INMOVILIZACIÓN Y APLICACIÓN DEL FOTO CATALIZADOR TiO_2 SOBRE ESTROPAJO (LUFFA CYLINDRICA) PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

AUTOR: MARÍA MERCEDES DÍAZ ACEVEDO

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ

2008

IQ-2007-II-14

INMOVILIZACIÓN Y APLICACIÓN DEL FOTO CATALIZADOR TiO_2 SOBRE ESTROPAJO (LUFFA CYLINDRICA) PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

MARÍA MERCEDES DÍAZ ACEVEDO

TESIS DE GRADO

DIRECTORES: GABRIEL DE JESUS CAMARGO

VICTOR MANUEL SARRIA

JOAQUÍN ENRIQUE TIRANO

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ

2008

DEDICATORIA

Este proyecto está dedicado a mis papás porque hicieron todo lo que estuvo a su alcance para colaborarme.

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que estuvieron a mí alrededor durante la realización de este proyecto porque de una u otra manera tuvieron un aporte importante.

A mis papás por la increíble solidaridad y apoyo, inclusive en momentos de estrés extremo.

A mis compañeros de laboratorio que hicieron más agradables las horas de trabajo.

A todas las personas de los laboratorios de química por facilitarnos la vida a todos.

A mis asesores, Gabriel, Víctor y Joaquín por su confianza y colaboración durante todo el proyecto.

A mis amigas que en los momentos de oxigenación me hicieron olvidar todos los inconvenientes que tuve.

A Alejandro por su colaboración con todas mis cosas y su incondicional solidaridad.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN……7

2. OBJETIVOS……12

3. MARCO TEÓRICO……13

3.1 ESTROPAJO……13

3.2 FOTOCATALISIS CON TiO_2……13

3.3 PREPARACION DE CATALIZADORES……18

3.3.1 GENERALIDADES……18

3.3.2 SOL-GEL……21

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL……23

4.1 TRATAMIENTO DE LA LUFFA……23

4.2 METODOS DE INMOVILIZACION……23

4.2.1 METODO POR IMPREGNACION……23

4.2.2 METODO SOL-GEL……23

4.2.3 UTILIZACION DE UN MORDIENTE……24

4.3 METODOS DE EVALUACION……25

4.4 METODOS DE CARACTERIZACIÓN……26

5. RESULTADOS Y ANALISIS……27

5.1 CURVA DE CALIBRACION ORANGE II……27

5.2 ANALISIS DE INERCIDAD Y ADSORCION DE LA LUFFA……28

5.3 COMPARACION SOL-GEL VS IMPREGNACIÓN……31

5.4 UTILIZACION DE MORDIENTE……43

5.5 EFECTOS DEL TAMAÑO DE SOPORTE……..44

5.6 EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LA SOLUCIÓN DE ORANGE II……...45

5.7 VIDA UTIL DEL CATALIZADOR INMOVILIZADO POR IMPREGNACIÓN..46

5.8 INMOVILIZACIÓN VS SUSPENSIÓN……47

5.9 ÁREA SUPERFICIAL……48

6. CONCLUSIONES……50

7. RECOMENDACIONES……52

8. REFERENCIAS……..53

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable par la vida así como también para la actividad industrial. Aunque parece ser muy abundante en la tierra, del total de agua del planeta solo el 2.5% es agua dulce y constituye alrededor de 35.2 millones de m^3. Sólo el 0.4% de esta, puede ser utilizada ya que forma parte de los ríos, lagos, y de la humedad del suelo, el resto se encuentra congelada [1].

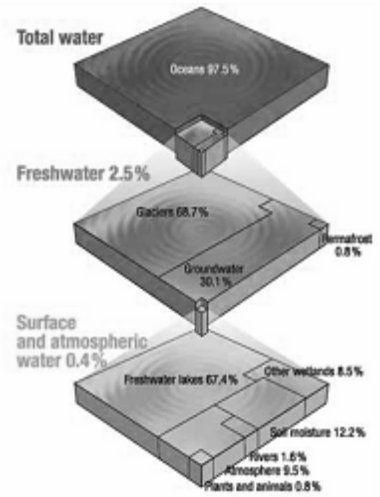


Figura 1. Distribución del agua en la tierra (WWAP, 2006).

Teniendo en cuenta lo anterior, lo ideal es lograr que los recursos hídricos de los cuales disponemos actualmente se puedan reutilizar. Para este propósito es necesario desarrollar procesos que permitan purificar el agua después de su utilización. Existen varias fuentes de contaminación, pero probablemente las de mayor impacto por los volúmenes de agua utilizados, son las industrias. Existen industrias que contaminan en mayor o menor proporción. Una de las industrias más contaminantes es la industria textil. En la figura se puede ver las emisiones de DBO en los efluentes para diferentes actividades industriales en cuatro países distintos. La proporción que ocupa el sector textil varía según el país pero va desde el 11 al 20% aproximadamente [1].

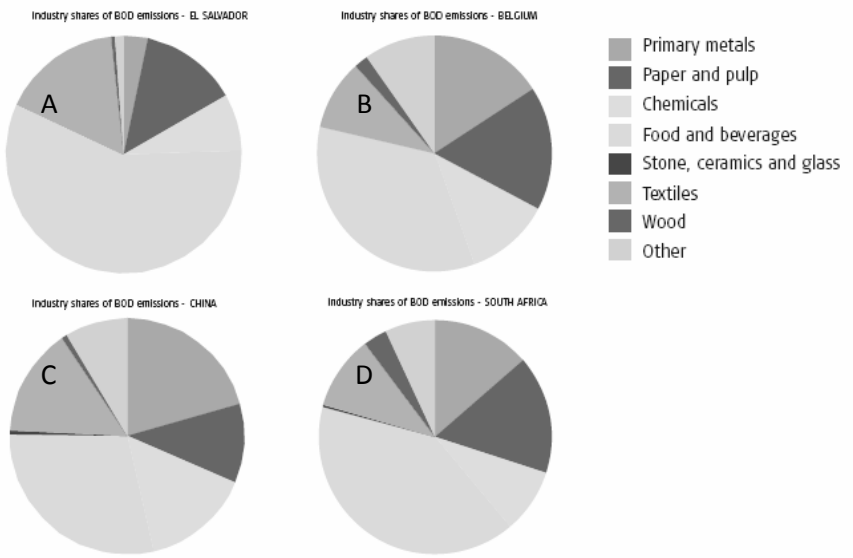


Figura 2. Emisiones de DBO para diferentes industrias metales primarios, papel y pulpa, químicos, alimentos y bebidas, piedra, cerámicos y vidrio, textiles, madera y otros, en cuatro países, (A) El Salvador, (B) Bélgica, (C) China y (D) Sudáfrica. Las referencias están ubicadas sobre la parte que se relaciona a la industria textil (WWAP, 2006).

Esta industria comprende varias etapas en su procesamiento, hilado, tejido, blanqueo, teñido, acabado, lavado y otras operaciones de limpieza (Pre-tratamiento) [2]. En Colombia se ha estudiado el impacto ambiental de esta industria, resaltando los aspectos positivos y negativos que genera.

Actividades Impactos Potenciales			Etapas del Proceso Textil								
			Hilandería y Tejeduría					Acabado de Telas y Prendas			
			Cardado	Hilado	Teñido de Hilado	Tejido	Confección	Desengomado	Tinturado	Estampado	Suavizado
Componente Ambiental	Hídrico	Consumo de Agua	NA	NA	▲	NA	NA	▲	▲	▲	■
		Generación de Vertimientos con alta carga contaminante (DBO, DQO, SAAM, fenoles, entre otros)	NA	NA	▲	NA	NA	▲	▲	▲	■
		Generación de Vertimientos con elevada temperatura	NA	NA	▲	NA	NA	▲	▲	▲	■
	Atmosférico	Emisiones de Material Particulado	■	■	NA			NA	NA	NA	NA
		Emisiones de gases, vapores o neblinas	NA	NA	●	NA	NA	●	■	▲	●
		Generación de ruido	■	▲	●	▲	■	■	■	■	■
	Suelo	Generación de residuos sólidos	●	●	■	●	●	■	■	■	■
	Social	Generación de empleo	Δ					Δ			
		Afectación de la salud de empleados y de la comunidad circundante	■	▲	■	●	●	■	■	■	■

Figura 3. Impactos Ambientales de la Industria textil (DAMA, 2004).

Nivel de Impacto	Convención
Alto positivo	Δ
Alto negativo	▲
Medio positivo	□
Medio negativo	■
Bajo positivo	○
Bajo negativo	●
No aplica	NA

Como se puede ver en la figura 3 el recurso que se ve más maltratado es el recurso hídrico. Entre los diferentes procesos los de mayor impacto negativo son los de teñido, desengomado, tinturado, estampado y suavizado. De éstos, los de teñido y tinturado generan grandes volúmenes de vertimientos con colorantes, metales, y fenoles. [2] En Bogotá existe una normatividad para regular los vertimientos de estas industrias. La resolución 1074 de 1997 establece los límites críticos para el sector textil.

Tabla 1. Límites establecidos en la resolución 1074 de 1997 (DAMA, 2004).

Parámetro	Unidades	Norma
Fenol	mg/l	0.2
DBO	mg/l	1.0
DQO	mg/l	2.0
pH	Unidades	5 a 9
Sólidos Suspendidos Totales	mg/l	800
Temperatura	ºC	< 30ºC

Por esta razón existen muchas industrias ya establecidas que buscan cumplir con esta normatividad y quieren encontrar métodos económicos para tratar el agua antes de desecharla. Así mismo existen muchas otras industrias que por razones económicas no han encontrado una forma eficiente de tratar los vertimientos, quedando relegadas a la ilegalidad. En Colombia la industria textil fue la tercera más importante en el año 98, y es una de las más generadoras de empleo. Sin embargo, tiene muchos problemas de competitividad y de contaminación. Por esta razón el Ministerio del Medio Ambiente elaboró una guía de Buenas Prácticas para el sector textil con el fin de disminuir su capacidad contaminante y generar ahorro en las industrias. Dentro de este manual se reconoce el proceso de teñido como uno de los más contaminantes, sin embargo la propuesta que da la guía a este problema es la utilización de colorantes biodegradable [3]. En la mayoría de los casos éstos no lo son y por eso se dificulta aplicar estas recomendaciones. El propósito de este trabajo es estudiar un método para tratar las aguas residuales de la industria textil que no requiera alta inversión por parte de estas industrias.

Los colorantes contaminan el agua generando vertimientos de difícil tratamiento y de alto riesgo para la salud, se sabe que alrededor del 10 al 15% del colorante utilizado es desechado en los vertimientos [4]. No todos los colorantes son de fácil degradación, los más problemáticos son de tipo azo que constituyen alrededor de un 60-70% de la producción de colorantes para textiles [5]. Además de esto se ha demostrado que estos contaminantes son de alta toxicidad y algunos de ellos pueden ser potencialmente cancerígenos [6]. Por tal motivo el tratamiento de estos colorantes es clave para la recuperación del agua residual de éstas industrias. Los colorantes de este azo se identifican porque tienen un enlace doble de nitrógeno entre anillos aromáticos en su estructura química el cual los hace de difícil descomposición. Estas sustancias han sido diseñadas para que sean resistentes a la radiación solar y a repetidas lavadas. La mayoría de los tratamientos que se hacen para degradar estos colorantes son de tipo biológico, sin embargo muchas veces éstos son insuficientes para descomponer sus estructuras complejas. Para este estudio se desarrollará un catalizador que permita tratar agua con estos contaminantes y como colorante de estudio se utilizará Orange II.

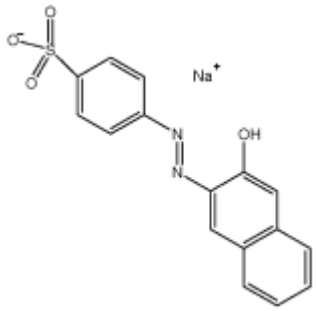


Figura 4. Estructura química del Orange II (A. Bojinova et al, 2007).

El Orange II generalmente se utiliza para dar color al nylon. Su fórmula química es $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, el peso molecular de 350.32g/mol y su solubilidad es de 116g/l [7].

En las últimas décadas se ha descubierto que estos contaminantes pueden ser descompuestos por procesos de oxidación avanzada, POA. Los POA son mecanismos para oxidar sustancias mediante la generación de radicales $^{\bullet}OH$ de alto poder oxidativo. Dentro de estos procesos, la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio ha adquirido una creciente importancia a través de los años [8]. La fotocatálisis con TiO_2 ocurre en presencia de radiación UV y de agua generando radicales $^{\bullet}OH$. La activación se lleva a cabo cuando un electrón en la banda de valencia se excita por efecto de la radiación y se traslada a la banda de conducción generando la descomposición de la molécula de agua. Este proceso al final permite la regeneración del titanio permitiéndole tener la función de catalizador [9].

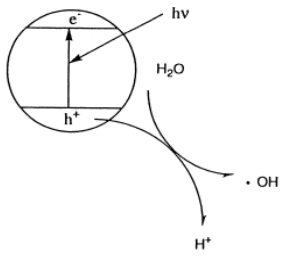


Figura 5. Esquema de activación del TiO_2 (A. Fujishima, et al, 2000).

La degradación de colorantes tipo azo por medio de la fotocatálisis con TiO_2 ya se ha estudiado ampliamente, y se ha comprobado su efectividad [10]. Para lograr la mineralización total de los compuestos orgánicos se llevan degradaciones subsecuentes.

$$OH^{\bullet} + materia \quad orgánica \rightarrow producto \quad intermedio \rightarrow CO_2 + H_2O + sales \quad orgánicas \text{ [11]}$$

No obstante el buen resultado en la descomposición de esta especie de moléculas, el catalizador presenta un problema en su uso. El catalizador comercialmente se encuentra en polvo con un tamaño de partícula de alrededor de 20-30nm [12]. Cuando el catalizador se va a utilizar y se mezcla con el agua en tratamiento la recuperación posterior del TiO_2 es complicada y costosa [13]. Aunque su utilización en suspensión sea problemática, el TiO_2 es muy favorable para estos procesos por su gran estabilidad química, y su bajo costo [13].Por esta razón se ha planteado la idea de inmovilizar el TiO_2 sobre un soporte que permita el tratamiento adecuado del agua sin perder agente activo. Sobre este tema se han planteado varias soluciones, entre éstas e ha intentado su inmovilización, en polímeros, en vidrio, en piedra pómez, e inclusive en fibras de algodón. La mayoría de estos soportes no han mostrado resultados satisfactorios ya que la eficiencia en descomposición ha sido significativamente menor que la del catalizador en suspensión [8]. Por tal motivo en este proyecto se propone efectuar la inmovilización del TiO_2 en estropajo, luffa cylindrica, como soporte alternativo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Inmovilización y aplicación del catalizador TiO_2 sobre estropajo (luffa cylíndrica) para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

2.2 Objetivos Específicos

- Fijar TiO_2 sobre estropajo por dos métodos diferentes. El primero utilizando dióxido de titanio Degusta P25 en suspensión para impregnar el soporte. El segundo, inmovilizando el catalizador a partir de un precursor, el tetraisopropóxido por medio del método sol-gel.
- Caracterizar el material desarrollado usando los métodos de análisis de adsorción de N_2 (BET), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), gravimetría, microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Evaluar el material en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Se evaluará experimentalmente el material con un pigmento Orange II para determinar la eficacia del sistema soporte-catalizador. La evaluación se hará en un fotoreactor donde se acomodará el soporte poroso y se hará fluir una solución acuosa de Orange II.

3. MARCO TEORICO

3.1 LUFFA CYLINDRICA

El estropajo es el fruto seco de la Luffa Cylindrica perteneciente a la familia de las cucurbitáceas. Consiste en una matriz fibrosa que almacena las semillas de la planta. Esta planta es originaria de los climas tropicales, se encuentra en China, en Japón, en Centroamérica y Sudamérica. En Colombia se cultiva en la zona del eje cafetero. No es mucho conocimiento el que se tiene de este material sin embargo, algunos estudios se han realizado para conocer su composición. En la tabla 2 se pueden ver todos sus componentes que son principalmente holocelulosa, y α-celulosa [14].

Tabla 2. Composición de la luffa cylindrica (O.A. Valcineide, et al, 2005).

Component	Content (%)
Holocellulose	82.4
α-Cellulose	63.0
Hemicellulose	19.4
Lignin	11.2
Extractives	3.2
Ashes	0.4

3.2 FOTOCATALISIS CON TiO_2

Un catalizador es una sustancia que facilita una reacción química, disminuyendo su energía de activación. En un proceso catalítico el agente activo se descompone al iniciar la reacción y posteriormente se reconstituye en su estructura original. Además de eso, la cantidad de catalizador que se requiere con respecto a los reactantes es muy pequeña. El proceso foto catalítico con TiO_2 es de catálisis heterogénea. Esto significa que es un proceso que ocurre cuando el catalizador y los reactivos están presentes en más de una fase. En la mayoría de los casos los reactantes se encuentran en fase líquida o gaseosa y el óxido de titanio en fase sólida [15].

Un catalizador sólido tiene en cuenta varias partes. La principal es el agente activo. El agente activo es la sustancia química que facilita la reacción. Comúnmente se requiere que un catalizador posea ciertas propiedades mecánicas para su uso. Los catalizadores se pueden utilizar en reactores de lecho empacado así como también en reactores de agitación, es necesario que tengan cierta resistencia mecánica. En algunas ocasiones el agente activo no tiene estas características lo cual obliga a que se utilice un soporte. El soporte debe mostrar así mismo ciertas cualidades, entre estas debe: proveer resistencia mecánica al agente activo, ser inerte a cualquiera de los componentes presentes en la reacción, ser químicamente estable apto para largos tiempos de operación, tener un área superficial importante y económico. Existen también otras presentaciones que pueden

ser útiles dependiendo del propósito. Por ejemplo el agente activo puede presentarse en forma de pastilla, constituida 100% por el agente activo, o con un porcentaje de otro material que le de más resistencia. Por otro lado el catalizador puede contener sustancias como promotores o inhibidores. Los promotores son sustancias que permiten aumentar la selectividad en la reacción. Los inhibidores son componentes que le disminuyen actividad o selectividad a la reacción, por ejemplo en casos en los que la reacción sea muy exotérmica [15].

El proceso catalítico heterogéneo comprende una serie de procesos, el primero es la difusión de los reactantes hacia la interfase fluido-sólido. El segundo paso es la difusión de los reactantes dentro de los poros de la partícula y el tercero constituye la adsorción de los reactantes sobre el agente activo. Una vez adsorbidos, ocurre la reacción química. Posteriormente se da la difusión de los productos hacía la parte externa de la partícula porosa y finalmente éstos se difunden al seno del fluido [15].

Para un proceso de catálisis heterogénea es de vital importancia el tipo de interacción que exista entre los reactantes y el agente activo. Cuando los reactantes llegan a la superficie del agente activo éstos deben sufrir un proceso de quimisorción, que involucra una fuerte atracción superficial irreversible. Es decir, deben quedar bien adheridos para que pueda ocurrir la reacción. Las fuerzas de interacción entre el agente activo y los reactantes debe ser de tal magnitud que su calor de adsorción es comparable con calores de reacción. No todas las moléculas alcanzan a tener quimisorción entre sí, la verdad es que para que esto ocurra la atracción entre el adsorbato y adsorbente debe ser de gran magnitud.

El fenómeno de adsorción es decisivo para llevar a cabo una reacción catalítica. Como la reacción no se efectúa si no existe proximidad entre los reactantes y el catalizador, es importante cuantificar el equilibrio de adsorción. Para conocer la capacidad de adsorción de una superficie se debe construir una isoterma de adsorción. Esta se construye tomando concentraciones a diferentes presiones a temperatura constante. Existen cuatro curvas características de adsorción estandarizadas por la IUPAC. La tipo I describe el comportamiento de un sólido mesoporoso. La II muestra una interacción fuerte entre adsorbato y adsorbente sobre un sólido macroporoso. La isoterma III exhibe una débil interacción entre adsorbato y adsorbente con una estructura macroporosa. La IV muestra formación de monocapa con condensación capilar. La V expone una débil interacción igualmente con condensación capilar. Finalmente la VI deja ver baja porosidad del material y formación de multicapa [16].

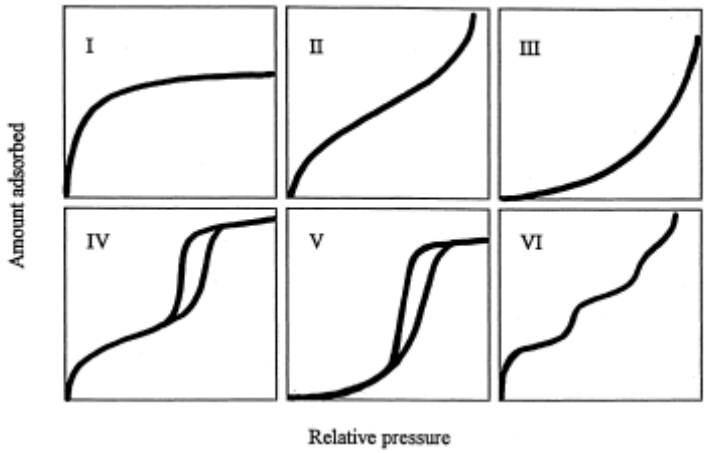


Figura 6. Tipos de Isotermas de Adsorción (M.D Donohue et al, 1998).

Cuando se tiene un material con porosidad desconocida se hace el análisis de BET. Este corresponde a un método estandarizado donde se evalúa la adsorción de nitrógeno a 195.8°C sobre la superficie del sólido en un rango de presiones menores a 1 atm. Este análisis esta basado en el modelo matemático de Brunauer, Emmet y Teller para representar adsorción multicapa. La ecuación que representa este modelo es [17]:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{[A]}{[S_o]} = \frac{c_B x_B}{(1 - x_B)[1 + (c_B - 1)x_B]}$$

V *volumen de* N_2 *adsorbido*

V_M *volumen de monocapa*

x_B *corresponde a* $\frac{P}{P_{sat}}$

$[A]$ *concentración de moleculas en la superficie*

S_o *número total de sitios activos*

c_B *es igual a* $e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}}$ *que relaciona los calores de adsorción de la primera y segunda capa*

Finalmente cuando se tienen datos de volumen vs presión relativa y se aplica la ecuación de BET por una regresión se puede calcular el volumen de monocapa y de ahí se calcula el área superficial.

$$A = \left[\frac{V_M * \#Avogadro}{V^\bullet}\right]\alpha$$

A área superficial

V_M volumen de monocapa

$V^\bullet$ volumen estándar de gas ideal

α área proyectada

Los catalizadores deben tener un largo periodo de vida útil y aunque la regeneración del agente activo se da continuamente existen ciertos factores que pueden disminuir la actividad del catalizador. La desactivación puede ocurrir por tres fenómenos envenenamiento, ensuciamiento y sinterización. El envenenamiento ocurre cuando impurezas presentes en el proceso se quimisorben al agente activo. Los venenos del catalizador están clasificados en venenos de actividad, selectividad, estabilidad y difusión. El ensuciamiento se da por sustancias que obstruyen los poros del catalizador impidiendo la entrada de los reactantes. La sinterización es producto de las condiciones de operación del reactor, generalmente cuando se opera a altas temperaturas el catalizador pierde área superficial. Esto puede ser causa de la fusión del agente activo, o de un cambio de estructura en el soporte [15].

El TiO_2 se encuentra en la tierra en forma de ilmenita $FeO{\cdot}TiO_2$ en las minas de hierro. El dióxido de titanio es una material semiconductor. Esto hace referencia a la diferencia energética que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia en una sustancia específica. Cuando ambas bandas se superponen el material es conductor ya que hay flujo libre de electrones entre las dos bandas. Para los materiales aislantes, las bandas están tan distantes que existe una diferencia del orden de los 6 eV. Finalmente los semiconductores son un intermedio, donde existe una distancia entre las dos bandas pero de un orden de magnitud de alrededor 1 eV. Para que exista la conductividad eléctrica en un material de este tipo debe haber un estímulo energético externo que permita la excitación de los electrones. Por eso para definir los materiales es importante conocer la diferencia entre las bandas de energía que se denomina banda de energía prohibida [18].

El dióxido de titanio es novedoso para la catálisis pero desde hace largo tiempo se ha utilizado como pigmento blanco para las pinturas. Esto se debe a sus propiedades ópticas como el índice de refracción que por su alto valor permite que de un buen recubrimiento a las superficies.

Tabla 3. Índices de Refracción para el dióxido de titanio en sus dos fases y el carbonato de calcio [18]().

sustancia	índice de refracción
carbonato de calcio	1,57
rutilo	2,7
anatasa	2,55

Para su utilización como pigmento el TiO_2 no requiere características muy especiales ya que el tamaño de partícula necesario para esta aplicación puede ser grande, contrario al de catálisis que requiere nano partículas. Además de servir como pigmento el dióxido de titanio también se utiliza para generar hidrogeno en celdas solares, y en otras aplicaciones como sensor de gases, instrumentos eléctricos, y protectores de corrosión [19].

El dióxido de titanio se empezó a utilizar como foto catalizador en 1977 fue la primera vez que se utilizó en ensayos para descomponer cianuro en agua se le reconocieron propiedades como el foto catalizador ideal por su estabilidad química y bajo costo [20]. La activación foto catalítica del TiO_2 se da bajo radiación UV por debajo de los 388 nm. Claro que eso puede variar según la fase en la que se encuentre el óxido. El TiO_2 puede presentarse en tres fases diferentes, el rutilo, la anatasa y brookita. La más activa para proceso foto catalíticos es la anatasa. Aunque la anatasa es la fase más activa es también la menos estable, cuando la anatasa sufre un proceso de calentamiento por encima de los 750°C ésta se transforma irreversiblemente en rutilo [10].

Tabla 4. Distancia entre bandas y límites de absorción para la anatasa y el rutilo[10]().

Estructura Cristalina	Distancia entre Bandas (eV)	Límite de Absorción (nm)
Anatasa	3.2	388
Rutilo	3.0	410

La activación del titanio se da como se mostró en la figura 5, desencadenando las siguientes reacciones. La transferencia del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

$$TiO_2 + hv(<.\ 388nm) \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$$

También es factible que se combinen nuevamente las moléculas regenerando el catalizador.

$$TiO_2(e^- + h^+) \rightarrow TiO_2 + calor$$

En presencia del oxigeno.

$$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{-\bullet}$$

La separación de la molécula de agua generando radicales hidroxilo.

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^\bullet$$

$$TiO_2(h^+) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet$$

La descomposición de la materia orgánica (MO).

$$TiO_2(h^+) + MO \rightarrow TiO_2 + MO^{\bullet+} \rightarrow Productos\ intermedios$$

La mineralización total de los compuestos orgánicos.

$$OM + HO^\bullet \rightarrow Productos\ intermedios \rightarrow CO_2 + H_2O$$ [21]

3.3 PREPARACION DE CATALIZADORES

3.3.1 GENERALIDADES

El método de preparación de un catalizador depende en general de las características que se deseen en términos de área superficial, tamaño de poro, etc. Éstas serán diferentes según las condiciones de operación que vaya a tener el catalizador. Cada paso de preparación, incluyendo los reactivos iníciales son determinantes en el resultado final. Todos los métodos varían entre sí según el tipo de catalizador a preparar, no obstante hay ciertos pasos básicos que son comunes para todos. Estos pasos son una serie de operaciones que llevan a obtener una sustancia catalíticamente activa. Según las variaciones en la preparación los catalizadores se pueden clasificar en tres grupos, catalizadores en masa, catalizadores soportados y catalizadores mixtos. Los primeros están constituidos totalmente por el agente activo, en los segundos, el agente activo está disperso en un soporte de un área superficial importante. Los terceros están constituidos por una parte de agente activo y la otra parte por sólidos granulados o en polvo que actúan como soporte.

La preparación de los catalizadores en masa inicia con una solución o con una solución coloidal. Eso depende de la interacción de las partículas con el líquido, y de ahí el tamaño de partícula que tengan estando en él [22].

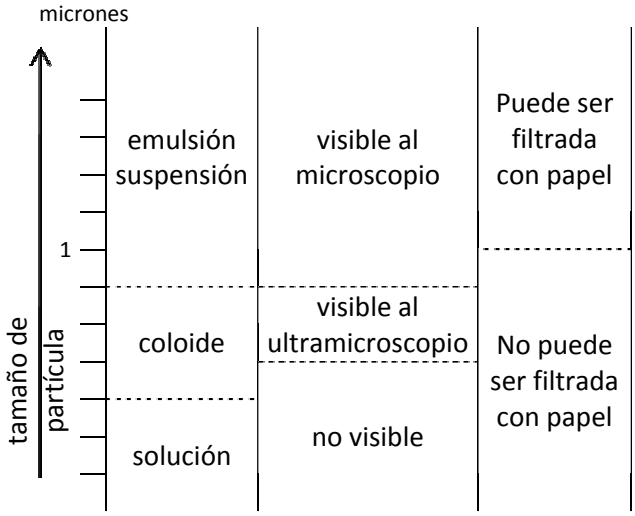


Figura 7. Diagrama de tipos de soluciones según tamaño de partícula [22].

Si se parte de una solución el primer paso es precipitar los sólidos, esto incluye tres proceso sucesivos que son, supersaturación, nucleación y crecimiento. Esta precipitación se realiza teniendo en cuenta la curva de solubilidad que es función de la temperatura, la concentración y el pH. En la región de supersaturación ocurre la nucleación y el crecimiento, y a ella se llega aumentando el pH, disminuyendo la temperatura, o aumentando la concentración. En general la gran mayoría se precipitan en sólidos cristalinos pero en ocasiones forman también estructuras amorfas.

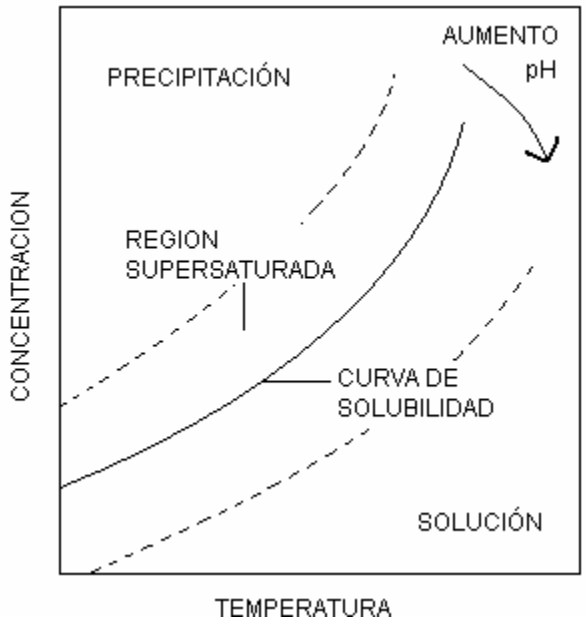


Figura 8. Diagrama de la Curva de Solubilidad [22].

Si la solución inicial es un coloide el primer proceso es de gelación. La solución coloidal precursora puede ser obtenida por la hidrólisis de un alcóxido, para preparar como un sol-gel, método por el cual se puede tener un mejor control sobre el área, el tamaño de poro. A partir de un coloide se puede obtener un hidrogel o un floculado. Los coloides contienen micelas que tienen cargas superficiales, así como la solución, que les permite estar separadas entre sí impidiendo la coagulación. La retícula formada por estas micelas es el hidrogel que retiene gran cantidad de agua. Para el caso de la formación de los floculados, ésta se da por la neutralización de las cargas eléctricas superficiales de las micelas. La gelación ocurre por cambios de concentración, temperatura o pH [22].

Posterior a la precipitación o la gelación vienen los tratamientos hidrotérmicos. En este paso se elimina la humedad de los hidrogeles, precipitado o floculados, inducidos por temperatura (100-300°C) o envejecimiento en presencia del licor madre. Las diferentes modificaciones que se pueden dar son:

1. Crecimiento de cristales
2. Crecimiento de estructuras amorfas.
3. Transformación de amorfo a cristalino
4. Transformación de un cristal α a un cristal β.
5. Cambio de porosidad de alta a baja, por envejecimiento.

Cualquiera de estos cambios se puede hacer variando ya sea la temperatura, la presión, el pH, el tiempo de envejecimiento o la concentración [22].

Una vez hechos los tratamientos hidrotérmicos se procede a separar el sólido del licor madre. Para esta separación se pueden utilizar métodos como la decantación, filtración, o centrifugación, con lavado posterior. Los sólidos obtenidos por precipitación se pueden secar por un tratamiento rutinario con facilidad sin embargo los floculados son de mayor dificultad y los hidrogeles imposibles. En este caso se recomienda la decantación con un posterior lavado intensivo.

Cuando ya se tiene los sólidos se hace un proceso de secado para eliminar los restos de licor madre. Para los productos de la precipitación se realiza sin dificultad alguna, pero para los floculados e hidrogeles es más complicado. Para éstos últimos, se realiza una evaporación del líquido en la superficie, cuando la humedad se haya eliminado en un 50% queda en un estado denominado xerogel. La pérdida de humedad posterior se da a menor velocidad para evitar la disminución de la porosidad, es recomendable hacerla al vació a bajas temperaturas.

Después del proceso de secado se realiza un tratamiento térmico denominado calcinación. En esta etapa se deben eliminar moléculas de agua atadas a los sólidos y CO_2. En la calcinación se espera que se de un crecimiento de las partículas y que haya así mismo una modificación estructural. Este calentamiento a altas temperaturas podría afectar la distribución del tamaño de poro y en el caso del xerogel podría generar su sinterización.

Finalmente la presentación del catalizador debe dar facilidades en su manejo. Es deseable que éste tenga resistencia mecánica, que promueva la actividad catalítica y que minimice la caída de presión en el lecho, así mismo se espera que sea económico. La presentación se puede dar en micro gránulos de 20-100µm, o de > 1µm. Si no puede estar en pastillas, granulado o en coágulos (gel).

Los catalizadores soportados tienen varias ventajas sobre los catalizadores en masa entre éstas, el soporte da una estabilidad térmica y permite mejor exposición del agente activo. EL primer paso puede ser precipitación sobre el soporte o impregnación. La precipitación se puede efectuar partiendo de una solución de una sal metálica sobre el soporte y precipitando con un hidróxido.

$$sal\ metálica + soporte\ en\ polvo \xrightarrow{hidróxido} hidróxido\ metálico$$

Por medio de la precipitación se puede inmovilizar alrededor de un 10-20% de agente activo, a diferencia de la impregnación que no supera el 10%. No obstante este bajo porcentaje, el método de impregnación se usa con frecuencia. Ésta se realiza poniendo en contacto la solución de agente activo con el soporte por un tiempo determinado. La solución puede estar en exceso y se introduce el soporte en ella. Existe otra posibilidad para hacer esto y es aplicando sobre le soporte con varias repeticiones la solución de agente activo. Cuando se haya impregnado el soporte con el agente activo se realiza un proceso de secado. Finalmente activa el catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento [22].

3.3.2 SOL-GEL

Sol-gel es un método que se utiliza para la preparación de catalizadores. Como su nombre lo indica parte de un sol para finalizar en un gel. El proceso sol-gel depende de variables tales como la temperatura, el pH, y el tiempo. Un sol es una suspensión de nano partículas sólidas, coloides, que se encuentran dispersas en un medio continuo líquido. Un coloide es un compuesto de dos fases, una dispersa y otra continua. Para obtener el gel, se parte de un precursor que puede ser un alcóxido, una sal, un óxido, un hidróxido o una

amina. El sol-gel puede variar entre unas y otra preparaciones pero tiene tres etapas básicas. La primera consiste en la hidrólisis del alcóxido. Un alcóxido es una sustancia contiene un grupo alquilo, un átomo de oxígeno y un metal M-OR. En algunas ocasiones se cataliza esta reacción con un ácido o una base.

$$M - OR + H_2O \leftrightarrow M - OH + ROH$$

El segundo y tercero que se llevan simultáneamente son el proceso de condensación de agua y de alcohol. Éstas también pueden catalizarse con ácido o base.

$$M - OH + M - OH \leftrightarrow M - O - M + H_2O$$

$$M - OH + M - OR \leftrightarrow M - O - M + ROH$$

M-metal, R- grupo alquilo

En cualquier caso el proceso sol-gel puede tomar dos rutas dependiendo del resultado deseado. Una de ellas es la coloidal y la otra es la polimérica. La diferencia radica en la estructura final. Para la coloidal la hidrólisis se lleva a cabo a altas velocidades en exceso de agua, y posteriormente se retira el líquido. En la ruta polimérica efectúa la hidrólisis a bajas velocidades evitando la necesidad de separar el líquido posteriormente. El gel resultante, que se define como un sistema de dos componentes, uno líquido y el otro semi-sólido, puede ser xerogel o aerogel. La diferencia es que el primero es secado a condiciones ambiente y el aerogel bajo condiciones supercríticas. El tratamiento posterior que se hace una vez obtenido el gel es igual que en otros catalizadores. Es decir como se explicó anteriormente se hace tratamiento hidrotérmico, secado y calcinación [23].

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 TRATAMIENTO DE LA LUFFA

La luffa fue tratada antes de hacer la inmovilización. Se cortó en pedazos de 15 cm x 5cm con un espesor de 3mm. Los pedazos fueron sometidos a un baño en agua a una temperatura de 100°C durante media hora. Posteriormente se lavaron con agua destilada y se secaron en un horno convectivo por 1 hora a 70°C. [24]

4.2 METODOS DE INMOVILIZACIÓN

4.2.1 MÉTODO POR IMPREGNACIÓN

A partir de los trozos de luffa esterilizada y seca, fue inmovilizado el TiO_2 Degussa P25. Se preparó una suspensión de agua con TiO_2 a una concentración de 11.25 g/l la cual fue sonicada durante 15 min. Los trozos se introdujeron en la suspensión durante 5 min y fueron secados en un horno a 100°C por 3 horas. Finalmente se hizo un lavado con agua destilada para retirar los excesos de TiO_2.

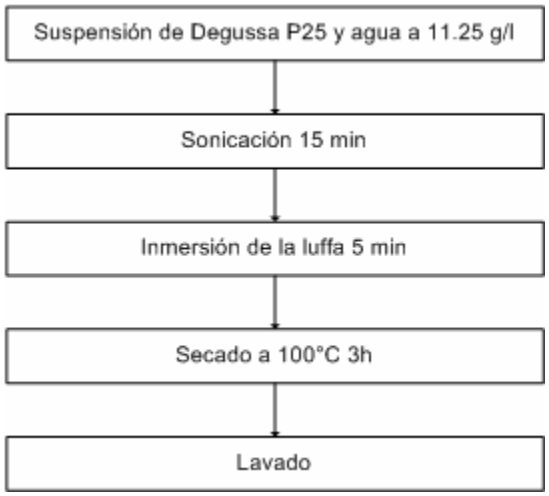


Figura 9. Diagrama de flujo para el proceso de impregnación [13].

4.2.2 METODO SOL-GEL

Se preparó una solución a partir del precursor del TiO_2 el tetraisopropóxido de tianio (TTIP), 5ml de TTIP en 1 ml de ácido acético concentrado. Posteriormente a esta mezcla se le adicionó 100 ml de agua para efectuar la hidrólisis, y con 0.7 ml de ácido nítrico concentrado como peptizante. La mezcla se calentó y se agitó a 80°C durante media hora. Paso seguido se dejó en agitación durante 2 horas en ausencia de calor. Una vez

obtenida la solución coloidal los trozos de luffa se sumergieron durante 5 min y se dejaron secar en condiciones ambientales. Después se sometieron a calentamiento a 80°C durante dos horas en un horno [25].

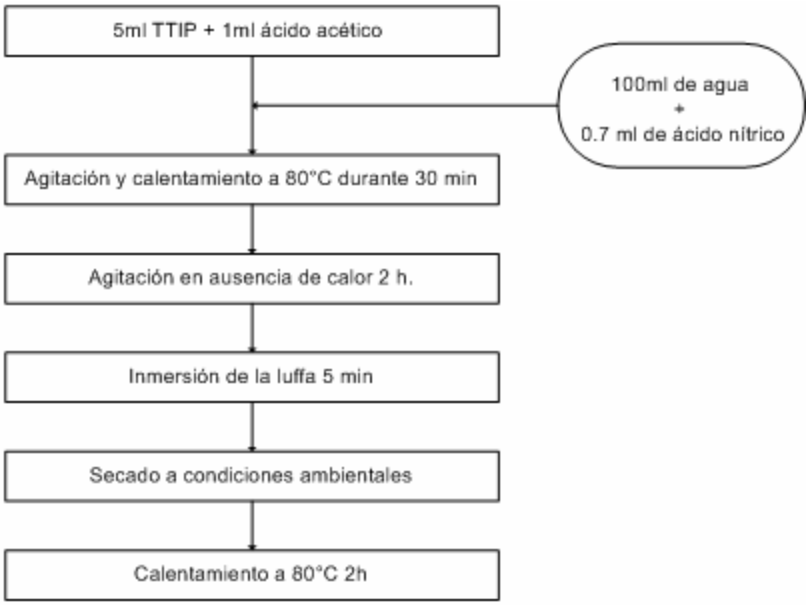


Figura 10. Diagrama de flujo para proceso sol-gel.

4.2.3 UTILIZACION DE UN MORDIENTE

Hay sustancias como el óxido de silicio que son utilizadas como mordiente del TiO_2 sobre superficies naturales como la celulosa. Un mordiente es una molécula que facilita la adhesión de una tercera sustancia sobre una superficie. Este término se utiliza también en tintorería donde a las telas se les adiciona un mordiente para mejorar la fijación del color. El SiO_2 se puede aplicar sobre la superficie antes de inmovilizar el titanio con el fin de que éste último tenga mayor adherencia.

Se preparó una solución con tetraetoxisilano (TEOS), con 10 ml de TEOS, 75 ml de isopropanol, 2.5 ml de HCl, y 2.5 ml de agua. La luffa se introdujo en esta solución y se dejo secar a temperatura ambiente. Los procesos posteriores para inmovilizar el TiO_2 fueron los mencionados anteriormente [25].

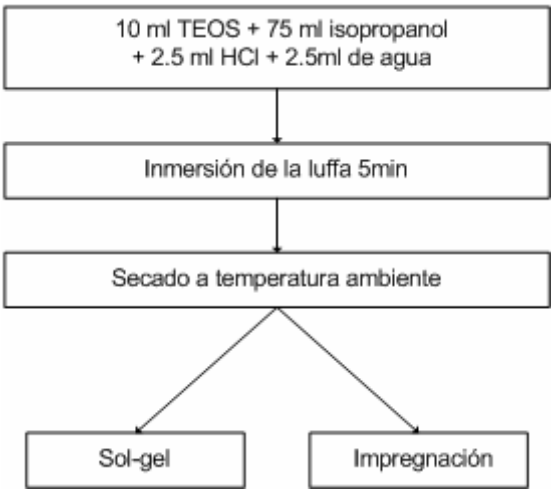


Figura 11. Diagrama de flujo para inmovilización del mordiente SiO_2.

4.3 METODOS D E EVALUACIÓN

La evaluación de la luffa como soporte catalítico se hizo sometiendo ésta al proceso de fotocatálisis. La solución problema fue de Orange II partiendo de una concentración de 65ppm. La evaluación se realizó en un montaje donde la solución problema circulaba continuamente por el foto reactor empacado con la luffa. El flujo de entrada al reactor es de 26 ml/s, y la temperatura de operación es de 24°C. El reactor opera con un Re de 1076, que define el flujo en la zona de transición de laminar a turbulento.

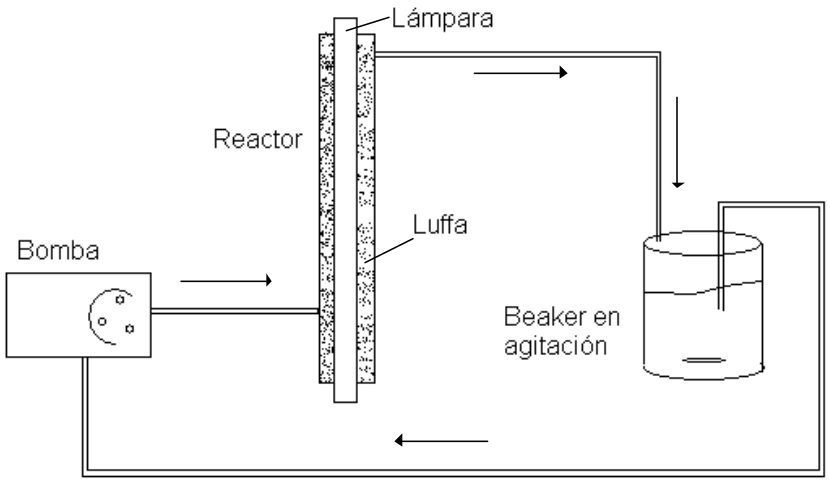


Figura 12. Esquema del montaje de experimentación.

La degradación se cuantifica midiendo la concentración de las muestras en un espectrofotómetro Genesys 5. Para determinar la eficiencia de cada método se compara la eficiencia de degradación de un método contra el otro, así como también se compara con el comportamiento del catalizador en suspensión.

Por otro lado, era de vital importancia determinar si el soporte utilizado era inerte al radical hidroxilo generado durante la fotocatálisis. Por esta razón se hizo una prueba en la cual se utilizó la luffa como lecho fijo del reactor y el TiO_2 en suspensión, (sin solución de Orange II). Las muestras fueron analizadas para carbón orgánico total (TOC). Si el material era inerte, la concentración de carbón orgánico total debería ser alrededor de cero y constante en el tiempo, si no lo era, mostraría concentración creciente de carbón orgánico. Para hacer este análisis es necesario hacer una curva de calibración con biftalato de potasio. Esta curva se hizo de 0 a 50ppm.

El montaje consiste en una bomba peristáltica que da movimiento al fluido a través del sistema. Un foto reactor de 53 cm de largo y diámetro externo de 46mm. Una lámpara de luz UV al interior del reactor, con una emisión de 366nm y de 17W.

4.4 METODOS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización del nuevo material se hizo por métodos de microscopia y por determinación de área superficial. Dos métodos de microscopia fueron utilizados, microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Ambas con el propósito de conocer la morfología del nuevo material así como también la distribución de las partículas de titanio sobre la superficie. Además de esto se hizo un análisis BET para determinar el área superficial del la luffa con y sin TiO_2. Finalmente se hizo un análisis por métodos gravimétricos, para determinar la cantidad de catalizador depositado en la luffa.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 CURVA DE CALIBRACION ORANGE II

Las concentraciones de OII fueron analizadas en un espectrofotómetro. Para dar lectura a éstas al contenido de colorante en el agua, era necesario construir una curva de calibración para determinar la absorbancia correspondiente a cada concentración. Además de esto era necesario conocer la banda de absorbancia característica de este compuesto. La banda de absroción resultó tener un máximo a una longitud de onda de λ= 484nm.

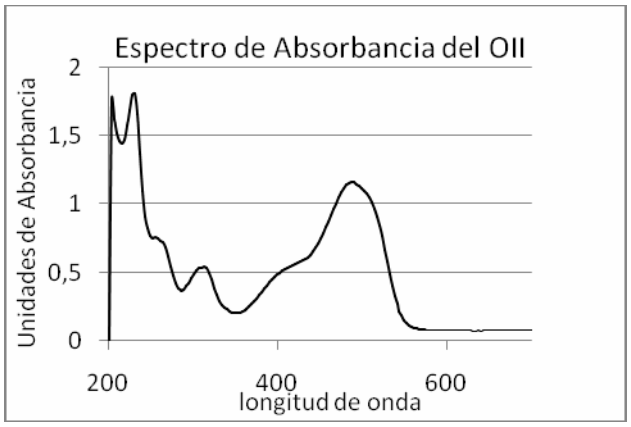


Figura 13. Espectro de Absorbancia del Orange II con máximo a la longitud de onda de λ= 484 nm.

La curva de calibración se construyó partiendo de soluciones de OII con concentraciones conocidas de 0 a 70ppm. De esta forma se relacionó la absorbancia con cada concentración.

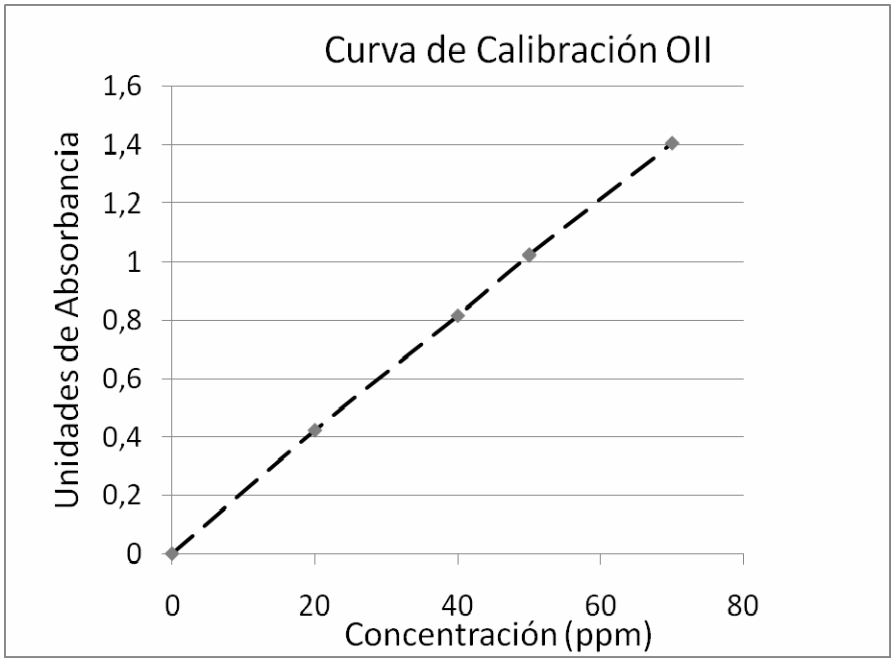


Figura 14. Curva de Calibración del OII.

Cuando ya se tiene la curva se observa que la relación que existe entre concentración y absorbancia es lineal, por lo tanto es posible hacer una regresión lineal que permita calcular la concentración a partir de la absorbancia.

$$y = 49.75x - 0.567$$

$y - concentración\ (ppm)$

$x - absorbancia$

5.2 ANALISIS DE INERCIDAD Y ADSORCION DE LA LUFFA

La primera prueba que se hizo fue para determinar la inercia de la luffa frente al radical hidroxilo. Para esto se empacó el reactor con la luffa y se circuló la suspensión de TiO_2 Degussa P25 a una concentración de 1 mg/l. Cada muestra se sometió al análisis de carbón orgánico total.

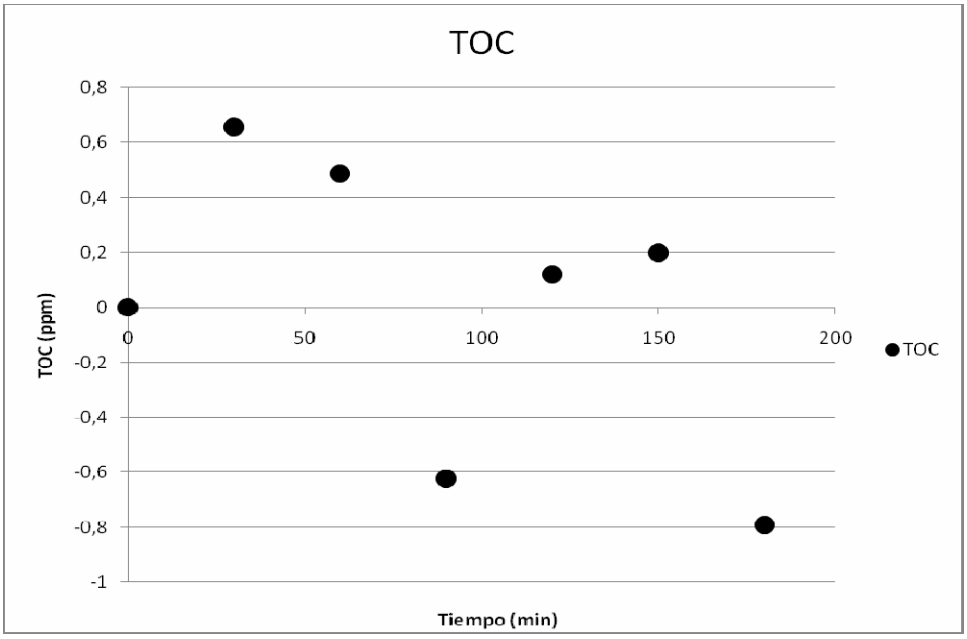


Figura 15. Carbón Orgánico Total a través del tiempo hasta 180 minutos para probar degradación de la luffa.

Estos datos un muestran patrón alguno de comportamiento. El equipo reporta los datos en unidades de ppm, y como se puede ver reporta datos positivos muy pequeños e incluso negativos. Esto indica que las concentraciones de carbón orgánico encontradas fueron insignificantes, pues se sabe que el equipo da valores de baja precisión cuando se trata de concentraciónes muy bajas. Esto indica que la luffa es inerte a las condiciones de operación dentro del reactor.

Los experimentos se hicieron partiendo de una solución de OII de≈ 65ppm. Donde fue necesario la utilización de la luffa como soporte catalítico, se cargaron alrededor de 5 g de luffa al foto reactor.

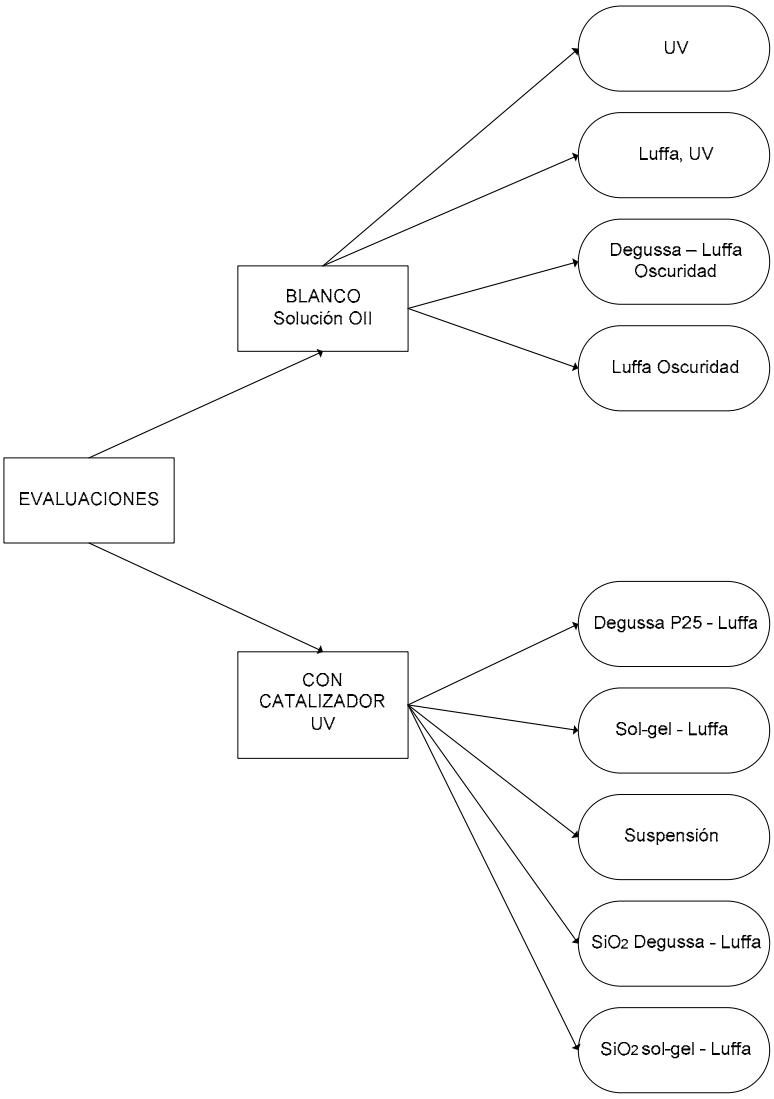


Figura 16. Esquema de las pruebas realizadas.

Las primeras evaluaciones hechas fueron los blancos para conocer fenómenos ajenos a la foto catálisis. Dentro de éstos se hizo un blanco donde se circuló la solución de OII por el reactor con la lámpara encendida para evaluar cualquier posibilidad de degradación por radiación. Un segundo experimento con radiación UV, con el reactor empacado con la luffa, para determinar algún fenómeno de descomposición del colorante bajo estas condiciones. Un tercer blanco, donde el reactor estaba empacado con la luffa con TiO_2, en la oscuridad, que pretendía mostrar cualquier fenómeno de adsorción que disminuyera la concentración del colorante sin haber descomposición del mismo. Finalmente un cuarto experimento que evaluaba la luffa en la oscuridad también para buscar algún comportamiento diferente a la foto catálisis.

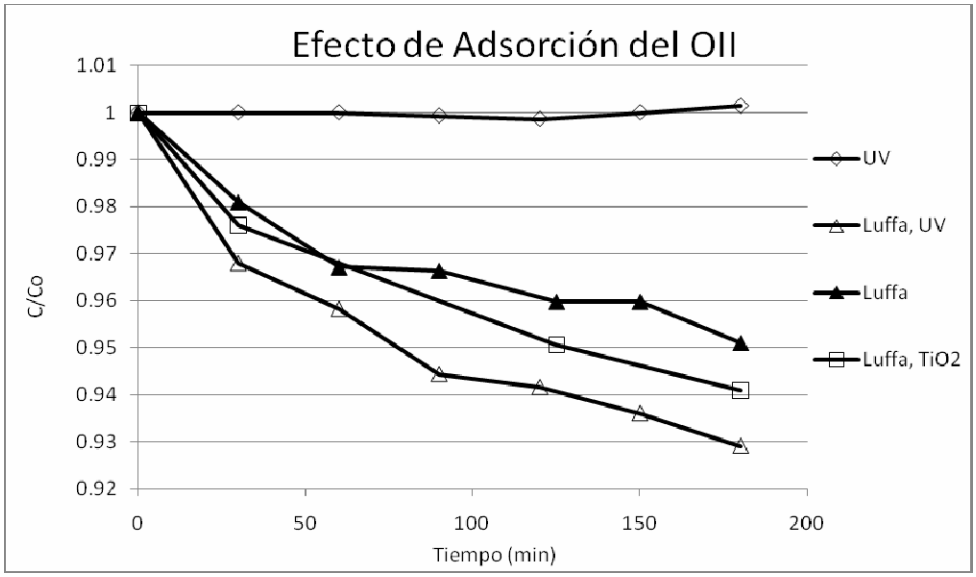


Figura 17. Efecto de adsorción del OII para UV, Luffa y UV, Luffa en la oscuridad, Luffa Impregnada en la oscuridad.

Los resultados de la figura 17 muestran que en el primer blanco donde solo hay luz UV, no hay disminución de la concentración de la solución de OII, por lo tanto la radiación UV por sí sola no puede lograr ninguna descomposición. Los demás experimentos tienen un comportamiento muy similar que puede indicar un fenómeno de adsorción significativo del OII sobre la luffa, éstos reportan una disminución en la concentración del OII de alrededor un 7%.

5.3 COMPARACIÓN SOL-GEL VS IMPREGNACIÓN

Las evaluaciones para examinar la actividad fotocatalítica fueron hechas para cada uno de los métodos de inmobilización.

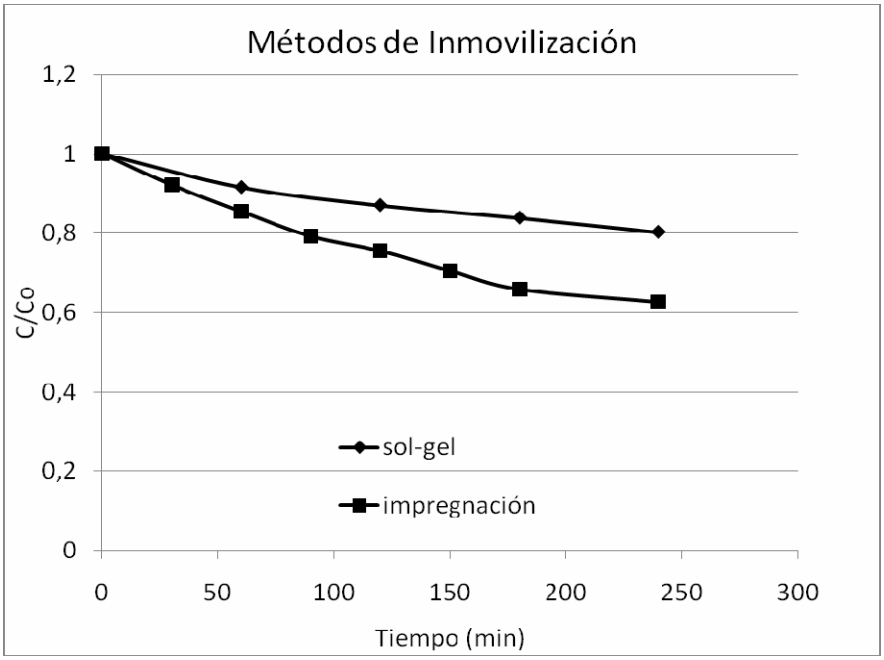
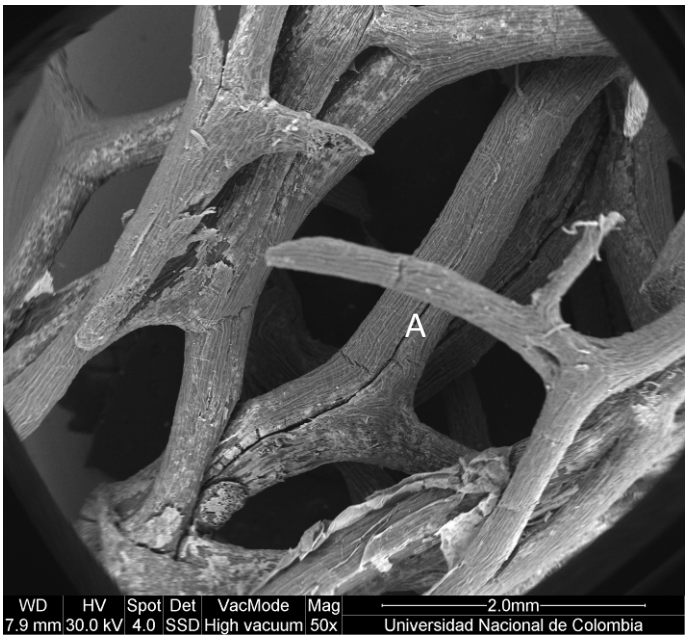
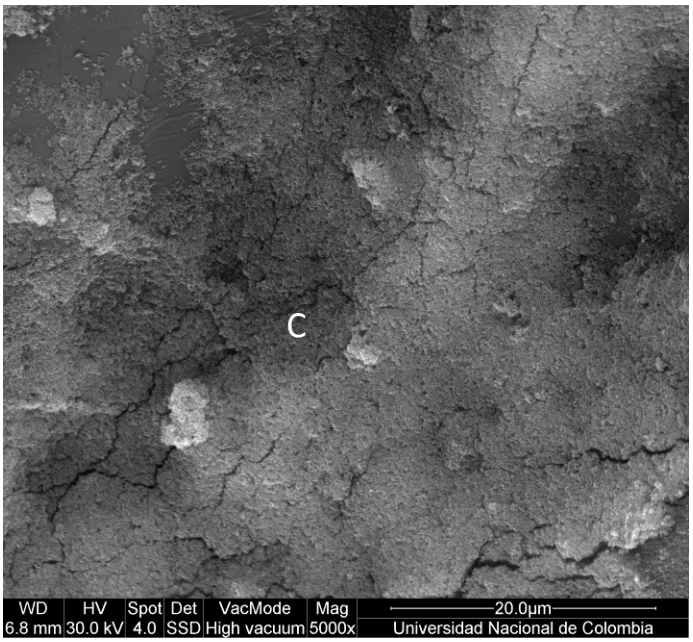


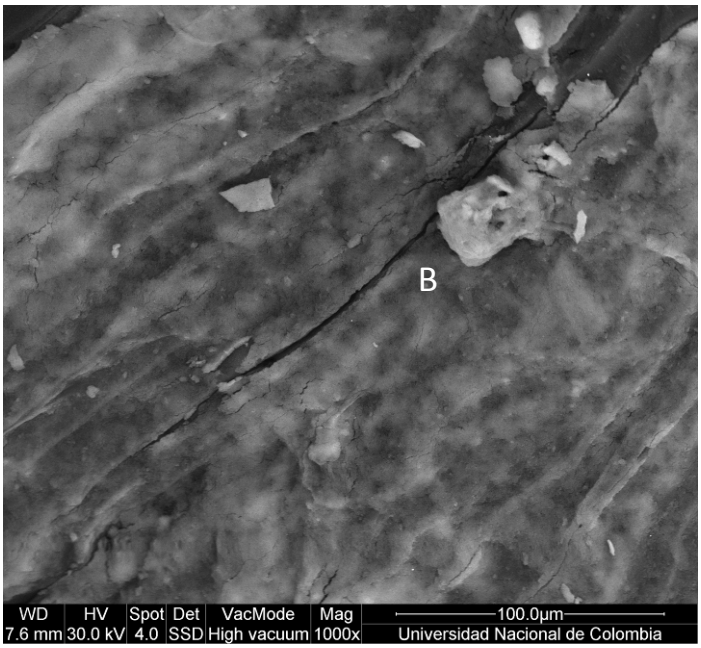
Figura 18. Comparación de los métodos de inmovilización impregnación y sol-gel en la degradación foto catalítica del OII.

La diferencia entre un método u otro es bastante notoria. Además de esto el sol-gel exhibió un comportamiento foto catalítico menos activo que el del Degussa.

La caracterización por SEM permite observar la distribución del dióxido de titanio sobre la luffa. Se tomaron imágenes de la luffa impregnada con Degussa y para la luffa por sol-gel, antes y después del proceso catalítico. La figura 19 corresponde al catalizador inmovilizado por impregnación antes de la degradación, son cuatro imágenes que se presentan en diferente amplificación. Así mismo la figura 20 muestra el catalizador inmovilizado también por impregnación después de la degradación a cuatro magnificaciones diferentes. Las figuras 20 y la 21 son imágenes del catalizador inmovilizado por sol-gel antes y después de la degradación para cuatro amplificaciones.







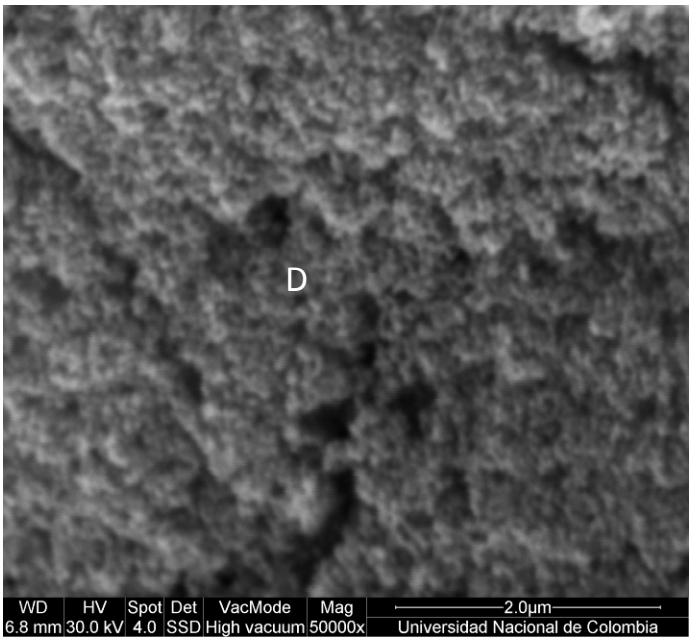


Figura 19. SEM para catalizador inmovilizado por impregnación antes de la degradación (A) 50x, (B) 1000x, (C) 5000x, (D) 50000x.

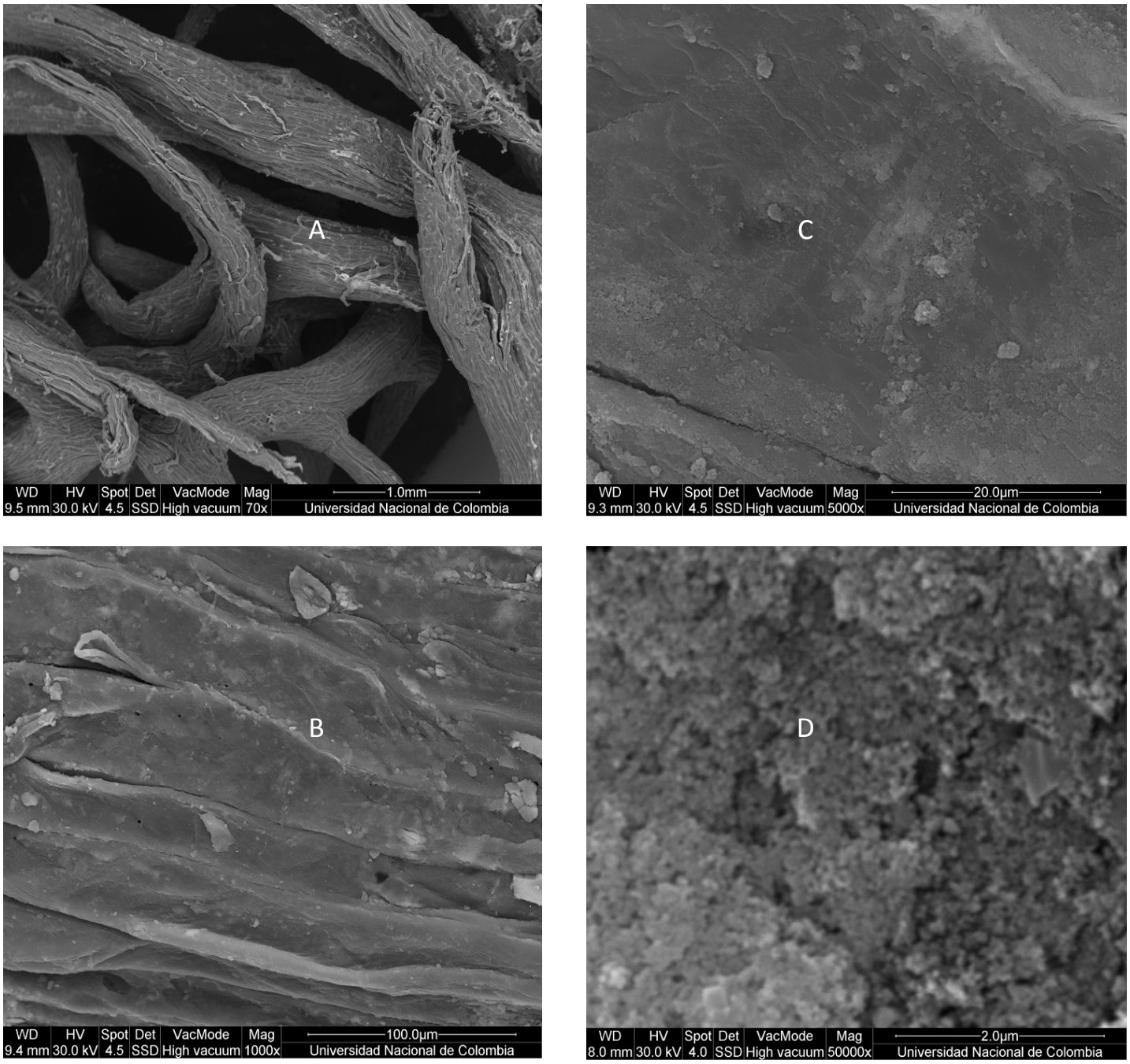


Figura 20. SEM para catalizador inmovilizado por impregnación posterior a la degradación. (A) 70x, (B) 1000x, (C) 5000x, (D) 50000x.

Las figuras 19 y 20 muestran un desgaste de la capa de titanio después de la utilización para el Degussa. En las muestras de Degussa se observa que la capa de titanio no es uniforme y que esta aleatoriamente distribuida sobre la superficie. En el caso de las muestras sol-gel figuras 21 y 22, se observa que el titanio esta distribuido en una capa completamente uniforme pero también con placas sobrepuestas en algunas partes.

Después de la utilización esas capas irregulares se eliminan permaneciendo únicamente la que esta sobre la fibra directamente.

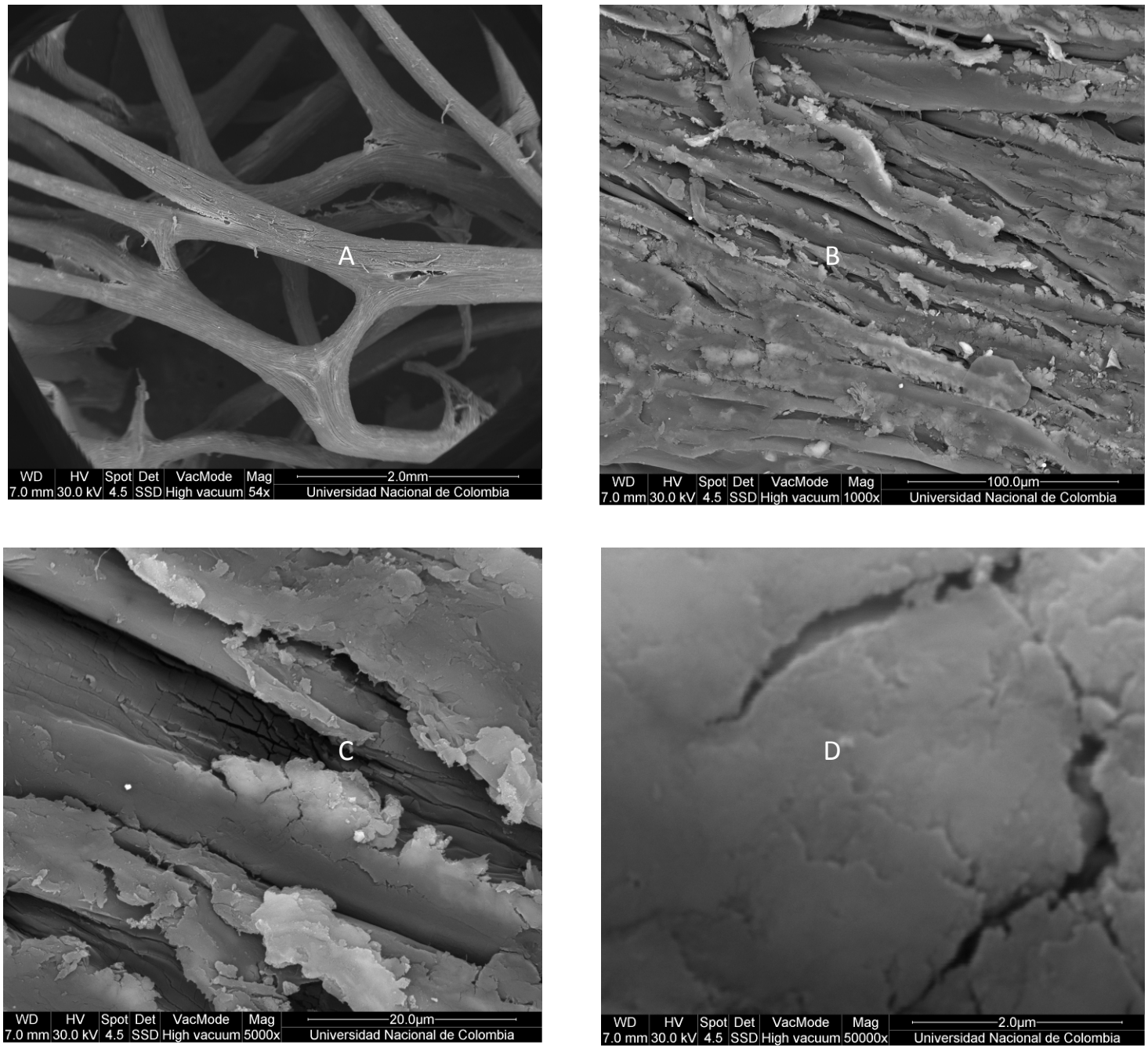


Figura 21. SEM para catalizador inmovilizado por sol-gel antes de la degradación. (A) 54x, (B) 1000x, (C) 5000x, (D) 50000x.

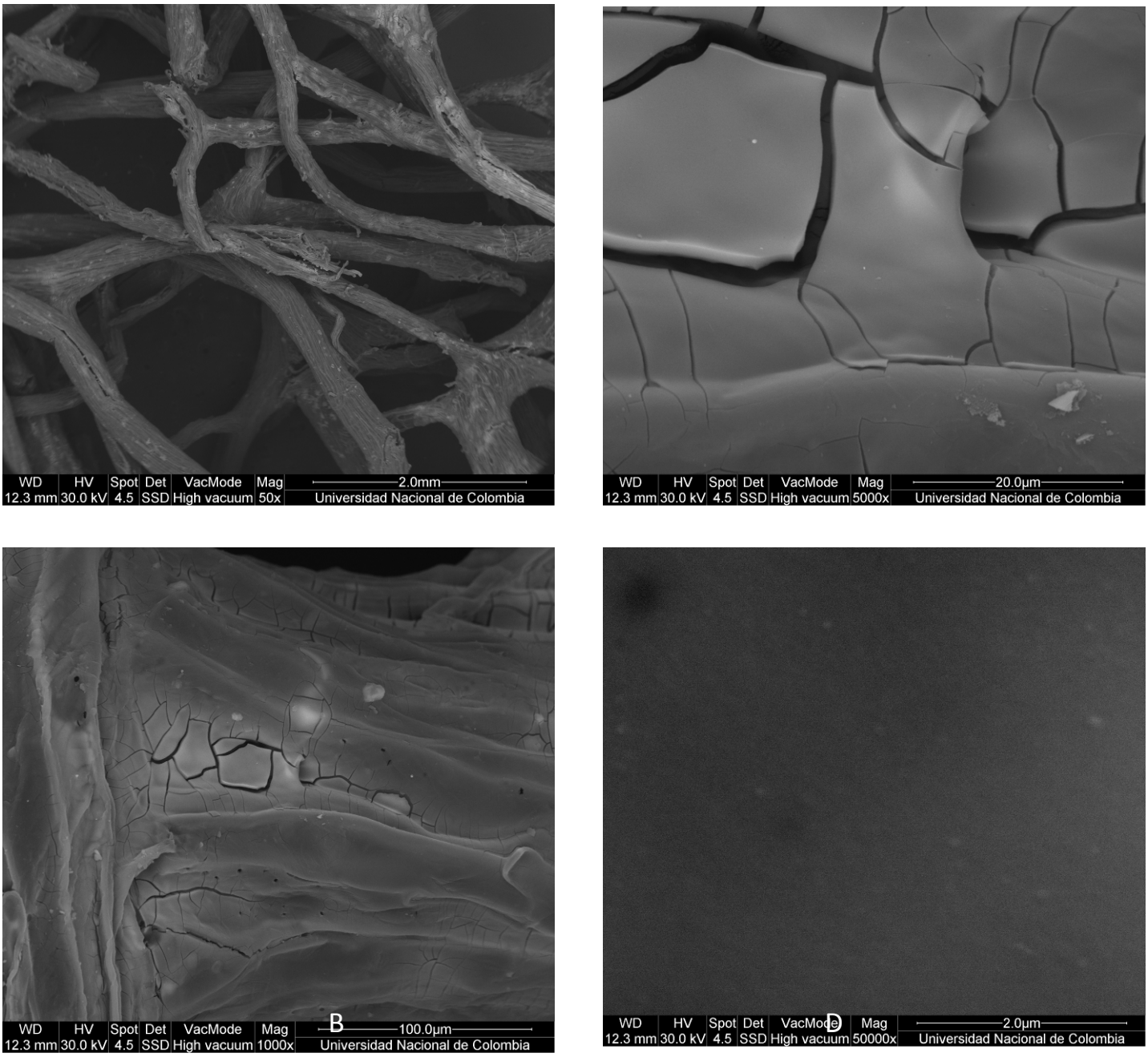


Figura 22. SEM para catalizador inmovilizado por sol-gel posterior a la degradación. (A) 50x, (B) 1000x, (C) 5000x, (D) 50000x.

Se hizo caracterización también por AFM. En éstas imágenes, figuras 23-27, se puede ver a una mayor magnificación. En las imágenes para la luffa impregnada se observa una distribución irregular sobre la superficie de la fibre. Además se forman aglomerados donde se acumula mucho catalizador y así mismo hay zonas desiertas. Al contrario de la luffa impregnada, la luffa con el TiO_2 inmovilizado por sol-gel muestra una capa más

uniforme donde se cubre toda la superficie de la luffa. Esta muestra menos aglomeraciones creando menos irregularidades en el grosor del cubrimiento.

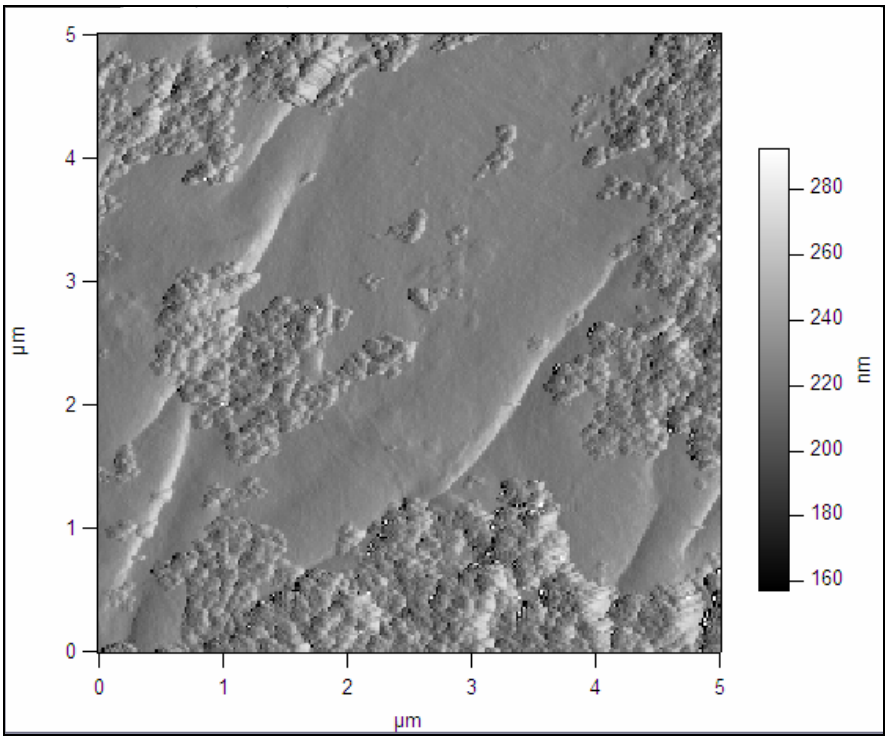


Figura 23. AFM para catalizador inmovilizado por impregnación antes de la degradación muestra (a).

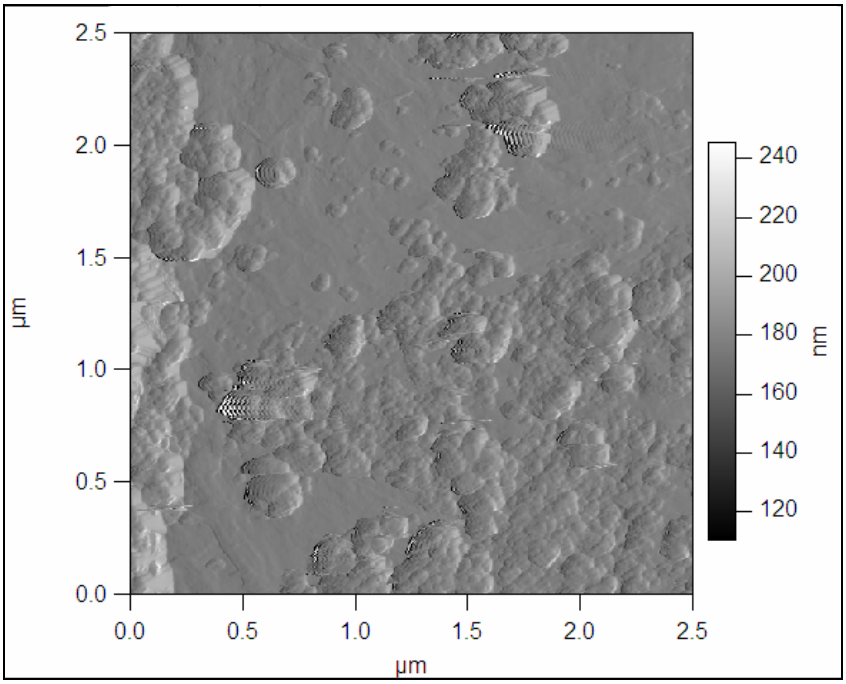


Figura 24. AFM para catalizador inmovilizado por impregnación antes de la degradación muestra (b).

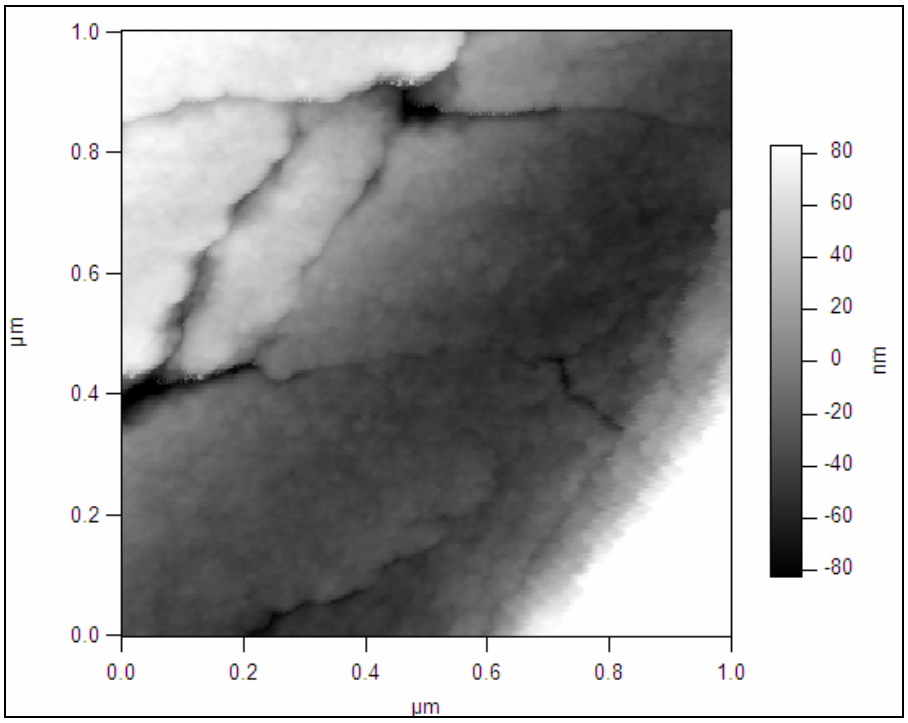


Figura 25. AFM para catalizador inmovilizado por sol-gel antes de la degradación muestra (a).

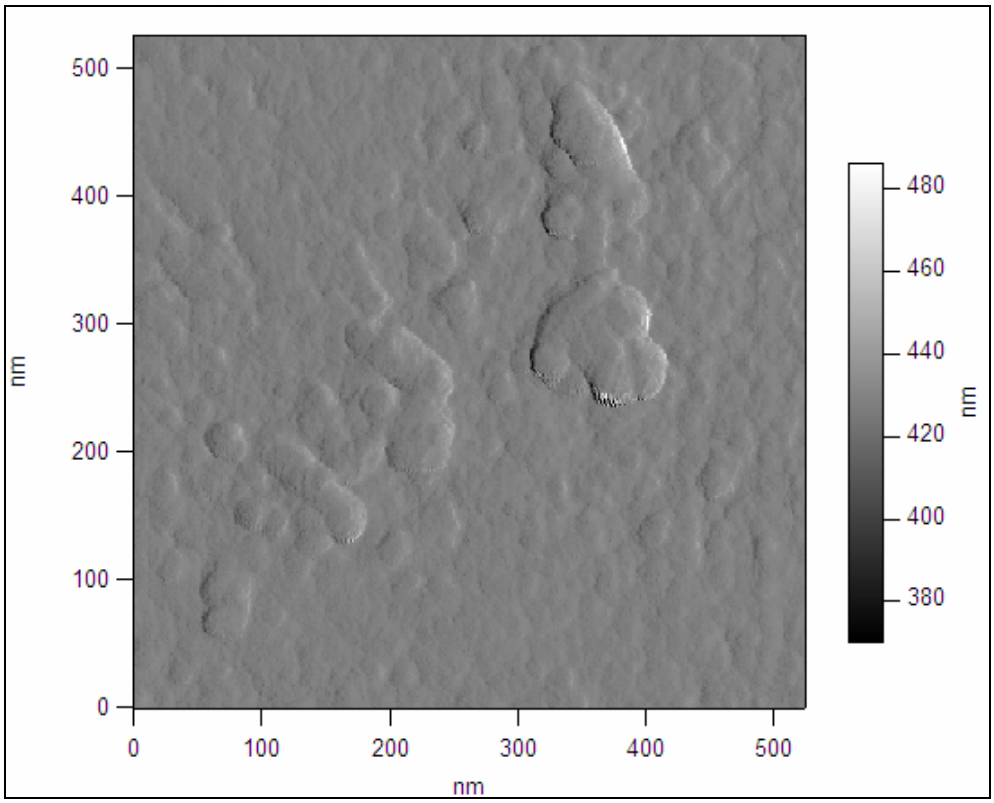


Figura 26. AFM para catalizador inmovilizado por sol-gel antes de la degradación muestra (b).

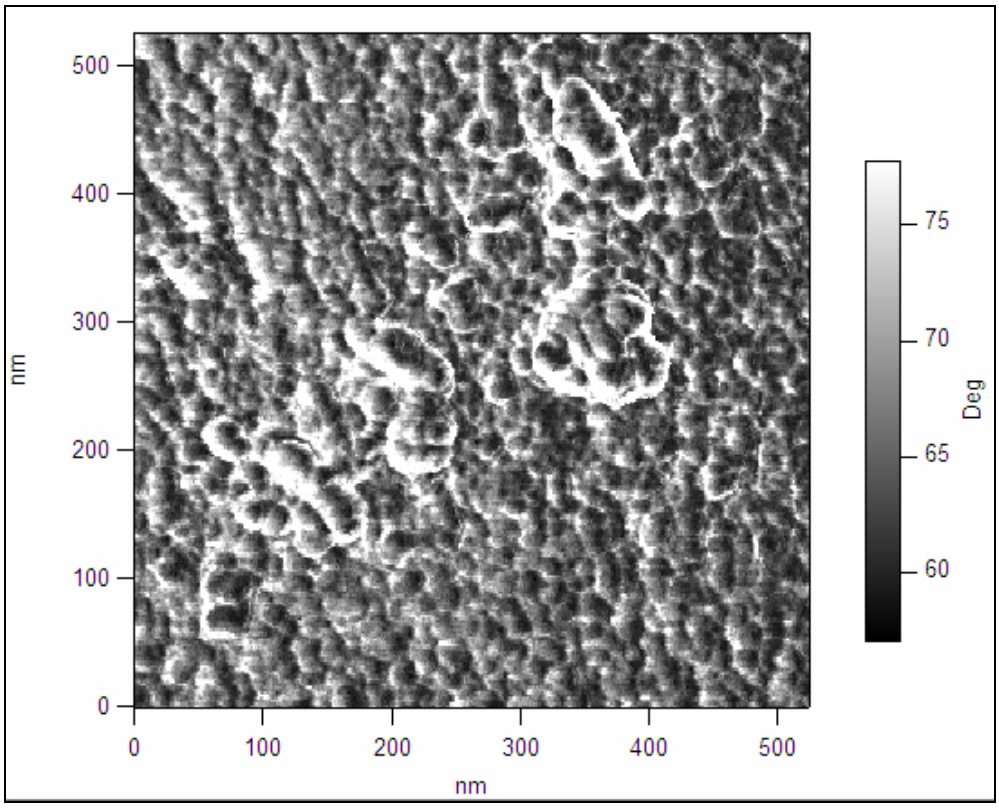


Figura 27. AFM para catalizador inmovilizado por sol-gel antes de la degradación muestra (b).

Como un parámetro de comparación adicional se buscó determinar la cantidad de catalizador inmovilizado. Esto podría explicar la diferencia en la actividad foto catalítica. Se tomaron 22 muestras de luffa para evaluar la cantidad de TiO_2 depositada en forma de Degussa P25. Así mismo se tomaron 20 de luffa para determinar la cantidad de TiO_2 en forma de sol-gel inmovilizado. Las muestras se pesaron antes y después, y se calculó la masa de catalizador por gramo de luffa para cada trozo. Con estos datos se construyó un histograma en MATLAB para cada método de inmovilización.

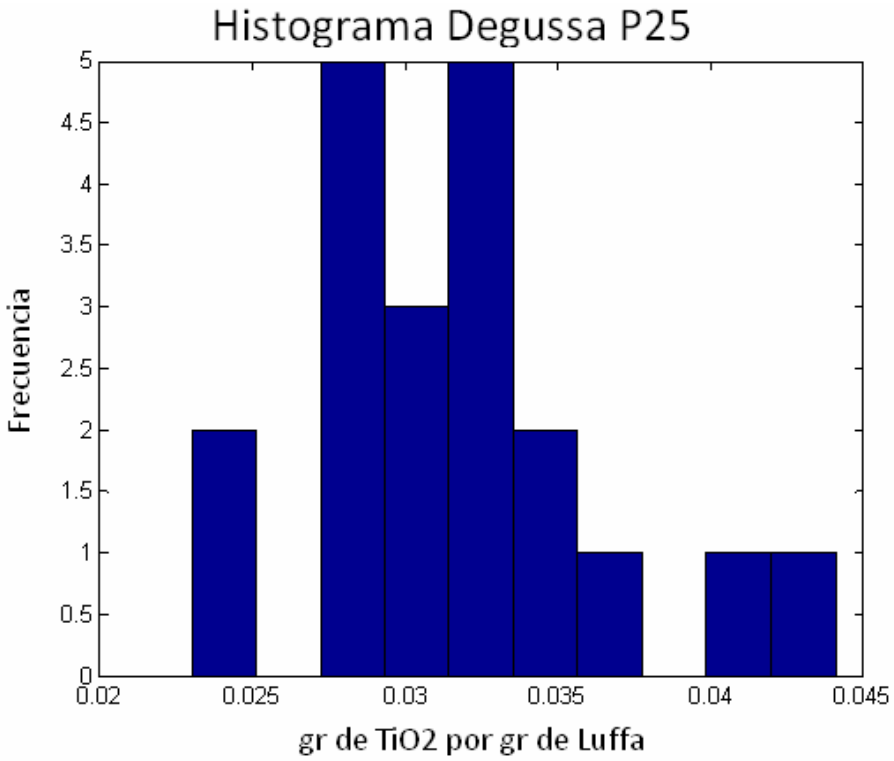


Figura 28. Histograma para muestras de catalizador inmovilizado por impregnación.

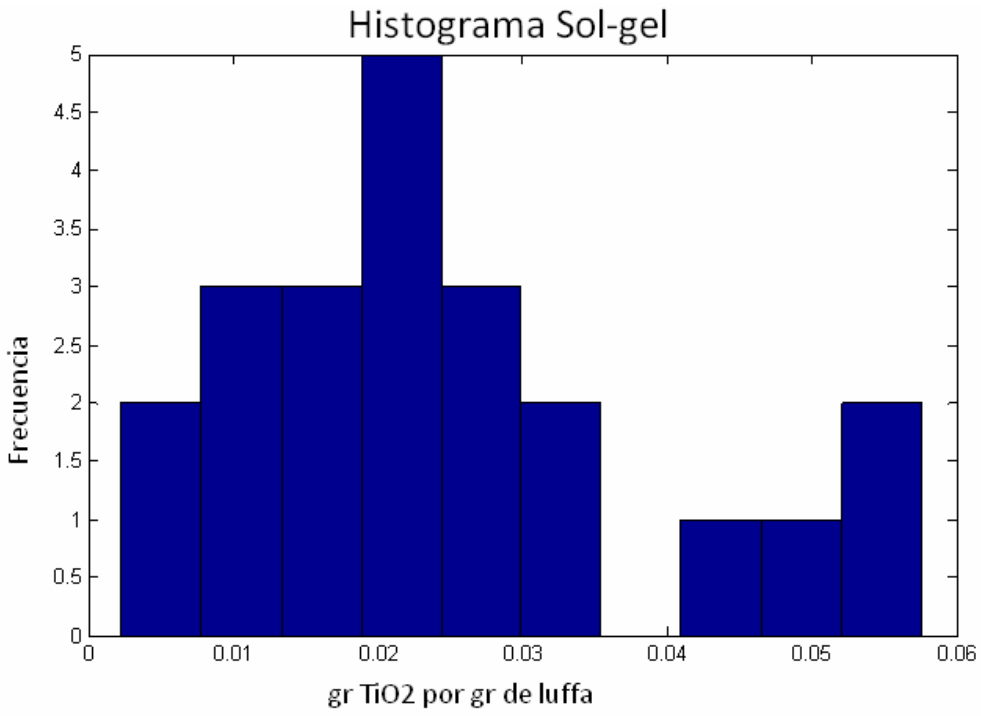


Figura 29. Histograma para muestras de catalizador inmovilizado por sol-gel.

La idea principal para hacer esto era conocer si los datos tendrían algún tipo de distribución especial. Una distribución estadística permitiría dar un valor con cierta precisión acerca de la cantidad de catalizador depositada en la luffa. Una vez obtenidos los datos se adaptó una distribución normal a los datos. En MATLAB se utilizó la herramienta FITTOOL adaptar la distribución. Además de esto se calculó la media, la desviación y el intervalo de confianza para las dos listas de datos con la función NORMFIT.

Tabla 5. Datos estadísticos para distribuciones de muestras por impregnación y sol-gel.

	Impregnación	Sol-gel
Media (g TiO_2/g luffa)	0,0315	0,0248
Sigma (g TiO_2/g luffa)	0,005	0,0154
Intervalo de C 95%	0,0292 - 0,0339	0,018 - 0,0316
tamaño intervalo	0,0047	0,0136

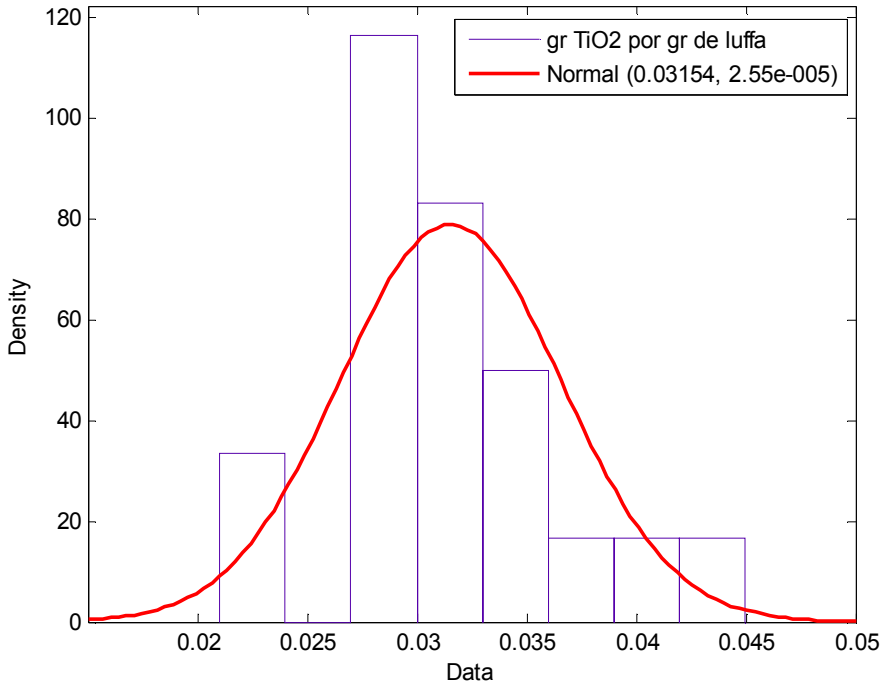


Figura 30. Curva normal adaptada al histograma de las muestras de catalizador inmovilizado por impregnación.

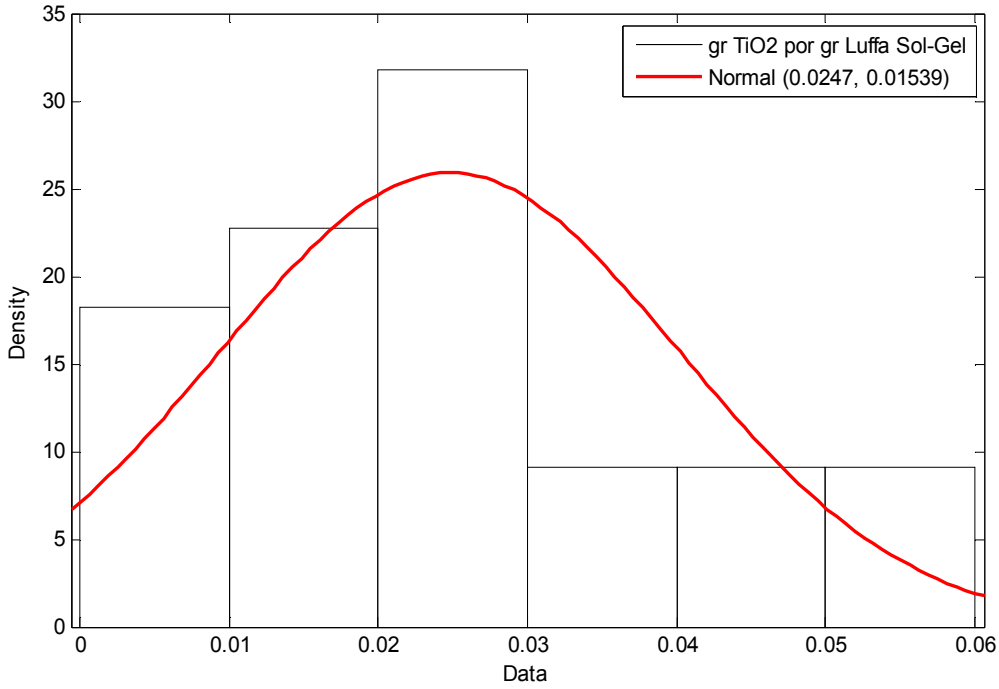


Figura 31. Curva normal adaptada al histograma de las muestras de catalizador inmovilizado por sol-gel.

Como se puede ver en las figuras 30 y 31, la curva no se ajusta perfectamente a los datos, es decir, visualmente no es el ajuste más adecuado. Por tal motivo fue necesario hacer una prueba estadística Lilliefors, especial para muestras pequeñas, para rechazar la hipotesis de que la distribución sea normal.

Ho: la distribución es normal

H_1: la distribución no es normal

La prueba estadística devuelve cuatro valores h, p, l, c. Si h es cero la hipotesis de que la distribución es normal NO se rechaza. También devuelve el valor p, que ayuda a determinar con que firmeza se puede rechazar o no la hipotesis nula. Es decir, si el valor de p es mayor a 0.5 la probabilidad de equivocarse al rechazar Ho es muy alta. También devulve el valor de l que es el de la prueba Lilliefors, y un valor c crítico. Si el valor l es mayor al valor crítico c, la hipotesis nula se rechaza.

Tabla 6. Resultados prueba Lilliefors.

Parámetro	Degussa	Sol-gel
h	0	0
p	> 0,5	> 0,5
l	0,1564	0,129
c	0,19	0,1832

Según los resultados de la tabla la hipotesis nulo no se rechaza en ninguno de los dos casos. Esto significa que no se rechaza la hipótesis que la distribución de los datos sea normal. Por tal motivo se puede decir con cierta confianza que en la inmovilización por impregnación se puede depositar 0.0315 gr de TiO_2, y por sol-gel 0.0248 gr, por cada gramo de luffa. La cantidad de catalizador que se puede inmovilizar en cierto soporte está directamente relacionado con el área superficial del mismo.

5.4 UTILIZACIÓN DE MORDIENTE

Ante los resultados obtenidos se estudió la posibilidad de utilizar un mordiente. Anteriormente se ha considerado el SiO_2 como mordiente para inmovilizar el TiO_2, por esta razón fue considerado como una posible mejora en este caso []. Los resultados con la utilización del mordiente fueron comprados con los métodos individuales.

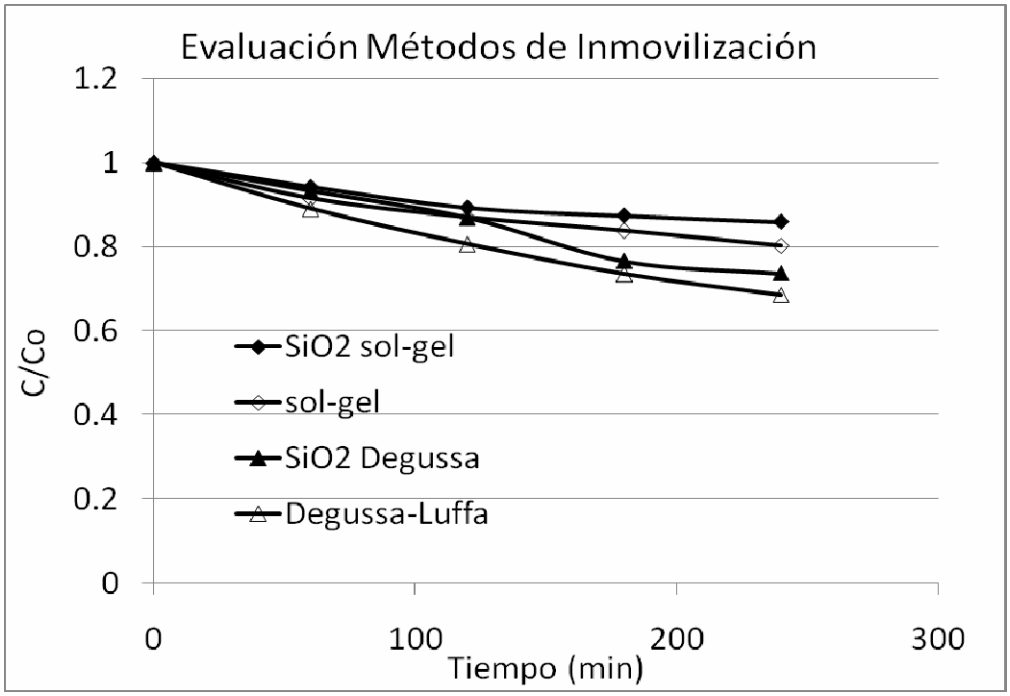


Figura 32. Comparación entre la utilización del mordiente y los métodos de inmovilización impregnación y sol-gel.

En general las pruebas que se hicieron con el mordiente mostraron una disminución en la actividad catalítica con respecto al TiO_2 solo ya fuera por sol-gel o por impregnación. Por lo tanto este método fue descartado.

5.5 EFECTOS DEL TAMAÑO DE SOPORTE

Los experimentos hechos con el catalizador en suspensión mostraron que el flujo que se tenía dentro del reactor no era lo suficientemente turbulento como para promover un buen contacto entre la sustancia problema y el catalizador. Por esta razón se decidió cambiar el tamaño de los trozos de luffa para evaluar su comportamiento teniendo un tamaño más pequeño de 15x 5 cm a 0.3x 0.3 cm.

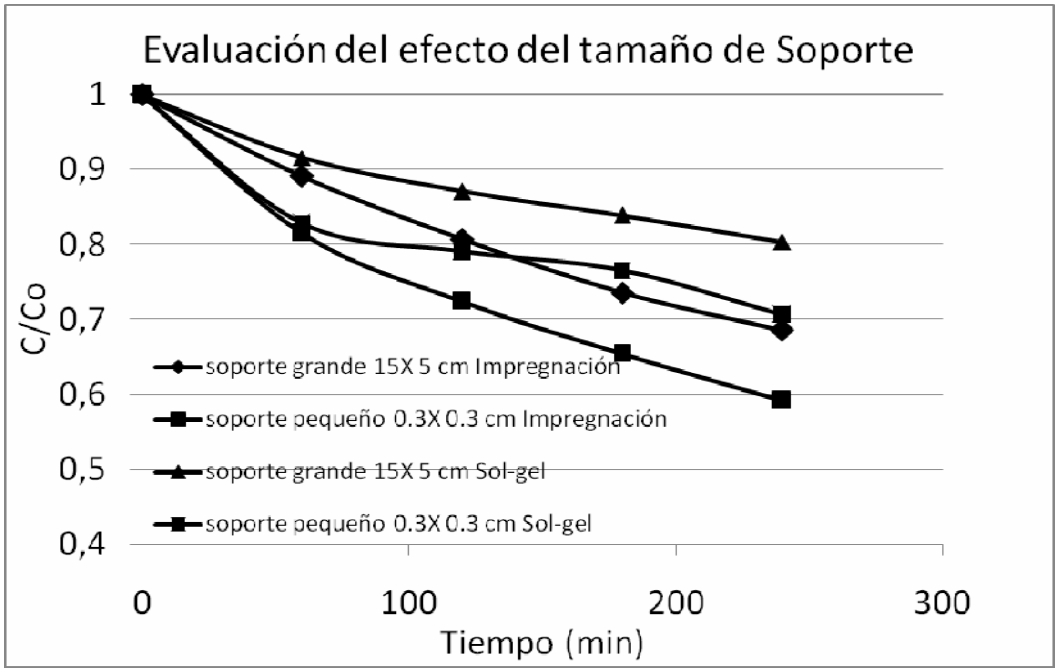


Figura 33. Evaluación del efecto del tamaño de soporte para método de impregnación y sol-gel.

Los resultados dejan ver que el cambio en el tamaño de la luffa tiene una gran influencia en la actividad catalítica. Cuando la luffa está en tamaños muy finos queda practicamente en suspensión dentro del rector, esto facilita que todas las partes de la luffa entre en contacto total con la solución problema de Orange II. Esto se comprobó además haciendo la misma prueba para sol-gel.

5.6 EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE LA SOLUCIÓN DE ORANGE II

Otras pruebas se hicieron para relacionar la velocidad de degradación con la concentración de la solución de OII.

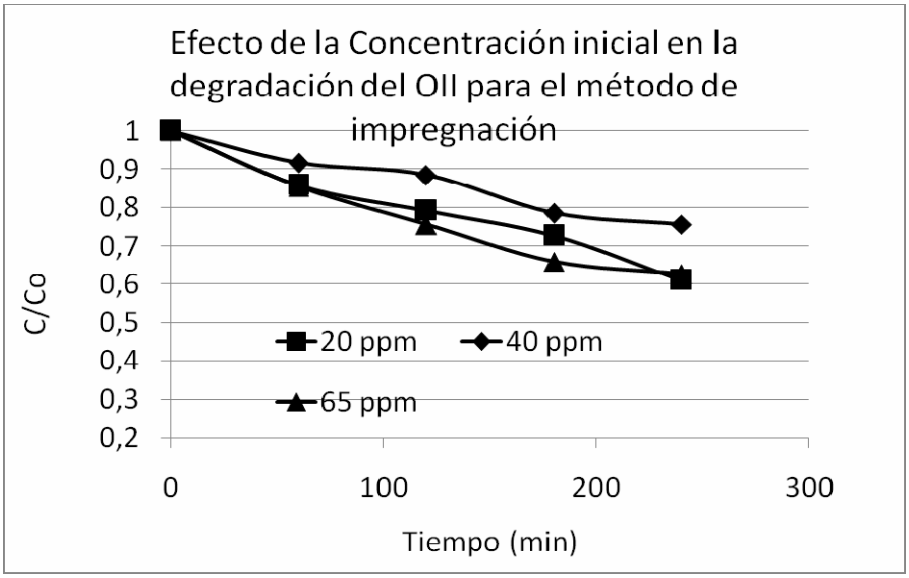


Figura 34. Efecto de la concentración inicial de la solución de OII en la velocidad de degradación.

La figura 34 permite observar que no hay diferencia significativa entre la velocidad de degradación de una u otra concentración para 20, 40 y 65 ppm hasta el tiempo de 240 minutos.

5.7 VIDA ÚTIL DEL CATALIZADOR INMOVILIZADO POR IMPREGNACIÓN

El buen resultado que tuvo la luffa impregnada con TiO_2 muestra que puede ser utilizada como catalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes tipo azo. No obstante, es muy importante que el nuevo material este en capacidad de operar repetitivamente sin alterar de manera significativa su rendimiento. Esto llevó a hacer una evaluación de vida útil. En esta prueba partiendo de una concentración de 65 ppm en cada experimentó se midió la disminución en la concentración del OII tras cuatro operaciones.

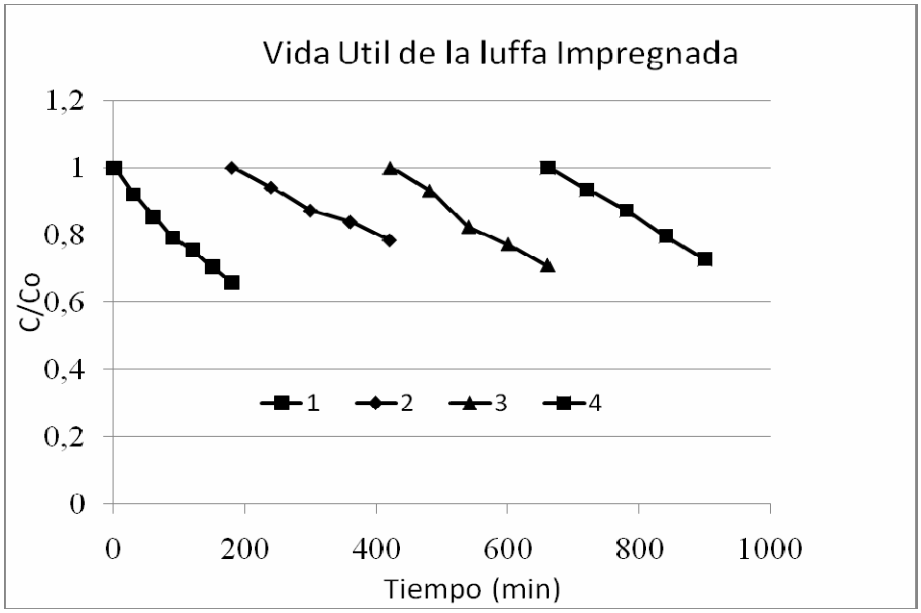


Figura 35. Evaluación de vida útil para el catalizador inmovilizado por impregnación en cuatro corridas partiendo de una solución inicial de 65 ppm en cada corrida.

Este experimento mostró que la actividad de la luffa con TiO_2 expuesta a varias horas de operación mantiene una comportamiento estable. Este tipo de comportamiento es deseable apar emplear el catalizador inmovilizado en operación industrial.

5.8 INMOVILIZACIÓN VS SUSPENSIÓN

Como el comportamiento de la luffa impregnada con TiO_2 Degussa P25 tuvo tan buen resultado, se hizo una prueba para comparar su efectividad frente al catalizador Degussa en suspensión. La prueba se hizo utilizando el catalizador en 1 litro de suspensión con 0.168g de Degussa P25.

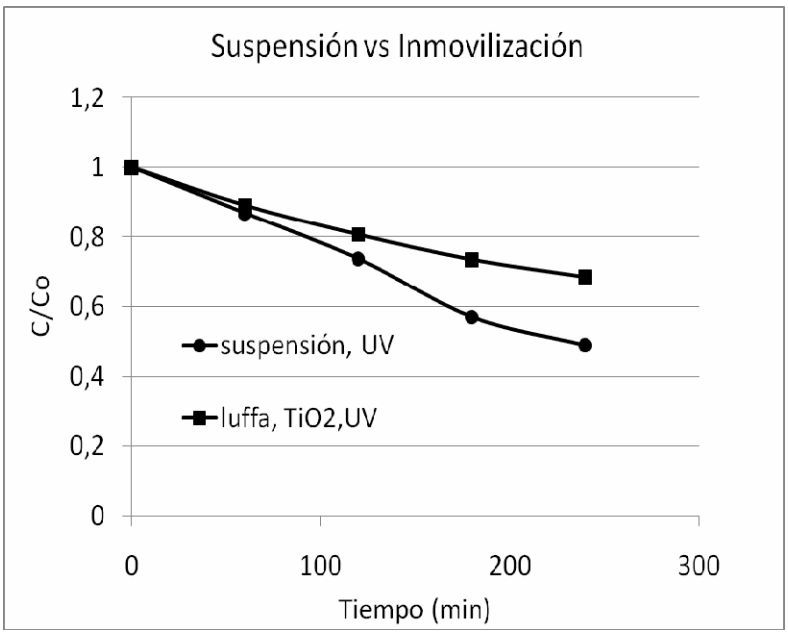


Figura 36. Comparación entre el uso del catalizador inmovilizado por impregnación y el uso en suspensión.

Los resultados de esta prueba mostraron una mayor eficiencia en actividad foto catalítica del catalizador en suspensión. Sin embargo dadas las dificultades que presenta el uso del TiO_2 en suspensión, la diferencia entre uno y otro no resulta tan significativa.

5.9 ÁREA SUPERFICIAL

Se hizo un análisis de área BET sacando las isotermas para determinar el área superficial de la luffa y de la luffa con TiO_2 Degussa P25. Solo se hizo la evaluación para este método de inmovilización ya que fue el más efectivo en degradación. Se calculó al área superficial como esta especificado en el capitulo 3.

Tabla 7. Resultados de área superficial BET.

	Área (m^2/g)
Luffa	0,00686
Luffa-Degussa P25	0,80105

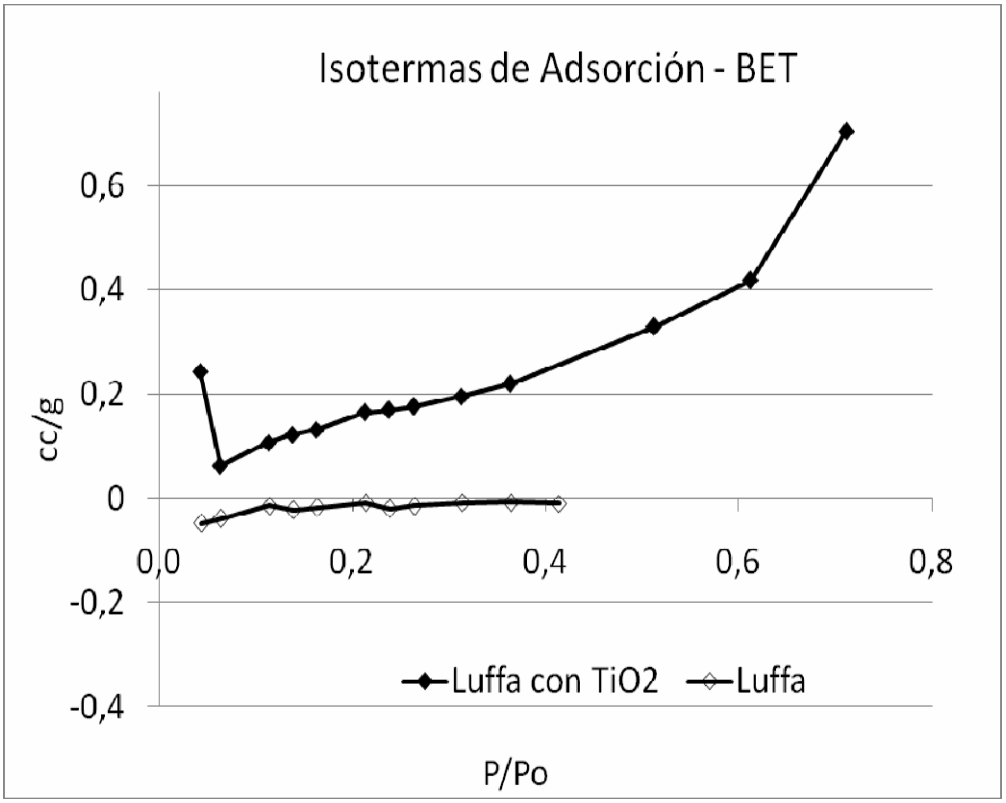


Figura 37. Isotermas de adsorción para la luffa cylindrica y la luffa con el catalizador inmovilizado por impregnación.

La tabla 7 muestra los datos de área superficial para la luffa sola y con TiO_2. El aérea de la luffa es muy baja, contrario a la luffa con TiO_2 que muestra mayor área superficial. Esto puede incidir en la cantidad de catalizador que se puede inmovilizar sobre la fibra

6. CONCLUSIONES

Existe un fenómeno de adsorción del OII sobre la fibra de la luffa cylindrica como lo comprueba la figura 17. Este fenómeno llega a disminuir la concentración de la solución de OII en un 7% en un tiempo de 180 minutos.

El método de inmovilización más eficiente para la foto degradación es el de impregnación con Degussa P25 que logra una disminución en la concentración de un 35%.

La cantidad de TiO_2 inmovilizada por impregnación es mayor a la cantidad inmovilizada por sol-gel, 0.0315 g contra 0.0248 g, lo cual se manifiesta en menor actividad foto catalítica de la luffa con el TiO_2 inmovilizado por sol-gel. Además la desviación estándar mostró que la reproducibilidad de la inmovilización por impregnación es mejor que por el método sol-gel que muestra mucha irregularidad en las cantidades de catalizador depositados.

Las imágenes de microscopía muestran diferente distribución del dióxido de titanio sobre la luffa para cada método de inmovilización. Para la luffa impregnada se observa una distribución aleatoria del TiO_2 con espacios libres y aglomerados del mismo. Posterior a la degradación se ve un desgaste de la superficie indicando posible desprendimiento del catalizador.

La utilización del SiO_2 reduce el rendimiento de la foto catálisis probablemente porque ocupa bastante área superficial y disminuye la cantidad de catalizador inmovilizado.

La disminución en el tamaño del soporte contribuye a un mejor rendimiento en el proceso foto catalítico, porque proporciona un mejor contacto entre el catalizador y la solución problema. Además de esto es probable que en trozos pequeños sean irradiados más fácilmente por la luz UV generando la activación de más catalizador.

La velocidad de degradación no varía mucho para las diferentes concentraciones de OII. En general la concentración inicial de la solución de OII parece no tener influencia sobre la velocidad de degradación para las soluciones de 20, 40 y 65 ppm, en un tiempo de 240 min.

El dióxido de titanio, Degussa, inmovilizado sobre la luffa por impregnación puede tener un comportamiento de degradación consistente a través del tiempo. Esta condición se pudo observar después de cuatro corridas donde la disminución de la actividad catalítica no fue importante.

La diferencia entre el catalizador en suspensión y el inmovilizado por impregnación es del orden de un 20% a favor del catalizador en suspensión. Lo cual no es significativo teniendo en cuenta los altos costos de separación del dióxido de titanio del agua.

El área superficial de la luffa es muy baja de 0.00686 m^2/g, esto le impide soportar grandes cantidades de catalizador, característica deseable en todo soporte catalítico.

7. RECOMENDACIONES

La luffa mostró aspectos positivos y negativos como soporte catalítico del TiO_2. Dentro de los aspectos positivos se destaca la inmovilización por impregnación que logró una disminución en la concentración de un 35% y una operación consistente a través del tiempo en la prueba de vida útil. No obstante, se demostró que el área superficial de la luffa es muy baja y por esta razón la cantidad de catalizador posible de inmovilizar es muy limitada. Para cambiar esta situación se podría explorar la posibilidad de aumentar el área superficial de la luffa por medio de un ataque básico, como con NaOH o con ácido. Si el área superficial de la luffa no aumentara en gran proporción sería pertinente desistir de la utilización de la luffa cylindrica para intentar la inmovilización otro material que tenga una porosidad importante y una afinidad con el dióxido de titanio que asegure una buena adherencia.

8. REFERENCIAS

[1] WWAP, *Water a shared Responsibility*. Paris, France: UNESCO, 2006, pp.121-123, 277-284.

[2] DAMA, *Guía Ambiental Sector Textil*. Bogotá, Colombia: DAMA, 2004, pp. , 24-25, 60-77.

[3] Ministerio del Medio Ambiente y la red de soluciones empresariales FUNDES, *Guía de Buenas Prácticas para el sector textiles*. Bogotá D.C., Colombia 2001. pp 10-28.

[4] P.P. VIJAYA and S. SANDHYA. *Decolorization and Complete Degradation of Methyl Red by a mixed cultura*. The Environmentalist, 23, 145–149, 2003 Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands.

[5] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis. *Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide*, Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 85–94.

[6] R. O. Alves de Lima, A. P. Bazo, D. M. Fávero Salvadori, C. M. Rech, D. de Palma Oliveira, G. de Aragao Umbuzeiro, *Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source*, Mutation Research 626 (2007) 53–60.

[7] C. Gutiérrez L, O. Rodríguez N, F.N. Rodríguez, B.E. Barragán*, Efecto de las Condiciones de Cultivo Sobre la Biodegradación del Azocolorante Naranja II en un Sistema Combinado Anóxico/Óxico.* Revista en Sistemas Ambientales. Edición Septiembre 2007 http://www.encb.ipn.mx/revsita.

[8] R.L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano, *Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification processes*, Catalysis Today 54 (1999) 143–157.

[9] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1 (2000) 1–21.

[10] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur, S. Sikarwar, *Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO2 catalyst*, Journal of Colloid and Interface Science 309 (2007) 464–469.

[11] Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*, Dyes and Pigments 74 (2007) 439-445.

[12] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, N. Serpone, *Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO2 immobilized fiberglass cloth*, Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 117–129.

[13] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, *On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 91 (1995) 137-144.

[14] O.A. Valcineide Tanobe, H.D. Thais Sydenstricker, M. Munaro, S. C. Amico, *Material Characterisation, A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (Luffa cylindrica)*, Polymer Testing 24 (2005) 474–482.

[15] Smith, Joe Mauk. *Chemical engineering Kinetics*. 3rd Ed. Boston ; Bogotá : McGraw-Hill, c1981

[16] M.D Donohue, G.L Aranovich. Classification *of Gibbs adsorption isotherms Advances in Colloid and Interface Science.* 76-77(1998)137-152

[17] Masel, Richard. *Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces*. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[18] G. D. Palacios. *Obtención del Precursor TiCl4 para la elaboración de nanopartículas de TiO_2 a partir de ilmenita del Vaupés*. Bogotá : Uniandes, 2006 Tesis

[19] U. Diebold, *the surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.

[20] A. Fujishima, X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*, C. R. Chimie 9 (2006) 750–760

[21] J. Fernandez, *Degradation of the Azo-Dye Orange II on Structured Materials and Homogeneous Solutions*. École Polythechnique Fédérale de Lausanne. Thèse N° 2847 (2003)

[22] Carlo Perego a, Pierluigi Villa*. Catalyst preparation methods*. Catalysis Today 34 (1997) 281-305.

[23] http://www.solgel.com/educational/educframe.htm.*Sol-gel Chemistry*. Consultado el 14 de diciembre de 2007.

[24] P. S. Saudagar, N. S. Shaligram, R. S. Singhal. *Immobilization of Streptomyces clavuligerus on loofah sponge for the production of clavulanic acid* Bioresource Technology (2007).

[25] T. Yuranova, V. Sarria, W. Jardim, J. Rengifo, C. Pulgarín, G Trabesinger, J. Kiwi, *Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 188 (2007) 334-341.

[26] A. Bojinova, R. Kralchevska, I. Poulios, C. Dushkin, Anatase/rutile TiO2 composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. Materials Chemistry and Physics (2007).