

**MODIFICACIÓN DEL pH Y LA CONCENTRACIÓN DE TiO₂ EN SUSPENSIÓN PARA
EL ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CATALIZADOR INMOVILIZADO SOBRE
FIBRAS DE ALGODÓN CRUDO Y SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA**

**DIEGO ARMANDO FLOREZ SARMIENTO
MILENA CAROLINA SUÁREZ RINCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**MODIFICACIÓN DEL pH Y LA CONCENTRACIÓN DE TiO₂ EN SUSPENSIÓN PARA
EL ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CATALIZADOR INMOVILIZADO SOBRE
FIBRAS DE ALGODÓN CRUDO Y SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA**

**DIEGO ARMANDO FLOREZ SARMIENTO
MILENA CAROLINA SUÁREZ RINCÓN**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico**

**Directora
Prof. LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química por la formación y las herramientas brindadas que permitieron el desarrollo de este trabajo.

A la profesora Luz Marina por la orientación y acompañamiento durante el proceso.

Al profesor Víctor por sus sugerencias y aportes que nos fortalecieron conceptualmente.

A los ingenieros Sergio, Wendy y Edwin por resolvernos inquietudes.

A Dios, a nuestras familias y amigos, por su fortaleza y buenos consejos.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios porque ha estado conmigo a cada paso que doy,
cuidándome y dándome fortaleza para continuar,
a mis padres y mis hermanos, quienes a lo largo de mi vida
han velado por mi bienestar y educación
siendo mi apoyo en todo momento,
Depositando su entera confianza en cada reto
que se me presentaba sin dudar ni un solo
momento en mi inteligencia y capacidad, a
pesar de las adversidades que se presentaron.
Es por ellos que soy lo que soy ahora. Con mucho amor
y cariño, les dedico todo mi esfuerzo, en reconocimiento
a todo el sacrificio puesto para que yo lograra esta meta,
se merecen esto y mucho más.

“Diego A. Florez Sarmiento”

DEDICATORIA

A Dios por guiar mis pasos y permitirme culminar esta etapa con éxito.

A ustedes el amor más grande y sincero que no desfallece
nunca...amor de padres, pilares de vida.

“Milena C. Suárez Rincón”

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1 SUSPENSIONES COLOIDALES.....	19
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	20
1.3 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS	21
1.3.1 Intensidad de la luz	21
1.3.2 Influencia del pH	22
1.3.3 Concentración de TiO_2	22
1.3.4 Material a degradar	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
2.2 MATERIALES	24
2.3 PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN	25
2.4 MODIFICACIÓN DE LOS TEXTILES	25
2.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATÁLITICA	26
2.5.1 Seguimiento de la reacción.....	27

2.5.2 Pruebas de referencia.....	27
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TiO ₂	28
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
3.1 EFECTO DEL SONICADO	29
3.1.1 Efecto del sonicado en la fotodegradación	31
3.2 EFECTO DEL pH EN LA DISTRIBUCIÓN	31
3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN.....	35
3.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y EL pH EN LA CANTIDAD ADHERIDA	35
3.5 ANÁLISIS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTE.....	37
4. CONCLUSIONES	41
5. RECOMENDACIONES.....	42
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Pág

Figura 1. Representación de la dispersión de nanopartículas de TiO_2 en pH por debajo del punto isoeléctrico.....	19
Figura 2. Esquema del principio de la fotocatalisis heterogénea sobre la superficie de un fotocatalizador bajo irradiación con luz ultravioleta.	20
Figura 3. Estructura química de la molécula Orange II.	23
Figura 4. Metodología experimental.....	24
Figura 5. Representación esquemática de la fotodegradación de Orange II con TiO_2 inmovilizado sobre textiles.	27
Figura 6. Micrografías SEM de textiles modificados con 10g/l de catalizador en el punto isoeléctrico a partir de una suspensión (a) sonicada (b) sin sonicar.	30
Figura 7. Efecto del sonicado en la fotodegradación para la concentración de 10g/l.	31
Figura 8. Micrografías SEM de TiO_2 a 10g/l inmovilizado sobre fibras textiles bajo efecto de sonicado en las suspensiones y modificación de la carga de la partícula (a) pH3 (b)pH5 y (c) pH6,9.	32
Figura 9. Porcentaje de áreas recubiertas con TiO_2 para diferentes concentraciones de catalizador disponible en suspensión.	36
Figura 10. Fotodegradación de Orange II utilizando TiO_2 inmovilizado sobre textiles a diferentes concentraciones, modificando la carga de catalizador en suspensión (a) punto isoeléctrico (b) pH5 y (c) pH3, (d) representa las curvas de referencia que son colorante en irradiación sin TiO_2 y colorante con TiO_2 en oscuridad.	38

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla.1. Porcentajes de área recubierta sobre fibras de textiles a pH3 y 10g/l disponible en suspensión.....	33
Tabla 2. Porcentajes de área recubierta sobre fibras de textiles a pH5 y 10g/l disponible en suspensión.....	34
Tabla 3. Porcentajes de áreas recubiertas sobre fibras de textiles a pH 6,9 y 10g/l disponible en suspensión.....	34
Tabla 4. Análisis de ANOVA factorial.....	36
Tabla 5. Porcentajes de degradación de colorante Orange II al transcurrir 240 min de reacción, para las diferentes concentraciones de catalizador y modificación de pH	39

LISTA DE ANEXOS

	pág
Anexo A. Espectrofotometría de UV-vis.....	55
Anexo B. Reproducibilidad de fotodegradación para Orange II	56
Anexo C. Análisis para áreas recubiertas en concentraciones de 0,01g/l y 1g/l de TiO ₂ en suspensión bajo condicionamiento de pH.....	57
Anexo D. Análisis de varianza para tratamiento de datos en la concentración de 1g/l	61

RESUMEN

TÍTULO: MODIFICACIÓN DEL pH Y LA CONCENTRACIÓN DE TiO_2 EN SUSPENSIÓN PARA EL ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CATALIZADOR INMOVILIZADO SOBRE FIBRAS DE ALGODÓN CRUDO Y SU EFECTO EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.*

AUTORES: DIEGO ARMANDO FLOREZ SARMIENTO, MILENA CAROLINA SUÁREZ RINCÓN**

PALABRAS CLAVES: *Fotodegradación, TiO_2 , estabilidad, distribución, Orange II.*

En el presente trabajo se estudiaron suspensiones de TiO_2 Degussa (P-25) de 10; 1; 0,1 y 0,01g/l, modificando el pH de éstas desde su punto isoeléctrico (6,9) hasta 5 y 3. La modificación de la concentración y el pH de las suspensiones de TiO_2 se estudiaron con la finalidad de observar el efecto de la distribución del fotocatalizador sobre textiles de algodón crudo y como esta modificación influye en la fotodegradación de colorante Orange II.

Para mejorar la distribución de partículas en la suspensión se utilizó un equipo de ultrasonido SONICS VCX750 de alta frecuencia (20kHz), por un tiempo de 30 min. Mediante microscopia SEM se comprobó que el tratamiento ultrasónico permite mayor aprovechamiento de fotocatalizador en suspensión por la estabilidad de las partículas durante tiempos prolongados logrando distribuciones uniformes. Esta distribución se pudo relacionar indirectamente con el porcentaje del área superficial recubierta en micrografías SEM, de esto se obtuvo que las variables concentración y pH tienen gran influencia en la formación de agregados y tamaños de partícula.

Un estudio por el software *imageJ* permitió establecer que 1g/l presentó mejor distribución sobre la superficie de las fibras para los tres diferentes pH trabajados. Similarmente a esta misma concentración se obtuvo fotodegradación total del azo-colorante.

Adicionalmente se concluyó que cantidades de catalizador elevadas no tienen una relación directa con la fotodegradación debido a la formación de agregados sobre las fibras que se dan como producto de la saturación de partículas en suspensión, y que una disminución del pH de la suspensión permitió reducir los agregados sobre las fibras. Sin embargo, en el proceso fotocatalítico el obtener tasas de degradación en mayor tiempo se debe a la minimización en la formación de radicales OH^{\bullet} por el condicionamiento del medio en que se preparó el textil con el TiO_2 inmovilizado.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera Química, M. Sc., PhD.

ABSTRACT

TITLE: MODIFICATION OF PH AND CONCENTRATION OF TiO_2 IN SUSPENSION FOR THE STUDY OF THE PHOTOCATALYST IMMOBILIZED DISTRIBUTION ON RAW COTTON FIBERS AND ITS EFFECTS ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY*

AUTHORS: DIEGO ARMANDO SARMIENTO FLOREZ, MILENA CAROLINA SUAREZ RINCÓN**

KEYWORDS: photo degradation, TiO_2 , stability, distribution, Orange II.

In this paper suspensions of TiO_2 Degussa (P-25) of 10; 1; 0.1 and 0.01 g/l were studied, modifying the pH of them from their isoelectric point (6.9) to 5 and 3. The modification of the concentration and pH of the suspensions of TiO_2 were studied in order to observe the distribution effect of the photocatalyst on raw cotton textiles and as this modification influences the photodegradation of Orange II dye.

Sonics ultrasound equipment VCX750 high frequency (20KHZ) was used for a time of 30 min to improve the distribution of particles in suspension; with SEM micrographs it was found that ultrasonic treatment allows better use of photo catalyst in suspension by the stability of particles over prolonged times, achieving uniform distributions. this distribution could be indirectly related to the percentage of the surface area coated in SEM micrographs it was found about this the variables concentration and pH have great influence on the formation of aggregates and particle sizes.

A study by *imageJ* software allowed to establish that 1g/l showed better distribution on the surface of the fibers for three different pH worked, similarly the same total concentration that was obtained by the photo degradation of azo dye.

Further concluded that high amounts of catalyst have no direct relationship with the photo degradation due to aggregate formation on fibers that occur as a result of saturation of suspended particles, and a decreased pH in suspension allow reducing aggregate on the fiber, nevertheless in the photo catalytic process minor degradation to obtain lower rates of degradation is due to minimizing the formation of OH^\bullet radicals by conditioning the environment in which the textile with immobilized TiO_2 was prepared.

* Work Degree

** Physicochemical Faculty of Engineering.Chemical Engineering School.
Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, M. Sc., PhD.

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis ha sido estudiada ampliamente durante las últimas décadas y utilizada en la eliminación de contaminantes orgánicos, usando especialmente el dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador. El término de fotocatalisis ambiental surge de esta misma técnica pero usada específicamente en la purificación del aire, desinfección de aguas, aplicaciones anti-bactericidas y auto-limpieza. Este método está relacionado con procesos fotocatalíticos y fotoquímicos [1], que se han denominado ***Tecnologías Avanzadas de Oxidación***. Estas están basadas en la generación y uso de especies como el radical hidroxilo, que posee una alta efectividad para la oxidación de una gran cantidad de contaminantes, que son generados mediante la participación de un semiconductor que absorbe energía radiante en presencia de agua y oxígeno. El TiO_2 es el semiconductor más utilizado por presentar una elevada estabilidad química, adecuadas propiedades ópticas, electrónicas, bajo costo y no toxicidad [2].

En muchas aplicaciones fotocatalíticas, el TiO_2 ha sido estudiado en suspensiones acuosas. Sin embargo, dos problemas principales se presentan (i) la agregación de las partículas de TiO_2 , lo cual disminuye el área disponible para la degradación completa a sus constituyentes minerales [3], y (ii) la dificultad para reciclar el catalizador por los tamaños de partícula, requiriendo procesos costosos para su recuperación. Es por ello que los esfuerzos científicos encaminados en la optimización de esta tecnología apuntan hacia el desarrollo de nuevos métodos que inmovilicen el TiO_2 sobre soportes inertes, tales como: cerámicos, textiles, fibras de vidrio, fibras de carbón, metales, zeolitas, polímeros, superficie de cemento y otros [4,5,7,10]. Uno de los métodos de inmovilización que resulta útil en el desarrollo de materiales con propiedades nuevas o mejoradas es la inmersión del soporte en suspensiones acuosas de TiO_2 , en las cuales las

partículas de TiO_2 son dispersadas, formando de esta manera películas delgadas sobre los soportes [6].

Diferentes sustratos textiles han sido modificados con TiO_2 , por ejemplo Mejía *et al.* [8] han documentado recubrimientos sobre fibras de nylon. Asimismo, Bozzi *et al.* [9] obtuvieron textiles autolimpiables, depositando TiO_2 sobre fibras de poliéster y lana con el objeto de decolorar manchas de vino y café mediante irradiación con luz visible. Igualmente, Yuranova, Laub y Kiwi [11] depositaron TiO_2 sobre textiles de lana, poliamidas, poliéster y algodón fotoactivando el catalizador mediante irradiación de luz solar y simulada. Daoud, Xin y Zhang [15] consiguieron inactivación de *S. Aureus* en algodón modificado con TiO_2 vía sol-gel.

En recientes investigaciones del CICAT UIS se ha estudiado la modificación de textiles con TiO_2 para la inactivación de *Escherichia coli* y la degradación de colorantes utilizando diferentes relaciones en las composiciones del textil y concentraciones de fotocatalizador [12,13,14]. Los estudios en el CICAT han mostrado buenos resultados en la estabilidad e inactivación cuando se utilizan espaciadores para la fijación del catalizador y una mejora en la adhesión cuando se utiliza irradiación en las suspensiones durante la inmovilización. Adicionalmente se ha encontrado que tiempos largos de inmovilización no mejoran la estabilidad y promueven la formación de capas adheridas superficiales de TiO_2 que se desprenden cuando los textiles son sometidos a reúsos.

Existen diferentes métodos, tanto físicos como químicos, para la inmovilización del TiO_2 sobre fibras textiles, entre estos métodos de inmovilización se encuentran: *dip-coating*, deposición electroforética, inmersión-difusión, *spray-coating*, deposición química de vapores (CVD), entre otras. El método por inmersión-difusión, es un procedimiento físico basado en la inmersión del soporte inerte dentro de la suspensión acuosa del fotocatalizador, permitiendo la transferencia

del mismo hacia el textil. Esta transferencia se realiza mediante difusión, logrando así la deposición del fotocatalizador (TiO_2) sobre las fibras textiles.

Fijar el fotocatalizador sobre soportes inertes reduce los problemas que se presentan por el uso de TiO_2 suspendido, pero genera ciertos problemas en la distribución no uniforme del mismo sobre los materiales. Estos problemas están relacionados con la estabilidad de las suspensiones y el método de inmovilización.

La estabilidad de la suspensión es una variable dependiente de la cantidad de fotocatalizador y de que tan dispersas se encuentren las partículas en la suspensión. Una mala dispersión puede ocasionar formación de aglomerados y por consiguiente la precipitación de estos. Para el mejoramiento de la dispersión en las suspensiones, la irradiación ultrasónica [16] y la modificación de la carga del fotocatalizador son herramienta eficaces para la eliminación de aglomerados [17].

Para el desarrollo de este trabajo de grado en la modalidad de investigación se tiene como objetivo estudiar la distribución de TiO_2 inmovilizado sobre fibras de algodón crudo cuando se varía la concentración de fotocatalizador y se modifica el pH en la suspensión. Además se desea evaluar el efecto de estas dos variables en la actividad fotocatalítica mediante la degradación de colorante Orange II y por último determinar la influencia que tiene someter a proceso de ultrasonido las suspensiones utilizando un equipo de ultrasonido de sonda de alta frecuencia. Se hará un análisis, mediante un software (*ImageJ*) con la finalidad de establecer áreas recubiertas sobre textiles y poder establecer una relación con la distribución.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 SUSPENSIONES COLOIDALES

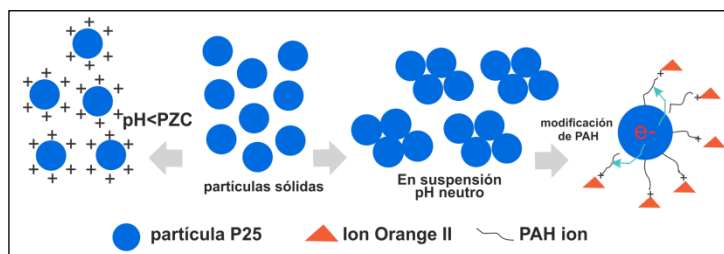
Se dice que una suspensión coloidal es estable cuando las partículas permanecen separadas una de otra durante largos periodos de tiempo. Hay dos formas de producir estabilidad coloidal; la primera consiste en modificar la carga eléctrica que tienen en la superficie todas las partículas de la suspensión, produciendo repulsiones coulombicas. La segunda se consigue adsorbiendo sobre la superficie de la partícula una capa de alguna sustancia capaz de evitar el acercamiento entre partículas (dispersor) [18].

Degussa P-25 80% anatasa y 20% rutilo presenta un punto isoeléctrico (PZC) \approx 6,9. La superficie del TiO_2 es protonada bajo condiciones ácidas (Ec.1), es decir cambia su carga positivamente (**Figura 1**), mientras que a condiciones alcalinas (Ec.2) se carga negativamente [19].



La modificación de la carga de fotocatalizador a ($pH \neq PZC$) aumenta la dispersión de partículas esto se debe al incremento de las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las mismas.

Figura 1. Representación de la dispersión de nanopartículas de TiO_2 en pH por debajo del punto isoeléctrico.



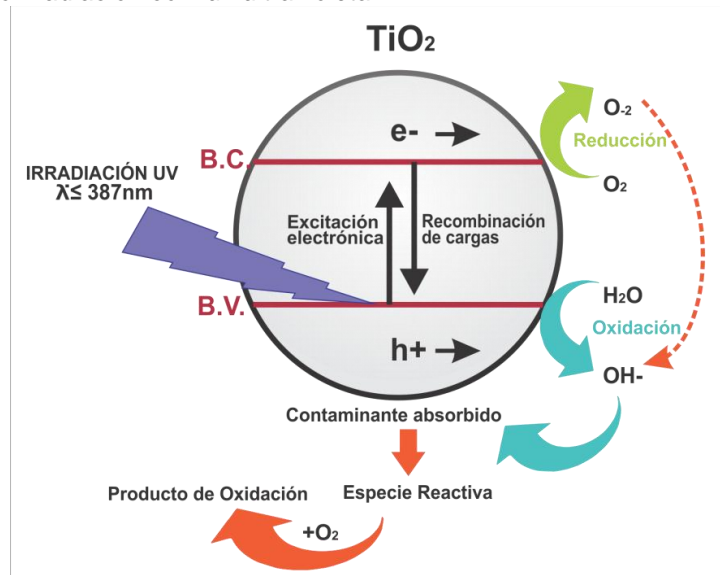
Fuente: Li et al. [20] Modificada por los autores.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea (FH) es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha (banda prohibida) [19].

El proceso de fotocatalisis para el TiO_2 se lleva a cabo cuando este recibe una radiación con una energía al menos igual a la energía de la banda prohibida del semiconductor ($E_{g\text{TiO}_2}=3,2 \text{ eV} \rightarrow \lambda \leq 387 \text{ nm}$), promoviendo así la transferencia de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Esta transferencia genera pares electrón hueco ($e-h^+$) en la superficie del sólido (Ec.3), los huecos fotogenerados dan paso a las reacciones de oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de reducción como se muestra en la **Figura 2**.

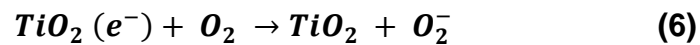
Figura 2. Esquema del principio de la fotocatalisis heterogénea sobre la superficie de un fotocatalizador bajo irradiación con luz ultravioleta.



Fuente: Mokhbi *et al.* [24] Modificada por los autores

En la superficie del semiconductor se generan diferentes tipos de radicales, estos radicales generalmente OH^{\bullet} son producidos cuando los huecos reaccionan con agua [21], (Ec. 4) o con iones OH^- (Ec. 5) [22]. En el caso de los electrones de la

banda de conducción estos pueden ser atrapados por oxígeno molecular, los cuales están absorbidos sobre las partículas de TiO_2 , reduciéndose para formar el anión radical superóxido O_2^- , (Ec. 6) que contribuye a la oxidación durante el proceso de degradación de contaminantes [23].



La generación suficiente de pares electrón-hueco previenen la recombinación de los mismos siendo un factor clave que permiten aumentar la eficiencia de la actividad fotocatalítica. El área superficial específica presentada por un fotocatalizador también juega un papel significativo en el aumento de la eficiencia de la actividad fotocatalítica [25].

1.3 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS

Los parámetros que afectan los procesos fotocatalíticos en fase heterogénea son fundamentalmente el oxígeno disuelto, el pH del medio reaccionante, la concentración del fotocatalizador, la concentración inicial de contaminante [26] la intensidad de irradiación, la temperatura a la que se llevan los procesos de fotocatalisis [18] y la naturaleza de la materia a degradar.

1.3.1 Intensidad de la luz

El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 387nm que corresponden al espectro UV, cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco, sin embargo la velocidad de reacción fotocatalítica depende ampliamente de la adsorción de la radiación por parte del fotocatalizador. Se han revelado incrementos en la velocidad de degradación cuando hay aumento en la intensidad de la luz durante

la degradación fotocatalítica [27], y que bajas intensidades pueden llegar a desfavorecer los procesos llevando a recombinaciones de pares electrón-hueco.

1.3.2 Influencia del pH

Un parámetro importante en la degradación fotocatalítica es el pH del medio en el que se encuentre el fotocatalizador. El pH del medio de reacción afecta la formación de los radicales hidroxilos por la reacción entre los iones hidronio y los huecos fotoinducidos sobre la superficie del TiO_2 . Los huecos positivos son considerados como los principales oxidantes a pH bajos, mientras los radicales hidroxilos son las especies predominantes a pH alto. Se ha reportado que el TiO_2 presenta una alta actividad oxidante a pH más bajo por el exceso de H^+ [19], mientras que la eficiencia en el proceso de degradación aumenta a pH altos debido a la formación de radicales OH^\bullet los cuales tienen un alto poder oxidante [28].

1.3.3 Concentración de TiO_2

Estudios de fotocatalizadores en suspensión han señalado que cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida. Sin embargo, cuando la turbidez ocasionada por sus partículas aumenta, dificulta la adsorción de la luz ultravioleta [1,29]. Un valor de concentración óptimo se considera cuando todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare la superficie de las partículas contenidas. Por lo tanto, una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna son características favorables para un excelente fotocatalizador [22].

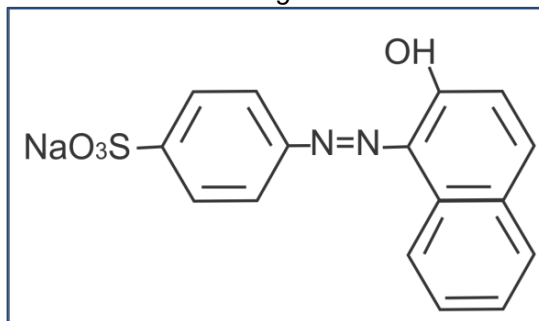
1.3.4 Material a degradar

La naturaleza del material a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que este sigue. Un proceso fotocatalítico se considera realmente eficiente cuando remueve tanto el contaminante original como los intermediarios formados. Los colorantes han sido

de gran interés en los procesos fotocatalíticos por su alto poder contaminante en las aguas y el gran uso en la industria textil. Varios procesos han sido utilizados para la reducción de estos a condiciones permisibles para el medio ambiente, algunos de estos son fotocatalisis homogénea ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y fotocatalisis heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [30].

Uno de los colorantes más usados en el estudio de procesos de fotodegradación de contaminantes es el Orange II. Básicamente este colorante está constituido por un grupo azo (-N=N-), un grupo benceno y un anillo de naftaleno como se muestra en la **Figura 3**. Cada uno de los grupos constituyentes exhiben diferentes picos de absorbanca, por ejemplo, los anillos de benceno presentan un pico de absorción en 228nm, el naftaleno en 310nm y el grupo azo a 486nm [31]. El colorante Orange II de fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}$ ha sido el material a degradar seleccionado para el presente trabajo de investigación.

Figura 3. Estructura química de la molécula Orange II.



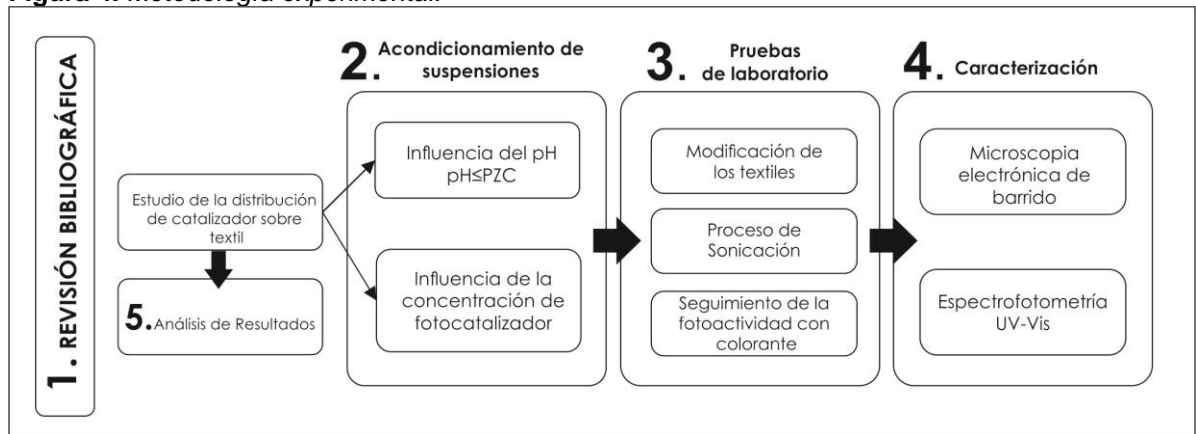
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la inmovilización de TiO_2 sobre fibras textiles y su evaluación fotocatalítica cuando se modifica la concentración del fotocatalizador y el pH de la suspensión.

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La etapa experimental del presente trabajo se efectuó en 5 etapas tal y como se muestra en la **Figura 4**.

Figura 4. Metodología experimental.



2.2 MATERIALES

Se usó un textil algodón crudo 100% (comertex), compuesto por fibras de algodón que no han pasado por ningún proceso físico, ni químico. Este textil está formado por fibras vegetales que están compuestas químicamente por celulosa en un 91% y el resto de su composición tiene que ver con materias nitrogenadas, cera, minerales y agua [12].

Para la modificación de los textiles se usó como fotocatalizador TiO_2 comercial (Degussa P25). Este óxido está compuesto por las fases cristalina anatasa y rutilo

en una proporción 80:20, presenta una densidad de 3,5 g/cm³, superficie específica de 50 ±15 cm²/g y tamaño promedio de partícula entre 20 y 49nm [12]. Para el control y la variación del pH de las suspensiones de TiO₂ es necesario el uso de HCl (37%, Merck) y NaOH (100%, Merck).

Para el estudio de la actividad fotocatalítica del TiO₂ se utilizó colorante Orange II, (Sigma-Aldrich).

2.3 PREPARACIÓN DE LA SUSPENSIÓN

Para la preparación de la suspensión se mezcló agua destilada con una cantidad respectiva de fotocatalizador P-25 en condiciones de agitación magnética a 240 rpm para obtener las concentraciones de 10; 1; 0,1 y 0,01g/l. Las suspensiones se sonicaron por un tiempo de 30 min usando un equipo de ultrasonido (SONICS VCX 750), con una frecuencia de 20 kHz, potencia de 750 W, con un rango de amplitud de 55% y sonda de diámetro 19mm. Este ultrasonido se utilizó como herramienta para disminuir los aglomerados en las suspensiones acuosas [16]. Seguidamente a las suspensiones sonicadas se les varió el pH a los valores establecidos de 3, 5, y punto isoeléctrico(6,9) de TiO₂. Estos valores fueron modificados con una solución de HCl y NaOH, y el pH de la suspensión fue medido utilizando un medidor de pH (Thermo Scientific).

2.4 MODIFICACIÓN DE LOS TEXTILES

Piezas cuadradas con área de 3x3 cm fileteadas para evitar pérdidas de las fibras fueron utilizadas para la inmovilización del TiO₂. Previamente los textiles se lavaron con una solución de NaOH al 0,5%p/p para retirar impurezas. Inmediatamente se lavaron con agua destilada para retirar el NaOH y se sometieron a un proceso de secado a una temperatura de 100°C por 30 min. Una vez los textiles han sido acondicionados, se procedió a la modificación de los mismos mediante el procedimiento de inmersión-difusión, dejando los textiles sumergidos individualmente y de forma vertical en la suspensión de TiO₂ durante

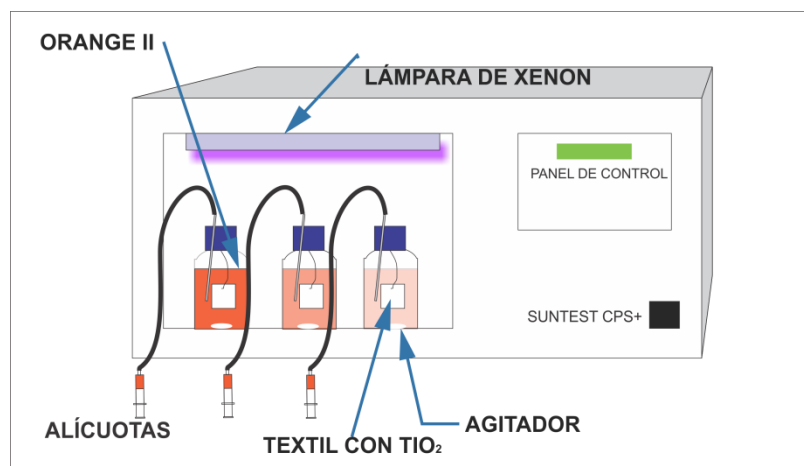
30 min bajo agitación magnética a 200 rpm para evitar la precipitación del fotocatalizador y permitir la difusión del TiO_2 hacia los textiles. Durante el proceso de inmersión cada 10 min se hizo la verificación y ajuste del pH para mantener el valor en lo requerido. Después de transcurrido el tiempo de inmovilización se procedió a secar los textiles en un horno (Precision, Thermo Scientific) a 100°C durante 30 min, luego se llevaron a una mufla (FB 1415M Thermo Scientific) en donde se les hizo proceso de curado a 130°C por 4 min. Después del curado las muestras se pasaron por un ultrasonido (LC-ULTRASONICS ELMA 30H) durante 15 min a 60 Hz para desprender las partículas de TiO_2 débilmente adheridas al textil. Por último los textiles fueron sometidos a secado en el horno a 100°C por 1 hora.

2.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATÁLITICA

La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación del colorante azoico Orange II con una concentración de 10 ppm. Esta evaluación se llevó a cabo en medio acuoso a una temperatura de 35°C y en reactores de borosilicato de 50 ml con agitación magnética continua de 140 rpm. Los reactores con el textil modificado se dejaron en oscuridad por un tiempo de 45 min, suficiente para alcanzar el equilibrio [32]. Pasado este tiempo se tomó una alícuota de la solución de Orange II correspondiente a un t_0 .

Posteriormente los reactores se irradiaron con una lámpara de Xenón que emite radiación entre 300-800nm con el 7% de los fotones emitidos en el rango UV. La fuente de irradiación está instalada en una cámara de simulación solar suntest (CPS+ATLAS) con una potencia de irradiación ajustada a 500 w/m^2 . Este proceso de degradación se llevó a cabo durante 8 horas, tomando muestras de control cada hora, el sistema de fotodegradación utilizado se muestra en la **Figura 5**.

Figura 5. Representación esquemática de la fotodegradación de Orange II con TiO_2 inmovilizado sobre textiles.



2.5.1 Seguimiento de la reacción

El seguimiento de la reacción se pudo realizar de manera cualitativa por el cambio de color tras llevarse a cabo la degradación del colorante. Asimismo, se realizó este seguimiento cuantitativamente mediante espectrofotometría UV-vis, utilizando un espectrofotómetro Hewlett-Packard modelo 8453.

Para la determinación de la concentración de Orange II de las muestras se utilizó una curva de calibración en la longitud de onda de 486nm. (Ver anexo A)

Los porcentajes de fotodegradación se calcularon mediante la siguiente expresión (Ec.7).

$$\% \text{ de degradación} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (7)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de colorante y C_t es la concentración en los determinados tiempos de reacción en los que se tomaron las muestras.

2.5.2 Pruebas de referencia

Para verificar que el efecto de fotodegradación ocurre como producto de la irradiación del fotocatalizador, se realizaron dos montajes de reacción que fueron tomados como blancos de la reacción. Estos consistieron en la evaluación del

textil modificado en oscuridad y del textil sin modificar a las mismas condiciones de irradiación.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TiO_2

La distribución del fotocatalizador sobre las fibras textiles se evaluó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para los textiles modificados a las siguientes concentraciones de catalizador 10; 1 y 0,01 g/l. Las micrografías de la superficie del textil recubierto se adquirieron en un microscopio FEI Quanta™ FEG modelo 650 compuesto por tres detectores y a condiciones bajo vacío a 90 Pa, resolución de 200x y voltaje de 20 Kv.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y el análisis de las condiciones establecidas para el estudio de la distribución de fotocatalizador sobre fibras textiles y el efecto que tuvo el proceso de inmovilización sobre la actividad fotocatalítica para la degradación de colorante Orange II.

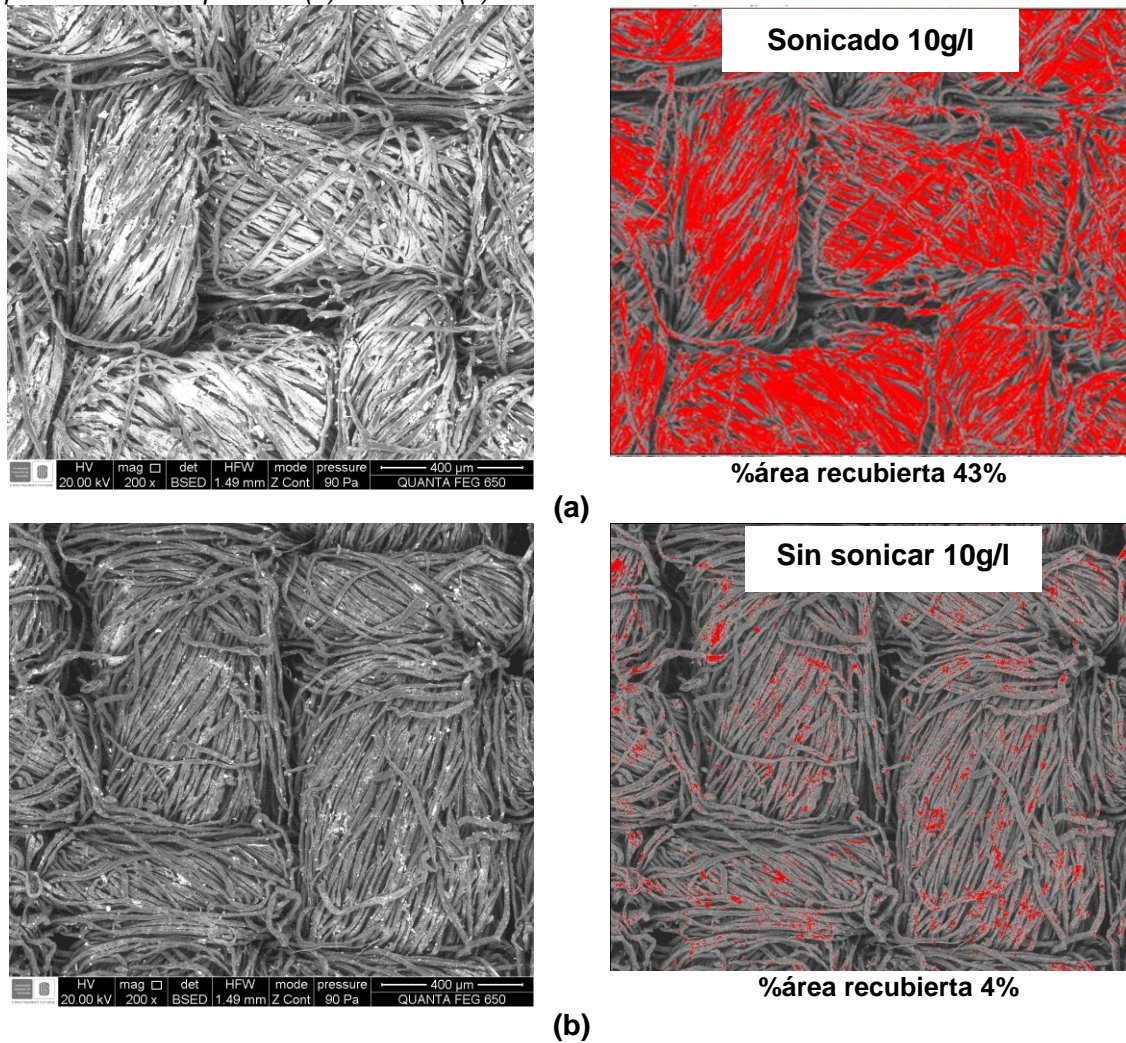
3.1 EFECTO DEL SONICADO

En la **Figura 6** se presentan imágenes obtenidas por SEM de dos muestras de textiles modificadas con TiO_2 (10g/l-pH6,9). La suspensión acuosa de TiO_2 utilizada para la inmersión del textil de la micrografía (a) fue sometida a un proceso de sonicado mientras la micrografía (b) no. La imagen de la derecha de cada micrografía corresponde al tratamiento por el software *imageJ* para estudiar el área recubierta del textil y poder tener un soporte cuantitativo que permita relacionar la distribución. Las imágenes tratadas con este software permiten una mejor visibilidad del TiO_2 adherido gracias a que las partículas de TiO_2 son coloreadas de rojo.

En los resultados obtenidos por el software *imageJ* se encontró que, para el textil preparado a partir de una suspensión sonicada de concentración de 10g/l, el área superficial recubierta por el fotocatalizador se mejora en una relación de 10 veces respecto al textil preparado a partir de una suspensión sin sonicar de concentración de 10g/l. El área superficial recubierta con TiO_2 para el textil sonicado fue aproximadamente de un 43% mientras para el textil sin sonicar apenas un 4%. En la **Figura 6.a** se observa un textil con una mayor cantidad de fotocatalizador adherido y una distribución bastante homogénea del mismo. Lo anterior puede deberse al efecto de estabilidad, dado por el sonicado de la suspensión, que hace que las partículas se mantengan suspendidas por tiempos prolongados, mostrando que los 30 minutos de ultrasonido son suficientes para mantener las partículas disponibles en suspensión. Por lo tanto, sonicar las

suspensiones permite mayor interacción del fotocatalizador con el textil y consecuentemente mayor inmovilización de este. Sin embargo se observó la formación de clúster sobre las fibras consecuencia probablemente de la concentración de la suspensión. Por el contrario, **Figura 6.b** muestra un textil con menor superficie recubierta que se da por la inestabilidad del fotocatalizador en la suspensión y la precipitación de partículas durante la inmovilización.

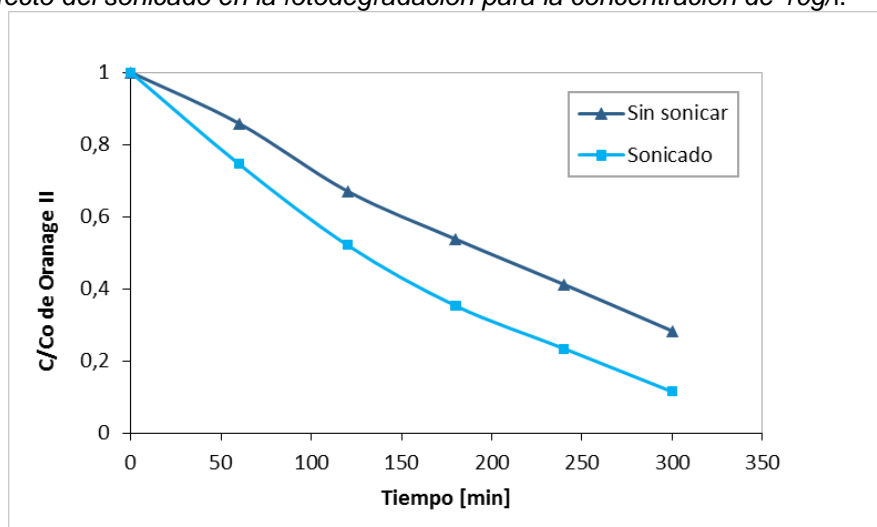
Figura 6. Micrografías SEM de textiles modificados con 10g/l de catalizador en el punto isoeléctrico a partir de una suspensión (a) sonicada (b) sin sonicar.



3.1.1 Efecto del sonicado en la fotodegradación

Los textiles modificados en las condiciones anteriormente expuestas, es decir suspensiones sonicadas y sin sonicar fueron sometidos a reacción y los resultados se muestran en la **Figura 7**. Durante el seguimiento de las reacciones se evidencia que una mayor cantidad de catalizador adherida por efecto de la estabilidad del sonicado en suspensión mejoró la actividad de degradación. Sin embargo, la formación de agregados en el textil no permite que todas las partículas se activen durante la reacción conllevando a no alcanzar la fotodegradación completa del colorante.

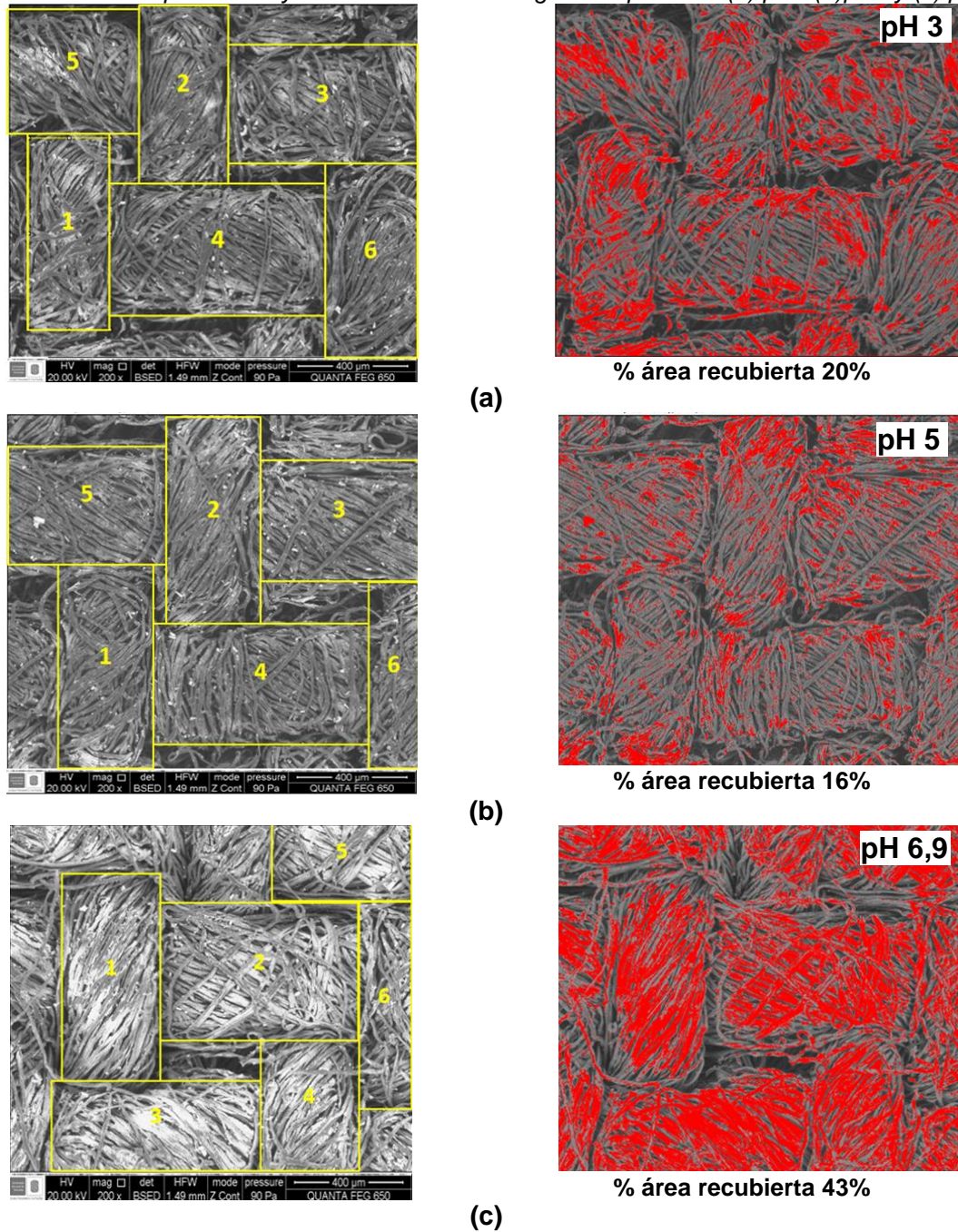
Figura 7. Efecto del sonicado en la fotodegradación para la concentración de 10g/l.



3.2 EFECTO DEL PH EN LA DISTRIBUCIÓN

En la **Figura 8** se observan las micrografías de textiles modificados a partir de suspensiones de 10g/l de TiO_2 a valores de pH (a) 3, (b) 5 y (c) punto isoeléctrico. Las imágenes que se observan a la derecha corresponden al tratamiento que se hizo mediante el software *ImageJ* para estudiar el efecto del pH en las áreas recubiertas y poder establecer una relación con la distribución del catalizador al analizar el recubrimiento sobre las fibras.

Figura 8. Micrografías SEM de TiO_2 a 10g/l inmovilizado sobre fibras textiles bajo efecto de sonificado en las suspensiones y modificación de la carga de la partícula (a) pH3 (b)pH5 y (c) pH6,9.



La **Figura 8.c** exhibe un comportamiento con mayor cantidad de catalizador inmovilizado en la condición de pH 6,9 esto se debe a la aglomeración de

partículas en suspensión y a la baja repulsión entre las mismas que hace que las partículas sean más grandes y ocupen mayores espacios durante la deposición.

Las áreas recubiertas determinadas por el software para cada micrografía en general son mostradas en cada una de ellas (ver **Figura 8**). Porcentajes tan reducidos con gran parte de textil sin recubrir a pH bajo se pueden presentar porque el textil posee una carga que influencia sobre el proceso de adhesión llevado a que las interacciones con el textil-TiO₂ no sean lo suficientemente fuertes como para adherirse o también esto se podría atribuir a la cantidad de partículas que causan saturación en la suspensión y no permiten que sean lo suficientemente estables para adherirse por lo menos en este valor de concentración.

Un análisis detallado para la **Figura 8** consistió en estudiar áreas recubiertas para las diferentes secciones de un mismo textil, las cuales aparecen como recuadros numerados en color amarillo para cada una de las micrografías de la **Figura 8**. Los resultados obtenidos al analizar cada textil en sus diferentes seccionamientos permiten considerar que la cantidad de porcentaje recubierto que se presenta en las fibras tiene un valor parecido o muy similar a una sección diferente del mismo textil (ver **tablas 1, 2 y 3**).

Tabla.1. *Porcentajes de área recubierta sobre fibras de textiles a pH3 y 10g/l disponible en suspensión.*

Sección	Área de sección (mm ²)	% Área Sección recubierta con TiO ₂	Coficiente de variabilidad (CV)	Desviación estándar
1	0,34 x 0,75	23,57	0,17	3,46
2	0,32 x 0,66	22,12		
3	0,69 x 0,41	22,68		
4	0,78 x 0,47	25,16		
5	0,47 x 0,45	14,54		
6	0,33 x 0,71	23,88		

Tabla 2. Porcentajes de área recubierta sobre fibras de textiles a pH5 y 10g/l disponible en suspensión.

Sección	Área de sección (mm ²)	% Área Sección recubierta con TiO ₂	Coefficiente de variabilidad (CV)	Desviación estándar
1	0,35 x 0,73	22,34	0,15	3,30
2	0,34 x 0,78	21,65		
3	0,59 x 0,43	22,84		
4	0,81 x 0,42	23,13		
5	0,58 x 0,43	20,72		
6	0,18 x 0,61	14,32		

Tabla 3. Porcentajes de áreas recubiertas sobre fibras de textiles a pH 6,9 y 10g/l disponible en suspensión.

Sección	Área de sección (mm ²)	% Área Sección recubierta con TiO ₂	Coefficiente de variabilidad (CV)	Desviación estándar
1	0,35 x 0,77	55,29	0,10	5,15
2	0,74 x 0,42	51,48		
3	0,77 x 0,32	50,11		
4	0,35 x 0,47	54,18		
5	0,52 x 0,29	52,88		
6	0,18 x 0,78	39,72		

Para obtener una estimación de la afectación del pH en la variabilidad de los porcentajes mostrados anteriormente se calculó la desviación estándar con respecto al valor promedio en cada condición y poder comparar los coeficientes de variabilidad. Se observa que hay variabilidad de los porcentajes de área en cada condición de pH, pero en menor proporción en pH 6,9 con un c_v de 0,10, lo valores de C_v calculados son aceptables lo cual confirma que los porcentajes de área relacionan distribuciones similares de catalizador en diferente áreas de textiles para cada condición.

3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA DISTRIBUCIÓN

Se hizo un análisis de recubrimiento superficial en micrografías SEM para textiles modificados a partir de suspensiones de TiO_2 de concentraciones 1g/l y 0,01g/l a las tres condiciones de pH.

El análisis se llevó a cabo al estudiar un textil modificado en cada condición de pH(3, 5 y 6,9) y concentración (1 y 0,01g/l) y analizarlos en 5 secciones diferentes; que fueron en los cuatro extremos y un análisis en el centro (**Ver Anexo C**).

Los resultados de las áreas recubiertas evidenciaron un comportamiento igual al obtenido para la concentración de 10g/l. Se pudo observar que en secciones de mayor espaciamiento (entre las 5 áreas estudiadas) los valores de recubrimiento fueron similares entre sí, por lo que la distribución también se puede considerar uniforme.

Se encontró que la concentración más baja en suspensión presenta valores de recubrimiento muy bajos de alrededor 0,2% con micrografías SEM de escala 400 μm , mientras que la de 1g/l presenta áreas recubiertas incluso mayores en pH 3 respecto a la concentración de 10g/l en las mismas condiciones de pH.

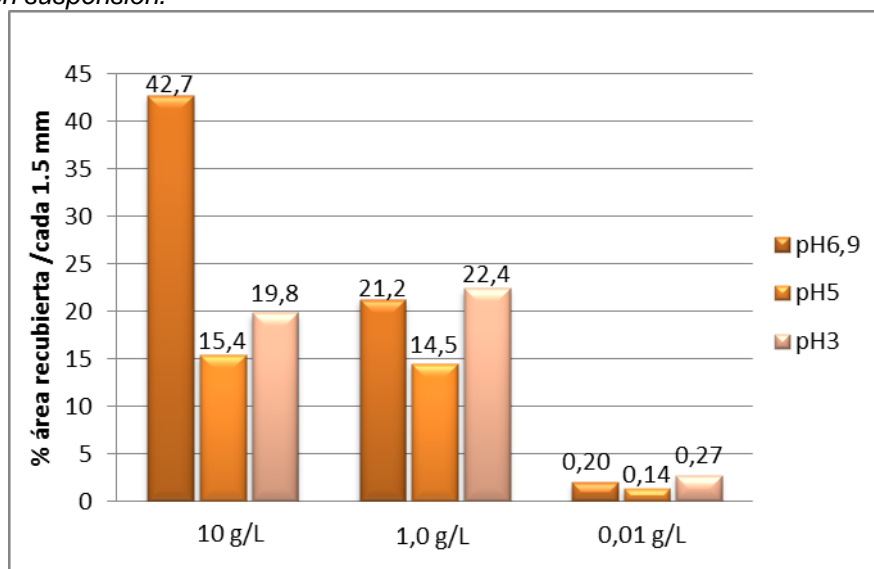
3.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y EL pH EN LA CANTIDAD ADHERIDA

Para el estudio de las dos variables se utilizaron los porcentajes de áreas recubiertas calculados para micrografías con escala de 400 μm anteriormente calculados en las diferentes condiciones de pH y concentración y se representaron en la **Figura 9**. Para las concentraciones más bajas (1 y 0,01g/l) los valores obtenidos en las 5 regiones estudiadas a 400 μm fueron promediados para obtener así un solo valor de porcentaje.

La **Figura 9** permite establecer que las variables concentración y pH muestran ser codependientes en la cantidad adherida cuando el fotocatalizador es inmovilizado.

En las concentraciones pequeñas (1,0 y 0,01 g/l) de catalizador en suspensión, la modificación del pH no influencia fuertemente el área recubierta como lo muestran las menores diferencias. Por el contrario, en la concentración mayor de catalizador las modificaciones de pH presentan mayores variaciones en las cantidades adheridas.

Figura 9. Porcentaje de áreas recubiertas con TiO_2 para diferentes concentraciones de catalizador disponible en suspensión.



Con el fin de determinar la significancia que tiene las variables concentración y pH en los porcentajes recubiertos, para los datos de la **Figura 9** se realizó un análisis ANOVA factorial con una sola muestra por grupo, proporcionando la variabilidad en los porcentajes de áreas recubiertas, lo anteriormente especificado se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Análisis de ANOVA factorial

fuelle	Suma de cuadrados	G.L	Promedio de los cuadrados	Factor-F	Valor-P	Valor crítico para F
Concentración:A	1074,5	2	537,27	8	0,0039	6,94
pH:B	198,0	2	99,0	1,5	0,33	6,94
Total error	267,9	4	66,9			
Total corregido	1540,5	8				

Los valores-P prueban la significancia estadística de cada variable sobre la cantidad recubierta. Al tener un valor-P menor que 0,05 se puede decir que la variable que tiene mayor efecto en la cantidad recubierta es la concentración siendo la variable que presenta significancia estadística.

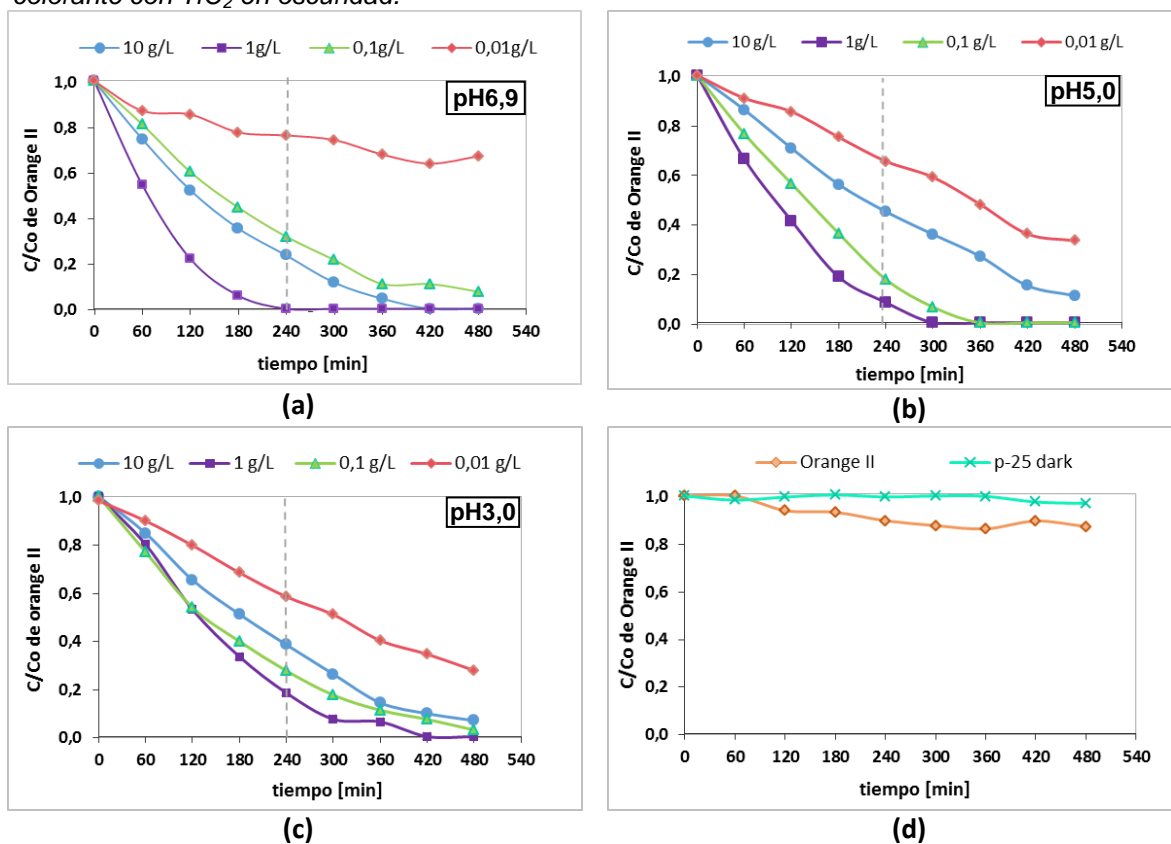
3.5 ANÁLISIS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTE

La **Figura 10** muestra la actividad fotocatalítica de TiO_2 para la degradación de colorante Orange II. En la **Figura 10.d** se presentan dos curvas de referencia una corresponde a la degradación de colorante con TiO_2 inmovilizado en el textil bajo oscuridad y la otra sin TiO_2 inmovilizado sobre el textil bajo irradiación. Del comportamiento que presenta la curva en oscuridad y sin modificar se puede deducir que el proceso de degradación se da únicamente por la actividad fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado.

De la **Figura 10** se puede inferir que a mayor cantidad de fotocatalizador inmovilizado no se aumenta la actividad fotocatalítica, lo expuesto pasa como resultado de una menor captación de luz de las partículas contenidas que es ocasionada por la agregación de grandes cantidades de sólidos sobre la superficie del textil [33], causando efecto de apantallamiento como se evidenció para la mayor concentración de catalizador utilizada.

En la **Figura 10.a.b.c** para el textil modificado a partir de concentración de 10g/l se observa una fotoactividad menor que en las concentraciones de 1 e incluso de 0,1 g/l. Disminución de fotoactividad para la concentración en condición 10g/l con respecto a la de 0,1 solo se observó en los pH ácidos, el mejoramiento en la condición de punto isoeléctrico se explica según lo que establece Suttiponparnit *et al.*[35] quienes afirman que a pH fijo un aumento de la concentración de fotocatalizador aumenta la colisión entre partículas y conducen a mayor agregación reduciendo el área superficial de las mismas para su activación.

Figura 10. Fotodegradación de Orange II utilizando TiO_2 inmovilizado sobre textiles a diferentes concentraciones, modificando la carga de catalizador en suspensión (a) punto isoeléctrico (b) pH5 y (c) pH3, (d) representa las curvas de referencia que son colorante en irradiación sin TiO_2 y colorante con TiO_2 en oscuridad.



Se observa que las muestras de textiles modificadas a la concentración de 1g/l lograron las mejores tasas de degradación para los diferentes pH. Sin embargo, el menor tiempo para la total eliminación de colorante se obtuvo en tan solo 240 min de reacción en el punto isoeléctrico, para los demás pH la eliminación total se alcanzó a tiempos más prolongados de reacción (**ver Tabla 5 y Figura 10**). Con base en el comportamiento anteriormente descrito se puede deducir que los radicales OH^{\bullet} disponibles al no modificar la carga del catalizador (pH6,9) jugaron un papel positivo haciendo que las tasas de degradación fueran mas rápidas.

La concentración de 0,1g/l presenta buen comportamiento en los tres valores de pH, mostrando mayor estabilidad en los pH mas bajos esto se relaciona con estudios hechos por Fernandez, *et al.* [36] quienes establecieron que a bajos

valores de pH las concentraciones de catalizador pueden ser reducidas por debajo de 0,5 g/l y obtener decoloraciones eficientes de azo-colorante para degradar incluso 35 ppm de colorante.

Tabla 5. Porcentajes de degradación de colorante Orange II al transcurrir 240 min de reacción, para las diferentes concentraciones de catalizador y modificación de pH

		(%) de degradación		
		3	5	6,9
[]g/L	pH			
	10	65,24	58,59	77,48
	1	83,10	92,00	100
	0,1	73,26	82,81	68,16
	0,01	55,16	37,84	24,81

Estudios previos hechos por Saggiaro *et al.* [34] establecieron que para la degradación de dos colorantes azoicos, reactivo negro 5 y reactivo red 239 la mayor degradación la obtuvieron a 1g/l de catalizador pero que adicionalmente a concentraciones de 0,1 g/l se podía obtener completa degradación en tiempos mayores. Además que después de determinado tiempo la degradación era similar a la concentración de 1g/l. Esto lo racionalizaron en términos de disponibilidad de sitios activos en la superficie de TiO₂ y de la penetración de luz, relacionando lo anterior con el resultado obtenido para esta investigación en los mismos valores de concentración se puede decir que reducir la concentración presenta buena deposición de partículas que reducen el efecto de apantallamiento y que con la reducción del tamaño de partículas se logra que se activen una cantidad de partículas similares, pero que en la concentración de 0,1g/l no son suficientes las partículas contenidas por efecto de la concentración en suspensión para tener porcentajes de degradación del 100% para los tiempos de reacción establecidos en este trabajo.

Considerando los resultados de la **Figura 10** la concentración que presentó mejor comportamiento con la modificación del pH en suspensión para la inmovilización de

catalizador fue la de 0,01g/l, mostrando aumento de las tasas de degradación, esto se dio por un mejoramiento en la distribución de catalizador sobre los textiles y un mayor aprovechamiento de partículas.

Una revisión detallada para la **figura 10** permite observar que la degradación tiende a presentar mayores tiempos de respuesta en las condiciones de TiO_2 inmovilizado en pH 3 en las dos concentraciones de TiO_2 más grandes. De esta manera se plantea la hipótesis de que esto pasa por un condicionamiento en el medio de reacción con la interacción del textil-colorante y que las condiciones de inmovilización afectaron el medio de reacción llevando a que en el reactor se forme menor cantidad de radicales OH^\bullet y por esto tiempos de respuesta mas prolongados, sin dejar de lado que el factor que más afectó la reacción fue la cantidad de partículas soportadas sobre el textil. Por lo tanto, disminuciones del pH en el sistema de reacción afectan significativamente las tasas de degradación [8], pero adicionalmente una mayor o menor condición ácida [21] del medio permite altos porcentajes degradados como lo evidencia en mayor medida los textiles modificados a partir de una suspensión de 1g/l.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento de las suspensiones con ultrasonidos de alta frecuencia permite un mejor aprovechamiento de partículas en suspensión con mayor disposición para la inmovilización, y deposición uniforme sobre textiles.

Modificar el pH de las suspensiones por debajo del punto isoeléctrico permitió una reducción en el tamaño de partículas, y cantidades de catalizador uniformemente adheridas con menos formación de clústeres sobre las fibras.

Una distribución uniforme de catalizador favorece los procesos de reacción. Sin embargo, distribuciones uniformes con formación de agregados por exceso de partículas sobre las fibras causan efecto de apantallamiento y llevan a que durante la reacción las partículas no se activen resultando desfavorable para la degradación.

El estudio de los textiles modificados para la degradación de colorante Orange II evidenció mejores tasas de degradación obteniendo el menor tiempo para la eliminación del colorante en tan solo 240 min de reacción para la concentración de 1g/l.

Textiles modificados utilizando 10 y 1g/l a pH en punto isoeléctrico favorecen el sistema de reacción obteniendo tiempos de degradación menores; mientras que para concentraciones de 0,1 y 0,01g/l se favorecen en textiles modificados a pH ácido.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar la influencia que tienen en la distribución el uso de polielectrolitos en suspensiones como una alternativa para mejorar la estabilidad de las suspensiones coloidales.

Realizar una investigación sobre el efecto del H_2O_2 en bajas concentraciones cuando se usa en el medio de reacción como posible agente oxidante potencializador de la actividad fotocatalítica que permita la formación de un mayor número de radicales hidroxilo que aumentan las tasas de degradación y disminuyan la recombinación del par electrón hueco.

Hacer estudios que permitan determinar la estabilidad del fotocatalizador inmovilizado en las condiciones de 1g/l y poder determinar su vida útil.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCÉS, L. F., MEJÍA, E. A., y SANTAMARÍA, J. J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista lasallista de investigación, (s.f.). vol. 1, p. 83-92.
- [2] LLANO, B. Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO₂/fibra óptica. Scientia et Technica, (2007). Vol. 36, p. 325-329.
- [3] DÍAZ C., A., y RUEDA B., E. Fijación de TiO₂ sobre polimeros y su evaluación en procesos de degradación fotocatalítica. Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanaga. (2008). 46 p.
- [4] LACKHOFF, M. et al. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement- influence of semiconductor type and cement ageing. Applied Catalysis B: Environmental, (2003). Vol. 43, p. 205-216.
- [5] NEPPOLIAN, B. et al. Solar/UV- induced photocatalytic degradation of three comercial textile dyes. Journal of Hazardous Materials, (2002). Vol. B89, p. 303-317.
- [6] MARÍN, J. M. et al. Impregnación de TiO₂ sobre Borosilicato por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada. Scientia et Technica, (2006). p. 441-446.
- [7] BEHNAJADY, M. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. Journal of Hazardous Materials, (2008). p. 508-513.

- [8] MEJÍA, M. I. et al. Obtención de sistemas fotoactivos TiO₂/nylon soportados por métodos físicos inmersión-difusión. *Scientia et Technica*, (2007). p. 97-101.
- [9] BOZZI, A. et al. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. *Photochem. Photobiol. A*, (2005). p. 156-164.
- [10] TRYBA, B. Immobilization of TiO₂ and Fe–C–TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water. *Journal Hazardous Materials*, (2008). Vol. 151, p. 623-627.
- [11] YURANOVA, T., LAUB, D., y KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. *Catalysis today*, (2007). p. 109-117.
- [12] DÍAZ, C. T., y ALMEIDA, D. M. Desempeño fotobactericida de textiles algodón crudo modificados con TiO₂. Trabajo de grado para obtener el título de ingeniero químico, Universidad industrial de santander, Bucaramanga. (2014). 35 p.
- [13] ALVAREZ, V. A., y POLO, B. J. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TiO₂. Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. (2012). 43 p.

- [14] VELASCO R., E. A. Estudio de la inmovilización de TiO_2 en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidas. Trabajo de investigación para optar el Título de Magister en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. (2014). 107 p.
- [15] DAOUD, W. A., XIN, J. H., y ZHANG, Y. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surface Science*, (2005). Vol. 599, p. 69-75.
- [16] KIMITOSHI, S. et al. Ultrasonic Dispersion of TiO_2 Nanoparticles in Aqueous suspension. *Journal of American Ceramic Society*, (2008). Vol. 98, no. 8, 2481-2487.
- [17] YURDAKAL, S. et al. Optical Properties of TiO_2 Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007). Vol. 46, no. 23, p. 7620-7626.
- [18] FERNANDEZ, P. Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Universidad de Granada, Departamento de física aplicada. (2003). 337p.
- [19] ACOSTA, Y. D. Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Querétaro. (2013). 150 p.
- [20] LI, G. et al. Effect of the agglomeration of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of colloid and interface science*, (2010). Vol. 348, p. 342-347.

- [21] BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, (2004). Vol. 77, p. 445-459.
- [22] CLEMENTE, J. P. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y realización de efluentes textiles. Tesis de grado, Universidad politécnica de valencia, Departamento de ingeniería textil y papelera, Valencia. (s.f.). 198 p.
- [23] PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied catalysis B: Environmental*, (2012). Vol. 125, p. 331-349.
- [24] MOKHBI, Y. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂ *Energy Prodedia*, (2014). Vol. 50, p. 559-566.
- [25] VASUKI, T. et al. Synthesis and caracterización of TiO₂ thin film for photocatalytic degradation of textile Dye effluent. *International Journal of Recent Scientific Research*, (2015). Vol. 6, p. 3511-3514.
- [26] BALANCHANDRAN, K. et al. TiO₂ nanoparticles versus TiO₂-SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2014). Vol. 128, p. 468-474.
- [27] QAMAR, M., MUNEER, M., y BAHNEMANN, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of environmental Management*, (2006). Vol. 80, p. 99-106.

- [28] LIU, W. et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of mathamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, (2009). Vol. 164, p. 154-160.
- [29] SERRANO, D. T. Fotodegradación de aguas de proceso de la industria textil. Proyecto de grado, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química. (2013). 98 p.
- [30] GIL, E. et al. Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. *Revista Universidad EAFIT*, (2006). Vol. 42, no.146, p. 80-101.
- [31] AGUIRRE, M. Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-fentón UV-A/C/solar asistidos con ferrioxalato. Trabajo de doctorado, Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de ingeniería Química, Ciudad Real. (2010). 408 p.
- [32] SOUTSAS, K. et al. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, (2010). Vol. 250, p. 345-350.
- [33] ABO-FARHA, S. A. Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO₂. *Researcher*, (2010). Vol. 2, no. 7, p. 1-20.
- [34] SAGGIORO, E. et al. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the remediation of model textil wastewaters containing azo dyes. *Molecules*, (2011). Vol. 16, p. 10370-10386.

- [35] SUTTIPONPARNIT, K. et al. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on Titanium Dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett*, (2011). Vol. 6, no. 27, p. 1-8.
- [36] FERNANDEZ, J. et al. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry*, (2002). Vol. 151, p. 213-219.

BIBLIOGRAFÍA

- ABO-FARHA, S. A. Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO₂. Researcher, (2010). Vol. 2, no. 7, p. 1-20.
- ACOSTA, Y. D. Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Querétaro. (2013). 150 p.
- AGUIRRE, M. Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-fentón UV-A/C/solar asistidos con ferrioxalato. Trabajo de doctorado, Universidad de Castilla-La mancha, Departamento de ingeniería Química, Ciudad Real. (2010). 408 p.
- ALVAREZ, V. A., y POLO, B. J. Funcionalización de textiles mediante la utilización de un espaciador para fijar TiO₂. Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. (2012). 43 p.
- BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. En: Solar Energy, (2004). Vol. 77, p. 445-459.
- BALANCHANDRAN, K. et al. TiO₂ nanoparticles versus TiO₂-SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2014). Vol. 128, p. 468-474.

- BEHNAJADY, M. Increasing photoactivity of titanium dioxide immobilized on glass plate with optimization of heat attachment method parameters. En: Journal of Hazardous Materials, (2008). p. 508-513.
- BOZZI, A. et al. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight irradiation. En: Photochem. Photobiol. A, (2005). p. 156-164.
- CLEMENTE, J. P. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y realización de efluentes textiles. Tesis de grado, Universidad politécnica de valencia, Departamento de ingeniería textil y papelera, Valencia. 198 p.
- DAOUD, W. A., XIN, J. H., y ZHANG, Y. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. En: Surface Science, (2005). Vol. 599, p. 69-75.
- DÍAZ C., A., y RUEDA B., E. Fijación de TiO₂ sobre polimeros y su evaluación en procesos de degradación fotocatalítica. Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramana. (2008). 46 p.
- DÍAZ, C. T., y ALMEIDA, D. M. Desempeño fotobactericida de textiles algodón crudo modificados con TiO₂. Trabajo de grado para obtener el título de ingeniero químico, Universidad industrial de santander, Bucaramana. (2014). 35 p.
- FERNANDEZ, J. et al. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. En: Journal of Photochemical and Phobiology A:Quemestry, (2002). Vol. 151, p. 213-219.

- FERNANDEZ, P. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Universidad de Granada, Departamento de física aplicada. (2003). 337p.
- GARCÉS, L. F., MEJÍA, E. A., y SANTAMARÍA, J. J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. En: Revista lasallista de investigación, (s.f.). vol. 1, p. 83-92.
- GIL, E. et al. Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. Revista Universidad EAFIT, (2006). Vol. 42, no.146, p. 80-101.
- KIMITOSHI, S. et al. Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous suspension. En: Journal of American Ceramic Society, (2008). Vol. 98, no. 8, 2481-2487.
- LACKHOFF, M. et al. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement- influence of semiconductor type and cement ageing. En: Applied Catalysis B: Environmental, (2003). Vol. 43, p. 205-216.
- LI, G. et al. Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. En: Journal of colloid and interface science, (2010). Vol. 348, p. 342-347.
- LIU, W. et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of mathamidophos in aqueos phase. En: Journal of Hazordous Materials, (2009). Vol. 164, p. 154-160.

- LLANO, B. Desarrollo de sistemas fotoactivos TiO₂/fibra óptica. En: Scientia et Technica, (2007). Vol. 36, p. 325-329.
- MARÍN, J. M. et al. Impregnación de TiO₂ sobre Borosilicato por el método sol-gel usando inmersión a velocidad controlada. En: Scientia et Technica, (2006). p. 441-446.
- MEJÍA, M. I. et al. Obtención de sistemas fotoactivos TiO₂/nylon soportados por métodos físicos inmersión-difusión. En: Scientia et Technica, (2007). p. 97-101.
- MOKHBI, Y. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. En: Energy Prodedia, (2014). Vol. 50, p. 559-566.
- NEPPOLIAN, B. et al. Solar/UV- induced photocatalytic degradation of three comercial textile dyes. En: Journal of Hazardous Materials, (2002). Vol. B89, p. 303-317.
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. En: Applied catalysis B: Environmental, (2012). Vol. 125, p. 331-349.
- QAMAR, M., MUNEER, M., y BAHNEMANN, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. En: Journal of environmental Management, (2006). Vol. 80, p. 99-106.

- SAGGIORO, E. et al. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the remediation of model textil wastewaters containing azo dyes. *Molecules*, (2011). Vol. 16, p. 10370-10386.
- SERRANO, D. T. Fotodegradación de aguas de proceso de la industria textil. Proyecto de grado, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química. (2013). 98 p.
- SOUTSAS, K. et al. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, (2010). Vol. 250, p. 345-350.
- SUTTIPONPARNIT, K. et al. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on Titanium Dioxide nanoparticle dispersion properties. En: *Nanoscale Res Lett*, (2011). Vol. 6, no. 27, p. 1-8.
- TRYBA, B. Immobilization of TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water. En: *Journal Hazardous Materials*, (2008). Vol. 151, p. 623-627.
- VASUKI, T. et al. Synthesis and caracterización of TiO₂ thin film for photocatalytic degradation of textile Dye effluent. En: *International Journal of Recent Scientific Research*, (2015). Vol. 6, p. 3511-3514.
- VELASCO R., E. A. Estudio de la inmovilización de TiO₂ en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidas. Trabajo de investigación para optar el Título de Magister en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. (2014). 107 p.

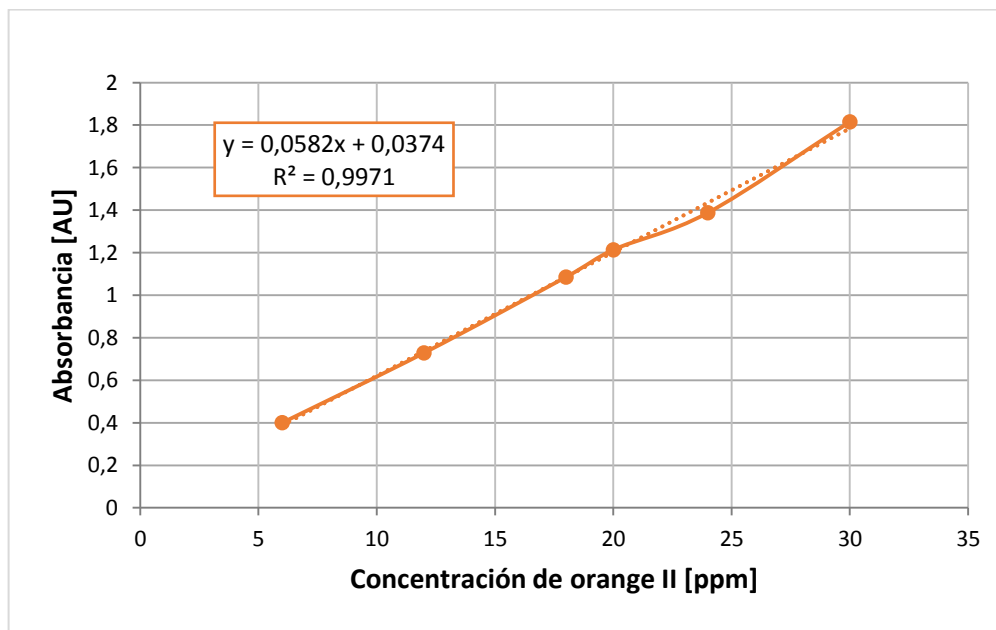
YURANOVA, T., LAUB, D., y KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. En: Catalysys today, (2007). p. 109-117.

YURDAKAL, S. et al. Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size. En: Ind. Eng. Chem. Res, (2007). Vol. 46, no. 23, p. 7620-7626.

ANEXOS

Anexo A. Espectrofotometría de UV-vis

Figura A 1. Curva de calibración para Orange II



Anexo B. Reproducibilidad de fotodegradación para Orange II

Tabla B 1. Reproducibilidad de reacciones para fotodegradación de Orange II

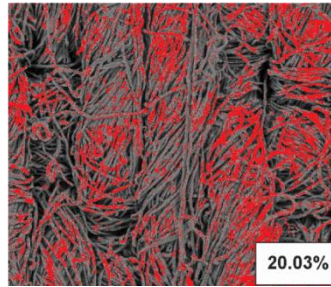
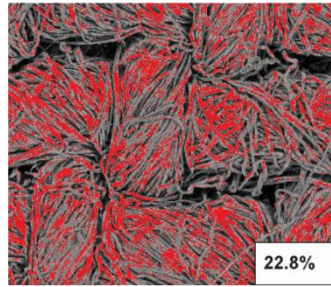
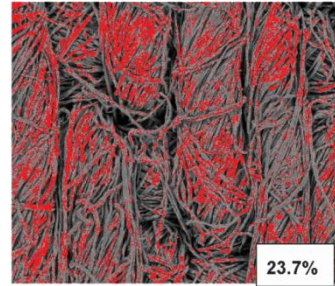
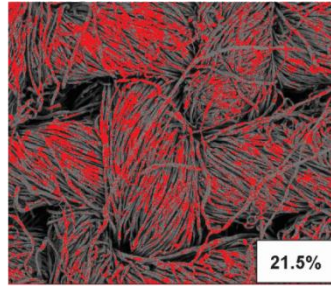
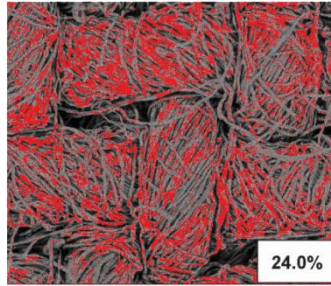
240 min de Reacción			
pH	Concentración [g/l] disponible en suspensión	%degradación	%degradación réplica
3	10	65,25	71,10
	1	83,10	79,78
	0,1	73,26	77,10
	0,01	43,61	52,16
5	10	58,59	58,65
	1	92,01	92,21
	0,1	82,81	84,54
	0,01	37,84	38,95
6,9	10	77,48	73,37
	1	100,00	100,00
	0,1	68,16	71,30
	0,01	24,81	16,68

Anexo C. Análisis para áreas recubiertas en concentraciones de 0,01g/l y 1g/l de TiO_2 en suspensión bajo condicionamiento de pH

Figura C 1. Micrografías SEM a $400\mu\text{m}$ para el estudio de áreas recubiertas por el software *ImageJ*.

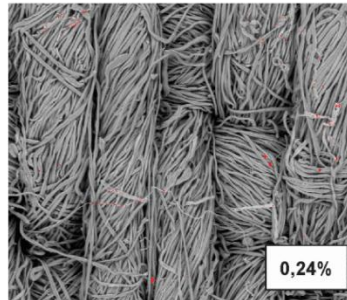
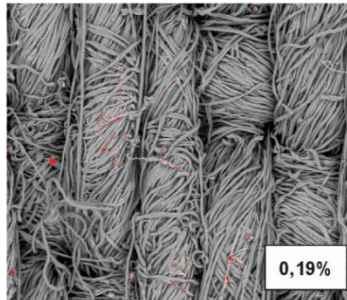
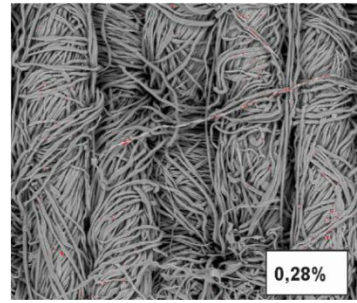
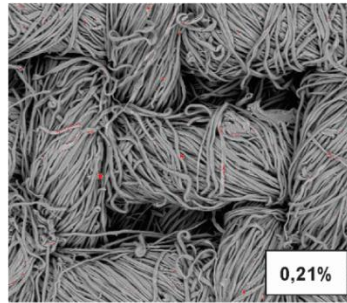
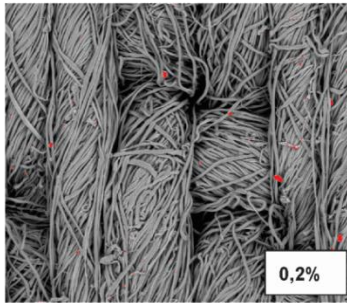


pH3

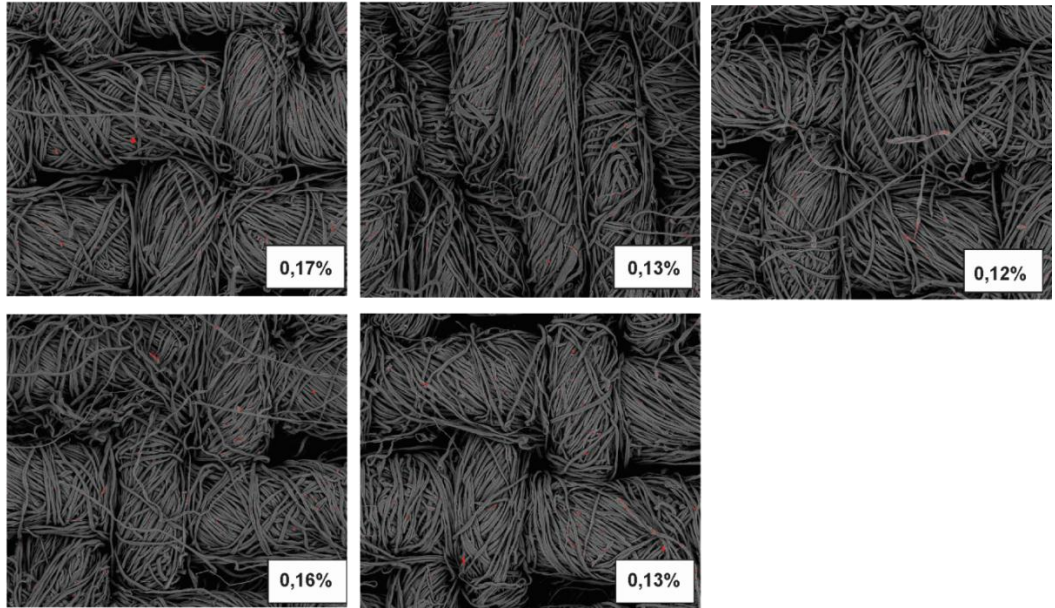


Concentración de 0,01g/l

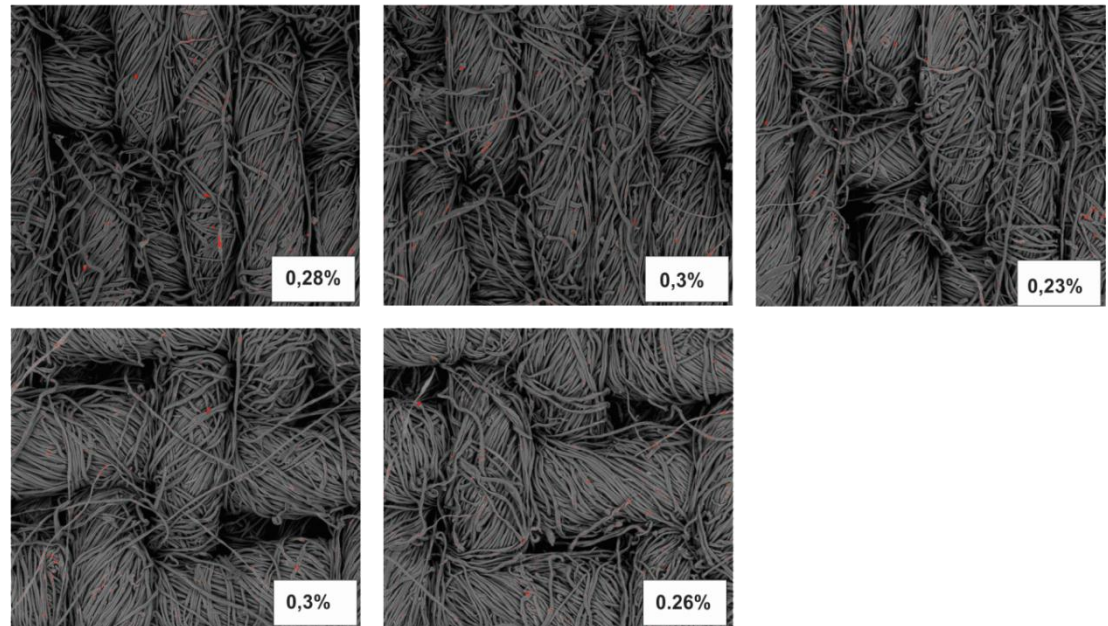
pH6.9



pH5



pH3



Los coeficientes de variabilidad para los porcentajes de área recubiertos de la figura C.1 se presentan a continuación.

Tabla C 1. Coeficientes de variabilidad para las los porcentajes de áreas recubiertas de las concentraciones estudiadas 1 y 0,01g/l a las 3 modificaciones de pH.

		Coeficientes de variabilidad (C _v)		
		3	5	6,9
[]g/l	pH			
1		0,07	0,062	0,049
0,01		0,1	0,16	0,17

Tabla C 2. Desviación estándar para las los porcentajes de áreas recubiertas de las concentraciones estudiadas 1 y 0,01g/l a las 3 modificaciones de pH.

		Desviación estándar		
		3	5	6,9
[]g/l	pH			
1		1,65	0,9	1,066
0,01		0,029	0,021	0,039

Anexo D. Análisis de varianza para tratamiento de datos en la concentración de 1g/l

Análisis de varianza de un solo factor realizado en minitab15 se hizo para determinar si hay una diferencia significativa con el cambio de pH sobre los porcentajes de áreas recubiertas para la concentración que presento mejor distribución y cantidades más uniformes con la variación de pH a partir de los cálculos obtenido por *imageJ* y de un análisis por inspección visual, concentración de 1g/L.

Tabla D 1. Análisis de varianza para estudio de la influencia del pH en la adhesión de TiO₂, 1g/L en suspensión.

Fuente	GL	Suma de Cuadrados	Cuadrado medio	Razon-F	Valor-P
pH	2	146,25	73,13	37,01	7,368*10 ⁻⁶
Total error	12	23,71	1,98		
Total	14	169,96			

$$S = 1,406$$

$$R\text{-cuad.} = 86,05\%$$

$$R\text{-cuad.}(\text{ajustado}) = 83,73\%$$

La tabla muestra un valor-P menor a 0,05 lo que indica que para el intervalo del 95% de confianza, los cambios de pH presentan significancia en el porcentaje área recubierta. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo propuesto simula 86,05% de la variabilidad del área recubierta de los datos obtenidos por el software *imageJ*.