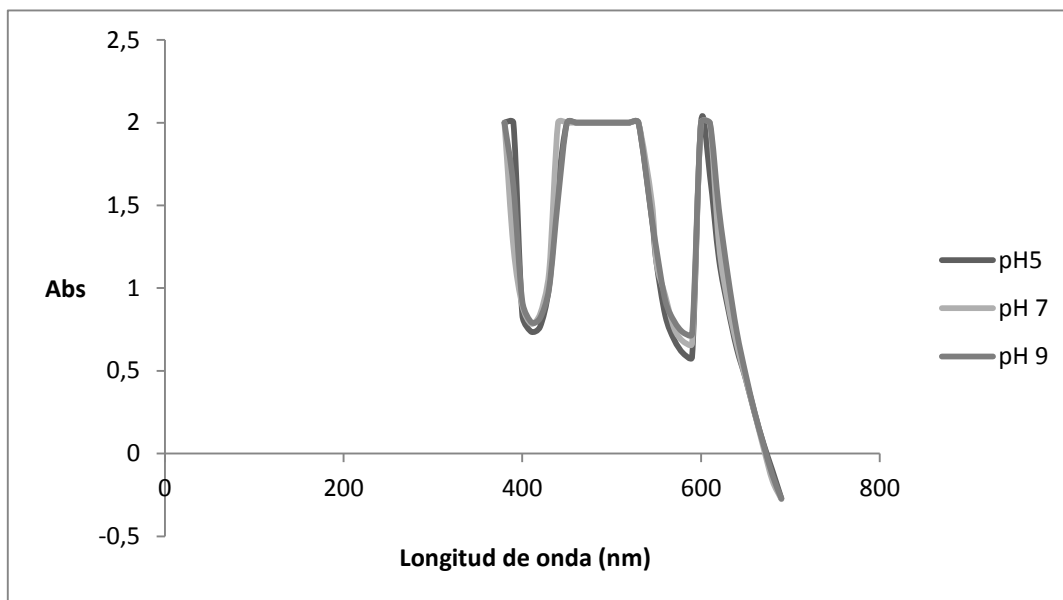


Gráfico 1 Barrido de Longitudes de Onda a diferentes valores de pH

La gráfica muestra que a diferentes valores de pH las absorbancias obtenidas son muy cercanas entre las mismas. De los valores obtenidos se observa que a partir de la longitud de onda de 600 nm en adelante, se tiene una dispersión más amplia de los valores de absorbancia, en comparación a los valores de absorbancia desde la longitud de onda de 400 nm a 600 nm.

Los resultados determinan la necesidad de generar varias curvas de calibración a longitudes de onda que van desde 600 nm en adelante y con los diferentes valores de pH que se trabajó en el barrido de longitudes de onda.

El resultado de las curvas de calibración se presenta a continuación en la siguiente tabla

Tabla 12 Coeficientes de correlación a distintos valores de pH y longitudes de onda

Longitud de Onda λ (nm)	Coeficientes de correlación R ²		
	pH 5	pH 7	pH 9
610	0,987	0,980	0,920
620	0,988	0,979	0,989
630	0,990	0,984	0,992
640	0,992	0,989	0,945
650	0,995	0,999	0,982
660	0,951	0,999	0,999
670	0,989	0,9996	0,997
680	0,997	0,999	0,987
690	0,999	0,999	0,978
700	0,9997	0,999	0,966

La **Tabla 12** resume los coeficientes de correlación obtenidos con distintas curvas de calibración a valores de pH de 5,7 y 9, realizadas con longitudes de onda que varían entre 610 nm y 700nm. Obteniendo las mejores correlaciones en las longitudes de onda de 660, 670 y 700 nm para los valores de pH de 9, 7 y 5 respectivamente. Se observa que en la curva de calibración para el valor de pH 7 se obtuvieron dos coeficientes de correlación similares a 660 y 670 nm, la elección para la longitud de onda a 670 nm se la hizo para no trabajar con las mismas longitudes de onda a distintos valores de pH, pues al trabajar con

colorantes la estructura molecular se ve alterada por la variación de pH, pues el cambio de color se debe a un cambio estructural que esta dado por la protonación o la desprotonación de las moléculas del colorante, (Chang, 2002)lo que se debe reflejar con el uso de una distinta longitud de onda.

8.2 Fijación de TiO₂ a arena

Como se mencionó en la sección de materiales y métodos, la fijación de TiO₂ a arena se dio por un método térmico, donde por diferencia de peso se conoce la cantidad de TiO₂ adherida a la arena. Teniendo como resultado que se fijó 3,5 g TiO₂ en 300 mL de arena la cual fue utilizada en el tratamiento con TiO₂ fijado a un sustrato de arena. Para el tratamiento de oxidación de sulfuro se tuvo como resultado que 14.94 g TiO₂ en 700 mL de arena. Lo que nos da un valor de 2.1 g TiO₂ en 100 mL de arena. Que en 300 mL de arena equivale a 6,3 g de TiO₂.