

FIJACIÓN DE TiO<sub>2</sub> SOBRE POLÍMEROS Y SU EVALUACIÓN EN PROCESOS  
DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

ELIZABETH RUEDA BADILLO  
ALEXANDER DÍAZ CAMARGO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2008

FIJACIÓN DE TiO<sub>2</sub> SOBRE POLÍMEROS Y SU EVALUACIÓN EN PROCESOS  
DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

ELIZABETH RUEDA BADILLO  
ALEZANDER DÍAZ CAMARGO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Co-director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2008

***“Mide tu carácter pues este se convierte en tu destino”***

**UPANISHADS**

## DEDICATORIA

*A mi madre y mis hermanos, porque siempre me han apoyado incondicionalmente, a los amigos que estuvieron con migo de forma directa o indirecta apoyándome en todo momento. Este logro es tan mío como de ustedes.*

*Alexander Díaz Camargo*

**DEDICATORIA**

***A Dios, mis padres, mi hermano, mis amigos, y a la memoria  
de Nestor.***

***Elizabeth Rueda Badillo***

## **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS.

A los profesores Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno, por su orientación en el desarrollo de esta investigación.

A todos los miembros del CICAT, por su oportuna colaboración. Especialmente a Camilo Andrés Castro.

A todas aquellas personas que nos brindaron su confianza y apoyo para culminar satisfactoriamente este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN.	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.	6
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.	8
2.1 FIJACIÓN DE $TiO_2$ .	8
2.1.1 Fijación de $TiO_2$ sobre láminas de PET.	8
2.1.2 Fijación de $TiO_2$ sobre láminas de PEBD.	9
2.1.3 Fijación de $TiO_2$ sobre botellas de PET.	10
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE $TiO_2$ SOBRE LAS LÁMINAS.	11
2.2.1 Cantidad de $TiO_2$ Inmovilizado y estabilidad de la película de fotocatalizador.	11
2.2.2 Absorción de luz UV-A.	11
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE $TiO_2$ SOBRE LAS BOTELLAS DE PET.	12
2.4 EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA DE $TiO_2$ LA DEGRADACIÓN DE OR-II.	12
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	14
3.1 FIJACIÓN DE $TiO_2$ .	14
3.1.1 Fijación de $TiO_2$ sobre láminas de PET.	14
3.1.2 Fijación de $TiO_2$ sobre láminas de PEBD.	15
3.2 ABSORCIÓN DE LUZ UV-A.	21
3.3 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $TiO_2$ EN PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.	22
3.3.1 Degradación de la tinta Or-II.	22
3.3.2 Pruebas de reuso en la fotodegradación de Or-II.	23
CONCLUSIONES	26
RECOMENDACIONES	27
BIBLIOGRAFÍA	28

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Fig.1 Destoxificación solar por vía fotocatalítica en una partícula de $\text{TiO}_2$ .	2
Fig.2 $k^*$ en función de la longitud de onda.	7
Fig.3 Representación esquemática de la inmovilización del $\text{TiO}_2$ .	9
Fig.4 Carga de $\text{TiO}_2$ en función de la temperatura de la suspensión.	18
Fig.5 Carga de $\text{TiO}_2$ en función de la $[\text{TiO}_2]$ en la suspensión.	20
Fig.6 Desprendimiento de $\text{TiO}_2$ en función de $[\text{TiO}_2]$ en la suspensión.	20
Fig.7 Carga de $\text{TiO}_2$ en función del tiempo de calentamiento de la suspensión.	21
Fig.8 Fotodegradación de Or-II.	23
Fig.9 Reuso de las películas de $\text{TiO}_2$ en la fotodegradación de Or-II.	24
Fig.10 Partículas de $\text{TiO}_2$ en el polietileno. (1) Superficiales y (2) incrustadas.	25

## LISTA DE TABLAS

		Pag.
Tabla 1	Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.	2
Tabla 2	Óxidos de Titanio en polvo disponibles comercialmente.	7
Tabla 3	Concentraciones a variar de $\text{TiO}_2$ e Isop-OH en la suspensión.	9
Tabla 4	Valores a probar para CS, TCS y TLS.	10
Tabla 5	$\text{TiO}_2$ fijado en el PET a diferentes pHs.	14
Tabla 6	Carga de $\text{TiO}_2$ fijada a diferentes concentraciones de $\text{TiO}_2$ en la suspensión con Isop-OH al 16,67% v/v.	16
Tabla 7	Carga de $\text{TiO}_2$ fijada a diferentes concentraciones de Isop-OH en la suspensión con $\text{TiO}_2$ al 0,83% w/v.	17
Tabla 8	$\text{TiO}_2$ que se desprende según la temperatura de la suspensión.	18
Tabla 9	$\text{TiO}_2$ que se desprende según el tiempo de calentamiento de la suspensión.	22
Tabla 10	% de radiación absorbida y carga de $\text{TiO}_2$ en los materiales.	22

## RESUMEN

TITULO: FIJACIÓN DE  $\text{TiO}_2$  SOBRE POLÍMEROS Y SU EVALUACIÓN EN PROCESOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.\*

AUTOR: RUEDA B., Elizabeth; DÍAZ C. Alexander.\*

PALABRAS CLAVE:  $\text{TiO}_2$ , Fotocatálisis heterogénea, Fotodegradación, PEBD, PET, Or-II.

Se conoce que el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un excelente fotocatalizador para mineralizar contaminantes orgánicos presentes en el agua. Sin embargo se presentan dos problemas, la agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , lo cual disminuye el área disponible para la mineralización; y la necesidad de implementar una etapa de filtración como post-tratamiento, aumentando los costos del proceso de fotocatálisis. Para solucionar tales inconvenientes se encontró que es posible soportar el  $\text{TiO}_2$  en varios soportes, utilizando diversas técnicas para tal fin, algunas costosas y otras económicas. Para tres métodos de inmovilización de  $\text{TiO}_2$ , dos de ellos aplicados a polietileno de baja densidad (PEBD) y uno a tereftalato de polietileno (PET), se realizó un análisis de variables, con el fin de determinar aquellas variables que influyen en la fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre los polímeros. Se obtuvieron tres materiales: "BOT-AC", "PEBD-OH" y "PEBD-CAL", para los cuáles se midió la absorción de la radiación UV-A y se observó su desempeño ante ciclos repetitivos de fotodegradación de Orange-II (Or-II). Aunque inmovilizar el fotocatalizador disminuye la velocidad con que se mineraliza el contaminante, se obtuvieron perfiles de degradación de Or-II aceptables para los tres materiales. Se encontró que existe una relación entre el porcentaje de radiación UV-A absorbido por el material y la cinética de degradación. El material que presentó un mayor desempeño ante ciclos repetitivos de fotodegradación, fue "PEBD-CAL".

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ing. Físico-Químicas. Escuela de Ing. Química. Director: Sonia Giraldo Codirector: Aristóbulo Centeno

## ABSTRACT

TITULO: TiO<sub>2</sub> FIXATION ON POLYMERS AND THEIR EVALUATION IN PHOTOCATALYTIC DEGRADATION PROCESSES.\*

AUTOR: RUEDA B., Elizabeth; DÍAZ C. Alexander.\*\*

PALABRAS CLAVE: TiO<sub>2</sub>, Heterogeneous photocatalysis, Photodegradation, PEBD, PET, Orange-II.

It is well known that titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is an excellent photocatalyst to mineralize organic pollutants present in water. However, using TiO<sub>2</sub> in suspension generates two problems, the TiO<sub>2</sub> particles aggregation that makes lower the available area to mineralization; and the need to implement a filtration stage as a post-treatment, increasing in that way photocatalytic process costs. To solve these inconvenients was found that is possible to support TiO<sub>2</sub> on several supports by various expensive and nonexpensive techniques. For three TiO<sub>2</sub> immobilisation methods, two of them applied to low density polyethylene (PEBD), and the restant method applied to polyethylene terephthalate (PET), an analysis of variables was made to determine the variables who have a high influence in TiO<sub>2</sub> fixation on polymers. Three materials were obtained, "BOT-AC", "PEBD-OH" and "PEBD-CAL", for which was measured the UV-A absorption and were noted their performance in the presence of Orange-II (Or-II) photodegradation repetitive cycles. Although immobilize photocatalyst makes lower mineralization pollutant rate, acceptable Or-II degradation profiles were obtained for three materials. It was found that exists a relationship among UV-A radiation absorption percentage by each material and their degradation kinetics. Who showed the major performance in the presence of Or-II photodegradation repetitive cycles, was "PEBD-CAL".

---

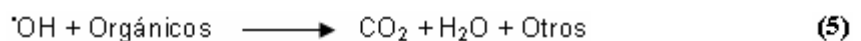
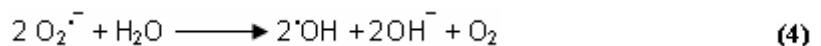
\*Final studies work report.

\*\*Physic-Chemistry Eng. Faculty. Chemical Eng. School. Director: Sonia Giraldo Codirector: Aristóbulo Centeno.

## INTRODUCCIÓN

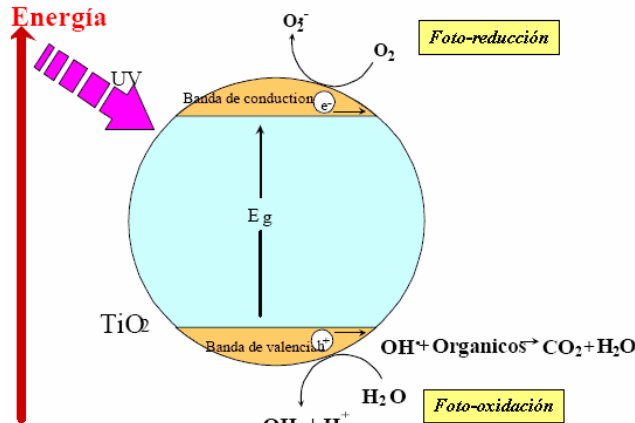
La fotocatalisis heterogénea (FH) es una tecnología aún en estudio, y hace parte de los procesos avanzados de oxidación en los cuáles se generan especies transitorias oxidantes que mineralizan la materia orgánica a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y ácidos inorgánicos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) [1,2].

El proceso de FH según lo proponen SÁNCHEZ et al [3] y PULGARÍN et al [4], sucede cuando un semiconductor en polvo como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en contacto con agua (probablemente en suspensión), se irradia con luz en el ultravioleta cercano de onda larga (UV-A) ( $\lambda = 400 - 320$  nm), absorbiendo energía para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y generar así un par electrón hueco altamente reactivo (Eq. 1). En la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub>, el semiconductor reacciona con el agua para formar radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), altamente oxidantes, normalmente retenidos en la superficie del fotocatalizador, y con un potencial de oxidación de 2.80 V (Eq. 2) [1]. En la banda de conducción, los electrones en exceso probablemente reaccionan con oxígeno para formar radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), no tan reactivos como los radicales  $\cdot\text{OH}$  (Eq. 3) [3]. Los radicales O<sub>2</sub><sup>-</sup> pueden reaccionar con agua, para formar más radicales  $\cdot\text{OH}$  (Eq. 4) [3]. Los radicales  $\cdot\text{OH}$  generados en el proceso de FH, son altamente reactivos en la mineralización de materia orgánica. (Eq. 5) [4].



En la Fig. 1 se presenta un esquema de reacción en una molécula de  $\text{TiO}_2$  cuando es irradiada con luz UV-A [3].

Figura 1. Destoxificación solar por vía fotocatalítica en una partícula de  $\text{TiO}_2$ .



Fuente: SÁNCHEZ, Benigno; CARDONA, Ana; ROMERO, Manuel. Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana: Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos en fase gas. Madrid: CYTED, 1998.

La velocidad de oxidación en la FH se incrementa por la participación de radicales, principalmente el radical  $\cdot\text{OH}$ . Este radical, posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6 - 10^{12}$  veces más rápido que otros oxidantes como el  $\text{O}_3$ . La Tabla 1 presenta los potenciales de oxidación de diversos agentes oxidantes, y muestra que el radical  $\cdot\text{OH}$ , luego del flúor, es el oxidante más energético [5].

Tabla 1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Agente oxidante	$E^0$ (V, 25°C)
Fluor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36

Fuente: DOMENECH, Xavier; JARDIN, Wilson; LITTER, Marta. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. La plata: CYTED, 2001. 3 p.

Cuando se utiliza el  $\text{TiO}_2$  suspendido, el proceso es eficiente debido al área del fotocatalizador disponible para la mineralización [6]. Sin embargo, se presentan ciertos inconvenientes: la agregación del  $\text{TiO}_2$  durante el proceso (que puede afectar negativamente la eficiencia por la disminución del área disponible para la mineralización) [7], y la necesidad de implementar una costosa etapa de filtración como post-tratamiento [2]. Con el fin de solucionar los inconvenientes mencionados el fotocatalizador puede ser inmovilizado sobre un soporte sólido, de tal forma que la interacción con este sea benéfica o inocua [7].

Existen diversas técnicas que permiten inmovilizar el fotocatalizador en forma de películas delgadas, fijándolo a partir de un polvo preparado o cubriendo el soporte por generación del catalizador *in situ*, o como resultado de una transformación física y química [2]. Entre las técnicas de inmovilización se encuentran: *dip coating*, deposición electroforética [8], *spray coating* [7], reacción química desde vapor (CVD) [2], y otras a las cuáles no se les atribuye un nombre específico [9, 10, 11]. Algunos soportes utilizados son: acero inoxidable, metal de titanio, vidrio cubierto de óxido de estaño [8], películas de polietileno de baja densidad (PEBD) [9, 12], películas de polipropileno [12], tereftalato de polietileno (PET) [11], fibra de vidrio [13, 14], papel [15], sílice [16].

Fijar el fotocatalizador sobre soportes sólidos, elimina los problemas que se presentan por el uso del  $\text{TiO}_2$  suspendido, pero genera uno nuevo, la disminución de la eficiencia fotocatalítica del proceso [17], la cuál se ha relacionado con:

- 1 La disminución del área activa disponible para la mineralización [6].
- 2 El aumento en la recombinación de pares electrón-hueco por la presencia de iones ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) a causa del tratamiento térmico en el proceso de inmovilización del  $\text{TiO}_2$ . La presencia de iones depende del soporte utilizado [14].

Cuando se diseña un proceso basado en el uso de fotocatalizadores soportados se debe tener en cuenta que:

- 1 El soporte no reaccione con ningún compuesto que se encuentre en el medio a descontaminar [7].
- 2 Se minimice en lo posible, o se elimine la recombinación de pares electrón-hueco [14].
- 3 El costo del soporte y de la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  no supere los costos del post-tratamiento de filtración necesario si el  $\text{TiO}_2$  se usara suspendido.
- 4 La película de  $\text{TiO}_2$  sea lo suficientemente estable como para que se puedan procesar volúmenes importantes de fluido contaminado sin que se desprenda del soporte [9].
- 5 La cinética de mineralización no disminuya drásticamente al inmovilizar el  $\text{TiO}_2$  [7].

En este trabajo, se analiza la eficiencia del proceso de fotodegradación de una molécula modelo (Orange-II), realizado en “fotorreactores” (botellas de PET) de bajo costo, cuando se utiliza el fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) inmovilizado en el mismo “fotorreactor” y en láminas de PEBD. Los métodos de fijación utilizados para inmovilizar el  $\text{TiO}_2$  se escogieron por su bajo costo y su aplicación simple. Para cada uno de los métodos se realizaron pruebas preeliminares para determinar las variables que intervienen en la fijación del  $\text{TiO}_2$  sobre los polímeros. Los soportes PET y PEBD se eligieron por presentar las siguientes características:

- 1 Bajo costo.
- 2 No se disuelve ni reacciona con el medio a descontaminar [18].
- 3 Por ser polímeros, la presencia de impurezas en el material son mínimas, por tanto, se minimiza la recombinación de pares electrón-hueco [19, 7].
- 4 Baja densidad y peso, en comparación con metales u otros materiales como los cerámicos [20].
- 5 No son tóxicos [18, 20].

- 6 Su transparencia (PET) o semitransparencia (PEBD) son consecuencia de una cristalinidad no superior al 60% [20].

El presente trabajo se realizó en el centro de investigación de catálisis “CICAT”, y está enmarcado en el proyecto de investigación “Desarrollo e implementación de procesos heliofotocatalíticos para potabilización de aguas en pequeñas comunidades de Santander” Colciencias-UIS.

## 1. CONCEPTOS TEORICOS

En la actualidad, la FH ha sido investigada en: la degradación fotocatalítica de una gran cantidad de contaminantes orgánicos que generalmente pueden encontrarse en el agua, como el ácido gálico [6]; la limpieza de suelos contaminados con lindano [21]; y la inactivación fotocatalítica de microorganismos como *Escherichia coli* (*E coli*), *Pseudomonas aeruginosa*, *Saccharomyces cerevisiae* y muchos otros [22, 23].

Tennakone et al [19] mostraron que el utilizar el  $\text{TiO}_2$  fijo sobre un soporte polimérico, permite degradar el fenol presente en una solución acuosa. Además Kiwi et al [9] reportaron que el utilizar  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre láminas de PEBD en un proceso fotocatalítico, permite degradar la tinta Orange-II (Or-II) (ampliamente usada en la industria), aunque en un tiempo mayor que cuando se utiliza  $\text{TiO}_2$  suspendido, debido a una disminución del área disponible para la absorción del Or-II en el  $\text{TiO}_2$  y su posterior mineralización. Litter et al [10] presentaron un estudio sobre la adherencia y estabilidad de la película de  $\text{TiO}_2$  inmovilizada sobre diversos materiales económicos, y su desempeño en la degradación de 4-clorofenol y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, obteniendo una mayor actividad fotocatalítica cuando se usaron botellas de PET como soporte.

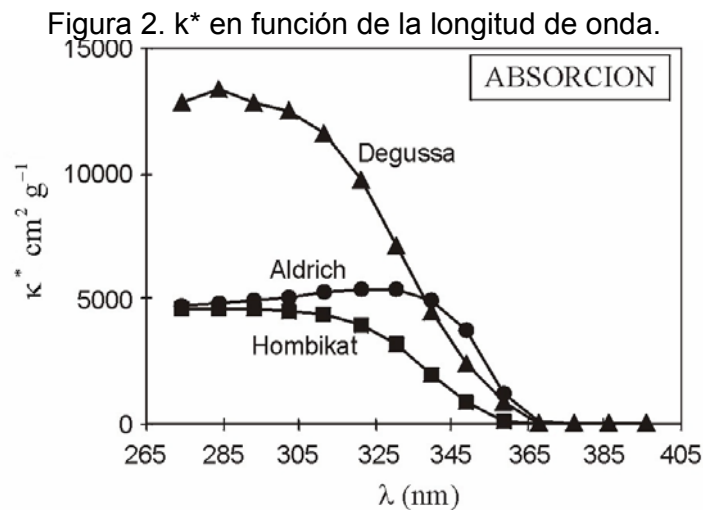
La tinta Or-II es ampliamente utilizada para dar color a los polímeros y en la industria textil [24, 25]. Posee una alta estabilidad, por tanto las aguas residuales de las industrias contaminadas con este compuesto, no pueden ser tratadas mediante cloración, además, su tamaño de partícula hace la separación por filtración con membrana un proceso muy lento y costoso, y la biodegradación genera sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas [7, 24, 25]. En el mercado existen diversos proveedores que ofrecen  $\text{TiO}_2$  particulado, la Tabla 2 [7] resume algunas de sus propiedades.

La Fig. 2 [26] muestra el coeficiente específico de absorción ( $k^*$ ) para el  $TiO_2$  Degussa P-25, Aldrich y Hombikat, medido en un intervalo de concentraciones entre 0,1 y 1,0 g/L en el rango de longitudes de onda entre 275 nm y 405 nm. Según la Fig. 2, la absorción de radiación se presenta en el siguiente orden: Degussa P-25 > Aldrich > Hombikat; indicando que la marca de  $TiO_2$  Degussa P-25 es la más adecuada para usarse en un proceso fotocatalítico que se active con luz UV-A ( $\lambda = 400 - 320$  nm) [26].

Tabla 2. Óxidos de Titanio en polvo disponibles comercialmente.

Proveedor	Diámetro de partícula (nm)	Área superficial por unidad de masa ( $m^2/g$ )
Aldrich	150 – 200	9,6
Merck	100 – 200	10
Fisher	100 – 300	8,8
Fluka	100 – 400	9,2
Degussa P-25	30 – 90	48
Hombikat	80 – 100	352
Kemira 5-230	---	230

Fuente: RODRIGUEZ, J.; CANDAL, R.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. Solar Safe Water: El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Argentina, 2005.



Fuente: CASSANO, A.; ALFANO, O.; BRANDI, R.; MARTÍN, C. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Diseño de reactores para fotocatalisis: conceptos fundamentales. La Plata: CYTED, 2001.

## 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la inmovilización sobre PET y LDPE de  $\text{TiO}_2$ , así como el procedimiento de caracterización y pruebas fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  inmovilizado.

### 2.1 FIJACIÓN DE $\text{TiO}_2$ .

Se llevaron a cabo pruebas preeliminares sobre láminas de PET y LDPE para determinar las variables que influyen en la fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre los polímeros, y así elegir el valor de cada una para inmovilizar el fotocatalizador en las láminas y botellas a utilizar en la pruebas de caracterización y degradación fotocatalítica de la tinta Or-II.

Cada una de las pruebas preeliminares se realizó por duplicado, y su resultado se expresó como el promedio aritmético de los dos datos obtenidos.

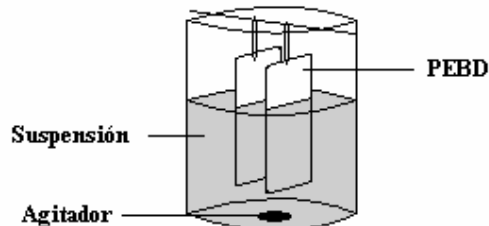
**2.1.1 Fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de PET.** Se cortaron 2 láminas de 11,5 x 7  $\text{cm}^2$  de PET, a partir de botellas de 2,5 L de bebidas carbonatadas de varias marcas. Las láminas se lavaron con agua y jabón. Se prepararon 1000 mL de agua desionizada y microfiltrada (DyM) acidificada con ácido perclórico (" $\text{HClO}_4$ ", 65%, Carlo Erba) a un pH de 2. Se introdujeron las láminas de PET en el recipiente con agua acidificada por 8h. Las láminas se sujetaron con pinzas, se lavaron dos veces con agua DyM, y 20 mL de una suspensión de  $\text{TiO}_2$  se pasaron dos veces por cada una de sus caras. Finalmente la lámina se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h.

El pH se escogió como variable a analizar, por tanto, la fijación de  $\text{TiO}_2$  en láminas de PET se repitió para valores de pH de 2,5, 4 y 6.

**2.1.2 Fijación de TiO<sub>2</sub> sobre láminas de PEBD.** Los siguientes dos métodos de fijación de TiO<sub>2</sub> se aplicaron a las láminas de PEBD.

1. Se cortaron 2 láminas de PEBD (CARLIXPLAST, Calibre 6, Punto de fusión de 105 °C y densidad de 0.92 g/cm<sup>3</sup> [18, 20]) de 5 X 8 cm<sup>2</sup>, las cuáles se lavaron con agua y secaron. Se prepararon de 150 a 220 mL de una suspensión acuosa, con agua DyM, isopropanol (“Isop-OH”, 98%, MERCK) y TiO<sub>2</sub>, con concentraciones de 16,67 % v/v para el isopropanol y 0,83 % w/v para el TiO<sub>2</sub>. La suspensión se dejó reposar por 24 h. Se colocó la suspensión bajo agitación magnética constante, y se introdujeron las láminas en la suspensión por 10 h como se muestra en la Fig. 3.

Figura 3. Representación esquemática de la inmovilización del TiO<sub>2</sub>.



Fuente: Los Autores.

Las láminas se retiraron de la suspensión, se dejaron reposar por 30 min a temperatura ambiente, y se llevaron a una estufa eléctrica a una temperatura de 80°C por 5 h.

Las concentraciones de Isop-OH y de TiO<sub>2</sub> se escogieron como variables para analizar su influencia sobre la cantidad de TiO<sub>2</sub> que se adhiere al PEBD; por tanto, el procedimiento de fijación se repitió para las concentraciones de Isop-OH y TiO<sub>2</sub> que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones a variar de TiO<sub>2</sub> e Isop-OH en la suspensión.

[TiO <sub>2</sub> ] (% w/v)	[Isop-OH] (% v/v)
1,00	2,44
1,25	9,09
2,08	23,08
	28,57

Fuente: Los Autores.

2. Se cortaron 2 láminas de PEBD de 5 X 8 cm<sup>2</sup>, las cuáles se lavaron con agua y secaron. Se prepararon 220 mL de una suspensión acuosa de 5 g/L de TiO<sub>2</sub>. Se colocó la suspensión bajo agitación magnética constante, y se introdujeron las láminas en la suspensión por 4 h como se muestra en la Fig. 3. Se calentó la suspensión por 1 h a 75 °C en presencia de las láminas de PEBD. Finalmente el polímero se retiró de la suspensión y se secó a 80°C por 2 h.

Se escogieron como variables para analizar su influencia sobre la cantidad de TiO<sub>2</sub> que se adhiere al PEBD: la concentración de la suspensión (CS), la temperatura a la cuál se calienta la suspensión (TCS) y el tiempo de calentamiento de la suspensión (TLS), por tanto, el procedimiento de fijación se repitió para los valores de TCS, CS y TLS que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores a probar para CS, TCS y TLS.

CS (g/L)	TCS (°C)	TLS (h)
1	40	0,5
3	54	1,5
7	65	2,0
10	80	3,0
15		

Fuente: Los Autores.

**2.1.3 Fijación de TiO<sub>2</sub> sobre botellas de PET.** Se llenaron 2 Botellas de PET de 660 mL con agua DyM acidificada a un pH de 2,5 y se dejaron en contacto por 8 h. Se vació el agua de las botellas, se enjuagaron dos veces con agua DyM y se secaron. Se introdujeron en cada una de las botellas 20 ml de suspensión acuosa de TiO<sub>2</sub> con una concentración de 20 g/L, y las botellas se giraron hasta que la totalidad del área interna estuvo cubierta con la suspensión. La suspensión restante se retiró de las botellas, y éstas se dejaron secar por 24 h.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE TiO<sub>2</sub> SOBRE LAS LÁMINAS.**

**2.2.1. Cantidad de TiO<sub>2</sub> Inmovilizado y estabilidad de la película de fotocatalizador.** Se pesaron las láminas de los polímeros, haciendo uso de una balanza analítica de cuatro cifras decimales en g, marca SARTORIOUS, antes y después que se inmovilizara TiO<sub>2</sub> en su superficie, y también después de realizar una prueba de estabilidad a las láminas con TiO<sub>2</sub> inmovilizado. La prueba de estabilidad consistió en colocar 5 cm<sup>2</sup> de lámina por segundo, bajo un chorro de agua con un caudal de 0,22 L/s y una altura (distancia entre la tubería de salida del agua y la lámina) de 24 cm.

**2.2.2 Absorción de luz UV-A.** Esta prueba se realizó a una lámina de PET y una de PEBD sin TiO<sub>2</sub>, y a tres láminas con TiO<sub>2</sub> luego de aplicarles la prueba de estabilidad. Las láminas con TiO<sub>2</sub>, dos de PEBD y una de PET, fueron tratadas en la inmovilización del fotocatalizador a las siguientes condiciones:

1 PEBD:

- [TiO<sub>2</sub>] = 0,83 %w/v, [Isop-OH] = 16,67 %v/v. La lámina se denominó "PEBD-OH".
- CS = 0,5 g/L, TCS = 85°C, TLS = 1,5 h. La lámina se denominó "PEBD-CAL".

2 PET: Tratada a un pH = 2,5. La lámina se denominó "PET-AC".

Para la prueba se utilizó un radiómetro UV-A marca ACADUS, y una cámara de radiación solar simulada (Suntest CPS+) marca ATLAS, que posee: un sensor de temperatura con una sensibilidad entre 35 y 100°C, una lámpara de Xenón, y un filtro que permite la emisión de luz entre 300 y 800 nm, donde el 7% de los fotones entre 300 y 400 nm corresponden a luz UV-A. Sobre el sensor del radiómetro se dispuso un cilindro de cartulina negra en forma vertical, del mismo diámetro del sensor y con una altura de 10 cm. Se colocaron el sensor y el cilindro dentro de la cámara Suntest CPS+. La temperatura e intensidad de la luz dentro de la cámara se ajustaron a 35°C y 450 W/m<sup>2</sup> respectivamente.

La medida de la radiación UV-A se realizó en tres casos. En el primero, sin ningún material sobre el cilindro de cartulina negra; en el segundo, con cada una de las láminas de polímeros sin TiO<sub>2</sub>; y en el tercero con las láminas “PET-AC”, “PEBD-OH” y “PEBD-CAL”.

### **2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE TiO<sub>2</sub> SOBRE LAS BOTELLAS DE PET.**

La cantidad de TiO<sub>2</sub> inmovilizado en la botella, se obtuvo a partir de una aproximación matemática al multiplicar el área interna de la botella por la cantidad de TiO<sub>2</sub> por cm<sup>2</sup> inmovilizado en la lámina “PET-AC”, que al igual que la botella, fue tratada con agua DyM acidificada con HClO<sub>4</sub> a un pH de 2,5. El área de la botella se calculó con base en las formas geométricas que presenta, tales como cilindro y cono.

Se realizaron dos pruebas de estabilidad de forma consecutiva, a cada una de las botellas con TiO<sub>2</sub> inmovilizado. En la primera prueba se introdujeron 100 mL de agua DyM en la botella, que se agitaron vigorosamente de forma manual por 30 s. En la segunda prueba las botellas se llenaron hasta la mitad con agua DyM, y se colocaron por 20 min en un agitador horizontal termostatado a 60 rpm y a una temperatura de 40°C. A las botellas con TiO<sub>2</sub> inmovilizado, luego de aplicarles las dos pruebas de estabilidad se les denominó “BOT-AC”.

### **2.4 EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA DE TiO<sub>2</sub> EN LA DEGRADACIÓN DE OR-II.**

Se realizaron pruebas para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales: “PEBD-OH”, “PEBD-CAL” y “BOT-AC”.

Se usaron botellas de PET de 330 mL como “fotorreactores”. Se cortaron láminas de “PEBD-OH” y “PEBD-CAL”, con un área tal que las dos láminas tuvieran la misma cantidad de TiO<sub>2</sub> inmovilizado que “BOT-AC”. Se tomó como

patrón de comparación la degradación de Or-II alcanzada con  $\text{TiO}_2$  suspendido. La cantidad de  $\text{TiO}_2$  en suspensión corresponde a la cantidad fijada en "BOT-AC", y en las láminas luego que estas fueran cortadas. La irradiación de la solución se realizó bajo agitación magnética constante (con la ayuda de un plancha multiposiciones), donde la intensidad de luz y temperatura dentro de la cámara de simulación solar fueron de  $450 \text{ W/m}^2$  y  $35^\circ\text{C}$  respectivamente. La concentración de Or-II, en cada una de las muestras tomadas al iniciar el proceso de irradiación y durante este en intervalos de una hora, se siguió en un espectrofotómetro UV-visible Hewlett-Packard modelo 8453, a una banda de absorción de 486 nm.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de la inmovilización sobre PET y LDPE de  $\text{TiO}_2$ ; así como la caracterización, pruebas fotocatalíticas y de reuso de la película de fotocatalizador.

#### 3.1 FIJACIÓN DE $\text{TiO}_2$ .

##### 3.1.1 Fijación de $\text{TiO}_2$ sobre láminas de PET.

Tabla 5.  $\text{TiO}_2$  fijado en el PET a diferentes pHs.

pH	$\text{TiO}_2$ antes de la prueba de estabilidad (mg)	$\text{TiO}_2$ después de la prueba de estabilidad (mg)	Desprendimiento de $\text{TiO}_2$ por la prueba de estabilidad (mg)
1	3,5	3,0	0,5
2	3,5	3,5	0,0
2,5	3,6	3,6	0,0
4	3,9	3,7	0,2
6	4,2	3,7	0,5

Fuente: Los Autores.

En la Tabla 5 se muestra la cantidad de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en las láminas de PET, antes y después de realizarles una prueba de estabilidad, para cada uno de los valores de pH probados. Puesto que la película de  $\text{TiO}_2$  pretende utilizarse en soluciones acuosas, la prueba de estabilidad se aplicó con el fin de simular el efecto de la abrasión mecánica producida por el agua. Se observa que la cantidad de  $\text{TiO}_2$  sobre la lámina antes de la prueba de estabilidad, disminuye a medida que disminuye el pH del agua acidificada. Luego de aplicar la prueba de estabilidad, las películas que presentaron un menor desprendimiento de  $\text{TiO}_2$  fueron aquellas obtenidas sobre las láminas tratadas con pH de 2 y 2,5, presentándose una mayor carga de fotocatalizador para un pH de 2,5. Según lo anterior, el pH de 2,5 es el más adecuado para tratar el PET, y obtener una película de  $\text{TiO}_2$  que puede ser usada para degradar o desinfectar en medio acuoso. Pascoe et al [27] realizaron pruebas en cuanto al

efecto del pH sobre el ángulo de contacto del PET y el PVC (polivinil cloruro) y concluyeron que al ser tratados los polímeros con una solución ácida (HCl), el ángulo de contacto disminuye con el aumento del pH de la solución tratante a causa de la presencia de grupos funcionales ácidos en la superficie del polímero, los cuáles hacen mas ionizada la superficie polimérica a medida que aumenta el pH de la solución. La mayor ionización de la superficie polimérica con el aumento del pH, coincide con los resultados obtenidos, puesto que a un mayor pH existiría una mayor cantidad de grupos funcionales ácidos, que a su vez permiten fijar una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  al PET.

**3.1.2 Fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de PEBD.** Los resultados del análisis de variables en el método de inmovilización de  $\text{TiO}_2$  que utiliza una suspensión acuosa de Isop-OH y  $\text{TiO}_2$ , se muestran en las Tablas 6 y 7.

En la Tabla 6 se presenta como se afecta la carga de  $\text{TiO}_2$ , con la variación de la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión. En este caso y en todo el estudio, la prueba de estabilidad cumple con el objetivo mencionado en los resultados de la fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de PET. La carga de  $\text{TiO}_2$  se expresa en mg de  $\text{TiO}_2$  por  $\text{cm}^2$  de PEBD. Se observa que a medida que aumenta la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión, disminuye la carga de  $\text{TiO}_2$  y aumenta el desprendimiento del mismo. Puesto que para los procesos de fotodegradación, no solo es importante la carga de fotocatalizador en el soporte a utilizar, sino también, la estabilidad de la película de  $\text{TiO}_2$  ante la abrasión mecánica del agua, la concentración de  $\text{TiO}_2$  más adecuada se encuentra entre 0,42 y 1,25 % w/v [10]. Kiwi et al [9] realizaron estudios de microscopía de transmisión electrónica y microscopía de escanéo electrónico a una lámina de PEBD tratada con Isop-OH y calentada a  $180^\circ\text{C}$  por una hora, y dedujeron a partir de observar una pequeña película sobre el polietileno, que al Isop-OH entrar en contacto con aire atmosférico, este inserta algunos grupos -O- en la superficie del polietileno que permiten que se fijen las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Al mantener la concentración de Isop-OH constante, la cantidad de grupos -O- en la superficie del polímero no se altera, por tanto al incrementar la concentración

de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión se esperaría que se incrementara la carga de  $\text{TiO}_2$  o que al menos esta se mantuviera constante, pero por el contrario, tiende a disminuir. Según lo anterior se puede inferir que el incrementar la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión desestabiliza algunos grupos -O- en la superficie del PEBD, disminuyendo así la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre el polímero.

Tabla 6. Carga de  $\text{TiO}_2$  fijada a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión con Isop-OH al 16,67% v/v.

[ $\text{TiO}_2$ ] (% w/v)	Carga de $\text{TiO}_2$ (mg $\text{TiO}_2/\text{cm}^2$ PEBD)		
	Antes de la prueba de estabilidad.	Después de la prueba de estabilidad.	Desprendida por la prueba de estabilidad.
0,17	0,0596	0,0575	0,0019
0,42	0,0612	0,0562	0,0051
1,25	0,0623	0,0519	0,0104
2,08	0,0584	0,0470	0,0113

Fuente: Los Autores.

En la Tabla 7 se presenta como se afecta la carga de  $\text{TiO}_2$ , con la variación de la concentración de Isop-OH en la suspensión. Se observa que la carga de  $\text{TiO}_2$  antes y después de la prueba de estabilidad disminuye con el aumento de la concentración de Isop-OH. La lámina que presenta un mayor desprendimiento de fotocatalizador, es la tratada con Isop-OH al 16,67% w/v, esta concentración muestra la mayor carga de  $\text{TiO}_2$  sobre la lámina después de la prueba; por tanto, este valor de Isop-OH como el más adecuado para tratar el PEBD. Aunque la fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre el PEBD ocurre por algunos grupos que genera el Isop-OH, incrementar su concentración en la solución, no permite incrementar la fijación de  $\text{TiO}_2$  sobre el polímero, por tanto, se supone que existe un equilibrio entre el PEBD y el Isop-OH para una concentración de 16,67 %w/v que permite generar la mayor cantidad de grupos -O-, y así, fijar la mayor carga de  $\text{TiO}_2$  al polímero.

Tabla 7. Carga de TiO<sub>2</sub> fijada a diferentes concentraciones de Isop-OH en la suspensión con TiO<sub>2</sub> al 0,83% w/v.

[Isop-OH] (%v/v)	Carga de TiO <sub>2</sub> (mg TiO <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup> PEBD)		
	Antes de la prueba de estabilidad.	Después de la prueba de estabilidad.	Desprendida por la prueba de estabilidad.
16,67	0,3098	0,1078	0,2019
20,00	0,1028	0,1028	0,0000
23,08	0,0891	0,0831	0,0059
28,57	0,0387	0,0381	0,0009

Fuente: Los Autores.

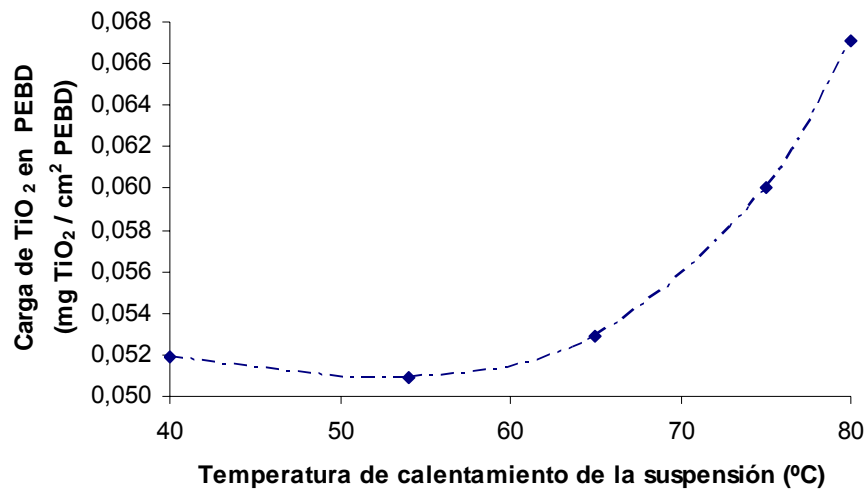
Los resultados del análisis de variables en el método de inmovilización de TiO<sub>2</sub> que utiliza calentamiento y una suspensión acuosa de TiO<sub>2</sub>, se muestran en las Figuras 5, 6, 7 y 8, y Tablas 8 y 9.

En la Fig. 4 se presenta la variación de la carga de TiO<sub>2</sub> en las láminas de PEBD con el aumento de la temperatura de calentamiento de la suspensión, luego de aplicar la prueba de estabilidad. Se observa que la carga de TiO<sub>2</sub> permanece casi constante hasta que la suspensión alcanza una temperatura cercana a los 65°C. A partir de esta temperatura, la carga de TiO<sub>2</sub> en la lámina de PEBD se incrementa con la temperatura, hasta que la suspensión alcanza los 80°C, esta temperatura corresponde a la temperatura máxima permisible (TMP) del PEBD. Cuando un polímero sobrepasa la TMP, este empieza a ablandarse por el aumento del movimiento de las cadenas poliméricas, cambiando su área superficial, la cuál en este caso, es esencial mantenerla constante antes, durante y después de la fijación de TiO<sub>2</sub> con el fin de calcular la carga de fotocatalizador sobre el PEBD [28]. Como ya se mencionó el PEBD es un polímero, y para este, el movimiento de las cadenas conformadas por monómeros ocurre por el aumento del espaciamiento entre cadenas [28]. En los polímeros al espaciamiento intermolecular se le denomina “volumen libre”. El presente procedimiento de fijación, utiliza el aumento de la temperatura del polímero, con el fin de aumentar el volumen libre en la lámina de PEBD y así poder fijar las partículas de TiO<sub>2</sub>. Por tanto al polímero encontrarse a una mayor temperatura, mayor será su volumen libre y por tanto mayor el número de partículas que puedan fijarse a la lámina del polímero, incrementando así la cantidad de TiO<sub>2</sub> fijada.

En la Tabla 8 se muestra la cantidad de  $\text{TiO}_2$  que se desprende de la lámina de PEBD por la prueba de estabilidad. Se observa que el desprendimiento de  $\text{TiO}_2$  aumenta junto con la temperatura de la suspensión, lo cuál nos permite inferir que la resistencia a la abrasión mecánica del agua por la película de  $\text{TiO}_2$  aumenta con la temperatura de calentamiento de la suspensión.

Según la Tabla 8 y la Fig. 4, la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  es la más adecuada para lograr una película de  $\text{TiO}_2$  que pueda ser utilizada en la desinfección fotocatalítica en medio acuoso.

Figura 4. Carga de  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura de la suspensión.



Fuente: Los Autores.

Tabla 8.  $\text{TiO}_2$  que se desprende según la temperatura de la suspensión.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Carga de $\text{TiO}_2$ que se desprende por la prueba de estabilidad. (mg $\text{TiO}_2/\text{cm}^2$ PEBD)
40	0,0064
54	0,0083
65	0,0026
75	0,0124
80	0,0280

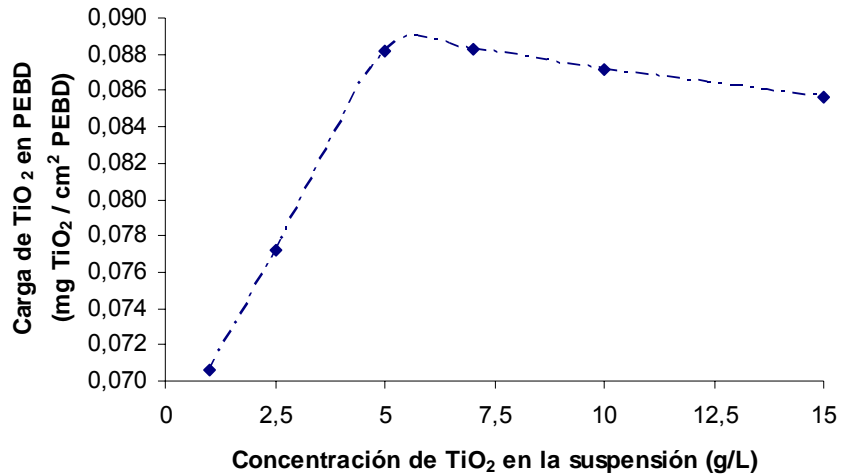
Fuente: Los Autores.

En la Fig. 5 se presenta la variación de la carga de  $\text{TiO}_2$  en la lámina de PEBD con el aumento de la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la suspensión, luego de aplicar la prueba de estabilidad. Se observa que la carga de  $\text{TiO}_2$  en el PEBD aumenta linealmente con la concentración de la suspensión de  $\text{TiO}_2$ , hasta alcanzar una concentración de 5 g/L, en la cuál, empieza a disminuir la carga con el aumento en la concentración de la suspensión acuosa. El incrementar la concentración de la suspensión permite que cada vez un mayor número de partículas puedan quedar atrapadas en el volumen libre, pero ya que el volumen libre aumenta con la temperatura y esta permanece constante, existe un límite de partículas que pueden quedar atrapadas a cierta temperatura, este número límite de partículas se alcanza con una concentración de la suspensión de 5 g/L [28].

En la Fig. 6 se presenta el desprendimiento de fotocatalizador con el aumento de la concentración de la suspensión de  $\text{TiO}_2$ . Esta figura muestra que el desprendimiento de  $\text{TiO}_2$  sigue una función de orden 3, y que entre los cuatro puntos que conforman la gráfica, el desprendimiento para una concentración de 5 g/L no corresponde al mayor valor, pudiéndose decir que la película de  $\text{TiO}_2$  obtenida a tal concentración, presenta cierta resistencia ante la abrasión provocada por el agua.

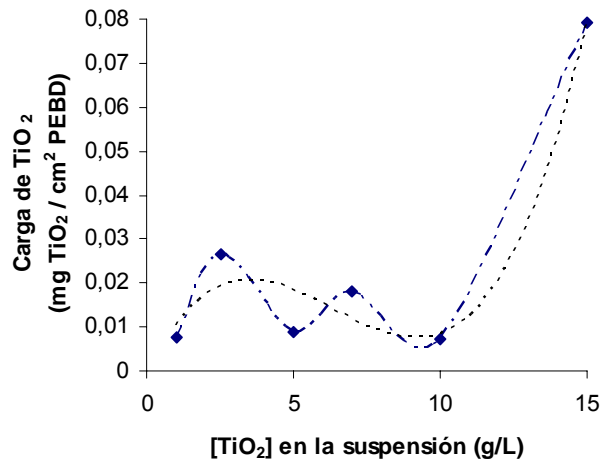
Según lo mostrado en las Figuras 5 y 6, la concentración de 5 g/L es la más adecuada para inmovilizar  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de PEBD que puedan ser utilizadas en la fotodegradación y en medio acuoso.

Figura 5. Carga de  $\text{TiO}_2$  en función de la  $[\text{TiO}_2]$  en la suspensión.



Fuente: Los Autores.

Figura 6. Desprendimiento de  $\text{TiO}_2$  en función de  $[\text{TiO}_2]$  en la suspensión.



Fuente: Los Autores.

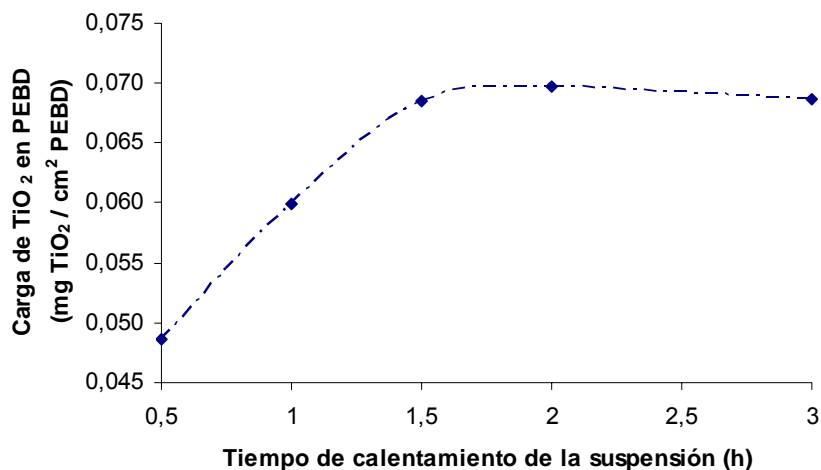
En la Fig. 7 se presenta la variación de la carga de  $\text{TiO}_2$  en las láminas de PEBD con el aumento del tiempo de calentamiento de la suspensión, luego de aplicar la prueba de estabilidad. Se observa que la carga de  $\text{TiO}_2$  aumenta linealmente con el tiempo hasta 1,5 h. A partir de ese punto la carga de fotocatalizador disminuye muy poco con el aumento del tiempo de calentamiento, permaneciendo casi constante. Cuando una lámina de polímero se calienta, hasta que esta no alcance una temperatura homogénea en la

película, no se detendrá el aumento del volumen libre [28]. Según lo anterior, la homogeneidad térmica en el PEBD a 75°C, se alcanza luego de 1,5 h. Antes que esto suceda, el aumento progresivo del volumen libre permite fijar cada vez más una mayor carga de TiO<sub>2</sub> en el PEBD.

En la Tabla 9 se muestra la carga de TiO<sub>2</sub> que se desprende por la prueba de estabilidad. Se aprecia, que a medida que aumenta el tiempo de calentamiento aumenta el desprendimiento de TiO<sub>2</sub>, alcanzándose para la lámina tratada por 1,5 h, un desprendimiento intermedio en los valores obtenidos para las películas logradas entre 1,5 y 3 h de calentamiento, y ya que la prueba de estabilidad simula la abrasión mecánica del agua, el desprendimiento obtenido indica que la película de TiO<sub>2</sub> lograda al tratar la lámina de PEBD a 1,5 h tiene cierta ante tal suceso.

Los resultados de la Fig 7 y la Tabla 9, permiten inferir que un tiempo de calentamiento de 1,5 h es el adecuado para obtener películas de TiO<sub>2</sub>, que pretenden usarse en pruebas fotocatalíticas en medio acuoso.

Figura 7. Carga de TiO<sub>2</sub> en función del tiempo de calentamiento de la suspensión.



Fuente: Los Autores.

Tabla 9.  $\text{TiO}_2$  que se desprende según el tiempo de calentamiento de la suspensión.

Tiempo (h)	Carga de $\text{TiO}_2$ que se desprende por la prueba de estabilidad (mg $\text{TiO}_2/\text{cm}^2$ PEBD)
0,5	0,0028
1,0	0,0051
1,5	0,0524
2,0	0,0279
3,0	0,1109

Fuente: Los Autores.

### 3.2 ABSORCIÓN DE LUZ UV-A.

La Tabla 10. muestra el porcentaje de radiación UV-A del total emitido por la lámpara de Xe en la cámara de simulación solar, que absorben los materiales “BOT-AC”, “PEBD-CAL” Y “PEBD-OH”, y por cada una de las películas de fotocatalizador sobre estos. También se muestra la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre cada uno de los materiales ya mencionados. Se observa que a mayor carga de  $\text{TiO}_2$  mayor es el % de radiación absorbida por la película de fotocatalizador.

Tabla 10. % de radiación absorbida y carga de  $\text{TiO}_2$  en los materiales

Material	% radiación absorbida por el material	% radiación absorbida por la película de $\text{TiO}_2$	Carga de $\text{TiO}_2$ (mg $\text{TiO}_2/\text{cm}^2$ pol.)
“BOT-AC”	34,848	31,061	0,02236
“PEBD-OH”	46,212	39,394	0,10775
“PEBD-CAL”	37,121	30,303	0,05816

Fuente: Los Autores.

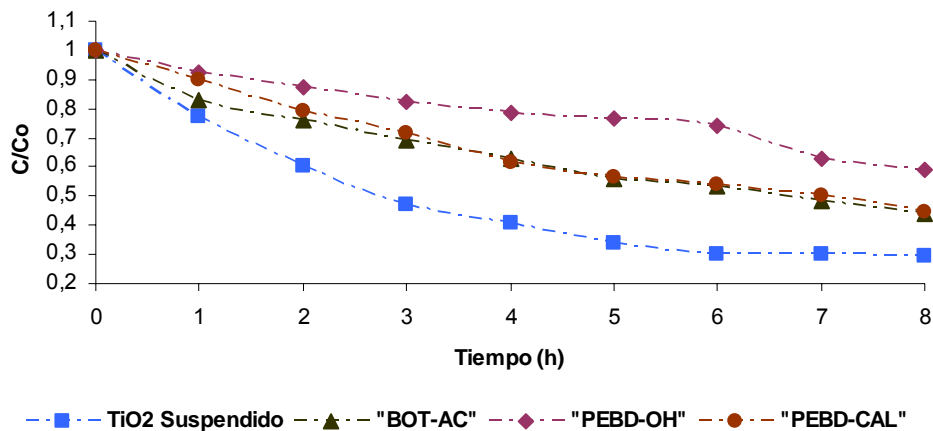
### 3.3 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ EN PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS.

**3.3.1 Degradación de la tinta Or-II.** En la Fig. 8 se muestra la degradación de la tinta Or-II por  $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre PET y PEBD, cuando la concentración inicial de la solución a tratar es de 10 ppm de Or-II. Para comparación, se muestra la degradación obtenida con  $\text{TiO}_2$  suspendido. En

todos los casos en los que se utilizó  $\text{TiO}_2$  inmovilizado, la fotodegradación procede más lenta que cuando se usa  $\text{TiO}_2$  suspendido. Byrne et al [29] explican este hecho por la disminución en el área disponible para la fotodegradación al inmovilizar el  $\text{TiO}_2$ .

También se observa que los materiales “BOT-AC” y “PEBD-CAL” presentan perfiles de degradación similares y proceden con una cinética mayor que en el caso del material “PEBD-OH”. Kiwi et al, realizaron degradación de la tinta Or-II con  $\text{TiO}_2$  en suspensión a dos diferentes intensidades de radiación 800 [11] y 1000 [9]  $\text{W/m}^2$ , logrando una menor cinética de degradación cuando se procedió con una intensidad 800  $\text{W/m}^2$ . Al comparar los resultados obtenidos por Kiwi et al [9, 11], podemos decir que la intensidad con la que se irradia la interfaz entre el fotocatalizador y el medio a descontaminar, determina la cinética de fotodegradación, obteniéndose mayores cinéticas a intensidades más altas. Basándonos en lo anterior y en los resultados mostrados en la Tabla 10, los cuáles indican que los materiales “BOT-AC” y “PEBD-CAL” absorben un porcentaje de radiación UV-A cercano y aproximadamente 10% menor que el material “PEBD-OH”, se puede llegar a la conclusión, que a menor cantidad de radiación absorbida por el material, una mayor cantidad de radiación llega a la solución contaminada, logrando así velocidades de degradación mayores.

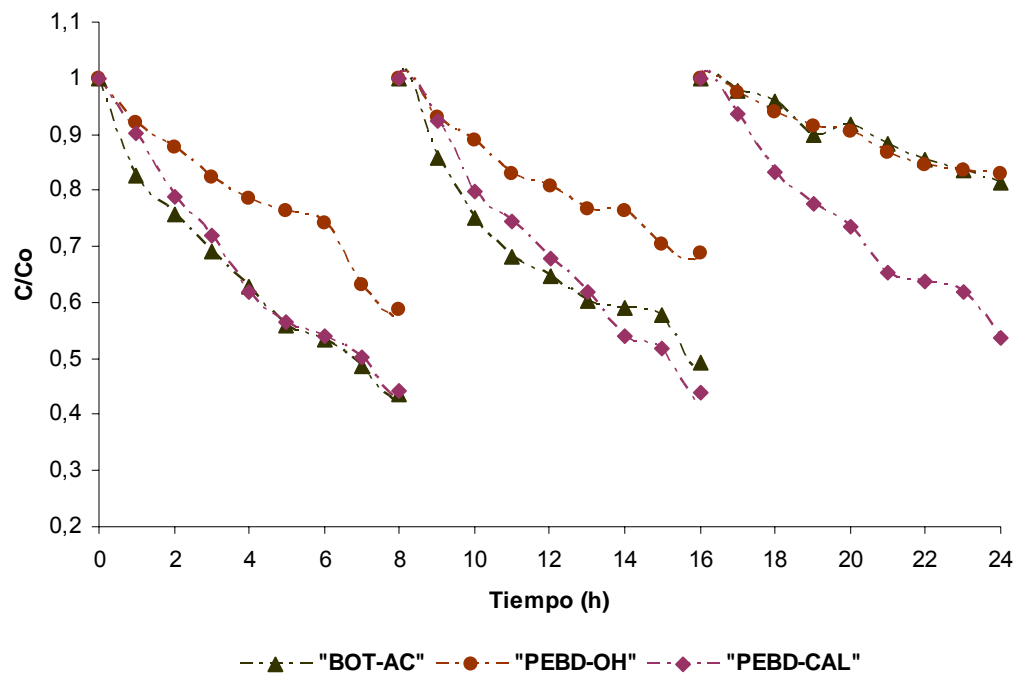
Figura 8. Fotodegradación de Or-II.



Fuente: Los Autores.

**3.3.2 Pruebas de reuso en la fotodegradación de Or-II.** La Fig. 9 muestra la estabilidad de los materiales “BOT-AC”, “PEBD-OH” y “PEBD-CAL”. La prueba se realizó con la misma concentración de Or-II en cada corrida (10 ppm). Se muestra la capacidad de los materiales para su reuso durante un tiempo de operación de 24 h. Para los polímeros con TiO<sub>2</sub> inmovilizado, a medida que aumenta el número de ciclos la cinética de fotodegradación se hace más lenta, convirtiendo cada vez una menor cantidad de Or-II. Esto podría explicarse por el desprendimiento de TiO<sub>2</sub> de la superficie de los polímeros, el cuál se elimina al renovar la solución de Or-II a degradar.

Figura 9. Reuso de las películas de TiO<sub>2</sub> en la fotodegradación de Or-II.

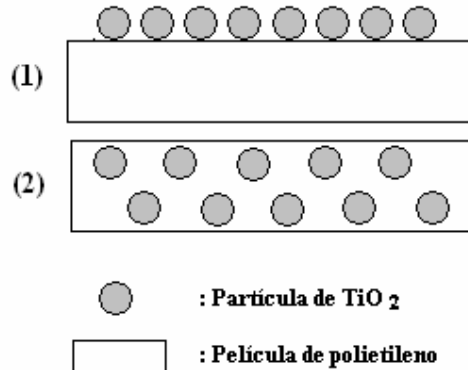


Fuente: Los Autores.

La película de TiO<sub>2</sub> en el material “PEBD-CAL”, como ya se mencionó se logró al permitir que las partículas de fotocatalizador entraran en el volumen libre del polímero mediante calentamiento. Tennakone et al [19], utilizaron calentamiento para fijar el fotocatalizador en láminas de polietileno, y mostró la fijación de TiO<sub>2</sub> como una situación intermedia entre los dos casos mostrados en la Fig. 10. Según lo anterior y los resultados mostrados en la Fig. 9, el fijar

las partículas de  $\text{TiO}_2$  por calentamiento, permite obtener películas de  $\text{TiO}_2$  más estables ante el reuso en la fotodegradación, que las películas logradas por fijación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  al PEBD por grupos -O-, tal como sucede cuando se utiliza una suspensión con Isop-OH.

Figura 10. Partículas de  $\text{TiO}_2$  en el polietileno. (1) Superficiales y (2) incrustadas.



Fuente: TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C.; KOTTEGODA, I. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with  $\text{TiO}_2$  supported on polythene films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1995; 87: 177.

De los tres materiales, el que presenta una mayor estabilidad para tiempos largos de operación es “PEBD-CAL”.

El PEBD tratado por Kiwi et al [9] a  $180^\circ\text{C}$ , presentó una mejor estabilidad ante ciclos repetitivos de fotodegradación, probablemente por la mayor temperatura de secado utilizada, que le permitió evaporar el Isop-OH y el agua sin deformar el polímero, incrustando una mayor porción de la partícula de  $\text{TiO}_2$  en el PEBD. Dado que la historia térmica del material determina la temperatura de fusión ( $T_m$ ), puede que el polímero usado por *Kiwi* tuviese una historia térmica diferente al nuestro y su temperatura de fusión permitiera al material someterse a mayores temperaturas sin deformarse.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  sobre tereftalato de polietileno (PET) y polietileno de baja densidad (PEBD) utilizando tres técnicas diferentes para inmovilizar el fotocatalizador. Se encontró para las películas de  $\text{TiO}_2$  logradas sobre PET, que la carga de fotocatalizador expresada en unidades de  $\text{mg}$  de  $\text{TiO}_2$  /  $\text{cm}^2$  de polímero, aumenta a medida que aumenta el pH de la solución utilizada para tratar la superficie del polímero. Para Las películas de fotocatalizador logradas sobre PEBD a partir de la suspensión acuosa de Isopropanol y  $\text{TiO}_2$ , la carga de fotocatalizador sobre el polímero permanece casi constante y disminuye con el aumento de la concentración de  $\text{TiO}_2$  e isopropanol respectivamente. La carga de Las películas de fotocatalizador obtenidas sobre PEBD utilizando una suspensión  $\text{TiO}_2$  y calentamiento, aumenta con: el aumento de la temperatura de calentamiento de la suspensión, hasta que la suspensión alcanza una temperatura menor a la temperatura de reblandecimiento del polímero; el aumento de la concentración de la suspensión, hasta 5 g/L, concentración a partir de la cual empieza a disminuir la carga de fotocatalizador; el tiempo de calentamiento del polímero en la suspensión, hasta un valor de 1,5 h. Luego de evaluar en ciclos repetitivos de fotodegradación de Orange-II las tres películas de fotocatalizador que presentaron una mayor carga de  $\text{TiO}_2$ , obtenidas por cada una de las técnicas de inmovilización estudiadas, se encontró que la película más estable ante tal proceso repetitivo es la película de  $\text{TiO}_2$  lograda por el calentamiento de PEBD por 1,5 h a  $80^\circ\text{C}$  en una suspensión acuosa de  $\text{TiO}_2$  con una concentración de 5g/L.

## **RECOMENDACIONES**

Realizar una investigación más profunda, acerca de otras técnicas de inmovilización, económicas y fácilmente aplicables, y otros materiales para soportar el fotocatalizador; con el fin de brindar una solución a la filtración que debe realizarse al final de los procesos fotocatalíticos.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] GRELA, María A.; LOEB Bárbara; RESTREPO Gloria M.; LAGORIO María G.; SAN ROMÁN, Enrique. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: Los mecanismos de destrucción de contaminantes. La Plata: CYTED, 2001. 103 p.

[2] CARP, O.; HUISMAN C.; RELLER A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry 2004; 32: 33.

[3] SÁNCHEZ, Benigno; CARDONA, Ana; ROMERO, Manuel. Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana: Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos en fase gas. Madrid: CYTED, 1998, 73 p.

[4] PULGARÍN, C; RINCÓN, A-G. Comparative evaluation of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{TiO}_2$  photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. Applied Catalysis B: Environmental 2006; 63: 222.

[5] DOMENECH, Xavier; JARDIN, Wilson; LITTER, Marta. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. La plata: CYTED, 2001. 3 p.

[6] GUMY D.; RINCÓN A.; HAJDU R.; PULGARIN C. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed  $\text{TiO}_2$  catalyts study. Solar Energy 2006; 80: 1376.

[7] RODRIGUEZ, J.; CANDAL, R.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. Solar Safe Water: El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Argentina, 2005, 135 p.

[8] FERNÁNDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMÉNEZ, V.; JUSTO, A.; GONZÁLEZ E., A.; HERRMANN, J.; TAHIRI, H.; AIT, Y. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> in photocatalysis supported on various rigid supports (glass, quartz, and stainless steel). Comparative studies in photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 1995; 7: 49.

[9] KIWI, J.; et al. Preparation, stabilization and characterization of TiO<sub>2</sub> on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications. *Water Research* 2007; 41: 862.

[10] MEICHTRY, J.; LIN, H.; DE LA FUENTE, L.; LEVY, I.; GAUTIER, E.; BLESA, M.; LITTER, M. Low-cost TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. Photocatalytic fixation. *Solar Energy Engineering* 2005; *Solar Detoxification*.

[11] DHANANJEYAN, M.; MIELCZARSKI, E.; THAMPI, K.; BUFFAT, Ph.; BENSIMON, M.; KULIK, A.; MIELCZARSKI, J.; KIWI, J. Photodynamics and Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts immobilized on modified polyethylene films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2001; 105: 12046.

[12] TENNAKONE, K.; KOTTEGODA, I. Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO<sub>2</sub> supported on polythene and polypropylene films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996; 93: 79.

[13] LEE, S.-H.; KANG, M.; CHO, S.; YOUNG, G; KIM, B.-W.; JUNE, K.; CHUNG, C.-H. Synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin film by solvothermal method with a small amount of water and its photocatalytic performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001; 146: 121.

- [14] ROBERT, D.; PISCOPO, A.; HEINTZ, O.; WEBER, J. Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catalysis Today* 1999; 54: 291.
- [15] IGUCHI, Y.; ICHIURA, H.; KITAOKA, T.; TANAKA, H. Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matrix. *Chemosphere* 2003; 53: 1193.
- [16] XU, Y.; ZHENG, W.; LIU, W. Enhanced photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub>: dispersing effect of SiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1999; 122: 57.
- [17] DIJKSTRA, M.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAN, H.; WINKELMAN, J.; BEENACKERS, A. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today* 2001; 66: 487.
- [18] BILMEYER, Fred. *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Reverté, 2004.
- [19] TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C.; KOTTEGODA, I. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1995; 87: 177.
- [20] Hoja de datos de seguridad. *Prixene*. México D. F.: Polimeros y Materias Primas Internacionales, S.A de C.V., 2007.
- [21] BLANCO G., Julián; MALATO R., Sixto; ESTRADA G., Claudio A.; BANDALA, Eric R.; GELOVER, Silvia; LEAL, Teresa. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea: Purificación de agua por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. La Plata: CYTED, 2001. 51 p.

[22] SEVEN, O.; DINDAR, B.; AYDEMIR, S.; METIN, D.; OZINEL, M.; ICLI, S. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO<sub>2</sub>, ZnO and Sahara desert dust. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004; 165: 103.

[23] HERRERA M., J.; DOÑA R., J.; VIERA S., A.; TELLO R., E.; VALDÉS, C.; ARANA, J.; PEREZ P., J. The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere* 2000; 41:323.

[24] BREDE, C.; SKJEVRAK, I.; FJELDAL, P. Colour substances in food packaging materials. Oslo: Norwegian Food Control Authority, 2003.

[25] MANSILLA, H.; LIZAMA, C.; GUTARRA, A.; RODRIGUEZ, J. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. La plata: CYTED, 2001. 285 p.

[26] CASSANO, A.; ALFANO, O.; BRANDI, R.; MARTÍN, C. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea: Diseño de reactores para fotocátalisis: conceptos fundamentales. La plata: CYTED, 2001. 285 p.

[27] PASCOE, R.; O'CONNELL, B. Flame treatment for the selective wetting and separation of PVC and PET. *Waste Management* 2003; 23: 845.

[28] Álvarez L., Mónica, Trujillo S., Gonzalo. Primer curso de materiales poliméricos: principios, propiedades y aplicaciones. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, 2008.

[29] BYRNE, J.; EGGINS, B.; BROWN, N.; MCKINNEY, B.; ROUSE, M. Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water. *Applied Catalysis B: Environmental* 1998; 17: 25.