

Universidad  
Autónoma  
Metropolitana



Casa abierta al tiempo **Azcapotzalco**

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
**Licenciatura en Ingeniería Ambiental**

Proyecto de Integración

***Degradación del colorante Alizarina Azul Negro B***

**Proyecto de investigación**

Trimestre: 19 I

**Athalia Isabel Morales Trejo**

Matrícula: 210334372

---

Dra. María Elba Ortiz Romero Vargas  
Área de Química y Físicoquímica Ambiental  
mariaelbaortiz@gmail.com

---

Dra. Alejandra Montserrat Navarrete López  
Área de Química y Físicoquímica Ambiental  
amnavalopez@gmail.com

## Declaratoria

Yo, Alejandra Montserrat Navarrete López, declaro que aprobé el contenido del siguiente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo, María Elba Romero Vargas declaro que aprobé el contenido del siguiente Reporte de Proyecto de Integración y doy mi autorización para su publicación en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

Yo, Athalia Isabel Morales Trejo, doy mi autorización a la Coordinación de Servicios de Información Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, para publicar el presente documento en la Biblioteca Digital, así como en el Repositorio Institucional de UAM Azcapotzalco.

## Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Alejandra Montserrat Navarrete López por su gran paciencia, tolerancia, tiempo y ayuda; porque de no ser por ella no hubiese podido realizar este trabajo, también le agradezco el orientarme a animarme a terminar lo que empecé.

A la Dra. María Elba Ortiz Romero Vargas por orientarme y compartir un poco de su gran conocimiento para entender un lenguaje nuevo para mí y darme ánimos para continuar,

Son mujeres ejemplares para mí, muchas gracias.

## Dedicatoria

A Dios quién me dio la vida y me ha permitido aprender tantas cosas y me ha bendecido con la oportunidad de convivir con personas maravillosas y sabias.

A mi madre, quién siempre me apoya, me ama y anima a continuar y seguir aprendiendo.

A mi padre por amarme y darme valor para hacer las cosas y dar lo mejor de mi.

A toda mi familia y amigos quienes se alegran por cada logro que tengo y están ahí cuando fracaso.

## Resumen

Las industrias textil y cosmética generan una gran cantidad de aguas residuales contaminadas por colorantes y demás aditivos que se necesitan para la obtención de un producto final. Estas aguas residuales generan un impacto ambiental grande no solo por la carga orgánica presente sino también por la fuerte coloración. Una coloración elevada causa impacto estético negativo, y también puede interrumpir la fotosíntesis y afectar la vida acuática. Hay métodos basados en la oxidación química y fotoquímica de contaminantes orgánicos disueltos en el agua, estos constituyen un grupo de tecnologías llamadas Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), especie de gran poder oxidante. La oxidación de colorantes por radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) generados por medio de reacciones químicas (reactivo de Fentón), fotoquímicas, irradiación ultrasónica y otros POA ha mostrado ser importante en la remoción de estos contaminantes sin la generación de especies intermedias potencialmente toxicas.

El propósito de este trabajo fue degradar el colorante Alizarina Azul Negro B (AANB) en un pH básico mediante fotocatalisis utilizando dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador; la efectividad de este proceso se cuantifico por UV visible. Después de la degradación de color se determinó la presencia de compuestos orgánicos y aromáticos a través de espectroscopia infrarroja donde se degrado al sustituyente sulfanílico quien es el responsable de dar color a la molécula (Cruz, 2018) y separar la alizarina de ella; también se cuantificó la efectividad del proceso de fotocatalisis de (AANB) midiendo la cantidad de materia orgánica en el remanente de los experimentos utilizando la Demanda Química de Oxígeno.

## Contenido

|  |    |
|--|----|
| DECLARATORIA.....  | 2  |
| AGRADECIMIENTOS .....  | 2  |
| DEDICATORIA .....  | 4  |
| RESUMEN .....  | 5  |
| 1. INTRODUCCIÓN .....  | 9  |
| 1. ANTECEDENTES .....  | 11 |
| 2. JUSTIFICACIÓN .....                                       | 12 |
| 3. OBJETIVO GENERAL .....                                    | 13 |
| A. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                               | 13 |
| 4. MARCO TEÓRICO .....                                       | 14 |
| A. FOTOCATÁLISIS.....  | 14 |
| B. CONSIDERACIONES GENERALES DE LA ESPECTROSCOPÍA .....      | 18 |
| I. ESPECTROSCOPÍA UV- VIS.....                               | 20 |
| 6.2.1.1 LEY DE LAMBERT Y BEER.....                           | 22 |
| II. EPECTROSCOPÍA INFRARROJA .....                           | 25 |
| 5. DESARROLLO DEL PROYECTO.....                              | 30 |
| A. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN MADRE DEL COLORANTE .....      | 30 |
| B. MEDICIÓN DEL PH DE LAS SOLUCIONES.....                    | 30 |
| C. PREPARACIÓN DEL TIO <sub>2</sub> .....                    | 30 |
| D. ESPECTROSCOPÍA UV-VIS.....                                | 31 |
| E. ESPECTROS FOTOMÉTRICOS DE LA ALIZARINA AZUL- NEGRO B..... | 31 |
| F. CURVA DE CALIBRACIÓN .....                                | 32 |
| G. METODOLOGÍA DE FOTOCATÁLISIS .....                        | 33 |
| H. DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)..... | 34 |
| I. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) .....                      | 34 |
| 6. RESULTADOS .....  | 35 |
| A. DEGRADACIÓN DE COLOR POR FOTOCATÁLISIS .....              | 35 |
| B. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR) .....                      | 39 |
| C. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO .....                          | 40 |
| 7. CONCLUSIONES .....  | 41 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA.....   | 42 |

## Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....                                       | 14 |
| TABLA 2. CROMÓFOROS INVOLUCRADOS EN LA ESPECTROSCOPIA UV.....  | 22 |
| TABLA 3. GRADOS DE LIBERTAD REQUERIDOS PARA DESCRIBIR LOS MOVIMIENTOS DE UNA MOLÉCULA.                   | 28 |
| TABLA 4. MEDICIÓN DE PH DEL COLORANTE AANB.....  | 30 |
| TABLA 5. PH DE 12.73 EN UNA LONGITUD DE ONDA DE 571 NM .....   | 32 |
| TABLA 6. TIEMPO, ABSORBANCIA Y CONCENTRACIÓN DEL COLORANTE AANB DESPUÉS DEL PROCESO FOTOCATALÍTICO ..... | 37 |
| TABLA 7. CONTENIDO INICIAL Y FINAL DE DQO.....   | 40 |

## Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 1. ESTRUCTURA DE LA ALIZARINA AZUL NEGRO B.....  | 12 |
| FIGURA 2. SISTEMA COLORANTE/SEMICONDUCTOR/ LUZ UV. ....   | 16 |
| FIGURA 3. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL TIO <sub>2</sub> .....  | 18 |
| FIGURA 4. VALORES DE FRECUENCIA Y LONGITUD DE ONDA DE LAS DISTINTAS REGIONES DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO..... | 19 |
| FIGURA 5. TRANSICIONES ELECTRÓNICAS QUE PUEDEN TENER LUGAR POR ABSORCIÓN DE RADIACIÓN ..                        | 21 |
| FIGURA 6. TIPOS DE VIBRACIÓN DE TENSIÓN .....   | 26 |
| FIGURA 7. VIBRACIÓN DE FLEXIÓN TIJERA .....   | 26 |
| FIGURA 8. VIBRACIÓN DE FLEXIÓN, BALANCEO .....  | 27 |
| FIGURA 9. VIBRACIÓN DE FLEXIÓN, CABECEO .....   | 27 |
| FIGURA 10. VIBRACIÓN DE FLEXIÓN, TORSIÓN .....  | 27 |
| FIGURA 11. ESTADOS ESTACIONARIOS M Y N DE UNA MOLÉCULA .....  | 29 |
| FIGURA 12. POTENCIÓMETRO COLE PARMER .....  | 30 |
| FIGURA 13. ESPECTROFOTÓMETRO UV – VIS.....  | 31 |
| FIGURA 14. ESPECTRO DEL COLORANTE ALIZARINA AZUL- NEGRO B A PH NATURAL .....                                    | 31 |
| FIGURA 15. CURVA DE CALIBRACIÓN PH ABSORBANCIA VS CONCENTRACIÓN .....   | 32 |
| FIGURA 16. MONTAJE DE REACTOR Y LÁMPARA UV .....  | 33 |
| FIGURA 17. COLORÍMETRO HACH® MODELO DRD/2400 .....  | 34 |
| FIGURA 18. ESPECTRÓMETRO BRUKER ALPHA ATR.....  | 35 |
| FIGURA 19. SOLUCIÓN DE AA-NB A 50 PPM DESPUÉS DE 2 HORAS EN EL REACTOR A PH NATURAL .....                       | 36 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 20. SOLUCIÓN DE AA-NB A 50 PPM DESPUÉS DE 2 HORAS EN EL REACTOR A PH BÁSICO.....    | 36 |
| FIGURA 21. MUESTRAS A PH NATURAL DEL COLORANTE AA-AB DESPUESD DE 2 HORAS EN EL REACTOR .   | 36 |
| FIGURA 22. MUESTRAS A PH BÁSICO DEL COLORANTE AA-AB DESPUÉS DE 2 HORAS EN EL REACTOR ..... | 36 |
| FIGURA 23. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AANB (TIEMPO VS CONCENTRACIÓN) .....      | 38 |
| FIGURA 24. IR DEL COLORANTE AABN .....   | 39 |
| FIGURA 25. IR COLORANTE AABN PH BÁSICO DESPUÉS DE LA FOTOCATÁLISIS Y SUS REMANENTES.....   | 40 |

## 1. Introducción

La industria textil consume dos terceras partes de la producción total de los colorantes (Melgoza *et al.*, 2004). Entre ellos destacan los colorantes de antraquinona que son usados por un sin número de industrias. Las aguas residuales son el principal deshecho de las industrias textiles. De las 70,000 toneladas de colorantes producidas anualmente alrededor del mundo, del 10 al 15% del colorante es descargado en un efluente de operaciones (Project, 1997). La producción de la industria de tintes y pigmentos está relacionada con el crecimiento de la industria textil. En los últimos años la elaboración de tejidos ha aumentado constantemente centrándose en la manufactura de algodón y poliéster. Esto explica porque la industria de los colorantes tiende a concentrar sus esfuerzos en la elaboración de pigmentos para estos dos tipos de fibras. Al presente, esta industria supone aproximadamente un 70% del empleo de tintes a nivel mundial. Históricamente los tintes han sido aplicados principalmente a la tinción de pieles y cueros. Sin embargo, el interés de los tintes se extiende también a la industria cosmética alimentaria (Waring y Hallas 1990). La Cámara y Asociación del Cuidado Personal y del Hogar, reportó que, en México, éste sector da empleo a 220,000 personas y representa el 123% del Producto Interno Bruto Nacional (CANIPEC, 2013).

La industria textil es una actividad compleja ya que para obtener un producto final tiene que pasar por distintas etapas, los textiles se ven sometidos a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos, es en el agua en la que se disuelven o dispersan los reactivos a utilizar en cada caso, habitualmente los tintes (Waring y Hallas, 1990).

Entre los principales aspectos ambientales generados por la industria textil destacan el consumo de agua y energía, la generación de aguas residuales y de residuos sólidos, las emisiones atmosféricas, entre otros. Los que provocan una mayor incidencia sobre el medio son el consumo de agua y la generación de aguas residuales (López *et al.*, 2007).

En los diversos procesos de elaboración de la industria cosmética, como la producción de tintes para el cabello se utilizan distintos recursos para su fabricación dejando grandes cantidades de aguas residuales. Para estas aguas se deben cuidar parámetros físicos, químicos y biológicos, como turbiedad, color, temperatura, olor, pH, Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), aceites y grasas, metales pesados, conductividad y bacterias.

Hay métodos basados en la oxidación química y fotoquímica de contaminantes orgánicos disueltos en el agua, estos constituyen un grupo de tecnologías llamadas Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Estas tecnologías son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Bolton y Cater, 1994). Se definen los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, (Glaze *et al.*, 1987) fundamentalmente el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 eV) sólo superado por el flúor (Andreozzi *et al.*, 1999). En la gran mayoría de procesos de oxidación avanzada, a partir de diferentes combinaciones de ozono se producen radicales  $\bullet\text{OH}$  (Wu, *et al.*, 2008). Existen

muchas ventajas en utilizar los POA para el tratamiento de aguas residuales industriales ya que los contaminantes no cambian de fase ni se concentran, puede alcanzarse la mineralización de los contaminantes orgánicos (Gómez, 2014), los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuo

## 2. Antecedentes

La creciente contaminación ambiental, así como el acelerado consumo de productos derivados del petróleo ha ocasionado un fuerte impacto en la naturaleza lo que ha motivado a la comunidad científica a desarrollar tanto fuentes de energía limpia como alternativas químicamente verdes para la purificación de agua y aire, desinfección de agua, remediación de desechos peligrosos y tecnología auto-limpiante. De esta manera, la fotocatalisis heterogénea ha aparecido como un método “verde” y ambientalmente amigable que atiende los problemas mencionados. Este proceso se caracteriza por un fotocatalizador particulado suspendido en una disolución o puesto en contacto con un sustrato en fase gaseosa o líquida, bajo irradiación con energía suficiente para producir foto-excitación. Las investigaciones en fotocatalisis incrementaron exponencialmente desde 1972.

Las moléculas de los tintes empleados tanto en la industria textil como cosmética son de estructura muy variada y compleja, todos ellos están diseñados para resistir la acción producida por múltiples agentes externos. La gran mayoría de estos tintes son solubles en agua, resistentes a la acción de productos químicos y poco biodegradables. No existen actualmente tecnologías económicamente atractivas para la eliminación del color en el agua (Solís, 2012). Se han desarrollado tecnologías físicas tales como la filtración con membranas o la adsorción en carbón activo, pero son caras y comercialmente poco atractivas. Además, estos procesos presentan la desventaja de transferir, en lugar de eliminar, los contaminantes de una fase acuosa a otra sólida (Pey, 2008).

Se han realizado ya diferentes experimentos degradando colorantes, tal es el caso de la degradación por fotocatalisis heterogénea de verde de bromocresol (Guarín y Mera, 2011), obteniendo porcentajes máximos de degradación en color de 99.38% y una mineralización de 83.3%.

En la Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994, se establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos, los parámetros de color, pH, grasas y aceites, sólidos sedimentables y sólidos suspendidos totales que el agua residual generada por la industria textil debe cumplir, utilizando un proceso de oxidación avanzada como lo es la fotocatalisis se puede obtener un buen resultado para tratar las aguas residuales provenientes de la industria en México debido a que se ha encontrado que la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio es efectiva en el tratamiento de aguas residuales de colorantes con cromóforo azo y antraquinona, obteniéndose elevadas decoloraciones y posibilitando la reutilización de las aguas tratadas en nuevas tinturas (Pey, 2008). El colorante Alizarina Azul Negro B (AANB) con el cual se realiza este experimento pertenece al grupo de las antraquinonas (figura 1), el segundo colorante textil de mayor uso después de los colorantes azoicos. Este grupo de colorantes antraquinoides genera una clase importante de contaminantes orgánicos, tóxicos y recalcitrantes que se utilizan generalmente como modelo de tinte para estudios de decoloración de aguas residuales (Fazli *et al.*, 2010).

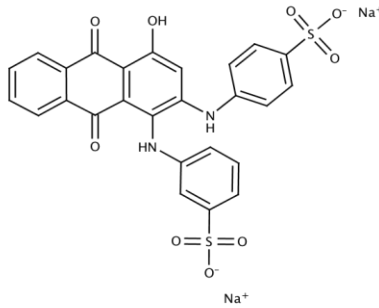


Figura 1. Estructura de la Alizarina Azul Negro B

### 3. Justificación

Las industrias textil y cosmética son fuentes de empleo para muchos mexicanos, aunque también son un gran generador de aguas residuales contaminadas por colorantes y demás aditivos que se necesitan para la obtención de un producto final. Estas aguas residuales generan un impacto ambiental grande no solo por la carga orgánica presente sino también por la fuerte coloración. El primer efecto perceptible en el agua es el color. Una coloración elevada causa impacto estético negativo, y también puede interrumpir la fotosíntesis y afectar la vida acuática.

El teñido de textiles a menudo emplea baños de tina, es decir, las fibras se sumergen en el tinte disuelto en agua, formando enlaces covalentes, lo que proporciona una excelente solidez a los tratamientos en húmedo, después de esto son necesarios varios lavados para separar el tinte no fijado (Domenech *et al.*, 2001), no existe un proceso efectivo para la remoción del color porque estos no son biodegradables, debido a su bajo peso molecular y elevada solubilidad, por lo cual no son retenidos en las plantas de tratamiento convencionales, de aquí que se han propuesto diferentes procesos de degradación más eficientes y más amigables al ambiente. Las aguas residuales de origen textil y cosmético con frecuencia son descargadas a los efluentes ocasionando impactos ambientales negativos. Lo anterior motiva a utilizar la fotocatalisis para remover la Alizarina Azul Negro B (AANB) y así conseguir efluentes reutilizables.

## 4. Objetivo General

Determinar la cinética de reacción y evaluar la eficiencia de la degradación del colorante Alizarina Azul Negro B por fotocátalisis heterogénea utilizando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalizador.

### 4.1 Objetivos específicos

- Cuantificar la efectividad del proceso de fotocátalisis de la Alizarina Azul Negro B del color remanente por UV visible.
- Determinar la presencia de compuestos orgánicos y aromáticos a través de espectroscopia infrarroja en los remanentes de las aguas tratadas.
- Determinar la cantidad de materia orgánica contenida en el remanente de los experimentos utilizando la Demanda Química de Oxígeno.
- Determinar la cinética de degradación del colorante Alizarina Azul Negro B.

## 5. Marco teórico

Las plantas de tratamiento convencionales utilizan lodos microbiológicos para tratar el agua, pero suelen no ser efectivos con elevadas concentraciones o con compuestos recalcitrantes que, si además son tóxicos, pueden dañar a los microorganismos de los lodos. Esto se puede resolver con oxidación química antes o después del biotratamiento (Oller y Sánchez 2011), pero debe minimizarse su aplicación mediante protocolos de optimización en la combinación de tratamientos, ya que suelen ser más costosos que los tratamientos biológicos (Esplugas y Ollis, 1997).

Los POA se clasifican en homogéneos que se llevan a cabo en una fase y heterogéneos que requieren al menos dos fases, se pueden llevar a cabo con aporte energético o sin él. Aunque parecen diferentes metodologías tienen el mismo fin (tabla 1), la oxidación de los contaminantes mediante la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

Tabla 1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

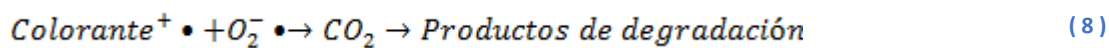
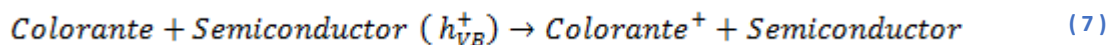
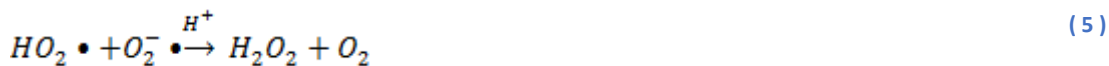
| Procesos no fotoquímicos  | Procesos fotoquímicos   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>● Ozonación en medio alcalino</li><li>● Ozonación con peróxido de hidrógeno</li><li>● Proceso Fentón</li><li>● Oxidación Electroquímica</li><li>● Radiolisis y tratamiento con haces de electrones</li><li>● Descarga electrohidráulica-ultrasonido</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>● Fotólisis del agua en UV de vacío</li><li>● UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li><li>● UV/O<sub>3</sub></li><li>● Foto Fentón</li><li>● Fotocatálisis heterogénea</li><li>● UV/TiO<sub>2</sub></li></ul> |

Fuente: Domenech Xavier, Litter Marta I y Jardim Wilson F. (2001), "Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Red Cyted VIII-G, Comisión Nacional de energía atómica, Buenos Aires, 1, 3-26.

### 5.1 Fotocatálisis

El término fotocatálisis fue introducido alrededor de los años 30 para designar reacciones catalíticas que ocurren exclusivamente bajo la acción de la luz. La actividad fotocatalítica es la propiedad de un material sólido inducida por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida ("banda gap") del material en su superficie, lo que provoca que los electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) se exciten hacia la banda de conducción (BC) y dejen huecos en la primera. La fotocatálisis puede

ocurrir por dos diferentes caminos o vías. En la primera vía, la parte de la luz con energía igual o superior al ancho entre las bandas de valencia y de conducción del semiconductor iluminado, provocará una promoción de un electrón a la banda de conducción y como resultado se creará en la banda de valencia un hueco positivo. Los huecos y los electrones foto-generados pueden moverse a la superficie del semiconductor debido a la energía de la luz. El hueco positivo reaccionará con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del semiconductor produciendo radicales  $\bullet OH$  y el electrón reaccionará con el oxígeno adsorbido en la superficie para dar origen al radical superóxido  $O_2^- \bullet$  (Figura 2). Por otra parte, estos radicales pueden reaccionar con el agua y producir otros radicales libres con alta actividad química. Los procesos en esta vía se pueden resumir por las ecuaciones 1-8 (Gómez, 2014):



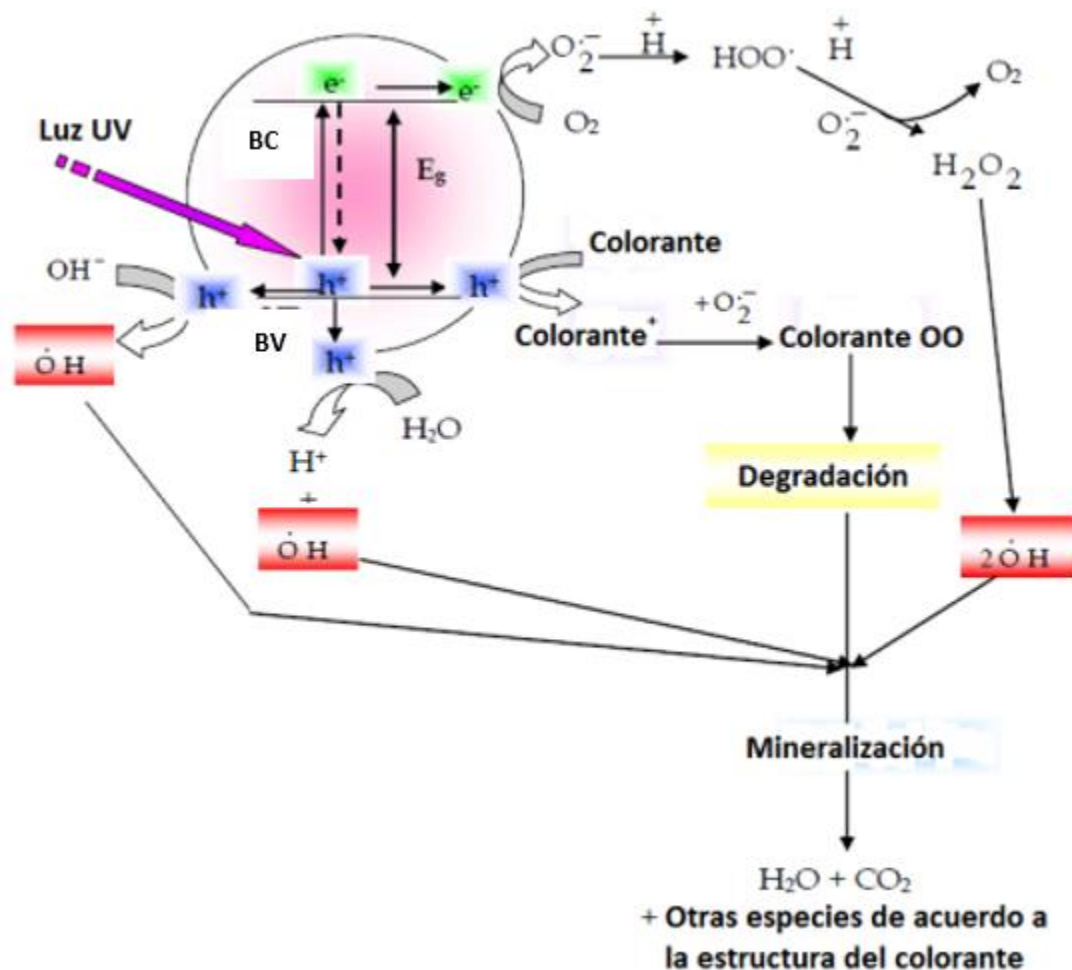
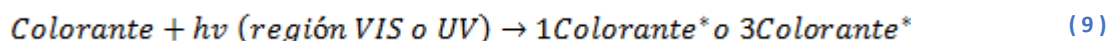
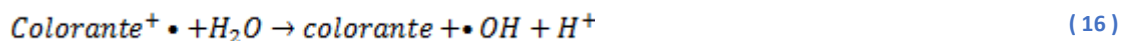
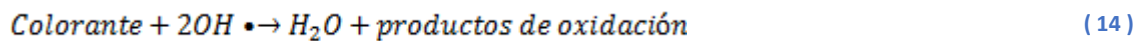
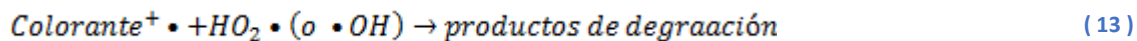
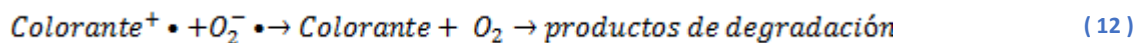
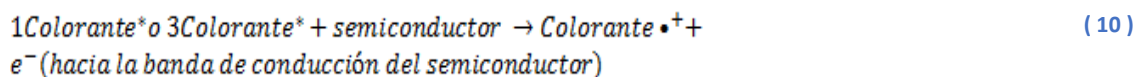


Figura 2. Sistema colorante/semiconductor/ luz UV.

En la segunda vía, la parte de la energía que es menor que la de la banda límite del semiconductor iluminado, será absorbida por las moléculas de colorante adsorbido. La decoloración fotocatalítica de los colorantes, que se describen como procesos de fotosensibilización, se caracterizan también por un mecanismo de radicales libres. En este proceso, la molécula de los colorantes adsorbidas en la superficie del semiconductor puede absorber radiación en el rango visible, en la adición a la radiación con una longitud de onda corta (Fernández *et al.*, 2003; Ohno y Mecozzi, 2004; Alkhateeb *et al.*, 2005).

El colorante excitado (colorante\*) en los estados singulete o triplete, desprenderá un electrón a la banda de conducción del semiconductor (Hussein y Alkhateeb, 2007). Los procesos en esta vía se pueden resumir en las ecuaciones 9-16:





En la fotocatalisis con semiconductores para el tratamiento de aguas residuales industriales, existen diferentes parámetros que afectan a la eficiencia del tratamiento. Estos parámetros incluyen masa del catalizador, concentración de colorante, el pH, la intensidad de la luz, la adición de agente oxidante, la temperatura y el tipo de fotocatalizador. Otros factores, tales como, los componentes disueltos en el agua, los tipos de disolventes, el modo de aplicación y la temperatura de calcinación del catalizador también puede jugar un papel importante en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en el medio acuoso (Guillard *et al.*, 2005)

El interés por las reacciones redox fotoinducidas sobre materiales semiconductores se debe a Fujishima y Honda, quienes en 1972 observaron que el agua podía disociarse sobre un electrodo de TiO<sub>2</sub> cuando se le aplicaba un pequeño potencial eléctrico y el sistema era iluminado (Fujishima, 1972). Actualmente el dióxido de titanio sigue siendo el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas debido a su notable fotoactividad. Los defectos en el material, tales como vacancias, introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos y calcogenuros, (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, CdS) que son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensado con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del TiO<sub>2</sub>, que formalmente debiera escribirse TiO<sub>2-x</sub>, las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti<sup>3+</sup> actúan como donadores de electrones (Candal *et al.*, 2001).

Aunque el Rutilio es la fase más estable, la anatasa es la fase más activa del  $\text{TiO}_2$  (Figura 3) pues presenta una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y la catálisis.

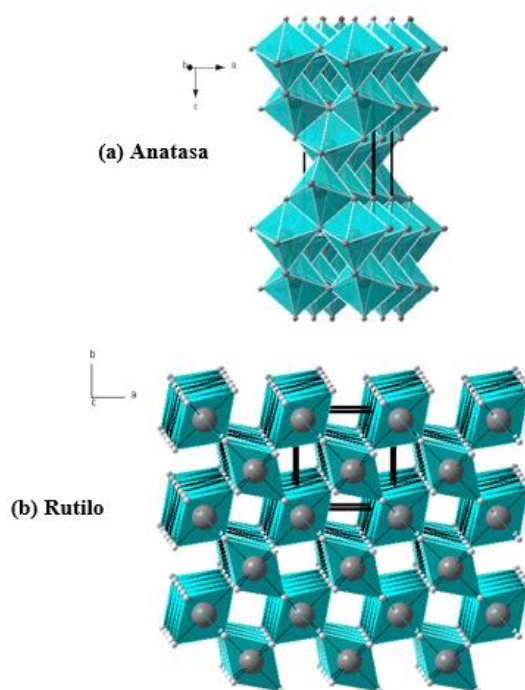


Figura 3. Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$

## 5.2 Consideraciones generales de la espectroscopía

La espectroscopía describe la interacción entre la radiación, principalmente la electromagnética y la materia. Toda radiación electromagnética viene caracterizada por una longitud de onda ( $\lambda$ ), una frecuencia ( $\nu$ ) o una energía ( $E$ ); la relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck (ec. 17) (Wayne, 1991):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (17)$$

donde:

$E$ = energía transportada por cuanto de radiación o fotón [ $\text{J fotón}^{-1}$ ]

$h$ = constante de Planck [ $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s fotón}^{-1}$ ]

$c$ = velocidad de luz [ $2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ]

$\lambda$ = longitud de onda [m]

$\nu$ = frecuencia de la radiación [ $\text{s}^{-1}$ ]

La figura 4 muestra valores de frecuencia y longitud de onda de las diferentes regiones del espectro electromagnético.

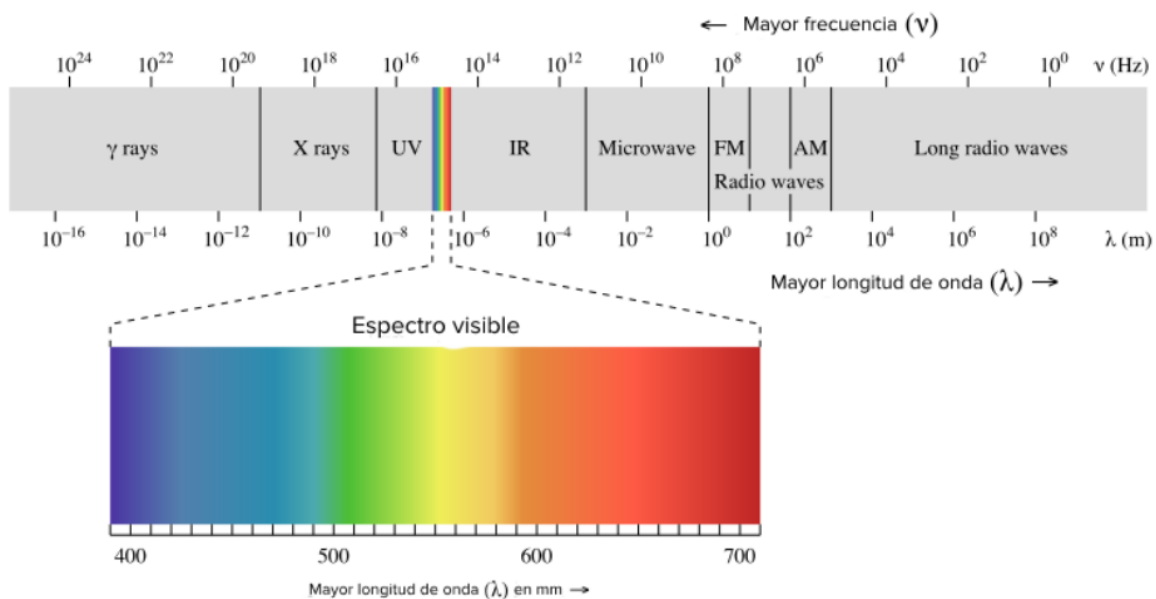


Figura 4. Valores de frecuencia y longitud de onda de las distintas regiones del espectro electromagnético

Cuando la radiación incide sobre una sustancia, sólo un átomo o conjunto de átomos son capaces de absorber la radiación, estos grupos se denominan cromóforo y serán distintos dentro de una misma molécula para cada técnica espectroscópica.

En espectrofotometría se utilizan las interacciones de la radiación con la materia para obtener información sobre una muestra. La muestra se estimula aplicándole energía en forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o reacciones químicas. Antes de aplicar el estímulo el analito está en un estado fundamental. Entonces, la luz hace que algunas de las especies del analito transiten hacia el estado excitado, es decir, un estado superior de energía. Para obtener información relacionada con el analito de interés en la muestra se mide la radiación electromagnética emitida, cuando regresa a su estado basal, o absorbida o difundida como resultado de la excitación (Skoog et al., 2008).

Cuando se absorbe una parte de la radiación electromagnética, proveniente de una fuente externa, ocurre que algunas especies del analito pasan a su estado excitado. En la espectroscopía de absorción se mide la cantidad de radiación absorbida en función de la longitud de onda. Esto proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de la muestra (Skoog et al., 2008).

### 5.2.1 Espectroscopía UV- Vis

La espectroscopía UV- Vis utiliza radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y 800 nanómetros (Skoog y Leary, 1994).

La absorción de radiación UV-Vis por una especie atómica, generalmente, o molecular M, se puede considerar como un proceso de dos etapas, excitación electrónica, representada por la ec. 18:



donde, M es la especie en estado fundamental,  $h\nu$  el fotón y  $M^*$  es la especie excitada. El tiempo de vida de  $M^*$  es breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s) y acaba por un proceso de relajación que, comúnmente, involucra la transformación de la energía de excitación en calor (ec. 19):



La absorción de radiación UV-Vis proviene de la excitación de electrones enlazantes y en consecuencia las longitudes de onda de los picos de absorción pueden relacionarse con el tipo de enlace que existe en la especie en estudio. Entonces la espectroscopía de absorción UV-Vis es valiosa para análisis cualitativo. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopía UV-Vis para la determinación cuantitativa de especies absorbentes (Skoog et al., 2008).

Un gráfico o representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. En general, en los espectros UV- Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del estado basal al excitado. Los átomos dan líneas agudas, mientras que las moléculas poli atómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el estado vibracional basal (como ocurre con luz infrarroja). En este caso se originan líneas de absorción de diferentes intensidades, para una sustancia determinada, la longitud de onda a la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se conoce como  $\lambda_{\text{máx}}$  (Jentoft, 2004).

La señal espectral permite identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y también estimar la concentración de una sustancia. Para la medición de la intensidad de absorción se usan espectrofotómetros en los cuáles se puede medir la absorbancia o la transmitancia (Castro de Esperanza et al., 2009).

Cuando un fotón UV-Visible de energía adecuada incide sobre una especie absorbente, un electrón es promovido desde el estado basal al estado excitado. El acto primario de excitación por la luz involucra tres etapas: I) interacción de la molécula con fotón (UV, visible) II) foto excitación III) producción del estado excitado o transición electrónica. La absorción depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. Hemos dicho que sólo absorben en el UV-Vis aquellas sustancias que

presentan un cromóforo, en el cual se localiza, aproximadamente, la transición electrónica responsable de una determinada banda espectral y que absorbe la luz (Castro de Esperanza et al., 2009). Los electrones que absorben radiación en una molécula orgánica son: 1) electrones que participan directamente en enlaces y que están además asociados a más de un átomo y 2) electrones no enlazantes, externos, que no participan en los enlaces. Cuando se combinan dos orbitales atómicos aparece un orbital molecular enlazante de baja energía y un orbital molecular antienlazante de elevada energía. Los electrones de una molécula en su estado fundamental ocupan el primero de ellos. Los orbitales moleculares asociados a los enlaces sencillos se llaman orbital sigma ( $\sigma$ ) y los electrones correspondientes son electrones  $\sigma$  (Skoog y Leary, 1994). En el doble enlace, además del orbital  $\sigma$  enlazante hay una orbital molecular pi ( $\pi$ ). En la figura 5 se muestran los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  enlazantes y antienlazantes ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) (Skoog y Leary, 1994).

Además de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , ciertos compuestos orgánicos contienen electrones no enlazantes  $n$  que no participan en el enlace. Las energías de los diferentes tipos de electrones difieren significativamente. Generalmente el nivel de energía de un electrón no enlazante se encuentra entre los de los electrones enlazantes y antienlazantes  $\sigma$  y  $\pi$ . Las transiciones electrónicas que pueden tener lugar por absorción de radiación son cuatro:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  como se muestra en la figura 5 (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009). La energía necesaria para producir transiciones del tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces  $\sigma$  C-H o C-C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, y pertenece a la región espectral denominada ultravioleta de vacío (UVV) (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

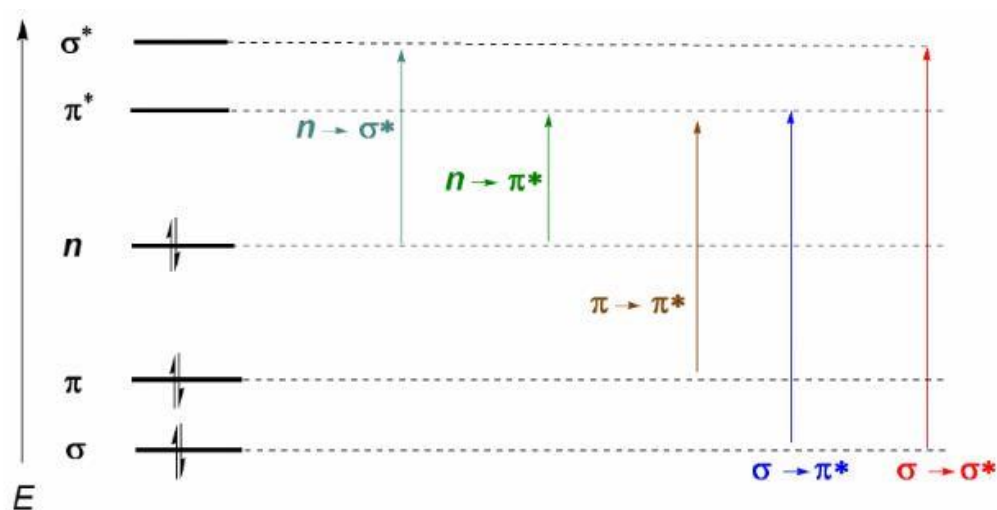


Figura 5. Transiciones electrónicas que pueden tener lugar por absorción de radiación

Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  ocurren a  $\lambda$  entre 150 y 250 nm. Pueden suceder en compuestos que tienen electrones no enlazantes (electrones no compartidos). La energía necesaria

para que se produzca este tipo de transiciones sigue siendo relativamente alta, aunque menor que las anteriores. Pertenecen a la región del espectro del Ultravioleta Lejano (Skoog Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009). A longitudes de onda entre 250 y 700 nm pueden producirse las transiciones de los tipos  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Esta región espectral es experimentalmente ventajosa por lo que la mayoría de las aplicaciones de la espectroscopía UV-Vis se basan en estos dos tipos de transiciones. Las energías de excitación necesarias para que se produzcan transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  son medianamente elevadas y corresponden a las regiones UV lejano y cercano, las energías requeridas para las  $\pi \rightarrow \pi^*$  son algo menores. Se requiere que las especies participantes aporten electrones  $\pi$ . Estos compuestos son los que se denominan cromóforos (compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos policíclicos, etc.) (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esparza et al., 2009).

De acuerdo con los anteriores modos de excitación, se pueden encontrar los siguientes cromóforos simples en la espectroscopía UV- Vis (tabla 2):

Tabla 2. Cromóforos involucrados en la espectroscopia UV

| Electrones implicados | Enlace   | Transición                    | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) |
|-----------------------|----------|-------------------------------|-----------------------------|
| Electrones $\sigma$   | C-C, C-H | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 150                         |
|                       | -O-      | $n \rightarrow \sigma^*$      | 185                         |
|                       | -N-      | $n \rightarrow \sigma^*$      | 195                         |
| Electrones n          | -S-      | $n \rightarrow \sigma^*$      | 195                         |
|                       | C=O      | $n \rightarrow \pi^*$         | 290                         |
|                       | C=O      | $n \rightarrow \sigma^*$      | 190                         |
| Electrones $\pi$      | C=C      | $\pi \rightarrow \pi^*$       | 190                         |

### 5.2.1.1 Ley de Lambert y Beer

La base de la espectrofotometría de absorción UV- Vis y su uso en el análisis cuantitativo están dados por la relación de la Ley de Lambert- Beer que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria a través de la solución y a la concentración de la especie absorbente. Por lo tanto, puede emplearse para determinar la concentración de un compuesto en una solución. La longitud de onda  $\lambda$  de absorción de luz es específica de cada cromóforo (Skoog y Leary, 1994).

Cuándo un haz de radiación UV-Vis atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad (I) que atraviesa la muestra es menor que la del haz incidente ( $I_0$ ). La fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia ( $T=I/I_0$ ). La transmitancia T está relacionada con la absorbancia (A) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A = -\log T = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (20)$$

Por aspectos prácticos, para las mediciones se usa la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (T), debido a que, de acuerdo con la ley Lambert- Beer, A está linealmente relacionada con la concentración del analito absorbente a una determinada longitud de onda:

$$A = -\log T = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon cl \quad (21)$$

donde:

A: absorbancia medida

I: intensidad de luz transmitida

$I_0$ : Intensidad de luz incidente

$\epsilon$ : coeficiente de absorción molar, característico de cada sustancia absorbente a cada longitud de onda

l: longitud del camino óptico (distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra)

c: concentración de la sustancia absorbente ( $\text{mol L}^{-1}$ ) (Skoog y Leary, 1994).

La ley de Lambert- Beer se cumple para valores pequeños del producto  $\epsilon cl$  (0.01 a 0.1). Para cada analito absorbente y longitud de onda  $\lambda$ ,  $\epsilon$  es una constante y es una propiedad molecular fundamentalmente asociada a un solvente dado, a una temperatura y presión particular. La absorbancia A y el coeficiente de absorción  $\epsilon$  son a veces definidos en términos del logaritmo natural en lugar del logaritmo de base 10.  $\epsilon$  es una constante relacionada con el área de incidencia del cromóforo y la probabilidad de que se produzca la absorción. El espectro UV-Vis registra las longitudes de onda a las cuales se cuantifica y registra la absorción. El espectro se registra como absorbancia (A) vs. Longitud de onda ( $\lambda$ ) (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esperanza., et al 2009).

El instrumento utilizado en espectrofotometría UV-Vis es el *Espectrofotómetro UV-Vis*, permite comparar la radiación transmitida o absorbida por una especie absorbente en solución de concentración desconocida o, más comúnmente, absorbancia (Skoog y Leary, 1994; Castro de Esperanza et al., 2009). Un espectrofotómetro UV- Vis consta de:

- Fuentes de radiación, normalmente son lámparas de deuterio e hidrógeno, lámparas de filamento de tungsteno y lámparas de arco de xenón.

- Monocromadores, permiten elegir la longitud de onda de operación y los materiales que se construyen dependen de la región de longitudes de onda a las que se pretende trabajar.
- Recipiente para la muestra, las celdas que contienen la muestra deben ser transparentes a la radiación de la región espectral de trabajo. Para trabajar en la región UV se usan celdas de cuarzo.
- Detector de radiación, existen dos tipos generales de detectores de radiación: uno responde a los fotones y el otro al calor. Los detectores de fotones son muy utilizados para medir radiaciones ultravioleta, visible e infrarroja cercana.
- Procesador de señal y dispositivo de lectura, es un dispositivo electrónico que amplifica la señal electrónica proveniente del detector; además para eliminar los componentes indeseados puede alterar la señal de corriente continua a alterna y a la inversa, cambiarla de fase y filtrarla. También puede ser necesario que el procesador realice operaciones matemáticas con la señal. (Skoog y Leary, 1994).

Un espectrofotómetro convencional enfoca luz policromática proveniente de la fuente hacia el monocromador. Este tiene como componentes principales una ranura de entrada, un elemento dispersante de la radiación y una ranura de salida que permite seleccionar la longitud de onda deseada. Esta radiación “monocromática” atraviesa la muestra y llega al detector. Las mediciones se hacen en base a la relación entre la intensidad de la luz que alcanza el detector cuando está interpuesta la muestra y cuando no lo está o cuando se interpone el blanco. La radiación que sale del monocromador no es monocromática, sino una estrecha banda de longitudes de onda cuya amplitud depende de la calidad del monocromador, de su distancia focal, de las dimensiones y densidad de líneas en la red de difracción (Castro de Esparza et al., 2009).

## 5.2.2 Espectroscopía Infrarroja

Espectroscopía infrarroja (Espectroscopía IR) es la rama de la espectroscopía que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopía de absorción.

Se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva (Gómez y Murillo, 2006).
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son armónicos. Todos los movimientos vibracionales se describen en coordenadas normales,

los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos (Gómez y Murillo, 2006).

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones:

a) Vibración de tensión (stretching)

Los átomos unidos por enlaces simples, dobles o triples se acercan y alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que oscilan dos masas unidas por un muelle.

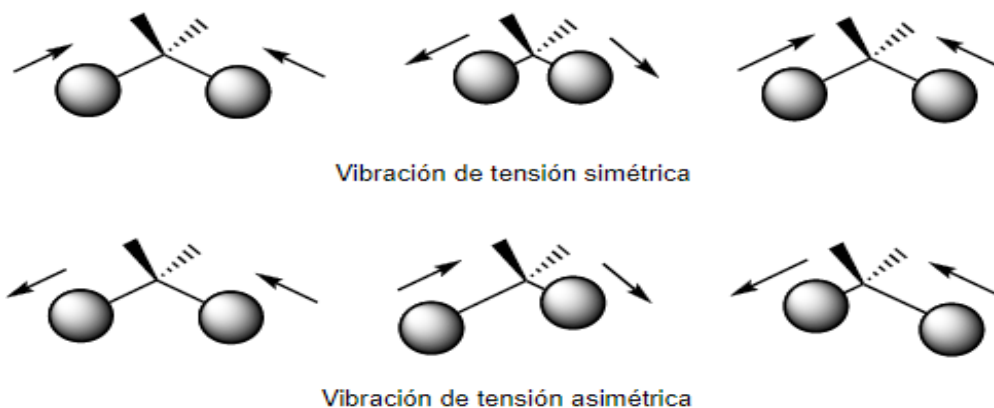


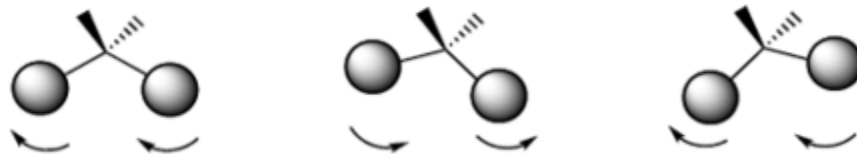
Figura 6. Tipos de vibración de tensión

b) Vibración de flexión (bending)

Los átomos vibran de modo que varían los ángulos, pero no las longitudes de enlace. Hay cuatro modos de vibraciones de flexión: tijera (scissoring) ver en la figura 7, balanceo (rocking) ver figura 8, cabeceo (wagging) ver figura 9 y torsión (twisting) ver figura 10.

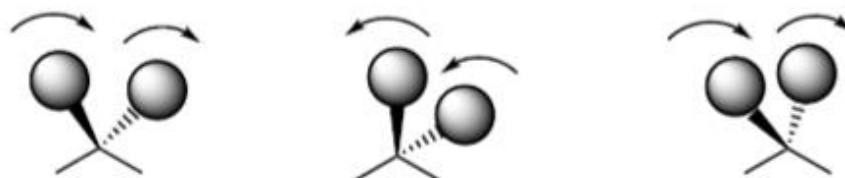


Figura 7. Vibración de flexión tijera



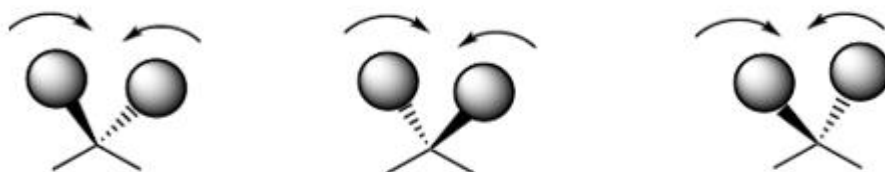
Vibración de flexión, balanceo

Figura 8. Vibración de flexión, balanceo



Vibración de flexión, cabeceo

Figura 9. Vibración de flexión, cabeceo



Vibración de flexión, torsión

Figura 10. Vibración de flexión, torsión

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x, y, z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por 3N coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las 3N coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento de la siguiente manera (Gómez y Murillo, 2006):

| Movimiento                             | Grados de libertad requeridos para describir el movimiento          |
|--|---|
| Traslación (centro de masa)            | 3   |
| Rotación (en torno al centro de masas) | 2 (para moléculas lineales)<br>3 (para moléculas no lineales)       |
| Vibración                              | 3N-5 (para moléculas lineales)<br>3N-6 (para moléculas no lineales) |

Tabla 3. Grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula

Fuente: Gómez, R., & Murillo R. (2006)

En la figura 11 se encuentran representados dos estados estacionarios m y n de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales. A continuación, se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia  $\nu$  correspondiente a la energía  $\Delta E$ , en donde:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu \quad (22)$$

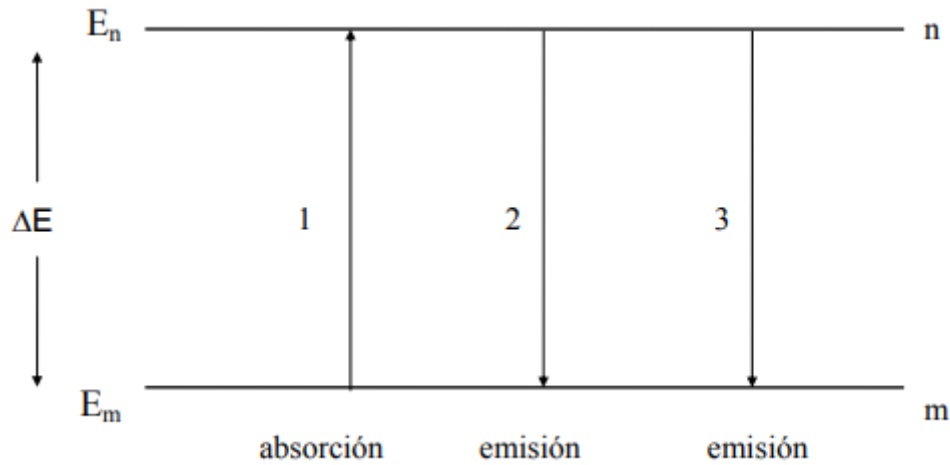


Figura 11. Estados estacionarios  $m$  y  $n$  de una molécula

Estos procesos son:

- 1) Absorción: La molécula absorbe un cuanto de luz y es excitado del estado  $m$  al  $n$ .

$$E'_m + h\nu \rightarrow E'_n \quad (23)$$

- 2) Emisión espontánea: La molécula en el estado  $n$  emite espontáneamente un cuanto de radiación.

$$E'_n \rightarrow E'_m + h\nu \quad (24)$$

- 3) Emisión inducida: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia  $\nu$  para inducir un cambio del estado  $n$  al  $m$ .

$$E'_n + h\nu \rightarrow E'_m + 2h\nu \quad (25)$$

Si esta molécula, estando en su estado  $m$ , se irradia con una frecuencia que emita un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía  $E$ . El espectro así obtenido mostrará una banda de absorción en la frecuencia  $\nu$  (Gómez y Murillo, 2006)

## 6. Desarrollo del proyecto

### 6.1 Preparación de la solución madre del colorante

Se preparó una solución de Alizarina Azul Negro B (AABN) a una concentración de 50 ppm colocando 50 mg de colorante marca Sigma-Aldrich en un matraz aforado de 1 L. Se eligió esta concentración ya que es la máxima que se puede medir de acuerdo a la capacidad de absorbancia del espectrofotómetro que se utilizó.

### 6.2 Medición del pH de las soluciones

La medición del pH a lo largo del desarrollo experimental se realizó con un Potenciómetro Cole Parmer #35613-52 (figura 12) debidamente calibrado con buffers de pH 4.0, 7.0 y 10, limpiando los electrodos con agua desionizada antes y después de cada lectura. Se trabajó en el pH natural de 7.48 y se decidió llevar a pH básico utilizando perlas de hidróxido de potasio; debido a que el colorante no presentaba cambio de color a pH ácido todo el proceso de degradación de color se realizó en medio básico debido a que en este medio si había una disminución de color.



Figura  
12. Potenciómetro Cole Parmer

Tabla 4. Medición de pH del colorante AANB

| pH natural | pH básico |
|------------|-----------|
| 7.48       | 12.73     |

### 6.3 Preparación del TiO<sub>2</sub>

Se pesaron 250 g de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que fue triturado en mortero de ágata, cernido a 400 MALLAS Tyler y activado en mufla a 600 °C durante 6 horas para llevarlo a la fase de anatasa.

## 6.4 Espectroscopía UV-Vis

La longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) a seguir en la experimentación que nos permitió cuantificar la degradación del color se determinó por espectroscopía UV-Vis con un espectrofotómetro marca SHIMADZU PHARMASPEC (figura 13) con rangos de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 900 nm y de absorbancia 0 a 4.0 ua con celdas de cuarzo de 4 mL.



Figura 13. Espectrofotómetro UV – vis

## 6.5 Espectros fotométricos de la Alizarina Azul- Negro B

Por medio de colorimetría se obtuvo el espectro fotométrico (figura 14) de las soluciones a pH natural y se identificaron los puntos máximos de absorbancia en un intervalo de longitud de onda de 200 a 900 nm.

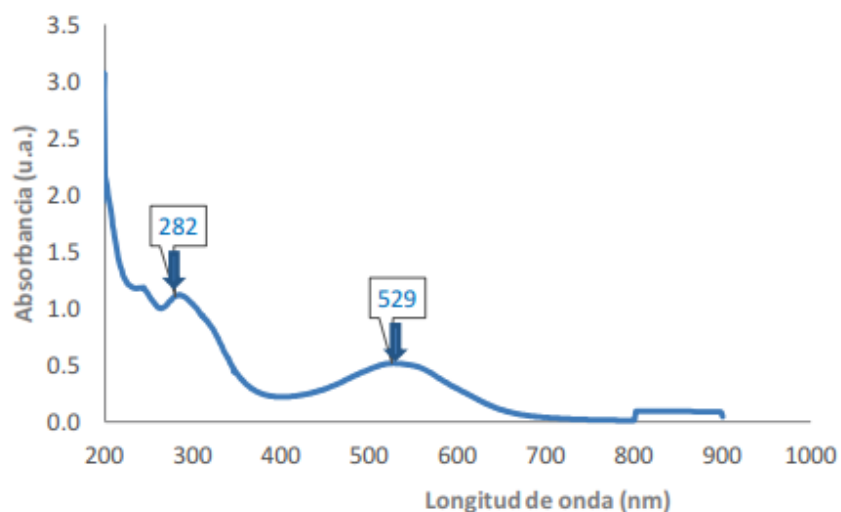


Figura 14. Espectro del colorante Alizarina Azul- Negro B a pH natural

## 6.6 Curva de calibración

Para el colorante Alizarina Azul- Negro B a partir de la solución madre se hicieron diluciones con concentraciones de 10 a 50 ppm, analizándolas en el espectrofotómetro, se obtuvo la absorbancia a las longitudes señaladas en la tabla 5, como se explicó anteriormente se utilizará la Ley de Lambert y Beer. Esta curva de calibración nos servirá para comparar la degradación. Se decidió trabajar solo con el pH básico ya que el neutro, o en este caso pH natural, marcaba una longitud de onda distinta y los tiempos de degradación de color eran muy lentos comparados con lo trabajado con pH básico es por eso que la curva de calibración se hizo en medio básico (figura 15).

Tabla 5. Curva de calibración del colorante AANB a pH de 12.73 en una longitud de onda de 571 nm

| Concentración (ppm) | Absorbancia (ua)<br>571 nm |
|---------------------|----------------------------|
| 50                  | 0.8082                     |
| 40                  | 0.6054                     |
| 30                  | 0.4217                     |
| 20                  | 0.2611                     |
| 10                  | 0.1295                     |

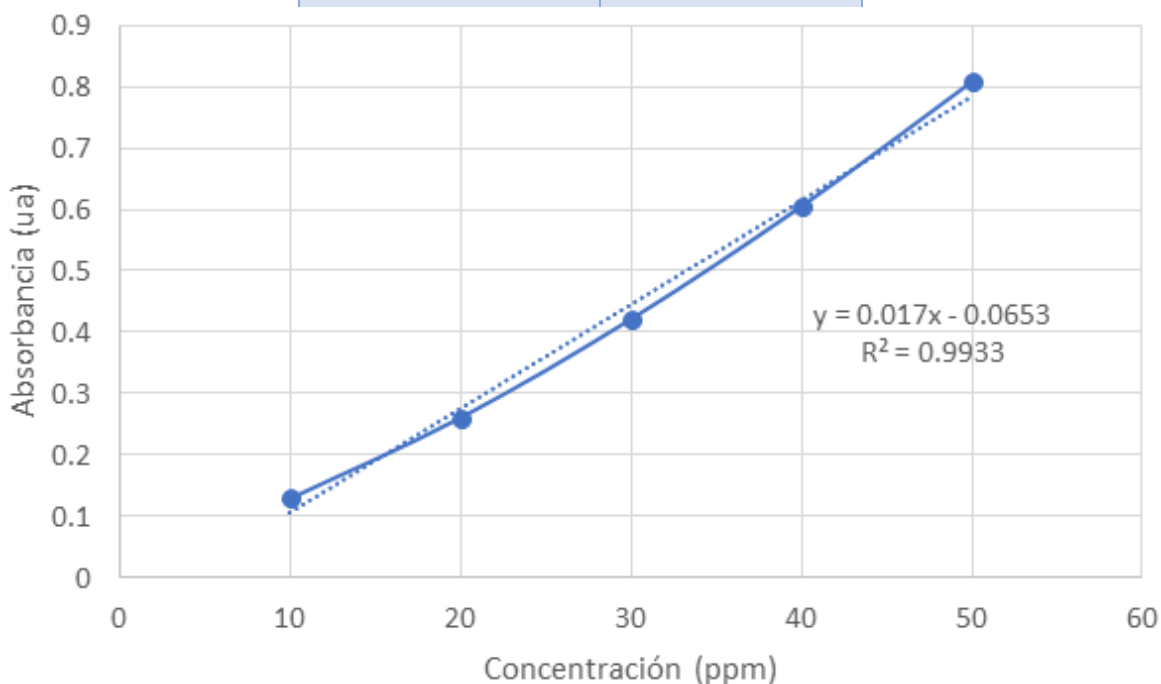


Figura 15. Curva de calibración del colorante AANB a pH de 12.73 en una longitud de onda de 571 nm

La ecuación obtenida de la curva de calibración en la figura 15 donde x representa la concentración, y la absorbancia, con esto se podrá calcular la concentración según la

absorbancia obtenida a lo largo del experimento y saber si se logró la degradación del color.

$$y=0.017x-0.0653$$

(26)

## 6.7 Metodología de Fotocatálisis

Se preparó el reactor de cuarzo con capacidad de 300 ml, con tapa de 3 bocas; una para la entrada de aire cuyo oxígeno actuó como el agente oxidante, aire que fue inyectado por medio de una bomba a través de una manguera, otra abertura para la extracción de muestras y la tercera abertura permitió la salida del aire después de la reacción. Se utilizó una lámpara de luz ultravioleta dual de 254/365 nm, CAT9762040 de 8 watts, 115 V/60 Hz y 0.16 Amp, marca Cole Parmer®.

Se adicionó el reactor de cuarzo con 200 ml de solución del colorante Alizarina Azul Negro B con una concentración de 50 ppm, se agregó 600 mg de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y una perla de Hidróxido de potasio (KOH). La suspensión se agitó con un magneto dentro del reactor que estuvo contenida en una caja con el interior negro, la luz UV de la lámpara que se utilizó fue 254 nm (figura 16) (Machuca, 2014).

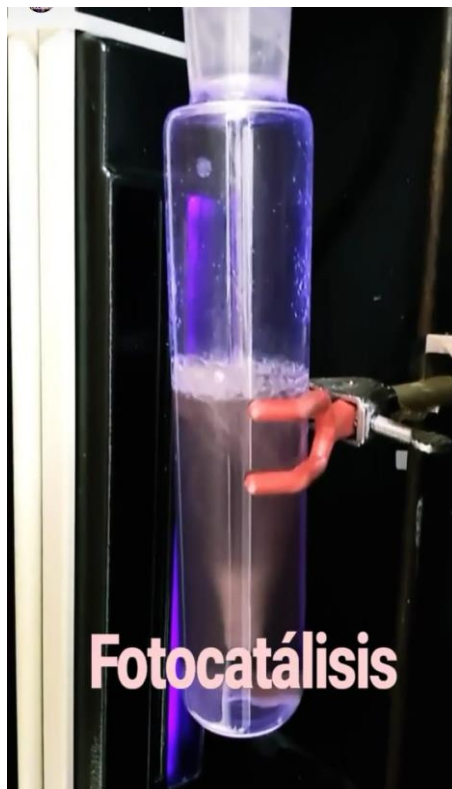


Figura 16. Montaje de reactor y lámpara UV

## 6.8 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó de acuerdo a lo descrito en el Manual HACH®. Se utilizaron viales comerciales y en cada uno se depositó 2 ml de muestra antes y después del proceso fotocatalítico, se agitaron y posteriormente se depositaron en el reactor HANNA® previamente programado (calentado a 150 °C durante 2 horas) para que pudiera llevarse a cabo la digestión. Las lecturas de los viales se realizaron en un colorímetro HACH® MODELO DRD/2400 (figura 17), previa calibración. (American Public Health Association 1998).



Figura 17. Colorímetro HACH® MODELO DRD/2400

## 6.9 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de las moléculas. Los espectros aparecen como bandas características en el intervalo de espectro infrarrojo (de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ), las bandas se asocian a grupos específicos, las energías a las cuales aparecen las bandas dependen de las propiedades de las moléculas y las magnitudes de estas bandas se pueden utilizar para determinar concentraciones. La longitud de onda a la cual la energía se absorbe dependiendo la identidad de los átomos en la molécula, la estructura molecular y el enlace de los átomos (Machuca, 2016).

Se analizaron muestras sólidas para obtener el espectro del colorante AANB y sus remanentes. Se utilizó un espectrómetro Bruker Alpha ATR (figura 18). Para obtener la muestra sólida lo que se hizo fue remover el dióxido de titanio presente por centrifugación para después evaporarlo y obtener una delgada lámina de muestra.



Figura 18. Espectrómetro Bruker Alpha ATR

## 7. Resultados

### 7.1 Degradación de color por fotocatalisis

Se hizo la degradación de color para el colorante AANB por fotocatalisis en el pH natural y el pH básico para comparar el color. Para ambos experimentos se dejó funcionar el reactor durante 2 horas y se tomaron muestras cada 10 minutos durante una hora, lo que conforman las muestras de la 1 a la 6 y cada 20 minutos de la 7 a la 10. En las figuras 19 y 20 podemos observar la diferencia de color después de 2 horas en el reactor para pH natural y para pH básico, respectivamente. En la figura 21 se observan las muestras a pH natural después de haber sido centrifugadas y la figura 22 las muestra a pH básico después de la centrifugación.



Figura 19. Solución de AA-NB a 50 ppm después de 2 horas en el reactor a pH natural



Figura 20. Solución de AA-NB a 50 ppm después de 2 horas en el reactor a pH básico

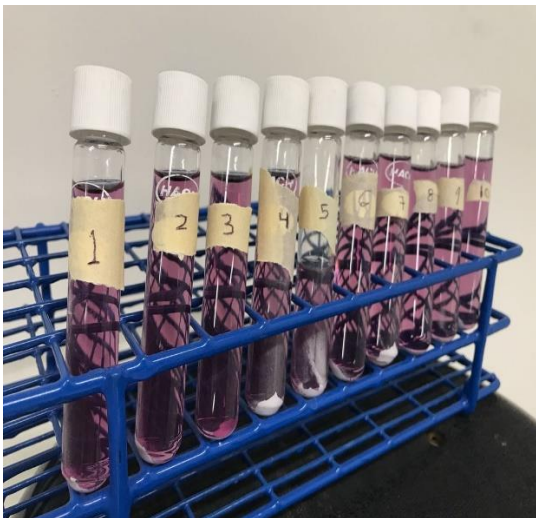


Figura 21. Muestras a pH natural del colorante AA-AB después de 2 horas en el reactor

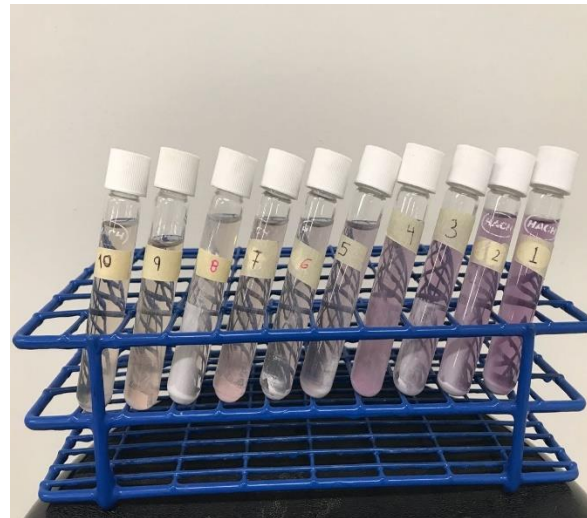


Figura 22. Muestras a pH básico del colorante AA-AB después de 2 horas en el reactor

Se colocó parte de cada muestra en celdas de cuarzo que fueron leídas en el espectrofotómetro UV-Vis después de haber sido centrifugadas para eliminar la presencia de TiO<sub>2</sub> en la muestra.

Utilizando la ecuación 26, que es la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración en la figura 15, podemos calcular la concentración según la absorbancia obtenida a lo largo del experimento y saber si se logró la degradación del color.

La tabla 6 muestra la absorbancia obtenida de cada muestra a lo largo de los espacios de tiempo descritos anteriormente y la concentración en ppm calculada a través de la ecuación obtenida de la curva de calibración en medio básico.

El porcentaje de remoción de color se obtiene al restar 0.8082 ua que es la absorbancia del colorante AANB en pH básico con una concentración de 50 ppm, a la absorbancia después de los 130 minutos, del proceso de fotocatalisis la cual fue de 0.0654 ua. Al resultado obtenido de esta sustracción se divide entre la absorbancia de la concentración de 50 ppm para después multiplicar por 100.

$$\% \text{ Remoción de color} = (0.8082 \text{ ua} - 0.0654 \text{ ua}) / 0.8082 \text{ ua} * 100 = 91.9\%$$

Se obtuvo una remoción de color del 91.9%.

**Tabla 6. Tiempo, Absorbancia y concentración del colorante AANB después del proceso fotocatalítico**

| <b>Alizarina Azul Negro B en pH básico después de ser fotocatalizado</b> |                   |                                  |                             |
|--|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| <b>Número de muestra</b>   | <b>Tiempo Min</b> | <b>Absorbancia (ua) a 571 nm</b> | <b>Concentración (ppm )</b> |
| <b>1</b>   | 0                 | 0.85                             | 50.00                       |
| <b>2</b>   | 10                | 0.6996                           | 44.99                       |
| <b>3</b>   | 20                | 0.6219                           | 40.42                       |
| <b>4</b>   | 30                | 0.4945                           | 32.92                       |
| <b>5</b>   | 40                | 0.2056                           | 15.93                       |
| <b>6</b>   | 50                | 0.1431                           | 12.25                       |
| <b>7</b>   | 60                | 0.1329                           | 11.65                       |
| <b>8</b>   | 70                | 0.1217                           | 11.00                       |
| <b>9</b>   | 90                | 0.1104                           | 10.33                       |
| <b>10</b>  | 110               | 0.0931                           | 9.31                        |
| <b>11</b>  | 130               | 0.0654                           | 7.68                        |

Se calculó la cinética de degradación después de dos horas 10 minutos, graficando tiempo de degradación contra concentración en ppm como se muestra en la figura 23 donde se observa que en los primeros 40 minutos tiene una degradación de color acelerada, de los cuarenta minutos en adelante la degradación de color va disminuyendo lentamente lo

cual nos indica dos órdenes de reacción, la primera de orden superior a uno y la segunda reacción correspondiente a una cinética de primer orden siguiendo un trazo cercano a una línea recta.

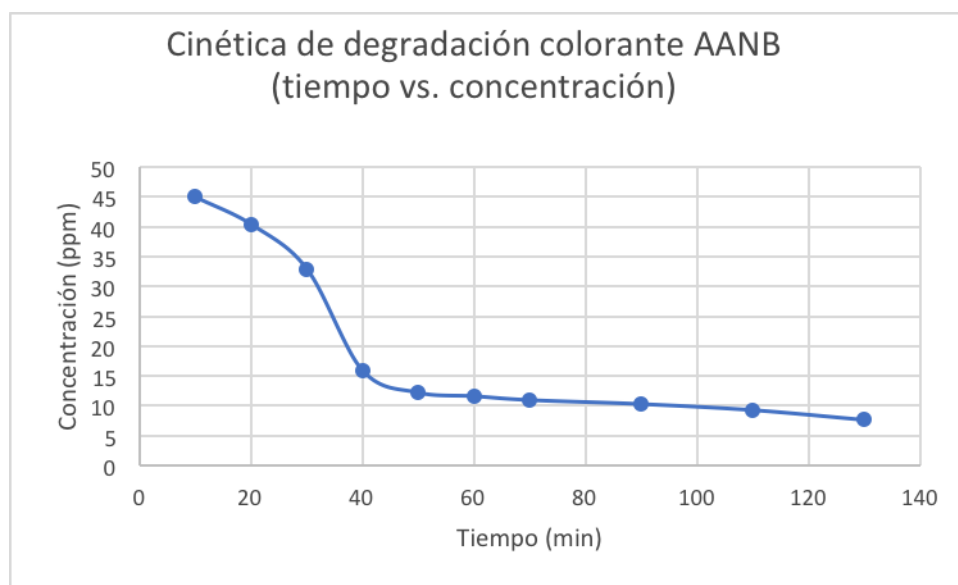


Figura 23. Cinética de degradación del colorante AANB (tiempo vs concentración)

La figura anterior muestra como el grupo antraquinoides se degrada lentamente por la pendiente menor. Típicamente, las reacciones de primer orden solo dependen de la concentración de un reactivo, así esta curva que contiene dos órdenes de reacción indica que en un principio la reacción se lleva a cabo sobre diferentes centros de ataque del colorante, muy probablemente eliminando los grupos sulfonato (Cruz, 2018). Una vez agotados los sulfonatos, los puntos de ataque de los radicales  $\bullet\text{OH}$  sobre la estructura de los anillos aromáticos característicos de las antraquinonas.

## 7.2 Espectroscopía Infrarroja (IR)

En el análisis de espectroscopía infrarrojo del colorante AABN (figura 24), se observa la banda  $613.13\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento del enlace C – S. Las bandas a  $1034.68\text{ cm}^{-1}$  y  $1122.58\text{ cm}^{-1}$  representan el estiramiento asimétrico  $-\text{SOO}^{2-}$ . Estos valores máximos confirman la presencia del grupo  $-\text{SO}_3\text{Na}$  en la estructura del colorante. La interacción C–H se presenta mediante la banda  $1175.97\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas a  $1300.90\text{ cm}^{-1}$  y  $2993.43\text{ cm}^{-1}$  reflejan la deformación de alcanos C-H y el estiramiento asimétrico, respectivamente. La naturaleza aromática es expuesta por la banda a las vibraciones en el plano C-O-C para compuestos homocíclicos.

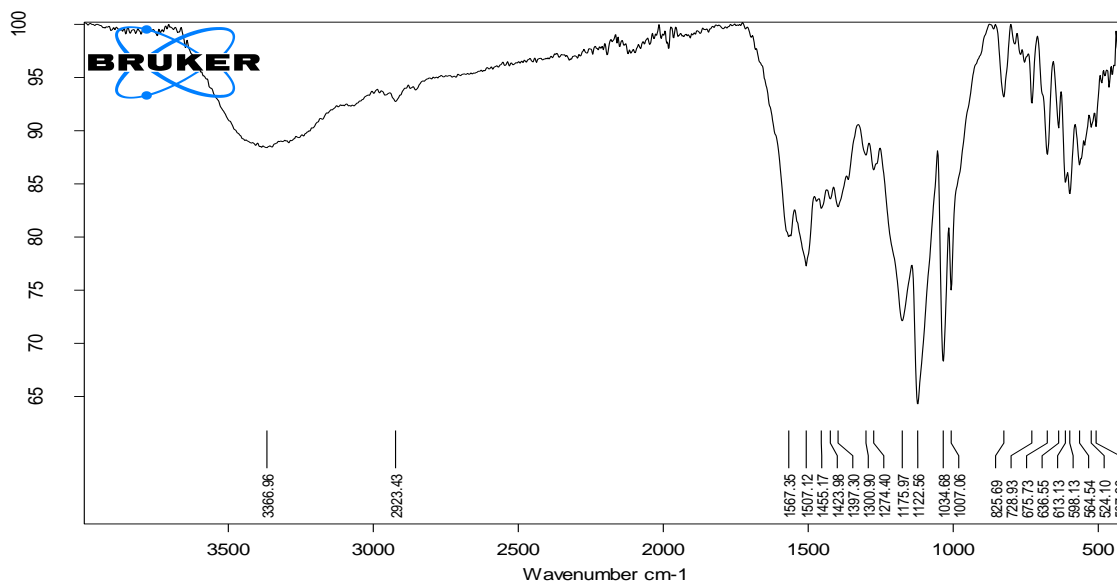


Figura 24. IR del colorante AABN

En el análisis del colorante AABN después de la fotocatalisis (figura 25), la banda a  $666.25\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al estiramiento C-S y la banda a  $1369.77\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento SOO, lo que sugiere que en la degradación se separó el sulfonato, según la bibliografía revisada para un análisis en HPLC del colorante AABN después de oxidación electroquímica. (Abdessamad *et al.*, 2013). La banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$  representa el estiramiento de C-O y la deformación de O-H en  $-\text{COOH}$  y la banda  $1651.19\text{ cm}^{-1}$  es debida al estiramiento de COO en ácido carboxílico, por lo que probablemente se formó un derivado de ácido carboxílico en la degradación como puede ser el ácido ftálico y ácido salicílico (Abdessamad *et al.*, 2013; Hernández & Lozada, 2017). La banda a  $3177.37\text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento O-H.

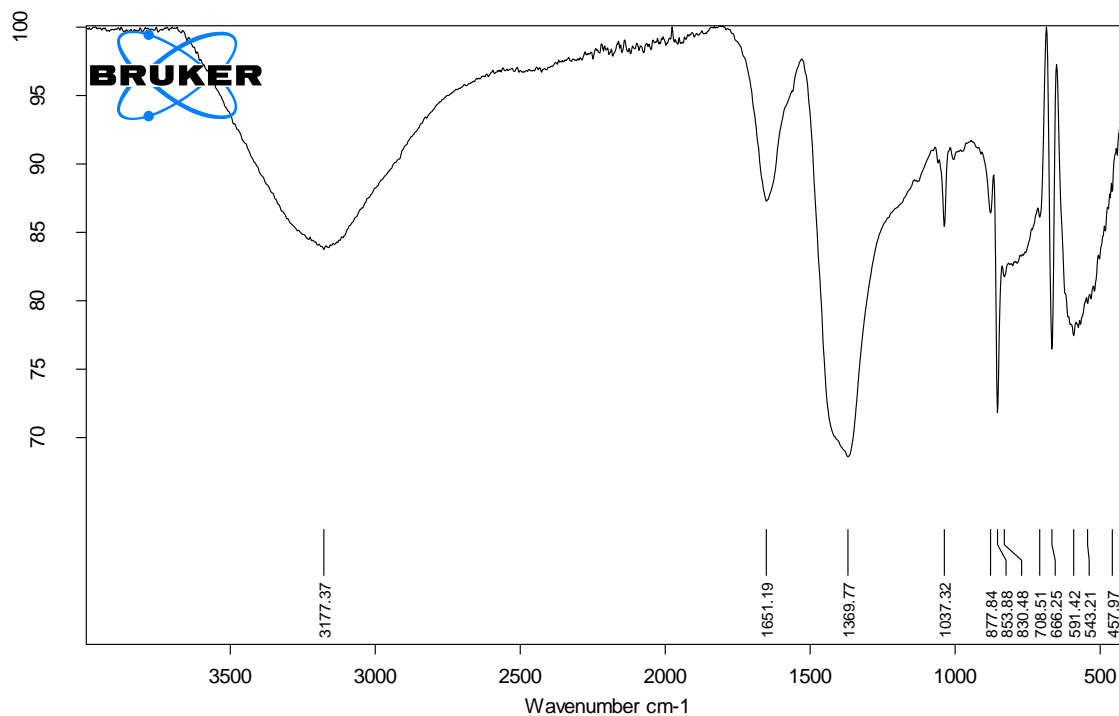


Figura 25. IR colorante AABN pH básico después de la fotocátalisis y sus remanentes

### 7.3 Demanda Química de Oxígeno

Respecto a los ensayos de disminución de DQO que corresponde a la mineralización del colorante, se observó que la DQO disminuyó después de la fotocátalisis como se muestra en la tabla 7 medio del proceso de fotocátalisis se logró disminuir en 45.16% la DQO

Tabla 7. Contenido inicial y final de DQO

| Colorante              | DQO inicial (mg/L) | DQO final (mg/L) |
|------------------------|--------------------|------------------|
| Alizarina Azul Negro B | 93                 | 51               |

Cálculo de disminución de DQO

$$\% \text{ Remoción de DQO} = \frac{(93 \text{ mg/L} - 51 \text{ mg/L})}{93 \text{ mg/L}} * 100 = 45.16\%$$

$$100\% - 45.16\% = 54.84\%$$

Se mineralizo el 54.84% de la materia orgánica.

## 8. Conclusiones

La aplicación de fotocátalisis para la degradación del colorante Alizarina Azul Negro B (AABN) es viable debido a la evaluación en la eficiencia de la disminución del colorante utilizando óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como semiconductor en el proceso.

Se cuantificó la efectividad del proceso de fotocátalisis de la AABN del color remanente por UV visible al obtener concentraciones de muestras tomadas durante dos horas y diez minutos, después de este transcurso de tiempo se logró obtener la eliminación del color en un 91.9% debido a la reducción de la concentración inicial de 50 ppm a 7.99 ppm. La curva obtenida para la cinética de degradación contiene dos órdenes de reacción indicando que en un principio la reacción se lleva a cabo sobre diferentes centros de ataque del colorante, muy probablemente eliminando los grupos sulfonato.

Se determinó la presencia de compuestos orgánicos y aromáticos a través de espectroscopia infrarrojo en los remanentes de las aguas tratadas, se degradó al sustituyente sulfanílico quien es el responsable de dar color a la molécula (Cruz, 2018) y separar la alizarina de ella, lo que da un color paja al agua tratada en lugar de dejarla transparente; también se determinó la materia orgánica contenida en el remanente de los experimentos utilizados por medio de la Demanda Química de Oxígeno la cual disminuyó un 45.16% comparando con la concentración sin tratar.

El proceso de fotocátalisis para la degradación de este colorante se logra, aunque se observó que al estar en presencia del hidróxido de potasio es decir un medio básico el color comenzaba a degradarse sin necesidad de ningún proceso, esta degradación es más lenta que cuando se usa la fotocátalisis. Sería importante estudiar con equipos más sofisticados, como el HPLC, los remanentes de las aguas tratadas para identificar las especies presentes después de la desaparición del color por medio de la fotocátalisis y determinar si es necesario más tiempo de reacción o bien acoplar otro método de degradación a las moléculas presentes y así reducir aún más la toxicidad que puedan aportar a los cuerpos de agua a los que son descargados.

## 9. Bibliografía

- Abdessamad, N., Akrouf, H., Hamdaoui, G., Elghniji, K., Ksibi, M., & Bousselmi, L. (2013). Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse. *Chemosphere*, 93(7), 1309-1316.
- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Research*, 36(5), 1143-1154.
- Alkhateeb, A. N., Hussein, F. H., & Asker, K. A. (2005). Photocatalytic decolorization of industrial wastewater under natural weathering conditions. *Asian journal of chemistry*, 17(2), 1155-1159.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193-206.
- Blake, D. (2001). *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air--Update Number 4 to October* National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).
- Bolton, J. R., & Cater, S. R. (1994). Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. *Aquatic and surface photochemistry*, 33, 467-490.
- Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Editor: Miguel Blesa, *Red CYTED VIII-G*, 79-101.
- CANIPEC (2013)  
[http://www.canipeec.org.mx/woo/xtras/boletin2013/boletin2\\_2013.pdf](http://www.canipeec.org.mx/woo/xtras/boletin2013/boletin2_2013.pdf)

- Castro de Esperanza M.L., Litter M.I., Wong M., Mori V. (2009). Métodos Espectrofotométricos UV-Vis. En: Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.), IBEROARSEN Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos. Cap 3, pp 43-64.
- Crespi, M. (1994). Tecnología disponible para disminuir la contaminación de los efluentes textiles. *Revista de Química Textil*, 36-36.
- Cruz, M. (2018). Estudios teóricos de reactividad y estabilidad del colorante Alizarina Azul Negro B (Proyecto de integración). Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.
- De Arrascaeta, J. (2014). Estudio de la degradación de colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81 por ozonación. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Distrito Federal, México.
- Domenech.Xavier., Litter.Marta.I. y Jardim.Wilson. F. (2001). “Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”, Red Cyted VIII-G, Comisión Nacional de energía atómica, Buenos Aires, 1, 3-26.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37.
- Garcés Giraldo, L. F., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci & Engineering* (9), 335-352.
- Gómez, M. (2014). *Degradación del índigo carmín usando procesos combinados de oxidación avanzada* (tesis de maestría). Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Distrito Federal, México.
- Gómez, R., & Murillo R. (2006). Espectroscopía Infrarroja., Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.

<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf> (Visitado 4 de Enero de 2019).

- Hach, C. (2000). Manual de análisis de agua. *Loveland, Colorado, EE. UU.*
- Hernandez, E., Lozada, M., (2017). Eliminación de colorantes textiles mediante ozonación. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Distrito Federal, México.
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- Fernández-Ibáñez, P. 1., Blanco, J., Malato, S., & De Las Nieves, F. J. (2003). Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*, 37(13), 3180-3188.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., & Herrmann, J. M. (2005). Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy*, 7(1), 1-9.
- López C., Moreira M.T., Feijoo G.y Lema J.M. (2007). *Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. Afinidad*, 64 (531), 561-573.
- Machuca, J. (2014). *Degradación por fotocátalisis de los colorantes textiles "Rojo Para" y "Verde Malaquita" (proyecto de integración)*. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Distrito Federal, México.
- Fazli M. M., Reza A. M, Naddafi K., Nasser S., Yunesian M., Assadi M. M., Rezaie S., Hamzehei H.. (2010). Screening of factors affecting reactive blue 19 decolorization by Ganoderma sp. using fractional factorial experimental design. *Desalination and Water Treatment*, 22(1-3), 22.
- Melgoza, R. C. (2004). *Anaerobic /aerobic treatment of colorants present in textile effluents. Water Sci. Technol.* 50 (2), 149-155.
- Mexicana, N. O. (1995). *NOM-065-ECOL-1994. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos*

*receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes. Diario Oficial de la Federación, 1.*

- Ohno, T., Tokieda, K., Higashida, S., & Matsumura, M. (2003). Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, 244(2), 383-391.
- Oller, I., Malato, S. y Sánchez-Pérez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science of the Total Environment*, 409, pp. 4141-4146.
- Onorati, F., & Mecozzi, M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox<sup>®</sup> toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere*, 54(5), 679-687.
- Pérez, A., & Timoshina, L. (2009). Degradación de los colorantes Negro reactivo 5, Rojo directo 28 y Verde básico 4 en presencia de aditivos por ozono (tesis de maestría). Instituto Politecnico Nacional, ESQUIE, Distrito Federal, México,
- Pey Clemente, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- *Project, O. o. (01 de Junio de 1997). Profile Of The Textile Industry. Obtenido de <http://bit.ly/2bdOjR9>*
- SEMARNAT (2013). Evaluación de diferentes procesos de tratamientos para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil. Sitio web: <http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/1406/TC-1223.1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Skoog D.A., Holler F.J., Crouch. S.R. (2008). Principios de Análisis Instrumental. Sexta edición. Editorial Cenage Learning.
- Skoog D.A., Leary J.L. (1994). Análisis Instrumental. Cuarta edición. Editorial McGrawHill.
- Solis, H., (2012). *Degradación de índigo mediante procesos avanzados de oxidación* (tesis doctoral). Universidad Autónoma Metropolitana, Distrito Federal, México.

- Urkiaga Guinea, A., Gómez Resa, L., Gutiérrez Ruiz, M., de las Fuentes Intxausti, L., Gaiker, C. T., & Tecnológico, P. (2001). Aplicación de procesos de oxidación avanzada al tratamiento de efluentes de diferentes sectores industriales. Zamudio Biskaia, España.
- Waring, D.R. y Hallas, G. (1990): The chemistry and application of dyes. New York and London.
- Wu, C. H., Chang, C. L., & Kuo, C. Y. (2008). Decolorization of Procion Red MX-5B in electrocoagulation (EC), UV/TiO<sub>2</sub> and ozone-related systems. *Dyes and Pigments*, 76(1), 187-194.