

EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA II
REUTILIZANDO SULFURO DE CADMIO (CdS) OBTENIDO COMO RESIDUO

NATALIA HERNANDEZ JIMENEZ
YULIANA RAMIREZ CASTANO

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2015



EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA II REUTILIZANDO SULFURO DE CADMIO (CdS) OBTENIDO COMO RESIDUO

NATALIA HERNANDEZ JIMENEZ
YULIANA RAMIREZ CASTANO

Trabajo de grado para optar al título de Tecnólogo Químico

DIRECTOR
Dra. YENNY PATRICIA ÀVILA

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA
ESCUELA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
PEREIRA
2015



NOTA DE ACEPTACIÓN:

**EVALUACIÓN DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA II
REUTILIZANDO SULFURO DE CADMIO (CDS) OBTENIDO COMO RESIDUO**

Presentado por:

NATALIA HERNANDEZ JIMENEZ, YULIANA RAMIREZ CASTANO

Autores:

NATALIA HERNANDEZ JIMENEZ, YULIANA RAMIREZ CASTANO

Los suscritos director y jurado del presente trabajo de grado, una vez realizada la versión escrita y presenciado la sustentación oral, decidimos otorgar la nota de:

Con la connotación: _____

Para constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy:



Director:

Dra. YENNY PATRICIA ÁVILA _____

Jurado:

Firma _____

Jurado:

Firma _____



"La vida es un don maravilloso, aprovéchalo" Debes amar la arcilla que hacen tus manos debes amar su arena hasta la locura y si no, no la emprendas que será en vano solo el amor alumbra lo que perdura solo el amor convierte el milagro en barro. Debes amar el tiempo de los intentos debes amar la hora que nunca brilla y si no, no pretendas tocar lo cierto solo el amor engendra la maravilla solo el amor consigue encender lo muerto. (Silvio Rodríguez)



DEDICATORIA

A Dios porque con Él de la mano todo es posible y se hace más fácil, por guiarnos en la elaboración del proyecto para llevarlo a cabo y finalizarlo exitosamente.

A mis padres Eugenio y María Nubia y a mi hermano porque estuvieron ahí todo el tiempo dándome apoyo tanto espiritual como moralmente, dándome ese voto de confianza en mis capacidades.

A mi compañera de trabajo Yuliana por la disposición y compromiso con este proyecto y trabajar conmigo hombro a hombro para llevar a su fin este proyecto.

A mis amigos y amigas de la U por ser ese apoyo incondicional y colaborar tanto.

A todos los que hicieron parte de una u otra forma en mi formación universitaria, el esfuerzo y la dedicación son parte del éxito recogido.

A nuestra directora de trabajo de grado por esforzarse tanto con nuestro proyecto, y más que ser una profesora dirigiendo un trabajo es un apoyo incondicional y siempre latente durante todo el proceso.

Mil gracias a Todos

Natalia Hernández Jiménez

A Dios por permitirme culminar esta valiosa etapa de mi vida, guiándome por el camino del éxito y bendiciéndome para terminar este trabajo satisfactoriamente.

A mis padres y hermanos gracias por el total e incondicional apoyo brindado en todo este tiempo, por depositar en mí su confianza y brindarme la oportunidad de superación, dado que han representado un pilar fundamental en mi vida para lograr esta meta.

A mi compañera Natalia Hernández y directora de trabajo de grado Yenny Patricia Ávila que siempre estuvieron comprometidas con su esfuerzo y dedicación, quienes con sus conocimientos, su experiencia, su paciencia y su motivación fueron un apoyo incondicional para la culminación de este exitoso trabajo.

A todos mis amigos que estuvieron allí aportando un granito de arena a mi formación.

A todos ustedes mil gracias y que Dios les recompense su colaboración y les llene de mil bendiciones.

Yuliana Ramírez Castaño



AGRADECIMIENTOS

A nuestra directora Dra. Yenny Patricia Ávila Torres por el apoyo incondicional y la disposición, además del tiempo dedicado a nuestro trabajo tanto desde el punto de vista investigativo como práctico, por el trabajo mano a mano que realizó; por guiarnos dirigirnos y orientarnos hacia una mejor realización del trabajo. Por tomar responsabilidad.

A el Dr. Hoover Albeiro Valencia Sánchez por dedicarle tiempo a nuestro trabajo para hacer del mismo un mejor trabajo con objetivos claros, además de permitirnos trabajar en su laboratorio.

Al Profesor Vladimir por la constante colaboración desinteresada y el compromiso.

Al Dr. Fabián Andrés Pulgarín Agudelo, Estancia Posdoctoral, del Instituto Politécnico Nacional de México, por facilitarnos la caracterización de Sulfuro de Cadmio. (RAMAN, EDS, SEM, E.E) y por el tiempo dedicado para la realización de las mismas.

Al laboratorio de análisis de aguas de la Universidad Tecnológica de Pereira al profesor encargado Felipe Arcila Zambrano y a la analista encargada Stephanie Cortes por el análisis realizado al colorante Naranja II, objeto del análisis

A Javier Cardona, German Darío Pérez, María Victoria Sanchez Escobar, Carlos Humberto Montoya por la colaboración día a día en la parte experimental del proyecto por proveernos de espacio, reactivos, materiales con toda la disposición posible, mil gracias.



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de oxidación de los oxidantes utilizados en las técnicas más comunes de para el tratamiento de aguas (Página 7)

Tabla 2. Relación de reactivos, pureza y laboratorio (Página 21)

Tabla 3. Proceso de obtención del CdS como residuo de laboratorio (Paginas 32, 33, 34)

Tabla 4. pH de las soluciones preparadas, ensayo 1 (Página 37)

Tabla 5. Concentraciones para el ensayo con Fenton (Página 49)

Tabla 6. Absorbancia antes y después. (Página 49)

Tabla 7. Condiciones para realizar el FOTO FENTON. (Página 50)

Tabla 8. Límites de Detección y Cuantificación. (Página 50)

Tabla 9. Límites permitidos de descargas líquidas en agua dulce (Página 54)

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Descripción del proceso de fotocatalisis heterogénea. (Página 9)
- Figura 2.** Ancho del gap de algunos semiconductores. (Página 11)
- Figura 3.** Estructura de banda directa para el CdS. (Página 12)
- Figura 4.** Estructuras cristalinas del CdS: a. fase cúbica, b. Fase hexagonal. (Página 13)
- Figura 5.** Síntesis del colorante Naranja II. (Metodología 6.2.1). (Página 14)
- Figura 6.** Espectro RAMAN del a). Residuo, b). Vibración Cd-S reportada. (Página 34)
- Figura 7.** SEM a 10 μm y 1 μm con aumentos a 2000 y 25000 x. (Página 35)
- Figura 8.** Imágenes de SEM a 2000 x y 25000 x del residuo CdS. (Página 36)
- Figura 9.** GAP del residuo CdS. (Página 38)
- Figura 10.** Espectro electrónico UV- Vis del colorante Naranja II. (Página 39)
- Figura 11.** Estabilidad del colorante Naranja II a pH básico y pH Ácido. (Página 40)
- Figura 12.** Absorbancia a pH 3,12 y pH 8,00. (Página 41)
- Figura 13.** Proceso de mineralización. (Página 42)
- Figura 14.** Ensayos realizados con CdS para establecer condiciones (Página 44)
- Figura 15.** Existencia de otros compuestos. (Página 45)
- Figura 16.** Relación 3:5 CdS: NII a a) 480 nm, b) 301 (Página 46)
- Figura 17.** Espectro electrónico de la degradación del Naranja II en presencia de peróxido. (Página 47)
- Figura 18.** CdS, Peróxido y Naranja II. (Página 48)
- Figura 19.** Concentración Vs Tiempo. (Página 52)
- Figura 20.** Ln (Concentración) Vs Tiempo. (Página 53)
- Figura 21.** $1/[]$ Vs Tiempo. (Página 53)



ÍNDICE DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Proceso de diazotación para el ácido sulfanílico (Página 22)
- Esquema 2.** Proceso de copulación para la síntesis del Naranja II. (Página 22)
- Esquema 3.** Proceso llevado a cabo para la estabilización de pH. (Página 23)
- Esquema 4.** Proceso llevado a cabo para estudiar la variación de la absorbancia con respecto al pH (Página 23)
- Esquema 5.** Proceso llevado a cabo para determinar las condiciones óptimas del Naranja II. (Página 24)
- Esquema 6.** Proceso de degradación en ausencia de oxígeno. (Página 24)
- Esquema 7.** Preparación del Sulfato Ferroso Amónico. (Página 25)
- Esquema 8.** Proceso de estandarización del Sulfato Ferroso Amónico. (Página 25)
- Esquema 9.** Proceso de preparación de los tubos de digestión (Página 26)
- Esquema 10.** Proceso para la digestión de las muestras. (Página 26)
- Esquema 11.** Proceso para la titulación de las muestras. (Página 27)
- Esquema 12.** Estandarización de ftálato ácido de Potasio. (Página 27)
- Esquema 13.** Procedimiento llevado a cabo para el ensayo 1. (Página 28)
- Esquema 14.** Procedimiento que se llevó a cabo para el ensayo 2 (Página 29)
- Esquema 15.** Pasos a seguir para realizar el ensayo 3 (Página 29)
- Esquema 16.** Pasos para realizar el ensayo 4 (Página 30)



RESUMEN

En la presente investigación se realizó la foto-degradación del Naranja II (producto de prácticas convencionales de química orgánica), con el Sulfuro de Cadmio obtenido como residuo de las prácticas concernientes a marcha de cationes en las asignaturas de química inorgánica y química analítica.

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor con un ancho de banda GAP pequeño comparado con dióxido de titanio (TiO_2) al que se le atribuyen grandes propiedades fotocatalíticas en el campo de la fotodegradación. Esta propiedad permite que el CdS tenga la capacidad de degradar materia orgánica utilizando radiación de la región del visible del espectro electromagnético.

Debido a que el semiconductor se encontraba impuro obtenido como residuo, se llevó a cabo la respectiva caracterización mediante las siguientes técnicas: Espectro electrónico en estado sólido con la técnica de reflectancia difusa, SEM, EDS y espectroscopia RAMAN.

Por otra parte el Naranja II es un colorante orgánico monoazoico sintetizado en el laboratorio de química orgánica en la práctica de síntesis de colorantes, el cual tiñe lana directamente. Estos colorantes azo causan efectos drásticos como mutaciones, razón por la cual se hace necesario investigar y experimentar técnicas que puedan eliminar o por lo menos disminuir su porcentaje residual en las aguas que se vierten en los ríos y demás corrientes de agua.

El estudio concluyó con la propuesta de variables óptimas para la degradación del colorante naranja II utilizando CdS como semiconductor. Se establecieron parámetros como: pH, cinética química, concentración, % de peróxido de hidrógeno, DQO vía catálisis homogénea.



ABSTRACT

Photo-degradation of Orange II (conventional product of organic chemistry practices) was performed with cadmium sulfide from of wastes involved in cation qualitative determinations (inorganic and analytical chemistry practices).

Cadmium sulfide (CdS) is a semiconductor with a small GAP with respect to titanium (TiO_2). This property gives to place photocatalytic properties. Likewise, this behavior allows that CdS presents ability to degrade organic matter using visible radiation.

This semiconductor was obtained as an impure residue and characterized using following techniques: electronic solid state with the diffuse reflectance technique; Raman spectroscopy, EDS and scanning electron microscopy.

Moreover, Orange II is an organic monoazo dye synthesized in organic chemistry laboratory practice. These azo dyes promote mutations in human which is necessary investigates mechanisms and techniques that can eliminate these reduce.

The results conclude with orange dye degradation using CdS as semiconductor. It was optimized parameters such as: pH, concentration, peroxide hydrogen percent and degradation homogeneous and heterogeneous catalysis.



TABLA DE CONTENIDO

1. OBJETIVOS.....	4
1.1. OBJETIVO GENERAL	4
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. MARCO TEÓRICO.	5
2.1. FOTOCATÁLISIS	5
2.1.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	5
2.1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	8
2.2. DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTO DEGRADADOR.....	10
2.3. CARACTERÍSTICAS DEL CdS.....	12
2.4. COLORANTES AZOICOS	13
2.5. PREPARACIÓN DEL NARANJA II.....	14
3. ANTECEDENTES.	15
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
5. JUSTIFICACIÓN.	20
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
6.1. MATERIALES EQUIPOS Y REACTIVOS	21
6.2. METODOLOGÍA	22
6.2.1. Preparación del Colorante Naranja II	22
6.2.2. Estabilización de pH.....	23
6.2.3. Estudio de la variación de la absorbancia a diferentes pH.....	23
6.2.4. Condiciones óptimas	24
6.2.5. Degradación en ausencia de oxígeno	24
6.2.6. DQO (Demanda Química de Oxígeno).....	25
6.2.6.1. Preparación de Reactivos	25
6.2.6.2. Preparación de los tubos de digestión.....	26
6.2.6.3. Digestión de las muestras.....	26
6.2.6.4. Titulación de las muestras	27
6.2.6.5. Solución estándar de ftalato ácido de potasio de 212,5 mg/L, equivalente a 250 mg O₂/L	27
6.2.7. Fenton, y condiciones establecidas experimentalmente con lámparas UV (un LED en el visible de 50W, modelo LG 714 y voltaje AC 85V a 265V)	28



6.2.7.1.	Ensayo 1	28
6.2.7.2.	Ensayo 2	29
6.2.7.3.	Ensayo 3	29
6.2.7.4.	Ensayo 4	30
7.	RESULTADOS.....	31
7.1.	Caracterización de CdS obtenido como residuo del laboratorio de Química Inorgánica y química analítica de la Escuela de Química (UTP)	31
7.2.	Síntesis, caracterización y estabilización del colorante Naranja II.	38
7.3.	Condiciones óptimas para la degradación de Naranja II con CdS, catálisis heterogénea.	42
7.3.2.	Efecto del peróxido de hidrógeno.	46
7.4.	Condiciones óptimas para la degradación de Naranja II, catálisis homogénea (FENTON).	48
7.5.	Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea.	49
7.6.	Límite de detección y cuantificación.....	50
7.7.	Cinética de la reacción.	51
7.8.	DQO del Colorante Azoico Naranja II.....	54
8.	CONCLUSIONES.....	55
9.	RECOMENDACIONES.....	56
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	57



INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores son la base en la actualidad para la fabricación de la gran mayoría de componentes y circuitos electrónicos; se denomina con el nombre genérico de semiconductores a aquellos materiales que desde un punto de vista de químico, poseen un ancho de brecha (GAP) que permite que los electrones al aumentar su energía pasen de la banda de valencia a la banda de conducción. En los semiconductores existen diferentes tipos de portadores de carga (electrones y huecos), la conducción aumenta con la temperatura y también puede modificarse la misma si el material es sometido a una radiación electromagnética de suficiente energía.

Los semiconductores simples (Si y Ge por ejemplo), son sólidos cristalinos con una estructura diamantina: cada átomo ocupa el centro de un tetraedro en cuyos vértices habrá otros cuantos átomos, creando así enlaces covalentes.¹

Uno de los semiconductores más usados por su bajo costo y altas propiedades es el óxido de titanio que se presenta en la naturaleza bajo tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, estas formas pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 . Las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados.²

Visto el TiO_2 como un material semiconductor, debido a su estructura electrónica la cual se caracteriza por una Banda de Valencia (VB) llena y una banda de conducción (BC) vacía, (al igual que los óxidos metálicos o sulfuros tales como el ZnO, CdS, Fe_2O_3 y el ZnS), puede actuar como catalizador de procesos de reducción inducidos por luz. La energía del gap (E_g) entre la banda de valencia y la banda de conducción, corresponde a la energía mínima requerida para hacer que el material sea eléctricamente conductor. Cuando un fotón tiene una energía $h\nu$, que excede el valor de energía del gap, entonces se promueve un electrón (e^-) de la banda de valencia a la de conducción dejando atrás un hueco (h^+). En los materiales eléctricamente conductores, por ejemplo los metales los portadores de carga producidos son inmediatamente recombinados; en



los semiconductores una porción de los pares electrón-hueco fotoexcitados, son difundidos a la superficie de la partícula fotocatalítica (los pares electrón-hueco son atrapados en la superficie) y toman parte en la reacción química con las moléculas del medio que se encuentran en contacto con la superficie. Los huecos pueden oxidar las moléculas donadoras, mientras los electrones de la banda de conducción pueden reducir las moléculas aceptoras.³

El uso del dióxido de titanio como fotocatalizador es realizado bajo la condición de dopaje es decir se le adiciona una “impureza” en baja concentración para mejorar su eficiencia; como por ejemplo el nitrógeno en forma de nitrato de amonio, es una de las “impureza” utilizadas para aumentar el porcentaje de rendimiento de las reacciones fotocatalíticas, aumentando el porcentaje de rendimiento hasta un 91.88%.²

El nitrógeno no es la única “impureza” que se haya utilizado para aumentar la eficiencia en el proceso también son usados los iones de algunos metales de transición como el Nd^{+3} . Dentro del amplio grupo de los semiconductores, el sulfuro de cadmio CdS es un semiconductor del grupo II-VI de la tabla periódica, se forma mediante enlace covalente, esto es, los átomos de Cd y S comparten sus electrones de valencia, es un semiconductor de banda directa. Aunque tienen una componente iónica. Este sólido puede presentar dos estructuras cristalinas. La estructura cubica (zincblenda) y la hexagonal (wurtzita), en la fase cubica tiene un ancho de brecha (E_g) de 2.42 eV, mientras que en la fase hexagonal tiene un ancho de brecha de 2.5 eV.⁴

Los colorantes presentan una alta resistencia a la decoloración mediante los distintos procesos físico-químicos y microbiológicos, por lo que se hace necesario utilizar métodos que degraden completamente toda esta clase de contaminantes. La fotodegradación catalítica utilizando el fotocatalizador de sulfuro de cadmio (CdS) representa una alternativa eficaz para la degradación de colorantes.

Este proyecto se divide en cuatro secciones, la primera es la descripción detallada de la situación actual de los fotodegradadores catalíticos a nivel homogéneo y heterogéneo.



Segundo la purificación y caracterización de CdS obtenido como residuo del laboratorio por las técnicas RAMAN, EDS, SEM, reflectancia difusa UV-Vis; tercero la degradación de Naranja II utilizando las diferentes variables que permitieron establecer las condiciones óptimas de degradación y por último se finaliza con las conclusiones y recomendaciones.



1. OBJETIVOS.

1.1. OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la foto-degradación del Naranja II con el residuo Sulfuro de Cadmio.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterización del Sulfuro de Cadmio mediante las siguientes técnicas:

- Espectro electrónico en estado sólido para determinar el GAP.
- Espectro RAMAN, determinación de las vibraciones características.
- Microscopia electrónica de barrido, determinación el tamaño de grano.

Realizar el estudio de degradación del colorante naranja II mediante los siguientes parámetros:

- Estabilidad con respecto al pH entre 3.0 y 5.6.
- Tiempo de degradación (Curva cinética del colorante con el CdS y un ausencia de éste por 2 horas a la longitud de onda de máxima absorción).
- Evaluación de la concentración óptima a degradar entre 5-10 mM.
- Tiempo de exposición a la radiación del visible de T=0 a T=2 horas.
- Evaluación de la solubilidad del CdS con diferentes disolventes.
- Evaluación de la toxicidad del agua mediante DQO (Demanda Química de Oxígeno).

Comparar el efecto de CdS en la región del visible bajo las condiciones óptimas determinadas en el proceso de degradación y compararlo con el proceso Fenton como catálisis homogénea haciendo un seguimiento a 485 nm.



2. MARCO TEÓRICO.

Con el rápido desarrollo de la sociedad y la economía, las contaminaciones ambientales se han vuelto cada vez más grave para afectar a la supervivencia humana y la vida. La fotocatálisis ha sido muy estudiada en los últimos 25 años, gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes, entre los diferentes métodos de tratamiento, la fotocatálisis es considerada como la "técnica" verde "más económica, eficaz y respetuosa del medio ambiente para degradar completamente contaminantes orgánicos en solución o aire."⁵

2.1. FOTOCATÁLISIS

El proceso de fotocatálisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. En la interfaz de estos dos componentes se da una redistribución, la cual se extiende significativamente a ambos lados. En la fotocatálisis se necesita la presencia de un semiconductor, en el cual la conductividad aumenta con la temperatura, pero ésta es menor que en los metales.⁵

Entre el proceso de fotocatálisis se derivan dos tipos: Fotocatálisis homogénea y heterogénea, los cuales se diferencian entre sí de la siguiente manera:

2.1.1. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente.⁹

La fotocatálisis homogénea o Foto-Fenton, que representa una alternativa viable debido a su capacidad de degradar la materia orgánica a través de especies altamente oxidantes como son los radicales hidroxilos (OH). El proceso Foto-Fenton es considerado muy



eficiente a la hora de degradar compuestos recalcitrantes que de otra forma serían imposibles de tratar en sistemas biológicos naturales o artificiales. Las ventajas de este método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrogeno es fácil de manejar y ambientalmente amigable, no se forman compuestos clorados como en otros métodos oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. En contraposición, el Foto-Fenton presenta como limitación la necesidad de operar en condiciones de acidez (pH de 3.0), donde un cambio produce efectos negativos en la eficiencia debido a la poca solubilidad de los iones Fe (III), generados en el tratamiento.⁹

Por otro lado los PAOs (Procesos avanzados de oxidación) y tratamientos químicos son particularmente apropiados para aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes, tóxicos, o materiales no-biodegradables (como es el caso de los colorantes), ya que con estos procesos es posible obtener la decoloración en menor tiempo y la degradación del colorante sin la producción de algún otro residuo.

La diferencia entre los tratamientos convencionales y los PAOs, radica en la alta eficiencia que se consigue con los PAOs, gracias al poder oxidante del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Como se muestra en la **tabla 1**, el radical ($\bullet\text{OH}$) tiene un potencial de oxidación superior al de los oxidantes utilizados en tratamientos químicos (ozonización o el ión hipoclorito).

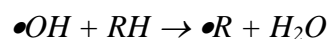
Tabla 1. Potenciales de oxidación de los oxidantes utilizados en las técnicas más comunes para el tratamiento de agua.

TÉCNICA	OXIDANTE	POTENCIAL DE OXIDACIÓN [V]
TRATAMIENTOS QUÍMICOS, PAOS	$\bullet OH$	2.80
OXÍGENO ATÓMICO	$O(^1D)$	2.42
OZONIZACIÓN	O_3	2.07
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	H_2O_2	1.77
PERMANGANATO POTÁSICO	MnO_4^-	1.67
CLORACIÓN	Cl	1.36

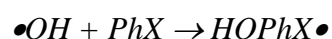
Cuando se logra una concentración suficiente de radicales $\bullet OH$ en solución, los colorantes pueden ser degradados a compuestos inocuos para el medio ambiente, como el agua y dióxido de carbono (CO_2), lo que se conoce como mineralización.

Los radicales libres $\bullet OH$ atacan a los compuestos orgánicos por medio de las siguientes reacciones:

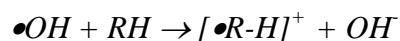
Abstracción de hidrógeno.



Reacciones de adición.



Transferencia electrónica.



En los PAOs el radical $\bullet OH$ se puede generar por la fotocatálisis con TiO_2/UV , H_2O_2/UV y O_3/UV , de la foto-reducción de especies de Fe^{3+} , de la reacción entre el ozono y Fe^{2+} o bien de la reacción de Fenton.



La reacción de Fenton es uno de los PAO más utilizados para el tratamiento de compuestos orgánicos en solución acuosa, el cual se lleva a cabo mediante la reacción de sales ferrosas (Fe^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) adicionados al medio, de acuerdo con la siguiente reacción:



Adicionalmente, es posible acelerar la degradación de los compuestos orgánicos en solución, catalizando la reacción de Fenton mediante la acción de la luz UV (foto-Fenton) Esto es posible debido a que la radiación con luz UV favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferroso (Fe^{2+}) por la foto-reducción de los iones férrico (Fe^{3+}), resultando en el aumento de generación de radicales libres $\bullet\text{OH}$.⁹

2.1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p-25 en forma de anatasa: rutilo en proporción 80:20, dado que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo.¹⁰

Por otro lado el proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de luz UV ya sea con una lámpara UV o con la radiación solar, en un material semiconductor produciendo una alteración fotoquímica, es decir, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del material. Así, se obtiene un par electrón-hueco, el cual es el inicio del proceso de degradación de compuestos orgánicos a través del mecanismo de óxido-reducción.

Se reportan 3 etapas principales que tiene lugar durante un proceso foto catalítico, las cuales son:

1. Radiación por lo fotones
2. Adsorción de los reactivos (aceptores y dadores).
3. Reacciones redox superficiales foto activadas.
4. Desorción de productos.

El siguiente esquema representa el esquema de proceso, donde A es el aceptor, D es el donador, e es el electrón, h el hueco, A⁻ la especie reducida y D⁺ la especie oxidada.

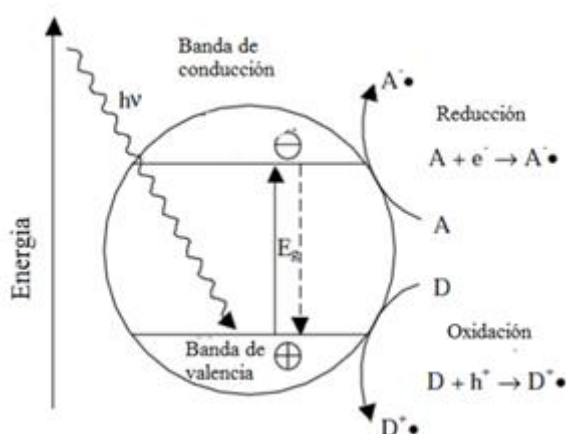


Figura 1. Descripción del proceso de fotocatalisis heterogénea.

En el mecanismo de fotocatalisis el foto catalizador es irradiado con fotones cuya energía es mayor que el ancho de brecha ($h\nu > E_g$), la absorción de los fotones promueve el salto de un electrón de la banda de valencia a la conducción, generando un par electrón/hueco (e/h). Si el semiconductor tiene especies adsorbidas en su superficie se produce la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculas A, mientras que las moléculas oxidantes o dadoras (D) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia.

Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico, los electrones y los huecos se recombinan en tiempos del orden de los nanosegundos,



similar a los procesos redóx, siendo ésta la principal causa del bajo rendimiento fotónico de las reacciones fotocatalíticas, dado que se pierde parte de la energía suministrada.¹³

2.2. DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTO DEGRADADOR

El dióxido de titanio además de ser un pionero como foto degradador también se ha estudiado con una amplia gama de colorantes y en diferentes especificaciones.

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatálisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y menos costoso, además posee un gap de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387$ nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. El dióxido de titanio Degussa P-25 es el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales. El producto es una mezcla de las fases cristalinas anatasa: rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de 50 ± 15 m² y un diámetro promedio de 21 nm.⁷

El TiO_2 es usado ampliamente en catálisis heterogénea, como catalizador en celdas solares y se han reportado estudios sobre la acción de tumores cancerígenos en ratas.¹³ También, el TiO_2 es utilizado en electrodos para la producción de energía eléctrica, juega un papel importante en la biocompatibilidad de implantes de huesos y como pigmento en pinturas, cosméticos y como aditivo en alimentos. El mayor uso del TiO_2 como foto catalizador es en el tratamiento de aguas residuales donde se busca la descomposición de contaminantes orgánicos por el proceso foto catalítico.¹³

El dióxido de titanio TiO_2 es prácticamente un aislante debido a que tiene un ancho de banda de 3,2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción proporcionando características de semiconductor. Como en la mayoría de los óxidos de metales de transición, la estructura del TiO_2 se aproxima a la que predice la teoría del campo cristalino. Las bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g

asociados con el grupo de simetría puntual Oh (octaédrica). Los centroides de estos orbitales están separados por 3,2 eV, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ion titanio. Existen abundantes resultados experimentales sobre la estructura de bandas del TiO_2 . La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, el *band gap*, es ~ 3 eV. La pequeña banda Ud localizada $\sim 0,8$ eV debajo del nivel de Fermi pertenece al $Ti^{+3} 3d^1$, la cual es asociada a las vacancias de oxígeno.

El Dióxido de titanio también se ha destacado como un foto degradador de colorantes con enlaces azo. Los azo-compuestos como el naranja II, se caracterizan por la presencia de uno o más azo enlaces ($-N=N-$) en asociación con uno o más sistemas aromáticos, los cuales también pueden contener grupos ácidos sulfónicos. El naranja II es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil. Se han realizado estudios que han demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente como contaminante en las aguas residuales debido a su baja solubilidad y es por esta razón que la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para la eliminación de dichos efluentes.

Muchos semiconductores como óxidos y sulfuros son adecuados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Algunos de estos semiconductores que pueden utilizarse como foto catalizadores son el TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.

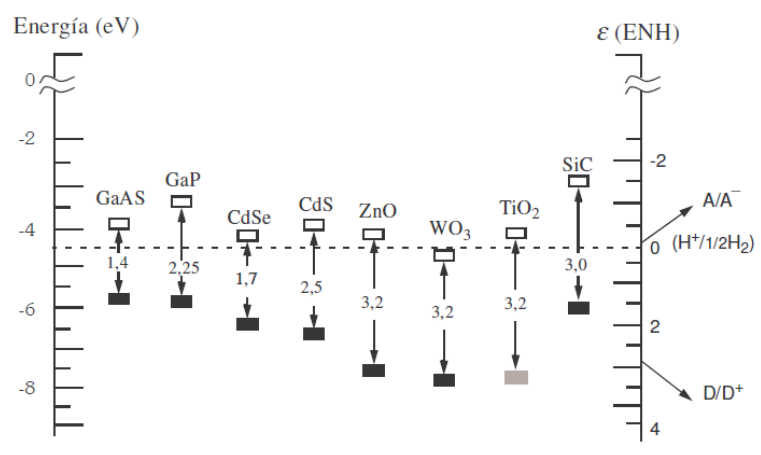


Figura 2. Ancho de brecha gap de algunos semiconductores ¹⁴

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más investigados en los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y foto catalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras.

2.3. CARACTERÍSTICAS DEL CdS

Dentro del amplio grupo de los semiconductores, el sulfuro de cadmio CdS es un semiconductor del grupo II – VI de la tabla periódica, se forma mediante un enlace covalente, esto es, los átomos de Cd y S comparten sus electrones de valencia, es un semiconductor de banda directa, **figura 2**. Aunque también tienen una componente iónica.

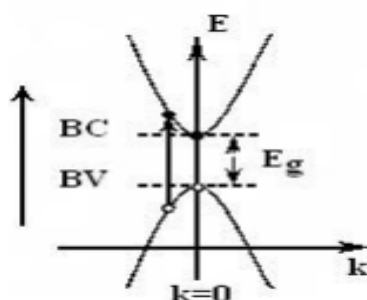


Figura 3. Estructura de banda directa para el CdS.¹¹

Este sólido puede presentar dos estructuras cristalinas, la estructura cúbica (*zincblenda*) y la hexagonal (*wurtzita*), en la fase cúbica tiene un ancho de banda de energía prohibida (E_g) de 2.42 eV, mientras que la fase hexagonal tiene un ancho de banda de energía prohibida (E_g) de 2.5 eV. Se ha demostrado que las películas de CdS depositadas por la técnica de CVD presentan la formación de la estructura cúbica

metaestable a la temperatura de deposición y hasta temperaturas ambientales entre 300 y 400 °C¹¹.

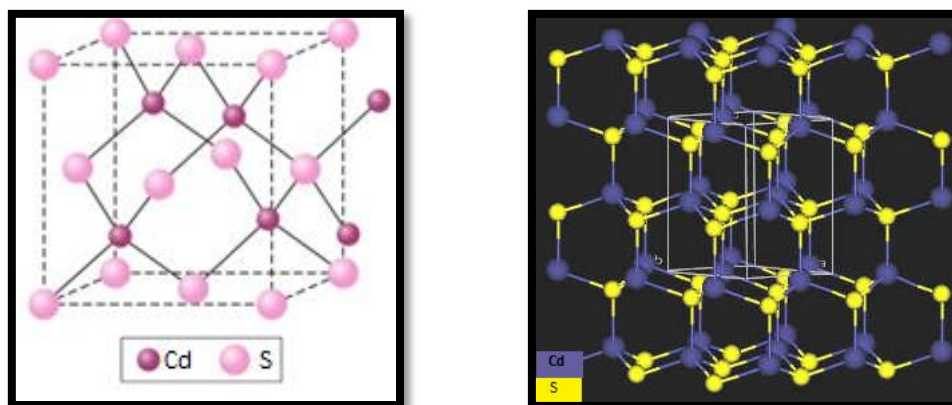


Figura 4. Estructuras cristalinas del CdS: a. fase cúbica, b. Fase hexagonal.¹¹

2.4. COLORANTES AZOICOS

Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado y son los más utilizados en la industria textil por su capacidad de tñido y resistencia. Se estima que los colorantes azo representan el 70% del total de tintes y colorantes producidos en todo el mundo y aproximadamente 50,000 toneladas de este tipo de colorantes se descarga cada año por la industria textil y de alimentos.

Estos colorantes se caracterizan por el enlace insaturado de dos moléculas de nitrógeno ($-N=N-$, grupo funcional azo), el cual se encuentra unido a anillos aromáticos. Son reactivos y forman enlaces covalentes entre los grupos $-OH$, $-NH$, o $-SH$, y las fibras de algodón, lana, seda, y nylon. Estos colorantes son empleados principalmente para producir coloraciones amarillas, naranjas y rojas.⁹

2.5. PREPARACIÓN DEL NARANJA II

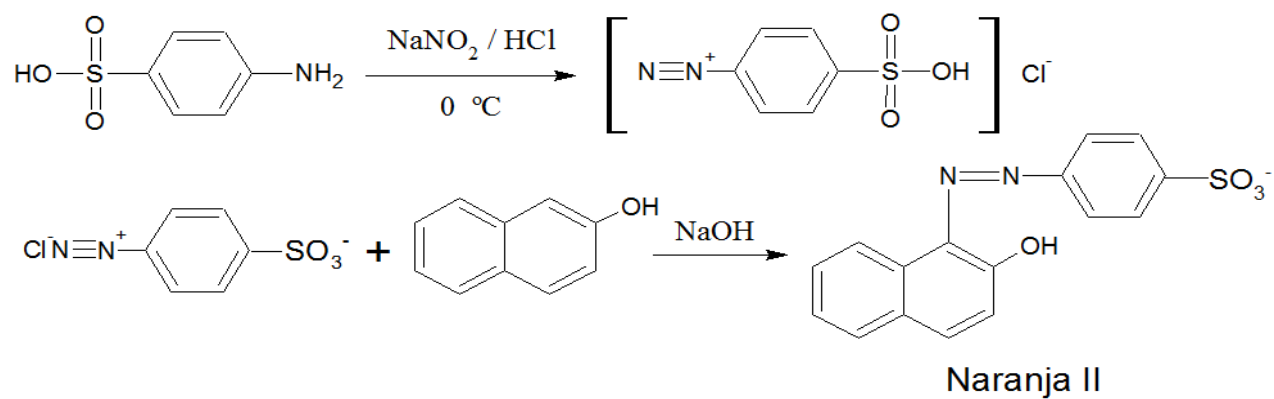


Figura 5. Síntesis del colorante Naranja II. (Metodología 6.2.1)¹²



3. ANTECEDENTES.

Actualmente, muchos materiales semiconductores han sido adoptados como fotocatalizadores, como ZnO, TiO₂, SnO₂ y ZnS, que muestran el buen desempeño en el tratamiento de los contaminantes orgánicos. Entre estos catalizadores TiO₂ ha obtenido más atención debido a sus propiedades químicas / físicas destacadas tales como ancho de brecha GAP, bajo costo, poca toxicidad y biocompatibilidad.¹⁴

El CdS como único componente no se ha utilizado en la fotodegradación, casi siempre su uso está acompañado con otros catalizadores como el Ti₂O catalizador por excelencia, el ZnS también es utilizado para este tipo de procesos al igual que el H₂O₂.

Además cabe mencionar que el CdS es utilizado con frecuencia en nanopartículas, la gran parte de estudios se han concentrado en el uso de nanopartículas de CdS acompañada de otro catalizador.

El cadmio fue descubierto en Alemania en 1817, por el químico alemán por Friedrich Stromeyer, quien observó que algunas muestras de calamina con impurezas cambiaban de color cuando se calentaban, mientras que la calamina pura no lo llevaba a cabo; encontró el nuevo elemento como impureza en este compuesto de zinc. La producción de los pigmentos de cadmio fue hasta 1820 debido a la escasez del metal, se conoce una variedad mineral greenockita pero por sus propiedades no se utiliza como pigmento. El sulfuro de cadmio se preparaba con una solución ácida de sal de cadmio, la cual se calentaba con sulfuro de hidrógeno hasta que se forma el polvo; las tonalidades que van desde el amarillo limón a un naranja oscuro se hicieron de esta manera.

Las variedades más oscuras de amarillo y naranja de cadmio son las más permanentes, mientras que las variedades más pálidas se desvanecen a la exposición de la luz solar, todos los pigmentos de cadmio eran brillantes y tenían una gran fuerza tintórea, para mejorar la calidad se evitaron los excesos de azufre. Se ha utilizado en las técnicas magras y grasas, pero se recomienda no mezclarlo con pigmentos que reaccionan con el



azufre, como el blanco de plomo o los pigmentos de base cobre. El mineral greenockita está explicado más ampliamente en la sección de marco teórico en el cual está la descripción del mineral.¹⁵

Colorantes azoicos son sustancias químicas comerciales ubicuos que se utilizan ampliamente en la industria textil, curtiduría, la producción de papel, industrias de alimentos y otras áreas. Sin embargo, los colorantes azoicos pueden penetrar organismos y reaccionar con productos químicos reducibles producidos por procesos metabólicos. El N-N grupo se reduce y descompone para formar aminas aromáticas, algunos de los cuales pueden penetrar a través de la citomembrana DNA generando mutagénesis. Sin embargo, colorantes, incluyendo colorantes azoicos vertidas en el medio son resistentes al tratamiento biológico debido a su estructura compleja y origen sintético. Todos estos factores contribuyen al interés científico en estos.¹⁶

La fotodegradación es una manera eficaz para convertir compuestos azoicos y otros contaminantes orgánicos a intermedios benignos y eventualmente a CO₂ y agua.¹⁷

En este contexto, Naranja II como ya se mencionaba es un colorante azoico el cual puede causar mutaciones genéticas si no es debidamente eliminado en el momento de verterlo en las aguas, el naranja II ha sido estudiado con diferentes foto-degradantes.

Entre los diferentes tipos de sustancias usadas, los colorantes sintéticos han suscitado a menudo una considerable atención de los investigadores interesados en las aguas residuales textiles. La causa puede ser debida a que un 12% de ellos se pierden anualmente en la manufactura y operaciones de proceso, y que un 20% llega al medio ambiente como efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales industriales.¹⁸

La presencia de colorantes en las aguas residuales que genera la industria textil produce un aumento gradual de la coloración en el medio receptor, con la consiguiente reducción

de la transparencia de estos efluentes. Estos colorantes, al absorber la luz solar, producen la muerte de plantas y microorganismos, con lo que los ecosistemas donde se producen los vertidos se ven seriamente afectados. Consecuentemente, se hace necesario eliminar estos compuestos de las aguas residuales textiles. Dado que son compuestos difícilmente biodegradables por su compleja estructura, los procesos biológicos no son adecuados para su eliminación. La aplicación de los procesos de oxidación avanzada, y entre ellos el proceso Fenton, se presentan como una posible solución a este problema.¹⁸

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos (H.J.J. Fenton, J. Chem. Soc., 65, 899-910 (1894).). Posteriormente, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO• y dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica¹⁹

El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO• pero un exceso de iones Fe²⁺ puede atraparlos, al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo¹⁹

Actualmente se cree que otras especies, de Fe (IV) o Fe (V) (como FeO₃⁺ y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe²⁺ es pequeña con relación a la de Fe³⁺, ya que la primera reacción es más lenta que la segunda. Ambos radicales, el HO• y el HO₂• reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H₂O₂ es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en segundos o minutos en exceso de H₂O₂. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe (III) – H₂O₂, y que el reactivo de Fenton con exceso de H₂O₂. Es esencialmente un proceso de Fe³⁺/H₂O₂. Por ello, estas reacciones ocurren también con



iones metálicos de transición como el Fe (III) o el Cu (II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton.¹⁹

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados.¹⁹

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

En el contexto de catálisis heterogénea, J. Fernandez y colaboradores en 2002 han utilizado TiO₂ (Degussa P-25) para obtener la degradación de naranja II, utilizando un diseño experimental factorial de tres variables. Al aumentar el pH el proceso de degradación fue superior (cercano a pH 5.6) con respecto a pH ácido. El mayor porcentaje de remoción reportado es de 93 % entre 0- 60 min a 480 nm y la irradiación utilizada fue UV (lámparas de Hg) por 30 min a 125 W.¹⁷

Finalmente, cabe resaltar que no se encuentra reportado en la literatura la degradación de Naranja II con CdS de forma exclusiva, lo cual permite ponderar este proyecto de investigación, ya que de forma preliminar se establecerán las condiciones óptimas de degradación.



4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Generalmente las aguas residuales de laboratorios y de varias industrias representan un grave problema para el medio ambiente. La descarga de aguas residuales conteniendo colorantes son tóxicas para los microorganismos, vida acuática y los seres humanos. Cerca del 1-20 % de la producción mundial de colorantes se pierden durante los procesos de coloración y se encuentra relacionado con los efluentes de la industria.

Los colorantes presentan una alta resistencia a la decoloración mediante los distintos procesos físico-químicos y microbiológicos, por lo que se hace necesario utilizar métodos que degraden completamente estos contaminantes. La fotodegradación catalítica utilizando el fotocatalizador de sulfuro de cadmio (CdS) representa una alternativa eficaz para la degradación de colorantes.

El sulfuro de Cadmio (CdS) es un material semiconductor que ha sido utilizado desde hace varios años como material semiconductor en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos, por lo tanto su capacidad semiconductor nos permite llegar al interrogante: ¿El residuo de Sulfuro de Cadmio obtenido de prácticas de laboratorio de química inorgánica y química analítica llevan a cabo degradación en el colorante naranja II?



5. JUSTIFICACIÓN.

El hombre produce constantemente desechos industriales, que son expelidos directamente a la atmósfera y a las fuentes hídricas que nos rodea, acostumbrado a depositar estos desechos en cursos de agua y mares que parecían inagotables e insensibles, ahora se sabe que, con el aumento de la población y el auge de la era industrial, si se quiere seguir disponiendo de agua y aires limpios es necesario controlar los desechos que generan y arrojan sin contemplación alguna.²¹ Es por eso que queremos enfocarnos en la reutilización de un residuo que es producido a nivel de laboratorio, como lo es el Sulfuro de Cadmio, además de que este residuo presenta un alto nivel de contaminación y produce efectos secundarios en el ser humano, como en el medio ambiente (ecosistemas).

El Sulfuro de cadmio es uno de los semiconductores de mayor interés, que tiene un alto potencial para la tecnología moderna, teniendo en cuenta que el Sulfuro de Cadmio tiene un ancho de brecha de 2,5 e.V en comparación con el Dióxido de Titanio (TiO_2) que tiene un ancho de la banda prohibida de 3,2 e.V esto le confiere una capacidad semiconductor mayor que la del compuesto en estudio a pesar de que el ancho de banda es mayor, se hace necesario aplicar una mayor cantidad de energía al Dióxido de Titanio para adquirir las propiedades que se le atribuyen.

Es por esto que el Sulfuro de Cadmio se considera un buen semiconductor²¹, además de otras características entre ellas la que se quiere evaluar; la foto-degradación, la cual consiste en degradar un residuo por medio de un catalizador y luz U.V.

6. PARTE EXPERIMENTAL.

6.1. MATERIALES EQUIPOS Y REACTIVOS

Materiales

Pipeta Aforada 50 mL, Pera, Frasco Lavador, Beaker 100 mL, Celdas de cuarzo, Agitador de Vidrio, Cristalizador, Pipeta Volumétrica de 5 y 10 mL

Reactivos

Tabla 2. Relación de reactivos su pureza y laboratorio

Nombre	Estado		Concentración	Laboratorio
	Solido	Liquido		
Colorante Naranja II	X		-	Sintetizado del Manual de Laboratorio de Química Orgánica II de Jaime Nino Osorio, Preparación de Colorantes
Sulfuro de Cadmio	X		-	Residuo de laboratorio de química inorgánica
Peróxido de Hidrogeno		X	30%	Merck
Ácido Clorhídrico		X	37%	Comercial
Hidróxido de Sodio	X		98%	Merck
Ácido Sulfanílico Dihidratado	X		100%	Merck
Carbonato de Sodio Anhidro	X		99,9%	Merck
Nitrito de Sodio	X		99%	Merck
B-Naftol	X		99%	Merck
Etanol		X	99%	Comercial
Metanol		X	99,9%	Sigma-Aldrich

Equipos:

Espectrofotómetro Raman: Espectrómetro confocal de alta resolución OLYMPUS BX441, con detector CCD, fuente de excitación un láser de estado sólido con una longitud de onda de 784.29 nm.

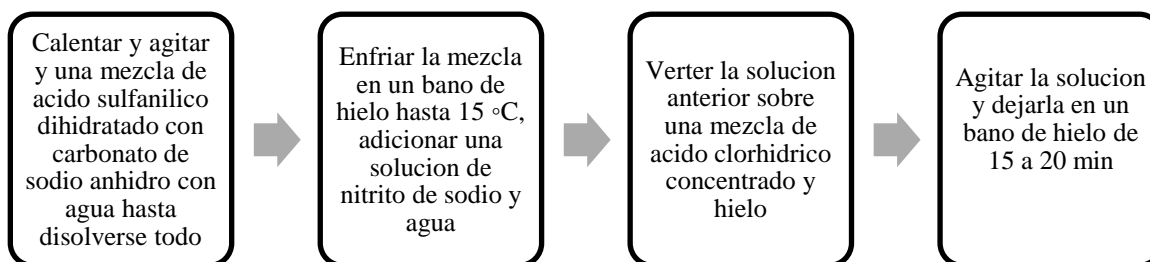
SEM: eZAF Smart Quant Results, Added Spectra, IMG defecto, Sampling region 05, KV 25, Live time 24.474, Amp Time 6.4, Take off Angle 35.13, Resolution 128.533.

Reactor: Batch con 4 lámparas UV de 12 w.

6.2. METODOLOGÍA

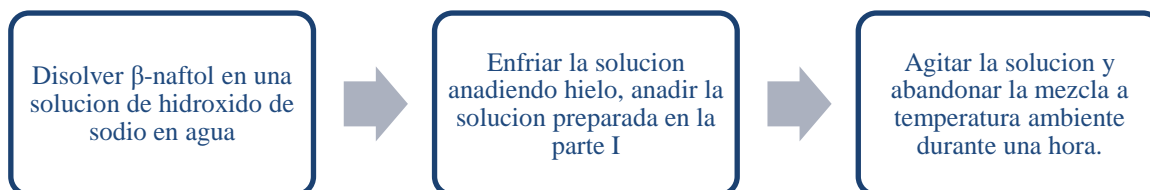
6.2.1. Preparación del Colorante Naranja II

Parte I. Diazotación del ácido sulfanílico



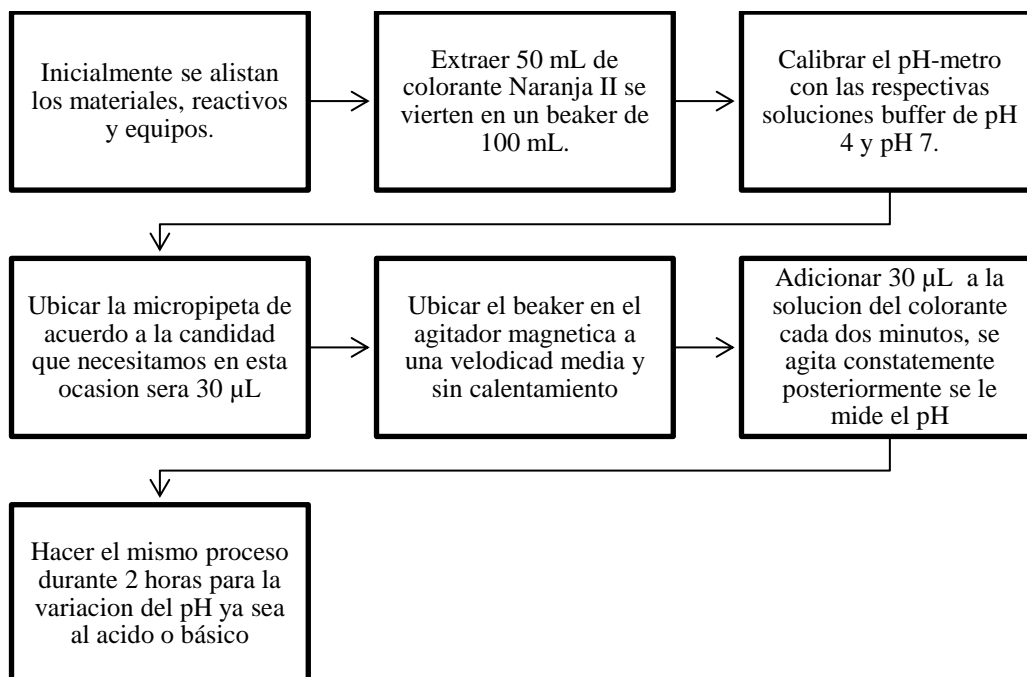
Esquema 1. Proceso de diazotación para el ácido sulfanílico

Parte II Copulación o apareamiento



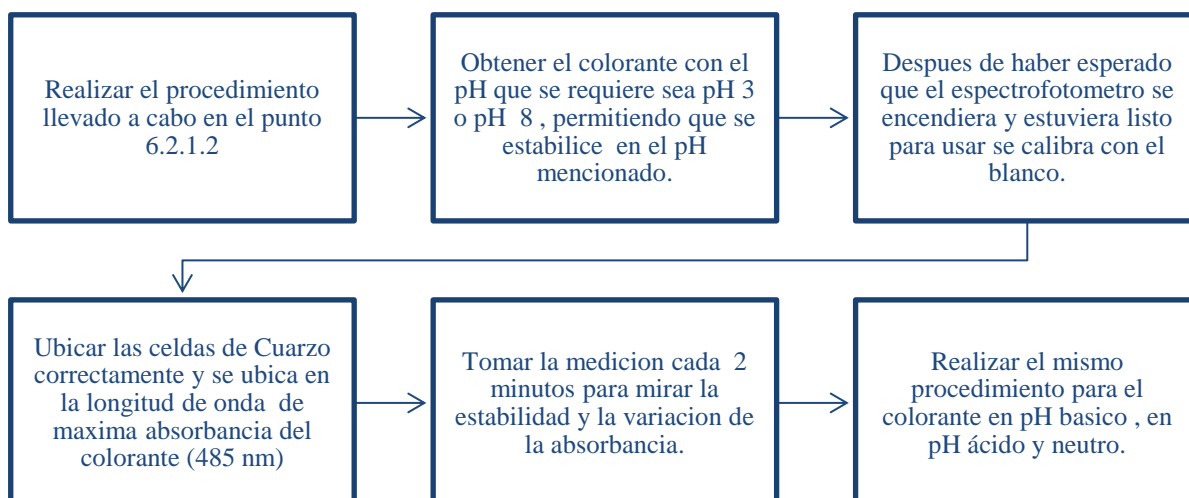
Esquema 2. Proceso de copulación para la síntesis del Naranja II.

6.2.2. Estabilización de pH



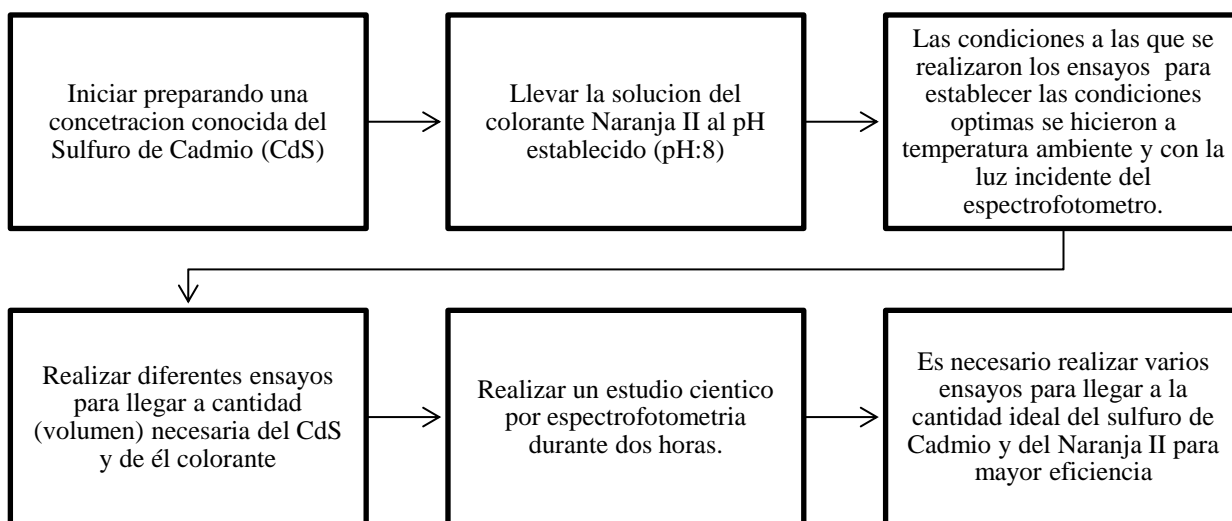
Esquema 3. Proceso llevado a cabo para la estabilización de pH.

6.2.3. Estudio de la variación de la absorbancia a diferentes pH



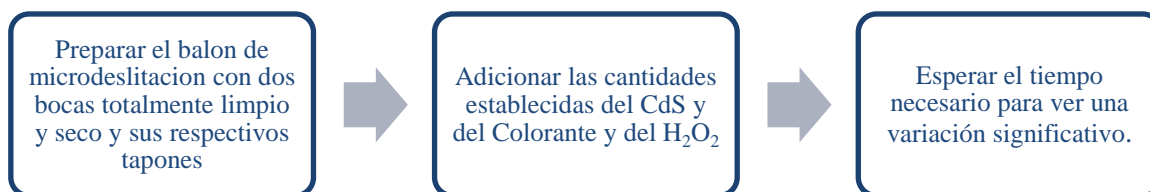
Esquema 4. Proceso llevado a cabo para estudiar la variación de la absorbancia con respecto al pH

6.2.4. Condiciones óptimas



Esquema 5. Proceso llevado a cabo para determinar las condiciones óptimas del Naranja II.

6.2.5. Degradación en ausencia de oxígeno y luz

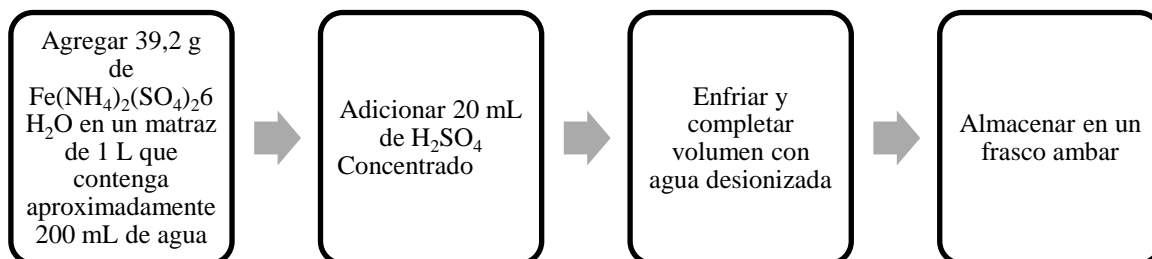


Esquema 6. Proceso de degradación en ausencia de oxígeno.

6.2.6. DQO (Demanda Química de Oxígeno)

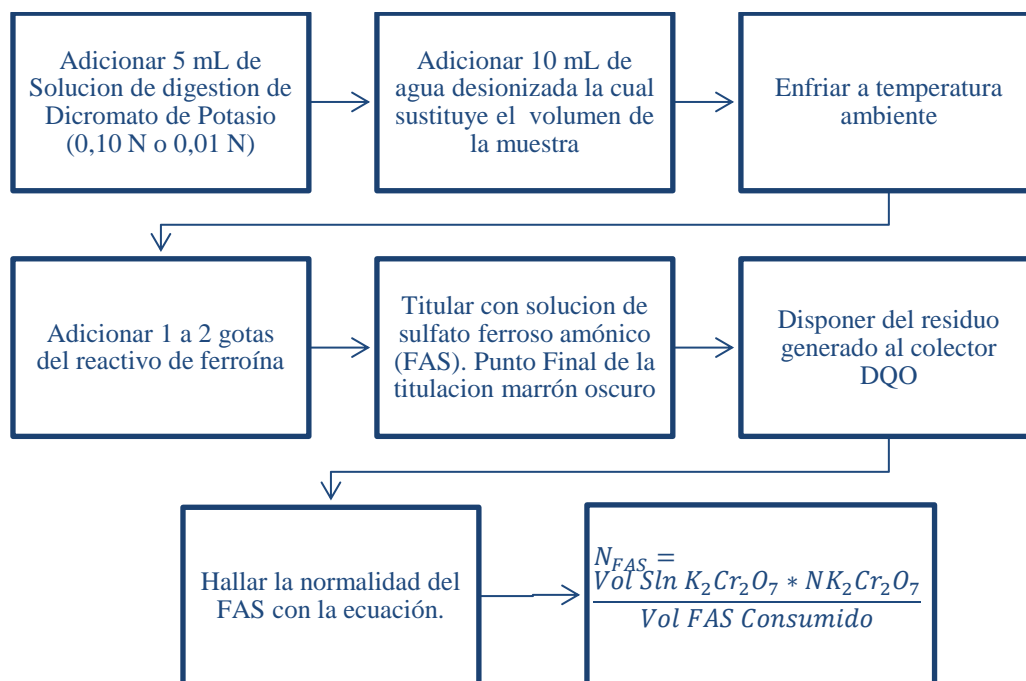
6.2.6.1. Preparación de Reactivos

- Sulfato Ferroso Amónico (Aproximadamente 0,10N ~ 0,10 M)



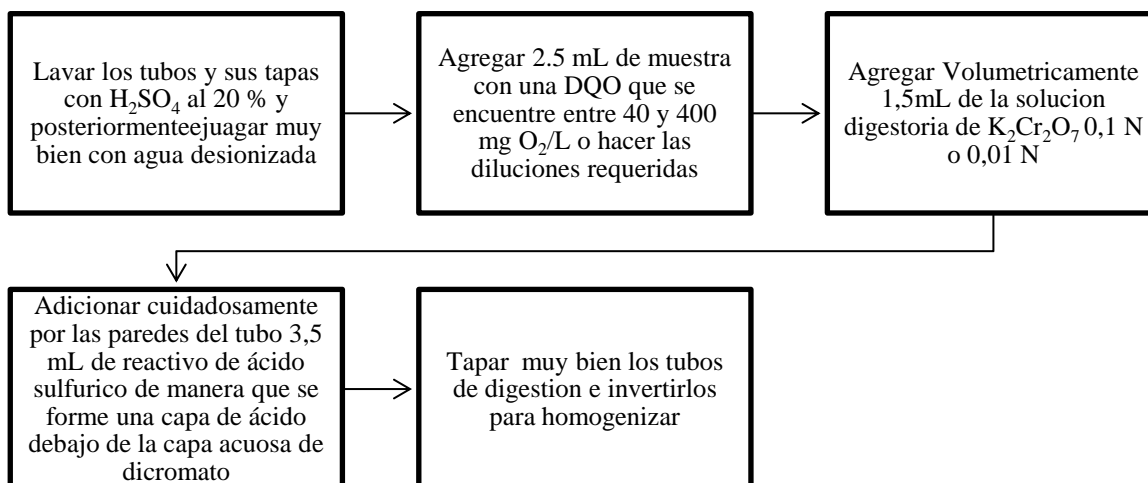
Esquema 7. Preparación del Sulfato Ferroso Amónico.

- Estandarización del Sulfato Ferroso Amónico (0,1 N o 0,01N)



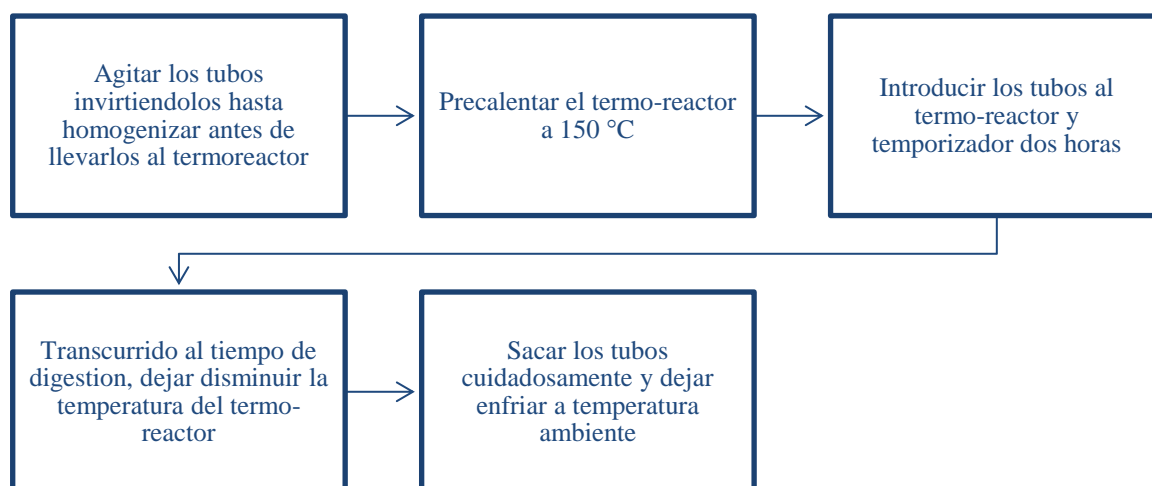
Esquema 8. Proceso de estandarización del Sulfato Ferroso Amónico.

6.2.6.2. Preparación de los tubos de digestión



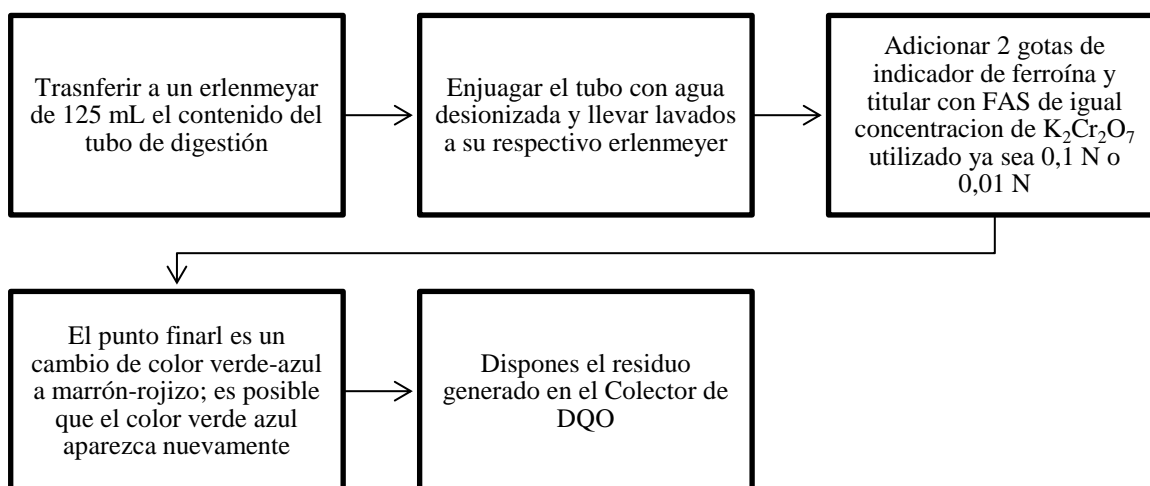
Esquema 9. Proceso de preparación de los tubos de digestión.

6.2.6.3. Digestión de las muestras



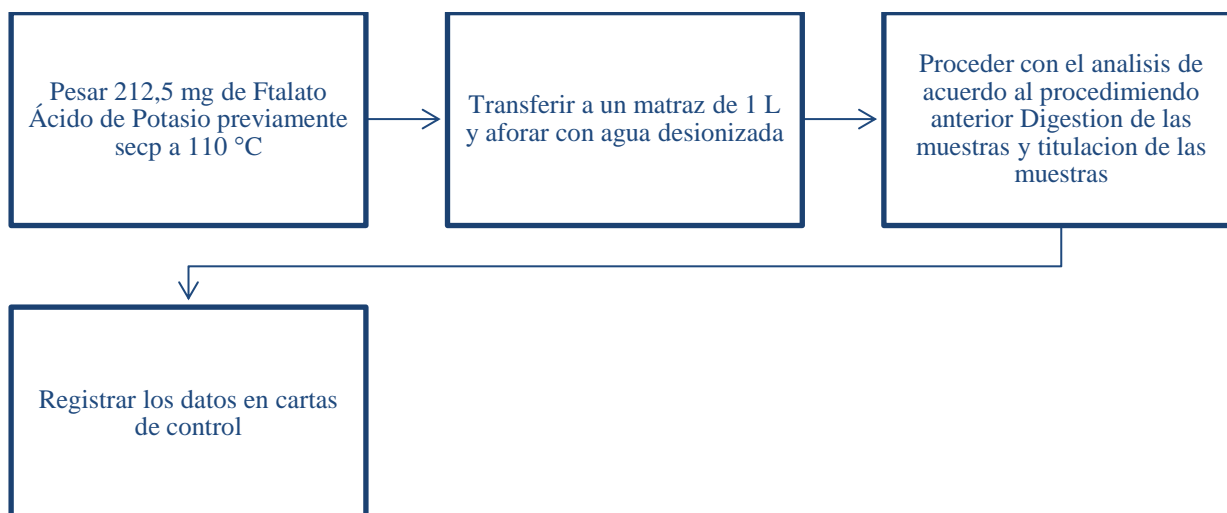
Esquema 10. Proceso para la digestión de las muestras.

6.2.6.4. Titulación de las muestras



Esquema 11. Proceso para la titulación de las muestras.

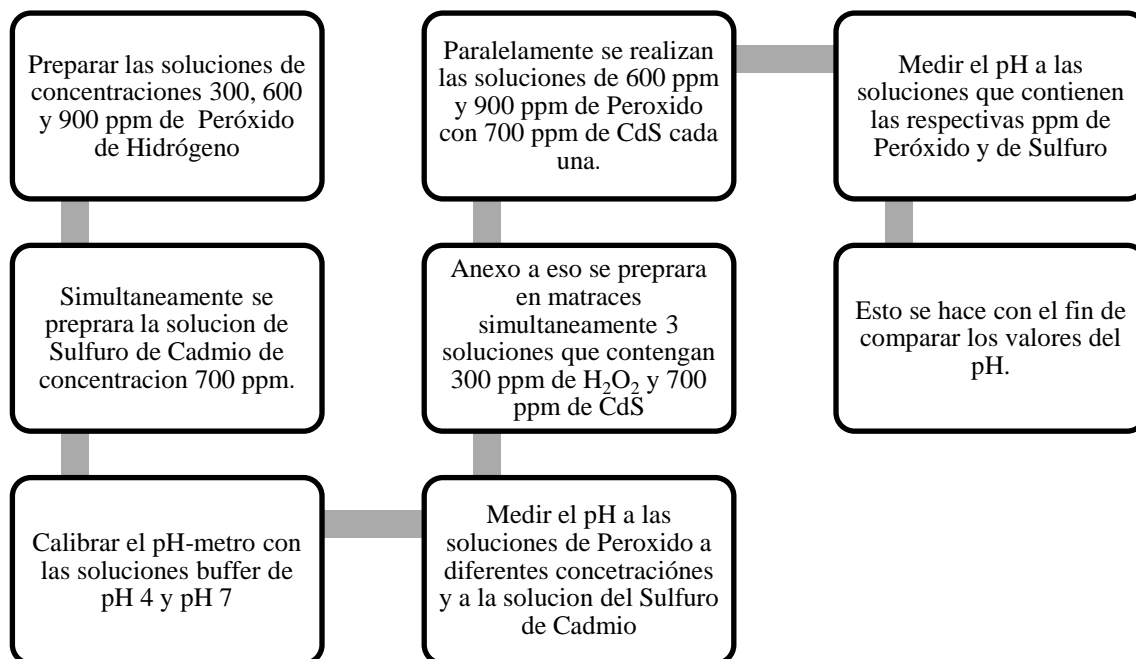
6.2.6.5. Solución estándar de ftalato ácido de potasio de 212,5 mg/L, equivalente a 250 mg O₂/L



Esquema 12. Estandarización de ftálato ácido de Potasio.

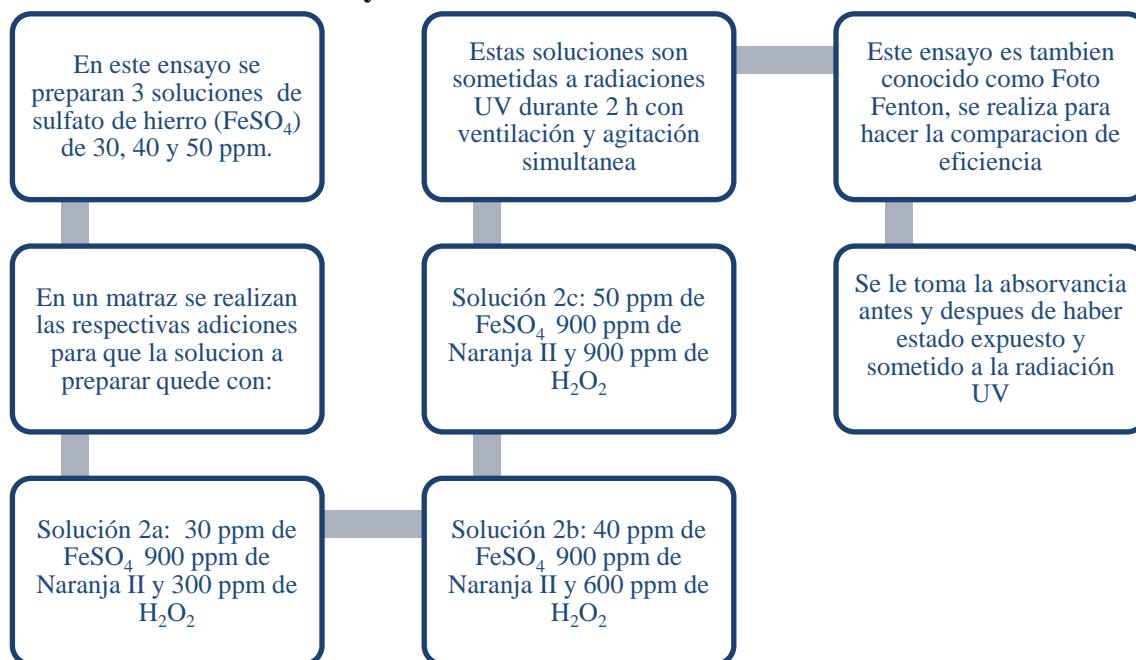
6.2.7. Foto Fenton, y condiciones establecidas experimentalmente con lámparas UV (un reactor Batch con tres lámparas de luz negra OPALUX T8-20W BLB 110V IRC: 69% LM: 1200)

6.2.7.1. Ensayo 1



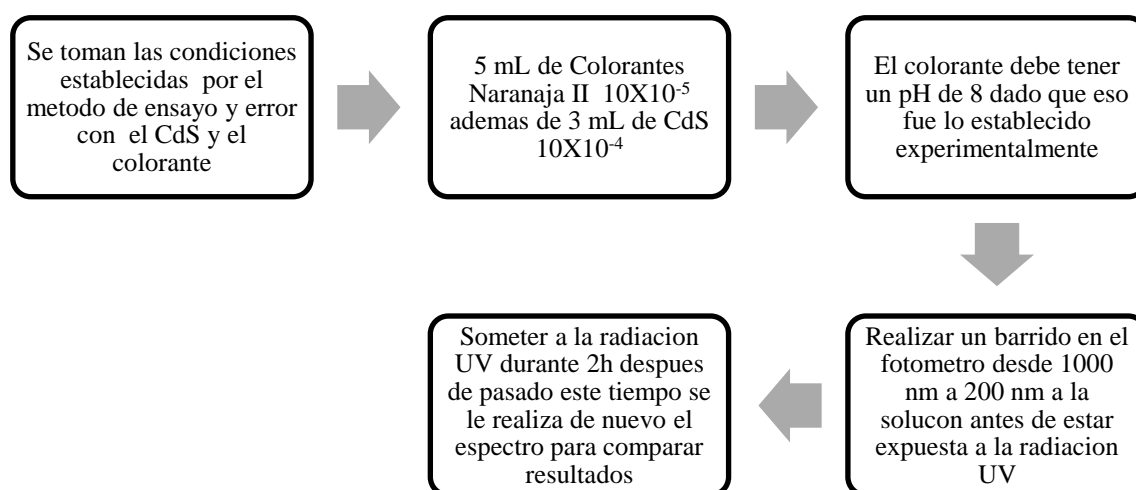
Esquema 13. Procedimiento llevado a cabo para el ensayo 1.

6.2.7.2. Ensayo 2



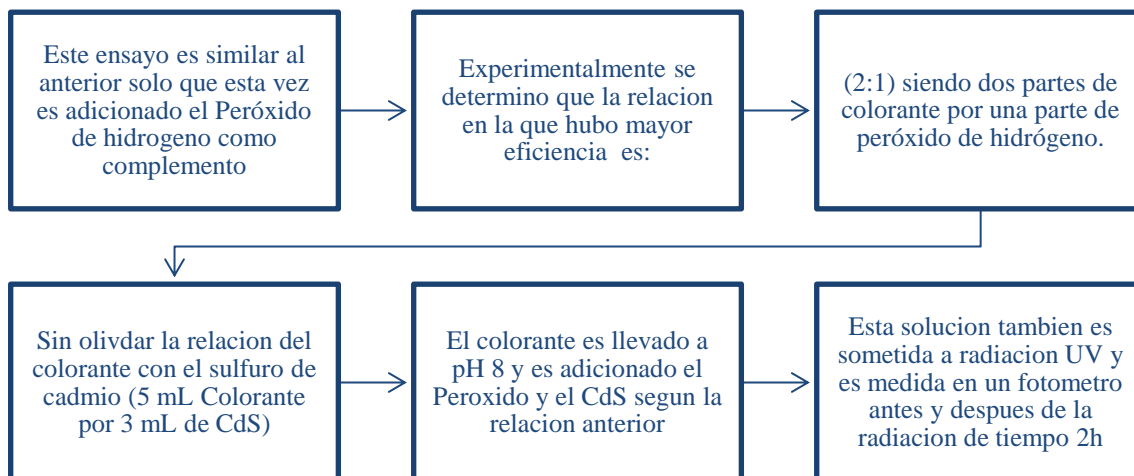
Esquema 14. Procedimiento que se llevó a cabo para el ensayo 2

6.2.7.3. Ensayo 3



Esquema 15. Pasos a seguir para realizar el ensayo 3

6.2.7.4. Ensayo 4



Esquema 16. Pasos para realizar el ensayo 4

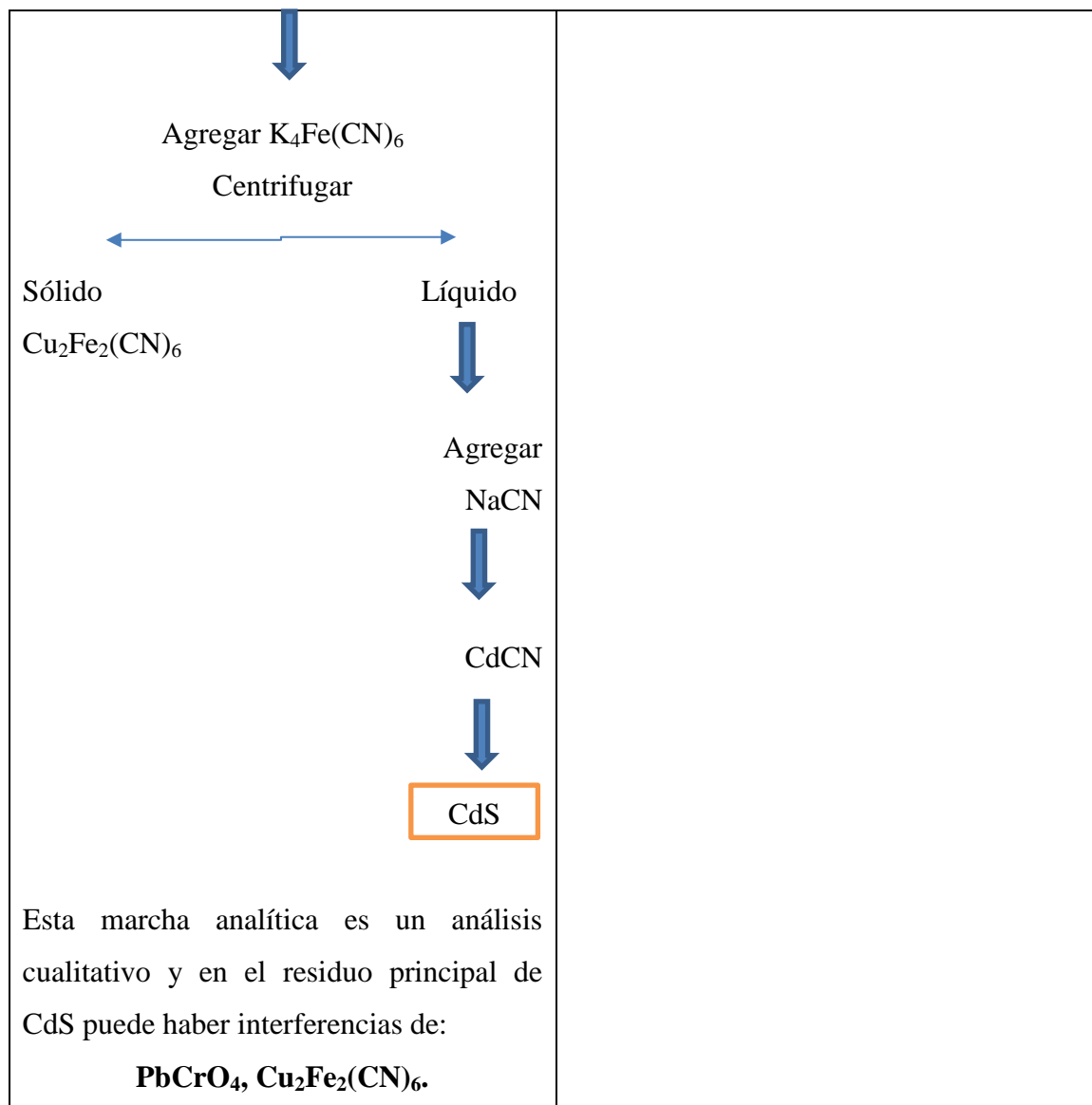
7. RESULTADOS.

7.1. Caracterización de CdS obtenido como residuo del laboratorio de Química Inorgánica y química analítica de la Escuela de Química (UTP)

Con la finalidad de reutilizar los residuos obtenidos de las prácticas de docencia de las asignaturas de química inorgánica y química analítica, se concentraron los residuos relacionados a las prácticas de reconocimiento cualitativo de algunos cationes y marcha de cationes respectivamente. A continuación se describen los dos procedimientos, para establecer las mezclas de residuos que se obtienen y su posterior reutilización.

Tabla 3. Proceso de obtención del CdS como residuo de laboratorio.¹⁴

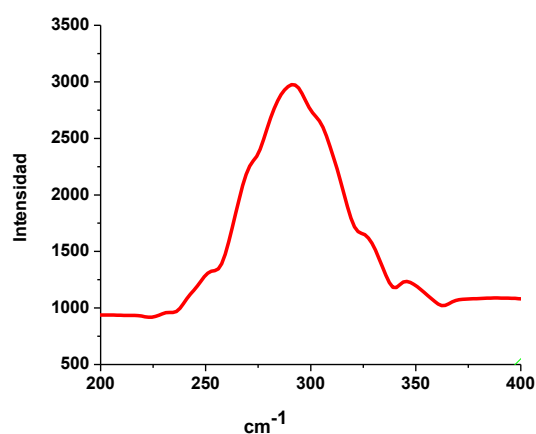
Marcha de Cationes (Química Analítica)	Reconocimiento de algunos cationes y aniones (Química Analítica)				
<p style="text-align: center;">Análisis del grupo II</p> <p>Mezclas de los siguientes elementos: Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}</p> <p>Hervir un volumen pequeño de la mezcla</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Agregar $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ (tioacetamida)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Centrifugar</p> <p style="text-align: center;">←—————→</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">Sólido</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">Líquido</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">PbS, CdS, Bi_2S_3, HgS, CuS</td> <td style="text-align: center;">HgS_2^{2-}</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">Agregar HNO_3 Centrifugar</p>	Sólido	Líquido	PbS, CdS, Bi_2S_3 , HgS, CuS	HgS_2^{2-}	<p style="text-align: center;">Solución de Cd^{2+}</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Agregar NaOH 2M</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Adicionar H_2S o Tioacetamida</p> <p>Interferencias: Iones OH.</p>
Sólido	Líquido				
PbS, CdS, Bi_2S_3 , HgS, CuS	HgS_2^{2-}				



El residuo etiquetado como CdS se caracterizó con las siguientes técnicas espectrofotométricas, en colaboración con el Centro de Nano ciencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional en ciudad de México.

Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia RAMAN permite el estudio detallado de transiciones vibracionales y rotacionales de moléculas y grupos de moléculas. En la **figura 6 a**, Se encuentran las vibraciones características de CdS a 300 cm^{-1} . La vibración característica fue comparada con la reportada por J. A. Dávila-Pintle y colaboradores en 2006, **figura 6b**.



a)

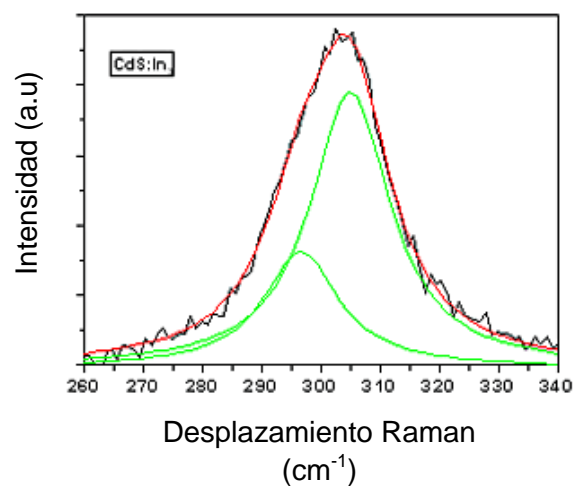


Figura 6. Espectro RAMAN del a). Residuo, b). Vibración Cd-S reportada.²²

Microscopia Electrónica de Barrido, (SEM Scanning Electron Microscopy).

Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie del objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos orgánicos e inorgánicos. Tiene una profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una parte de la muestra. El microscopio electrónico está equipado por diferentes detectores entre los que se puede mencionar el detector de Energía dispersiva (EDS), que permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diferentes análisis cuantitativos y de distribución de elementos de superficie.

En la **figura 7**, se muestran las imágenes respectivas de SEM a $10\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$ con aumentos a **figura 8 a** $2000\times$ y **figura 8 b** $25000\times$. Estas micrografías revelan que las muestras se caracterizan por partículas de forma irregular y de diferentes tamaños con lados aparentes en el intervalo entre $10\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$, predominando lados menores a $10\ \mu\text{m}$. Se observan una mezcla de cristales hexagonales y cubos distorsionados. No se puede identificar la estructura blanda de zinc, claramente. Sin embargo, el crecimiento hexagonal puede ser asociado con CdS como wurtzita.

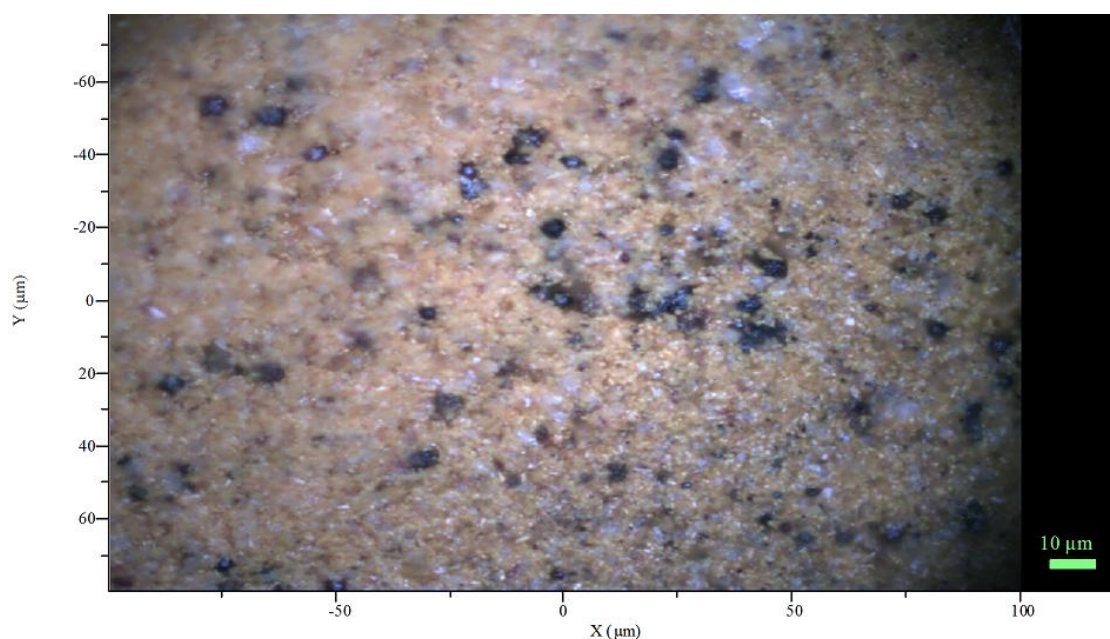
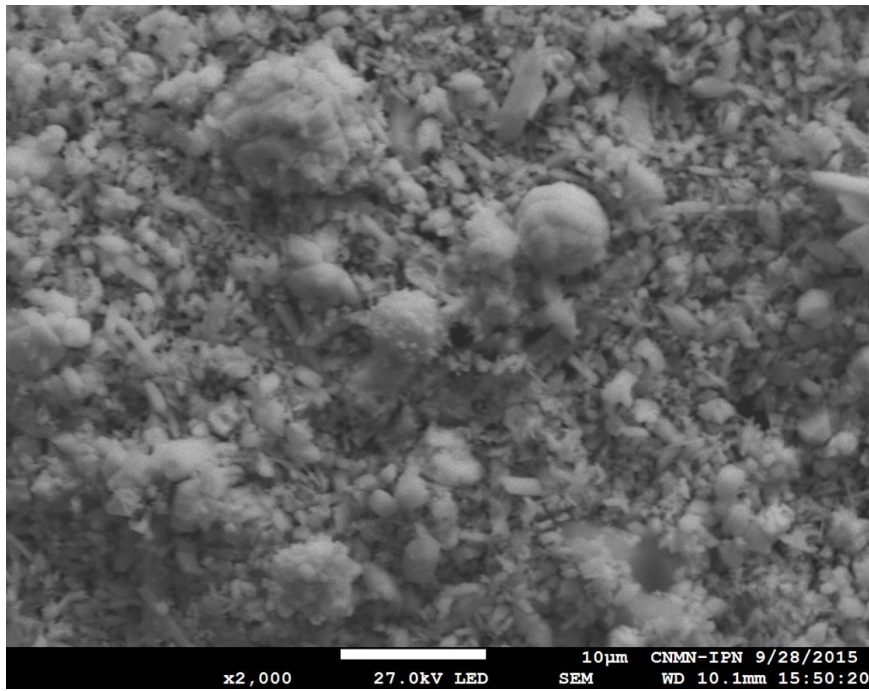
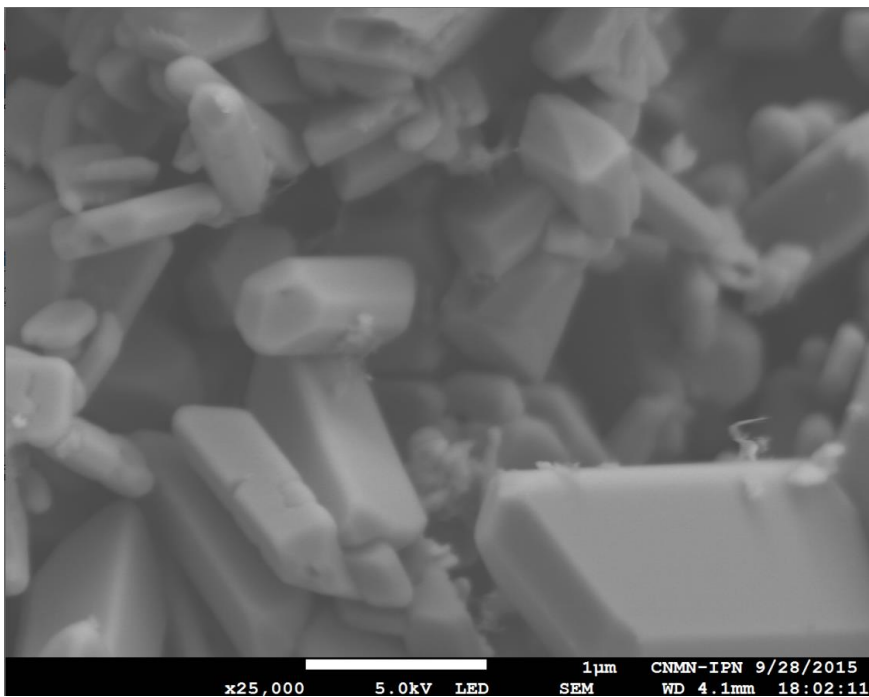


Figura 7. SEM a $10\ \mu\text{m}$.



a)



b)

Figura 8. Imágenes de SEM a: a) 2000 x b) 25000 x del residuo CdS

Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra en el orden de micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones SEM y los rayos-X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos-X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta. El detector EDS del SEM permitió establecer los porcentajes de los elementos más representativos en la superficie, encontrando gran proporción de Pb, O, Cl, Cr, Cd y S en toda el área SEM, como se reporta en la **tabla 4**.

Tabla 4. Porcentajes de los elementos más representativos en la superficie

<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>
<i>O K</i>	14,78
<i>S K</i>	23.12
<i>Cl K</i>	3,98
<i>Cd L</i>	22,05
<i>Cr K</i>	12,95
<i>Pb L</i>	23.12

Se confirma que el residuo colectado de los laboratorios de química analítica y química inorgánica como CdS, presenta porcentajes elevados de plomo y cromo. Dado el procedimiento de marcha de cationes, la especie que se considera está en mayor proporción es el PbCrO₄. Sin embargo, se encuentra que hay una proporción 1:1 de cadmio con respecto a azufre, lo que sugiere la presencia de CdS. La proporción de CdS en el residuo está alrededor del 46 %, lo cual será considerado en los procesos de degradación posterior.

Determinación del GAP

En la **figura 9**, se colectaron 5 muestras diferentes del residuo del CdS, y se realizaron las medias de reflectancia difusa. Se observan dos bandas la primera a 310 nm y la segunda alrededor de 460 nm. La de menor energía está asociada al GAP alrededor de 470 nm. En la literatura se encuentra reportado que el GAP del CdS es 2.6 eV, 477 nm. En ese sentido, la mezcla de compuestos del residuo se encuentra con un intervalo entre 459 – 484 nm, lo cual sugiere que la el CdS obtenido se puede utilizar como semiconductor¹⁴.

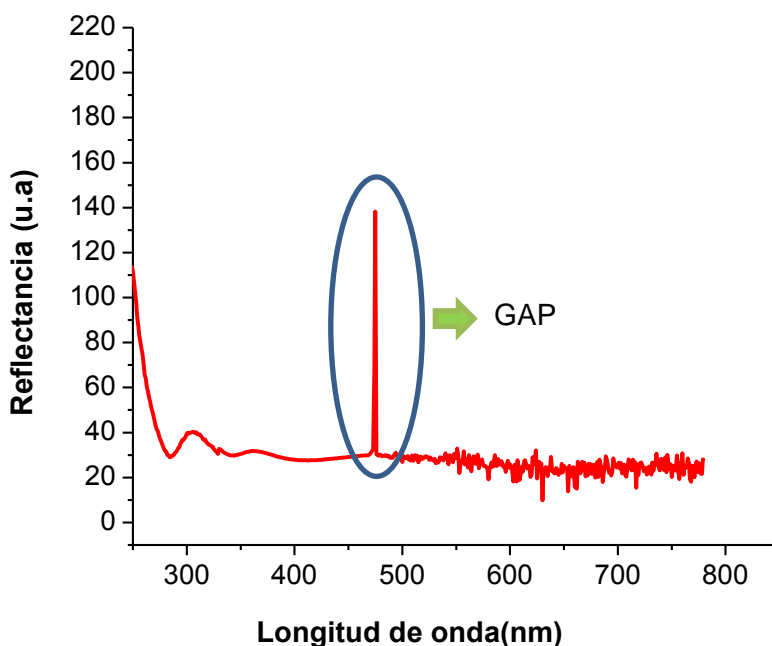


Figura 9. GAP del residuo CdS

7.2. Síntesis, caracterización y estabilización del colorante Naranja II.

El colorante naranja II fue sintetizado por la metodología reportada en el Manual de laboratorio de Química Orgánica II, en la práctica “Preparación de Colorantes”¹². Cabe resaltar, que en las prácticas del laboratorio de química inorgánica el residuo del

colorante se encuentra mezclado con otros colorantes lo que dificulta su degradación y caracterización. Razón por la cual, se llevó a cabo la síntesis química de naranja II.

Espectroscopia UV- Vis

Purificado el colorante se procedió a preparar una solución de 1×10^{-5} M en agua destilada, a la cual se realizó un barrido espectrofotométrico entre 200 -1000 nm, **Figura 10**. Se observa que la longitud de onda de máxima absorción es 480 nm, como se encuentra reportado en la literatura.¹⁷

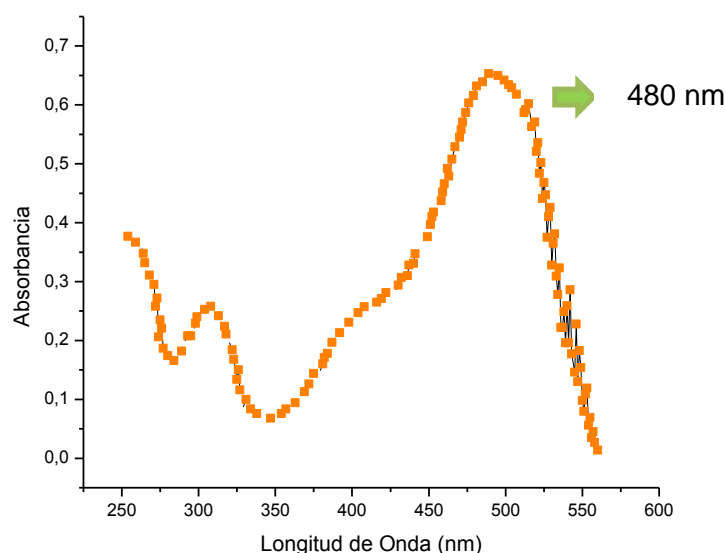


Figura 10. Espectro electrónico UV- Vis del colorante Naranja II

Estabilización del colorante Naranja II en medio ácido y básico

A la solución de naranja II (1×10^{-5} M) se adicionó 1 mL de NaOH (1×10^{-3} M, previamente estandarizado). El tiempo de equilibrio de la especie básica se estimó con un seguimiento del pH cada 2 minutos por 150 min. El procedimiento del colorante en su forma ácida fue similar al medio básico, utilizando HCl (1×10^{-3} M, previamente

estandarizado).

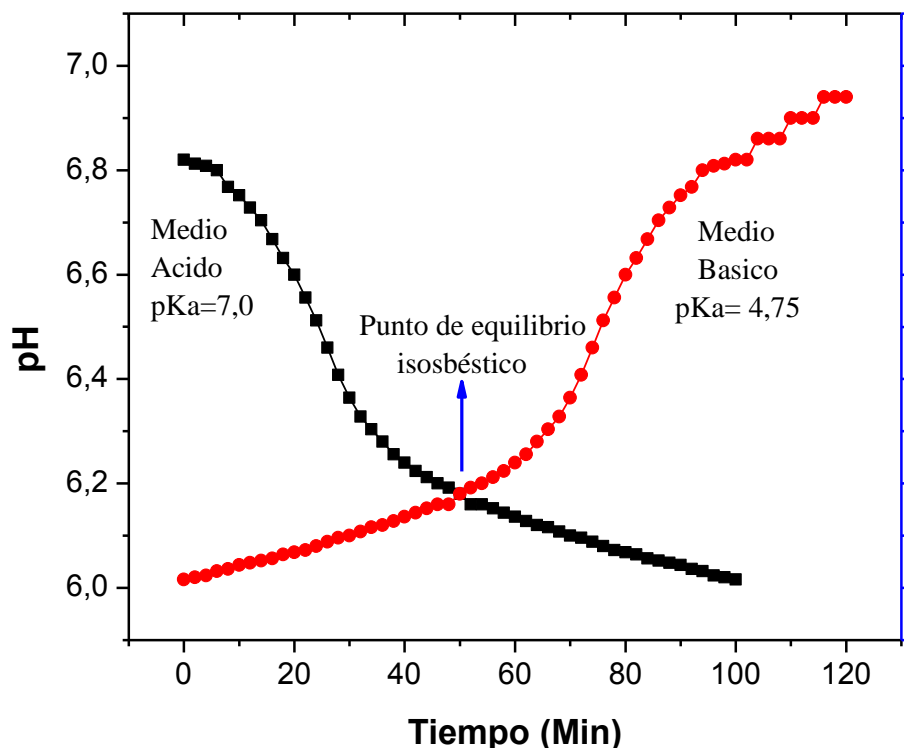


Figura 11. Estabilidad del colorante Naranja II a pH básico y pH Ácido

El reactivo electrofílico es el ion diazonio ArN_2^+ , que en presencia de ion hidróxido se encuentra en equilibrio con un compuesto no ionizado, $Ar-N=N-OH$ y con sus sales $Ar-N=N-O^-Na^+$ que derivan de él.

En este contexto el hidróxido tiende a convertir al ion diazonio que copula en compuestos que no lo hacen. Por lo tanto, con el reactivo electrofílico, la copulación se favorece con una concentración baja de hidróxido de sodio. La adición de NaOH se llevó a cabo hasta $pH= 7.2$ a 60 min, lo que promueve que el colorante naranja II sea más estable. Por encima de 60 min el pH es superior a $pH=8.0$ y el colorante se desestabiliza en medio fuertemente básico, ya que se presenta la desprotonación del grupo fenol y su respectivo fenóxido es mucho más activante que el $-OH$ y por ende más reactivo. En medio fuertemente ácido el grupo SO_3^- se protona y lo convierte en un

grupo más activante que su respectivo anión, con lo cual el sistema también es inestable,

Figura 11.

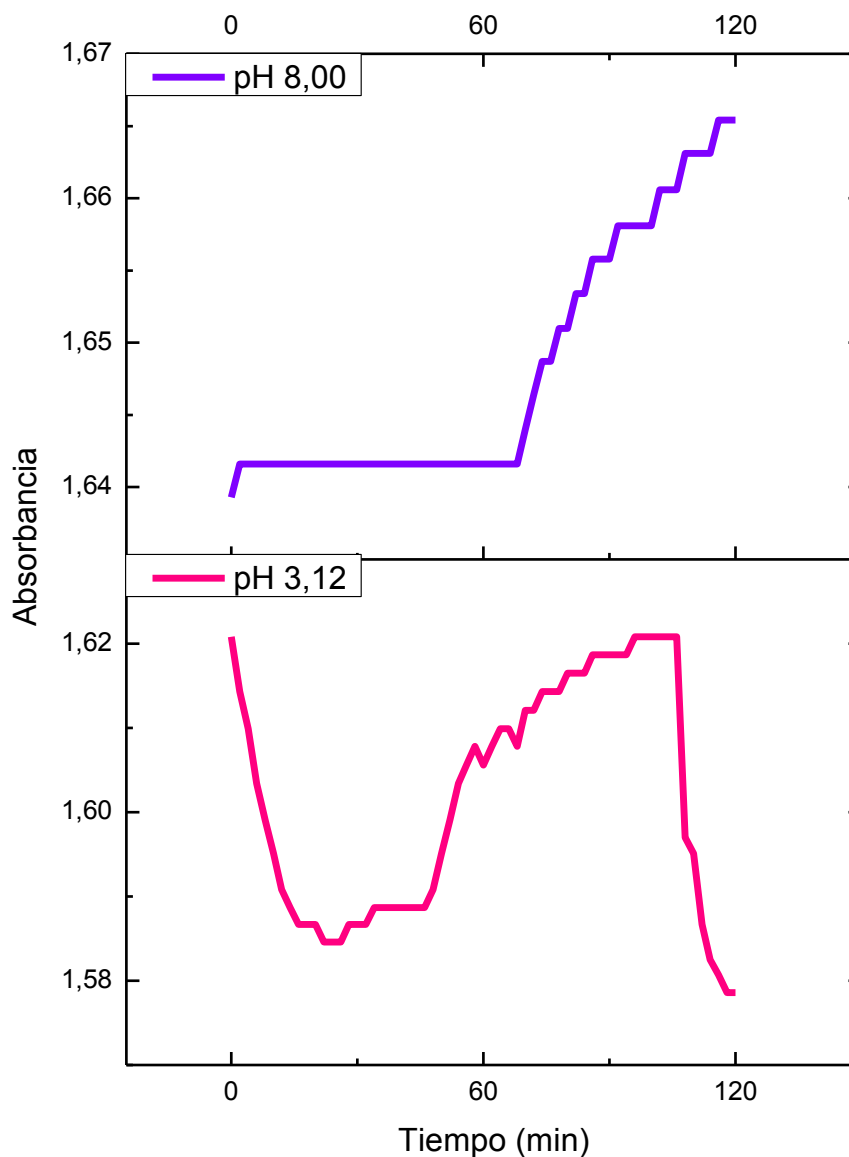


Figura 12. Absorbancia a pH 3,12 y pH 8,00

7.3. Condiciones óptimas para la degradación de Naranja II con CdS, catálisis heterogénea.

El colorante naranja II es un compuesto orgánico recalcitrante que requiere la combinación de dos procesos anaerobios y aerobios para alcanzar su completa degradación y obtener la mineralización. El primer proceso anóxico reduce el compuesto azo a ácido sulfanílico y β -naftol. A medida que se lleva a cabo la degradación del colorante las intensidades de las bandas asociadas a ácido sulfanílico alrededor de $\lambda = 247$ nm incrementan y disminuyen la asociada al colorante a $\lambda = 480$ nm. Posteriormente, se lleva a cabo el proceso de mineralización en presencia de oxígeno, en donde el ácido sulfanílico se degrada a CO_2 , agua o hidrácidos, óxidos y sales. Esta mineralización puede ser estimada con la producción de biomasa en una $\lambda = 600$ nm, **Figura 13**.

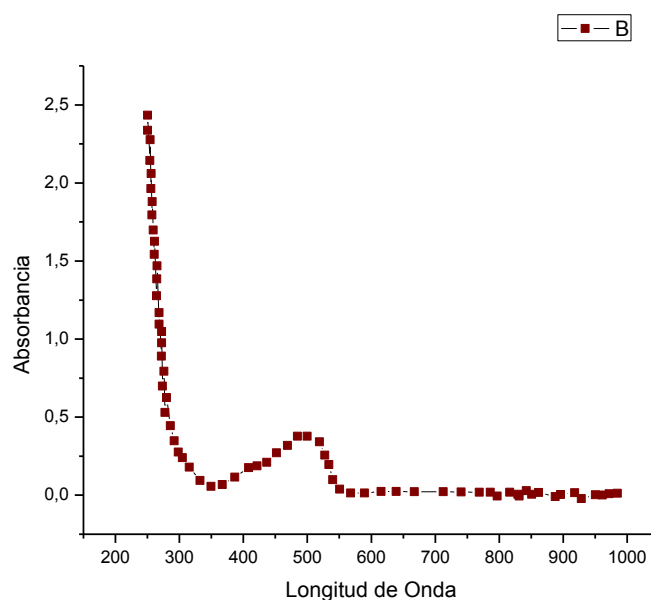


Figura 13. Proceso de mineralización

Inicialmente, se llevaron a cabo diferentes ensayos para estabilizar la reacción entre el CdS y el colorante NII (pH, concentración, tiempo de reacción) en atmósfera óxica. Posteriormente establecidas las condiciones adecuadas de estabilidad se extrapolaron las mismas condiciones en atmósfera de nitrógeno y condiciones anóxicas, pero no se obtuvieron resultados concluyentes.

7.3.1. Variación de la concentración de CdS y NII a pH 7.2 con seguimiento a $\lambda = 480$ nm.

Las concentraciones iniciales de CdS y NII fueron 1×10^{-5} M y 5×10^{-5} M respectivamente, en agua destilada. Se utilizaron estas disoluciones para realizar cuatro ensayos, en donde se varió la proporción CdS: NII; con la finalidad de establecer la relación estequiométrica adecuada de degradación. El seguimiento de la degradación se llevó a cabo estimando el porcentaje de decoloración a 480 nm, con base en la siguiente fórmula:

% de Decoloración:

$$\frac{\sum A_a - \sum A_b}{\sum A_a} \times 100$$

Aa= Absorbancia original, Ab= Absorbancia después del tratamiento

A. Concentración de NII variable: CdS constante a $\lambda = 480$ nm a pH=7.2.

En la **figura 14**, se observan porcentajes de degradación de: 11.7 %, 57% y 58% para adiciones de 3 mL, 4 mL y 5 mL de NII, lo cual concluye que el mayor porcentaje de degradación es 58%.

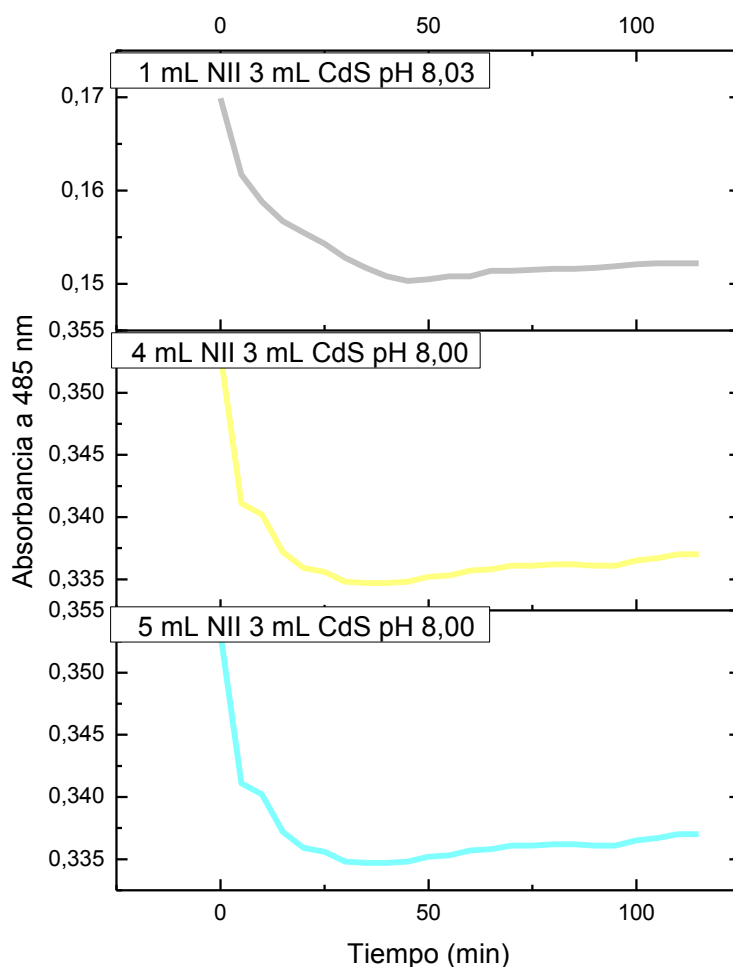


Figura 14. Ensayos realizados con CdS para establecer condiciones.

B. Concentración de NII constante: CdS variable; relación (1:5 CdS:NII a pH óptimo=7.2) y relación (3: 5 CdS:NII, pH= 7.2).

No hay estabilidad de la relación entre CdS y NII bajo estas condiciones. A medida que se aumenta la concentración de CdS, aumenta la absorbancia estimada a 480 nm. Se sugiere que el aumento, es consecuencia de las impurezas del residuo ya descritas anteriormente, las cuales presentan absorción en la misma región como especie PbCrO_4 , **figura 15**.

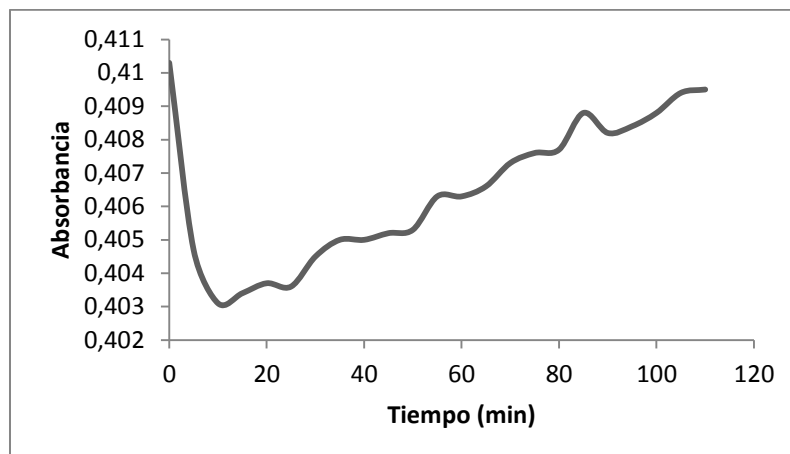


Figura 15. Existencia de otros compuestos

Para evitar esta interferencia, se realiza un barrido espectral y se determina que a 301 nm y 928 nm hay otras transiciones electrónicas típicas del sistema, que permiten describir el efecto de la absorbancia, con menor interferencia del ion cromato. También se incrementa el pH a 8.0 con la finalidad de evaluar el nuevo sistema CdS:NII en condiciones básicas.

C. Concentración de NII constante; relación (3:5 CdS:NII a pH= 8.0). $\lambda = 480$ nm, $\lambda = 301$.

Las condiciones establecidas previamente se llevaron a cabo a pH óptimo de 8.0. Se observa una disminución del 5.8 % de absorbancia a partir de 15 min y posterior estabilidad hasta 120 min. El CdS está llevando a cabo el proceso de degradación en un porcentaje alrededor de 5.8%, se descartan disminuciones de la absorbancia por efecto de la dilución, dado que de ser así, el efecto sobre la absorbancia sería constante en el tiempo. Cabe resaltar que inicialmente, CdS está afectado por mecanismos de adsorción y el porcentaje significativo de degradación se lleva a cabo entre 0- 15 min con una decoloración del 58 %, **figura 16**.

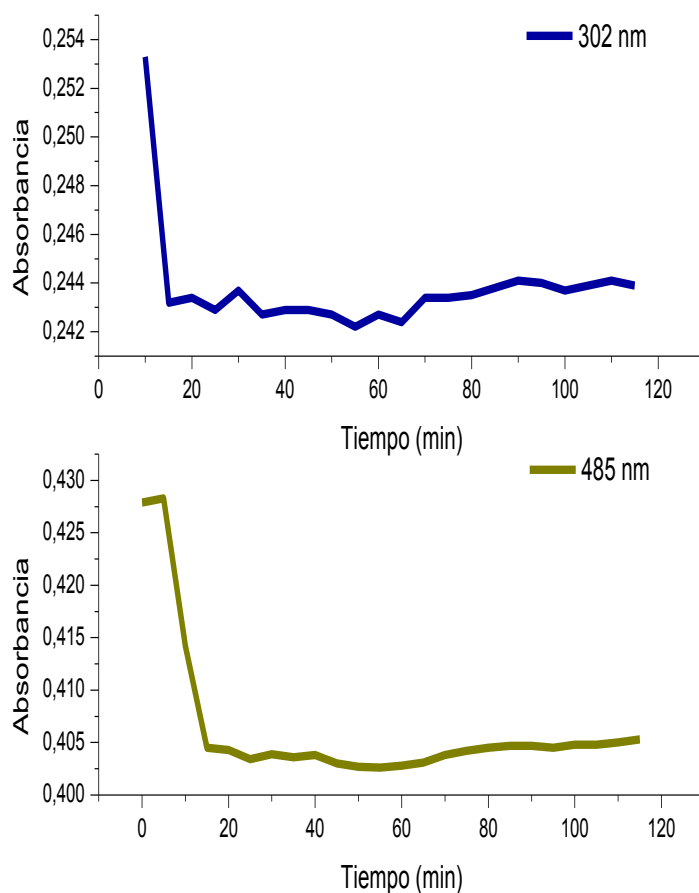


Figura 16. Relación 3:5 CdS: NII a $\lambda= 485 \text{ nm}$ y $\lambda= 301 \text{ nm}$.

7.3.2. Efecto del peróxido de hidrógeno.

La función del H_2O_2 es múltiple, en el proceso de fotocatalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como electrones y generar en ambos procesos radicales $\text{OH}\cdot$, además es capaz de oxidar directamente algunos de los compuestos intermedios generando en el proceso radicales $\text{OH}\cdot$ adicionales de acuerdo con la siguiente reacción:



Por lo tanto, la adición de H_2O_2 aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica. En caso contrario un exceso puede resultar perjudicial, inhibiendo el proceso y recombinando $\text{OH}\cdot$.

A continuación se describen dos ensayos: el primero adicionando un equivalente de H_2O_2 al colorante naranja II sin presencia de CdS y el segundo con presencia de CdS a condiciones óptimas y $pH=8.0$.

A. Naranja II con H_2O_2 a $pH= 8.0$

Fue evaluado el carácter oxidante del H_2O_2 de forma independiente sin CdS. Se realizó una disolución en proporción (1:5) de H_2O_2 (3%): NII 5×10^{-5} a $pH= 8.0$ y se valoró espectrofotométricamente a un tiempo inicial y un tiempo final $t= 24$ h, **Figura 17**.

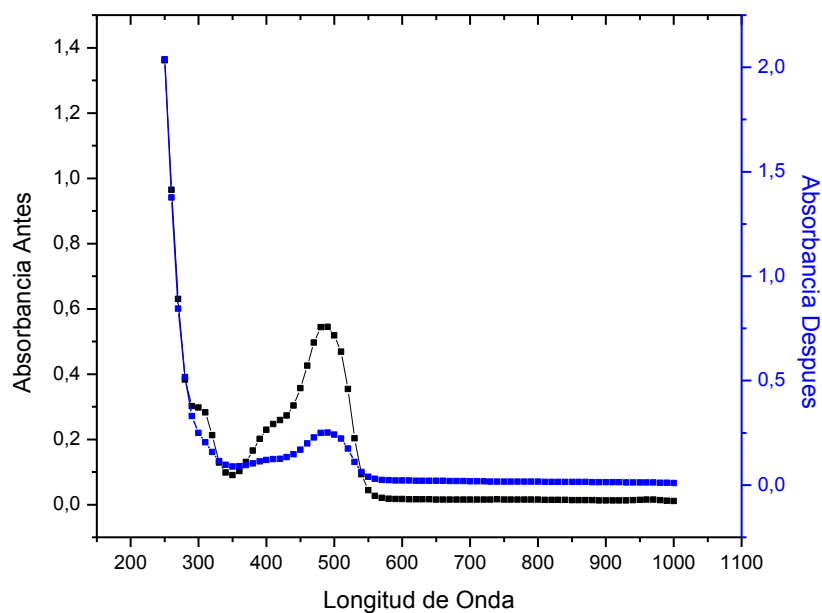


Figura 17. Espectro electrónico de la degradación de naranja II en presencia de con peróxido.

Se observa un % de decoloración alrededor de 480 nm del 53.9 %, lo que evidencia el gran poder oxidante del H_2O_2 bajo estas condiciones.

B. Naranja II con CdS y H₂O₂ a PH= 8.0

Luego observar que el peróxido es efectivo se introdujo al sistema de Naranja II y del CdS con la proporción 3: 5: 1 (CdS: NII: H₂O₂). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo cada 2 min por 2 h a 480 nm, 301 nm y 925 nm. Solo se muestra la gráfica correspondiente a 480 nm, ya que las otras longitudes de onda no fueron concluyentes.

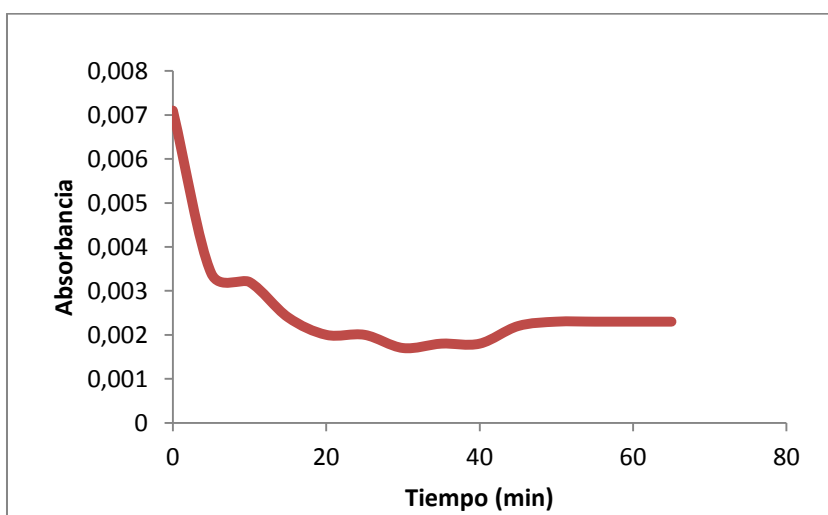


Figura 18. CdS, Peróxido y Naranja II (3)

Se calcula una decoloración del 75 % alrededor de 480 nm lo que sugiere que el H₂O₂ potencia significativamente la actividad del CdS.

7.4. Condiciones óptimas para la degradación de Naranja II, catálisis homogénea (FENTON).

Se llevó a cabo el procedimiento FENTON descrito para catálisis homogénea en donde FeSO₄ y H₂O₂ se adicionaron al colorante azoico en un reactor con 4 lámparas UV con una potencia de 12 w cada una, por 120 min en las siguientes concentraciones:

Tabla 5. Concentraciones para el ensayo con Fenton

H_2O_2 (ppm)	$FeSO_4$ (ppm)	Naranja II (ppm)
300	30	900
600	40	900
900	50	900

Se llevó a cabo un seguimiento de la absorbancia a 480 nm antes y después de 2 horas de reacción, observando que no hay una disminución de la absorbancia, al contrario hay un aumento, **Tabla 5**. Se sugiere en este caso, que la longitud de onda a 480 nm es sensible a las interferencias del ion Fe^{3+} que presenta transiciones en la región del visible. Por otro lado, se considera que el pH que proporciona mayor estabilidad al colorante naranja II es 7.42- 8.0 no es el adecuado para llevar a cabo la reacción de FENTON, en donde la fotólisis del H_2O_2 y fotoreducción del ion férrico se deben de llevar a cabo a pH ácido, con base en las siguientes reacciones:

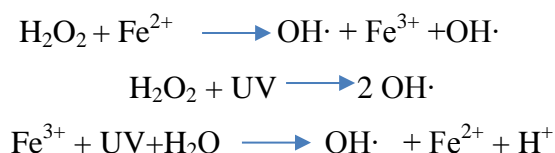


Tabla 6. Absorbancia antes y después de realizar el ensayo FENTON

<i>Longitud de onda</i>	<i>Antes</i>	<i>Después</i>	
	Absorbancia	Longitud de Onda	Absorbancia
458	0,0046	464	0,0055

7.5. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea.

Se utilizaron para este ensayo las mismas concentraciones utilizadas en el proceso FENTON, sustituyendo FeSO_4 por CdS, como se muestra en la siguiente tabla. De igual forma, se llevó a cabo la reacción en el reactor Batch con 3 lámparas de luz negra OPALUX T8-20W BLB 110V IRC: 69% LM: 1200 por 2 horas.

Tabla 7. Condiciones para realizar el Foto- Fenton

H_2O_2 (ppm)	CdS (ppm)	Naranja II (ppm)
300	30	900
600	40	900
900	50	900

Se observó una disminución de la absorbancia para la reacción correspondiente a 900 ppm de H_2O_2 y 50 ppm de CdS, con un % de decoloración del 40.7 %. Sin embargo, a 30 y 40 ppm de CdS, no hay una disminución considerable de la absorbancia.

7.6. Límite de detección y cuantificación.

Tabla 8. Límites de Detección y Cuantificación

	Valor Numérico
Media	1,6416000
Desviación estándar	0,0005019
Límite de detección (ppm)	1,6431057
Cuantificación (ppm)	1,6466190

Se entiende por límite de detección mínimo (LD) como la concentración mínima detectable, es un parámetro estadístico que ha sido muy controvertido. Diferentes autores han dado diversas definiciones y metodologías para su determinación experimental. Actualmente, algunos autores lo definen como la cantidad o concentración más pequeña del analito, y el límite de cuantificación corresponde a la



cantidad o concentración del analito a partir de la cual es confiable realizar determinaciones cuantitativas, es por ello que es confiable los resultados tomados de la metodología utilizada en el presente proyecto, dado que la concentración mínima (LD) es inferior a la mínima concentración experimental.

7.7. Cinética de la reacción.

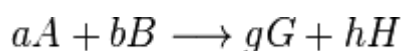
El objeto de la cinética química es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la rapidez de una reacción con variables experimentales.

Experimentalmente la velocidad de una reacción puede ser descrita a partir de la(s) concentración(es) de las especies involucradas en la reacción y una constante k . Sin embargo, esta puede depender de numerosos factores (el solvente utilizado, el uso de catalizadores, fenómenos de transporte, material del reactor, etc...), haciendo muy complejo el proceso de determinación de velocidades de reacción.

Se puede clasificar a las reacciones en simples o complejas dependiendo del número de pasos o de estados de transición que deben producirse para describir la reacción química, si solo un paso es necesario (un estado de transición) se expresa una velocidad de reacción simple y el orden de la reacción corresponde a la suma de coeficientes estequiométricos de la ecuación, si no es así se debe proponer una serie de pasos (cada uno con un estado de transición) denominado mecanismo de la reacción que corresponda a la velocidad de reacción encontrada.

Para cada reacción se puede formular una ecuación, la cual describe cuantas partículas del reactivo reaccionan entre ellas, para formar una cantidad de partículas del producto. El orden de reacción está definido como la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de la rapidez de la reacción. Este es también llamado orden total de reacción, pues el orden depende del reactivo que se analice. El orden de la reacciones se determina experimentalmente.

Para una reacción hipotética de la forma:



La rapidez de reacción se define como la siguiente expresión en caso de que sea una reacción simple molecular, como la del caso anterior:

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

(Las concentraciones de reactivos están elevados a su correspondiente coeficiente cinético, sólo en el caso en el que la reacción sea elemental).

Donde los corchetes denotan la concentración de cada una de las especies; "v" denota la rapidez de reacción y "k" es la constante cinética. La rapidez de las reacciones químicas abarca escalas de tiempo muy amplias. Por ejemplo, una explosión puede ocurrir en menos de un segundo y la cocción de un alimento puede tardar de minutos a horas.

A continuación se muestran las gráficas correspondientes a Concentración Vs. Tiempo, Ln (Concentración) Vs Tiempo, 1/ Concentración Vs Tiempo en condiciones óptimas con H₂O₂.

- Orden Cero

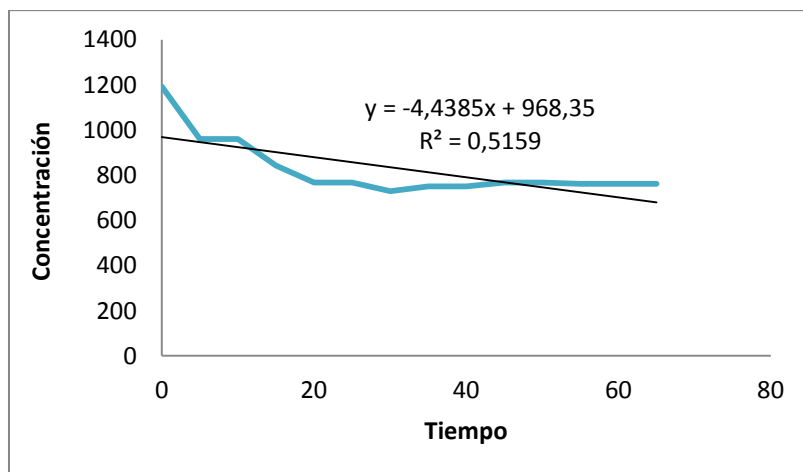


Figura 19. Concentración Vs Tiempo

- Primer Orden

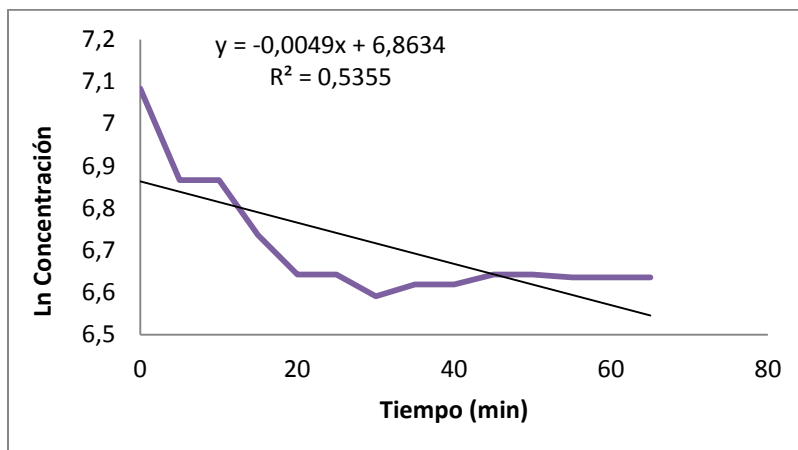


Figura 20. Ln (Concentración) Vs Tiempo

- Segundo Orden

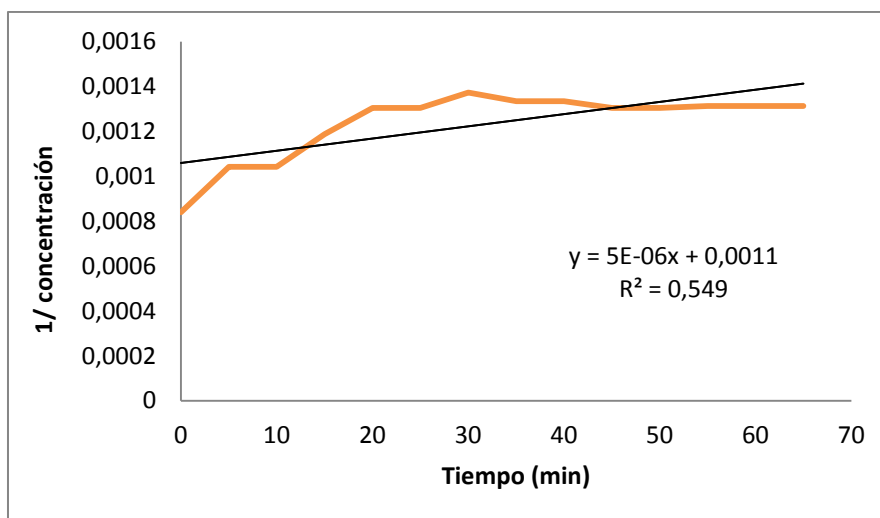


Figura 21. 1/ Concentración Vs Tiempo

En términos generales, las gráficas no presentan un coeficiente de correlación que permita describir la cinética que se lleva a cabo en este proceso de degradación. Todos los valores de R^2 no se aproximan a 1, por lo tanto es necesario utilizar otra metodología para comprender la influencia de la concentración de CdS sobre naranja II, en medio básico y adición de H_2O_2 .

7.8. DQO del Colorante Azoico Naranja II

La determinación de la DQO se utiliza para la caracterización y regulación de la emisión de desechos industriales. El campo normal de variación de la DQO en este tipo de vertidos oscila típicamente en el intervalo 200-4000 mg de O₂/L.

El método empleado se basa en la reacción de una muestra de agua contaminada (por ejemplo, un supuesto vertido industrial) con un oxidante energético, como es el dicromato potásico 1, en medio ácido sulfúrico con Ag⁺ como catalizador y la determinación por colorimetría de la cantidad de dicromato consumida en este proceso. Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato, Cr(VI), a ion crómico Cr(III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua.²⁴ (Artículo 91 del decreto 3930 referente a la norma de vertimiento)

Tabla 9. Límites permitidos de descargas líquidas en agua dulce²⁵

Parámetros	Unidad	Límite máximo permisible Alcantarillado público
Potencial de hidrógeno (pH)	Unidades de pH	5-9
Temperatura (T)	°C	40
Sólidos Sedimentables (SSED)	ml/L	8
Sólidos suspendidos Totales (SST)	mg/L	150
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	400
Demanda Bioquímica de Oxígeno DBO ₅	mg/L O ₂	200
Grasas y Aceites	mg/L	20
Cloruros	mg/L	500

El colorante azoico Naranja II presenta un DQO de 414, según los límites establecidos por la legislación Colombiana el valor máximo permitido es 400, lo cual sobrepasa los niveles permitidos y pone de manifiesto la necesidad de tratar química o microbiológicamente el residuo naranja II.



8. CONCLUSIONES.

El colorante naranja II presenta un valor de DQO de 414 mg/L, cuyo valor es superior al límite establecido en la legislación colombiana para vertimiento industrial a fuentes hídricas. Por lo tanto, es necesario degradar este residuo por vías químicas o microbiológicas.

El residuo obtenido de las prácticas de química inorgánica y química analítica presenta sólo un 46 % de CdS, con impurezas de plomo, oxígeno y cromo. Se sugiere que estas corresponden a subproductos de la marcha catiónica como PbCrO_4 , cuando se tiene una mezcla de diferentes cationes del grupo II (Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

Las condiciones óptimas de degradación fueron: Naranja II (1×10^{-5} M): CdS (5×10^{-5} M) (3:5) a pH 8.0; con un % de decoloración de 58% a 15 min y 5.8% constante hasta 120 min en ausencia de H_2O_2 . En presencia de H_2O_2 la degradación fue superior alcanzando un porcentaje de decoloración de 75 %.

Las condiciones que permiten la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en FENTON involucran un pH ácido y la estabilidad del colorante naranja II es pH=8.0, lo cual no permitió resultados concluyentes de este ensayo.

Es necesario llevar a cabo un tratamiento preliminar del residuo inorgánico CdS, que permita la eliminación de impurezas y el favorecimiento de una estructura cristalina específica; blenda de zinc o wurtzita.

Los coeficientes de correlación en la determinación de la cinética de la reacción de degradación, no son concluyentes.



9. RECOMENDACIONES.

Realizar un tratamiento térmico para favorecer la presencia de una sola fase cristalina de CdS en el residuo.

Realizar la degradación de naranja II, utilizando TiO_2 Degussa comercial a las condiciones óptimas de degradación de forma preliminar establecidas en este trabajo de investigación.

Estimar DQO y COT para las muestras degradadas y concluir si luego de la degradación pueden ser vertidas a fuentes hídricas.

Realizar la curva de fisisorción para establecer fenómenos de adsorción en la superficie del catalizador.

.



10. BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Teijón-Rivera, J. M. *“La química en problemas”*. Editorial Tebar (2006) 480
- 2 Correa, J.C. Aguirre, C.D. *“Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético”*. Tesis de Química Industrial. Universidad Tecnológica De Pereira (2014).
- 3 Durán, A. *“Determinación de parámetros óptimos para la obtención de películas delgadas de TiO₂ en fase anatasa mediante la técnica magnetrón”*. Tesis de la Universidad Del Valle (2009) 9.
- 4 Rodríguez, P. *“Síntesis de nanopartículas semiconductoras recubiertas con almidón”*. México. (2008) 11.
- 5 Jaramillo, C.A. Taborda, G. *“La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes”*. Revista Universidad De Caldas. (2006) 71.
- 6 Castro, B. *“Estudio del comportamiento fotodegradativo de nanocompuestos de hule natural/arcilla/dióxido de titanio sobre azul de metileno”*. Universidad Del Papaloapan. (2013).
- 7 Montoya, J. Monsalve, E. Granda C.F, Rios, L.A, Restrepo, G. *“Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada”*. Scientia Et Technica. Vol. 34 (2007).
- 8 Gutarra, A. Tuesta, E. G. *“Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio”*. Laboratorio de catálisis y medio ambiente, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional De Ingeniería. Lima (2004).



- 9 López- Martínez, N.A. “*Mineralización del colorante azo amarillo Ácido 36 usando el proceso fotoelectro-Fenton en una planta piloto solar*”. Universidad Autónoma De Nuevo León. (2004).
- 10 Garcés-Giraldo, L.F. Mejía–Franco, E. Santamaría- Arango, J. “*La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*” (2006).
- 11 Fragoso- Rodríguez, P. “*Síntesis de nanopartículas semiconductoras recubiertas con almidón*”. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. (2008).
- 12 Osorio-Niño. J. “*Manual de prácticas de laboratorio química orgánica II. Preparación Del Naranja II*”. (2001)
- 13 Xin, L. Xiang, C. Xiao, H. Ting, Z. Jiuyu, L. Huiming, L. “*The synthesis of CdS/TiO₂ hetero-nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity*” Chemistry and Chemical Engineering. China. (2015).
- 14 Liang, C. Chunyan, D. Feng, W. Nansheng, D. “*Decolorization of the azo dye Orange II in a Montmorillonite/H₂O₂*”. Revista Desalination (Science Direct), Vol. 284, (2011), 306.
- 15 Riaza-Frutos, A. Manzano, M.A. Quiroga, J.M. “*Oxidación de azo-colorantes vía reacción foto-fenton aplicación a aguas residuales de la industria textil*” Facultad De Ciencias Del Mar Y Ambientales Universidad De Cádiz.
- 16 Domènech, X. Jardim, W.F. Litter, M.I. “*Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*” Pág. 8 - 10
- 17 Fernández, J. Kiwi, J. Lizama, C. Freerer, J. Baeza, J. Mansilla, H.D. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol 151 (2002) 213.



- 18 Acosta, S. De Jesús, Y. *“Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua”* Universidad Autónoma De Querétaro. (2013).
- 19 Davila-Pintle. J. A. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, R. Rebollo-Plata, B. Martinez-Hipatl, C. Portillo-Moreno, O. Jiménez-Sandoval, S. Zelaya –Angel, J. *“Electro-optical characterization of in-situ induim doped cds thin films by chemical bath”*, (2006)
- 20 Ramírez, A. *“Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos”* Universidad Nacional Mayor De San Marcos. (2002), 51.
- 21 Chandra, B.P. Chandra, V.K. *“Luminescence of Ii-Vi semiconductor nanoparticles, solid state phenomena”*, Volume 222, (2015), 1-65.
- 22 Ray, U. Brumblay. *“Análisis culitativo”* Editorial Continental. (1989). 73.
- 23 Mansilla, H.D. Lizama, C. Gutarra, A. Rodríguez, J. *“Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil”*, (2010) 287.
- 24 Atkins, P.W. *“Physical Chemistry”*. Oxford University Press, 8th Ed, (2006).
- 25 Castellanos-Cardona, S. J. Tusarma-Grajales, M. *“Evaluación fisicoquímica por el método de adsorción coagulación-floculación para la remoción de colorantes del efluente del área de procesos industriales de la empresa textil Co&Tex S.A.S.”* Universidad Tecnológica De Pereira ,(2014)