



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

**CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y
EXACTAS
POSGRADO EN QUÍMICA**

**PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DE
MEMBRANAS CON SÓLIDOS
INORGÁNICOS PARA SU APLICACIÓN
EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
FABIOLA VALERIA ARIAS RUIZ.**

GUANAJUATO, GTO.

DICIEMBRE 2013

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA DIVISIÓN
DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS DE LA
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

AGRADECIMIENTO ESPECIAL AL CONACYT POR LA
BECA OTORGADA EN LA CONVOCATORIA DE BECAS
NACIONALES 2011-2012, CON UN PERIODO DE APOYO
DEL 15 AGOSTO 2011 AL 31 JULIO 2013.

Por medio de la presente, me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo que lleva por título:

**“PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DE MEMBRANAS
CON SÓLIDOS INORGÁNICOS PARA SU APLICACIÓN EN
CATÁLISIS HETEROGÉNEA.”**

El cuál fue realizado por la **C. Fabiola Valeria Arias Ruiz**, para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas en los laboratorios del Departamento de Química sede Pueblito de Rocha de la Universidad de Guanajuato, bajo mi dirección.

Dra. María del Pilar González Muñoz.

Dr. Gustavo Rangel Porras

Miembros del jurado del examen de titulación que para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas presenta la C. Fabiola Valeria Arias Ruiz.

PRESIDENTE: Dra. José Antonio Reyes Aguilera

SECRETARIO: Dra. Estela Ramos Ramírez

VOCAL: Dr. José Ramón Gasca Tirado

SINODAL SUPLENTE: Dra. Rossy Feria Reyes

La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.

Aristóteles (384 AC-322 AC)

AGRADECIMIENTOS

Dra. María del Pilar González Muñoz

Gracias por su confianza, su comprensión ahora en esta nueva etapa de mi vida como mamá, por nunca dejar de creer en mí, por todas sus enseñanzas y por todo su apoyo.

Dr. Gustavo Rangel Porras

Por compartir su conocimiento conmigo

Dr. Antonio Reyes Aguilera

Por todas sus aportaciones y disposición para ayudarme en la realización de este trabajo

Dr. Enrique Pérez y al Dr. Marco Antonio Meneses, miembros del Centro de Investigaciones en Óptica de la Universidad de Guanajuato.

Gracias por la ayuda y apoyo prestados para la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros de laboratorio tanto aquellos que ya han culminado su ciclo en este laboratorio, así como los que siguen trabajando en él, por todo el apoyo que me brindaron, por los buenos momentos que pasamos y por el buen ambiente de trabajo.

A mis amigos con los que conviví durante la maestría y todas las personas que en algún momento me han brindado su amistad, porque de todos me llevo una enseñanza.

GRACIAS!!!

DEDICATORIAS

Por fin el termino de otro ciclo mas en mi vida que aunque concluido deja abierta las puertas para nuevas experiencias.

Por todo esto he de agradecer a DIOS que de mil maneras ha manifestado estar conmigo.

A mis PADRES **Gloria Ruiz Martínez** y **Gregorio Arias Corona** por apoyarme en cada una de las etapas de mi vida y más ahora como mamá, por no dejarme caer aun en las situaciones más adversas, por querer tanto a mi pequeña y cuidarla como su hija cuando tengo que ausentarme, los AMO.

A mis Hermanos Goyo, Ale y Faty y a mi cuñado Ale por su ayuda incondicional pues en momentos difíciles han demostrado estar siempre a mi lado para ayudar a levantarme y por todo su amor.

A mi pequeños sobrinos pues con solo una sonrisa me recuerda que linda es la vida y lo que me espera con mi pequeña.

A mis grandes amigos Reyna, Ale y Dama, gracias chicos por su gran amistad saben que los quiero mucho.

Y por ultimo pero no menos importante a mi nueva Familia, Carlos gracias amor, por todo este maravillosos tiempo que has caminado conmigo, por comprender este trabajo, y a ti mi pequeña Valeria por aguantar tantas desveladas, estrés y clases aun cuando estabas en el vientre y ahora ya que estas conmigo las pequeñas ausencias que tengo durante el día, TE AMO mi nena eres la razón de mi vida.

OBJETIVOS

Objetivo General.

Evaluar el efecto de la modificación de membranas de UF con polietilenimina en el proceso de retención de BSA.

Objetivos particulares.

1. Modificar membranas de ultrafiltración de diferente peso molecular de corte con polietilenimina.
2. Estudiar el efecto del pH en las características superficiales de las membranas modificadas.
3. Evaluar la eficiencia de de las membranas modificadas en la retención de proteínas.

GLOSARIO DE TÉRMINOS	XV
INTRODUCCIÓN	XVI
Objetivos	XVIII
Objetivo General.	XVIII
Objetivos particulares.	XVIII
Capítulo I	1
Antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.2 Colorantes	1
1.2.1 Clasificación	1
1.2.2 Contaminación ambiental y Métodos para tratamiento de aguas	3
1.3 Procesos de oxidación avanzada (AOP)	5
1.4 Fotocatálisis Heterogénea	7
1.5 TiO ₂ Como Catalizador	9
1.5.1 Proceso Fotocatalítico del TiO ₂	10
1.5.2 Síntesis de TiO ₂ por Hidrolisis Controlada	12
1.5.3 TiO ₂ soportado	14
1.6 Caracterización de Soportes y Catalizadores	17
1.6.1 Técnicas Microscópicas	19
1.6.1.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	19
1.6.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con Espectrómetro de Rayos X de Energía Dispersiva (EDAX)	21
1.6.2 Técnicas Espectroscópicas	21
1.6.2.1 Espectroscopia Raman.	23
1.6.2.2 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR)	24
Capítulo II	26
Desarrollo Experimental	26
2.1 Introducción	26
2.2 Materiales y Reactivos	26
2.2.1 Membranas	26
2.2.2 Soluciones de Alimentación.	27
2.2.3 Preparación de Partículas TiO ₂	28
2.3 Equipos	29
2.3.1 Preparación de partículas TiO ₂	29
2.3.2 Preparación de membrana	29

2.3.3 Catálisis	29
2.3.4 Ajuste de pH en solución	31
2.3.5 Cuantificación de Colorante Azul ácido 129	31
2.3.6 Caracterización	32
2.3.6.1 Caracterización de partículas	32
2.3.6.2 Caracterización membranas	33
2.4 Procedimiento Experimental	34
2.4.1 Preparación de partículas TiO ₂	34
2.4.2 Preparación de membranas	34
2.4.3 Degradación del Colorante Azul Ácido 129	35
2.4.4 Cuantificación de Colorante	35
2.4.5 Absorción de colorante por membrana	36
2.4.6 Caracterización partículas	37
2.4.7 Caracterización de membrana	37
Capítulo III	38
Resultados y discusión	38
3.1 Introducción	38
3.2 Preparación de Partículas TiO ₂	38
3.2.1 Caracterización de Fase en Partículas	41
3.3 Incorporación de las partículas de TiO₂ a las Membranas de PES.	43
3.3.1 Caracterización de membrana por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)	45
3.4 Efecto de la temperatura de hidrólisis en la degradación del colorante.	47
3.5 Eficiencia Fotocatalítica en Función de la Combinación de EtOH- AA	48
3.6 Evaluación del soporte polimérico en la eficiencia de la reacción fotocatalítica	49
3.7 Efecto del H ₂ O ₂ en la Degradación de Colorante	50
3.8 Efecto del pH en la Degradación de Colorante	52
3.9 Efecto del pH- H ₂ O ₂ en la Degradación de Colorante	53
3.10 Efecto de la Variación de Fase en la Degradación de Colorante	55
3.11 Porcentaje de Degradación en Función de la Concentración de Colorante	55
3.12 Isotermas de Absorción y Degradación del Colorante por Membranas	57
3.13 Caracterización	60
3.13.1 Caracterización del Colorante	60
3.13.2 Caracterización Superficial de las Membranas	62
3.13.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica	62

3.12.2.2 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR)	67
3.12.2.3 Caracterización de membrana por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)	68
Conclusiones	71
perspectivas	73
BIBLIOGRAFÍA	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura Cristalina De Rutilo (A), Anatasa (B) Y Brookita (C)	9
Figura 1.2 Esquema del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio [9]	11
Figura 1.3 Clasificación de los parámetros de caracterización [30,31]	18
Figura 2.1 Estructura colorante Azul Ácido 129	28
Figura 2.2 Estructura del isopropóxido de titanio (IV)	28
Figura 2.3 Esquema del Sistema de Catálisis	30
Figura 2.4 Esquema del Sistema de Catálisis, para efecto de variación de fase	30
Figura 2.5 Espectrofotómetro UV-Vis	31
Figura 2.6.- Equipo zetasizer nano	32
Figura 2.7.- Microscopio de Fuerza Atómica	33
Figura 2.8 Imagen de equipo de IR/ATR	33
Figura 3.1 Distribución de tamaño de partículas de óxido de titanio preparadas a diferentes temperaturas	39
Figura 3.2 Distribución de tamaño de partículas de óxido de titanio preparadas con diferentes reactivos	40
Figura. 3.3 Espectro Raman del polvo de TiO ₂ Degussa P-25. [41]	42
Figura. 3.4. Espectro Raman del polvo de TiO ₂ sin calcinar	42
Figura. 3.5 Espectro Raman del polvo de TiO ₂ calcinado.	43
Figura 3.6 Análisis EDX de la membrana con TiO ₂	46
Figura 3.7 Porcentaje de Degradación en función de la temperatura de Hidrólisis	47
Figura 3.8 Mecanismo de auto-ensamblaje de las nanopartículas, por puentes de hidrógeno entre el grupo sulfona, el enlace éter y el hidroxilo superficial del grupo TiO ₂	49
Figura 3.9 Variación del porcentaje de degradación en función del pH	53
Figura 3.10 Efecto sinérgico del pH y H ₂ O ₂ en la Degradación de una solución de colorante a 50 ppm.	54
Figura 3.11 Porcentaje de degradación en función de la concentración de colorante, pH de trabajo 2.5.	56
Figura 3.12 Porcentaje de degradación en función de la concentración de	

colorante, pH de trabajo 1.5, H ₂ O ₂ 5%.	57
Figura 3.13 Isoterma de adsorción del colorante sobre la membrana con y sin inserción de TiO ₂ , pH=5.6, rango de trabajo 10-100 mg/l.	58
Figura 3.14 Isoterma de adsorción del colorante sobre la membrana con y sin inserción de TiO ₂ , pH=5.6, rango de trabajo 1-10 mg/l.	59
Figura 3.15 Espectro de absorción UV-Vis para la degradación del colorante azul ácido 129.	61
Figura 3.16. Soluciones una vez concluido el proceso de Fotocatálisis 129.	61
Figura 3.17 Micrografía (AFM) de membranas.	62
Figura 3.18 Membrana PES con partículas de TiO ₂ utilizada para la permutación de una solución de colorante 50ppm.	66
Figura 3.19 Espectro de ATR/IR con punta de diamante de membrana de MF con y sin partículas de TiO ₂ .	67
Figura 3.20. Análisis EDX de la membrana con TiO ₂	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de los colorantes por sus propiedades y aplicaciones [3].	2
Tabla 1.2 Métodos físicos y químicos para la remoción de colorantes en aguas [6]	4
Tabla 1.3 Procesos de Oxidación Avanzada más Habituales	6
Tabla 1.4 Semiconductores con Aplicación Fotocatalítica	8
Tabla 1.5 Técnicas Espectroscópicas	22
Tabla 1.6 Subdivisiones comunes del espectro de Infrarrojo [34].	24
Tabla 2.1 Especificaciones de Membranas Utilizadas	27
Tabla 3.1 Tamaño y % de Intensidad de las Partículas Preparadas a Diferentes Temperaturas	39
Tabla 3.2 Tamaño de partícula en función de la combinación de EtOH- AA	40
Tabla 3.3 Degradación en función del tipo de modificación de membrana	44
Tabla 3.4 Degradación en función de la temperatura de secado de membrana	44
Tabla 3.5 Degradación en función del tiempo de secado de membrana	45
Tabla 3.6 Análisis elemental EDX de área de las partículas mostradas en la figura 4 ^a correspondientes a la membrana con TiO ₂ (valores expresados en % en peso).	46
Tabla 3.7 Tamaño de partícula y eficiencia fotocatalítica en función de la combinación de EtOH- AA	48
Tabla 3.8 Degradación en función del soporte polimérico	50
Tabla 3.9 Efecto de H ₂ O ₂ en la degradación del colorante	51
Tabla 3.10 Efecto de la Variación de Fase en la Degradación de Colorante	55
Tabla 3.11 Rugosidades de las membranas a 20 x 20 μm.	67
Tabla 3.12. Análisis elemental EDX de área de las partículas mostradas en la figura 4 ^a correspondientes a la membrana con TiO ₂ (valores expresados en % en peso).	70

GLOSARIO DE TÉRMINOS

AOP	Procesos de Oxidación Avanzada
μm	Micrometros
nm	Nanómetros
IR/ATR	Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada
PES	Polietersulfona
PS	Polisulfona
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
PTFE	Teflon
UV-Vis	Ultravioleta Visible
%D	Porcentaje de Degradación
MF	Micro Filtración
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de efecto de campo
STM	Microscopía de efecto túnel
AFM	Microscopía de fuerza atómica
LEIS	Dispersión de iones de baja energía
XPS	Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X
IRS	Espectroscopía de reflexión interna
ATR	Reflectancia total atenuada
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier
PAS	Espectroscopía fotoacústica
NMR	Resonancia magnética nuclear

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnologías limpias está cobrando una importancia cada vez más grande. Esto debido principalmente a que se tiene una conciencia mayor del cuidado del medio ambiente (normas gubernamentales con respecto a los desechos más estrictas), lo que implica una gran responsabilidad. Un ejemplo de ello es la preservación y administración del agua, en donde tanto el sector industrial como urbano se han unificado para la preservación de la misma. Sin embargo solo una parte de agua de desecho es tratada, algunas de las razones por las cuales no se da un tratamiento a los efluentes son a) la escasa capacidad instalada de plantas de tratamiento de aguas residuales y b) las plantas de tratamiento existentes operan de manera poco eficiente. Sin embargo el problema no solo es cuestión de la operación de las plantas de tratamiento, se tiene que considerar que muchos de los efluentes contienen contaminantes que no son susceptibles a tratamientos químicos o biológicos debido a su alta estabilidad química, un ejemplo de ello son los efluentes de agua residuales de procesos de acabado textil, lo que conlleva a la búsqueda de nuevos tratamientos que sean capaces de convertir dichos contaminantes a moléculas menos complejas y tóxicas, sin embargo dentro de esta búsqueda no se debe perder de vista que dichos procesos sean más amigables con el medio ambiente.

En la actualidad muchas de las investigaciones se han dirigido a procesos de oxidación avanzada (AOP) las cuales posiblemente en un futuro constituyan uno de los recursos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas, dentro de estos procesos encontramos la fotocatalisis heterogénea, la cual ha cobrado fuerza en los últimos años para el tratamiento de efluentes industriales, sin embargo como generalmente el catalizador es añadido directamente a la solución a tratar, se presenta un nuevo problema, la recuperación del mismo una vez finalizado el proceso catalítico.

Debido a esto nosotros estamos interesados en soportar el catalizador TiO_2 (generalmente utilizado en la fotocatalisis heterogénea) sobre membranas de microfiltración poliméricas.

Por lo anterior, este proyecto busca ser una contribución en el estudio de soportes para catalizadores heterogéneos, determinado los factores que influyen en su preparación, así como eficiencia en la degradación de colorantes.

En el Capítulo I se describen los aspectos generales sobre los colorantes y su tratamiento, haciendo énfasis a los procesos de oxidación avanzada particularmente la fotocatalisis con TiO_2 .

La metodología utilizada para el desarrollo de este trabajo se describe en el Capítulo II.

El capítulo III muestra los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos.

Por último se presentan las conclusiones generales del trabajo.

OBJETIVOS

Objetivo General.

Preparar membranas catalíticas teniendo como base membranas poliméricas de microfiltración, con la incorporación de Titania y probar su eficiencia catalítica en la degradación del colorante Azul ácido 129

Objetivos particulares.

1. Sintetizar partículas de TiO_2 mediante hidrólisis ácida.
2. Caracterizar las partículas de TiO_2 obtenidas (Tamaño de partícula y fase cristalina)
3. Desarrollar la metodología adecuada que permita la inserción de las partículas en las membranas poliméricas.
4. Probar la eficiencia catalítica de las membranas obtenidas en la degradación del colorante azul ácido 129.
5. Evaluar los diferentes parámetros que permitan tener la mayor eficiencia de degradación (pH, concentración de colorante y adición de un agente oxidante).
6. Caracterizar membranas catalíticas antes y después de ser usadas en la degradación del colorante mediante las técnicas de AFM, ATR/IR y EDAX.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Introducción

Se sabe que con frecuencia algunos de los contaminantes no son susceptibles a tratamientos biológicos debido a su alta estabilidad química un ejemplo de ello son los efluentes de agua residuales de procesos de acabado textil, lo que conlleva a la búsqueda de nuevos tratamientos que sean capaces de convertir dichos contaminantes a moléculas menos complejas y tóxicas, sin embargo dentro de esta búsqueda se debe tener en cuenta que dichos procesos sean más amigables con el medio ambiente.

En la actualidad muchas de las investigaciones se han dirigido a procesos de oxidación avanzada (AOP) [1] que posiblemente en un futuro constituyan uno de los recursos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas.

1.2 Colorantes

Los colorantes son aquellas sustancias que le añaden color a los materiales, ya que retienen longitudes de onda dentro de la región visible del espectro de absorción (400-800), que inciden en la superficie del material y que son reflejados en la longitud de onda de un color visible. Aunque todos los compuestos orgánicos adsorben radiación, solo los llamados cromóforos (nitro, nitroso, azo o quinonoides entre otros) tienen bandas de adsorción dentro del rango de radiación al cual es sensible el ojo humano [2].

1.2.1 Clasificación

Una primera clasificación de este tipo de compuesto es en base a su solubilidad: colorantes y pigmentos. Los primeros son generalmente solubles en agua y tienen alta afinidad por el material que colorean, los pigmentos se consideran insolubles en el medio en el cual se usan y requieren de mordentes para fijarse a los materiales.

Otra de las clasificaciones es en base a su estructura química, por el método de aplicación o por su utilización. La clasificación con base en su utilización en la industria está dada por sus propiedades, como se muestra en la Tabla 1.1; estos se dividen en cuatro grupos de características bien definidas [3]

Tabla 2.1 Clasificación de los colorantes por sus propiedades y aplicaciones [3].

Tipo	Propiedades	Aplicaciones
Acido	Aniónicos y solubles en agua debido a la presencia de grupos hidroxilo Grupo cromóforo característico: -SO ₃ H Incluye colorantes del tipo azo	Tinción de lana, nylon, piel y acrilanes modificados. Usados en menor proporción en cosméticos y alimentos
Básico	Catiónicos y solubles en agua Poseen grupos amino que les dan un carácter catiónico en solución ácida diluida. Incluyen derivados de difenilmetano y trifenilmetano principalmente	Tinción de acrílicos, nylon y poliéster modificado, aunque se usa poco en la industria textil
Directo	Aniónicos e hidrosolubles debido a la presencia de grupos sulfónicos.	Tinción de algodón, celulosa, papel, piel y fibras como lino, cáñamo, seda, lana.
Disperso	No aniónicos e insolubles en agua. Incluyen derivados de antraquinona y de tipo azo.	Tinción poliéster, nylon, acetato de celulosa, fibras acrílicas

1.2.2 Contaminación ambiental y Métodos para tratamiento de aguas

Con el incremento de demanda de productos textiles, la industria textil y el agua de despojo incrementan proporcionalmente. Efluentes de agua residuales de procesos de acabado textil son unos de los principales problemas medioambientales. Debido a que la mayoría de los colorantes sintéticos tienen estructuras moleculares aromáticas muy complejas, las cuales los hacen inertes y difícilmente biodegradables cuando son desechados en el medio ambiente. Además de que muchos de ellos contienen sustancias como ácido benzoico y ácido acetilsalicílico, las cuales pueden inducir alergias y reacciones asintomáticas a personas sensibles. De igual forma algunos de estos productos pueden ser carcinogénicos.

El color pocas veces es considerado como un contaminante, sin embargo efluentes coloreados, poseen una alta cantidad de bioacumulación y una baja velocidad de despolimerización, permitiendo la acumulación a largo plazo en lagos y bahías, provocando una disminución del poder adsorbente del agua y por ende una disminución en la actividad fotosintética de los organismos presentes en dichos ecosistemas y disminuyendo el oxígeno disuelto en el sistema.

Varios procesos de eliminación de colorantes de soluciones acuosas se han desarrollado, dentro de los que encontramos distintos procesos físicos, químicos y biológicos [4,5]:

- a) Métodos físico-químicos: adsorción sobre carbón activado y zeolitas.
- b) Técnicas de filtración: micro / ultra / nanofiltración, ósmosis inversa, proceso de intercambio de iones.
- c) Sedimentación / precipitación del tratamiento con coagulación / floculación.
- d) Metodología electroquímica.
- e) Procesos de oxidación avanzada (AOPs): reactivo de Fenton, proceso foto-Fenton, degradación sonoquímica, ozonización.
- f) Tratamiento biológico: biodegradación, descomposición enzimática.

En la Tabla 1.2 se presenta un resumen de las metodologías anteriormente mencionadas [6].

Tabla 1.2 Métodos físicos y químicos para la remoción de colorantes en aguas [6]

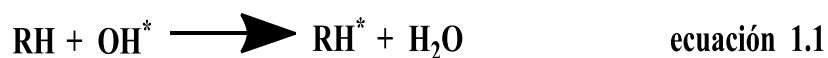
Método	Característica	Ventaja / desventaja
Métodos físico-químicos		
Adsorción	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Eficiencia solo bajo condiciones específicas como pH, temperatura.
Métodos físico		
Membranas de Filtración	Clarificación, concentración y separación de contaminantes.	Resistencia a temperaturas y ataque microbiano. Pueden ocurrir taponamientos, no se reutiliza.
Irradiación	Rompimiento de moléculas	Altos costos
Coagulación	Remoción de colorantes por la adición de sulfato ferroso y cloruro férrico	Baja remoción de colorantes ácidos, altos costos.
Métodos químicos		
Procesos Fenton	Uso de combinación de peróxido de hidrógeno, catalizadores, presión y temperaturas específicas	Se producen cambios estructurales de compuestos orgánicos, se obtiene productos con baja toxicidad, pueden producirse floculantes no deseados
Fotoquímicos	Degradación de colorantes por tratamiento con U.V.	Oxidación del material orgánico. Altos costos
Ozonización	Oxidación de fenoles, pesticidas y colorantes por acción del O ₃	Decoloración del efluente. Generación de compuestos tóxicos
Destrucción Electroquímica	Destrucción de colorantes por tratamientos electroquímicos	No consumo de químicos, no producción de lodos. Altos costos

Generalmente, estas técnicas a pesar de remover los colorantes con gran eficacia, presentan serios problemas como contaminación secundaria y altos costos de operación.

Recientemente se han realizado estudios para la eliminación de colorantes en el área de la degradación fotocatalítica y fotocátalisis heterogénea, la cual se encuentra dentro de los procesos de oxidación avanzada.

1.3 Procesos de oxidación avanzada (AOP)

Los procesos de oxidación avanzada, son aquellos procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes [1], principalmente radicales hidroxilo (*OH) pues este es el principal responsable de mineralizar sustancias orgánicas; radicales libres HO_2^* y sus conjugados O_2^{*-} también están involucrados en los procesos de degradación, sin embargo estos radicales son mucho menos reactivos que los radicales hidroxilo libres [7]. El radical hidroxilo reacciona fuertemente con la mayoría de las sustancias orgánicas principalmente por abstracción de hidrogeno (ecuación 1.1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R^*), los cuales reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose así una serie de reacciones de degradación que pueden concluir en una mineralización completa del contaminante.



De acuerdo con lo descrito anteriormente las principales ventajas de los métodos AOP pueden resumirse en dos puntos [8]:

1. Son capaces de llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y una oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros y nitratos.
2. Presentan una reactividad no selectiva tratándose de compuestos orgánicos. Lo cual los hace especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos precedentes de los contaminantes originales, que podrían originarse mediante otros métodos que no consiguen la completa oxidación de dichos contaminantes.

El principal inconveniente de los AOP es su elevado coste, pues debe tenerse en cuenta que al aplicar estos métodos se hace uso de reactivos caros como lo son el H_2O_2 y/o

O₃, al igual de que el costo energético es alto pues se utilizan lámparas para la generación de radiación UV, por lo tanto es evidente que su aplicación no debe sustituir los tratamientos más económicos como lo es la degradación biológica.

A continuación se muestra una lista de las diferentes posibilidades que ofrece los métodos AOP para la degradación de compuestos (Tabla 1.3):

Tabla 1.3 Procesos de Oxidación Avanzada más Habituales

Proceso	Reacciones Involucradas
H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^*$
H₂O₂/Fe²⁺(Fe³⁺)/UV (Foto-Fenton):	$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^*$
TiO₂/hν/O₂(Fotocatálisis):	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$ $h^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^* + \text{H}^+$
O₃/H₂O₂:	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{OH}^- + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2^* + \text{O}_3^{*-}$ $\text{HO}_2^* \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{*-}$ $\text{O}_2^{*-} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^{*-}$ $\text{O}_3^{*-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HO}_3^*$ $\text{HO}_3^* \longrightarrow \text{HO}^* + \text{O}_2$ $\text{HO}^* + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2^* + \text{O}_2$
H₂O₂/UV:	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{OH}^*$

1.4 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico en el que alguna de las etapas ocurre mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie de un semiconductor que es irradiado con la longitud de onda adecuada.

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: fase gaseosa, fases orgánicas líquidas o soluciones acuosas.

Las etapas que tienen lugar durante un proceso fotocatalítico heterogéneo son [9]:

1. Transferencia de los reactantes de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo radiación.
4. Desorción del producto (s)
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

La diferencia con la catálisis convencional es el modo en el que el catalizador se activa, para el caso de la fotocatalisis heterogénea la activación térmica se sustituye por una activación fónica. Cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que su ancho de banda ($h\nu \geq E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la de conducción, generando pares electrón-hueco. Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie, se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia moléculas aceptoras (con potencial redox menos negativo que el del e^-), mientras que moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia. Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico (fotoelectrocatalisis), electrones y huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos [1,9, 10], similares a los de los procesos redox, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, ya que se pierde parte de la energía suministrada [10].

Dentro de los principales materiales semiconductores capaces de tener aplicación en el área fotocatalítica encontramos a los óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ,...) y calcogenuros

metálicos (CdS, CdSe, CdTe, ZnS,...); la Tabla 1.4 muestra algunos compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores en reacciones fotocatalíticas [8]. La columna final de dicha tabla indica la longitud de onda máxima de radiación requerida para activar el catalizador.

Tabla 1.4 Semiconductores con Aplicación Fotocatalítica

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe₂O₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO₂	3.9	318
SrTiO₃	3.4	365
TiO₂	3.2	387
WO₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Como podemos observar en la Tabla 1.4 una gran variedad de sustancias semiconductoras pueden ser utilizadas en los procesos fotocatalíticos, sin embargo muchos de ellos presentan inconvenientes al ser utilizados como fotocatalizadores, por ejemplo CdS o GaP absorben grandes fracciones del espectro solar, pero se degradan fácilmente durante el proceso de catálisis, otras sustancias son descartadas dado su elevado costo[8]; es por eso

que al elegir un semiconductor para algún proceso fotocatalítico se debe considerar que cumpla con ciertas características, a continuación se enumeran algunas de ellas:

1. Inerte al medio de reacción.
2. Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie que se quiera reducir.
3. Ancho de banda que permita la activación con luz solar, es decir, con radiación visible o UVA.
4. Baja toxicidad.
5. Alta disponibilidad.

Numerosos estudios han demostrado que el TiO_2 , es el fotocatalizador que más se acerca a los criterios anteriormente señalados y por tanto es el más utilizado.

1.5 TiO_2 Como Catalizador

El TiO_2 es un óxido de carácter iónico, existente en la naturaleza en tres formas alotrópicas rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica), como se muestra en la Figura 1.1.

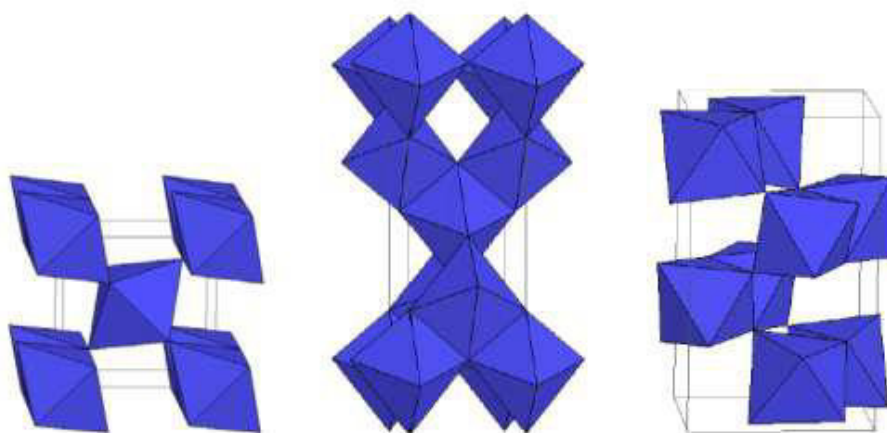


Figura 1.1 Estructura cristalina de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c)

Las tres formas alotrópicas del TiO_2 pueden prepararse de manera sintética aunque solamente el rutilo es térmicamente estable. La transformación de anatasa a rutilo está fuertemente influenciada por la temperatura y se da a temperaturas superiores a los 600°C . La brookita es una fase minoritaria y es poco estudiada para su aplicación en fotocatalisis. En la anatasa y en el rutilo los iones Ti^{4+} están rodeados, en su primera esfera de coordinación, por seis iones O^{2-} , en coordinación octaédrica distorsionada. En la anatasa las distancias Ti-Ti son más largas que en el rutilo, mientras que las Ti-O son menores. La anatasa con un ancho de banda correspondiente a 3.2 eV presenta una mejor eficiencia fotocatalítica, que el rutilo a pesar de que este presenta un menor ancho de banda 3.0eV. Se han postulado varias explicaciones para ello, como la mayor estabilidad de los hidroxilos adsorbidos sobre la superficie del rutilo, que dificulta la formación de radicales hidroxilo y/o la mejor separación de cargas en la anatasa, debido a la reducción del oxígeno y de Ti^{4+} a Ti^{3+} [10,11] por los electrones fotogenerados (la anatasa tiene un potencial redox de la banda de valencia más negativo).

El catalizador de TiO_2 mas utilizado es el “degussa p-25” constituido por un 80% de anatasa y 20% de rutilo (estados cristalográfico y amorfo, respectivamente, del oxido de titanio), con un área superficial de $50\text{m}^2/\text{g}$, este oxido se ha demostrado como el más activo después de ensayos realizados por multitud de autores [8].

1.5.1 Proceso Fotocatalítico del TiO_2

El proceso fotocatalítico del TiO_2 se muestra en la Figura 1.2 donde un haz de luz con fotones de energía superior al ancho de banda del semiconductor promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción que en presencia de agua genera radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)

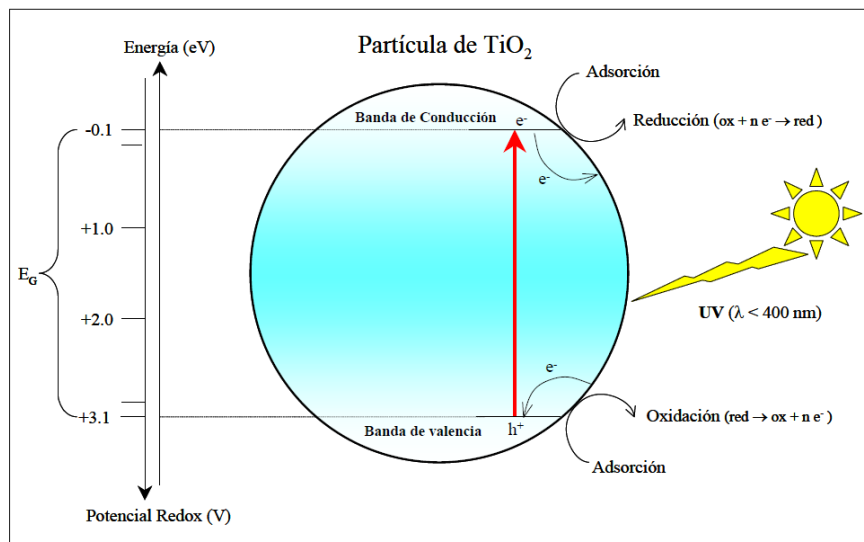


Figura 1.2 Esquema del proceso fotocatalítico con dióxido de titanio [9].

La formación de los distintos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO_2 pueden ser explicados mediante el siguiente mecanismo [1,12]:

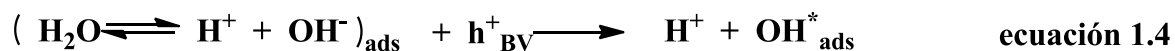
Al absorber la radiación (UV cercano, $\lambda=387\text{nm}$), se genera al par electrónico e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la banda de conducción (ecuación 1.2).



Rápidamente ambos migran hacia la superficie, y el considerable poder reductor de los electrones formados les permite reducir algunos metales y disolver oxígeno con la formación de los iones radicales superóxidos



Los pares huecos son capaces de oxidar el H_2O o OH^- adsorbido para formar radicales OH^*



Neutralización de O_2^{*-} por protones



Formación Transitoria de peróxido de hidrógeno y dismutación de oxígeno



Descomposición de H_2O_2 y segunda reducción de oxígeno



La oxidación del reactivo orgánico a través de sucesivos ataques de los radicales OH^*



La oxidación directa por pares electrónicos huecos

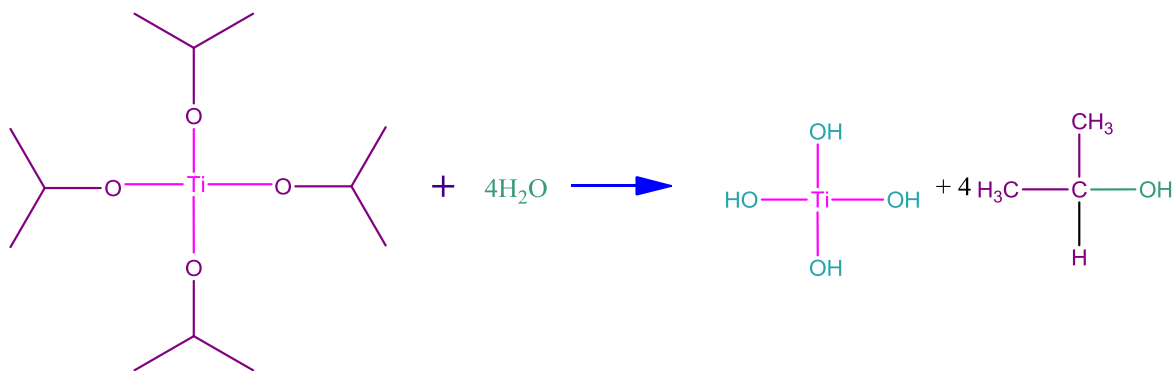


1.5.2 Síntesis de TiO_2 por Hidrolisis Controlada

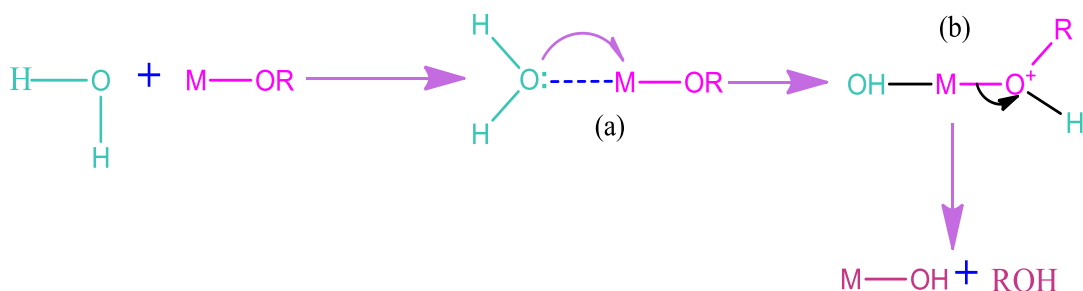
Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos, debido a la presencia de grupos altamente electronegativos, que estabilizan al metal en su mayor estado de oxidación y donde es más susceptible a los ataques nucleofílicos. Los alcóxidos metálicos reaccionan violentamente con agua, produciendo hidróxidos u óxidos hidratados, conforme se lleva a cabo la hidrólisis, se van formando partículas coloidales o micelas, con un diámetro de 10 nm aproximadamente.

El proceso de hidrólisis tiene lugar al añadir agua o una mezcla agua/alcohol al alcóxido se describe en la ecuación 1.11 [13,14,16], para el caso de la preparación del TiO_2 generalmente se parte de un alcóxido metálico.





Este proceso de hidrólisis no es tan sencillo pues incluye tres etapas. En la primera de ellas se produce la entrada de una molécula de agua a través de una adición nucleofílica. Cuanto mayor es el carácter electrófilo del átomo metálico, más favorecida termodinámicamente está la reacción y cuanto mayor sea la insaturación del metal (diferencia entre la máxima coordinación que admite en el óxido y su estado de oxidación, N-z) menor es la energía de activación del proceso. Se forma entonces un intermedio de reacción (a) en el que el átomo metálico ha aumentado su índice de coordinación. Este intermedio, sufre un segundo paso que consiste en la transferencia de un protón de la molécula de agua entrante al oxígeno del grupo alcoxo (OR) adyacente (b). Cuanto más ácido sea este protón en el intermedio b, menor es la energía de activación del proceso de transferencia. A partir del nuevo intermedio de reacción (b), en un último paso, se produce la salida del mejor grupo saliente, es decir, de la especie con mayor carga positiva. Cuanto mayor sea el carácter nucleófilo de esta molécula más favorecido está el proceso.



ecuación 1.12

1.5.3 TiO₂ soportado

Una gran variedad de investigaciones han demostrado que el uso de TiO₂ como catalizador en suspensión proporciona elevados porcentajes de degradación para diferentes compuestos orgánicos. K.E. O'SHEA y *col* estudiaron la degradación de dimetil y dietilmetilfosfonato encontrando que los principales productos de descomposición son los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, ácido metilfosfónico y fosfato, actualmente una gran cantidad de estudios se enfocan a la degradación de colorantes ejemplo de ellos se encuentran los estudios realizados por Hinda Lachheb y *col* Ammar Houas y *col*, Gary A y *col* estudiaron la degradación fotocatalítica del azul de metileno en suspensiones acuosas, obteniendo una rápida eliminación del color y la mineralización casi completa del colorante, Khalid Umar y *col* se enfocaron en la Decoloración de dos colorantes textiles, amarillo Martius y azul ácido 129, obteniendo una decoloración del 53% para el amarillo Martius a los 35 min y un 78% para el azul ácido 129 a los 135 min, N. Guettar y *col* estudiaron la oxidación fotocatalítica de naranja de metilo, la mayor velocidad de degradación se obtuvo a una concentración inicial ≤ 50 mg / L, peso de catalizador 0,8 / L y pH = 3. En este caso, la degradación completa del compuesto modelo se alcanzó después de 5 h. en base a los resultados indican que la fotocatalisis heterogénea es un método que puede ser utilizado con éxito no sólo para la reducción de color a escala de laboratorio, sino también para la degradación completa de los colorantes azoicos de aguas residuales que contienen TiO₂ en suspensión [17,18,19,20,21], sin embargo esta forma de uso presenta algunos inconvenientes como lo es la recuperación del catalizador una vez finalizado el proceso de degradación fotocatalítica lo que conlleva a pérdidas del mismo. Es por eso que en la actualidad se ha iniciado la búsqueda de un soporte eficiente para dicho catalizador entre los principales materiales que han sido utilizados como soporte son vidrio, polímeros, materiales cerámicos como la alúmina, carbón activado entre otros.

Vidrio, sílice fundida y cuarzo. El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO₂. El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO₂ y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico. Debe notarse que el tratamiento térmico está

limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C. Para el caso de los soportes para tratamiento de aguas es muy importante tener en cuenta el efecto abrasivo del agua, que remueve el recubrimiento de TiO₂ con el tiempo de uso. También suele observarse un efecto de envenenamiento del catalizador por acumulación de subproductos de oxidación [22].

C. Shen, y *col* presentan un novedoso método de inmovilización de nanopartículas de TiO₂ apoyado en perlas de vidrio poroso. El diámetro medio de las nanopartículas de TiO₂ varió desde 3,8 hasta 5,3 nm y muestran un excelente rendimiento de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO) [23].

Metales (acero inoxidable, aluminio y titanio). Los metales comunes tales como el aluminio, el acero y el latón, son soportes atractivos para el TiO₂ debido a su bajo costo, y la versatilidad que presentan para armar reactores resistentes, livianos y de formas muy variadas. Entre los metales más estudiados se encuentran el acero, el titanio y el aluminio. A. Fernández y *col* muestran un estudio donde TiO₂ se ha soportado en varios sustratos. Los materiales se prueban en la degradación fotocatalítica de ácido málico. El patrón de actividad fotocatalítica en función de la naturaleza del soporte siguió el orden decreciente: TiO₂ / cuarzo > TiO₂/acero ≈ TiO₂/vidrio [24]; cabe mencionar que la oxidación del acero es un problema en el uso de este sustrato; el problema se origina en el carácter microporoso de las películas, que no evita el contacto del sustrato con la solución a tratar [22].

Las *fibras ópticas* resultan un soporte muy interesante para el TiO₂. Este caso es diferente a los anteriores porque la luz se propaga por el interior de la fibra. La refracción radial de la luz en la interfaz fibra/TiO₂ genera la activación del catalizador a medida que se propaga por la fibra. Estos sistemas permitirían realizar tratamiento de aguas en sitios de difícil iluminación, convirtiéndose en un reactor *in situ*. Un punto crucial es la optimización del espesor y la microestructura de la película, de forma tal que la luz sea absorbida parcialmente por el TiO₂, pero no tanto como para que se absorba completamente en una distancia corta, y los portadores de carga puedan llegar a la interfaz TiO₂. Uno de los problemas más graves es la adhesión del TiO₂ a las fibras ópticas; este problema fue resuelto parcialmente, utilizando un sistema de dos capas de TiO₂ aplicadas por sol-gel. La primera, se adhiere fuertemente a la fibra por tratamiento térmico a 800 °C y la segunda se

adhiera sobre la primera por calentamiento a solo 300 °C. De esta forma se consigue buena adhesión sin perder área superficial ni actividad del catalizador (predomina la fase anatasa) [22].

Miller y col generaron *hojas de acrílico* (metacrilato de metilo) recubiertas con una película delgada de TiO₂ poroso. Las hojas fueron pasivadas primero con una película fina de sílice para evitar la oxidación que. Las estructuras acrílicas recubiertas actúan como guías de ondas que propagan a la luz ultravioleta (UV) en un modo de reflexión total atenuada. Estas guías son cuatro veces más eficaces para la oxidación fotocatalítica de ácido fórmico en comparación con películas de TiO₂ iluminado directamente con la luz ultravioleta difusa [25]. Tal como se explicó anteriormente existe una infinidad de alternativas para soportar TiO₂ e incrementar así su eficiencia fotocatalítica, una alternativa que se propone en este trabajo es el uso de membranas Yong Hong Wang y col [26] , Qinglin Liua,*,y col [27], Chun Zhang y col[28] han realizado trabajos soportando catalizadores sobre membranas cerámicas sin embargo este tipo de membranas presentan altos costos de preparación, además de que las condiciones de trabajo y operación generalmente afectan la actividad de los fotocatalizadores, debido a que el tratamiento de calentamiento que se les aplica puede causar la variación de cristalinidad, área superficial, volumen de poros, y tamaño de partícula de material, una alternativa a este tipo de membranas es el uso de membranas poliméricas de microfiltración las cuales debido a su gran tamaño de poro permitirán incorporar las nanopartículas de TiO₂ tanto en el interior de los poros como en la superficie , logrando que el área superficial del catalizador sea mayor y por lo tanto se pueda incrementar su efecto catalítico; además el tamaño de poro de las membranas de microfiltración puede permitir que el flujo del reactivo que pasa a través de la membrana tenga contacto íntimo con las nanopartículas y un tiempo de contacto adecuado para llevar a cabo la fotocatalisis. Adicionalmente, el uso de membranas de microfiltración posee ventajas intrínsecas tales como: un control aceptable de las incrustaciones, bajo consumo de energía y bajo costo de operación y fabricación.

1.6 Caracterización de Soportes y Catalizadores

La *caracterización* de un sólido consiste en determinar su estructura, constitución y comportamiento funcional. Cualquier cambio en los parámetros de formación del catalizador y soporte pueden modificar su estructura y, consecuentemente, producir efectos drásticos en los procesos en los que intervienen.

Por lo tanto, con la caracterización se pretende predecir con exactitud el comportamiento y rendimiento de los mismos en el proceso fotocatalítico. En la realidad esto es difícil de lograr ya que no siempre se conoce con exactitud el mecanismo que lleva a ese tipo de comportamiento y por otra parte hay muchos factores presentes en el proceso que no siempre es posible evaluar.

Así que, entre más amplia sea la caracterización y mayor número de parámetros sean determinados, más precisa podrá ser la predicción que se realice.

La caracterización de un catalizador nos proporciona tres tipos de información [29]:

- *Composición química y estructura (bulk y superficial)*. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.
- *Textura y propiedades mecánicas*. Trata de la forma y tamaño de las unidades del catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.
- *Actividad catalítica*. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Para nuestro desarrollo experimental se utilizaron membranas de microfiltración como soporte polimérico, a continuación se muestran un esquema de clasificación de los parámetros de caracterización de membranas Figura 1.3 [30].

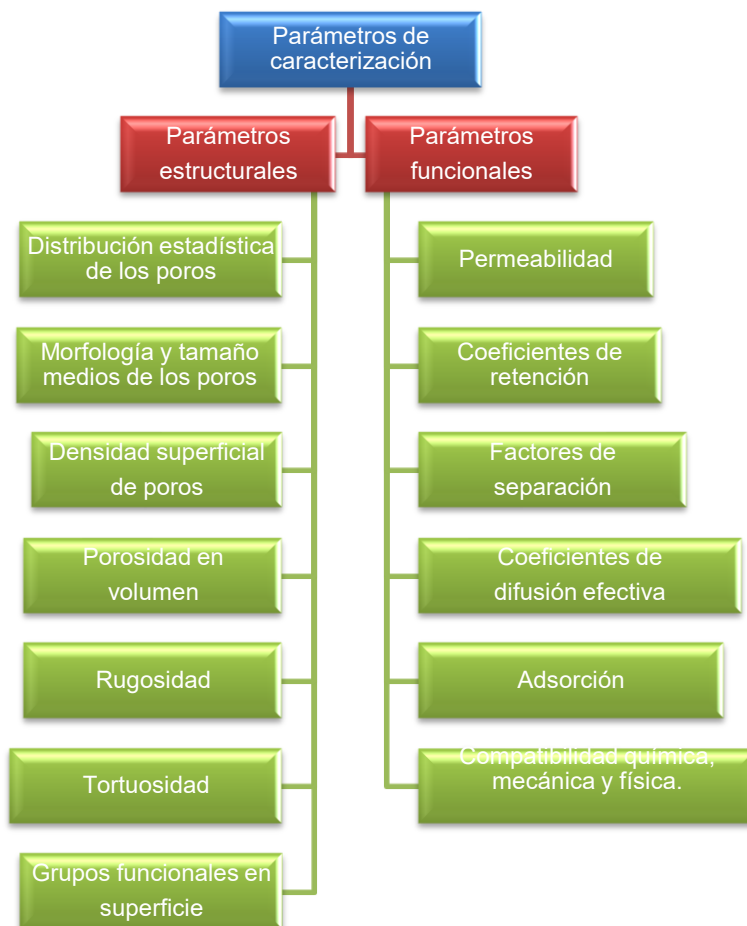


Figura 1.3 Clasificación de los parámetros de caracterización [30,31].

Para determinar todos estos parámetros expuestos anteriormente tanto para el catalizador como para el soporte, se dispone de una infinidad de técnicas experimentales de caracterización, que permiten evaluar las diversas propiedades algunas de éstas técnicas empleadas en la realización de esta tesis se describen a continuación.

1.6.1 Técnicas Microscópicas

Permiten evaluar de forma directa distintos parámetros de la geometría de los poros, estas técnicas de microscopía son de gran importancia porque un primer análisis visual de la estructura superficial de la membrana, es siempre de gran utilidad como paso previo a una posterior caracterización del material poroso [30]. Hay varias técnicas dentro de este grupo, las cuales permiten tener imágenes tanto de la topografía de la membrana como de secciones transversales de ella: *microscopía electrónica de barrido* (SEM, scanning electron microscopy), *microscopía electrónica de transmisión* (TEM, transmission electron microscopy), *microscopía electrónica de barrido de efecto de campo* (FESEM, field effect scanning electron microscopy), *Microscopía de fuerza atómica (AFM)* entre otras.

1.6.1.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Fue desarrollada por Binnig *et al.*, en 1986 y su principal ventaja frente a la microscopía electrónica, es que no necesita una preparación previa de la muestra, permite el estudio de materiales tanto conductores como no conductores, llegando a escala del orden de nanómetros. Aunque es una técnica relativamente nueva, su aplicación en el campo de membranas se está extendiendo a gran velocidad [30].

Es una técnica de caracterización morfológica la cual presenta una amplia gama de posibilidades de desarrollo y aplicación dentro del campo de la observación microscópica y en la caracterización de diferentes tipos de superficie. Ésta proporciona además información topográfica, permitiendo estudiar la distribución de tamaños de poro y al igual que para la microscopía de efecto túnel (STM), una pequeña punta (“tip”) recorre la superficie al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que en este caso la muestra sea conductora [30]

El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética [32]. Existen básicamente tres modos de operación en AFM:

1. *AFM de modo contacto:*

Las medidas de la topografía se obtienen deslizando el “tip” sobre la muestra, tocándola realmente, controlando el movimiento en las direcciones x e y, mientras se toman datos en la dirección z, con lo que se obtienen datos en tres dimensiones (*imágenes topográficas*). Al mismo tiempo que el AFM de contacto, se realiza *microscopía de fuerza lateral* (LFM, Lateral Force Mode), que toma imágenes con las que se pueden detectar contaminantes o elementos embebidos en la superficie. Otra variante es la *microscopía de fuerza modulada* (FMM, Force Modulation Microscopy), que además de permitir obtener datos de la topografía de la superficie, nos da información de las propiedades del material como es la dureza. El AFM de modo contacto se puede operar también en medios fluidos y es muy útil en el estudio de muestras biológicas en su estado natural [30].

2. *AFM de modo no contacto:*

En este caso estamos en el rango de fuerzas atractivas entre la superficie y el “tip”, ya que éste no toca la muestra; con esto se evita dañar la muestra o por lo menos se minimiza el riesgo. Sin embargo, tiene el problema de que el “tip” recorre la muestra por fuera de la capa de contaminación y puede ocasionar que algunos de los “accidentes” de la superficie no se aprecien, ya que la distancia sobre la muestra suele estar entre 10 y 100 nm, en el movimiento de oscilación del “tip” sobre la muestra se pueden detectar cambios de fase o de amplitud de la oscilación [30].

3. *AFM de modo intermitente:*

Es una variación del modo de contacto, operando de forma similar al no contacto, de modo que presenta las mejores características de ambos métodos. El cantilever oscila con su frecuencia de resonancia con una amplitud alta (sobre 100 nm) permitiendo que el “tip” toque la muestra durante la oscilación. Gracias a eso, la resolución de este modo es alta, pero disminuye el daño en la superficie y elimina las fuerzas laterales de fricción.

1.6.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con Espectrómetro de Rayos X de Energía Dispersiva (EDAX)

La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, así como las técnicas asociadas a ella, como las espectroscopías de energía dispersiva de rayos X y de pérdida de energía de electrones, proporcionan información local (y no media, como ocurre en la mayoría de técnicas) sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) a partir de los fenómenos de interacción detectados. La muestra ha de ser conductora o recubierta con un material conductor.

Los fenómenos más importantes en el SEM son la emisión de electrones secundarios de baja energía -hasta 50 eV- y la emisión de electrones retrodispersados (BSE), de mayor energía -entre 50 eV y la energía del haz incidente-. El SEM construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Los electrones de baja energía son aquéllos que consiguen salir de la muestra, por lo que la imagen que forman representa las características superficiales de la muestra, mientras que la intensidad de los BSE depende del número atómico promedio de la muestra, lo que permiten generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor número atómico promedio. Otro fenómeno importante es la emisión de fotones de rayos X, característicos de los elementos que forman la muestra. Su detección y análisis por dispersión de energía, XEDS, permite identificar la composición elemental de la muestra[5].

1.6.2 Técnicas Espectroscópicas

Debido a que los grupos funcionales en la superficie de la membrana son los que dictan las propiedades químicas y físicas de la membrana es necesaria su determinación por medio de una caracterización química. Estas técnicas se pueden agrupar como se muestra en a la Tabla 1.5, de acuerdo con las partículas que entran en juego.

Tabla 1.5 Técnicas Espectroscópicas

Partículas	Técnicas
Iones	<p><i>-Espectroscopía de dispersión de iones (ISS, Ion-Scattering Spectroscopy)</i></p> <p><i>-Espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS, Rutherford Back- Scattering Spectroscopy)</i></p> <p><i>-Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS, Secondary-Ion Mass Spectrometry)</i></p>
Electrones	<p><i>-Espectroscopía fotoelectronica de rayos X (XPS, S-ray Photoelectron spectroscopy)</i></p>
Fotones (Ultravioleta, Visible, infrarrojo, entre otras)	<p><i>-Espectroscopía de reflexión interna (IRS, Internal Reflexion spectroscopy)</i></p> <p><i>-Reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance)</i></p> <p><i>-Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, Diffuse Reflectance Spectroscopy)</i></p> <p><i>-Espectroscopía fotoacústica (PAS, Photoacoustic Spectroscopy)</i></p>
Protones	<p><i>-Resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)</i></p>

1.6.2.1 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona rápidamente información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis por esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. La espectroscopia Raman es una técnica fotónica que se basa en el análisis de la pequeña fracción de luz dispersada por la muestra analizada al incidir sobre ella un haz de luz monocromático; la luz dispersada presenta unos cambios frecuenciales (bandas Raman) respecto a la luz incidente que son característicos de la composición molecular del material analizado. Concretamente, la identificación de un compuesto utilizando la espectroscopia Raman se consigue mediante la localización de la posición frecuencial de las bandas Raman presentes en su espectro. El conjunto de bandas Raman es característico y particular de cada material y permite la identificación unívoca del mismo. Así pues, una vez obtenido el espectro Raman de una muestra y extraída la posición de las bandas que aparecen, si se comparan con las bandas características de compuestos patrones conocidos se puede identificar a cuál de ellos corresponde. Sin embargo, la obtención de esta información Raman no es siempre fácil ya que el espectro medido contiene, además de la señal Raman, ruido inherente tanto al proceso de medida como a la naturaleza del material analizado, que puede llegar a enmascarar la señal Raman. Para mejorar la relación señal-ruido de un espectro Raman se deben emplear alguna técnica adecuada de procesado de señal. De esta manera se puede procesar el espectro sin pérdida de la información, es decir, sin que se vea modificada la posición de las bandas Raman[33].

1.6.2.2 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR)

La Espectroscopia infrarroja es una de las herramientas más poderosas para resolver problemas de estructura molecular e identificación química. Generalmente se estudian compuestos orgánicos e inorgánicos que contiene cationes poliatómicos o aniones.

La región infrarroja se encuentra entre la región visible y microondas, extendiéndose desde cerca de 0,75 μm hasta cerca de 1000 μm [34]. En la Tabla 1.6 se describen las diferentes subdivisiones del espectro de infrarrojo.

Tabla 1.6 Subdivisiones comunes del espectro de Infrarrojo [34].

Región	Tipo de transiciones de nivel energético	Rango de longitud de onda μm	Rango de $\bar{\nu}$ cm^{-1}
Cercano infrarrojo (IR)	Sobretonos	0,75-2,5	13300-4000
IR Fundamental	Vibraciones y Rotaciones	2,5-25,0	4000-400
Lejano IR	Vibraciones estructurales, rotaciones	25-1000	400-10

Como contraste muy marcado con las regiones ultravioleta y visible casi todas las sustancias muestran absorción en la región infrarroja, las únicas excepciones son las moléculas monoatómicas (He, Ne, entre otras) y homopolares tales como O_2 , N_2 , e H_2 . Además ningún par de compuestos con diferentes estructuras tienen el mismo espectro infrarrojo, excepto para isómeros ópticos y ciertos polímeros de alto peso molecular.

Los límites de detección y sensibilidad son apreciablemente más bajos que los de espectroscopia UV-Vis. En general los componentes que están presentes en una mezcla abajo del 1% no son detectables [34].

La radiación infrarroja promueve transiciones entre los niveles de energía vibracional y rotacional de las moléculas. En el cercano infrarrojo, la mayoría de las bandas de absorción son debidas a sobretonos de las vibraciones de alargamiento de hidrogeno las cuales son particularmente útiles para el análisis cuantitativo de los grupos funcionales. En

la región fundamental del infrarrojo se obtienen una gran cantidad de información cualitativa y cuantitativa y la adsorción está relacionada a las vibraciones fundamentales de los enlaces químicos. La región del lejano infrarrojo se obtiene información sobre las transiciones rotacionales, formas vibracionales de retículos cristalinos y vibraciones estructurales de moléculas grandes.

En el caso del estudio de la superficie de membrana por IR, lo que se ha empleado con más frecuencia es su combinación con la ATR, una de las ventajas que tiene esta técnica es que no se necesitan unas condiciones de operación de alto vacío, como ocurre en otras técnicas espectroscópicas [30].

Esta técnica puede proporcionar información valiosa relacionada con la estructura química de las membranas, con la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos en su estructura química. Las bandas de adsorción son asignadas a los grupos funcionales, cambios en las frecuencias de las bandas de adsorción y cambios en la intensidad relativa de las bandas indican cambios en la estructura o cambios en el ambiente alrededor de la membrana polimérica [30].

Puede ser utilizada para determinar cambios químicos en la superficie después de su utilización en los procesos, o bien para identificar una característica particular en la membrana después de una modificación química superficial, también nos da información de las diferentes profundidades y capas adsorbidas [30].

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Introducción

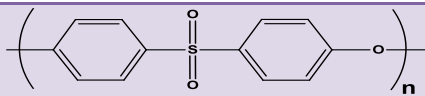
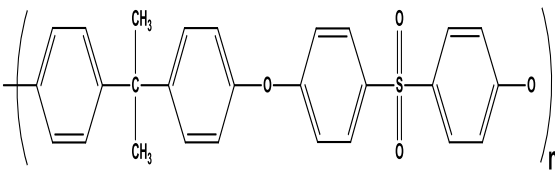
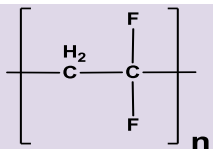
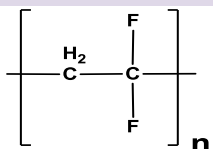
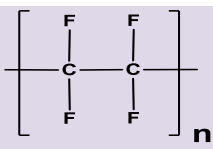
En este capítulo se presenta la metodología utilizada en el desarrollo de este trabajo. Se hace una breve descripción de los materiales y reactivos utilizados, la preparación de las soluciones de trabajo, las condiciones del mismo, los equipos utilizados para llevar a cabo la degradación de colorante, así como para su cuantificación; también se describen los equipos para la caracterización de las membranas.

2.2 Materiales y Reactivos

2.2.1 Membranas

Las membranas de microfiltración utilizadas para el desarrollo de este trabajo son membranas comerciales poliméricas y asimétricas con un tamaño de poro correspondiente 0.22 μm . Las características de cada una de las membranas utilizadas en este trabajo se especifican en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Especificaciones de Membranas Utilizadas

Polímero	Estructura molecular del monómero	Naturaleza de membrana	Fabricante
PES		Hidrófila	Millipore
PS		Hidrófila	Pall
PVDF		Hidrófila	Millipore
PVDF		Hidrófoba	Millipore
PTFE		Hidrófoba	Millipore

2.2.2 Soluciones de Alimentación.

Las soluciones de alimentación se prepararon a partir del colorante azul ácido 129 (SIGMA-ALDRICH), con un peso molecular correspondiente a 460.48g/mol su estructura molecular se muestra en la figura 2.1.

El ajuste del valor de pH en las soluciones se realizó con la adición de HCl 0.1 N y NaOH 0.1N.

El peróxido de hidrogeno adicionado en algunos procesos es marca J.T.BAKER

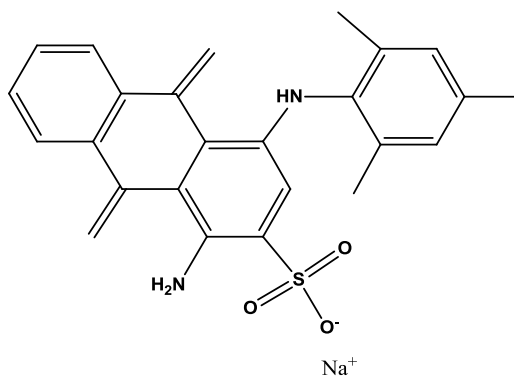


Figura 2.1 Estructura colorante Azul Ácido 129

2.2.3 Preparación de Partículas TiO_2

Para la preparación de las partículas de TiO_2 se partió del isopropóxido de titanio (SIGMA ALDRICH), un alcóxido con una pureza del 99.999%, con un peso molecular de 284.22 g/mol.

Alcohol etílico desnaturalizado (KARAL Y J.T.BAKER)

Ácido acético glacial (KARAL Y J.T.BAKER)

Agua desionizada.

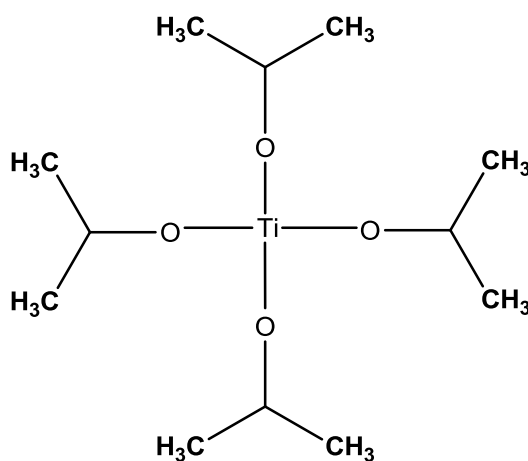


Figura 2.2 Estructura del isopropóxido de titanio (IV)

2.3 Equipos

2.3.1 Preparación de partículas TiO₂

Baño recirculador de la marca SEV, modelo FC-10, equipado con control digital, sonda y tina de acero inoxidable.

Parrilla de agitación magnética, marca LabTech modelo LMS 2003D.

Mufla barnstead thermolyne, modelo 1500

2.3.2 Preparación de membrana

Ultrasonic cleaner, marca Branson, modelo 5510R-DTH con capacidad de 2.5 galones (9.5 L), con calor, desgasificador, y monitor de temperatura.

Estufa eléctrica

2.3.3 Catálisis

Se utilizó un montaje como el que se muestra en la Figura 2.3, en el cual se tienen los siguientes componentes:

1. *Celda*, la cual está conformada por dos compartimentos en la unión de los mismos se encuentra un orificio en donde se coloca la membrana de microfiltración, cada compartimento tiene una capacidad de 250 mL, la solución de alimentación que será permeada a través de la membrana se coloca en uno de los compartimentos.
2. *Rotor* de agitación magnética marca Lab Tech modelo LMS – 1003 el cual proporcionara la velocidad de agitación sobre la solución de alimentación.
3. *Lámpara de ultravioleta visible* la cual proporciona una longitud de onda correspondiente a 365nm.
4. *Reactor de aluminio* el cual permitirá disminuir la dispersión de la luz UV.

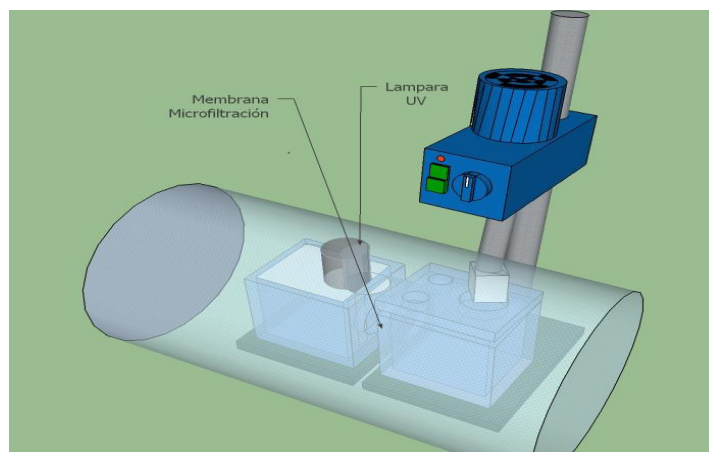


Figura 2.3 Esquema del Sistema de Catálisis.

Para el estudio del efecto de la variación de fase en la degradación del colorante, las pruebas se llevaron a cabo en un sistema compuesto por un vaso de precipitados de 100mL, dentro del cual se pone la solución de alimentación, las partículas de óxido de titanio y la lámpara de luz UV. La agitación se realizó apoyándonos con una parrilla de agitación y un agitador magnético (Figura 2.4).

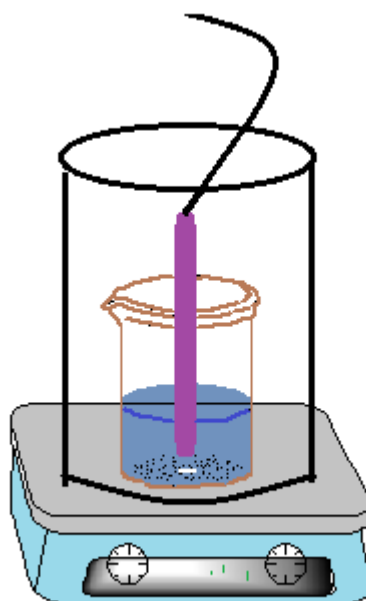


Figura 2.4 Esquema del Sistema de Catálisis, para efecto de variación de fase

2.3.4 Ajuste de pH en solución

A las diversas soluciones de trabajo se les midió y ajusto el pH, para lo cual se utilizó un potenciómetro METROHM Titrino 798 MPT con un electrodo combinado.

2.3.5 Cuantificación de Colorante Azul acido 129

Durante el proceso de catálisis se establecieron tres tipos de soluciones:

- ▣ *Alimentación.* La cual corresponde a la solución inicial.
- ▣ *Permeato.* Solución que se recolecta una vez llevado a cabo el proceso de catálisis.
- ▣ *Retenido.* Solución restante en la celda una vez finalizado el proceso de catálisis.

Para la cuantificación del colorante azul acido 129 en las soluciones anteriormente mencionadas, se utilizó un espectrofotómetro Ultravioleta - Visible marca VARIAN, modelo Cary 50 probe mostrado en la Figura 2.5. La celda usada para el análisis en el espectrofotómetro de UV-VIS es de cuarzo, tiene 1 cm de ancho y una capacidad de 4 mL de muestra.



Figura 2.5 Espectrofotómetro UV-Vis

2.3.6 Caracterización

2.3.6.1 Caracterización de partículas

Para la caracterización de la solución de partículas de TiO_2 se utilizaron dos equipos.

- Analizador de tamaño de partícula marca Malvern modelo Zetasizer Nano ZS (Figura 2.6).
- Espectrofotómetro Raman, este para conocer la fase que se presenta en las partículas de TiO_2 , equipo diseñado por personal del Centro de Investigaciones en Óptica de la Universidad de Guanajuato.



Figura 2.6 Equipo zetasizer nano

2.3.6.2 Caracterización membranas

Para la caracterización de membranas se utilizaron tres equipos:

- Microscopio de fuerza atómica Nanosurf Easyscan 2.



Figura 2.7 Microscopio de Fuerza Atómica

- Microscopio electrónico de barrido acoplado a espectrómetro de rayos X de dispersión de energías (SEM/EDAX) marca ESEM FE QUANTA 200, con un detector tipo SUTW-Zafiro.
- Espectrómetro Infrarrojo de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR), marca Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spectrometer el cual se muestra en la Figura 3.7. Los espectros fueron obtenidos utilizando como elemento de reflexión una punta de diamante.



Figura 2.8 Imagen de equipo de IR/ATR

2.4 Procedimiento Experimental

2.4.1 Preparación de partículas TiO₂

La solución coloidal de dióxido de titanio se preparó por hidrólisis controlada mediante el goteo lento de isopropóxido de titanio (IV) en etanol (relación 1:20 v/v y 1:10 v/v) sobre 280 mL de una solución de ácido acético a pH=1.5. La solución resultante se dejó en agitación constante durante 24 horas a una temperatura constante:

■ Relación 1:20 v/v se probaron temperaturas de 5,22,27 y 36 °C.

■ Relación 1:10 v/v se utilizó una temperatura de 5°C.

Para el estudio del efecto de la variación de fase en la degradación del colorante, la solución coloidal obtenida por hidrólisis controlada a una temperatura de 5°C se evaporó hasta la obtención de un polvo, dicho polvo se dividió en dos una parte se utilizó sin darle ningún otro tratamiento y la otra se calcinó a 600°C por cuatro horas.

2.4.2 Preparación de membranas

Las membranas de microfiltración se humectaron con una solución de ácido acético 0.1M por 30 minutos antes de llevar a cabo el ensamble de partículas de TiO₂.

El ensamble de partículas de TiO₂ se llevó a cabo por dos metodologías diferentes:

A) Inmersión

La membrana se sumergió en la solución coloidal contenida en un recipiente durante un tiempo de 30 min., aplicando ultrasonido.

B) Recubrimiento

La parte activa de la membrana se barnizó con la solución coloidal, teniendo precaución de cubrir toda la superficie.

Una vez ensambladas las partículas la membrana se dejó secar a temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos, se llevó a la estufa durante aproximadamente 12 horas teniendo cuidado de que la temperatura no suba a más de 75 °C.

Posteriormente se permeó agua desionizada por 30 minutos y se dejó secar por otros 30 minutos.

2.4.3 Degradación del Colorante Azul Ácido 129

Los estudios de degradación del colorante se llevaron a cabo con membranas que no contienen partículas, así como con membranas con partículas ensambladas, permeando 230 mL de la solución de alimentación de colorante, una velocidad de agitación de 960 rpm, se colecto un solo permeato de 60 mL en dos horas de experimentación.

Para estudiar el efecto del tipo de ensamble de partículas de TiO_2 , temperatura de secado de membrana, tiempo de secado de membrana, temperatura de Hidrólisis y tipo de soporte polimérico se realizaron experimentos a una concentración de 50 ppm de colorante.

Para estudiar el efecto del pH en degradación del colorante por la membrana antes y después de ser ensambladas las partículas de TiO_2 los experimentos se llevaron a cabo a una concentración de 50ppm de colorante y para diferentes valores de pH (1.5, 2.5,3.5, 5.5, 6.5, 8 y 11), los cuales fueron ajustados con soluciones 0.1M de HCL y NaOH.

El estudio del efecto de la adición de un agente oxidante a la solución de alimentación se realizo adicionando H_2O_2 al 5%, los experimentos se llevaron a cabo a una concentración de 50ppm de colorante

Para determinar la influencia de concentración del colorante en el porcentaje de degradación se escogió 2.5 como pH de trabajo, el cual se ajusto utilizando HCl 0.1M. La concentración de colorante en la solución de alimentación se vario en un intervalo de 10 a 100 ppm.

Para la prueba del efecto de variación de fase en la degradación del colorante, se adiciona 0.02gr de partículas de TiO_2 a la solución de alimentación la cual tiene una concentración de 5ppm, se deja en contacto por dos horas y al finalizar se toma una muestra de dicha solución y se cuantifica.

2.4.4 Cuantificación de Colorante

Para poder cuantificar el colorante en solución es necesario determinar su longitud de absorción máxima, para esto se obtuvo el espectro de la solución colorante-agua desionizada, en la región ultravioleta visible, obteniendo así una absorción máxima a una longitud de onda correspondiente a 630 nm. Posteriormente el colorante fue disuelto a

diferentes pH y se obtuvieron los espectros en la misma región, esto con el fin de observar si el medio de disolución interfería en la cuantificación, lo mismo se realizó con la adición de peróxido de hidrógeno. Una vez obtenidos los espectros se determinó que ninguno de los medios causaba interferencia en la cuantificación, por lo que se tomó el valor de 630 nm como longitud de onda para la cuantificación.

Una vez establecidos los parámetros para la cuantificación de colorante, se determinó la concentración de cada una de las soluciones (alimentación, permeato y retenido) por medio de espectroscopía de UV-Vis y se evaluó el porcentaje de degradación de colorante para cada una de las condiciones planteadas, el cual es definido como concentración del soluto en la solución de alimentación entre la concentración de alimentación, todo multiplicado por cien.

$$\%D = \frac{[Colorante]_{permeato}}{[Colorante]_{alimentación}} \cdot 100 \quad \text{Ec. (3.2)}$$

2.4.5 Absorción de colorante por membrana

Los estudios de absorción de colorante por membrana se llevaron a cabo con membranas que no contienen partículas, así como con membranas con partículas ensambladas, poniendo en contacto 10 mL de una solución de alimentación de colorante a diferentes concentraciones (1,5,10,50,100) con un 0.002 gr de membrana, dicho sistema se agitó en un pin pon durante dos horas, al finalizar el proceso se tomó una muestra de solución de alimentación y se cuantificó.

Para cada una de las diferentes concentraciones de colorante se analizó el efecto de la luz sobre el sistema por lo que cada solución se puso en obscuridad y bajo incidencia de luz UV y luz solar, al llevar a cabo los experimentos.

Para estudiar el efecto del pH en la absorción de colorante por la membrana con partículas de TiO₂ se realizaron experimentos a las diferentes concentraciones y variaciones de luz mencionadas anteriormente y para un valor de pH 1.5.

Para el estudio de la adición de un agente oxidante se adiciono H_2O_2 a la solución de alimentación, el experimento se llevo a cabo en obscuridad y modificando el pH de solución a 1.5.

2.4.6 Caracterización partículas

Para llevar a cabo la caracterización de tamaño de partículas de TiO_2 en solución una vez finalizado el proceso de preparación por hidrólisis controlada se toma una muestra de 1 mL y se analiza con el equipo z-sizer.

De igual manera se toma una muestra de la solución de TiO_2 y una muestra de las partículas formadas una vez que se lleva a cabo la evaporación de dicha solución y se lleva a analizar con el espectrofotómetro Raman esto con la finalidad de ver la fase de TiO_2 que se presenta.

2.4.7 Caracterización de membrana

Los estudios de degradación del colorante se llevaron a cabo con membranas que no contienen partículas, así como con membranas con partículas ensambladas,

Se caracterizaron membranas que no contienen partículas, así como con membranas con partículas ensambladas, así como membranas utilizadas en la degradación del colorante azul acido 129. Para esto se utilizaron cuatro técnicas de caracterización: microscopia de fuerza atómica (AFM), Espectroscopia Raman, Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR) y espectrometría de rayos X de dispersión de energías (EDX).

Todas las mediciones se realizan con la membrana completamente seca, a excepción de la técnica de microscopia de fuerza atómica en donde se corta una pequeña porción de la membrana, el análisis por las otras tres técnicas puede realizarse con la membrana completa sin necesidad de cortar.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de los factores que pueden influenciar el tamaño de partícula de TiO_2 y su desempeño como catalizador. Así mismo se presentan los factores de mayor relevancia en la preparación de membranas, estudios de su desempeño en la degradación fotocatalítica del colorante azul ácido 129, así como la influencia de un agente oxidante y la modificación de pH en el proceso. También se presentan los resultados de la caracterización de las membranas con y sin TiO_2 y utilizadas en la degradación del colorante, las cuales proporcionaron información sobre los cambios superficiales de la membrana para poder dar una explicación de los efectos que tienen en el desempeño de la misma.

3.2 Preparación de Partículas TiO_2

Varios factores, además de la relación agua / alcóxido también afectan la formación de óxidos metálicos. Tales factores incluyen el tipo de grupos alquilo en el alcóxido, el medio de reacción, catalizadores y la temperatura [14,15,35]. Como se estableció en la metodología la solución coloidal de dióxido de titanio se preparó por hidrólisis controlada en medio ácido probando diferentes temperaturas de hidrólisis, esto con la finalidad de comprobar si está podría afectar el tamaño de partícula en la solución coloidal, los resultados se muestran en la Tabla 3.1, como podemos observar, el tamaño de partícula se encuentra alrededor de (50nm), prácticamente constante para todas las temperaturas trabajadas (Figura 3.1), lo cual indica que la temperatura no es una variable que influya sobre el tamaño de partícula obtenido durante el proceso de hidrólisis.

Tabla 3.1 Tamaño y % de Intensidad de las Partículas Preparadas a Diferentes Temperaturas

Temperatura Hidrólisis (°C)	Tamaño Partícula (nm)	% Intensidad
5	49.74	100
22	50.76	100
27	51.26	100
36	51.17	100

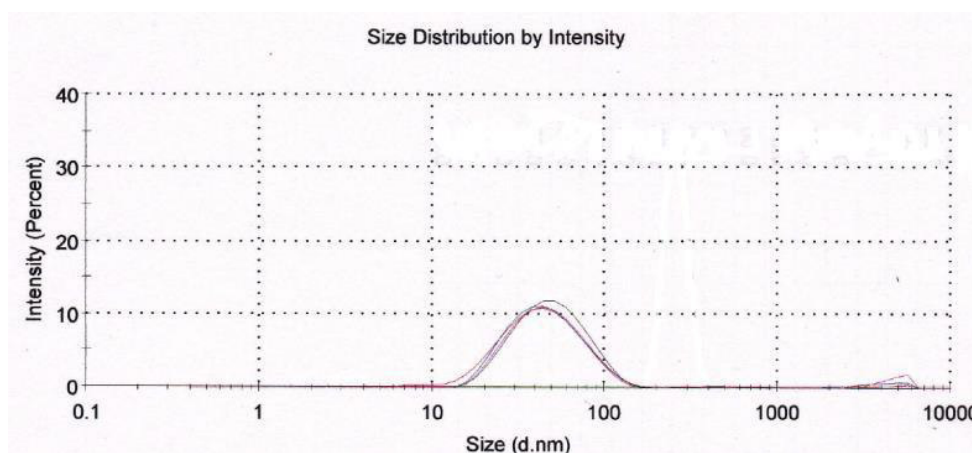


Figura 3.1 Distribución de tamaño de partículas de óxido de titanio preparadas a diferentes temperaturas.

Debido al termino de reactivos utilizados inicialmente en la preparación de las partículas, se probaron diferentes combinaciones de alcohol etílico-acido acético de diferentes proveedores, al hacer los estudios de tamaño de partícula se pueden apreciar diferencias significativas entre cada una de las combinaciones (Tabla 3.2), los reactivos utilizados inicialmente provenientes de la marca KARAL general tamaños de partícula pequeños y homogéneos, los cuales comparados con las partículas preparadas con los reactivos marca J.T Baker no presentan una diferencia significativa en cuanto al tamaño, sin embargo al hacer la comparación cuando solamente se hace el cambio de uno de los reactivos por un lote más reciente

(ETOH), se presenta una gran variación del tamaño de partícula así como de su homogeneidad, observando dos tamaños de partícula muy diferentes entre sí dentro del cual el que se presenta en mayor proporción es casi cinco veces más grande a lo obtenido por las mezclas 1 y 3, estos resultados tan variables pueden ser originados por el grado de pureza de los reactivos; en este caso, el alcohol utilizado pudo tener una cantidad de agua considerable que permitiera el crecimiento tan grande del tamaño de partícula, pues la finalidad de este reactivo es diluir el alcóxido antes de mezclar con la solución acuosa, lo que permite mantener cierto control sobre el proceso de crecimiento, reduciendo la velocidad de la reacción, proporcionando así un entorno homogéneo para el crecimiento de las partículas [36].

Tabla 3.2 Tamaño de partícula en función de la combinación de EtOH- AA

Mezcla	Alcohol Etilico	Acido Acético	Tamaño de partícula nm	% Intensidad
1	Karal (lote1)	Karal	50.73	100
2	Karal (lote2)	Karal	259.9 5.7	89.3 10.7
3	J.T.BAKER	J.T.BAKER	63.36	100

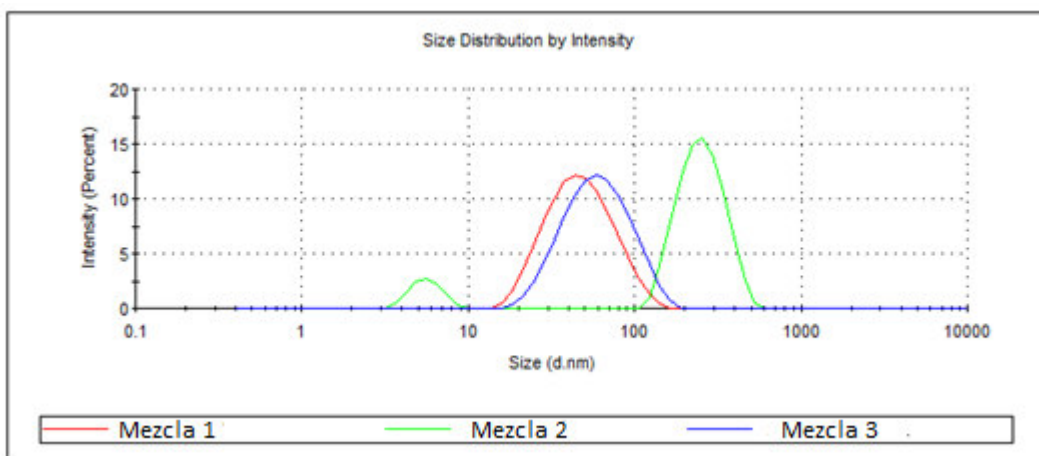


Figura 3.2 Distribución de tamaño de partículas de óxido de titanio preparadas con diferentes reactivos.

3.2.1 Caracterización de Fase en Partículas

Uno de los principales análisis que nos proporciona información sobre la fase existente en las partículas es la microscopia Raman, en la Figura 3.3 se muestra un espectro característico del catalizador Degussa p-25 utilizado frecuentemente en pruebas fotocatalítica, en dicho espectro se pueden apreciar los picos característicos en la región de 100-800 cm^{-1} . Los picos a 140, 395, 516 y 640 cm^{-1} son atribuidos a los cristales de anatasa, mientras que el pico a 446 cm^{-1} corresponde a la fase rutilo [39]. Dicho espectro se comparó con dos muestras preparadas a partir de nuestra solución de TiO_2 proveniente de la hidrólisis, a la primera muestra solo se le evaporo el solvente y la segunda además de evaporar el solvente las partículas se calcinaron a 600°C (Figura 3.4 y 3.5 respectivamente). Para la muestra que fue calcinada el espectro Raman muestra las bandas características de anatasa esto debido al tratamiento térmico que se le aplico pues como se sabe es necesario calcinar para llevar a cabo un cambio de fase [40]. Para la muestra que solo se evaporo el solvente podemos observar el pico característico de la anatasa a 140 cm^{-1} , de igual manera comienzan a verse los demás picos característicos, sin embargo no se definen de manera significativa pues la muestra es una mezcla de fase amorfa con un poco de anatasa, a partir de este espectro podemos considerar que la fase que tenemos en la solución utilizada para la preparación de la membrana catalítica es una mezcla de fase amorfa con anatasa, esta consideración se hace bajo el criterio de que no se le ha aplicado un tratamiento térmico que pueda llevar a cabo un cambio de fase, de igual manera podemos destacar que no es necesario calcinar para obtener una fase cristalina se puede variar condiciones de hidrólisis para obtenerla en solución.

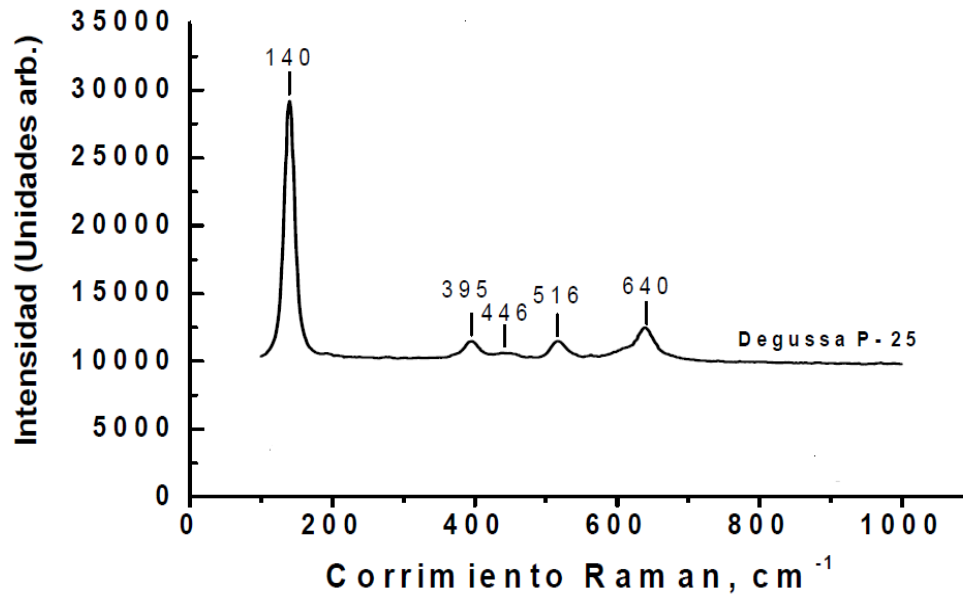


Figura. 3.3 Espectro Raman del polvo de TiO₂ Degussa P-25. [41]

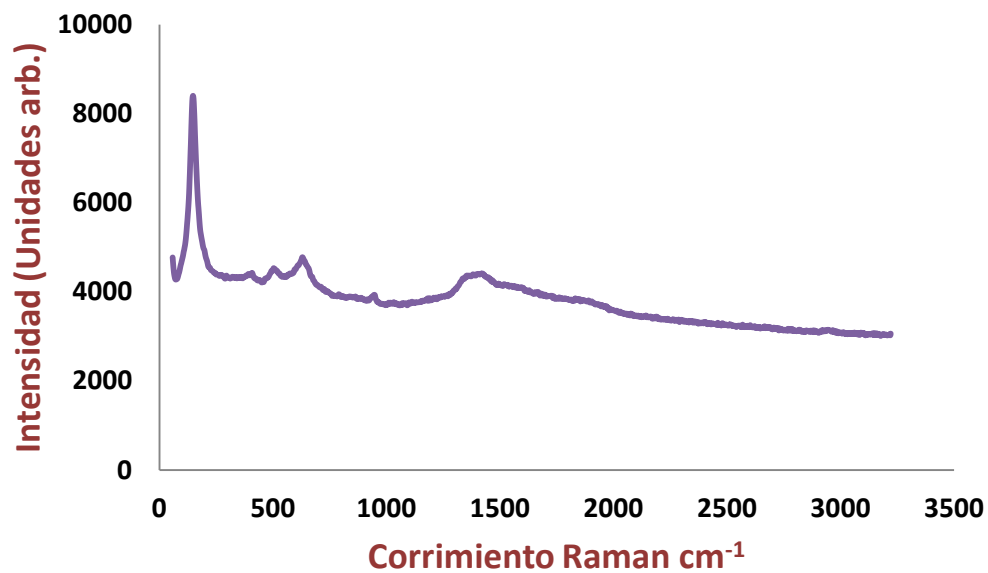


Figura. 3.4. Espectro Raman del polvo de TiO₂ sin calcinar.

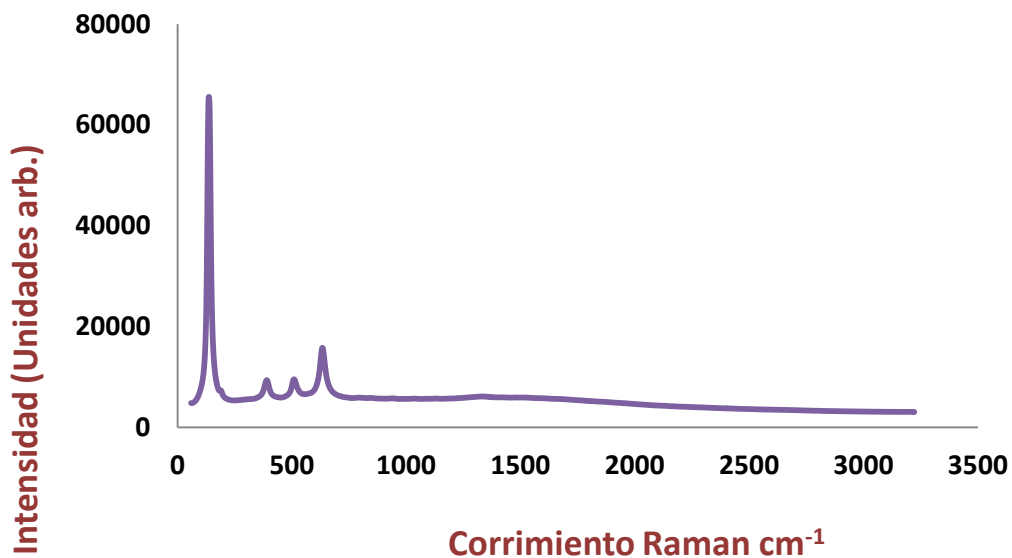


Figura. 3.5 Espectro Raman del polvo de TiO₂ calcinado.

3.3 Incorporación de las partículas de TiO₂ a las Membranas de PES.

Uno de los objetivos principales en este trabajo fue determinar la metodología más adecuada para la preparación de membranas evaluando para ello la degradación de colorante. De las dos metodologías propuestas en la metodología, el proceso de inmersión/ultrasonido permite una mayor degradación del colorante, ver Tabla 3.3, esto se atribuye a que por este proceso las partículas de TiO₂ además de ensamblarse en la superficie de la membrana, como lo hacen por el método de barnizado, también se adhieren en el interior de los poros permitiendo que la solución de colorante tenga un mayor contacto con las partículas de TiO₂, logrando con ello un incremento en la degradación del colorante.

Tabla 3.3 Degradación en función del tipo de modificación de membrana

Preparación de membrana	% de Degradación
Barnizado	10
Inmersión/Ultrasonido	31

Una vez definido el proceso de preparación de membrana se estudió la variación de la temperatura y tiempo de secado de la membrana y el efecto de estos parámetros sobre el desempeño de la misma. Como podemos observar en la Tabla 3.4, la temperatura de secado de la membrana no influye de manera significativa en el porcentaje de degradación de colorante, los porcentajes obtenidos con ambas temperaturas son muy semejantes entre sí teniendo una diferencia de solo 3% de degradación.

Tabla 3.4 Degradación en función de la temperatura de secado de membrana

Temperatura °C	% de Degradación
50	31
120	28

Por otra parte el tiempo de secado de la membrana arroja una pequeña diferencia en la degradación del colorante cuando se deja secar en la estufa por 2 días el porcentaje de degradación incrementa 7% con respecto a cuándo se deja secar por 1, 5 y 9 días (Tabla 3.5), se sabe que durante el proceso de secado se produce una pérdida de agua sin embargo cuando se deja secar por un día probablemente existe un exceso de agua remanente lo que provoca que los pares generados e^-/h^+ se recombinen evitando que se lleve a cabo el proceso de fotocátalisis, cuando se seca por dos días el agua en exceso es evaporada quedando solamente una capa superficial de agua, la cual actúa como donante y aceptor de e^- , permitiendo que el par hueco generado interactúe con ella para generar radicales $*OH$, los cuales intervienen en la fotocátalisis. Al secar la membrana por más tiempo posiblemente se pierda parte del agua estructural de las nanopartículas disminuyendo así la eficiencia del proceso.

Tabla 3.5 Degradación en función del tiempo de secado de membrana

Tiempo de Secado (días)	% de Degradación
1	23
2	31
5	24
9	23

3.3.1 Caracterización de membrana por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)

La técnica de espectrometría de rayos X de dispersión de energías (EDX) se empleó con la finalidad de determinar la existencia de TiO_2 depositado en la membrana de PES.

En la Figura 3.6 se muestra el análisis EDX de la membrana con TiO_2 , los resultados de dicho análisis se recogen en la Tabla 3.6 donde se puede apreciar que presenta un mayor porcentaje de los elementos característicos que componen el polímero de la membrana (C, S y O), sin embargo el análisis arroja una pequeña cantidad de Ti, indicativo de que realmente las partículas de titania se están ensamblando en la membrana, este resultado es coherente pues la cantidad de TiO_2 que depositamos sobre la membrana es bastante pequeña por lo que es más factible observar la presencia de los elementos del polímero de membrana.

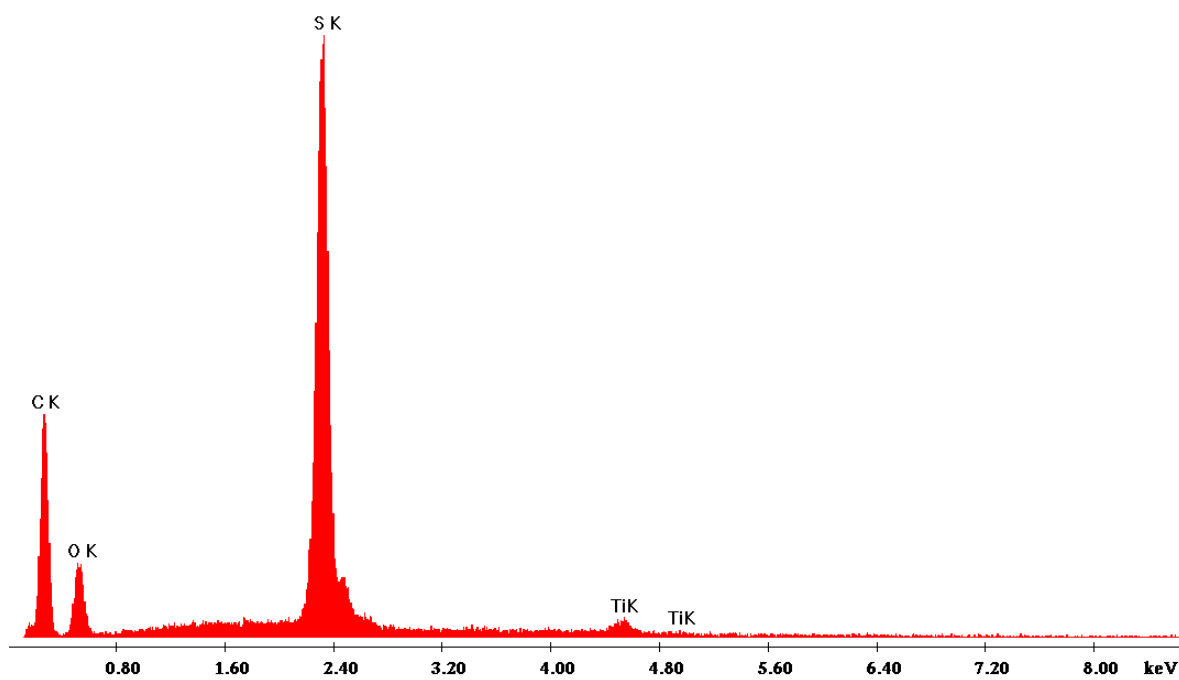


Figura 3.6 Análisis EDX de la membrana con TiO₂

Tabla 3.6 Análisis elemental EDX de área de las partículas mostradas en la figura 4^a correspondientes a la membrana con TiO₂ (valores expresados en % en peso).

Elemento	% Peso
C	66.94
O	17.77
S	14.49
Ti	0.8

3.4 Efecto de la temperatura de hidrólisis en la degradación del colorante.

Como se señaló en el apartado 3.2 la temperatura de hidrólisis no afectó el tamaño de partícula, sin embargo una vez soportadas en la membrana por el proceso de inmersión/ultrasonido cada una de las partículas provenientes de estas soluciones y al ser utilizadas en el proceso fotocatalítico del colorante azul ácido 129, observamos un pequeño incremento en el porcentaje de degradación para las partículas que fueron preparadas a una temperatura de 5°C (Figura 3.7) las cuales también presentan el menor tamaño con respecto a las demás, entonces la diferencia en el porcentaje de degradación puede radicar en la pequeña diferencia de tamaño de partícula, pues como sabemos para que un catalizador actúe de manera eficiente hay que incrementar su área superficial, entonces entre menor sea el tamaño de partícula del catalizador, mayor será su área superficial teniendo así más centros activos para llevar a cabo el proceso.

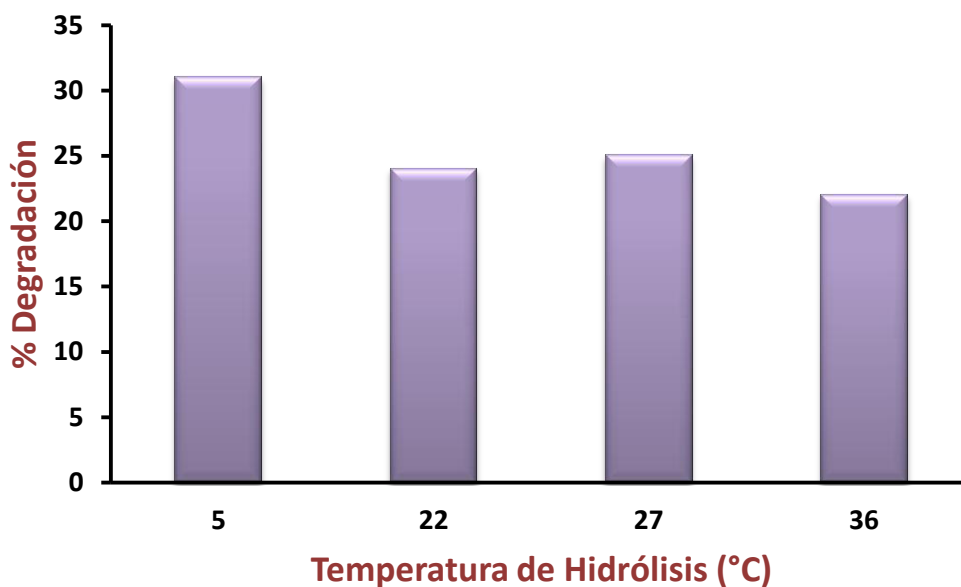


Figura 3.7 Porcentaje de Degradación en función de la temperatura de Hidrólisis.

3.5 Eficiencia Fotocatalítica en Función de la Combinación de EtOH- AA

Como se estableció en el apartado 3.2 se prepararon diferentes soluciones de TiO₂ con lotes de distintos proveedores se evaluó la eficiencia fotocatalítica de dichas soluciones, la Tabla 3.7 muestra los resultados, se pueden apreciar diferencias significativas entre cada una de las combinaciones dichos resultados muestran que al haber un cambio en el tamaño de partícula ocurre un cambio en el proceso fotocatalítico pues como sabemos para que un catalizador actúe de manera eficiente hay que incrementar su área superficial, entonces entre menor sea el tamaño de partícula del catalizador, mayor será su área superficial teniendo así más centros activos para llevar a cabo el proceso.

Las pruebas de funcionalizaciones de membrana se realizaron con un tamaño de partícula de 50 nm, elección del soporte polimérico e influencia del H₂O₂ en la degradación del colorante se realizan con la solución de un tamaño de partícula de 50 nm, para las pruebas de efecto del pH y concentración de colorante se utilizaron las soluciones con un tamaño de partícula de 63.36 nm, la solución con una mezcla de tamaño de partícula no se utilizó debido a su gran tamaño y poca homogeneidad.

Tabla 3.7 Tamaño de partícula y eficiencia fotocatalítica en función de la combinación de EtOH- AA

Mezcla	Alcohol Etílico	Acido Acético	Tamaño de partícula nm	Eficiencia Fotocatalítica (Colorante 50ppm)
1	Karal (lote1)	Karal	50	30
2	Karal (lote2)	Karal	Mezcla de 217nm – 88nm	10
3	J.T.BAKER	J.T.BAKER	63.36	21

3.6 Evaluación del soporte polimérico en la eficiencia de la reacción fotocatalítica

Un factor importante es la elección del soporte polimérico para nuestras partículas de TiO_2 , Ming-Liang Luo y col[42]. proponen un auto-ensamblaje entre las partículas de TiO_2 y el polímero, este autoensamblaje se da por la formación de un enlace puente de hidrogeno entre el grupo éter y el grupo sulfona con los hidroxilos presentes en la superficie del TiO_2 (Fig. 3.8), este enlace se da debido a la fuerte electronegatividad del oxígeno en el enlace éter y el grupo sulfona de la PES, dado que la PS presenta los mismo grupos funcionales que la PES el ensamble de las partículas de TiO_2 se da de la misma manera, para el caso de la membrana de PVDF no existe reportado como se lleva a cabo el ensamble de partículas de TiO_2 sobre la membrana, sin embargo dado la presencia de flúor en su estructura polimérica, el autoensamblaje también podría presentarse por puentes de hidrogeno como en el caso de la PES.

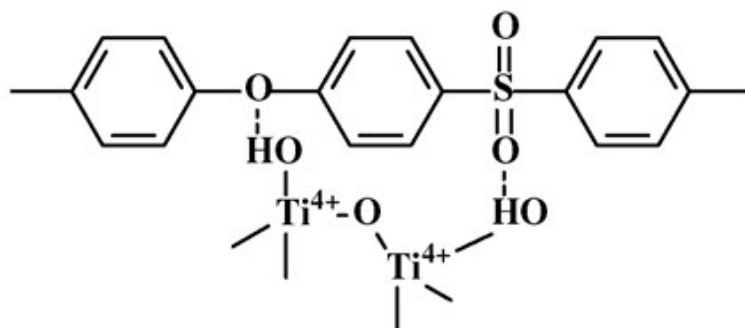


Figura 3.8 Mecanismo de auto-ensamblaje de las nanopartículas, por puentes de hidrógeno entre el grupo sulfona, el enlace éter y el hidroxilo superficial del grupo TiO_2 .

Una vez incorporadas la partículas de TiO_2 se evaluó el desempeño funcional de cada membrana, tal como se muestra en la Tabla 3.8 la polietersulfona (PES) permite un mayor porcentaje de degradación en comparación a la polisulfona y PVDF a pesar de presentan el mismo carácter hidrofílico, aun sin tener los valores exactos de hidrofiliidad de la membrana podemos establecer que la membrana de PES presenta un mayor grado de hidrofiliidad seguido por la membrana de PS y PVDF esto justificado con los valores de caudal establecido es su especificaciones en donde la PES presenta un mayor caudal que la

PS y PVF aumentando así la permeabilidad de la membrana permitiendo una mayor interacción del colorante con las partículas de TiO₂.

Para el caso de las membranas hidrófobas realmente no pueden ser consideradas como vía factible pues dado su carácter hidrófobo aun modificando su superficie con la incorporación de TiO₂ no se logra cambiar su hidrofobicidad teniendo permeatos muy pequeños en varias horas de trabajo.

Tabla 3.8 Degradación en función del soporte polimérico

Membrana	Hidrófilicidad	Caudal Agua a 2 bar MI/min*cm²	% degradación
Polietersulfona	hidrófila	40	30.00 %
Polisulfona	hidrófila	7.6	26.41 %
PVDF	hidrófila	6.7	25.60 %
PVDF	hidrófoba	---	25.30 %
PTFE	hidrófoba	---	5.57%

3.7 Efecto del H₂O₂ en la Degradación de Colorante

Se sabe que la recombinación de los pares huecos (h⁺) y electrones (e⁻) generados en la absorción de radiación por TiO₂ no es un proceso favorable ya que limita el proceso de fotocátalisis, una forma de potenciar el proceso de fotocátalisis es introduciendo reactivos que actúen como “captadores de electrones” de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de dichos huecos y electrones generados, se ha reportado aumentos apreciables en los procesos de fotocátalisis con la adición de peróxido de hidrogeno [8,43], es por eso que en este trabajo se estudio el efecto de la adición de H₂O₂ en la degradación del colorante, como podemos apreciar en la Tabla 3.9 la adición de H₂O₂ a nuestra sistema incrementa en un 20% nuestro porcentaje de degradación en comparación a nuestro proceso

de catálisis puro, esto se puede deber en primer lugar a la fotólisis directa del peróxido de hidrogeno, el cual al ser irradiado con luz UV puede generar radicales OH*, que son indispensables en el proceso de fotocátalisis (ecuación 3.1)[44], lo que incrementa nuestra cantidad de OH* en solución.



Otro mecanismo sugiere que el H₂O₂ actúa como un mejor aceptador de electrones que el oxígeno, esto reduciría las posibilidades de una recombinación de electrones-huecos un proceso indeseable en el proceso fotocatalítico que pueden generar un radical hidroxilo, como se muestra en la Ecuación 3.2 [43].



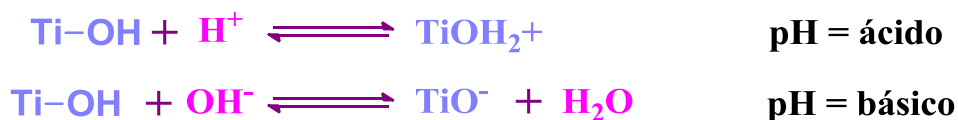
Tabla 3.9 Efecto de H₂O₂ en la degradación del colorante

Membrana	Inserción TiO ₂	H ₂ O ₂ 5%	UV	%Degradación
♣	♣	♣	♣	51.5
♣	♣		♣	29.0
♣	♣	♣		14.6
♣		♣	♣	14.1
♣		♣		10.0
♣				5.5

A partir de estos resultados podemos establecer que la degradación del colorante azul ácido 129 no solo es efecto de la adición de H₂O₂ pues los resultados muestran un bajo porcentaje de degradación cuando se usa este oxidante solo o con algún otro parámetro como luz UV o partículas de TiO₂, por lo que se confirma que la degradación fotocatalítica es un proceso en donde intervienen en conjunto los factores del catalizador (TiO₂) y la luz ultravioleta y puede incrementarse su eficiencia agregando peróxido de hidrogeno.

3.8 Efecto del pH en la Degradación de Colorante

El efecto del pH sobre la eficacia en el proceso de degradación del colorante azul ácido 129 puede relacionarse al estado de ionización que presenta el TiO₂ en solución, Los grupos hidroxilo en la superficie del TiO₂ se pueden someterse a los siguientes equilibrios ácido-base [45,46,47]:



Por lo que al realizar cambios de pH se puede influir en la adsorción de moléculas de colorante sobre las superficies de TiO₂, un paso importante para que la reacción fotocatalítica se lleve a cabo. Tal como se muestra en la figura 3.9 a valores bajos de pH se tiene un incremento en la degradación del colorante esto se debe a la fuerte adsorción del colorante sobre las partículas de TiO₂ esto como resultado de una fuerte atracción electrostática de la carga neta negativa del colorante, obteniendo que a pH de 1.5 tenemos un porcentaje de degradación del 50%, para una solución de colorante de 50ppm. Por el contrario cuando se trabaja a pH alcalinos las moléculas del TiO₂ se encuentran cargadas negativamente lo que ocasiona una repulsión sobre el colorante el cual posee una carga negativa, provocando que el colorante apenas se adsorba sobre la superficie del TiO₂ disminuyendo así el proceso fotocatalítico. El TiO₂ presenta un punto de carga cero aproximadamente a un pH de 6.25-6.8 [8, 43,44], en este punto la molécula no presenta carga sobre su superficie es por eso que al evaluar la degradación del colorante a este pH nos proporciona resultados de degradación mínima pues no existe interacción alguna con la molécula. También resulta importante destacar que al decrementar considerablemente el pH nuestro porcentaje de degradación comienza a disminuir contrario a lo que se pensaría según lo expuesto anteriormente, sin embargo esto se atribuye a que a un pH de 1 comienza a protonarse la molécula del colorante en el átomo de nitrógeno lo que provoca que la molécula adquiera una carga positiva[47] que interaccionará con las partículas de TiO₂ en forma de repulsión evitando que se adsorba eficientemente la molécula del colorante sobre la misma y disminuyendo la degradación.

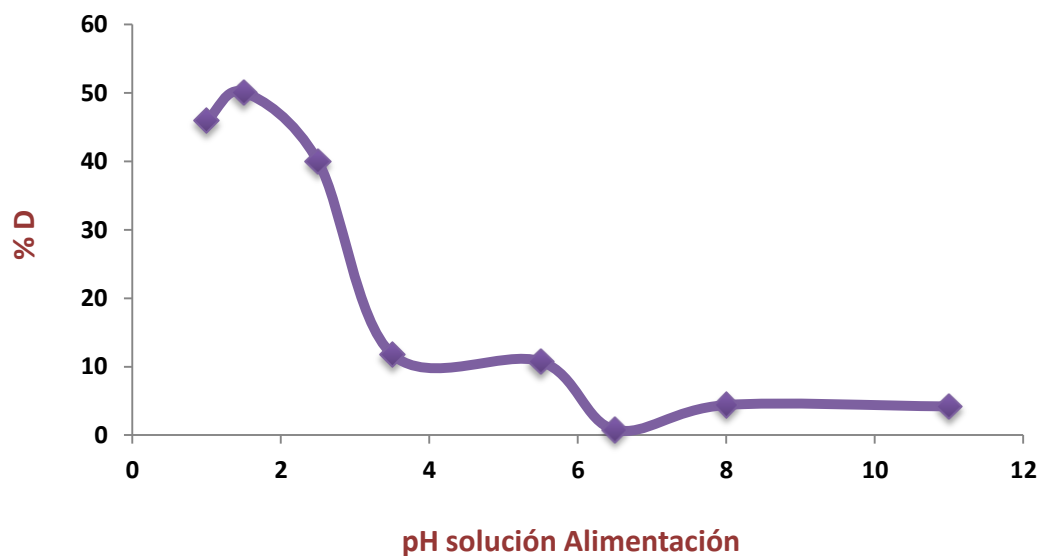


Figura 3.9 Variación del porcentaje de degradación en función del pH

3.9 Efecto del pH- H_2O_2 en la Degradación de Colorante

Como se describió en los apartados 3.8 y 3.9 la adición de un agente oxidante y la modificación de pH influyo positivamente en el proceso de fotocátalisis del colorante, es por eso que se trabajo de manera conjunta con estos dos parámetros para poder determinar si podría llevarse a cabo un efecto sinérgico e incrementar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

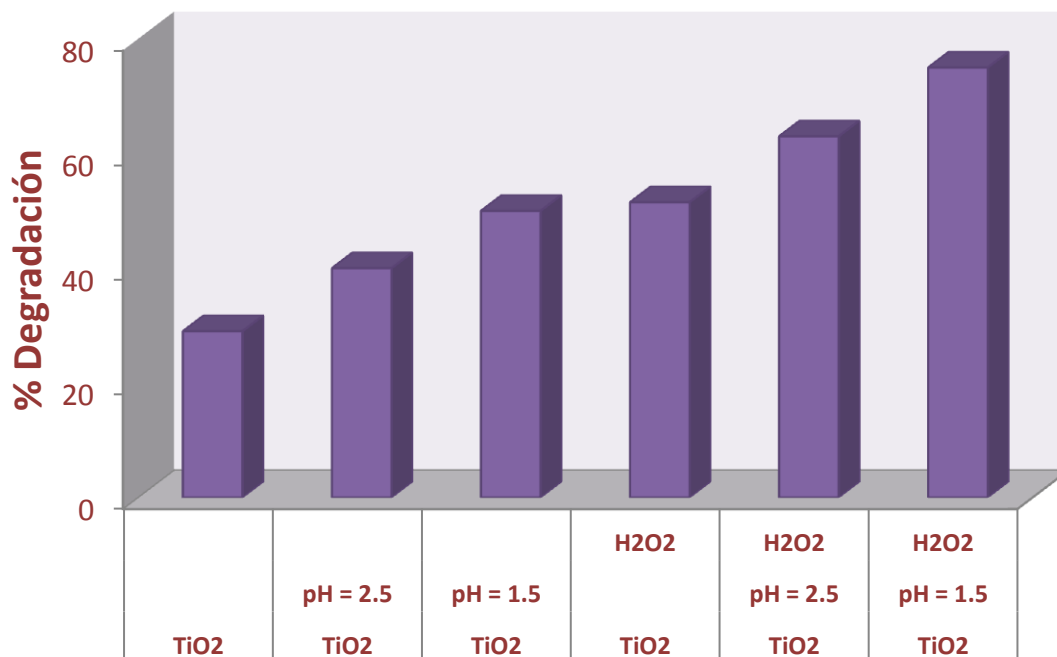


Figura 3.10 Efecto sinérgico del pH y H₂O₂ en la Degradación de una solución de colorante a 50 ppm.

La Figura 3.10 muestra que nuestros porcentajes de degradación se incrementan significativamente al trabajar en conjunto pH y adición de H₂O₂, tomando como base solo el efecto del catalizador TiO₂ al modificar el pH se tiene un incremento del 10% y 20 % para un pH de 2.5 y 1.5 respectivamente, cuando se adiciona H₂O₂ se tiene un incremento en la degradación del 20%, sin embargo cuando se adiciona H₂O₂ y se modifica el pH de solución se incrementa el porcentaje de degradación en un 33% a un pH de 2.5 y 45% para un pH de 1.5; el efecto sinérgico de estos dos factores se puede atribuir a que el peróxido de hidrogeno en medio ácido incrementa su actividad como agente oxidante es decir acepta electrones del medio por lo que es nuestro caso evita recombinación de e⁻ y pares huecos h⁺ que puede ser una de las principales deficiencias en el proceso fotocatalítico.

3.10 Efecto de la Variación de Fase en la Degradación de Colorante

Numerosos estudios enfocados a la degradación de colorantes con TiO_2 utilizan como fase fotocatalítica la anatasa en especial la comúnmente comercial “degussa p-25” constituido por un 80% de anatasa y 20% de rutilo, este óxido se ha demostrado como el más activo después de ensayos realizados por multitud de autores [8]. Los estudios realizados con TiO_2 preparado por la vía sol-gel generalmente una vez obtenido el producto lo llevan a calcinar para asegurar la obtención de la fase anatasa, dicha temperatura de calcinación oscila alrededor de los 450°C [39]. Dada esta condición se evaluó el efecto que tendría nuestro catalizador obtenido a bajas temperaturas, llevando a evaporación hasta obtener el sólido, una parte se calcino a 500°C , los resultados se muestran en la Tabla 3.10. Como podemos observar el proceso de calcinación realmente no presenta alguna mejoría en nuestro proceso esto puede deberse a una gran variedad de factores como lo es que no se haya obtenido la fase anatasa, que el área superficial de dichas partículas no sea suficiente para llevar a cabo eficientemente el proceso de catálisis entre otras cosas, sin embargo debido a los resultados obtenidos se optó por seguir manejando nuestro sistema de TiO_2 obtenido en solución.

Tabla 3.10 Efecto de la Variación de Fase en la Degradación de Colorante

Partículas	%D
Calcinadas	11.0
Sin Calcinar	14.6

3.11 Porcentaje de Degradación en Función de la Concentración de Colorante

Se examinó el efecto de la concentración inicial del colorante azul ácido 129 en la eficacia del proceso fotocatalítico variando la concentración de colorante en un rango de 10 a 100 ppm a un pH de 2.5; tal como podemos observar en la Figura 3.11 a bajas concentraciones de colorante se tiene un mayor porcentaje de degradación sin embargo al

llegar a una concentración de 60ppm nuestro porcentaje de degradación prácticamente se mantiene constante. La explicación de este fenómeno puede darse a que a concentraciones bajas de colorante existe una mayor probabilidad de que dichas moléculas interactúen con las partículas de TiO_2 incrementando así el proceso fotocatalítico. Por el contrario la eficiencia disminuye por el aumento de la concentración de colorante pues los sitios activos del TiO_2 quedan cubiertos por los iones de colorante inactivando al catalizador. Otra posible causa es el efecto de la luz UV, pues a una alta concentración de colorante una cantidad significativa de la radiación UV puede ser absorbida por las moléculas del colorante en lugar de las partículas de TiO_2 .

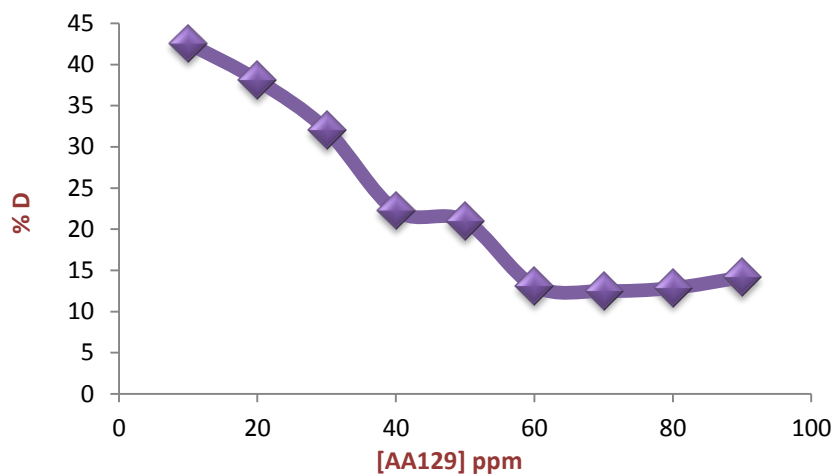


Figura 3.11 Porcentaje de degradación en función de la concentración de colorante, pH de trabajo 2.5.

La Figura 3.12, muestra una comparación entre una solución de 10 ppm y 50 ppm, modificando el pH de solución a 1.5 el cual en base a los estudios proporciona el mayor porcentaje de degradación y adicionando H_2O_2 , como podemos observar a menores concentraciones de colorante es más factible observar el efecto sinérgico de estos dos factores, esto en base a lo explicado en el párrafo anterior.

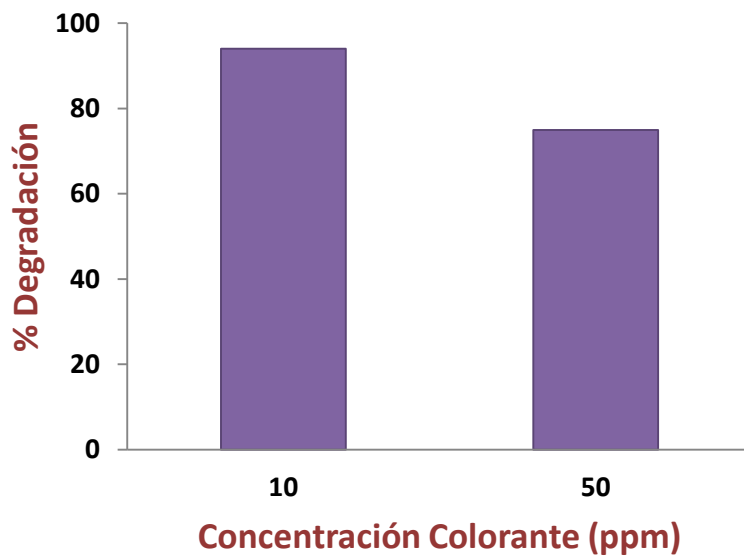


Figura 3.12 Porcentaje de degradación en función de la concentración de colorante, pH de trabajo 1.5, H₂O₂ 5%.

3.12 Isotermas de Absorción y Degradación del Colorante por Membranas

Las isotermas de absorción del colorante azul ácido 129 en membranas de microfiltración de polietersulfona con y sin inserción de partículas de TiO₂, fueron obtenidas a un pH de 5.6 correspondiente al pH del colorante en solución. Los resultados son mostrados en la Figura 3.13.

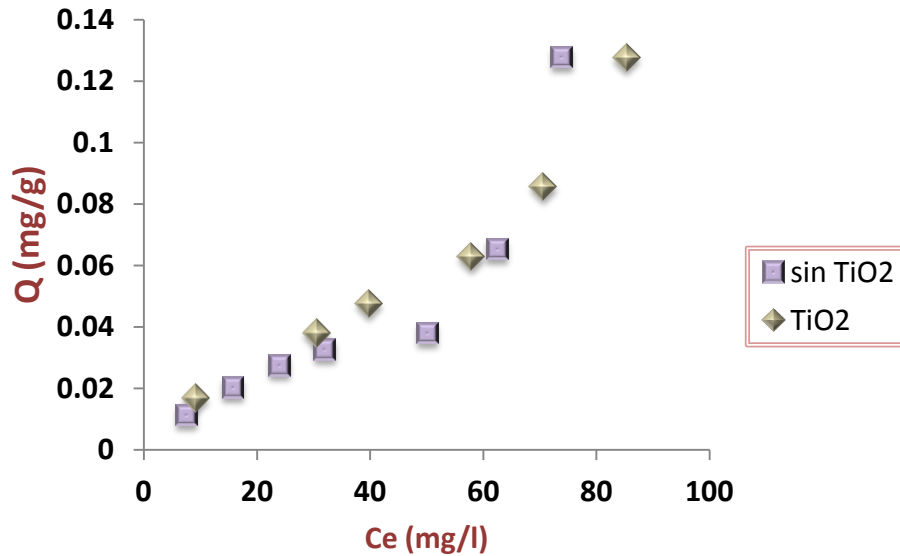


Figura 3.13 Isoterma de adsorción del colorante sobre la membrana con y sin inserción de TiO₂, pH=5.6, rango de trabajo 10-100 mg/l.

Tal como podemos observar en la Figura 3.13 la adsorción del colorante sobre la membrana está fuertemente influenciada por la concentración de la solución de alimentación, conforme se incrementa la concentración del colorante, la adsorción continúa sin presentar una meseta de saturación; estos resultados son bastante coherentes pues como sabemos uno de los principales problemas que presentan los proceso de membrana es el ensuciamiento, entonces al tener una mayor concentración de colorante es más factible que esté quede incrustado dentro de los poros evitando el paso del mismo a través de dicha membrana, absorbiéndose así sobre la misma, para el caso de la membrana con partículas de TiO₂ sucede el mismo fenómeno pues en este caso no se aplica luz UV necesaria para llevar a cabo el proceso de fotocátalisis; otra de las observaciones que podemos destacar es que al no presentarse una meseta de saturación, la retención del adsorbato se lleva a cabo en un arreglo de multicapas sobre la membrana.

Con la finalidad de apreciar diferencias significativas entre membranas con y sin inserción de TiO₂ se optó por trabajar un sistema con un rango de concentraciones menor (1

– 10 mg/l), dichos parámetros se compararon con la irradiación del sistema con luz UV para una membrana con TiO₂ insertado, los resultados se muestran en la Figura 3.13.

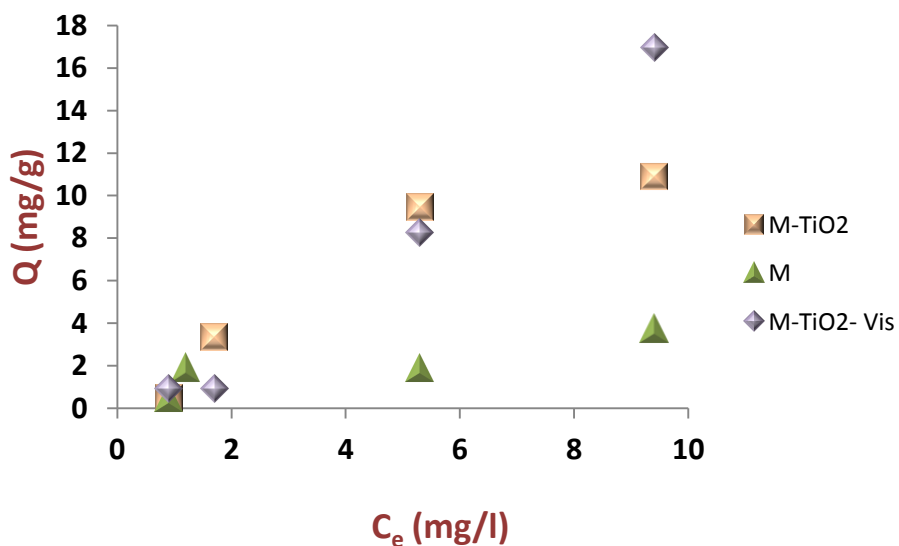


Figura 3.14 Isoterma de adsorción del colorante sobre la membrana con y sin inserción de TiO₂, pH=5.6, rango de trabajo 1-10 mg/l.

En la Figura 3.14 podemos apreciar que la cantidad de adsorbato removido es mayor para las membranas con TiO₂ insertado que para aquellas que no lo tienen. Esto puede justificarse en base a la presencia de TiO₂ en la membrana pues como se menciona en el capítulo I, dos de las etapas previas a la degradación fotocatalítica son:

1. Transferencia de los reactantes de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.

Entonces la presencia de TiO₂ en la membrana provoca una mayor absorción sobre la misma, sin embargo no solo se puede hablar de procesos de absorción sobre la membrana, también deben de ocurrir procesos de degradación fotocatalítica, a partir de esto se comparo dichos resultados con los de la membrana que fue irradiada con luz UV, observamos que a concentraciones muy pequeñas (1ppm) la cantidad absorbida sobre la membrana es la misma para los tres sistemas a partir de esto podemos deducir que a bajas

concentraciones el proceso de eliminación de colorante es solamente por adsorción probablemente debido a la pequeña cantidad de TiO_2 presente en la membrana lo que impide una adsorción del colorante sobre las partículas de TiO_2 . Conforme incrementamos la concentración del colorante (5ppm) observamos la adsorción sobre la membrana es muy similar para la membrana con TiO_2 irradiada y sin irradiar, al llegar a una concentración de 10 ppm observamos un ligero incremento en la remoción del colorante cuando el sistema se expone a la presencia de la radiación, lo cual podría estar asociado a que existen algunas reacciones de fotodegradación debido a la radiación incidente.

3.13 Caracterización

3.13.1 Caracterización del Colorante

La degradación del colorante azul ácido 129 se monitorio por espectroscopia ultravioleta visible al finalizar el proceso fotocatalítico, en la Figura 3.15 se muestra un ejemplo del espectro obtenido para cada una de las soluciones de colorante una vez finalizado el proceso fotocatalítico, observando que el espectro correspondiente al permeato tiene una menor absorbancia con respecto a la solución de alimentación, indicativo de que está ocurriendo algún tipo de proceso de reducción de color; al comparar el espectro de solución de alimentación con el de retenido nos percatamos que este último presenta una absorbancia ligeramente menor indicativo de que no está ocurriendo un proceso de retención de color por parte de la membrana, pues si este fenómeno predominara, el espectro de retenido presentaría una absorbancia mayor con respecto al de alimentación, esto nos da pauta para establecer que se está llevando a cabo un proceso de degradación. Dado que la señal a 630 del colorante azul ácido 129 no presenta un corrimiento podemos asegurar que no existe la formación de intermediarios al momento de llevar a cabo la degradación. En la Figura 3.16 se muestra las fotografías de estas tres soluciones observándose claramente la decoloración de la solución.

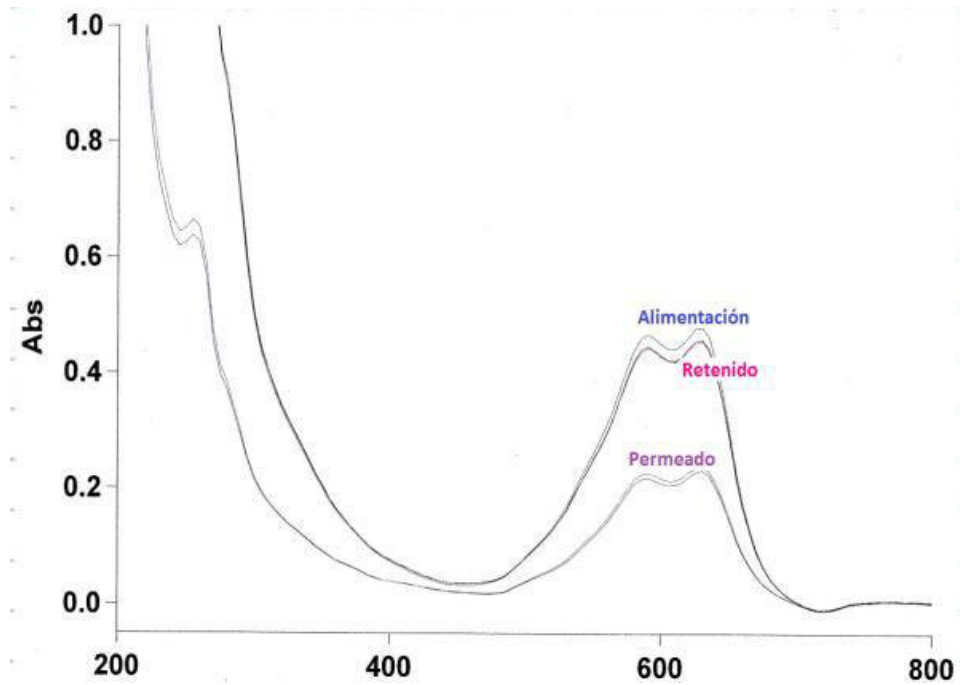


Figura 3.15 Espectro de absorción UV-Vis para la degradación del colorante azul acido 129.

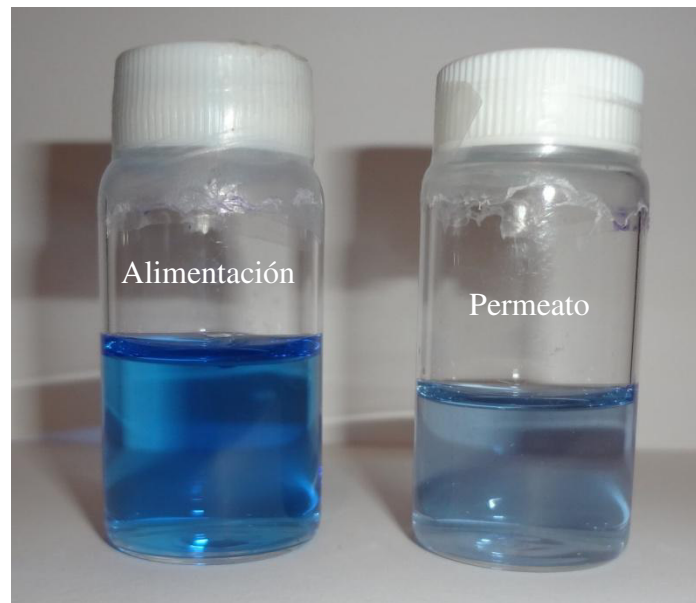
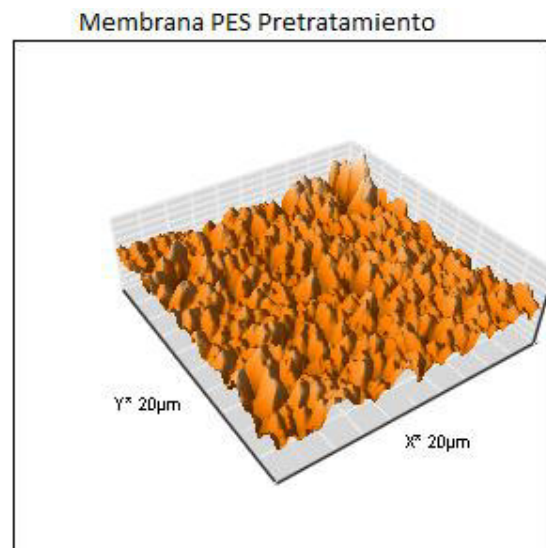
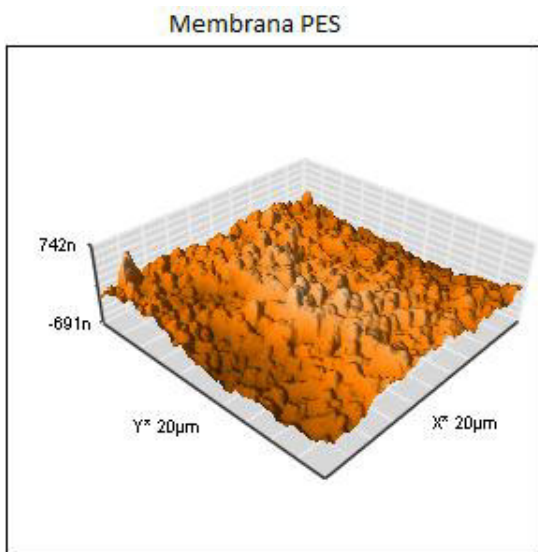
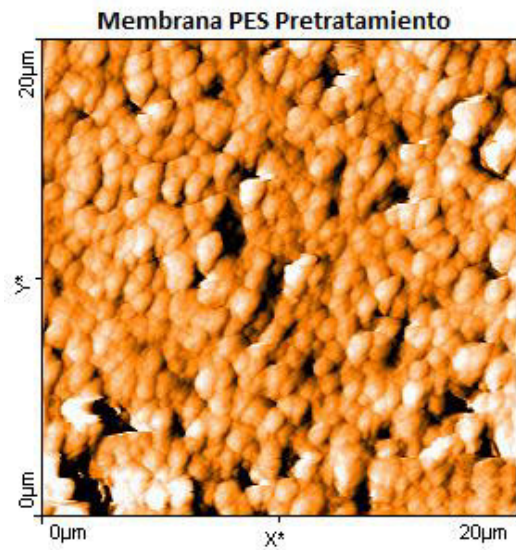
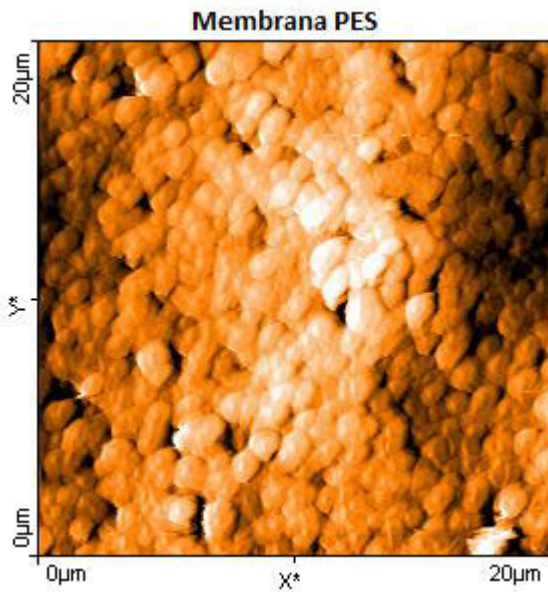


Figura 3.16. Soluciones una vez concluida el proceso de Fotocatálisis 129.

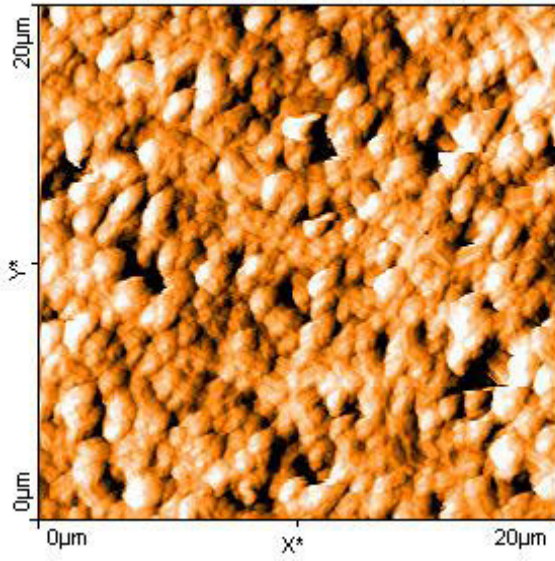
3.13.2 Caracterización Superficial de las Membranas

Se llevo a cabo la caracterización superficial de membrana con el objetivo de comprobar si parte del colorante podría haber quedado sobre la membrana.

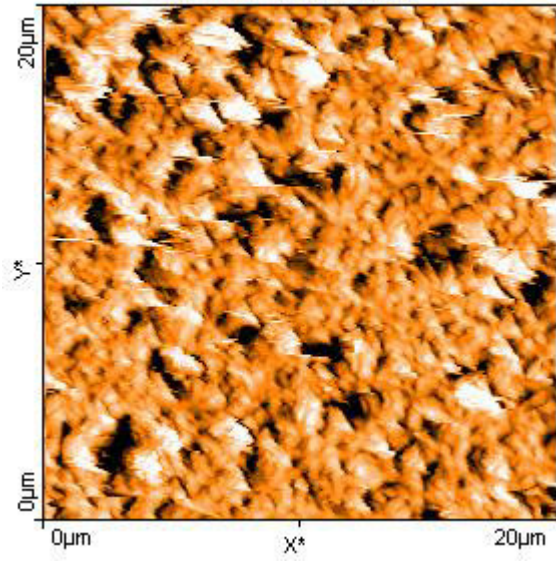
3.13.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica



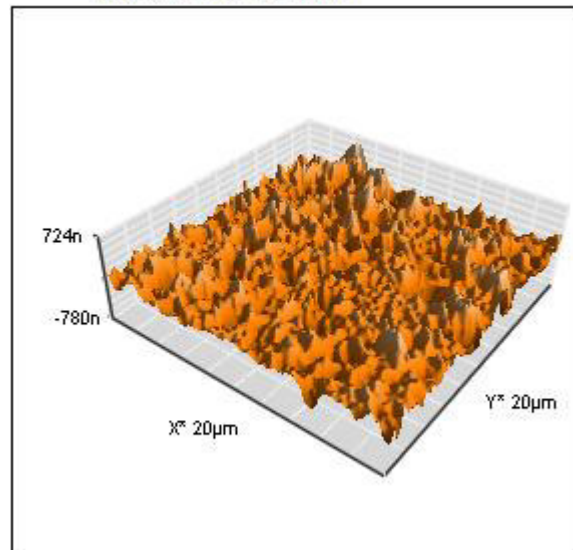
Membrana PES - Colorante



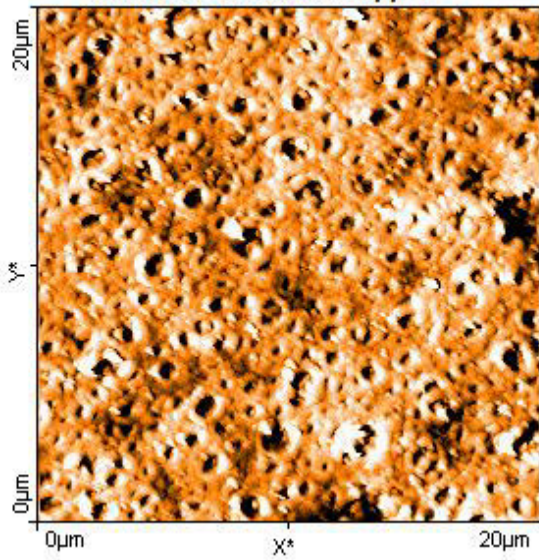
Membrana PES - TiO_2



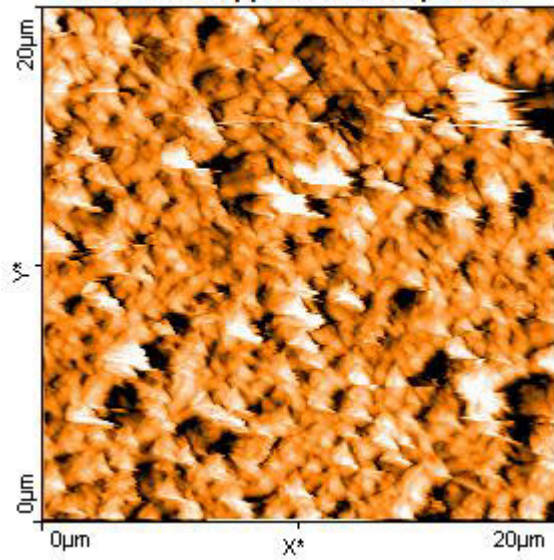
Membrana PES- TiO_2



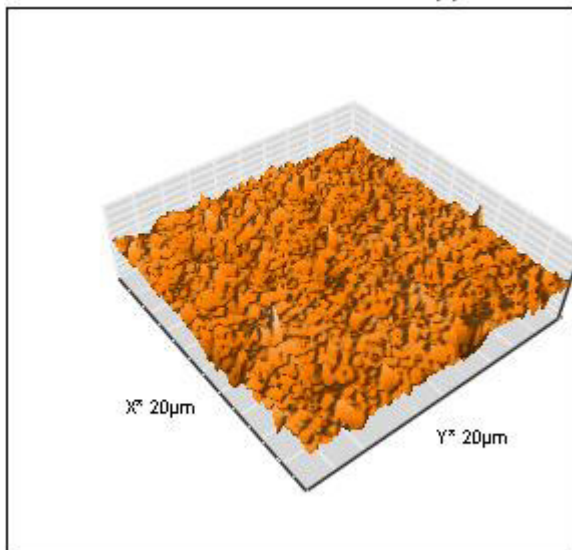
MM PES - Colorante 50 ppm



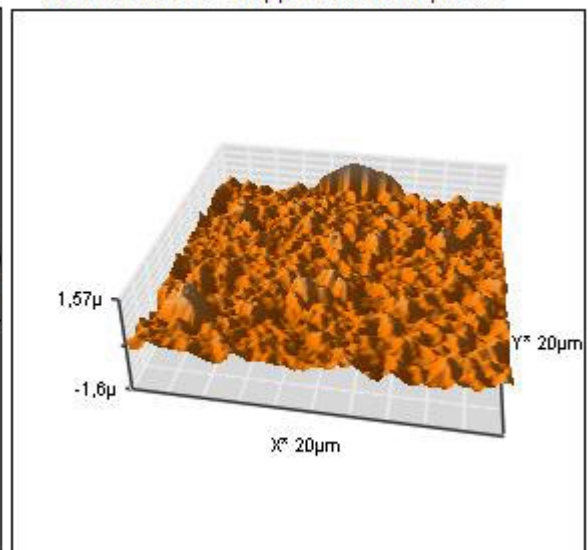
MM PES - 10 ppm colorante pH= 2.5



Membrana PES - Colorante 50 ppm



Membrana PES - 10 ppm colorante pH=2.5



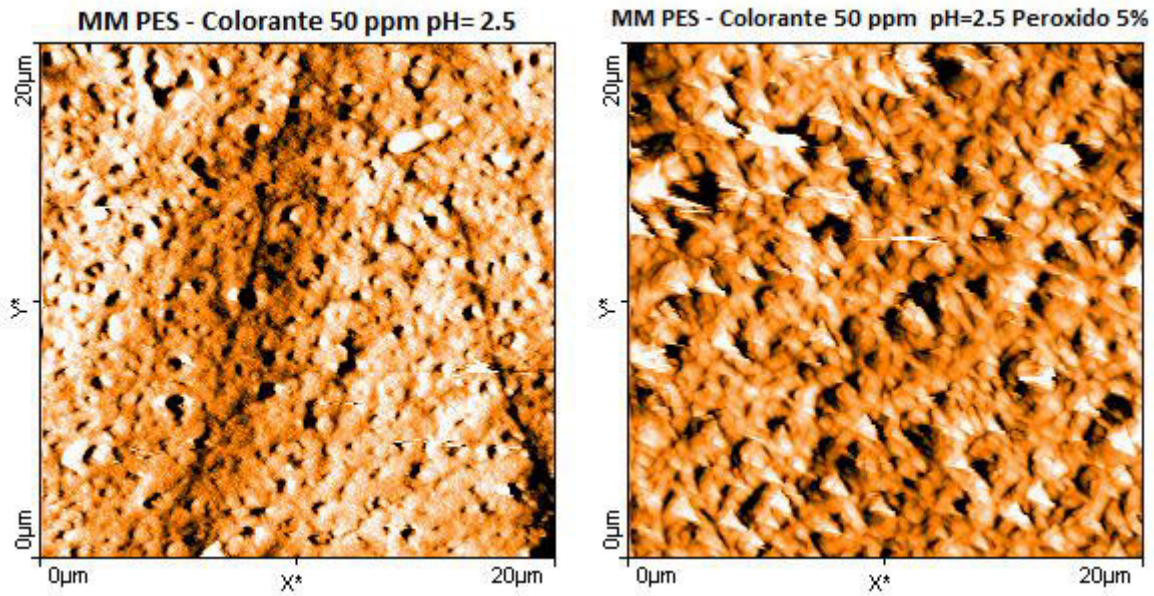


Figura 3.17 Micrografía (AFM) de membranas.

Al compara la membrana PES Tratamiento con la membrana PES-TiO₂, podemos observar claramente una gran diferencia en su morfología lo que nos permite establecer que las partículas de TiO₂ se ensamblan en la membrana, esto se comprueba con los valores de rugosidad pues la membrana modificada con TiO₂ presenta un valor mayor de rugosidad indicando la presencia de una capa más gruesa e irregular.

La micrografía de la membrana modificada a la que se le permeo colorante (MM PES colorante 50 ppm), muestra la presencia de una capa gruesa y homogénea según los valores de rugosidad, depositada sobre la misma esto puede soportar el porqué de nuestro bajo porcentaje de degradación cuando se trabaja a altas concentraciones, lo que ocurre es un proceso de desactivación del TiO₂ por ensuciamiento en donde la superficie que soporta al TiO₂ se cubre con un deposito de colorante lo que impide que dichas moléculas lleguen a los sitios activos del TiO₂ evitando así la degradación del colorante, la Figura 3.18 muestra una fotografía de la membrana en donde podemos percibir a simple vista una coloración azul.

Cuando compramos las microscopias de las MM colorante 10 ppm y MM colorante 50 ppm ambas trabajadas a pH de 2.5, podemos observar una gran diferencia en la morfología, la membrana trabajada a concentraciones bajas presenta una morfología similar

a la de la membrana con TiO_2 esto se atribuye a que la baja concentración de colorante permite que este llegue fácilmente a los sitios activos del catalizador permitiendo la degradación del mismo y evitando el ensuciamiento de la membrana por el colorante; por el contrario a una concentración de 50 ppm a pesar de que a estas condiciones se tiene un buen porcentaje de degradación, la apariencia de la micrografía muestra que a demás de llevarse a cabo un proceso de degradación ocurre u proceso de adsorción, pues la apariencia de la membrana es muy similar a cuando se trabaja la membrana modificada con el colorante.

La micrografía de la MM PES colorante 50ppm peróxido 5%, muestra una morfología muy similar a la de la membrana que solo contiene TiO_2 esto puede orientarnos en el sentido de que realmente está ocurriendo una degradación del colorante y no se lleva a cabo una absorción del mismo en la membrana, pues tal como vimos en la microscopias de MM colorante 50 ppm y MM colorante 50 ppm pH=2.5 se aprecia una gran capa sobre la membrana.

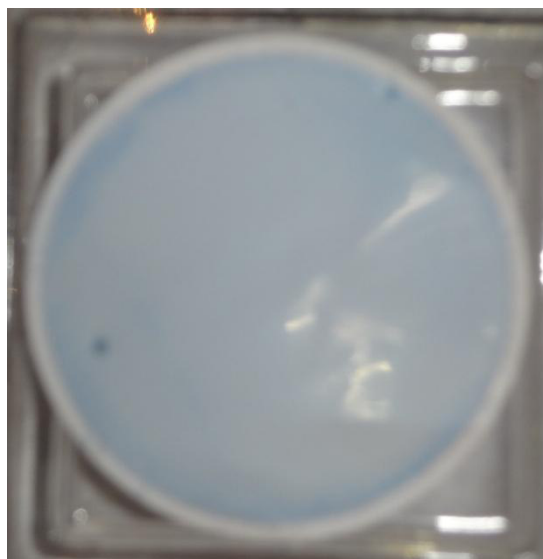


Figura 3.18 Membrana PES con partículas de TiO_2 utilizada para la permutación de una solución de colorante 50ppm.

Tabla 3.11 Rugosidades de las membranas a 20 x 20 μm .

Membranas	Ra (nm)
PES	115.45
PES Pre tratamiento	71.128
PES – Colorante 50 ppm	62.738
PES – TiO_2	94.595
PES Modificada colorante 50ppm	31.339
PES Modificada colorante 10 ppm pH=2.5	102.99
PES Modificada colorante 50 ppm pH=2.5	29.079
PES Modificada colorante 50 ppm pH=2.5 $\text{H}_2\text{O}_2=5\%$	79.82

3.12.2.2 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR/ATR)

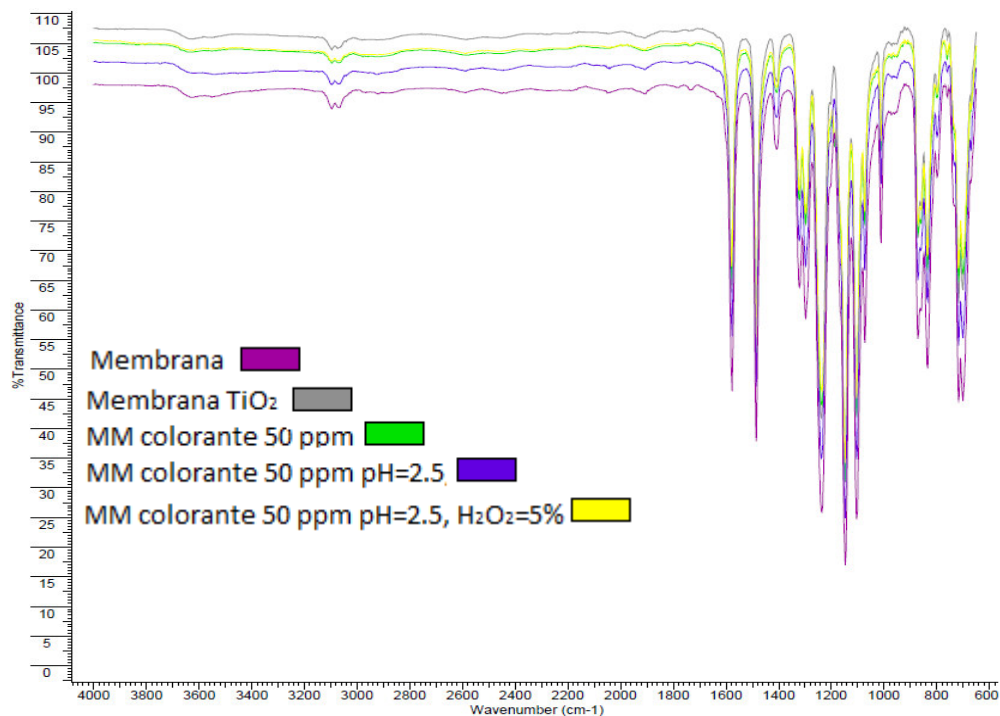


Figura 3.19 Espectro de ATR/IR con punta de diamante de membrana de MF con y sin partículas de TiO_2 .

La caracterización de la superficie de la membrana antes y después de ser modificada se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (IR/ATR). En la Figura 3.19 se muestran los espectros obtenidos. En este caso el espectro corresponde a la capa pelicular que está en la superficie activa de la membrana del polímero de poliétersulfona. Las bandas de 3096 corresponden a una vibración de alargamiento =C-H; la banda de vibración de tensión que se encuentra de 1230-1040 cm^{-1} corresponde al grupo SO_2 y la banda de 708 cm^{-1} corresponde a la vibración C-S. Por otra parte, se encuentra una banda correspondiente a un éter unido al grupo fenil, ésta es una banda intensa debido al alargamiento del C-O que se presenta en el intervalo de 1239 cm^{-1} . Las señales alrededor de 3000 cm^{-1} son del =C-H de alargamiento para compuestos aromáticos. La banda de 1577 cm^{-1} se debe a una vibración de alargamiento de -C=CH- de compuestos aromáticos y la banda de 1484 cm^{-1} es de una vibración C-H de deformación de compuestos saturados. Los picos alrededor de los 836 y 866 cm^{-1} son de vibraciones fuera del plano de $\text{CH}_2=\text{CH}$ y C-H de compuestos aromáticos. Sin embargo al revisar los espectros de la membrana que contiene partículas de TiO_2 y las que fueron utilizadas en la fotocatalisis del colorante no se puede apreciar diferencia alguna con respecto a la membrana sola, lo cual puede atribuirse a que la absorción de las bandas de polietersulfona son predominantes en todo el sólido.

A pesar de la nula información sobre la deposición de TiO_2 sobre la membrana y la degradación del colorante por medio de esta metodología, si podemos asegurar que nuestra membrana permanece estable al medio de reacción durante el proceso fotocatalítico, pues no se observa la aparición de laguna banda que indique la degradación del polímero polietersulfona.

3.12.2.3 Caracterización de membrana por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX)

La técnica de espectrometría de rayos X de dispersión de energías (EDX) se empleó con la finalidad de determinar la existencia de TiO_2 depositado en la membrana de PES después de la permeación del colorante.

En la Figura 3.20 se muestra el análisis EDX de la membrana con TiO_2 permeada con colorante, los resultados de dicho análisis se recogen en la Tabla 3.12 donde se puede apreciar que al igual que la membrana solo con TiO_2 depositado presenta un mayor porcentaje de los elementos característicos que componen el polímero de la membrana (C,S y O), sin embargo el análisis arroja una pequeña cantidad de Ti menor a la que se presenta en la membrana con solo TiO_2 , esto nos permite deducir que las partículas permanecen aun después de la permeación de colorante.

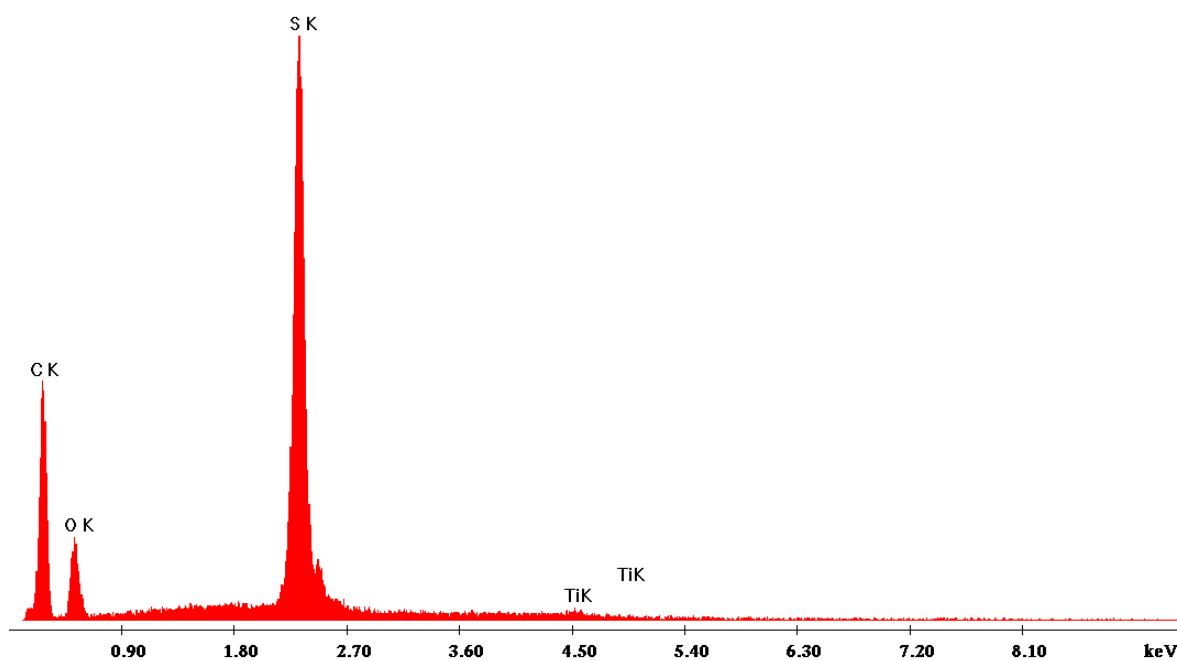


Figura 3.20. Análisis EDX de la membrana con TiO_2

Tabla 3.12. Análisis elemental EDX de área de las partículas mostradas en la figura 4ª correspondientes a la membrana con TiO₂ (valores expresados en % en peso).

Elemento	% Peso Membrana TiO₂	% Peso Membrana TiO₂ permeada con colorante
C	66.94	68.05
O	17.77	17.81
S	14.49	13.82
Ti	0.8	0.32

CONCLUSIONES

Se alcanzó el objetivo general de este proyecto el cual fue preparar membranas catalíticas teniendo como base membranas poliméricas de microfiltración, modificándolas con la incorporación Titania y probar su eficiencia catalítica en la degradación del colorante Azul ácido 129. Los resultados obtenidos en este trabajo nos permiten formular las siguientes conclusiones.

1. La hidrólisis controlada de alcóxido de Titanio IV a temperatura de 5°C, permite la formación de partículas de TiO₂ en fase amorfa-anatasa, permitiendo incorporar las partículas de TiO₂ sobre la membrana en solución sin tener que llevar a cabo la formación del gel y posteriormente calcinar para la obtención de partículas catalíticas de TiO₂.
2. El tipo de modificación que se lleva a cabo en las membranas influye en el porcentaje de degradación, teniendo así que el mejor proceso para llevar a cabo la modificación es por inmersión/ultrasonido; la temperatura de secado de membrana así como la temperatura de hidrólisis no tienen efecto significativo en el desempeño de las mismas.
3. Las membranas a las que se les incorporo TiO₂, muestran un desempeño catalítico de aproximadamente un 24% en la degradación de la solución de colorante azul ácido 129, esta eficiencia se ve incrementada por el efecto sinérgico de la modificación de pH de solución y la adición de un agente oxidante (H₂O₂) en una baja proporción; las mejores condiciones de trabajo son a pH=1.5 y una concentración de H₂O₂ al 5%.
4. La concentración inicial de colorante en solución influye significativamente el proceso fotocatalítico de la membrana, obteniendo mejores resultados cuando se trabaja a bajas concentraciones.

5. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), nos permiten demostrar la presencia de partículas de TiO_2 depositadas en la membrana.

6. A pesar de la poca cantidad de TiO_2 depositado sobre la membrana, esta presenta una actividad catalítica eficiente, por lo tanto la incorporación de TiO_2 sobre membranas poliméricas abre un panorama para su aplicación en fotocátalisis heterogénea eliminando así el problema de recuperación de catalizador una vez finalizado el proceso fotocatalítico.

PERSPECTIVAS

La incorporación Titania sobre membranas de microfiltración, permitió llevar a cabo la degradación del colorante azul ácido 129, a pesar de los buenos porcentajes de degradación modificando parámetros como pH y adición de un agente oxidante a la solución de alimentación, quedan factores aun por estudiar para la optimización del proceso, así como perspectiva de este trabajo se tiene:

1. Probar la incorporación de una mayor cantidad Titania sobre la membrana, esto con la finalidad de establecer la influencia de la cantidad de catalizador en el proceso fotocatalítico.
2. Evaluar la estabilidad de las membranas con TiO_2 , al ser utilizadas durante varias horas de proceso y al ser reutilizadas.
3. Diseñar un reactor más eficiente para llevara a cabo el proceso fotocatalítico.
4. Probar la membrana preparada con la inserción de TiO_2 en el tratamiento de efluentes industriales.
5. Probar la incorporación de distintos oxido inorgánicos sobre la membrana, esto con la finalidad de evaluar si existe un mejor desempeño catalítico por alguno de ellos en comparación con la Titania.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta; *Advanced Oxidation Processes (Aop) For Water Purification And Recovery*; Catalysis Today 53; (1999) 51–59.
- [2] Christie R. ; *Colour Chemistry*. Royal Society Of Chemistry. United Kingdom. 2001. 70-127.
- [3] Manuel E. Juárez; *Tesis Maestría Tratamiento De Efluentes Generados Por La [Industria Textil, Aplicando Sistemas Biotecnológicos, Químicos Y Electroquímicos]*; Instituto Politécnico Nacional, Tlaxcala; 2008.
- [4] Khouni, Benoît Marrot, Philippe Moulin, Raja Ben Amar; *Decolourization Of The Reconstituted Textile Effluent By Different Process Treatments: Enzymatic Catalysis, Coagulation/Flocculation And Nanofiltration Processes*; Desalination 268 (2011) 27–37.
- [5] Chih-Hung Huang, Kai-Ping Chang, Hong-De Ou, Yu-Chun Chiang, E.-E. Chang, Chu-Fang Wang; *Characterization And Application Of Ti-Containing Mesoporous Silica For Dye Removal With Synergistic Effect Of Coupled Adsorption And Photocatalytic Oxidation*; Journal Of Hazardous Materials 186 (2011) 1174–1182
- [6] Judith M. Ramos Rincon; *Tesis De Maestría Estudio Del Proceso De Biosorción De Colorantes Sobre Borra (Cuncho) De Café*; Universidad Nacional De Colombia; 2010.
- [7] Serge Chiron, Amadeo Fernández-Alba, Antonio Rodríguez, Eloy García-Calvo; *Pesticide Chemical Oxidation: State-Of-The-Art*; Water Research 34 (2000) 366–377.
- [8] Julia Cáceres V; *Tesis Doctoral Evaluación Analítica Y Optimización De Procesos De Oxidación Avanzada En Planta Piloto Solar*; Universidad De Almería, 2002.
- [9] Jean-Marie Herrmann; *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants*; Catalysis Today 53 (1999) 115–129.
- [10] Raquel Portela Rodríguez; *Tesis Doctorado Eliminación Fotocatalítica De H₂S En Aire Mediante TiO₂ Soportado Sobre Sustratos Transparentes En El Uv-A*; Universidad De Santiago De Compostela; 2008

- [11] Juan Zhao, Xudong Yang; *Photocatalytic Oxidation For Indoor Air Purification: A Literature Review*; Building And Environment 38,(2003) 645–654.
- [12] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann; *Photocatalytic Degradation Pathway Of Methylene Blue In Water*; Applied Catalysis B: Environmental 31 (2001) 145–157.
- [13] María Del Carmen Carbajo Moreno, Tesis Doctorado *Materiales Porosos Periódicos Moldeados Con Partículas Poliméricas*; Universidad Complutense De Madrid; 2004.
- [14] Brinker, C.J, Scherer, G.W., 1990, “*Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing*”, Academic Press, New York
- [15] María Del Rosario Galindo González ; Tesis Maestría Síntesis De Catalizadores De Plata Soportados En TiO_2 , ZrO_2 Y ZnO , Para Su Aplicación En El Control De La Contaminación Ambiental ; Universidad Autónoma De San Luís Potosí;2009
- [16] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff; *The Chemistry Of The Sol-Gel Process*; Solid State Ionics Volumes 32–33, Part 2, (1989) 633–638
- [17] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, *Photocatalytic Degradation Pathway Of Methylene Blue In Water*; Applied Catalysis B: Environmental 31(2001); 145–157.
- [18] Gary A. Epling, Chitsan Lin; *Photoassisted Bleaching Of Dyes Utilizing TiO_2 And Visible Light*; Chemosphere 46 (2002); 561–570.
- [19] K.E. O'shea, I. Garcia, M. Aguilar; *TiO_2 Photocatalytic Degradation Of Dimethyl- And Diethyl- Methylphosphonate, Effects Of Catalyst And Environmental Factors*; Res Chem. Intermed. 23 (1997), 325-339.
- [20] Khalid Umar, Ajaz A. Dar, M.M. Haque, Niyaz A. Mir, M. Muneer; *Photocatalysed Decolourization Of Two Textile Dye Derivatives, Martius Yellow And Acid Blue 129, In Uv Irradiated Aqueous Suspensions Of Titania*; Desalination And Water Treatment 46, (2012),205–214
- [21] N. Guettaï, H. Ait Amar; *Photocatalytic Oxidation Of Methyl Orange In Presence Of Titanium Dioxide In Aqueous Suspension. Part I: Parametric Study*; Desalination 185 (2005) 427–437.

- [22] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jimenez González Y Miguel A. Blesa; *Materiales Para Fotocatálisis Y Electrofotocatálisis*;
- [23] C. Shen, Y.J. Wang; J.H. Xu, G.S. Luo; *Facile Synthesis And Photocatalytic Properties Of TiO₂ Nanoparticles Supported On Porous Glass Beads*; *Chemical Engineering Journal* 209, (2012) 478–485
- [24] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou; *Preparation And Characterization Of TiO₂ Photocatalysts Supported On Various Rigid Supports (Glass, Quartz And Stainless Steel). Comparative Studies Of Photocatalytic Activity In Water Purification*; *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 7, (1995) 49–63
- [25] Miller, Lawrence W., M. Isabel Tejedor-Tejedor, Montserrat Perez Moya, Ramona Johnson, And Marc A. Anderson; *Photocatalyst-Coated Acrylic Waveguides For Oxidation Of Organic Compounds*; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000): 1925-30.
- [26] Yong Hong Wang, Xing Qin Liu, Guang Yao Meng; *Preparation And Properties Of Supported 100% Titania Ceramic Membranes*; *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1480–1491.
- [27] Qinglin Liu, Peishi Jia; *Hongfang Chen study On Catalytic Membranes Of H₃PW₁₂O₄₀ Entrapped In Pva*; *Journal Of Membrane Science* 159 (1999) 233–241
- [28] Chun Zhang, Zhou Hong, Jinxian Chen, Xuehong Gu, Wanqin Jin, Nanping Xu; *Catalytic Mfi Zeolite Membranes Supported On γ -Al₂O₃ Substrates For m-Xylene Isomerization*; *Journal Of Membrane Science* 389, (2012) 451–458
- [29] Técnicas De Caracterización. Conceptos Generales; [Http://Sedici.Unlp.Edu.Ar/Bitstream/Handle/10915/2681/1v_-_T%C3%A9nicas_De_Caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_Generales.Pdf?Sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/1v_-_T%C3%A9nicas_De_Caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_Generales.pdf?sequence=8)
Checado En Noviembre 2013.
- [30] Palacios L. Tesis Doctoral *Caracterización Estructural Y Superficial De Membranas Microporosas*. Universidad De Valladolid, 1998.
- [31] Villafaña L. Tesis Licenciatura *Modificación Y Caracterización De Membranas De Ultrafiltración Modificadas Con Óxidos Inorgánicos*. Universidad De Guanajuato, 2009.

- [32] Reséndiz G. M., Castellón-Urbe, J. “*Microscopio De Fuerza Atómica*”. Centro De Investigación En Ingeniería Y Ciencias Aplicadas, Ciicap Universidad Autónoma Del Estado De Morelos, Uaem. 2005.
- [33] Ocsachoque Marco Antonio; *Desarrollo De Catalizadores Metálicos Soportados Para La Obtención De Gas De Síntesis*; Universidad Nacional De La Plata; 2012.
- [34] Amezcua F. *Fundamentos De La Espectroscopia Aplicada A La Instrumentación Química*. Ed. Stock Graphic. 4ta Edición. México, 2004.
- [35] Bulent E. Yoldas; *Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters*; Journal of Materials Science 21,(1986) 1087-1092.
- [36] Danijela Vorkapic, Themis Matsoukas; *Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides*; Journal of the American Ceramic Society 81, (1998) 2815–2820.
- [39] Anastasios I. Mitsionis • Tiverios C. Vaimakis; *The effect of thermal treatment in TiO₂ photocatalytic activity*; J Therm Anal Calorim 112; (2013)621-628
- [40] J. Medina-Valtierra, J. García-Servin, C. Frausto-Reyes y S. Calixto; *encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de tio₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol*; revista mexicana de ingeniería química vol. 4 (2005) 191-201.
- [41] Leticia M. Torres-Martinez, Miguel A. Ruiz Gómez; *Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel*; Ingenierías vol. XIV, (2011)
- [42] Ming-Liang Luo, Jian-Qing Zhao, Wu Tang, Chun-Sheng Pu; *Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles*; Applied Surface Science 249 (2005) 76–84
- [43] Chu W, Wong CC; *The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations*; Water Res. 38;(2004) 1037-1043.
- [44] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter *Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes*; Water Research 38 (2004) 1037–104
- [45] Mohammad Hossein Habibi, Ali Hassanzadeh, Shahla Mahdavi; *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in*

aqueous TiO₂ suspensions; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 172, (2005) 89–96

[46] Michael R. Hoffmann,* Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann; *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*; Chem. Rev.95; (1995) 69-96

[47]Olivier Thomas,Christopher Burgess UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater; Volume 27, Pages 1-360 (2007).