



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

Fotodecoloración de Azul Reactivo 69 como contaminante modelo en
soluciones acuosas empleando materiales mesoporosos de titania
impregnados con hierro (TiO_2/Fe) o con manganeso (TiO_2/Mn)
sintetizados en el laboratorio

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. MIGUEL ÁNGEL GUTIÉRREZ DÍAZ

TUTOR PRINCIPAL

DR.-ING. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA,
FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTORAL

DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. THANGARASU PANDIYAN SARASVATHI, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. Julio 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

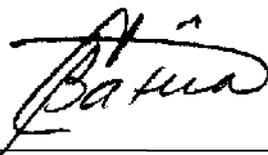
JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Tatiana Klimova Berestneva
Secretario: Dr. Ignacio Monje Ramírez
1^{er} Vocal: Dr. Jaime Jiménez Becerril
2^{do} Vocal: Dr. Thangarasu Pandiyan Sarasvathi
3^{er} Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Sitio de realización:

Laboratorios 301, 302 y 303, Edificio E-3 Alimentos y Química Ambiental, Conjunto E de la Facultad de Química, UNAM

Tutora:



Dr.-Ing. Profa. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

Sustentante:



I.Q. Miguel Ángel Gutiérrez Díaz

RECONOCIMIENTOS

Al Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME, Clave PE100514 DESARROLLO DE MATERIAL DIDÁCTICO PARA LAS ASIGNATURAS INGENIERÍA AMBIENTAL Y ESTANCIA ACADÉMICA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA CON BASE EN ESTUDIOS DE CASO, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, por el apoyo para la adquisición de materiales y reactivos

A la institución que es el CONACYT, ya que con el apoyo de su fondo de becas fue posible que realizara los estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por su paciencia y apoyo durante estos dos años.

Al Dr. Thangarasu Pandiyan y Dr. Monje Ramírez por sus comentarios, observaciones y tiempo dedicado para mejorar este trabajo y por ser parte de mi comité tutorial.

A la Dra. Tatiana Eugéniva Klimova por sus recomendaciones, tiempo y ayuda prestada para elaborar esta tesis.

Al Dr. Jaime Jiménez Becerril por una amistad que comenzó hace más de 11 años, por sus comentarios y recomendaciones para esta tesis.

También agradezco a las personas que integran los Laboratorios del 301 al 303. A la Mtra. Landy Irene Burgos Ramírez, Dra. Marisela Bernal González y Mtro. Rolando Salvador García Gómez quienes fueron mis profesores durante los primeros semestres de la maestría, gracias por sus enseñanzas. A Benjamin Ramírez, nuestro laboratorista, que siempre está para apoyar al igual que la Sra Margarita Velásquez, nuestra secretaria.

A los técnicos académicos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo otorgado en la realización y análisis de muestras. Al IQ Rafael Iván Puente Lee quien realizó los análisis de TEM, a la IQ Ma. Cecilia Salcedo Luna quien realizó los análisis de DRX de polvos, a la IQ. Marisela Gutiérrez Franco por los análisis de FTIR, a la Dra. Tatiana Klimova quien ofreció el equipo de Reflectancia Difusa para realizar el análisis y a Carlos por ayudarme a realizar el análisis de reflectancia difusa, al Dr. Rodolfo Zanella del CCADET de la UNAM por prestarnos su equipo para el análisis BET y a Elizabeth quien me apoyo para realizar esos análisis BET.

A todos mis amigos que a lo largo de estos dos años he conocido a través de la maestría, en los laboratorios, en las aulas, en los patios y pasillos de la UNAM. Les agradezco Isaac, Adrián, Jesús, Abraham, Arturo, Javier, Chucho, Hebe, Mónica

A mis compañeros de laboratorio y a quienes hice mis amigos: Tania, Leonel, Daniel Guadalupe, Surya, Guadalupe, Ana, Víctor

Agradezco por los consejos de mis dos compañeros de proyecto de fotocatalisis que me dieron apoyo y respondieron mis dudas durante esos dos años, a Eliana y José Manuel.

A mis becarios que me apoyaron y enseñaron durante aquella estancia de verano, Carlos Alberto y Eduardo

Índice

	Página
Glosario	8
Resumen	13
Abstract	14
Capítulo I.	
Problemática	15
1.1. Introducción	15
1.2. Justificación del estudio	16
1.3. Hipótesis	17
1.4. Objetivos	18
1.4.1. Objetivo general	18
1.4.2. Objetivos específicos	18
Capítulo II.	
Fundamento teórico	19
2.1. Tecnologías avanzadas de oxidación	19
2.2. Tecnologías no fotoquímicas	20
2.2.1. Reactivo de Fenton	21
2.3. Tecnologías fotoquímicas	23
2.3.1. El proceso de UV/H ₂ O ₂	24
2.3.2. Reacción foto-Fenton	25
2.3.3. La fotocatalisis heterogénea	26
2.3.3.1. Semiconductores con actividad fotocatalítica	27
2.3.3.2. Estructura electrónica de semiconductores	28
2.3.3.3. Estados localizados por impurezas y huecos	29
2.3.3.4. Absorción de luz	30
2.3.3.5. Interfaz semiconductor	30
2.3.3.6. Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.	32
2.4. Materiales mesoporosos	33
2.5. Cinética química	40
2.5.1. Mediciones de velocidad	40
2.6. Colorantes	43
2.6.1. Colorante modelo: Azul Reactivo 69	51
2.6.1.1. Propiedades fisicoquímicas de este colorante	51
2.6.1.2. Hoja de seguridad	52
2.6.1.3. Toxicidad	52
Capítulo III.	
Metodología	55
3.1. Diseño experimental	55
3.1.1. Pruebas relación catalizador y peróxido	56
3.2. Equipo, reactivos, materiales y técnicas de análisis	57
3.2.1. Equipos y reactivos y materiales	57
3.2.2. Técnicas analíticas usadas durante la decoloración	58
3.2.2.1. Seguimiento en la decoloración del colorante Azul Reactivo 69	59
3.2.2.2. Seguimiento de peróxido de hidrógeno	60
3.2.2.3. Seguimiento de hierro y manganeso en	61

	agua	
	3.2.2.4. Seguimiento de carbono orgánico total	62
	3.3. Procedimiento para la preparación de los catalizadores	62
	3.3.1. Preparación de los materiales mesoporosos por el método sol-gel	62
	3.3.2. Impregnación con hierro	64
	3.3.3. Impregnación con manganeso	64
	3.4. Fuentes de iluminación para caracterización fotocatalítica de los materiales	64
	3.5. Caracterización de los materiales sintetizados	64
	3.5.1. Microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	64
	3.5.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX)	66
	3.5.3. Análisis de área superficial (<i>BET</i>)	66
	3.5.4. Caracterización por <i>FT-IR</i>	70
	3.5.5. Espectro de reflectancia difusa UV-vis	71
	3.6. Esquema de experimentación	71
	3.7. Pruebas de decoloración y degradación de las soluciones acuosas de Azul Reactivo 69	71
	3.8. Análisis estadístico de los datos	72
Capítulo IV.	Resultados y discusión	74
	4.1. Caracterización de los materiales catalíticos sintetizados	74
	4.1.1. Resultados de microscopía electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	74
	4.1.2. Resultados por difracción de rayos X de polvos (DRX)	78
	4.1.3. Resultados de <i>FTIR</i>	82
	4.1.4. Resultados de <i>BET</i>	84
	4.1.5. Resultados por espectro de reflectancia difusa UV-vis (RD)	89
	4.2. Pruebas de control en el reactor de laboratorio	91
	4.2.1. Pruebas de decoloración del Azul Reactivo 69 con los materiales sin dopar	91
	4.2.2. Comparación del material sintetizado con el material comercial Degussa P25	93
	4.3. Pruebas con los catalizadores mesoporosos dopados en el reactor de laboratorio	96
	4.3.1. Pruebas de degradación del Azul Reactivo 69 con los materiales sin dopar usando el contenido de carbono orgánico total, COT	97
	4.3.2. Decoloración del Azul Reactivo 69 usando catalizadores mesoporosos dopados con hierro	98
	4.3.3. Decoloración del Azul Reactivo 69 usando catalizadores mesoporosos dopados con manganeso	99
	4.3.4. Degradación del Azul Reactivo 69 medida como COT usando catalizadores mesoporosos dopados con hierro y manganeso	101
	4.4. Discusión final	101
Capítulo V.	Conclusiones y recomendaciones	103
	5.1. Conclusiones	103
	5.2. Recomendaciones	105

Anexos	A.1. Metodologías	106
	A.2. Datos experimentales	107
	A.3. Acervo fotográfico	135
	A.4. Disposición de residuos generados en esta investigación	136
Bibliografía		137

Glosario de términos

AR69	Colorante Azul Reactivo 69, empleado para colorear mezclilla y prendas de lana
CAS	Siglas en inglés para <i>Chemical Abstract Service</i> . Es un número único de registro de identificación para compuestos; químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones
C.I.	Siglas en inglés para <i>Color Index</i> , base de datos para referenciar algún colorante
Conagua, CNA	Comisión Nacional del Agua
D	Compuestos orgánicos donadores de electrones
DBO	Siglas para demanda bioquímica de oxígeno
DEE	Siglas para densidad de estados de energía
DOF	Siglas para Diario Oficial de la Federación (México)
DQO	Siglas para demanda química de oxígeno
Dye	Pigmento en inglés
EDTA	Siglas en inglés para el complejo del ácido etilendiamintetracético
EISA	Siglas en inglés para <i>evaporation-induced self-assembly</i>
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los EEUU. (por sus siglas en inglés, <i>Environmental Protection Agency</i>)
ETAD	Siglas en inglés para la Asociación Ecológica y Toxicológica de Fabricantes de Pigmentos Orgánicos y Colorantes (Ecological and Toxicological Asssosiation of Dyes and Organic Pigments Manufacturers)
FAO	Siglas en inglés para <i>Food and Agriculture Organization</i> , Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
FDA	Siglas en inglés para <i>Food and Drug Administration</i> , una organización oficial del gobierno de los Estados Unidos (Administración de Alimentos y Medicamentos)
FWHM	Siglas en inglés para <i>full wide at half maximum</i> (anchura de la altura media de los picos de difracción de rayos X)
IUPAC	Siglas en inglés para la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, <i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LPL	Siglas en inglés para la información publicada sobre las dosis letales más bajas (<i>lowest published lethal doses</i>)
Mesoporoso, mesoestructurado	Son aquellos sólidos con porosidades que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å
MSDS	Siglas en inglés para <i>Material Safety Data Sheet</i>
NMX	Siglas para Norma Mexicana (no obligatoria)
NOM	Siglas para Norma Oficial Mexicana (obligatoria)
NTP	Siglas en inglés para <i>National Toxicology Program</i> , de los Estados Unidos (Programa Nacional sobre Toxicología)
OECD	Siglas en inglés para <i>Organization for Economic Cooperation and Develompment</i> (Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo)
OMS	Siglas para la Organización Mundial de la Salud (<i>World Health Organization</i>)
PAO, TAO	Siglas en español para denominar a los procesos o tecnologías avanzados de oxidación
RD (DR)	Metodología analítica de Reflectancia Difusa (<i>Diffuse Reflectance</i>)

REDOX	Abreviatura para reacciones de reducción-oxidación o viceversa
SEMARNAT	Siglas para la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (México)
SINA	Siglas para el Sistema Nacional de Información del Agua
ITESM	Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
PCB	Siglas en inglés para los bifenilos policlorados (<i>polychlorinated byphenyls</i>)
THM	Siglas en inglés de trihalometanos
TMOs	Siglas en inglés para (transition metal oxides)
TOC	Siglas en inglés para <i>total organic carbon</i> (carbono orgánico total)
TWA	Siglas en inglés para (<i>Toxics Watch Alliance</i>) Reino Unido
USEPA	Siglas en inglés para <i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)

Índice de Tablas

		Página
Tabla 2.1.	Las tecnologías avanzadas de oxidación	20
Tabla 2.2.	Potenciales de reducción-oxidación, redox, E° , de algunos agentes oxidantes	20
Tabla 2.3.	Ventajas de las tecnologías avanzadas de oxidación	21
Tabla 2.4.	Ventajas de las tecnologías fotoquímicas	24
Tabla 2.5.	Ventajas de los procesos foto-Fenton	26
Tabla 2.6.	Resumen de trabajos realizados de materiales mesoporosos	36
Tabla 2.7.	Resumen de publicaciones realizadas por el Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA)	37
Tabla 3.1.	Experimentos previos realizados para conocer la estabilidad del colorante y mejores condiciones de pH y temperatura de calcinado del catalizador	56
Tabla 3.2.	Relación catalizador y peróxido	57
Tabla 3.3.	Experimentos para evaluar la decoloración empleando materiales mesoporosos de dióxido de titanio impregnados con hierro o con manganeso	57, 96
Tabla 3.4.	Equipos utilizados en el desarrollo experimental	57
Tabla 3.5.	Reactivos empleados en el desarrollo experimental	58
Tabla 4.1	Tamaño de poro para los materiales de TiO ₂ sin dopar	81
Tabla 4.2	Tamaño de poro para los materiales dopados de hierro	81
Tabla 4.3	Tamaño de poro para los materiales dopados de manganeso	81
Tabla 4.4.	Comparativo de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores mesoporosos de TiO ₂ sin dopar a cuatro diferentes temperaturas de calcinado	86
Tabla 4.5.	Resumen de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores dopados con hierro	87
Tabla 4.6.	Resumen de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores dopados con manganeso	87
Tabla 4.7.	Caracterización por RD de los materiales que obtuvieron mejores decoloraciones	90
Tabla 4.8	Constantes de velocidad cinética para fotodecoloración a diferentes pH	95
Tabla 4.9.	Constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes temperaturas de calcinado	95

Tabla 4.10.	Muestra las constantes de velocidad cinética de fotodecoloración con las mejores relaciones de cantidad de catalizador y del peróxido	96
Tabla 4.11.	Constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes concentraciones de hierro	98
Tabla 4.12.	Datos de prueba de hipótesis de las concentraciones de hierro (0.05, 0.1 y 0.5%)	99
Tabla 4.13.	Constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes concentraciones de manganeso	100

Índice de Figuras

	Página	
Figura 2.1	Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación	27
Figura 2.2	Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) orbitales moleculares resultantes del traslapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.	28
Figura 2.3.	Estructura cristalina de la (a) anatasa y (b) del rutilo	31
Figura 2.4.	Superficie (001) del TiO ₂ , y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua	31
Figura 2.5.	Colorante Azul Reactivo 19	44
Figura 2.6	Colorante Astrozone Naranja G	46
Figura 2.7	Colorante Gentian violet (violeta de Genciana)	47
Figura 2.8.	Colorantes Naranja G, Naranja II, Rojo Congo, Violeta Cristal, Verde Malaquita, Índigo Carmín, Azul Brillante Ramazol R y Amarillo de Metilo (Hachem y col., 2001)	47
Figura 2.9.	Colorante Azul Brillante Ramazol R (Saquib y Muneer, 2002)	48
Figura 2.10	Colorantes Cromotrope 2B y Negro Amida 10B (Qamar y col., 2005)	48
Figura 2.11.	Colorante Bromotimol BTB (Haque y Muneer, 2007)	49
Figura 2.12.	Colorantes Azul Ácido 45 y Xilenol Naranja (Tariq y col., 2008)	49
Figura 2.13.	Colorante Negro Reactivo 5	50
Figura 2.14	Estructura molecular del colorante Azul Reactivo 69	52
Figura 3.1.	Espectro de la molécula de colorante AR69	60
Figura 3.2.	Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69	60
Figura 3.3.	Curva de calibración de hierro	61
Figura 3.4.	Curva de calibración de manganeso	61
Figura 3.5.	Equipo analizador de COT, marca Shimadzu	62
Figura 3.7.	a) imagen izquierda, rejilla de análisis de TEM y b) imagen derecha, sujetador de rejilla	65
Figura 3.8.	a) imagen izquierda, porta muestras y b) imagen derecha, colocación del porta muestras	65
Figura 3.9.	Microscopio electrónico de transmisión	65
Figura 3.10.	Equipo de difracción de rayos X para polvos	66
Figura 3.11.	Representaciones más comunes de porosidad, izquierda forma cuadrículada, centro forma cilíndrica y derecha forma esférica	67
Figura 3.12.	Tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en el análisis de adsorción de nitrógeno.	68

Figura 3.13.	Cuatro tipos de histéresis encontradas en isothermas de adsorción de nitrógeno	69
Figura 3.14.	Equipo de análisis BET Marca Quantachrome	70
Figura 3.15.	Equipo de FTIR Marca Perkin Elmer, Modelo Spectrum 400	71
Figura 3.16.	Esquema que representa el montaje de los reactores fotocatalíticos	72
Figura 3.17.	Reactores fotocatalíticos para decolorar las soluciones acuosos del Azul Reactivo 69	72
Figura 4.1.	a) imagen arriba, micrografía Ti001 con una resolución de 100 nm, b) imagen abajo izquierda, ampliación de la primera imagen donde se observan estructuras filamentosas señaladas con flechas y c) imagen abajo derecha, ampliación de la primera imagen se observan otras estructuras filamentosas aglomeradas de entre 5-6 nm de diámetro	75
	d) imagen arriba, micrografía Ti001 con una resolución de 100nm, e) imagen izquierda abajo, ampliación de la primera micrografía en esta se observan estructuras filamentosas señaladas por flechas, f) imagen derecha abajo, aplicación de primera micrografía se observa una estructura filamentososa de 130 nm de longitud y 6 nm de diámetro,	76
	g) imagen arriba, micrografía Ti003 con una resolución de 200 nm, h) imagen izquierda abajo, aplicación de la primera imagen, con tamaños de cristal entre los 31 a 81 nm, i) imagen derecha abajo, ampliación de la primera imagen, entre los 27 a 36 nm	77
Figura 4.2.	Difracción de rayos X de polvos (DRX) de catalizadores de dióxido de titanio sin dopar con cuatro diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 700°C)	79
Figura 4.3	Ancho de la altura máxima del pico (<i>FWHM</i>)	81
Figura 4.4.	Comparativo de tamaño de cristal con el aumento de la temperatura y aumento en la concentración de hierro y manganeso	82
Figura 4.5.	Espectro de <i>FT-IR</i> de dióxido de titanio	83
Figura 4.6.	Espectro de <i>FT-IR</i> de los materiales dopados con hierro	83
Figura 4.7.	Espectro de <i>FT-IR</i> de los materiales dopados con manganeso	83
Figura 4.8.	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ en los catalizadores de TiO ₂ con cuatro diferentes temperaturas de calcinado	84
Figura 4.9.	Isoterma de adsorción de TiO ₂ a 400°C y su comparación con los tipos de isothermas	85
Figura 4.10.	Diámetro de los catalizadores mesoporosos de TiO ₂ sin dopar a cuatro diferentes temperaturas de calcinado	85
Figura 4.11.	Isotermas de los catalizadores dopados con Hierro a cuatro diferentes concentraciones	86
Figura 4.12.	Diámetro de los materiales mesoporos de TiO ₂ dopados con hierro a cuatro diferentes concentraciones	87
Figura 4.13.	Isotermas de adsorción para los catalizadores dopados con manganeso	88
Figura 4.14.	Diámetro de los materiales dopados de manganeso	88
Figura 4.15.	Espectro de reflectancia difusa de los catalizadores que mejores eficiencias obtuvieron	90
Figura 4.16.	Función de Kubelka-Munk vs. Energía de adsorción de TiO ₂ , TiO ₂ -Fe y TiO ₂ -Mn	90
Figura 4.17.	Efecto de la irradiación UV sobre el colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa a diferentes valores de pH	91

Figura 4.18.	Efecto del peróxido de hidrógeno sobre el colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa a diferentes valores de pH	92
Figura 4.19.	Efecto de radiación UV y peróxido de hidrógeno el colorante Azul Reactivo 69 en una concentración de 40 mg/L a un valor de pH	92
Figura 4.20.	Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado a diferentes valores de pH	93
Figura 4.21.	Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado y el comercial Degussa P25	94
Figura 4.22	Prueba de fotodecoloración a diferentes valores de pH del colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa	94
Figura 4.23.	Prueba de fotodecoloración utilizando diferentes valores de temperatura de calcinado a un mismo valor de pH de 3.0	95
Figura 4.24.	Prueba de fotodecoloración del Azul Reactivo 69 con las mejores relaciones de cantidad de catalizador y del peróxido de hidrógeno	96
Figura 4.25.	Comparación de carbono orgánico total, en mg/L, de todas las fotodecoloraciones del colorante Azul Reactivo 69, usando las 16 relaciones de catalizador TiO ₂ sin dopar y H ₂ O ₂	97
Figura 4.26.	Prueba de fotocoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores dopados con las diferentes concentraciones de hierro	98
Figura 4.27.	Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de hierro dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)	99
Figura 4.28.	Prueba de fotocoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores mesoporosos dopados con las diferentes concentraciones de manganeso	100
Figura 4.29.	Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de manganeso dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)	100
Figura 4.30a.	Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con hierro	101
Figura 4.30b.	Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con manganeso	101

¹ Nota

² Nota

¹ Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

² Las referencias se citan con base en la norma APA, Recuperado 6 de Octubre de 2014, de <http://normasapa.com/>

Resumen

El objetivo del presente trabajo es fotodecolorar disoluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69 empleando catalizadores de materiales mesoporosos de Titania impregnados con hierro (TiO_2/Fe) o manganeso (TiO_2/Mn), sintetizados en el laboratorio. Para cumplir con este objetivo; se prepararon 4 diferentes catalizadores mesoporosos dopados con hierro. Se probaron las concentraciones de 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5 por ciento en masa. Al igual que con el hierro se utilizaron 4 diferentes catalizadores mesoporosos dopados con manganeso. Se probaron las concentraciones de 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5 por ciento en masa. Estas concentraciones fueron establecidas con base en concentraciones reportadas en otros trabajos. En estos trabajos se establece que a bajas concentraciones de hierro y manganeso, es posible obtener mayor eficacia de decoloración de disoluciones coloreadas. Los catalizadores mesoporosos se sintetizaron a través del proceso sol-gel, utilizando como materia prima tetracloruro de titanio (TiCl_4) como precursor de titanio, disuelto en una disolución de alcohol etílico grado anhidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Para generar las porosidades en la estructura se adicionó un surfactante (pluronic P123) durante la síntesis. Una vez obtenidos los catalizadores mesoporosos fueron caracterizados por las técnicas de; microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X de polvos (DRX), análisis superficial (BET), FT-IR y reflectancia difusa (RD). Estos análisis sirvieron para conocer las características físicas y químicas de los catalizadores mesoporosos. Para determinar el grado de transformación que experimenta el colorante Azul Reactivo 69 durante la fotodecoloración se cuantificaron las concentraciones de carbono, mediante el análisis de carbono orgánico total (COT). Los experimentos de foto-decoloración fueron realizados a escala de laboratorio en un reactor de 500 mL de capacidad, con una concentración de colorante Azul Reactivo 69 de 40 mg/L (0.06 mM), utilizando una dosis de catalizador mesoporoso de 1g/L y una dosis de H_2O_2 de 1110.5 mg/L (0.032 mol/L). El tiempo de irradiación de la muestra fue de 4 horas con una lámpara de 9W y 12V. Se tomaron alícuotas de 8 mL cada 15 minutos las 2 primeras horas y cada 30 minutos las últimas 2 horas. Las muestras fueron centrifugadas y después analizadas por espectrometría de UV a ($\lambda = 600$ nm). Los resultados de las pruebas de decoloración permiten concluir lo siguiente: Se determinó un tiempo de adsorción de 30 minutos para el catalizador mesoporoso de TiO_2 sin dopar. Se probaron las decoloraciones en un rango de pH de 3.0 a 9.0, siendo más rápida la decoloración a un pH ácido de 3.0. La temperatura de calcinación a la cual fue se obtuvieron mejores decoloraciones del colorante fue a 600°C . Una vez realizados los experimentos para conocer la estabilidad del colorante y las mejores condiciones de operación de pH y temperatura de calcinado, se probaron las relaciones establecidas de cantidad de catalizador y dosis de peróxido de hidrógeno. Se trabajaron las relaciones de catalizador de 0.25, 0.5, 1.0 y 2.0 g/L, siendo la mejor dosis de 1 g/L. Las pruebas con dosis de peróxido fueron a 277.5, 555.0, 1110.0 y 2220.0 mg/L, siendo el mejor a 1110.5 mg/L de H_2O_2 . Las pruebas de decoloración con hierro y manganeso se realizaron utilizando las cuatro concentraciones establecidas de (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%), siendo las que obtuvieron mejores resultados para el caso de hierro las concentraciones de 0.05, 0.1, 0.5%. No existió una diferencia significativa entre estas tres pruebas, en cuanto a su velocidad de reacción la que obtuvo una constante de velocidad mayor (0.0362 min^{-1}) fue la concentración de hierro con la menor concentración 0.05%. Para el caso de manganeso, la que obtuvo una mayor velocidad de reacción fue la concentración máxima de 0.5% de manganeso con una constante de velocidad de 0.0224 min^{-1} . Las reducciones de COT se obtuvieron un máximo de eliminación de 44.96% para el

hierro con la mayor concentración de dopaje de 0.5%. Para el caso de manganeso con la mayor concentración de 0.5% se obtuvo una eficiencia de eliminación de 48.34%.

Palabras clave: Foto-decoloración, Azul Reactivo 69, hidrólisis, autocondensación, materiales mesoporosos, dopaje, hierro (TiO_2/Fe), manganeso (TiO_2/Mn)

Abstract

The aim of this paper was the fotodecolorization of a textile dye model, Reactive Blue 69, in aqueous solution using a mesoporous catalyst of titania impregnated with iron (TiO_2/Fe) or manganese (TiO_2/Mn), synthesized in the laboratory. To achieve this goal; four different iron-doped mesoporous catalysts were prepared (0.05, 0.1, 0.3, 0.5 percent mass). Similarly, four different manganese doped mesoporous catalysts were used at the same concentrations. These concentrations were established on references reported in literature. In those papers reported that at low concentrations of iron and manganese it is possible to obtain more effective bleaching of dyes in aqueous solutions. Mesoporous catalysts were synthesized via a sol-gel treatment using as raw material titanium tetrachloride (TiCl_4) as precursor of titanium, in anhydrous ethyl alcohol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). In order to generate the formation of porous structures a surfactant (Pluronic P123) was added during the synthesis. Once obtained the mesoporous catalysts they were characterized by these techniques: transmission electron microscopy (TEM), diffraction X-ray (XRD), surface area (BET), FT-IR and diffuse reflectance (DR). These analyzes were used to determine the physical and chemical properties of mesoporous catalysts. To determine the degree of transformation by the dye Reactive Blue 69 during the photo-decoloration was quantified the carbon concentrations by the analysis of total organic carbon (TOC). Experiments of photo-bleaching were carried out at laboratory scale in a reactor of 500 mL capacity, with a concentration of Reactive Blue 69 dye, 40 mg/L (0.06 mM), using a dose of mesoporous catalyst of 1 g/L and H_2O_2 dose of 1110.5 mg/L (0.032 mol/L). The time the sample was irradiated during 4 hours with a lamp 9W 12V. Aliquots of 8 mL were taken each 15 minutes within the first 2 hours and every 30 minutes the last 2 hours. The samples were centrifuged and then analyzed by UV spectroscopy ($\lambda = 600 \text{ nm}$). The probe results allowed the following conclusions: It was determined an adsorption time of 30 minutes for the mesoporous undoped TiO_2 catalyst. Discolorations were tested in a pH range of 3.0 to 9.0, being the fading faster at acid conditions (pH of 3.0). The calcination temperature at which best bleaching was obtained at 600°C. Once performed the experiments for dye stability and better operating conditions of pH and calcination temperature, catalysts were tested with different ratios (0.25, 0.5, 1.0 and 2.0 g/L) and hydrogen peroxide dosages (277.5, 555.0, 1110.0 and 2220.0 mg/L). Catalysts ratios worked the best with a dose of 1 g/L. The peroxide dose indicated that the best dose was 1110.5 mg/L H_2O_2 . Probes testing with iron and manganese were performed using four concentrations (0.05, 0.1, 0.3 and 0.5%) looking for the best performance. There was no significant difference between three of these tests, in terms of reaction rate, obtaining a higher rate constant (0.0362 min^{-1}) for iron doped catalysts using the lowest concentration (0.05%). In the case of manganese, the highest reaction rate was obtained at the maximum concentration (0.5%) with a rate constant of 0.0224 min^{-1} . TOC reductions up to 44.96% were found with the highest concentration of iron doping of 0.5%. For manganese, also with the highest concentration (0.5%), removal obtained was of 48.34%.

Keywords: Photo-decolorization, Reactive Blue 69, hydrolysis, autocondensation, mesoporous materials, doping, iron (TiO_2/Fe), manganese (TiO_2/Mn)

CAPÍTULO I

PROBLEMÁTICA

1.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua se ha transformado en un problemática mundial y debe concernir a toda la sociedad tomar acciones para rescatar este recurso. Hoy en día, los ríos, acuíferos lagos y mares se han contaminado y deteriorado.

No se ha llegado a comprender que el agua es uno de los elementos esenciales para todo ser vivo. Este vital líquido, es quizás el causante de que muchas reacciones puedan ocurrir y de que esté presente la vida en cada parte del planeta. Cuando se viaja es posible darse cuenta de todo lo que ha sido creado y modificado por el agua. Se requirieron de miles de años para que esto sucediera.

Se estima que a nivel mundial la disponibilidad de agua promedio anual es de 1,386 millones de kilómetros cúbicos. De ésta, 35 millones de kilómetros cúbicos (el 2.50%) son agua dulce. De esta agua, unos 24.4 millones de kilómetros (el 69.71%) no está disponible por encontrarse en los glaciares, formando nieve y hielo; otros 10.5 millones de kilómetros cúbicos (el 29.91%) se encuentran como agua subterránea. Finalmente, solamente unos 135 mil kilómetros cúbicos (el 0.38%) se encuentran en; ríos, lagos, suelo y aire, así como estar presente en humedales, plantas y animales (Conagua, 2011).

Una de las principales causas de contaminación del agua es por las descargas industriales, que son arrojadas sin ningún tratamiento previo. Estas descargas contaminantes a cuerpos receptores continentales provienen principalmente de industrias como la química, azucarera, minera, petrolera, hierro y acero, celulosa, papel y textil, entre otras. El contenido de las descargas es diverso y la cantidad igualmente variada. Los contaminantes presentes van desde metales pesados (plomo, cromo y mercurio), compuestos orgánicos (benceno, tolueno, xileno y otros más complejos como plaguicidas), hidrocarburos, grasas y aceites.

Las aguas usadas de los procesos y actividades humanas se descargan de una manera inadecuada, lo que ocasiona un problema ambiental. Por eso, se debe concientizar y crear una mejor educación ambiental sobre la importancia de cuidar el agua y el medio.

No hace falta decir que estos contaminantes al ser ingeridos en el agua pueden acumularse en algunos tejidos, repercutiendo con el tiempo en la salud de las personas.

Entre 1995 y 2003, la generación de aguas residuales de los centros urbanos se ha incrementado de 19,958,400 a 22,032,000 m³/d. Este crecimiento es equivalente al 10% (Conagua, 2011).

Las descargas industriales y municipales deben ser tratadas antes de ser vertidas en cuerpos receptores continentales, mares y océanos. Existen en México 2,029 plantas en operación y tratan 7,611,840 m³/d, es decir, sólo el 42% de los 18,066,240 m³/d recolectados en el sistema de alcantarillado (Conagua, 2011).

Cabe mencionar que la industria textil mexicana juega un papel importante en el desarrollo económico nacional. Su aportación económica a diversas entidades del país la ubican como una actividad productiva relevante. La industria textil se encuentra distribuida principalmente en ocho entidades federativas: Aguascalientes, Distrito Federal, Estado de México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Puebla y Tlaxcala. Uno de los principales problemas de este sector económico es que, en su mayoría estas empresas integradas por micro y pequeños negocios, en un 85.7% (ITESM, 2011), lo que hace que este sector sea poco desarrollado tecnológicamente para tratar sus efluentes y residuos.

1.2. JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Las descargas de efluentes coloreados de la industria textil representan un grave problema ambiental y una preocupación de interés público. La industria textil requiere grandes volúmenes de agua que eventualmente resultarán en descargas. El volumen de descargas se han incrementado con la demanda de productos textiles (Varsha y col., 2013), siendo una de las fuentes de contaminación en el mundo entero. Se estima que la industria textil en México en el año 2003 descargó 0.7 metros cúbicos por segundo, unos 132,864 metros cúbicos por día (Conagua, 2011). Las descargas coloreadas a los ríos o lagos, es indeseable, no sólo debido a su color, sino también porque algunos contaminantes de estas aguas residuales son tóxicos para la vida. Si además estos efluentes son descargados sin tratamientos adecuados, los contaminantes por su estabilidad química pueden permanecer en el medio durante mucho tiempo. En países como la India o Bangladesh, consideran a los colorantes textiles como uno de los peores contaminantes debido al uso de grandes cantidades de reactivos químicos. El teñir un kilogramo de prenda de algodón con colorante, requiere en promedio de 70 a 150 Litros de agua, 0.6 kg de NaCl, 40.0 g de colorante, además de álcalis (NaOH) y otros pretratamientos auxiliares (Khandaker y col, 2013, Mansilla y col., 2001). Con límites de color (612 a 4637 Pt-Co) varias veces por arriba del límite permitido por agencias internacionales como la USEPA de 7 Pt-co (Yusuff y Sonibare, 2004).

La mezclilla es un ejemplo claro ¿Quién no usa o ha usado una prenda de éstas hoy en día? El consumo de esta prenda de vestir abarca todos los estratos sociales. Desafortunadamente, el teñido de esta clase de prendas utiliza colorantes sintéticos que por estabilidad química y mayor fijación de color en la prenda, se utilizan ampliamente.

Además, en muchas regiones en el mundo las descargas de aguas de la industria textil son descargadas en la tierra o en canales de agua, que son usados para irrigar los campos. Muchos de los colorantes textiles son sintéticos y si son usados en la irrigación de plantas y esas plantas después son vendidas y consumidas por las personas con el tiempo pueden resultar en serios problemas a la salud (Prya y Chauhan, 2014).

El impacto de estos efluentes es muy variado, por la gran cantidad de materias primas, reactivos y métodos de producción. En los efluentes se pueden encontrar sales, almidones, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de estructura diversa (Mansilla y col., 2001). El agua puede tener altos contenidos de sustancias que generalmente se miden como demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), color, sólidos suspendidos, entre otros. Para el caso de las aguas residuales de la industria textil, para enviarlos a sistemas de purificación exhibirían valores de DQO que pueden exceder las descargas estándares (Gordillo-Cruz, 2012).

Este tipo de aguas residuales tienen una relación DQO:DBO entre 1.84-1.90. Esto indica que los efluentes no son capaces de ser biodegradados eficazmente (Sivakumar y col., 2011). Un parámetro importante en la calidad del agua es la cantidad de oxígeno disuelto. Los altos niveles de DQO presentes en aguas residuales textiles generan condiciones deficientes de oxígeno disuelto. Un agua con condiciones deficientes de oxígeno y la presencia de materia orgánica y sulfatos reaccionan para formar sulfuro de hidrógeno. Un bajo nivel de oxígeno también puede resultar en crear condiciones no favorables para los organismos aerobios. Con el tiempo pueden desarrollarse organismos anaerobios que generan condiciones en el cuerpo de agua que sean inhabitables para organismos acuáticos (Yusuff y Sonibare, 2004).

Alrededor del mundo existen legislaciones ambientales y restricciones cada vez más severas para las descargas de aguas residuales obligando a las industrias a reutilizar su agua, tratarla y descargarla bajo ciertos límites establecidos. En México hay una legislación específica para este giro industrial, la Norma Oficial Mexicana (NOM-CCA-014-ECOL-1993) que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. Esta norma contempla los parámetros promedio de forma instantánea de: pH, DQO, DBO, sólidos sedimentables, grasas y aceites, sólidos suspendidos totales, cromo total, sulfuros y fenoles. Además, de los parámetros de cobre, color, fósforo total, sólidos disueltos totales, temperatura, tóxicos orgánicos. Existen también las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997. Hay que resaltar que estas normas son ambiguas y poco aplicadas por las autoridades de nuestro país.

Es aquí donde si se desea eliminar este problema entran en escena las tecnologías de eliminación de contaminantes. Existen muchos esfuerzos encaminados en materia de reducción de la contaminación del agua. Las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAO o PAO) para tratar aguas residuales han demostrado una alta eficiencia. Experiencias con diferentes tecnologías de oxidación y distintos sustratos que han demostrado que una oxidación química parcial de los compuestos potencialmente tóxicos presentes en las aguas residuales puede aumentar su biodegradabilidad a muy altos niveles (Aranda-Hernández, 2001). Las oxidaciones químicas parciales producen productos biodegradables (Gordillo-Cruz, 2012).

El enfoque de esta investigación se centra en la problemática de contaminación ambiental generado por la industria textil. Este giro industrial genera descargas de agua que contienen sustancias que son difíciles de eliminar por sistemas convencionales (como los de tipo biológico). Estos contaminantes industriales se vierten directamente a ríos y lagos del país. Por ello, en este trabajo se plantea en el marco de un proyecto de investigación más amplio, el estudio del efecto de un proceso de oxidación avanzada aplicado a un colorante textil, empleado como contaminante modelo. Este colorante, como muchos otros usados en la industria textil, es muy estable ante la acción de la biodegradación, lo que ocasiona que persista por gran tiempo en el ambiente (Salinas-Juárez, 2011).

1.3. HIPÓTESIS

La hipótesis en la que se basa esta investigación es que los colorantes textiles presentes en aguas residuales, en especial el colorante Azul Reactivo 69, es eficazmente decolorado en disoluciones acuosas por el proceso de fotocatalisis heterogénea empleando catalizadores mesoestructurados de TiO_2 dopados con especies de Fe y Mn.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del proyecto de investigación es:

Llevar a cabo la fotodecoloración de soluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69 empleando catalizadores de materiales mesoporosos de titania impregnados con hierro (TiO_2/Fe) o manganeso (TiO_2/Mn), sintetizados en el laboratorio.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar en el laboratorio catalizadores de titania impregnados con hierro o manganeso comparando la eficiencia para llevar a cabo la decoloración de soluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69.
- Determinar la mejor relación y la concentración de catalizador y peróxido de hidrógeno para la decoloración de las soluciones del colorante Azul Reactivo 69.
- Determinar el grado de transformación que experimenta el colorante Azul Reactivo 69 durante la foto-decoloración mediante la cuantificación del contenido de carbono orgánico total (COT) durante la oxidación.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. TECNOLOGIAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN

Las aguas contaminadas en general pueden ser procesadas por las plantas de tratamiento biológico, pero existen algunos compuestos químicos en donde es necesario utilizar un método de oxidación más específico para convertir estas sustancias en moléculas más sencillas, algunas de las cuales puedan ser degradadas por tratamientos biológicos.

Cada vez más se está recurriendo, en países industrializados, al uso de los llamados procesos avanzados de oxidación para tratar agua contaminada, pero son poco socorridos en países como México. La mayoría de los tratamientos de oxidación avanzada se pueden aplicar en pequeña y mediana escala. Estos procesos avanzados tienen la particularidad de utilizarse solos, combinarse entre ellos o con los métodos convencionales para alcanzar mayores rendimientos de operación. Su principal obstáculo es operar con alta eficiencia de eliminación de contaminantes a un costo razonable.

Las reacciones que generan radicales libres hidroxilo ($\text{OH}\bullet$) en solución a bajas temperaturas, referidos como procesos o tecnologías avanzadas de oxidación, han atraído considerable atención para ser empleados en la descomposición de compuestos orgánicos tóxicos en aguas residuales. Una forma de generar radicales libres hidroxilo en medio homogéneo es la llamada reacción de Fenton (descubierta en 1894) y, en medio heterogéneo, es la fotocatálisis heterogénea (Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003).

Los PAO, como se les conoce, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El término fue inicialmente establecido por Glaze y sus colaboradores (1987), quienes definieron los PAO como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (luz UV o visible) o con la adición de compuestos químicos como por ejemplo “peróxidos” (Domènech y col., 2001; Glaze, 1987).

Algunas tecnologías avanzadas de oxidación utilizan un catalizador que permite facilitar las transformaciones de reducción de contaminantes poco susceptibles a la oxidación, como son las moléculas con iones metálicos o que tengan sustituyentes halogenados (Domènech y col., 2001; Li y col., 2012).

Los PAO son especialmente útiles como pretratamiento para contaminantes resistentes a la biodegradación antes de un proceso biológico o postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de desecharlas a los cuerpos receptores (Scott y Ollis, 1995).

La **Tabla 2.1** es un listado de las PAO, clasificadas como procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos**.

La razón de la eficiencia de estas técnicas es por las reacciones involucradas en estos procesos. Poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy alta por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. Se sabe que los radicales hidroxilo (OH•) poseen un potencial de oxidación más fuerte que el ozono (O₃), 2.8V para los radicales hidroxilo (OH•) y 2.07 V para el ozono (Domènech y col., 2001).

Tabla 2.1. Las tecnologías avanzadas de oxidación (Domènech y col., 2001)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica-Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/ y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

La **Tabla 2.2** presenta los potenciales de oxidación de distintas especies, observando que después del flúor, el (HO•) es el oxidante más efectivo.

Tabla 2.2. Potenciales de reducción-oxidación, redox, E^0 , de algunos agentes oxidantes (Legrini y col., 1993)

Especie	E^0 (V, 25°C)*
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

La **Tabla 2.3** es un resumen de las ventajas de las tecnologías de oxidación sobre los métodos convencionales.

2.2. TECNOLOGÍAS NO FOTOQUÍMICAS

Estos PAO originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas sin la presencia de una irradiación luminosa.

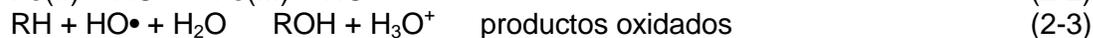
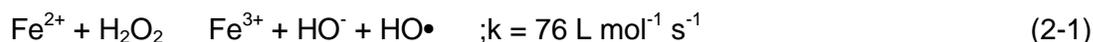
2.2.1. REACTIVO DE FENTON

Los 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 (Fenton, 1894). Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba (HO•) (Kutsuki y Gold, 1982; Legrini y col., 1993).

Tabla 2.3. Ventajas de las tecnologías avanzadas de oxidación (Domènech y col., 2001)

- No sólo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean muy frecuentemente especies oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento.
- Sirven para tratar contaminantes a muy bajas concentraciones (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Por medio de la reacción (1), dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH < 3, la reacción es auto-catalítica, ya que el Fe(III) descompone al H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri y col., 1997):



El proceso es potencialmente útil para descomponer contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO•, pero un exceso de iones Fe²⁺, puede atraparlos reacción (2-2), al igual que los halógenos, el mismo H₂O₂ o el radical perhidroxilo (Hunter, 1997):



Actualmente se cree que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso (Bossmann y col., 1998; Kremer, 1999; Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri y col., 1996).

En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es baja con relación a la de Fe^{3+} , ya que la reacción (2-5) es más lenta que la (2-1) (Pignatello, 1992). Ambos radicales, el $\text{HO}\cdot$ y el $\text{HO}_2\cdot$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la descomposición de residuos químicos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. 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:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Se debe usar aquí también un pH menor de 2.8 (Domènech y col., 2001).

La reacción de Fenton ha resultado efectiva para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados (*PCB*, por sus siglas en inglés), nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxinas 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 (Bigda, 1995).

Puede descomponer solventes para limpieza y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su contenido de material contaminante medido como demanda química de oxígeno, DQO (Lin y Lo, 1997). También se ha aplicado exitosamente la reacción de Fenton en la reducción de contaminantes medidos como DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables (Safarzadeh-Amiri y col., 1996).

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente no tóxico. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo (Bigda, 1995).

La desventaja es que requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H_2O_2 , es decir, una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de $\text{HO}\cdot$, como se ha mencionado, de acuerdo con la ecuación (2-2), (2-9) y (2-10) (Pignatello, 1992).

A pH > 5 se genera Fe(III) particulado, generando así lodos que obligan a su posterior separación con la adición simultánea de un agente floculante para eliminar el hierro residual remanente (Domènech y col., 2001).

2.3. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS

La absorción de la luz puede tener diversos efectos sobre la materia, puede producir emisión de electrones, fotoconducción, fluorescencia o fosforescencia, calentamiento, o puede producir cambios químicos. La luz que incide en un sistema puede ser reflejada, transmitida o absorbida. La fracción de luz incidente absorbida, depende sobre todo del espesor del medio que atraviesa. La ley que rige a la absorción de la luz fue establecida por Bouguer y Lambert Beer (Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003) y se puede formular como sigue:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \quad (2-12)$$

donde:

I = intensidad de la luz a una distancia x de la fuente de luz al medio, y

μ = coeficiente de atenuación

Integrando la ecuación (2-12) con las condiciones a la frontera $I = I_0$ y $x=0$ se tiene:

$$I = I_0 * e(-\mu x) \quad (2-13)$$

Beer demostró que para muchas soluciones el coeficiente μ era proporcional a la concentración del soluto c . De lo anterior se obtiene la expresión para la ley de Beer:

$$I = I_0 * e(-acx) \quad (2-14)$$

donde;

a = es el coeficiente molar de absorción

c = es la concentración molar.

Finalmente se obtiene que la luz absorbida es:

$$I_a = I_0 - I = I_0(1 - e(-acx)) \quad (2-15)$$

Stark y Einstein aplicaron el concepto de “cuanto” de energía o *quantum* (unidad fundamental de energía electromagnética) a las reacciones fotoquímicas de moléculas y establecieron la ley de la equivalencia fotoquímica, cuyo significado es el siguiente: en el proceso primario, cada molécula activada no necesariamente reacciona y, por lo tanto, no debe entenderse que una molécula reacciona por cada fotón absorbido. De lo anterior se desprende que, en el paso primario, el número de moléculas activadas es igual al número de fotones absorbidos (Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003).

Por otro lado, el término fotocátalisis implica la utilización de una fuente de luz para iniciar la reacción y un catalizador para provocar o acelerar la transformación de especies químicas en el medio.

La **Tabla 2.4** muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes contaminados, que no se limita sólo al aprovechamiento de un solo radical $\text{HO}\bullet$ como especie oxidante.

Tabla 2.4. Ventajas de las tecnologías fotoquímicas (Domènech y col., 2001)

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotocatalíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con el $\text{HO}\bullet$.
- La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de $\lambda = 254 \text{ nm}$ se halla bien documentada en la literatura.
- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos a la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O_3 necesita valores de pH altos, como ya se ha visto).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar $\text{HO}\bullet$.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos (Domènech y col., 2001).

2.3.1. EL PROCESO DE UV/ H_2O_2

El rompimiento de la molécula de H_2O_2 por fotones con energía superior a la de la unión O-O, tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\text{HO}\bullet} = 0.98$ a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos $\text{HO}\bullet$ por cada molécula de H_2O_2 . La fotólisis casi siempre se realiza utilizando lámpara de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de $\lambda = 185 \text{ nm}$, que son absorbidas por las paredes de cuarzo de la lámpara. Generalmente se usan lámparas de ($\lambda = 254 \text{ nm}$), pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a ($\lambda = 220 \text{ nm}$), sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango de una $\lambda = 210\text{-}240 \text{ nm}$. El uso de UV/ H_2O_2 ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es termodinámicamente estable y puede almacenarse en el lugar. Como posee gran solubilidad, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Es una fuente efectiva de $\text{HO}\bullet$, produciendo dos radicales $\text{HO}\bullet$ por cada H_2O_2 . La inversión de capital es mínima y la operación es simple (Domènech y col., 2001).

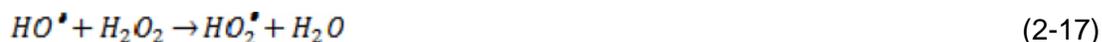
El proceso ultravioleta/H₂O₂ (UV/H₂O₂) involucra la fotólisis del peróxido de hidrógeno mediante UV se muestra de manera siguiente:



Algunas de las dificultades prácticas con la fotólisis del peróxido de hidrógeno mediante UV son (Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003):

- Para hacer que el proceso sea eficiente se requiere baja longitud de onda (entre = 200-400 nm).
- Las aguas turbias presentan gran cantidad de contaminantes fuertemente absorbedores de luz UV, como los compuestos aromáticos que requieren de altas concentraciones de luz, lo cual incrementa el costo del proceso.
- No es aplicable para tratamientos *in situ*.
- El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO•, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a (< 300 nm).

En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO•, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO• son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema.



Las reacciones (2-9) y (2-20) consumen HO• y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂, para evitar un exceso que podría retardar la degradación. El método de UV/H₂O₂ es un proceso PAO más antiguo, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo compuestos organoclorados, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas (Domènech y col., 2001).

2.3.2. REACCIÓN FOTO-FENTON

La reacción de Fenton puede acelerarse catalíticamente mediante la irradiación con luz ultravioleta-visible, UV-Vis. Esta combinación recibe el nombre de foto-Fenton y presenta algunas características distintivas comparadas con la reacción Fenton tradicional, conocida como “en fase oscura” o “térmica”. Entre estas características destaca el empleo de cantidades significativamente menores de reactivos. En esta reacción, el hierro funciona como un catalizador en un proceso redox (reducción-oxidación) por lo que, puede regenerarse constantemente la especie de interés, se requiere adicionarlo en cantidades menores. La reacción foto-Fenton posee, además, con respecto a las reacciones foto-asistidas, la ventaja de presentar absorción de luz no solamente en el intervalo ultravioleta, sino también en el visible, lo que aumenta sus posibilidades de aplicación (López-Atamoros, 2004).

La reacción Fenton no conduce generalmente a la mineralización ya que debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante (Pignatello, 1992, Safarzadeh-Amiri y col., 1997). La **Tabla 2.5** muestra las ventajas de esta tecnología.

Tabla 2.5. Ventajas de los procesos foto-Fenton (Domènech y col., 2001)

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de $\text{HO}\bullet$ (**ver ecuación 2-21**), a continuación

$$\text{Fe(III)(OH)}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{HO}\bullet \quad (2-21)$$
- El Fe(II) fotogenerado de esta manera genera $\text{HO}\bullet$ adicionales a través de la ecuación (2-1) y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que $\lambda = 360$ nm, se puede aprovechar la producción de $\text{HO}\bullet$ por fotólisis del H_2O_2 (**ecuación 2-22**).

$$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}\bullet \quad (2-22)$$

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas residuales industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas (Domènech y col., 2001).

2.3.3. LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que depende de la absorción directa de energía (luz UV o visible) que incide sobre una superficie de un catalizador (catalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido y la disolución tienen lugar las reacciones de descomposición o de eliminación de los contaminantes y, lo más importante, sin que el catalizador presente algún cambio químico. Esto se traduce en que pueda reutilizarse en otro momento. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas (Domènech y col., 2001):

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

El espectro de luz produce cambios en el movimiento de electrones en la superficie de algunos materiales o moléculas. En ausencia de luz esta excitación no ocurre. Esta absorción de luz puede generar diferentes efectos sobre la materia, puede producir una emisión de electrones, foto-conducción, fluorescencia o fosforescencia, calentamiento o puede producir ciertos cambios químicos (Chacón-Castillo, 2003).

La interacción de la luz con la materia es generalmente entre una molécula y un fotón. Así, de manera general puede escribirse como:



En donde A denota una molécula en estado basal o estable y, al ser incidida por una fuente de luz con una energía del fotón $h\nu$ puede generar que se forme una especie A^* en estado excitado. De esta manera, la energía absorbida es la que le confiere una particularidad a esa molécula, permitiendo con ello procesos fotoquímicos. En la (**Figura 2.1**) se esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz de suficiente energía. En estas condiciones, cuando se forma una especie excitada también se crea un hueco en el rango de los nanosegundos; en ese lapso la carga de la especie excitada debe migrar hacia la superficie y reaccionar con especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con una especie en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. Es así como la velocidad de reacción de un sistema dado da la posibilidad de convertir energía por fotones en energía química (Domènech y col., 2001).

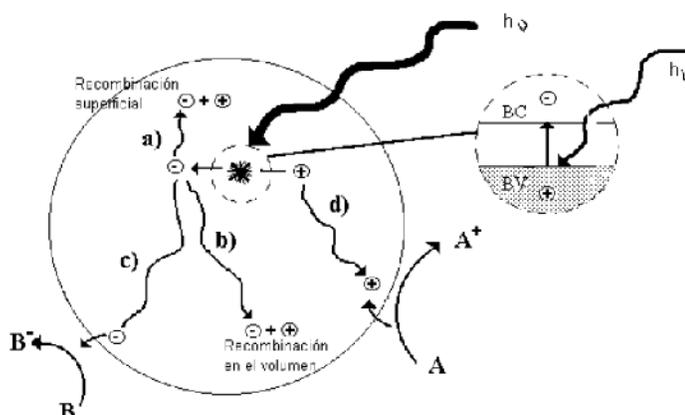


Figura 2.1. Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Domènech y col., 2001)

Cuando en un material semiconductor no hay una incidencia de luz, este material se comporta como un material aislante y puede volverse conductor cuando es puesto bajo alguna fuente de luz, en donde los electrones pueden vencer la barrera de banda prohibida y fluir libremente por la superficie del material. Este tipo especial de semiconductores son llamados fotoconductores.

2.3.3.1. SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de

carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales (Candal y col., 2001).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones foto sensibilizadoras como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles. La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha. El bióxido de titanio (TiO_2) es quizá el catalizador que ha sido usado más frecuentemente (Domènech y col., 2001).

2.3.3.2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE SEMICONDUCTORES

En la ciencia de los materiales, las propiedades de un material se derivan de su estructura a escala atómica y microscópica. Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales. Los de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos se constituyen como una red tridimensional infinita. El traslapamiento de orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la **Figura 2.2**.

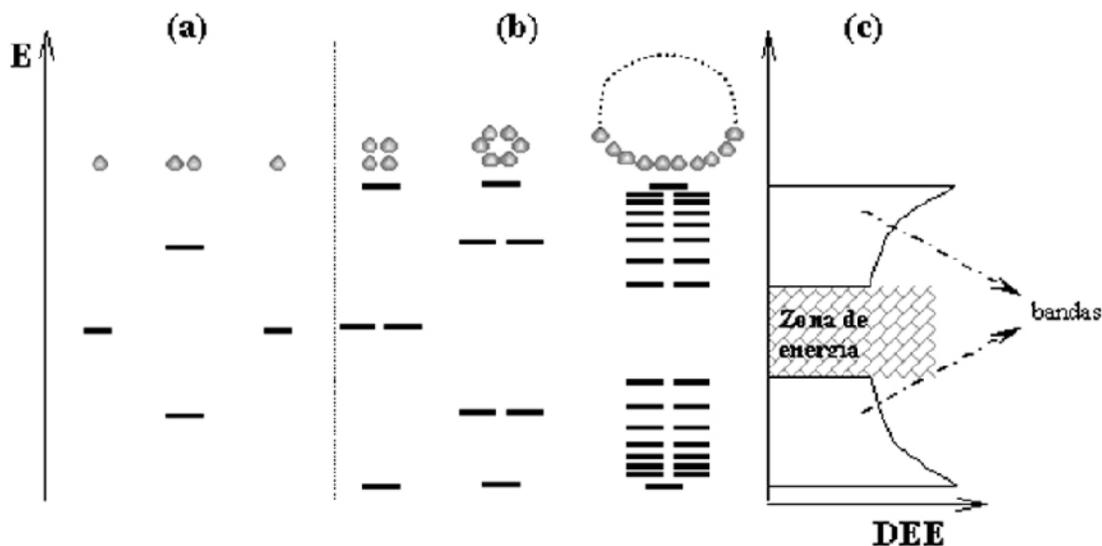


Figura 2.2. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) orbitales moleculares resultantes del traslapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y n átomos. (c) densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos. (Candal y col., 2001)

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son; la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital, HOMO*, y *lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*). Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía (Candal y col., 2001).

2.3.3.3. ESTADOS LOCALIZADOS POR IMPUREZAS Y HUECOS

Los materiales semiconductores tiene la desventaja de que sus electrones no pueden ser promovidos de una banda de valencia a una banda de conducción donde pueden moverse más libremente. Sin embargo, esa particular desventaja fue aprovechada para utilizar estos semiconductores como catalizadores que, al ser incididos por alguna fuente de luz con suficiente energía por fotón para promover los electrones de una banda de valencia a una banda de conducción (disminuyendo la banda prohibida), puede generar que en la superficie del catalizador ocurran interacciones con las moléculas que están próximas al catalizador. En este caso esos electrones que abandonan la banda de valencia y viajan al seno del catalizador pueden promover la generación de especies muy activas y cuando ceden este electrón, por ejemplo, a la molécula de agua, generan un radical hidroxilo sumamente activo que puede atacar a una molécula próxima a él para romper sus enlaces. Este rompimiento generaría una nueva molécula más sencilla que puede o no ser menos tóxica que la original. Siguiendo esta serie de reacciones se puede lograr al final obtener de una molécula recalcitrante, sustancias inocuas como CO₂ y agua, a lo que se le llama mineralización (Domènech y col., 2001).

El encontrar maneras de reducir esta recombinación de electrón-hueco y hacer que los semiconductores trabajen bajo la región de luz visible es propósito de varias investigaciones usadas para encontrar diferentes métodos de síntesis y modificar la superficie del catalizador dopándolo con metales de transición para aumentar su foto-actividad. Se ha encontrado que dopando el material con diferentes iones metálicos puede incrementar la foto-actividad del TiO₂ (Vijayan y col., 2009; Zhou y col., 2005).

Con la sustitución de algunos átomos de sólido con impurezas (del orden de 1 átomo cada 10⁹ átomos del material huésped) se introducen nuevos niveles localizados cuya energía cae dentro de la banda prohibida o “band gap”. Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo más electrones a la banda de conducción aumentando la densidad de electrones (Candal y col., 2001).

Hay algunos dopantes que no incrementan la eficiencia debido a que también el dopaje induce defectos en la matriz del catalizador provocando recombinación del electrón-hueco.

Por esta razón, es necesario identificar a los elementos que puede servir para dopar³ un material de TiO₂. Dichos dopantes pueden ser Fe, Cr, Co, Mn, V y Ni y se han investigado ampliamente (Chacón-Castillo, 2003, Deng y col., 2011). Uno de los métodos más ampliamente usados para dopar el material con iones metálicos es el proceso sol-gel. Dentro de los elementos que más se utilizan para dopar catalizadores está el hierro. El dopar con hierro causa un significativo desplazamiento de adsorción de luz hacia la región visible comparado con el dióxido de titanio puro o Degussa P25 (Vijayan y col., 2009).

El manganeso es un gran potenciador que permite una significativa absorción óptica en la región de luz visible o incluso de luz infrarroja. En la investigación de Deng y col. (2011) se utiliza el método sol-gel para dopar el material ya que ofrece una considerable ventaja en términos de bajo costo, es un proceso de dopaje simple y se puede tener un buen control de la estequiometría, obteniendo una buena área superficial.

En este estudio, la línea de investigación se basa en el uso de materiales semiconductores y la modificación de los mismos para una mejora de sus propiedades en la conducción eléctrica o en la catálisis de las reacciones en las que participan (Barrera-Andrade, 2013).

2.3.3.4. ABSORCIÓN DE LUZ

La absorción de fotones de mayor energía, promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco ($e^-_{bc} - h^+_{bc}$) fotogenerados son portadores libres de cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en el orden de los 30 ns) liberando el exceso de energía, principalmente como calor. De hecho, la eficiencia fotocatalítica depende en gran parte de la competición entre la velocidad de transferencia de cargas negativas sobre la superficie y la velocidad de recombinación del par electrón-hueco. Por otro lado, si la recombinación de pares electrón-hueco se suprime, los portadores de carga atrapados en la superficie del material pueden sobrevivir tiempo suficiente para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. *Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogénea* (Candal y col., 2001). En el caso el dióxido de titanio tiene una actividad de foto-generación de electrones y huecos positivos relativamente de vida-larga (alrededor de 250 ns), permitiendo que las especies excitadas viaje por la superficie de la red cristalina (Zhou y col., 2005).

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. Los semiconductores útiles para fotocatalisis son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta (Candal y col., 2001).

2.3.3.5. INTERFAZ SEMICONDUCTOR

En la **Figura 2.3** se muestran las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo que contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados.

³ En la XXII edición del diccionario de la lengua española se define al verbo dopar como: **2.** tr. *Electr.* Introducir en un semiconductor impurezas con el fin de modificar su comportamiento

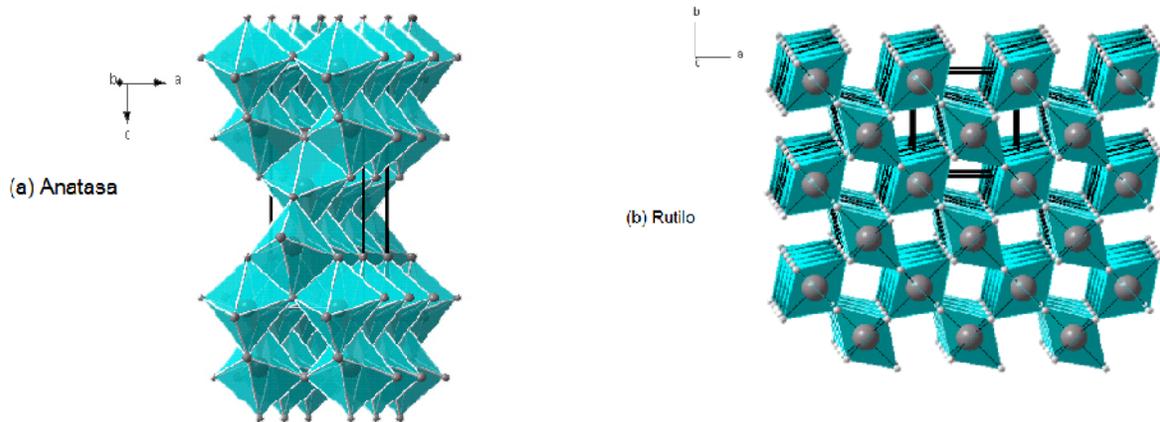


Figura 2.3. Estructura cristalina de la (a) anatasa y del (b) rutilo

El caso más sencillo (**Figura 2.4**), correspondiente a una superficie (001), si se observa la red cristalina es posible darse cuenta que en los bordes del cristal existen átomos que forman la superficie del cristal y no están enlazados de manera coordinada a ningún otro átomo. La reactividad química de esos átomos en la superficie es mayor que la de los átomos del interior del cristal, y dicha reactividad aumenta aún en los átomos que se encuentran en las aristas, vértices y otros sitios de defectos, en los que los números de coordinación son menores. En contacto con agua, tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa, la disociación genera dos tipos de grupos $-OH$: aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido solamente a un solo átomo de titanio (sitios A), y aquellos en los que los átomos de oxígeno están unidos a dos átomos de titanio (sitios B). En las aristas se genera un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos $-OH$ (sitios C). La (**Figura 2.4**) muestra estos tres tipos de sitios.

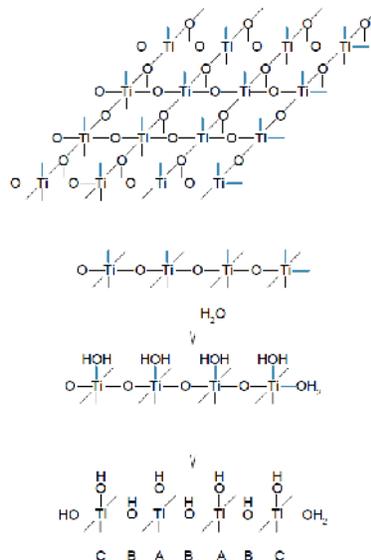


Figura 2.4. Superficie (001) del TiO_2 , y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua (Candal y col., 2001)

En contacto con algún contaminante ocurre, al igual que con el agua, una quimisorción “del contaminante y del oxígeno”, de manera que al iluminar y generar pares electrón-hueco existen aceptores de ambos portadores disponibles. La ruptura de los portadores genera radicales libres adsorbidos y, a partir de allí, puede desencadenarse una reacción de oxidación (Candal y col., 2001).

2.3.3.6. MECANISMOS DE DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$, en donde E_g es la energía de banda prohibida (*band gap*), un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la banda de valencia:



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor.

En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos (OH•) superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador.



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición de doble ligaduras o anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionen fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentando hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera, los compuestos orgánicos pueden oxidarse con la formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

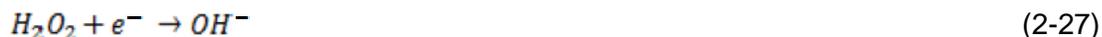
Dada la gran diferencia entre las energías de las bandas de valencia y de conducción (*band gap*), aproximadamente de 3.0eV el dióxido de titanio es activo sólo en el ultravioleta. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos, como ya se mencionó.

El principal objetivo de la fotocatalisis es la mineralización de la materia orgánica, es decir, su conversión a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales. Los procesos fotocatalíticos generan un ambiente redox en la superficie del fotocatalizador que promueve las reacciones de oxidación y reducción necesarias. Sin embargo, dada la multiplicidad de reacciones e intermediarios, no es fácil discernir los mecanismos a través de los cuales tienen lugar las degradaciones fotocatalíticas en disolución acuosa.

La técnica de resonancia paramagnética electrónica permite comprobar que la erradicación de suspensiones acuosas conduce a la formación de radicales hidroxilo. Es conocido que este radical es altamente reactivo y muy poco selectivo, ya que reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos (donadores de electrones, D). Se consideran dos vías diferentes de oxidación; la directa, que origina la especie catión radical $D^{\bullet+}$ a partir de la transferencia electrónica desde el donador "catalizador", y la indirecta, es decir, la reacción de los radicales hidroxilos con "D".

Aunque el tema ha sido reiteradamente considerado, existe aún controversia sobre la naturaleza del agente oxidante en las reacciones fotocatalíticas y sólo en algunos casos se ha podido arribar a una respuesta concluyente. Se sabe que, en disoluciones acuosas diluidas, el fenol es preferentemente oxidado a través de reacciones homogéneas con radicales hidroxilo, mientras que en disoluciones concentradas la oxidación es iniciada por el hueco.

La eficiencia en el proceso fotocatalítico puede conseguirse adicionando un agente oxidante a la formación de radicales hidroxilo y disminuir la probabilidad de recombinación de los huecos. El agua oxigenada es uno de estos generadores de radicales libres:



Sin embargo, el exceso de peróxido de hidrógeno conduce a la formación de radicales hidropéroxilo mucho menos reactivos:



El radical hidroxilo es una especie común en una serie de procesos oxidativos, entre los cuales la fotocatalisis es un ejemplo. Otra es la reacción de Fenton fotoasistida o la reacción foto-Fenton (Grela y col., 2001).

2.4. MATERIALES MESOPOROSOS

Los materiales mesoestructurados o mesoporosos presentan gran importancia en la actualidad en operaciones industriales de separación y catálisis. Estos sólidos porosos se clasifican, según la IUPAC, en función del tamaño de poro. Los mesoporosos son aquellos sólidos con porosidades que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å (Sainz-Pardo, 2007). Los materiales mesoporosos pueden tener un área superficial específica que puede superar los mil metros cuadrados por gramo. Desde que se descubrieron hace más de una década, sus aplicaciones han aumentado exponencialmente.

La primera síntesis de materiales porosos se describió en 1969 pero, debido a la falta de análisis, no fue reconocida esta patente. En 1992, materiales similares fueron sintetizados por la Mobil Oil Corporation que descubrieron una estructura definida de sílice que abrió el campo a nuevas investigaciones. El material conocido como MCM-41 es un arreglo empaquetado unidimensional con porosidades hexagonales cilíndricas. Sin embargo, el espesor de la porosidad era muy grande. Además, los primeros materiales fueron preparados con surfactantes iónicos. Como el ion cuaternario amonio, este surfactante no podía eliminarse de la estructura (Taguchi y Schüth, 2005).

Estos catalizadores mesoporosos pueden, dependiendo del tamaño de sus poros, ser definidos como nanocatalizadores, mesocatalizadores o macrocatalizadores. Pueden también estar en disolución (catálisis homogénea) o en forma precipitada o en suspensión (catálisis heterogénea). Como resultado de los primeros estudios, el número de nuevas estructuras mesoporosas ha crecido de forma exponencial. Asimismo, se han desarrollado nuevos procedimientos y condiciones de síntesis para la preparación de otros materiales mesoporosos, tanto silíceos como no silíceos (Domènech y col., 2001).

Desde esos primeros trabajos de investigadores en Mobil, se han hecho esfuerzos permanentes para desarrollar mesoestructuras con potencial para diversas aplicaciones como catálisis, óptica, fotónica, sensores, liberación paulatina de medicamentos, acústica, sorción, aislantes eléctricos, entre otros. Sin embargo, el entendimiento de esta síntesis sigue siendo limitado (Soler-Illia y col., 2003).

Las porosidades se forman gracias al uso de un surfactante que sirve de plantilla para ayudar a que los óxidos de metal se vayan auto-ensamblando formando una estructura alrededor del surfactante que dará origen a la cavidad o porosidad. A diferencia de la sílice, que fue de los primeros compuestos en usarse para sintetizar mesoestructuras, estos no poseen características como las de los metales de transición, como una variedad de estados de oxidación, que son muy útiles para alcanzar mayores eficiencias catalíticas o no poseen propiedades electrónicas y magnéticas (Antonelli y Ying, 1996).

Después de la síntesis de materiales mesoporosos de sílice, se sugirió la posibilidad de sustituir el silicato por un óxido metálico. Subsecuentemente, se sintetizaron materiales de óxidos de tungsteno, molibdeno y antimonio. Pero seguía habiendo problemas para conseguir una estabilidad térmica al remover el surfactante. La principal observación de los materiales mesoporosos es que, cuando se ponen a altas temperaturas, no se mantienen las estructuras. Mientras que la sílice mantiene su estructura amorfa natural durante el tratamiento térmico, en los metales de transición, las fases cristalinas comienzan a formarse. El crecimiento de nanocristales va más allá del arreglo de las paredes de la porosidad lo que deteriora la mesoestructura (Zhang y col., 2012). También la inestabilidad del material puede deberse a los “relativamente” diferentes estados de oxidación que puede tener el átomo del óxido central, resultando en una oxidación o reducción durante la calcinación. También la condensación incompleta de las especies dentro de las porosidades puede ser responsable de la inestabilidad térmica de la estructura (Ciesla y Schüth, 1999).

Se han desarrollado nuevos métodos de síntesis, los cuales involucran reducir el costo de precursores y controlar el proceso de la formación de mesofases. Las paredes y poros se pueden modificar aplicando los conceptos de la síntesis de MCM-41. Para compuestos orgánicos como los “medicamentos” se pueden fijar a las paredes o poros dentro del arreglo y el medicamento puede ser liberado paulatinamente dentro de un individuo (Soler-Illia y col., 2003).

Los catalizadores mesoporosos pueden abrir la puerta a nuevos procesos catalíticos basados, en parte, a sus nobles principios. Los materiales mesoporosos han sido estudiados extensamente para aplicaciones como catalizadores o soportes de catalizadores. En años recientes los materiales con microporos (poros de tamaño nanométrico) han recibido considerable atención para rediseñar importantes procesos en la industria. En este sentido, no hay duda que la catálisis heterogénea puede jugar un papel en el desarrollo de procesos no dañinos al ambiente, ya sea en la petroquímica o en la producción de nuevas sustancias

químicas. Las zeolitas han recibido una fuerte atención como catalizadores. Sin embargo, presentan severas limitantes cuando están involucradas grandes moléculas de reactivos en las reacciones, debido a que hay una limitada transferencia de masa a través de los microporos. Por ello, se han realizado intentos enfocados hacia la síntesis de materiales donde pueda controlarse el tamaño de poro, el tamaño de cristal y diseñar múltiples tamaños de porosidades (Taguchi y Schüth, 2005).

El dióxido de titanio es uno de los más importantes materiales estudiados, se ha investigado extensivamente debido a sus propiedades únicas electrónicas y ópticas. En 1972, Fujishima y Honda (Zhang y col., 2012) encontraron que el TiO_2 es muy útil en la generación de energía sustentable al obtener por la partición de la molécula de agua la producción de hidrógeno.

Después de ello, se han hecho un gran número de esfuerzos para sintetizar materiales mesoporosos de TiO_2 con grandes áreas superficiales y uniformidad de poro. Subsecuentemente, los científicos e ingenieros han mantenido interés en la fotocatalisis con TiO_2 . Este material es capaz de descomponer una gran variedad de contaminantes en agua y purificar el aire.

En 1995, Antonelli y Ying reportaron la primera síntesis de TiO_2 mesoporosa por el método sol-gel utilizando isopropóxido de titanio y un álcali-fosfato como surfactante, usando acetil acetona para reducir la hidrólisis y condensación. Se calcinó el material a 500°C y aún seguía teniendo una estructura porosa. A 350°C tenía un área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro de 3.2 nm. Sin embargo, una cantidad de fósforo del catalizador se mantenía en la estructura y esto era una limitante en la foto-actividad del catalizador (Zhang y col., 2012).

Existen tres formas de adicionar el dopaje en la estructura de un material mesoporoso: (1) Durante el proceso de síntesis, (2) después de la formación de la estructura en el co-ensamblado del precursor de Ti y el surfactante pero antes del proceso de calcinado y (3) después del proceso de calcinado. El TiO_2 amorfo contiene una cantidad de defectos que usualmente actúan como centros de recombinación de electrón-huecos generados por los fotones en la aplicación fotoquímica. El resultado es una baja eficiencia y una baja cristalinidad, Por eso se requiere de minimizar la recombinación del TiO_2 con una alta cristalinidad (Zhang y col., 2012).

El TiO_2 tiene tres fases cristalinas en la naturaleza, anatasa, rutilo, brookita. La anatasa es termodinámicamente más metaestable y posee la actividad más alta en muchas aplicaciones fotocatalíticas, el rutilo es termodinámicamente más estable y químicamente inerte, mientras que la brookita no tiene usualmente cristales puros y coexiste con la anatasa (Zhang y col., 2012).

Existen muchas publicaciones relacionadas con la obtención y aplicación de materiales mesoporosos y en la **Tabla 2.6** se muestran algunos de los trabajos realizados. El Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA), creado en 1989 en la UNAM con la idea de convertirlo en un programa multidisciplinario dedicado a la protección del ambiente, desarrolló desde 1992 el estudio de procesos fotocatalíticos empleando varios agentes oxidantes y catalíticos, como el dióxido de titanio y el reactivo de Fenton combinado con fotocatalisis (Arias-Loaiza, 2013; Barrera-Andrade, 2011, 2013, 2014; De-la-Cabada-Islas, 2000; Gordillo-Cruz, 2012; Menéndez-Flores, 2004; 2010; Menéndez-Flores y Chora-Hernández, 2003; Orozco-Cerros, S. L., 2009; Ríos-Enríquez, 2005; Vargas-Hernández, 1993). La **Tabla 2.7** es un resumen de los trabajos realizados.

Tabla 2.6. Resumen de trabajos realizados de materiales mesoporosos

Autor	Título de Tesis	Año
Montiel-Palacios Esteban	Preparación y caracterización de materiales mesoporosos de óxido de silicio con óxidos de metal para la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos halogenados	2013
Macías-Esquivel, Gabriela	Desarrollo de nuevos catalizadores de hidrot ratamiento soportados en materiales mesoporosos de SiO ₂	2013
Vargas-Osorio, Zulema	Materiales mesoporosos ordenados bifuncionalizados de sílice como sistemas de liberación controlada de cefalexina: aplicación en tecnologías de regeneración ósea	2011
Mendez-Silva, Ivan	Preparación de catalizadores soportados en materiales mesoporosos utilizados para la reducción de cetonas	2007
Larios-Torres, Roberto Manuel	Síntesis y estudio de estabilidad hidrotérmica en materiales mesoporosos	2005
Reyes-Cabrera, Javier	Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Al	2005
Montiel-Roldan, Mayra Alondra	Inmovilización de la cloroperoxidasa (CPO) en materiales mesoporosos	2003
Rosas-Salas, Raul	Síntesis de materiales mesoporosos tipo mcm-41 con especies organometálicas catalíticamente activas ancladas en las paredes internas de los poros	2003
Francisco-Torres, Bernardo	Catalizadores mesoporosos y microporosos para la obtención de benciltoluenos	2002
Martínez-Rosales, Merced	Diseño de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti para reacciones de hidroprocesamiento	2002
Calderón-de-Anda, Mario Alberto	Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41	2001
López-Ruiz, Sergio Arturo	Catalizadores NI-MO soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	2001
Terrés-Rojas, Eduardo	Formación de tamices moleculares mesoporosos MCM-41	2000
Hernández-Vega, Diana Rosalba	Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos modificados con diferentes metales	1999
Oropeza-García, Norma Angélica	Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados	1998

Tabla 2.7. Resumen de publicaciones realizadas por el Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental (PIQAYQA)

Año	Autor	Características del experimento	Resultados obtenidos
2013	Arias-Loaiza Eliana Arias Degradación fotocatalítica del colorante textil modelo azul reactivo 69	Síntesis por el método sol-gel. El catalizador es una combinación de 10% de TiO ₂ , 0.7% de Hierro soportados en Silice (SiO ₂). Condiciones en las que se llevaron las reacciones; pH 3.0, utilizando 0.5mL de H ₂ O ₂ con una concentración de 100 ppm de colorante AR69 y 3g/L de catalizador. Lámpara negra de 13 Watts	Se obtuvieron catalizadores con fases cristalinas anatasa y rutilo en proporciones sin determinar. Se comprueba que con las concentraciones de hierro 0.7% y TiO ₂ (10%) soportados en sílice se obtuvieron los mejores rendimientos. Las remociones de colorante medidas por COT fueron de 31% y una decoloración completa después de 240 minutos de reacción. Se propuso un esquema de reacciones para la degradación fotocatalítica del colorante AR69 hasta la formación de ácidos carboxílicos
2011	Salinas-Juárez María Guadalupe Evaluación de un sistema de biofiltración y humedales para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil	Se utilizó los siguientes colorante Azoicos como contaminantes modelo en agua; Amarillo Ciba S3R 0.21g/L, Negro Ciba G 0.92g/L, Rojo Ciba R 2.85g/L. El experimento se basa en un doble sistema de tratamiento de agua residual. El primer tratamiento consta de un biofiltro de acrílico con capacidad de 4.5 L, empacado con una mezcla de 50% de turba y 50% trozos de madera de Tabachín. El segundo sistema está acoplado a un humedal artificial donde se utilizó una especie llamada "Cuna de Moisés". Se midieron los siguientes parámetros analíticos; DQO, DBO, color aparente Pt/Co y Nitrógeno amoniacal y total. Tiempo de retención 2.1 días	Se realizaron pruebas con tres tipos diferentes de agua sintética, la primera conteniendo sólo colorantes, la segunda con blanqueadores y la tercera fue una mezcla de blanqueadores y colorantes. Sus remociones fueron; 94% de DQO del efluente sólo con colorante, remoción de DQO del 58% agua con blanqueadores y el agua combinada una reducción del 45% DQO y 22% de color. Se recomienda separar los efluentes para una mejor remoción
2011	Barrera-Andrade José Manuel Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO₂/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa	Se prepararon catalizadores por el método sol-gel. El catalizador es TiO ₂ soportado en una matriz de sílice e impregnado con hierro a diferentes concentraciones. Se compararon dos clases de sílice; sílice pirogénica y sílice cromatográfica. Se calcinó el material a 550°C	El material compuesto con sílice pirogénica mostró mejores resultados de decoloración con el anaranjado de metilo bajo luz UV dopado con hierro y titanio, calcinado a 550°C. Los materiales con sílice pirogénica se tuvieron tiempos de decoloración de 90 a 120 minutos. La sílice cristalográfica fue menos eficiente 135 minutos.

Año	Autor	Características del experimento	Resultados obtenidos
2011	Gordillo-Cruz Elizabeth Estudio de la degradación de un colorante modelo usando un sistema fotocatalítico heterogéneo (Fe/TiO₂/SiO₂) seguido de un sistema de humedales artificiales (<i>Phragmites australis</i>)	Se sintetizó un catalizador de sílice dopado con titanio y hierro. Lámpara de UV de 13W. Tiempo de 360 minutos de reacción. 50 ppm, 1 g de catalizador. Síntesis por el método sol-gel en una proporción de 10% de titanio, 07% de hierro.	La concentración de colorante AR69 fue de 0.0015 M, se obtuvo mejor degradación utilizando 3.0g/L de catalizador y 0.0425M de peróxido de hidrógeno
2004	Menéndez-Flores Víctor Estudio de la degradación de p-clorofenol en agua con reactivo de fenton empleando un sistema fotocatalítico	Se utilizó una concentración de p-clorofenol de 500 mg/L, con una lámpara de 400W de mercurio de media presión, se varió la concentración de catalizador y peróxido de hidrógeno para obtener la mejor relación	La eficiencia de remoción de p-clorofenol se siguió usando cromatografía de líquidos de alta resolución. CLAR. Se determinaron las mejores concentraciones de catalizador 7.0 mg/L y 7.5 mL/L de peróxido de hidrogeno, en un tiempo de reacción de 45 minutos hasta donde que no se encontraron metabolitos (intermediarios aromáticos)
2004	Ríos-Enríquez Miguel Angel Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción tipo Fenton	El objetivo general de este trabajo es estudiar la degradación oxidativa de diferentes compuestos que sirvan de modelo para contaminantes difíciles de degradar en solución acuosa con concentraciones relativamente altas empleando un proceso de oxidación avanzada; reactivo Fenton. Se preparó hierro soportado en zeolita Y. Tiempo del experimento 210 minutos de irradiación. Lámpara de mercurio de 400W	Se realizaron pruebas preliminares con el contaminante modelo; la xilidina con una concentración de 800 mg/L con remociones de hasta un 75%. El contaminante seleccionado para las demás pruebas definitivas es el 2.4-diclorofenol que alcanzó una eliminación completa después de 50 y 70 minutos de irradiación. Se escaló el proceso a un reactor solar de 3 Litros de capacidad se utilizó una concentración de 2.4-diclorofenol 500 mg/L con un tiempo de irradiación de 120 minutos
2004	López Atamoros Luis Gerardo Degradación de dodecilsulfonato de sodio en agua usando reactivo de Fenton foto asistido	El trabajo presenta el empleo de POA; usando el reactivo Fenton foto asistido para la eliminación, parcial o total, del tensoactivo DBSS a moléculas más fácilmente biodegradables. Se plantean una serie de experimentos para encontrar la mejor relación de catalizador y peróxido. Se utilizó una hora de reacción y se siguió el proceso por espectrometría de UV a = 233nm con una conc. de 10ppm	Se observa en todos os experimentos que la concentración de DBSS disminuye con el tiempo, en forma exponencial durante los primeros 45 minutos. Las reacciones siguen una cinética de pseudo-primer orden hasta convertirse en subproductos que podrían ser aldehídos y ácidos carboxílicos. Se recomienda una investigación que dé seguimiento de estos productos de degradación

Año	Autor	Características del experimento	Resultados obtenidos
2003	Hernández Chora Romeo y Menéndez-Flores Victor Manuel Estudio de la degradación de dodecilbensensulfonato de sodio en agua empleando un sistema fotocatalítico con reactivo de Fenton	Estudiar la factibilidad técnico-económica de sistemas foto catalítico para la descomposición de compuestos orgánicos tóxicos no biodegradables, presentes en zonas contaminadas de la República Mexicana, así como efluentes industriales	Se realizaron pruebas midiendo por espectrofotometría a $\lambda = 652$ nm del agente tensoactivo DBSS en solución una concentración de 35 mg/L se tomaron muestras cada 40 minutos durante 160 minutos de irradiación
2001	Aranda-Hernández Luis Alberto Evaluación de la aplicación del reactivo Fenton como un proceso de depuración y de desinfección de aguas residuales	Se planteó la utilización del reactivo Fenton y adsorción con carbón activado como un proceso de depuración y desinfección de aguas residuales, la del Gran Canal y del Río Churubusco. Se comprobó la importancia del pH, se trabajo en un intervalo de 2 y 4, se fijó en 3.5. Primero se buscó encontrar la mejor relación de catalizador y peróxido, siendo la relación 1:1 la mejor, con 25 mg/L de FeSO_4 y 25 mg/L de H_2O_2 . Las aguas fueron caracterizadas y se evaluaron en base a los parámetros de DQO, turbiedad, SST, nitrógeno total Kjeldhal NTK, FRT. Para los parámetros de desinfección se realizaron pruebas microbiológicas de Salmonella, Shigella y Escherichia coli así como pruebas de parásitos de huevos de helminto	Los porcentajes de remoción 88.6% para DQO (75.4 mgO_2/L), 98.6% de turbiedad (3 UTN), 97.8% para el color (13 Pt-Co), 89.8% para los SST (53.5 mg/L), 78.1% para NTK (77 mgN_2/L), 88% para FRT (4.0 mg/L). En cuanto a parámetros biológicos se obtuvieron los siguientes resultados 100% de eliminación de coliformes totales, coliformes fecales, Salmonella, Shigella y E. coli. En el caso de los parásitos se obtuvo 98.4% de remoción de huevos de helminto (0.23 HH/L). Por cada m^3 de agua tratada se produjeron 19.4 kg de lodos, los cuales tienen un alto contenido de materia orgánica (DQO = 694.6 mgO_2/L), Nitrógeno (29.5 $\text{mg N}_2/\text{L}$) y fosforo (30.2 mgP/L). Este trabajo demostró que es técnicamente viable el empleo del reactivo Fenton como proceso de depuración y de desinfección de este tipo de aguas residuales
1999	De la Cabada-Islas Fernando Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio	La degradación del dodecilbensensulfonato DBSS se midió usando espectrometría de UV a $\lambda = 625$. Se utilizó una concentración de 35 mg/L de DBSS utilizando 0.1 g de TiO_2 en 50 mL de agua destilada. Se descompuso el compuesto después de una exposición de 2 horas con luz UV.	El consumo de oxígeno fue medido para comparar la diferente actividad de TiO_2 (anatasa y rutilo). Se tuvo variaciones en los resultados experimentales debido a los cambios en la temperatura, la distancia y posición de los recipientes respecto de la lámpara y la parrilla de agitación. Se recomienda encontrar las condiciones de rendimiento cuántico, condiciones que afectan el sistema y la intensidad de la fuente luminosa

2.5. CINÉTICA QUÍMICA

Las velocidades de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química. Por experimentación se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas. La presencia de un catalizador o inhibidor puede cambiar la velocidad en varias potencias de diez. A partir del estudio de la velocidad de una reacción y de su dependencia de todos estos factores, se puede aprender mucho acerca de las etapas detalladas por medio de las que los reactivos se convierten en productos.

2.5.1. MEDICIONES DE VELOCIDAD

La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición de sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición; debe variar lo suficiente en el curso de la reacción como para permitir una distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo. La propiedad escogida depende de cada reacción. No importa la propiedad que se escoja para la medición, los datos deben, en última instancia, traducirse a variaciones de concentración de los reactivos o productos en función del tiempo.

La concentración de cualquier reactivo disminuye desde su valor inicial hasta el equilibrio y la concentración de cualquier producto aumenta desde su valor inicial (generalmente cero) hasta el de equilibrio.

Considerando una ecuación química en la forma general:

$$0 = \sum_i v_i A_i \quad (2-29)$$

donde A_i es la fórmula de la i -ésima especie que participa en la reacción química y v_i es el coeficiente estequiométrico correspondiente. Para cualquier reactivo v_i , es negativo; para cualquier producto v_i , es positivo. El número de moles de la i -ésima especie, n_i está dado por

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad (2-30)$$

donde ξ es el avance de la reacción, n_{i0} es inicialmente el número de moles de la i -ésima especie, esto es, cuando $\xi = 0$. Entonces, diferenciando en función del tiempo, se obtiene:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \frac{d\xi}{dt} \quad (2-31)$$

Definiendo la velocidad de reacción como la velocidad de incremento del avance con el tiempo:

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{d\xi}{dt} \quad (2-32)$$

La velocidad de cambio del número de moles de la *i*-ésima especie está dada por la ecuación que, invertida, resulta

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (2-33)$$

La ecuación de velocidad de reacción, $d\xi/dt$, no está definida hasta haber escrito una ecuación química balanceada.

Finalmente, se selecciona alguna propiedad del sistema fácilmente mensurable, *Z*, con una dependencia conocida del número de moles o concentraciones de las diversas sustancias que participan en la reacción; esto es, si se conoce la funcionalidad:

$$Z = Z(n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (2-34)$$

Utilizando los valores dados por la ecuación para dn_i/dt esto se convierte en

$$\frac{dZ}{dt} = \left(v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots \right) \frac{d\xi}{dt} \quad (2-35)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\frac{dZ}{dt}}{v_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} + v_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} + \dots} \quad (2-36)$$

Esta es la relación requerida entre la velocidad de reacción, $d\xi/dt$, y la velocidad de cambio.

La velocidad de reacción será función de la temperatura, la presión y las concentraciones de las distintas especies como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecer en la reacción global. Las reacciones se clasifican cinéticamente como homogéneas y heterogéneas. Una reacción homogénea tiene lugar en una sola fase; una reacción heterogénea se produce, al menos en parte en más de una fase.

REACCIONES DE PRIMER ORDEN

Considerando una reacción de descomposición simple del tipo



Como la sustancia *A* es el único reactivo, balanceando la ecuación con el coeficiente de *A* igual a la unidad y suponiendo que la reacción es de primer orden respecto a *A* y que la velocidad no depende de la concentración de ningún producto; entonces la ley de velocidades es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc \quad (2-38)$$

donde

c = es la concentración de A.

Para integrar esta ecuación, c se debe expresar como una función de V o como una función de ξ . En cualquier caso, se obtiene la reacción dividiendo la ecuación entre V (volumen).

$$c = c_0 - \frac{\xi}{V} \quad (2-39)$$

Y después, diferenciando en función del tiempo:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d(\xi/V)}{dt} \quad (2-40)$$

Y utilizando este valor de $d(\xi/V)$ en la ecuación 40, se encuentra que

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (2-41)$$

Reordenando, se pueden separar las variables

$$\frac{dc}{c} = -k dt \quad (2-42)$$

Integrar c desde $t=0$, cuando $c=c_0$ hasta t ; entonces

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt \quad (2-43)$$

o bien

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (2-44)$$

Que también puede expresarse como:

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (2-45)$$

Así pues, para una descomposición de primer orden, la concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo. Después de medir c como una función del tiempo, se puede probar si la reacción es de primer orden en A, graficando $\ln (C/C_0)$ en función de t .

Según la ecuación anterior, esta gráfica debe ser una línea recta si la reacción es de primer orden en A. La pendiente de la recta es igual a “-k” (Castellan, 1998).

2.6. COLORANTES

Existen en el mundo más de 10,000 diferentes colorantes y pigmentos disponibles. Los colorantes azo constituyen 50% de los colorantes usados en la industria textil. Los colorantes azo se caracterizan por tener un nitrógeno unido con un doble enlace a otro nitrógeno (-N=N-) (Chen, 2004). Se producen alrededor de 450,000 toneladas de colorantes anualmente en el mundo. Muchos de estos colorantes son tóxicos y potencialmente cancerígenos (Rauf y Salman-Ashraf, 2009).

Como se mencionó en la introducción, la industria textil produce una gran cantidad de aguas residuales con altos contenidos de materia orgánica. Las descargas de la industria textil en el proceso de teñido están formadas por dos tipos; el agua de desecho proveniente del teñido de la prenda y la del lavado de la prenda. Se estima que más del 10% de esos colorantes son desechados en las descargas de aguas textiles. Hay una gran variedad de colorantes por ejemplo; colorantes de tina, directos, ácidos, dispersivos y catiónicos (Chen, 2004, Emami y col., 2010).

Se ha estudiado la problemática de colorantes en otros países, así como en México. Este problema con las aguas residuales, no es sólo por lo desagradable a la vista, sino porque estos efluentes con altas concentraciones de colorantes impiden la entrada de la luz solar en el agua para los procesos de fotosíntesis de las plantas y ocasionan un grave problema en el equilibrio vital de los ecosistemas. Muchos de estos colorantes no son degradables por medios biológicos. Consecuentemente, los tratamientos físicos o químicos tienen que utilizarse para degradarlos completa o parcialmente. Otras tecnologías están disponibles para tratar estos efluentes como la coagulación/floculación, carbón activado y ósmosis inversa, pero sólo transfieren el contaminante de fase, dejando el problema sin resolver. (Harrelkas y col., 2008, Neelavannan y col., 2007, Torrades y col., 2004).

Muchos de estos colorantes y sus precursores muestran carcinogenicidad y son una amenaza para el ambiente. Se calcula que en una empresa textil, uno de sus efluentes de teñido puede tener una demanda química de oxígeno (DQO) de 6,000, sólidos totales disueltos (STD) de 52,000, sólidos suspendidos (SS) de 2,000 mg/L y un pH de 9.0. Otra descarga residual proveniente del lavado de prenda descarga un agua con una DQO de 860, sólidos totales (ST) 4,000, (SDT) 3,200 mg/L y un pH 8.0 (Neelavannan y col., 2007).

La fotodegradación heterogénea es parte de los PAO que son una prometedora tecnología para degradar compuestos orgánicos. Esta técnica es más efectiva comparado con otras PAO por el bajo costo de los semiconductores. Debido a la naturaleza recalcitrante de los colorantes sintéticos y de la alta salinidad de las aguas residuales, los procesos convencionales biológicos son inefectivos. También bajo condiciones anaerobias los colorantes azo son reducidos fácilmente a peligrosas y potenciales aminas aromáticas (Rauf y Salman-Ashraf, 2009). Los colorantes son uno de los grupos de contaminantes más numerosos. Debido a su potencial toxicidad y su visible apariencia sobre la superficie de las aguas, remover y degradar estos compuestos se ha vuelto de interés general. Existe una amplia gama de métodos desarrollados, entre ellos la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ aparece como una tecnología prometedora (Han F. y col, 2009).

Existen muchos trabajos en diversos países con procesos avanzados de oxidación para degradar colorantes textiles. Entre ellos, el método de oxidación de Fenton que combina el efecto de una sal de hierro que actúa como agente oxidante y también como un agente coagulante. En el trabajo de Emami y colaboradores (2010) investigaron el efecto de la dosis de agente (sulfato de hierro), dosis de peróxido de hidrógeno, pH óptimo de la solución y la temperatura. Los resultados mostraron que el mejor valor de pH es de 3.0 y donde existe una decoloración más rápida. El efecto en el aumento en la temperatura incrementa el rendimiento de la reacción. Los iones sulfato tienen un impacto negativo en la decoloración. El incremento de dosis de Fe^{2+} y H_2O_2 (al 30%) acelera la reacción hasta un punto que la dosis se vuelve innecesaria. Para la prueba se seleccionó un colorante antroquinónico el Azul Reactivo 19 (**Figura 2.5**). La decoloración se siguió por espectrometría ($\lambda = 595 \text{ nm}$). Las concentraciones de colorante utilizada fueron 100 mg/L , y los valores óptimos fueron los siguientes: dosis óptima de 0.4 mM de Fe^{2+} y 4.0 mM de H_2O_2 , temperatura de 25°C y pH 3.0. El tiempo necesario para una decoloración del 95% fue de 40 minutos. Se obtuvo una eficiencia de DQO del 85% (Emami y col, 2010).

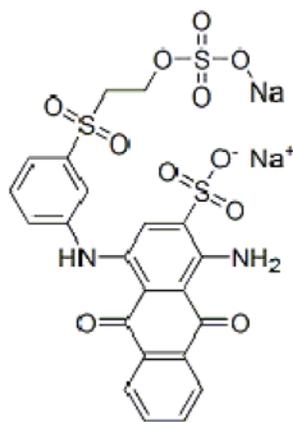


Figura 2.5. Colorante Azul Reactivo 19

El trabajo de Harrelkas y colaboradores (2008) menciona que la desintoxicación con fotocatalisis es una alternativa para limpiar el agua contaminada. Esta técnica adopta la posibilidad de combinar una catálisis heterogénea con la ayuda de luz solar para alcanzar una mineralización de los compuestos tóxicos. En los últimos años, muchos catalizadores han sido probados, como el TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , CdS y ZnS . De entre todos el TiO_2 ha sido probado ser un excelente catalizador en la fotodegradación de contaminantes orgánicos. Esta técnica puede ofrecer un tratamiento para las compuestos tóxicos y peligrosos, convirtiéndolos en menos dañinos. En la investigación citada se utilizó un reactor de 200 mL de capacidad, se corroboró que el pH tiene un efecto en la degradación del colorante, a un pH ácido el porcentaje de degradación fue más alto y se presenta una inhibición de la reacción a valores de pH alcalinos. La fotodegradación del Azul Reactivo 4 (AR4) involucra muchos intermediarios químicos. Las últimas especies identificadas en la fotodegradación son CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ . La degradación foto-asistida de sustratos orgánicos se ve significativamente mejorada con la presencia de peróxido de hidrógeno o persulfato de potasio. Los radicales hidróxidos son fácilmente generados por el rompimiento del peróxido de hidrógeno. La adición de una pequeña cantidad de H_2O_2 (al 30%) aumenta grandemente la oxidación orgánica de los contaminantes. El aumento en la fotodegradación puede deberse a una oxidación vía directa por la conducción de electrones en la banda o

indirectamente vía superóxido como radical anión que produce radicales libres (OH•). La siguientes ecuaciones (46,47 y 48) implica que la adición de peróxido durante la fotocatálisis incrementa el grado de degradación:



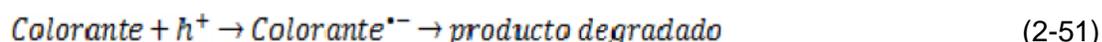
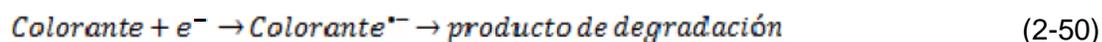
En ausencia de catalizador se observa una degradación del 20-25% del colorante en la disolución de H₂O₂ (concentración entre 4.4X10⁻³ – 2.6X10⁻² M). Esto es debido a la ruptura por fotólisis por la radiación solar:



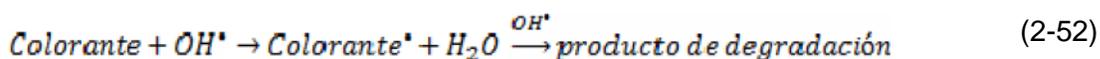
El poder oxidante de estos radicales es lo suficientemente fuerte para romper el grupo azo absorbido en la superficie del TiO₂ conduciendo a la formación de amonio e iones nitratos. El dióxido de titanio se ha utilizado para tratar disoluciones con colorantes azo, antraquinonas y ftalocianinas. En esa investigación la fotocatálisis fue capaz de remover más del 90% de color de la solución. La DQO también fue removida pero a una baja eficiencia (50%). Se utilizaron concentraciones de 5 g/L y 100 g de catalizador (10% paladio soportado en sulfato de bario). La reacción se prolongó durante 14 horas, con una lámpara de 15 W. El avance de la decoloración se siguió por espectrometría de UV (λ = 596 nm). Al final del experimento para verificar si los subproductos de la fotocatálisis pueden ser tóxicos para un consorcio de microorganismos anaerobios, se realizó la una prueba de producción de metano con el agua tratada de colorantes. La producción de metano presentó una supresión de menos del 5% respecto del blanco. La desventaja de este experimento fue el largo tiempo del proceso de decoloración (Harrelkas y col, 2008).

En el trabajo de Tang y Chen (2004) se utilizó una concentración de 400 mg/L, con un reactor anular UV con una salinidad de 80 g/L de NaCl. Estudios previos han indicado que la degradación fotocatalítica usando TiO₂ es una opción viable, con una completa decoloración y mineralización. Sin embargo, muchas investigaciones han trabajado sólo concentraciones por debajo de 50 mg/L de colorante, mientras que lo común son efluentes con al menos 500 mg/L de concentración de colorante. En este experimento utilizaron como catalizador Degussa P25, en un reactor de volumen de 304 cm³ y una lámpara de baja presión de mercurio de 75 W. Los valores óptimos encontrados de pH fueron alrededor de 2.4, donde se presentó mayor adsorción de colorante, se requirieron 300 minutos para degradar 250 mg/L de colorante. Si se utiliza una concentración más alta se provocaba turbiedad y se reducía la penetración de la luz UV dentro de la solución, haciendo que decreciera la eficiencia (Tang y Chen, 2004).

Muchos autores han propuesto que la decoloración de la solución ocurre de forma directa por la transferencia del electrón (e⁻) desde la superficie del catalizador hacia la molécula de colorante. De oxidación directa por reacción con el hueco (h⁺) como se reporta en las ecuaciones siguientes (Tang y Chen, 2004):



Otros autores proponen una decoloración indirecta por la formación del radical hidroxilo (Tang y Chen, 2004)



Sökmen y Özkan (2002) estudiaron la fotodegradación del colorante Astrozone Naranja G (**Figura 2.6**), en presencia de sales inorgánicas para determinar el efecto aniónico de las especies.

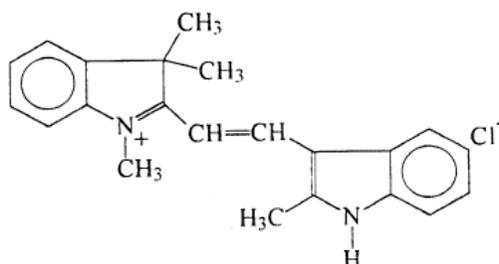


Figura 2.6. Colorante Astrozone Naranja G

Se trabajaron con las siguientes sales NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , acetato y citrato para observar el efecto inhibitorio de cada una de ellas. Se manejó una solución de colorante Astrozone Naranja G con una concentración de 20mg/L, una concentración de catalizador de 0.2 g/L de TiO_2 y otro de Ag-TiO_2 (al 1%), una lámpara de 300 W de baja presión de mercurio, 250 mg/L de las sal antes mencionadas, duración del experimento 60 minutos. En este experimento existió una clara dependencia de la fotodegradación con el pH. El avance de la reacción fue mejor a pH 3.5. El color fue removido en los primeros 10-20 minutos (Sökmen y Özkan, 2002).

Saquib y Muneer (2003) estudiaron el trifenilmetano, que es usado extensamente como colorante para impresiones en papel, en biología y como agente dermatológico. El colorante conocido como violeta de Genciana (**Figura 2.7**), es mutagénico y un poderoso micótico usado por muchos años por veterinarios. Se preparó un reactor de 250 mL de capacidad con chaqueta de recirculación, en agitación constante con burbujeo de oxígeno. Utilizando una lámpara de 125 W de mediana presión de mercurio, durante 120 minutos de irradiación, concentración de 0.18 M de colorante *Gentian violet*. Se investigó la eficiencia en función del pH en el rango de 3.0 - 11.0, siendo mejor a 3.5. La concentración de catalizador se varió entre 0.5 - 5.0 g/L obteniendo el óptimo de catalizador P25 en 1 g/L. Un parámetro importante en las reacciones de fotocatalisis que se llevan a cabo en la superficie del catalizador es el pH de la solución. El pH_{zpc} es de 6.5 para Degussa P25, a pH ácido la partícula de catalizador está cargada positivamente, a pH mayores la partícula está cargada negativamente (Saquib y Muneer, 2003).

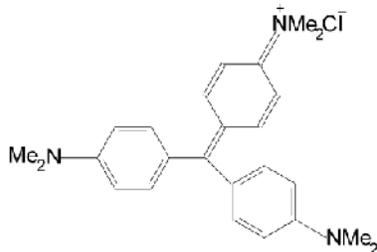


Figura 2.7. Colorante Gentian violet (violeta de Genciana)

Hachem y colaboradores (2001) trabajaron en la degradación del Naranja II, Naranja G, Rojo Congo, Índigo Carmín, Violeta Cristal, Verde Malaquita, Ramazol Azul y Amarillo de Metilo (**Figura 2.8**), usando el catalizador Degussa P25.

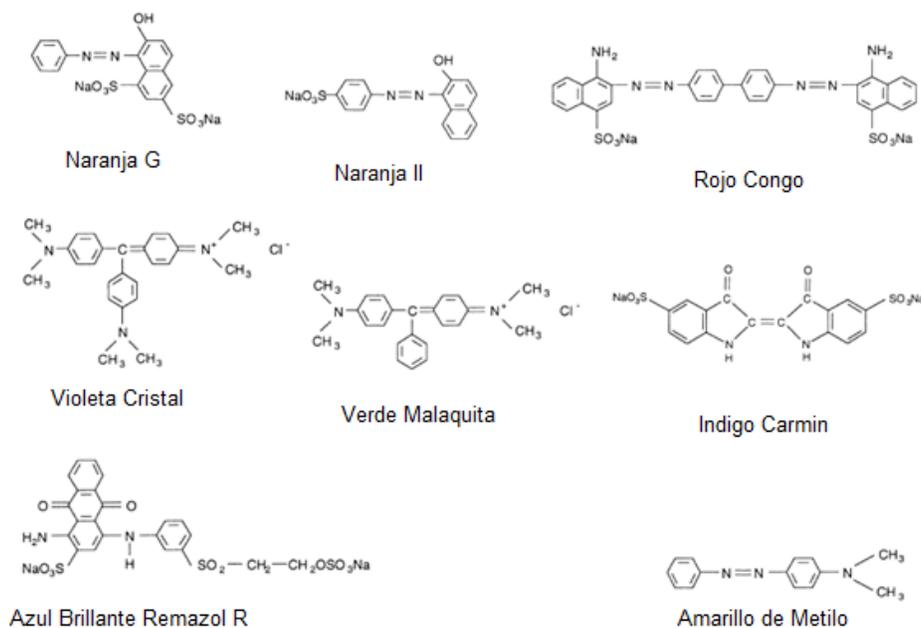


Figura 2.8. Colorantes Naranja G, Naranja II, Rojo Congo, Violeta Cristal, Verde Malaquita, Índigo Carmín, Azul Brillante Ramazol R y Amarillo de Metilo (Hachem y col., 2001)

Se probaron diferentes valores de pH siendo más rápida la reacción a 5.5, una concentración de peróxido entre de 1×10^{-3} - 10×10^{-1} mol/L, durante 400 minutos de irradiación, concentración de colorante de 2.0×10^{-5} - 9.6×10^{-5} mol/L. El uso de peróxido de hidrógeno es sabido que incrementa el grado de degradación permitiendo que el rendimiento cuántico de formación de radicales hidroxilo aumente (Hachem y col, 2001).

Saquib y Muneer (2002) utilizaron Degussa P25 como catalizador, 250 mL de solución, una lámpara de 125 W y también luz solar, concentración de colorante 0.25 mM (**Figura 2.9**), se burbujeó oxígeno como agente oxidante, tiempo de irradiación de 2 horas. El pH fue estudiado en el rango de 3.0 – 11.0. Bajo irradiación solar la mayor eficiencia se obtuvo a pH de 3.0 y bajo luz UV la mayor eficiencia se obtuvo a pH de 9.0. Se varió la concentración de catalizador desde 0.5 – 5.0 g/L, siendo 1 g/L la mejor dosis de Degussa P25.

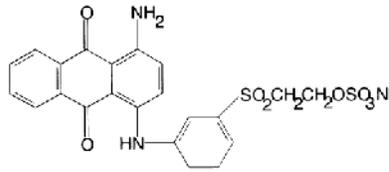


Figura 2.9. Colorante Azul Brillante Ramazol R (Saqib y Muneer, 2002)

Es esencial escoger los parámetros óptimos para obtener un alto grado de degradación para cualquier aplicación práctica. Las condiciones de degradación dependen fuertemente del tipo de contaminante (Saqib y Muneer, 2002).

Qamar y colaboradores (2005) estudiaron la degradación de dos colorantes, el Cromotrope (2B) y Negro Amida (10B) (**Figura 2.10**). Se pusieron en suspensión bajo irradiación utilizando dióxido de titanio, se estudió la mineralización midiendo carbono orgánico total (TOC, en inglés), la cantidad de catalizador, el pH de la reacción, la concentración de sustrato y la cantidad de peróxido de hidrógeno.

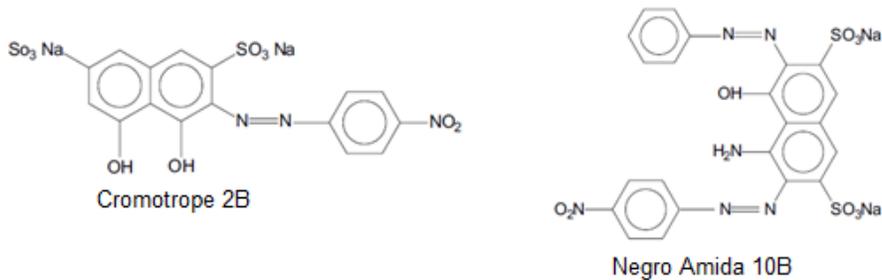


Figura 2.10. Colorantes Cromotrope 2B y Negro Amida 10B (Qamar y col., 2005)

Se utilizaron 250 mL de solución, con una lámpara de 125 W, se siguió por espectrometría de UV la reacción a ($\lambda = 519$ nm) para el Cromotrope 2B y a ($\lambda = 618$ nm) para Negro Amida 10B, concentración de colorante de 0.25 mM, se irradió por 90 minutos la solución. Se trabajó en un rango de pH entre 3.0 a 9.0, siendo el pH de 3.0 para Cromotrope 2B y de 5.0 para Negro Amida 10B. La concentración de catalizador varió de 0.5-5.0 g/L con los siguientes catalizadores comerciales (Degussa, Hombikat UV100 y PC500). El Degussa fue el que mejor eficiencia tuvo (Qamar y col., 2005).

Haque y Muneer (2007) trabajaron degradando el colorante Azul Bromotimol (BTB) (**Figura 2.11**), en un reactor de 250 mL, variando la concentración del colorante de 0.15-0.5 M, siendo el máximo de decoloración a 0.25M, se burbujeó con oxígeno, variando el pH entre 2.0-9.0 siendo 2.2 donde se encontraron los mejores rendimientos. La cantidad de catalizador Degussa P25 varió desde 0.5-3.0 g/L, siendo 1 g/L el óptimo, se irradió la solución por 90 minutos (Haque y Muneer, 2007).

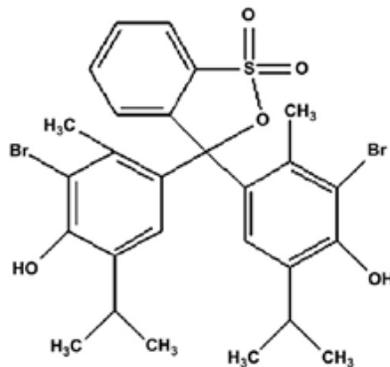


Figura 2.11. Colorante Bromotimol BTB (Haque y Muneer, 2007)

Tariq y colaboradores (2008) trabajaron los colorantes utilizados son el Azul Ácido 45 y el Xilenol Naranja (**Figura 2.12**). Estos colorantes han sido extensamente usados en la industria textil, piel, impresión papel, fotografía y colorante de contraste en biología.

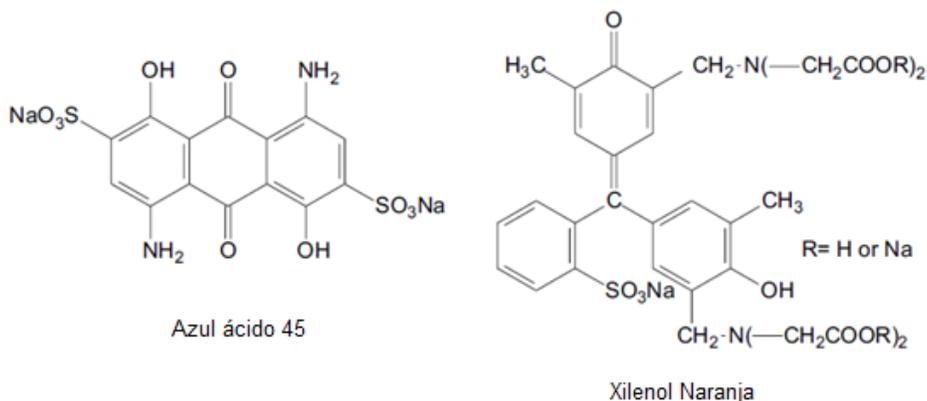


Figura 2.12. Colorantes Azul ácido 45 y Xilenol Naranja (Tariq y col., 2008)

Se manejaron concentraciones de colorante desde 0.3 - 0.6 mM, siendo 0.4 mM la máxima concentración posible para Azul Ácido y 0.3 mM para Xilenol Naranja, un tiempo de 80 minutos de decoloración. Se agitó la solución y burbujó con oxígeno. El pH se analizó en el rango de 2.0 – 10.0, siendo 2.0 el óptimo. Se irradió con una lámpara de 125 W de mediana presión de mercurio, en 150 mL de solución, concentración máxima de colorante 0.4 mM y 0.3 mM, respectivamente, y la cantidad óptima de catalizador fue de 1g/L (Tariq y col., 2008).

Lucas y Peres (2006) comentan que existen muchas clases de colorantes disponibles en el mercado, basándose en la estructura química o cromóforos, distinguiendo 20-30 grupos diferentes. Antraquinona, ftalocianina, trimetilmetano y azo son, cuantitativamente, los grupos más importantes utilizados. Los azo se caracterizan por tener dos enlaces de nitrógeno (-N=N-). Son la clase más importante de colorantes utilizados en la industria química. Dentro de los colorantes hay una gran variedad de tipos como los llamados ácido, reactivo, disperso, de tina, complejo metálico, mordiente, directo, básico y sulfuro.

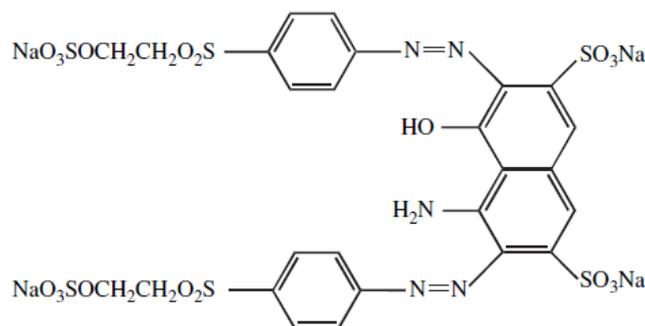


Figura 2.13. Colorante Negro Reactivo 5

Se investigó la decoloración del colorante Negro Reactivo 5 (RB5) (**Figura 2.13**), usando el proceso Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$). Se estudió la relación del pH en la reacción en un rango de 1.0 – 8.0, siendo el pH de 3.0 el óptimo. Se midió por espectrometría de UV la decoloración a $\lambda = 595 \text{ nm}$. Se adicionó H_2O_2 desde 2.4×10^{-4} - $9.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. La cantidad de hierro fue de 5.0×10^{-5} a $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. El tiempo de irradiación fue de 16 minutos y la cantidad de colorante fue desde 5.0×10^{-5} - $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. La reacción foto-Fenton tuvo una remoción de colorante más alta que el proceso Fenton debido a que existe la promoción de más pares electrón-hueco con la acción de la irradiación (Lucas y Peres, 2006).

Los compuestos antroquinónicos constituyen la segunda clase de colorantes textiles después de los azo. Su uso extensivo en la industria textil se da, particularmente, en el teñido de algodón, lana y fibras poliamidas. Los colorantes reactivos no son eliminados por el típico sistema de tratamiento de agua y el alto contenido de sales complica el manejo del agua residual. Los colorantes tienen implicaciones en el ambiente debido a que un 50% de la masa de colorante usado (unos 800 mg/L) se pierde en el proceso de teñido y como ya no tiene ningún uso en la fábrica, se desecha tal cual del proceso. Los colorantes no pueden ser removidos por su resistencia a la luz y agentes oxidantes. Las moléculas de colorante consisten de un cromóforo (que otorga el color, p. ej., los grupos aromáticos absorben en el espectro de luz visible).

Entre los 12 diferentes cromóforos están los grupos azo y antroquinónico. Una segunda clasificación está basada en el modo de aplicación, dependiendo de si el colorante es ácido, directo básico, disperso, reactivo, mordiente, sulfuro y de tina. En particular, los colorantes reactivos forman un enlace covalente con las fibras celuloideas como las del algodón. El carbón activado es el método más usado para la eliminación del color. Es muy efectivo adsorbiendo, pero es limitado si se toma en cuenta el costo para los grandes volúmenes de agua residual involucrada (Yang, 2005).

En los procesos textiles, el teñido es la etapa más compleja dentro de las operaciones de procesamiento, involucra una gran variedad de colorantes y agentes auxiliares de teñido. El tipo de colorante utilizado en el teñido determina los auxiliares utilizados; entre ellos están las sales de sodio, cloruros, sulfatos y carbonatos como agentes sinérgicos.

Dentro de la clasificación de los colorantes para su aplicación existen los siguientes tipos (Flores-Torres, 2004):

- **Los colorantes directos** son sustantivos son sustancias neutras que tienen gran afinidad con el algodón y la celulosa en general. Debido a su alta solubilidad es necesario utilizar sales (cloruros o sulfatos) para obtener un agotamiento óptimo.
- **Los colorantes de tina** son insolubles en agua. Por ello, utilizan agentes reductores fuertes, como el hidrosulfito en medio alcalino luego ya en la tela el colorante sufre una oxidación con peróxidos. Se lava después la tela para eliminar el exceso de álcali, con lavados con agua caliente.
- **Colorantes al sulfuro**, como lo indica su nombre, contienen compuestos sulfurados en su estructura y se aplican en la fibra en estado reducido, disueltos en sulfuro de sodio para luego oxidarse produciendo la coloración esperada y fijación en la prenda.
- **Colorantes reactivos** son los únicos colorantes que se unen a la fibra químicamente. Para ello inicialmente se disuelven el colorante en agua y para fijarlo en la prenda se utiliza grandes cantidades de sal para llevarlo el medio a pH alcalino y evitar la hidrólisis del colorante. Además, el teñido se lleva a cabo con agua caliente entre 50 y 80°C. Esto ayuda a que el color permanezca más tiempo en la prenda.

En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos; azo, antraquinona o ftalocianina. (Mansilla y col., 2001).

Los colorantes se clasifican de acuerdo con sus aplicaciones y estructura química. Están compuestos de un grupo de átomos responsables del color, llamados grupos cromóforos y también por un electrón traslapado o donador sustituyente causante de la intensidad del color, llamado auxocromo (Salinas-Juárez, 2011).

2.6.1. COLORANTE MODELO: AZUL REACTIVO 69

El colorante Azul Reactivo 69 fue seleccionado por muchas razones, incluyendo su relativa baja biodegradación, su extenso uso comercial y por investigaciones previas conducidas por Arias-Loaiza (2013), Barrera-Andrade (2011, 2013, 2014) y Gordillo-Cruz (2012). Este colorante tiene diferentes nombres comerciales:

- Reactive Blue 69
- Lanazol Blue 3G
- Blue GS
- Blue GB

2.6.1.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE ESTE COLORANTE

A continuación se listan algunas de sus características (CAS, 2013):

- Es un colorante antraquinónico.
- Es de color azul muy brillante y a 90°C su solubilidad alcanza 100 g/L en agua.

- Este colorante se utiliza para teñir textiles preparando el contenedor con una solución ácida a valores de pH de 5.0 a 6.0, a 70-75°C durante unos 15 a 60 minutos para teñir la prenda.
- Se usa para teñir fibras de lana, seda y algodón.
- Su masa molecular, MM, es de 666.39.
- Se identifica con el Número CAS 59800-32-7.
- En el *Color Index C.I.* su número de identificación es 612037.
- Su fórmula condensada es: $C_{23}H_{14}BrN_3Na_2O_9S_2$.
- Tiene una estructura molecular compleja (Ver Figura 2.4).

2.6.1.2. HOJA DE SEGURIDAD (MSDS)

Los datos de su hoja de seguridad son los siguientes (CAS, 2013):

MSDS Code: C0187011AH

- Colorante: polvo fino azul, sin presencia de olor
- Punto de ebullición y fusión: no aplicable
- Presión de vapor: no aplicable:
- Densidad: 0.62 g/mL (g/cc @ 20°C)
- Punto de inflamabilidad: no aplicable
- Solubilidad en agua: 100 g/L a 30°C (g/L @ 20°C)
- Autoignición: 500°C
- Descomposición por calor: > 230°C
- Valor de pH: 4.5-5.5
- DBO₅ = 320 mg O₂/g
- DQO = 985 mgO₂/g
- TOC = 36%

La **Figura 2.14** muestra su estructura molecular.

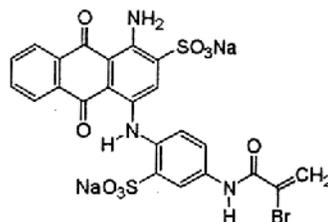


Figura 2.14. Estructura molecular del colorante Azul Reactivo 69 (World Dye Variety, 2013)

2.6.1.3 TOXICIDAD

Los riesgos asociados con la salud de este colorante son los siguientes (CAS, 2013):

- Ingesta: Leves (oral, estudiado con ratas, $LD_{50} > 5000$ mg/kg)

- Ojos: No-irritante – ec 83 conejo⁴
- Piel: No-irritante – ec 83 conejo
- No hubo sensibilidad al compuesto – ec 83 OECD 406 conejillo de Indias (en inglés, *Guinea pig*)
- Inhalación: No se reporta aún, pero puede causar sensibilidad al respirarlo (efectos crónicos). Se han observado casos de sensibilidad respiratoria con algunos colorantes (*dyes*, en inglés) y se tienen que tener precauciones durante su inhalación. Una persona puede volverse sensible al compuesto, por lo que se debe contactar al médico y cesar el contacto con este compuesto inmediatamente si se detectan problemas de este tipo.
- Dentro de los consejos que se dan para el caso de una emergencia médica destacan los siguientes:
 - Ingesta: tomar abundante agua.
 - Ojos: lavarlos con abundante agua limpia por al menos 15 minutos
 - Piel: lavarse el área contaminada con jabón y agua abundante, remover la ropa contaminada.
 - Inhalación: moverse a un área ventilada, descansar, visitar al médico para su atención si es necesario.
 - Recomendaciones médicas: tratamiento para esta sintomatología, no existe un antídoto específico.

La información adicional que se reporta es la siguiente:

- Toxicidad en peces: especies trucha arcoíris (en inglés, *Rainbow trout*), 48 h, *OECD 203*
- $LC_o = 100$ mg/L
- $LC_{50} = 140$ mg/L
- Toxicidad en bacterias = BST > 300 mg L⁻¹
- *OECD* degradación biológica = 60-70%, TOC análisis, *OECD 303A (MOD)*
- Contenido de organo-halógenos < 0.1% Bromo
- Contenido de metales pesados: por abajo del límite de referencia *ETAD*
- Contenido de fósforo %: no aplica
- Contenido de nitrógeno 3.5%
- No es tóxico o dañino para la vida acuática de organismos
- Clasificación y etiquetado: *no se clasifica como peligroso

Sin embargo, en un estudio conducido durante 2 años por el *National Toxicology Program (NTP)* usando animales como modelo de estudio se indicó que las antraquinonas producen cáncer de hígado por la ingesta.

El estudio produce evidencia también de que este compuesto produce aparición de lesiones no-cancerosas o tumores en varios órganos. Además, la investigación conducida por el *NTP* sugiere que las antraquinonas pueden ser disruptores endocrinos.

⁴ Nota: “ec” es una prueba de toxicidad basada en la prueba conocida como “Draize test” usada desde 1944 por la Agencia de Alimentos y Medicamentos de los EE.UU. (*FDA*, por sus siglas en inglés, *Food and Drug Administration*). Inicialmente usada para cosméticos, el procedimiento involucra aplicar 0.5 mL o 0.5 g de la sustancia a prueba en el ojo o piel del animal, y dejarla por una serie de tiempo y reportar los efectos. Generalmente se usan conejos albinos como animales modelo⁴

Como resultado de lo encontrado por el *NTP*, la Agencia de California de Protección al Ambiente incluyó a las antraquinonas en la lista de carcinógenos. Algunas precauciones adicionales durante su uso son:

- *TWA, Toxics Watch Alliance*: 10 mg/m³ recomendación por el *Chemical Industry Association* del Reino Unido
- Evitar exceder el límite de exposición mediante una adecuada ventilación y/o usar equipo de protección personal
- Seguir los procedimientos de trabajo: manipular con cuidado, evitar ingesta, inhalación, contacto con piel y ojos
- Evitar la acumulación del compuesto
- Cuando sea posible, el lugar de trabajo debe estar lo suficientemente ventilado para asegurar no rebasar las dosis letales más bajas (*lowest published lethal doses, LPL*) de exposición
- Uso de guantes (*PVC*), usar "overol" y lentes protectores durante su manipulación
- Uso de mascarilla clase "P1" es requerido durante la manipulación de la sustancia, cuando el lugar se mantiene ventilado, de otra manera seguir el procedimiento *AS1716* uso de protección respiratoria
- Uso de mascarilla media cara, cartucho tipo "P2" para polvos y clase "A2" para líquidos, uso de pre filtros es recomendado
- Mascarilla completa, alimentación de aire autónoma
- Evitar el contacto de la sustancia con fuentes de ignición: no aplicable
- Posible riesgo en el caso de partículas finas en forma de nube dentro de las instalaciones

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Este capítulo contiene las metodologías empleadas para la síntesis, caracterización de los materiales y pruebas utilizadas para seguir la decoloración del colorante Azul Reactivo 69 en disolución acuosa.

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Como se vio en el capítulo anterior, varias publicaciones han presentado resultados sobre el efecto de las variables como pH y H_2O_2 en la eficiencia de decoloración fotocatalítica. También se mencionaron las reacciones propuestas para explicar el rol del peróxido de hidrógeno para acelerar la reacción. El peróxido de hidrógeno tiene diferentes efectos en la descomposición del colorante dependiendo de la concentración y la naturaleza de los agentes reductores presentes. En el trabajo de Manhmoodi y colaboradores (2005) se utilizó un rango de concentraciones de 0 - 1200 mg/L de H_2O_2 (0, 50, 300, 600 y 1200 mg/L), una lámpara de 15 W de potencia, concentración de 50 mg/L de colorante Rojo Directo y entre 60 a 80 minutos de irradiación. Ellos no observaron un cambio en la velocidad de decoloración cuando la concentración de peróxido de hidrógeno se incrementaba hasta 1,200 mg/L. Adicionalmente, en esta publicación se estudió la decoloración en un rango de pH de 2.0 a 10.0. El pH de la solución se ajustó con NaOH y H_2SO_4 . Observaron que el porcentaje de decoloración se afectó con el cambio en el pH de la solución. La explicación dada señaló que, conforme el pH descendía, el TiO_2 presenta una carga positiva sobre su superficie la cual promovía la adsorción de colorante, por la presencia de un grupo electronegativo (sulfonato). El efecto del pH en la degradación fotocatalítica fue concluyente en términos de obtener una máxima eficiencia de decoloración al pH de 3.0, decreciendo la eficiencia de decoloración con el incremento en el pH (Manhmoodi y col., 2005).

Basándose en los intervalos utilizados en estas investigaciones se fijaron los valores de pH y peróxido de hidrógeno para los experimentos, como se muestran en los diseños experimentales a seguir en esta investigación en las **Tablas 3.1 y 3.2**.

Primero, se realizaron experimentos para conocer la estabilidad del colorante.

- Prueba de fotólisis que consiste en iluminar con una fuente de UV la solución de colorante, seguimiento de la prueba durante 4 horas.
- Prueba de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para decolorar la solución de colorante, seguimiento de la prueba 4 horas.
- Prueba que combina una lámpara UV y el uso de peróxido de hidrógeno, seguimiento de 4 horas.

Segundo, se realizó la prueba de adsorción del catalizador. Esta prueba tiene el objetivo de conocer la capacidad para adsorción y conocer el tiempo en el que ocurre la máxima adsorción:

- Las pruebas se realizaron a diferentes valores de pH (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0).

Tercero, se realizó la prueba para conocer la temperatura de calcinación a la cual la decoloración es más efectiva, se probaron cuatro diferentes temperaturas de calcinado para el catalizador mesoestructurado (400, 500, 600 y 700°C).

Cuarto, se realizó la prueba utilizando diferentes valores de pH para conocer el pH al cual se realiza con mayor rapidez la decoloración. Se probaron cuatro valores de pH (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0).

Tabla 3.1. Experimentos previos realizados para conocer la estabilidad del colorante y mejores condiciones de pH y temperatura de calcinado del catalizador

Pruebas de estabilidad de colorante			
Experimento	Variable en el experimento		Número de repeticiones
1	Prueba de fotólisis	Valores de pH diferentes (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0)	3
	Prueba con peróxido de hidrógeno	Valores de pH diferentes (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0)	3
	Prueba peróxido y catalizador	Valores de pH diferentes (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0)	3
2	Prueba de adsorción de catalizador	Valores de pH diferentes (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0)	3
3	Prueba de decoloración a diferentes temperaturas de calcinado	Temperaturas de calcinado (400, 500, 600 y 700°C)	3
4	Prueba de decoloración a diferentes pH	Valores de pH diferentes (3.0, 5.0, 7.0 y 9.0)	3

Estos experimentos previos sirvieron de controles para conocer la estabilidad del colorante en presencia de la luz, el peróxido de hidrógeno, su combinación y los tiempos de adsorción de colorante. Así como para encontrar las mejores condiciones de pH y temperatura de calcinado en las cuales existe una mayor eficiencia de decoloración.

3.1.1. PRUEBAS RELACIÓN CATALIZADOR Y PERÓXIDO

Para determinar cuál era la mejor relación de utilización de catalizador y peróxido de hidrógeno se realizaron una serie de pruebas variando la relación de catalizador y peróxido hasta encontrar la más adecuada. La **Tabla 3.2** muestra las combinaciones que se estudiaron. Con objeto de evaluar el efecto del dopado de los catalizadores de titania con hierro y manganeso se probaron diferentes proporciones de estos metales. La **Tabla 3.3** presenta el diseño experimental seguido.

Tabla 3.2. Relación catalizador y peróxido

Catalizador H ₂ O ₂	0.25 g/L	0.5 g/L	1.0 g/L	2.0 g/L
277.5 mg/L	1	2	3	4
555.0 mg/L	5	6	7	8
1110.0 mg/L	9	10	11	12
2220. mg/L	13	14	15	16

Tabla 3.3. Experimentos para evaluar la decoloración empleando materiales TiO₂ dopado con hierro o con manganeso

Experimentos con TiO₂ dopados con hierro			
Experimento	Variable en el experimento Porcentaje de hierro en	Fuente de iluminación	Repeticiones
1	TiO ₂ con 0.05% de hierro	Lámpara de UV	9
2	TiO ₂ con 0.1% de hierro	Lámpara de UV	9
3	TiO ₂ con 0.3% de hierro	Lámpara de UV	9
4	TiO ₂ con 0.5% de hierro	Lámpara de UV	9
Experimentos con TiO₂ dopados con manganeso			
	Variable en el experimento Porcentaje de manganeso	Fuente de iluminación	Repeticiones
1	TiO ₂ con 0.05% de manganeso	Lámpara de UV	9
2	TiO ₂ con 0.1% de manganeso	Lámpara de UV	9
3	TiO ₂ con 0.3% de manganeso	Lámpara de UV	9
4	TiO ₂ con 0.5% de manganeso	Lámpara de UV	9

3.2. EQUIPOS, REACTIVOS, MATERIALES Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.2.1. EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES

Para realizar ese diseño experimental se requirió del uso de los equipos, reactivos y materiales señalados en las **Tabla 3.4** y **3.5**.

Tabla 3.4. Equipos utilizados en el desarrollo experimental

Marca	Modelo	Equipo
Cintra	Cintra 5	Espectrofotómetro de doble haz UV-vis.
Centrífuga Eppendorf	5810R	Centrifugadora para viales de 50 y 10 mL
Orion	720 ^a	Potenciómetro
Felisa	FE-293D	Horno
Industrias Sola Basic	Lindberg	Mufla
Mettler Toledo	AG245	Balanza
Shimadzu	TOC-V _{CSN}	Analizador COT
JOEL	HRTEM 2010	Microscopio electrónico de transmisión
Bruker	D8 Advance	Difractómetro de rayos X para polvos
Quantachrome	AAGS	Analizador de área superficial
Perkin Elmer	Spectrum 400	FTIR para FT-IR/FT-IR
Varian Cary	5E UV-vis	Reflectancia Difusa

Tabla 3.5. Reactivos empleados en el desarrollo experimental

No. CAS	Reactivo	Fórmula	Marca comercial
7550-45-0	Tetracloruro de titanio	TiCl ₄	J.T. Baker® ACS
7782-61-8	Nitrato férrico nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	J.T. Baker® ACS
9003-11-6	Pluronic 123	Poli(etilen glicol)-block poli(propilen glicol)-block poli(etilen glicol)	Sigma-aldrich
64-17-5	Alcohol etílico, anhidro	C ₂ H ₅ OH	J.T. Baker®ACS
-----	Colorante AR69	Donado por el industrial	
7697-37-2	Ácido nítrico	HNO ₃	J.T. Baker® ACS
1336-21-6	Hidróxido de amonio	NH ₃ OH	J.T. Baker® ACS
7722-84-	Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂ (al 30%)	Sigma-aldrich
7783-85-9	Sulfato ferroso amoniacal	[Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 6H ₂ O]	Reasol
64-19-7	Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	J.T. Baker® ACS
5470-11-1	Clorhidrato de hidroxilamina	C ₃ H ₈ O ₂ /CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	J.T. Baker® ACS
5144-89-8	o-fenantrolina	C ₁₂ H ₈ N ₂	Sigma-aldrich
127-09-3	Acetato de sodio anhidro	CH ₃ COONa baker	J.T. Baker®ACS
7727-54-0	Persulfato de amonio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	J.T. Baker®ACS
7487-88-9	Sulfato manganoso	[MnSO ₄ 4H ₂ O]	J.T. Baker®ACS
7778-50-9	Dicromato de potasio	K ₂ CrO ₄	J.T. Baker®ACS
7664-93-9	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	J.T. Baker® ACS
10294-26-5	Sulfato de plata	AgSO ₄	J.T. Baker® ACS
7783-35-9	Sulfato de mercurio	HgSO ₄	J.T. Baker® ACS
7722-64-7	Permanganato de potasio	KMnO ₄	J.T. Baker® ACS
7803-55-6	Metavanadato de amonio	NH ₄ VO ₃	Sigma-aldrich

3.2.2. TÉCNICAS ANÁLITICAS USADAS DURANTE LA DECOLORACIÓN

Las muestras, que fueron tomadas en intervalos regulares de 15 minutos durante las 2 primeras horas y cada 30 minutos las dos siguientes horas, se centrifugaron por 5 minutos a 4000 rpm a 12°C para remover el catalizador y que éste no interfiera en las mediciones con el espectrómetro de UV-Vis. Se midió la absorbancia de cada muestra, obteniendo sus valores para después ser comparados y analizados estadísticamente (Minitab, 2014). En el caso de los materiales impregnados con hierro se tiene conocimiento que trazas de este ion se pierden conforme se usa el catalizador (Barrera-Andrade, 2011). Por eso, los materiales impregnados que puedan presentar desorción de hierro deben ser analizados por la técnica de la o-fenantrolina No. 3500-Fe inciso D (APHA, 1992) y, haciendo una curva de calibración para este material, se puede conocer la concentración de hierro presente en disolución y la cantidad desorbida con el tiempo. Se hizo el mismo procedimiento para el manganeso

siguiendo la técnica colorimétrica No.3500-Mn Inciso D (APHA, 1992) Todas las metodologías analíticas seguidas están descritas en el Anexo A.1. Para observar el consumo de peróxido de hidrógeno se determinó por espectrometría de UV-vis siguiendo la metodología de Pupo-Nogueira y colaboradores (2005).

3.2.2.1. SEGUIMIENTO EN LA DECOLORACIÓN DEL COLORANTE AZUL REACTIVO 69

Este colorante se puede detectar por espectroscopía UV/Vis e IR y por resonancia magnética nuclear, *NMR*, por sus siglas en inglés, así como por cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (*HPLC*, en inglés). Se utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm. Debe tenerse en cuenta que la obtención de un espectro UV supone primero disolver la sustancia en un disolvente adecuado, que también absorba en el UV. Se utiliza generalmente agua como disolvente.

La espectrometría es ideal para medir degradación de compuestos coloreados que tengan la presencia de un grupo auxocromo. La espectrometría UV se muestra muy útil para el estudio de compuestos aromáticos y heterocíclicos. Es una técnica muy rápida para cuantificar compuestos y tiene gran reproducibilidad. El objetivo de la técnica es observar la decoloración del compuesto y la cinética del colorante. Primero se debe realizar una curva patrón del compuesto:

- Preparar una solución madre de 1000 mg/L
- Preparar una disolución base (40 mg/L), realizar el barrido con el espectrómetro de UV-vis para determinar a que longitud de onda el colorante Azul Reactivo 69 presenta la máxima adsorción dentro del intervalo de 400 a 700 nm.
- Una vez obtenido el valor de absorción máxima a determinada la longitud de onda, se procede a tomar las medición de adsorbancia de las disoluciones preparadas de 0.0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 y 100 mg/L.
- Se realiza la curva de calibración.

Después de tener la curva de calibración se puede proceder a leer las muestras de los experimentos. Se obtuvo la curva de calibración para relacionar la concentración del colorante Azul Reactivo 69 con su valor de absorbancia. En las mediciones se puede observar la presencia de un pico de mayor absorbancia (**Figura 3.1**), a una longitud de onda de $\lambda = 600$ nm y, a partir de este pico de mayor absorbancia, se puede seguir la evolución de la decoloración.

A partir de una solución madre de 1000 mg/L se tomaron alícuotas para las diluciones de 0.0, 1.5, 2.5, 5.0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 100 mg/L. Se calibró el equipo y se midieron las absorbancias correspondientes para cada concentración preparada de Azul Reactivo 69. Además de las diluciones con colorante se prepararon otras con las mismas concentraciones añadiendo a cada una H_2O_2 para establecer si este agente podría interferir en las mediciones por absorbancia. Al observar las dos curvas de calibración se concluye que el peróxido de hidrógeno no interfiere en las lecturas. Al hacer una regresión lineal, y obtener la ecuación $Y = (0.0138x + 0.0103)$ da un valor de regresión $R^2 = 0.9993$, lo que indica que es una muy

buena aproximación para estimar mediante la ecuación la concentración de las muestras en los experimentos realizados (**Figura 3.2**).

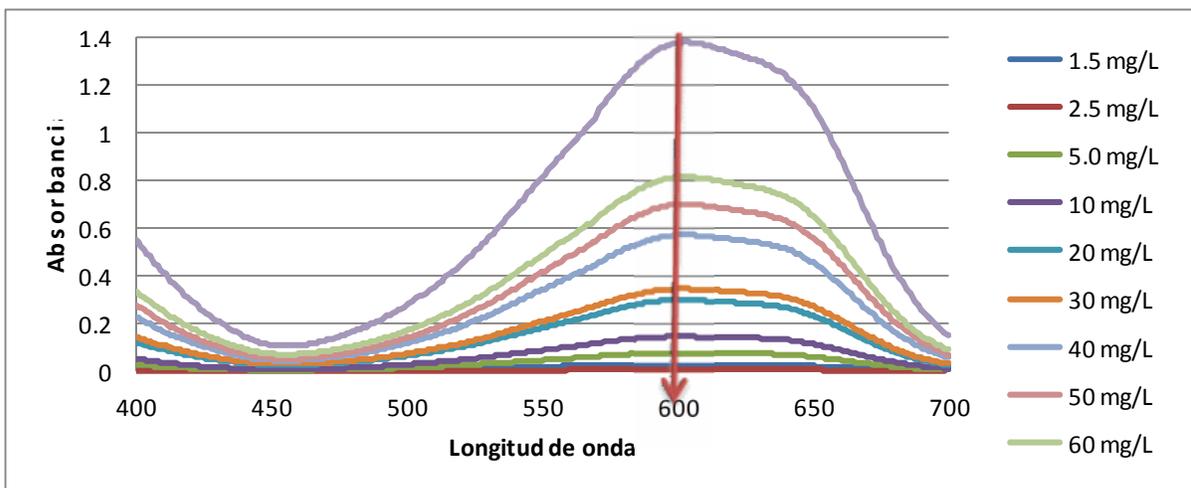


Figura 3.1. Espectro de la molécula de colorante AR69

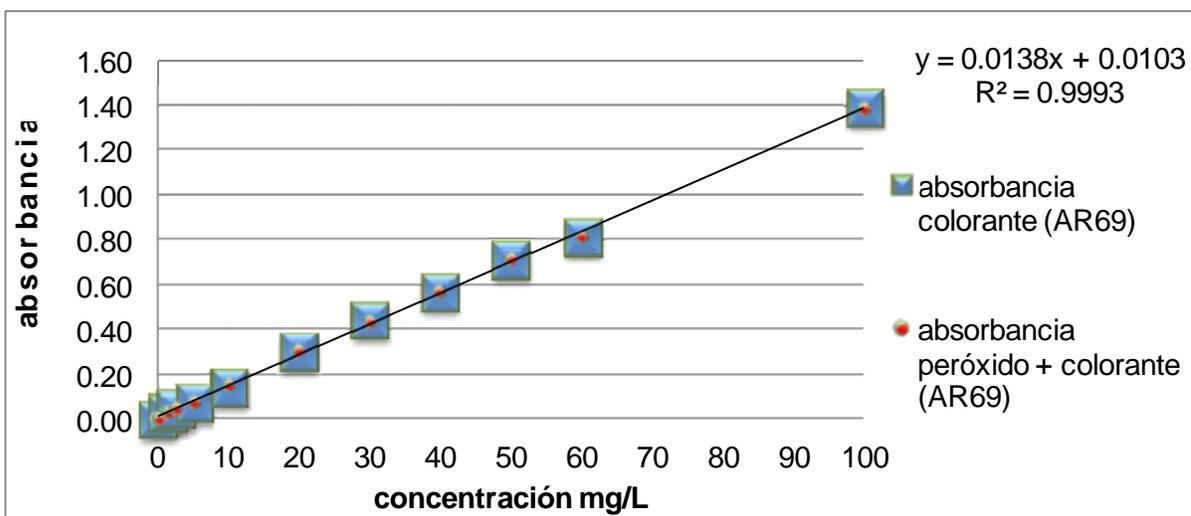


Figura 3.2. Curva de calibración del colorante Azul Reactivo 69

3.2.2.2. SEGUIMIENTO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Se basa en el trabajo de Pupo-Nogueira y col. (2005) para determinar peróxido de hidrógeno por espectrometría de UV en reacciones de fotodegradación usando reactivo de Fenton. El método utiliza una reacción que ocurre entre el peróxido de hidrógeno y el metavanadato en un medio ácido formando un complejo, de un color rojo-anaranjado formada por el catión peroxovanadio con un máximo de absorbancia a 450 nm. El método descrito tiene un límite de detección de 143 $\mu\text{mol/L}$. Además de ser un método con alta sensibilidad de detección el producto resultante es muy estable con concentraciones de peróxido arriba de 3 mmol/L a temperatura ambiente durante 180 h. No es necesario realizar una curva de calibración cada vez que se prepare la solución. La solución se debe mantener en refrigeración. La ventaja de este método por sobre otros es que no muestra interferencias con Cl^- , NO_3^- , Fe^{3+} . Un

parámetro importante a medir es la concentración de peróxido consumido durante la degradación de compuestos orgánicos en los procesos avanzados de oxidación. En los casos como reacciones tipo Fenton y foto-Fenton el proceso de consumo de peróxido puede ocurrir demasiado rápido, lo que implica que la reacción se vea interrumpida por la falta de este reactivo, siendo necesaria la adición de más peróxido de hidrógeno. Por otro lado, la adición de mayores concentraciones de peróxido puede desacelerar el proceso de fotodegradación, haciendo que la generación de radicales ($\text{OH}\cdot$) sea muy lenta. Cuando se compara con otros métodos de detección de peróxido de hidrógeno durante degradaciones tipo foto-Fenton, el empleo de metavanadato lo hace ser simple y de bajo costo.

3.2.2.3. SEGUIMIENTO DE HIERRO Y MANGANESO EN AGUA

Para la detección de **hierro** en agua se utilizó el método estandarizado por la No. 3500-Fe inciso D (APHA, 1992) sobre determinación colorimétrica con o-fenantrolina para formar un complejo rojo-anaranjado. Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro a una longitud de onda de ($\lambda = 510 \text{ nm}$) y con las absorbancias obtenidas se graficó una curva de calibración (**Figura 3.3**). Para la determinación de **manganeso** en agua se utilizó el método estandarizado por la APHA No.3500-Mn Inciso D, con persulfato de amonio para la determinación de manganeso en una muestra de agua. Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro a $\lambda = 524\text{nm}$ de longitud de onda (APHA, 1992). Con los resultados obtenidos se forma la curva de calibración para manganeso (**Figura 3.4**).

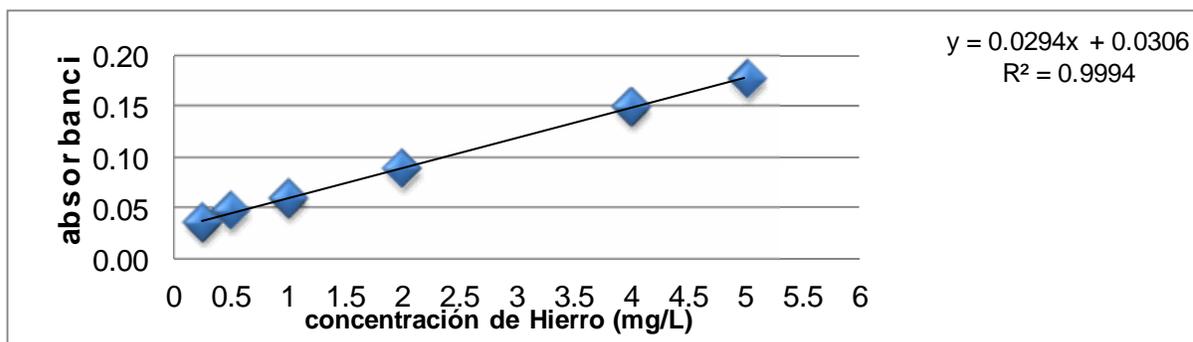


Figura 3.3. Curva de calibración para hierro

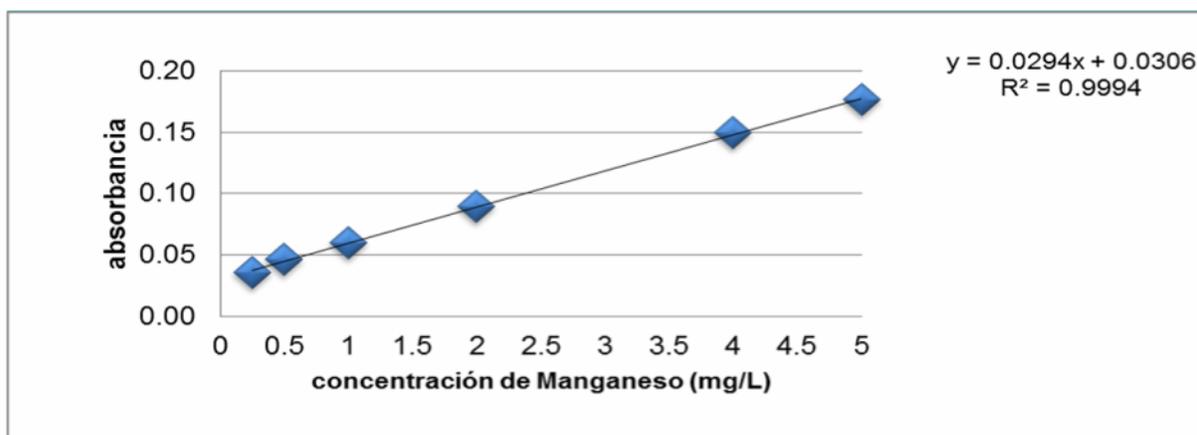


Figura 3.4. Curva de calibración para manganeso

3.2.2.4. SEGUIMIENTO DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL

Para evaluar la degradación se midió el contenido de carbono orgánico total. Se tomaron solamente dos muestras de 40 mL (una al inicio y otra al final del experimento).

Las muestras después de ser tomadas se centrifugaron para eliminar el catalizador de la muestra. Se colocaron en frascos ámbar y se refrigeraron hasta su medición en un equipo Shimadzu TOC-V_{CSN} (**Figura 3.5**). El procedimiento consiste en analizar una muestra líquida libre de sólidos suspendidos. La muestra se coloca en el auto sampler, el analizador introduce una aguja que toma una cantidad aproximada de 2 mL la cual la pasa por una serie de soluciones ácidas y álcalis para remover los gases y CO₂ que pueda interferir en la lectura. Después, la muestra es calentada hasta convertirla en CO₂ y la medición se hace a través de una lámpara de IR que cuantifica la cantidad de luz absorbida por la muestra. El CO₂ absorbe a una longitud de onda de ($\lambda = 15 \mu\text{m}$). La concentración de carbono se mide como mg/L de carbono.



Figura 3.5. Equipo analizador de COT, marca Shimadzu

3.3 PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

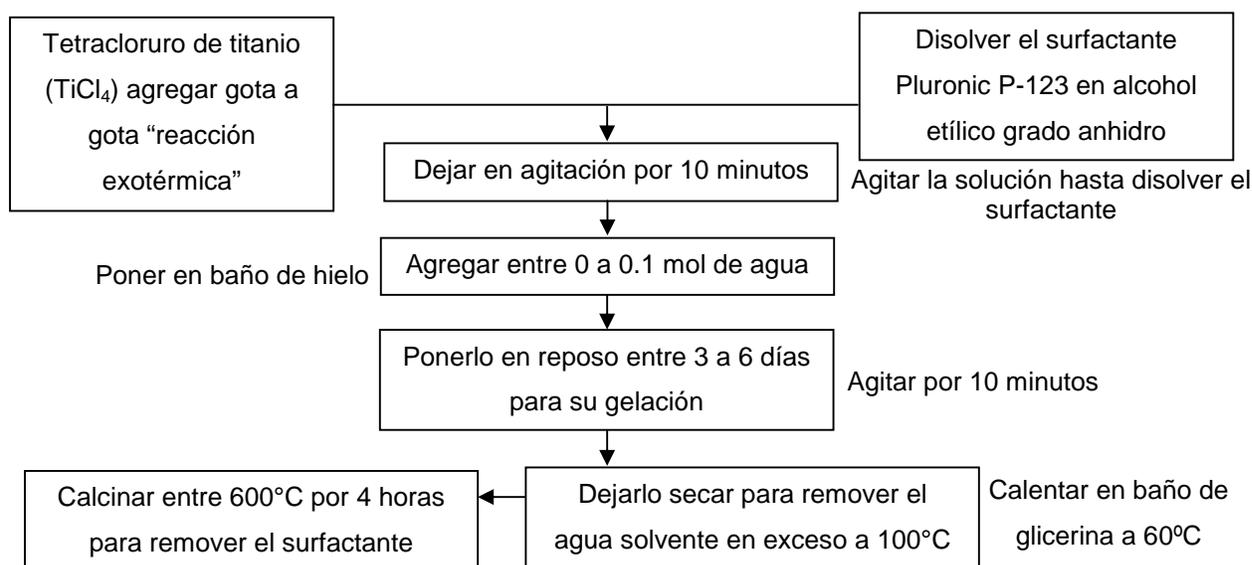
3.3.1. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

La metodología utilizada para la preparación del catalizador es por el método de sol-gel (Crepaldi y col., 2003; Janitabar-Darzi y col., 2009; Li y col., 2008; Luo y col., 2003). Estos artículos reportan el método de síntesis y caracterización para obtener una estructura de material mesoporoso, utilizando surfactante tipo copolímeros “triblock” (Pluronic P123) (Liu y Armes, 2001), como plantilla para la formación del poro. Para la síntesis del material mesoporoso se utiliza el reactivo tetracloruro de titanio, TiCl₄, como precursor de titanio y como solvente alcohol etílico grado anhidro.

Gran parte de las metodologías utilizadas para la síntesis de materiales mesoporosos de óxidos de metales de transición (*TMOs*, por sus siglas en inglés) tienen como objetivo

controlar la hidrólisis y condensación del material con el uso de agentes complejantes como glicoles, B-dicetonas, trietanolamina y peróxidos.⁵ Entre las muchas estrategias de síntesis desarrolladas hasta ahora, el método *EISA* (por *evaporation-induced self-assembly* en inglés) es de los más prometedores. Se preferencia la evaporación del solvente (usualmente un alcohol) para ir concentrando la solución con el surfactante no volátil y el precursor del metal hasta la formación del gel. En esta síntesis están involucradas muchas variables a tomar en cuenta para la formación de las micelas hasta formar una estructura ordenada durante la etapa de condensación. Las condiciones externas durante la síntesis, en particular la humedad atmosférica, son parámetros muy importantes y decisivos para la formación de la estructura ordenada (Crepaldi y col., 2003).

Previamente, se disolvió el surfactante pluronic P123 en el alcohol anhidro. Se preparó la síntesis de manera siguiente: Se añadieron gota a gota 0.01 moles de TiCl_4 a una solución que contenía 0.40 mol de etanol anhidro y 5×10^{-5} moles de Pluronic P123. Se agitó por 30 minutos hasta que se disolvió por completo. A esta solución se añadieron lentamente 0.1 moles de agua. Debe existir una humedad relativa del 60% como máximo. Inmediatamente después la solución se dejó en reposo calentándose a 60°C por un período de 6 días, en un recipiente de teflón bien cerrado. Posteriormente, se secó el material para quitarle el exceso de solución en un horno a 70°C . Una vez seco el material se llevó a calcinado a 600°C por 4 horas (se sugiere una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$). El esquema de síntesis se muestra a continuación:



⁵ **Nota:** El precursor de titanio (TiCl_4) se hidroliza muy rápidamente y debe ser manipulado en una atmósfera inerte y libre de humedad. Se debe tener cuidado con el tetracloruro al añadirse a la solución de alcohol y surfactante porque la reacción es muy exotérmica y se libera inmediatamente vapores muy tóxicos de HCl (Crepaldi y col., 2003)

3.3.2. IMPREGNACIÓN DE HIERRO

El dopaje de dióxido de hierro se realiza por el método de impregnación. Como ya se mencionó antes, cuando el dióxido de titanio se dopa con pequeñas cantidades de hierro puede aumentar su eficacia fotocatalítica, especialmente cuando la relación de Fe/Ti está en el rango de 0.05-0.25% (Zhou y col., 2005). En otro estudio realizado para degradar el 2, 4,6-trichlorophenol se observó que la influencia del dopaje con Fe en la actividad fotocatalítica tenía un máximo de eficiencia Fe/TiO₂ cuando se aumentaba la concentración de hierro hasta 0.5%(masa/masa) (Vijayan y col., 2009). Por ello, en esta investigación se probaron adiciones de 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5% en masa. En la síntesis se prepararon la cantidad de 3.0 g de material mesoporoso de titanio, cantidades diferentes de nitrato férrico (Fe(NO₃)•9H₂O) en por ciento en masa adicionando gota a gota la solución con el catalizador a un valor de pH de 5.0 (con HNO₃ 0.1 M), agitando por 2.5 horas y luego dejando en reposo por 24 horas a temperatura ambiente. Cumplido el tiempo el material se puso a secar a 100°C para evaporar el agua y, finalmente, se calcinó a la misma temperatura que el material mesoestructurado (600°C) por 4 horas (Yu y col., 2009; Zhou y col., 2005).

3.3.3. IMPREGNACIÓN DE TITANIA CON MANGANESO

En la síntesis se prepararon 3.0 g de material para tener un mismo control que con el material de hierro. Para la preparación del proceso de dopaje, se determinaron las cantidades a utilizar de sulfato de manganeso monohidratado, (MnSO₄.H₂O) (0.05, 0.1, 0.3 y 05% en masa). El catalizador se puso en disolución a pH de 2.0 utilizando ácido nítrico (HNO₃ 0.1 M) y se agregó a la solución la sal de manganeso disuelta en agua. Se agitó la mezcla vigorosamente por 2 horas y se dejó en reposo por 24 horas a temperatura ambiente. La solución en reposo se secó a 85°C para obtener un gel. El material ya dopado se calcinó a 600°C por 4 horas (Deng y col., 2011).

3.4. FUENTES DE ILUMINACIÓN PARA LA CARACTERIZACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES

En la investigación realizada en esta tesis se llevaron a cabo experimentos de decoloración de contaminantes modelos usando una solución acuosa preparada del contaminante simulando un agua residual sintética. Se siguió el procedimiento ya establecido en los laboratorios del grupo de Ingeniería y Química Ambientales de la Facultad de Química, empleando lámparas de filamentos metálicos, los cuales emiten luz ultravioleta en el espectro cercano (Barrera-Andrade, 2011, Barrera-Andrade. y col., 2013). Estas lámparas están caracterizadas, son de 9 W de potencia, 12 V. Por su baja intensidad de ultravioleta, las lámparas son eficaces y son seguras para trabajar.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

3.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Se realizaron pruebas de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para evaluar la obtención de estructuras mesoporosas. El equipo de TEM es un

microscopio Marca JOEL 2010 que tiene una potencia de 120 keV con resolución de punto a punto de 1.9 Å. Las muestras de TEM fueron preparadas por dispersión directa del catalizador en polvo en la rejilla de cobre con malla de carbono. Ésta se coloca en un punzón que es el portamuestras y luego es introducido en la cámara del equipo. Hay que esperar unos minutos a que el equipo genere un vacío casi absoluto, para que ningún átomo de aire o partícula interfiera en la lectura. Una vez realizado el vacío el portamuestras es introducido en su totalidad y la muestra es visualizada en la pantalla conforma se da mayor resolución a la muestra (**Figuras 3.7 a 3.9**).



Figura 3.7. a) Imagen izquierda, rejilla de análisis de TEM y b) Imagen derecha, sujetador de rejilla



Figura 3.8. a) Imagen izquierda, porta muestras y b) Imagen derecha, colocación de porta muestras



Figura 3.9. Microscopio electrónico de transmisión

3.5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX)

El análisis de DRX fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, de la Facultad de Química (**Figura 3.10**). El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D500, de 35 kV y 30 mA. Esta técnica resulta útil para determinar la estructura cristalina de un material, ya que cada sólido cristalino presenta un patrón de difracción típico que puede usarse para caracterizarlo. Se puede obtener información sobre la estructura cristalina y tamaño de partícula.



Figura 3.10. Equipo de difracción de rayos X para polvos

Todos los catalizadores fueron sometidos a un análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX) para determinar la presencia de especies cristalinas de dióxido de titanio. También se analizaron los materiales dopados con hierro y con manganeso. El procedimiento para preparar la muestra consistió en (1) colocar el material en la porta muestras de polimetilmetacrilato, (2) presionar el material en polvo para tener una superficie compacta y uniforme en el porta muestras (con una muestra compacta y una superficie uniforme se obtienen lecturas más confiables) y (3) se coloca el porta muestras en la unidad y se comienza el barrido. El equipo utilizado fue un analizador de difracción de Rayos X de polvos, marca Bruker, modelo "D8 Advance" con una placa de Cu K con un longitud de onda (λ) de 1.5406 Å, una fuente de aceleración de voltaje de 40kV y una corriente aplicada de 40 mA. Se llevó a cabo un barrido (2Theta) de 5 a 80°, con un intervalo de velocidad (2Theta) de 0.06° s⁻¹ para identificar cualquier fase cristalina y su respectivo tamaño de cristal.

3.5.3. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

El método se emplea para determinar las siguientes propiedades: (Leofanti y col., 1998)

Área superficial S_{BET} [m²g⁻¹]

Área de microporos S_{μ} [m²g⁻¹]

Volumen total de poros V_{P} [cm³g⁻¹]

Volumen de microporos V_{μ} [cm³g⁻¹]

Diámetro de poro de adsorción [Å]

La fisisorción proporciona información sobre las características texturales de un material. La adsorción puede ser fisisorción (no hay enlaces químicos presentes) o quimisorción (se forman enlaces entre la superficie del absorbente y la fase fluida adsorbato). Se realiza el procedimiento a bajas temperaturas de un gas como el nitrógeno y es útil para determinar el área superficial de un sólido (Peñaloza-Orta, 2012).

El método de fisisorción utilizado para determinar el área superficial; es el método volumétrico que mide la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie, como función de la presión del gas. Esta técnica tiene como fundamento el concepto propuesto por Brunauer Emmet y Teller (Brunauer y col., 1938; Durán-Gutiérrez, 2012).

Un material poroso puede contener uno o más grupos de poros. Los poros se clasifican dependiendo su tamaño:

1. Microporos (dimensiones < 2 nm), ultramicroporos (dimensiones < 0.7 nm),
2. Mesoporos (2 nm $<$ mesoporos < 50 nm)
3. Macroporos (dimensiones > 50 nm)

Los poros pueden tener formas regulares o, más comúnmente formas irregulares. Las formas regulares usadas para representar la geometría de un poro son; cilíndricas, cuadradas o esféricas, siendo la geometría cilíndrica la más usada para representar y analizar la porosidad de un material.

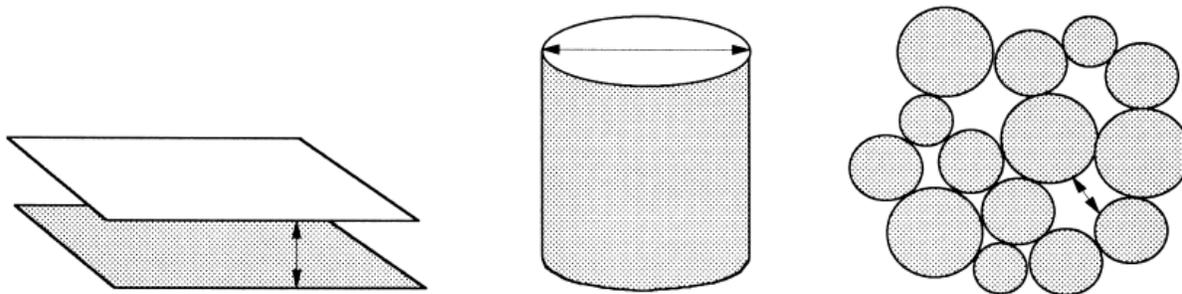


Figura 3.11. Representaciones más comunes de porosidad, izquierda forma cuadrada, centro forma cilíndrica y derecha forma esférica (Leofanti y col., 1998)

La caracterización de un material por su textura porosa es una propiedad importante a determinar para los catalizadores, Los sólidos porosos pueden tener un área superficial mucho mayor que al correspondiente a su superficie externa, debido a la suma del área superficial de los poros internos. Puede haber catalizadores cuyo valor de área superficial total vaya desde 1 hasta 1000 m^2/g , mientras que, su área superficial externa está en el rango de 0.01-10 m^2/g . El conocimiento de la morfología es útil para comprender cómo podría ser el comportamiento del material cuando se pone en una reacción. Además, los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie de un catalizador. Por ello, la actividad catalítica de un material depende fuertemente del área superficial en contacto durante la reacción. Las características morfológicas de interés son el área superficial, volumen de poro y tamaño de poro. El método de adsorción empleando nitrógeno es la técnica más ampliamente utilizada para determinar el área superficial y caracterizar la morfología de los poros (Leofanti y col., 1998).

TIPOS DE ISOTERMAS

Con esta información se puede clasificar la textura porosa de un material, de acuerdo con la IUPAC, en 6 tipos de isotermas, siendo cuatro las más comunes que se muestran a continuación en la **Figura 3.12**.

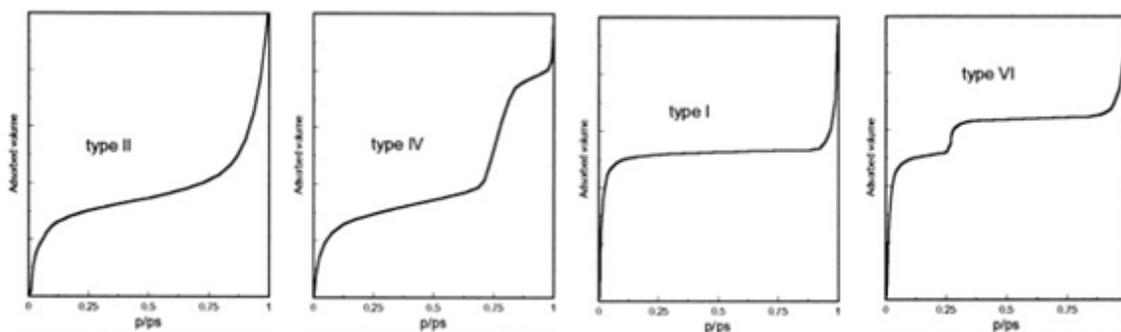


Figura 3.12. Tipos de isothermas de adsorción usualmente encontrados en el análisis de adsorción de nitrógeno (Leofanti y col., 1998).

- Macroporos (tipo II). El proceso predominante es la formación de una monocapa de adsorbato a bajas presiones relativas, mientras que a altas presiones relativas la formación de una multicapa se lleva a cabo: El grosor de la capa de “adsorbato” se incrementa progresivamente hasta alcanzar el punto de presión de condensación. Si la presión de la formación de la monocapa es baja, la interacción entre el “adsorbato” y el “absorbente” es fuerte. Sin embargo, la formación de la monocapa y multicapa muchas veces se encima o traslapa.
- Sólidos mesoporosos (tipo IV). A bajas presiones relativas el proceso no difiere mucho de la formación de una monocapa como en los macroporos. A altas presiones relativas la adsorción de mesoporos predomina en la formación de una multicapa hasta que se alcanza el punto de condensación, dando un rápido incremento en el volumen de adsorción. Muchos de los óxidos se comportan de esta manera y casi todos los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.
- Sólidos microporos (tipo I). La adsorción ocurre también a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del absorbente y el adsorbato. Para completar el proceso de adsorción requiere de un pequeño incremento en la presión relativa para favorecer la interacción entre las moléculas adsorbidas. En este caso, el llenado del poro se lleva a cabo sin la condensación capilar en una región de presión relativa (<0.3). En este punto el proceso es indistinguible de la formación de la monocapa. Una vez que los microporos están llenos, la adsorción continúa con la superficie externa, siguiendo un comportamiento como el descrito para los macro o mesoporos. Típico del carbón activado y zeolitas.
- Sólidos ultramicroporosos (tipo VI). La presión relativa a la cual la adsorción se lleva a cabo depende de la interacción adsorbente-adsorbato. Si la interacción es pequeña se puede esperar un comportamiento de escalón. Cada escalón depende de la interacción que se forme con el adsorbente. Como en las zeolitas, sólo se observa la formación de un escalón en la adsorción. Con los silicatos se observan dos escalones.

Las isothermas III y V son de poco interés, pero el tipo IV es de importancia ya que presenta el fenómeno de histéresis, es decir, la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como en la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite, de hecho, determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.

TIPOS DE HISTÉRESIS

Existe la desorción del “adsorbato” cuando se alcanza la saturación. Ocurre en sentido opuesto a la adsorción pero se da una evaporación del “adsorbato” desde los poros. Usualmente se lleva a cabo a presiones relativas bajas en las que se da una condensación capilar y da como resultado la histéresis. La histéresis puede tener 4 tipos y depende de la forma que tenga el poro (**Figura 3.13**). Esta clasificación es de acuerdo con la IUPAC.

1.- Tipo H1 y H2. Este tipo de histéresis consiste en partículas cruzadas por canales cilíndricos o aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos, los poros pueden tener uniformidad de tamaño y forma (H1) o no tener ni forma ni tamaño uniforme (H2). La histéresis se atribuye usualmente a la diferencia de abertura de poro y cuerpo de poro.

2.- Tipo (H3) y (H4). Estas histéresis se encuentran usualmente en sólidos que consisten de agregados o aglomerados de partículas formadas en cuadrícula, con forma y tamaño definido (tipo H4) o sin forma ni tamaño definido (H3). La histéresis generalmente se debe al comportamiento diferente de adsorción y desorción.

3.- No presentan histéresis. Éste es el caso de poros tapados, con forma de cono o con bordes. Si los catalizadores tienen poros irregulares solamente se puede observar sólidos con una muy reducida histéresis.

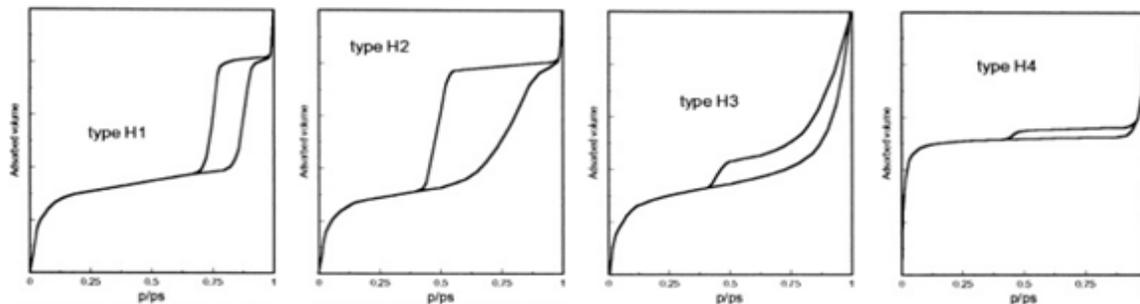


Figura 3.13. Descripción de los cuatro tipos de histéresis encontrados en isothermas de adsorción de nitrógeno (Leofanti y col, 1998)

Se realizó la prueba de adsorción de nitrógeno en un equipo marca Quantachrome Modelo Autosorb Automated Gas Sorption (**Figura 3.14**). El procedimiento de preparar la muestra consiste en calentar la muestra a 200°C por 6 horas (Thieme y Schüth, 1999, Yang y col., 1999) hasta que la muestra se desgasifique, el equipo Quantachrome confirma la desgasificación al obtener una presión de vacío del orden de 1.33×10^{-4} Pa, para eliminar cualquier posible traza de algún gas adsorbido en la superficie de la muestra (Durán-Gutiérrez, 2012). Una vez preparada y alcanzado el vacío necesario, se lleva la muestra a una temperatura de 77 K, que es la temperatura a la cual el nitrógeno es líquido. Entonces se le hace pasar un flujo de nitrógeno que rápidamente se va condensando en las porosidades por capilaridad hasta llenar con una monocapa todas las porosidades. Si se sigue aumentando la presión se forma una segunda capa y, si se sigue incrementando, hasta que ocurra la condensación capilar donde toda la porosidad se cubre de nitrógeno. Una vez que se alcanzó la presión de condensación capilar, la presión es retirada y sucede el proceso inverso de desorción. Se graficaron los datos de curvas de adsorción-desorción, llamadas “isothermas”. Con estos datos se pudo establecer el área superficial medida en metros cuadrados por cada gramo que posee cada muestra utilizando la metodología BET (por sus autores Brunauer, Emmett y Teller, como ya se dijo).



Figura 3.14. Equipo de análisis BET Marca Quantachrome

Para el cálculo de tamaño de poro se utilizó el método *BJH* (siglas también por los autores que lo desarrollaron, Barrer, Joyner y Halenda, 1951) y se conoce por su nombre en inglés: *mesopore volumen and mesopore size distribution*. Este método, al igual que otros, está basado en la ecuación de Kelvin y se desarrolló para explicar y describir el proceso de adsorción-capilar que ocurre al condensarse el “adsorbato” en el mesoporo. El método fue propuesto en su inicio por los autores mencionados. Este método tiene ventajas y desventajas. Es el más ampliamente usado incluso, está aceptado por la ASTM como método estándar (4641/87). El modelo se basa en un concepto simple, donde la condensación capilar en las porosidades ocurre en la región de presiones entre $0.42 < P/P_s < 0.98$). Dicha presión se incrementa causando que se forme una capa cada vez más gruesa del “adsorbato” sobre las paredes del poro hasta saturarlo. Este modelo propone que la forma de las porosidades son cilíndricas, al tener esta forma se pueden determinar dimensiones de los radios de los poros. Para aplicar este método, se grafica la distribución de volumen de poro contra tamaño de poro.

3.5.4. CARACTERIZACIÓN POR FT-IR

El análisis de FTIR siglas en inglés para (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) fue realizado en los laboratorios de la USAI con un equipo espectrofotómetro de IR, Marca Perkin Elmer, Modelo Spectrum 400 para FT-IR/FT-FIR, con un accesorio Universal ATR Sampling Accessory para analizar muestra en polvo de manera directa sin necesidad de preparar una pastilla de bromuro de potasio KBr, una pequeña cantidad de muestra en polvo es colocada en un orificio donde la muestra es leída. El equipo realiza 40 mediciones para obtener un promedio del espectro en % de transmitancia. La (**Figura 3.15**) muestra el equipo de FTIR.



Figura 3.15. Equipo de FTIR Marca Perkin Elmer, Modelo Spectrum 400.

3.5.5. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis

Las medidas de reflectancia difusa de un semiconductor, se analizan usando el modelo de Kubelka-Munk (1931). Es ampliamente usado para determinar la banda prohibida a partir de las medidas de reflectancia difusa. La medición de la reflectancia difusa utilizando un espectrómetro de UV-visible es una técnica estandarizada para obtener las propiedades de absorción. El material en polvo debe ser suficiente grueso para que toda la luz incidente sea adsorbida por el material o dispersada antes que alcance la base del portamuestras. Se utiliza un portamuestras con un espesor de 1-3 mm (Murphy, 2007).

3.6. ESQUEMA DE EXPERIMENTACIÓN

Los pasos del esquema de experimentación fueron (**Figuras 3.16 y 3.17**):

- La solución acuosa del colorante se preparó a partir de una solución madre de 1000 mg/L. De ésta se obtuvo una alícuota de 20 mL y para tener una concentración de 40 mg/L (conc. 0.060 mM) en 500 mL. Se trabajó con esta concentración en las reacciones de decoloración.
- El pH se modificó para ajustar el pH ácido con HNO_3 0.5 N y para pH alcalino con NH_3OH al 10% masa.
- Primero se utilizó un recipiente de vidrio para recrear un reactor tipo intermitente, se cubrió para aislarlo de otra fuente de luz que no sea la de la lámpara UV-Vis.
- Se utilizó una plancha de agitación para mantener en suspensión el catalizador.
- Las lámparas de fuente de luz negra UV-A se sumergieron en la suspensión acuosa.

3.7. PRUEBAS DE DECOLORACIÓN Y DE DEGRADACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE AZUL REACTIVO 69

Para corroborar el efecto de los materiales catalíticos sintetizados se hicieron pruebas de medición de la decoloración usando un espectrofotómetro Cintra 5 de la empresa GBC Scientific Equipment. Las muestras se tomaron cada 15 minutos durante 120 minutos y cada 30 minutos en los siguientes 120 minutos (4 horas en total). Dado que el volumen total del reactor era de 500 mL. Se tomaban 8 mL de muestra, se centrifugaba para separar el catalizador y ser analizada por espectrometría de UV a ($\lambda = 600$ nm). Después del análisis las muestras eran devueltas al reactor para mantener un volumen siempre constante.

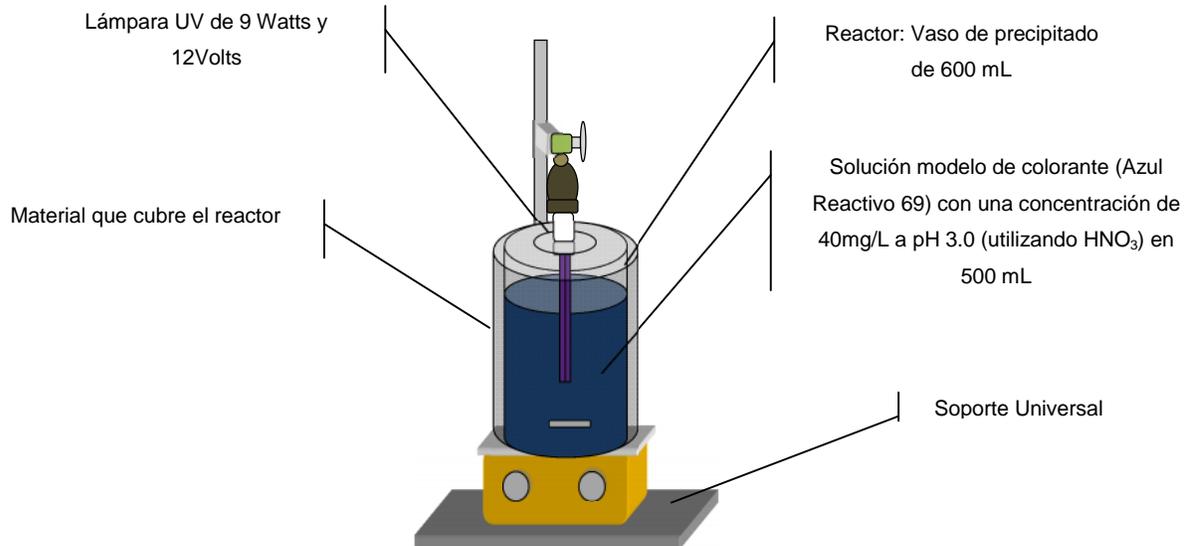


Figura 3.16. Esquema que representa el montaje de los reactores fotocatalíticos



Figura 3.17. Reactores fotocatalíticos utilizados para decolorar las soluciones acuosas del Azul Reactivo 69

3.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

En el análisis estadístico, para conocer la prededucibilidad de los resultados, los experimentos se realizaron por duplicado o por triplicado. Se analizaron estadísticamente los resultados con la media aritmética y la desviación estándar. También se utilizó una medida de coeficiente de variación para hacer referencia a la relación entre el tamaño de la media aritmética y la desviación estándar. La media aritmética es igual a la suma de todos los valores dividida entre el número de muestras sumadas:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a^i \quad (3-1)$$

La desviación estándar es una medida que muestra el grado de dispersión de una serie de datos respecto del valor promedio. Mientras mayor sea la dispersión de los datos respecto de la media, se tendrá una menor precisión o confiabilidad en el experimento:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (3-2)$$

El coeficiente de variación (C.V.) es la relación entre la desviación típica o estándar y el promedio. Su fórmula puede expresarse como porcentaje, mostrando así una mejor interpretación porcentual del grado de variabilidad de los datos. A menor valor de C.V. mayor homogeneidad en los valores de la variable.

$$C. V. = \frac{\sigma}{|\bar{X}|} \quad (3-3)$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS SINTETIZADOS

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión realizadas muestran que los materiales sintetizados tienen una estructura mesoporosa. Las **Figuras 4.1 (a) a (f) y 4.1 (g) a (i)** presentan la información sobre la estructura del catalizador en las micrografías Ti001 y Ti003 y se discuten los resultados obtenidos. Los resultados de difracción de rayos de polvos (DRX) del material de TiO_2 calcinado con cuatro temperaturas de calcinado (400, 500, 600 y 700°C) se presentan en las **Figuras 4.2** y un resumen comparativo de los tamaños de cristal de todos los catalizadores utilizados se muestra en la **Figura 4.4**. En los difractogramas de hierro y manganeso no se observan ninguna característica adicional y se presentan en el **Anexo 2**. De los análisis de espectroscopia por Transformada de Fourier en el Infrarrojo (FT-IR), los datos obtenidos se presentan en las **Figuras 4.5 a 4.7**. Los análisis de área superficial se presentan en las **Figuras 4.8 a 4.14**. Por último los análisis de Reflectancia Difusa se presentan en con las **Figuras 4.15 y 4.16**.

A continuación se presentan y discuten estos resultados.

4.1.1. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En la Figura 4.1, los incisos (a) al (f) pertenecen a la micrografía Ti001; los incisos (g) al (i) pertenecen a la micrografía Ti003. Ambos catalizadores fueron sintetizados bajo el mismo procedimiento, mencionado anteriormente en el punto 3.3. Sin embargo, se observan dos estructuras diferentes.

En la primera micrografía, Ti001, se ven estructuras delgadas formadas por filamentos huecos con dimensiones de menos de 5 nm de diámetro. Estas estructuras de filamentos al condensarse forman una estructura compacta llamada mesoestructura. En esta micrografía Ti001 incisos (b) y (c) puede observarse que, debido a la rápida auto-condensación, las estructuras no toman un arreglo uniforme y ordenado.

Estas estructuras de filamentos al condensarse forman una estructura compacta llamada mesoestructura. En esta micrografía Ti001 (a), (b), (c), (d) (e) y (f) puede observarse que, debido a la rápida auto-condensación por la humedad formada en el medio, las estructuras no toman un arreglo uniforme y ordenado, sino por el contrario, forman un aglomerado denso y no uniforme.

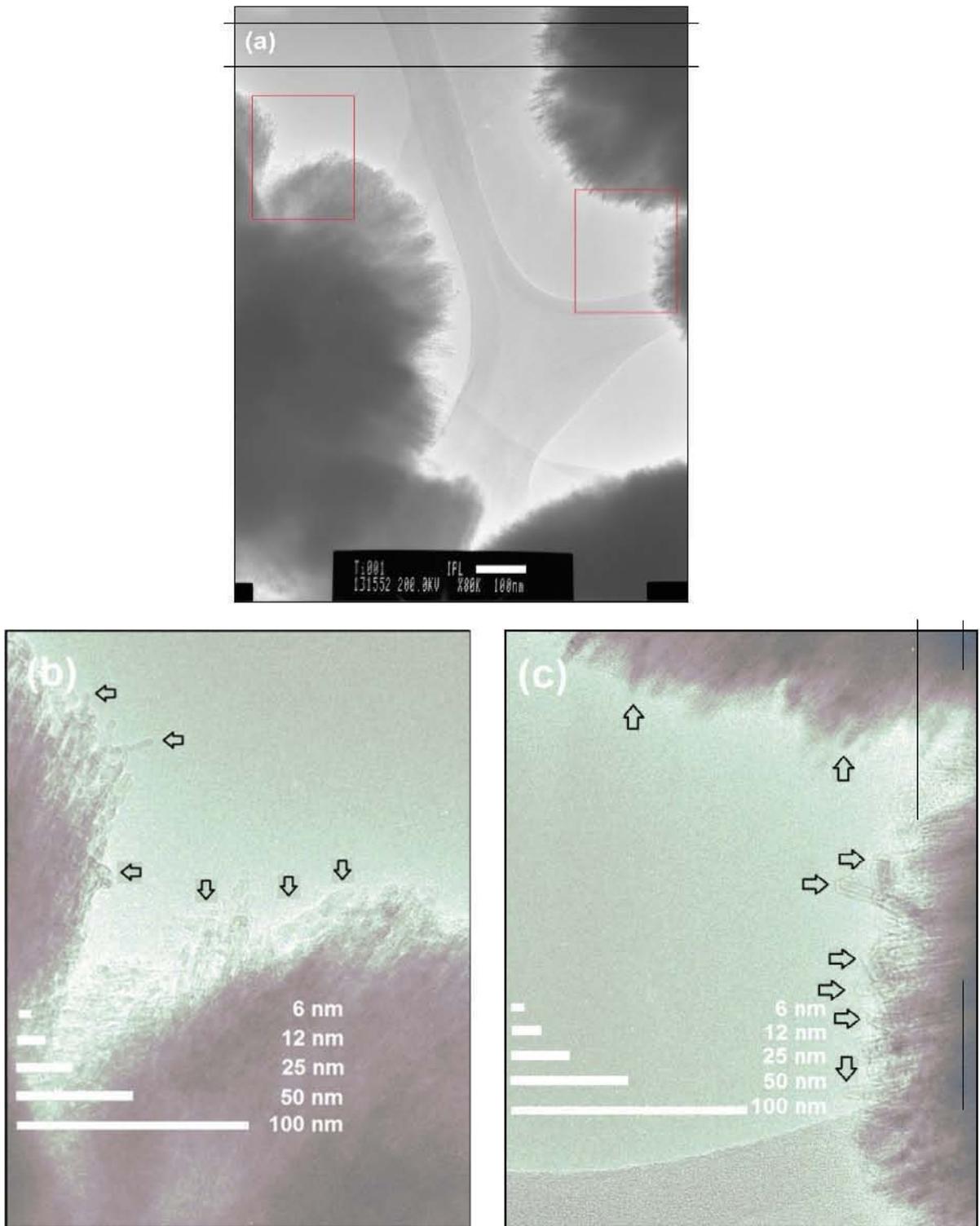


Figura 4.1. a) imagen arriba, micrografía Ti001 con una resolución de 100 nm, b) imagen izquierda abajo, ampliación de la primera imagen donde se observan estructuras filamentosas señaladas con flechas, c) imagen derecha abajo ampliación de la primera imagen se observan otras estructuras filamentosas aglomeradas de entre 5-6 nm de diámetro

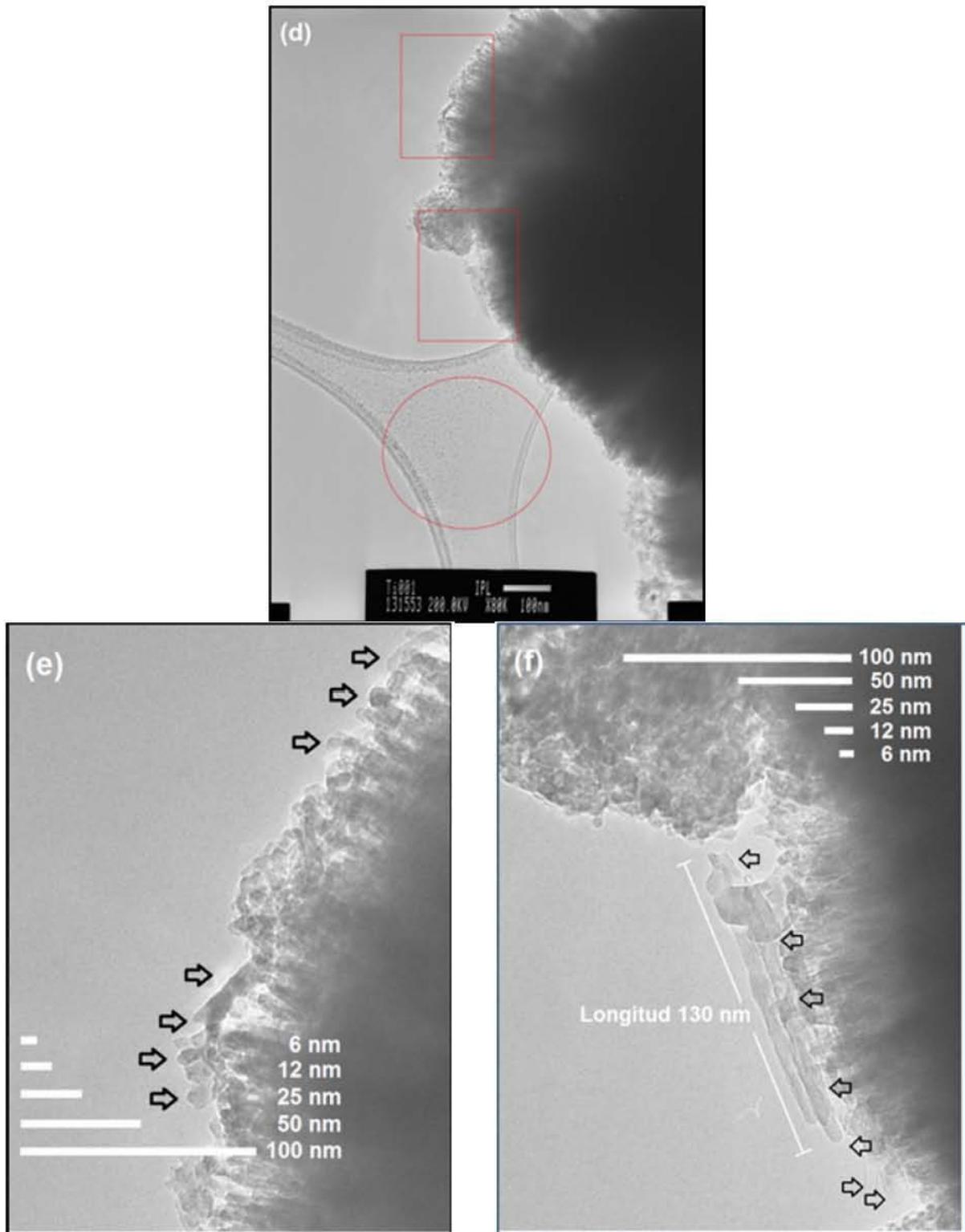


Figura 4.1. d) imagen arriba, micrografía Ti001 con una resolución de 100nm, e) imagen izquierda abajo, ampliación de la primera imagen, se observan estructuras filamentosas, f) imagen derecha abajo, ampliación de primera imagen, se observa una estructura filamentososa de 130 nm de longitud y 5-6 nm de diámetro

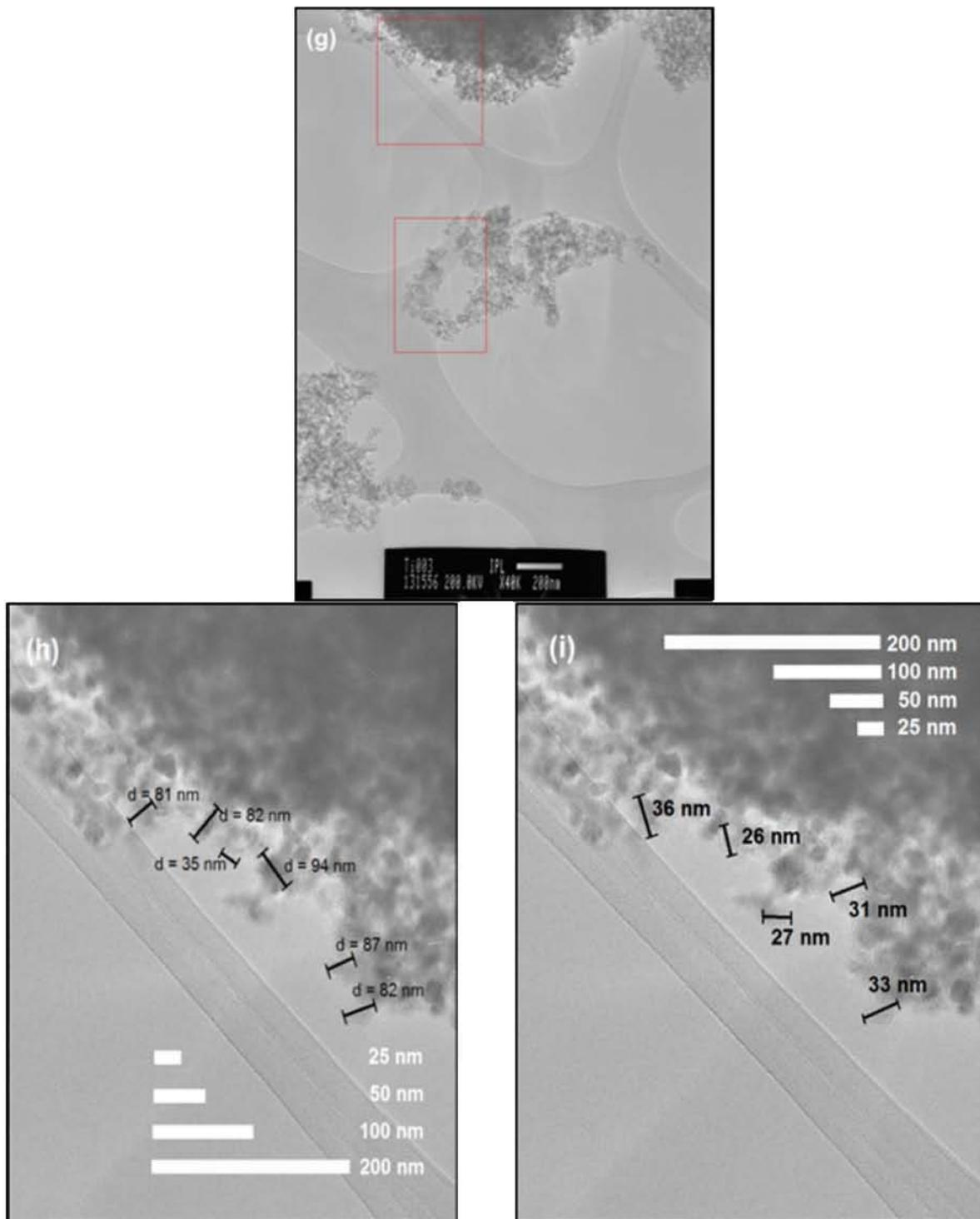


Figura 4.1. g) imagen arriba, micrografía TiO₂ con una resolución de 200 nm, h) imagen izquierda abajo, aplicación de la primera imagen, con tamaños de cristal entre los 31 a 81 nm, i) imagen derecha abajo, ampliación de la primera imagen, entre los 27 a 36 nm

En la micrografía Ti003, mostrada en la Figura 4.1 incisos (g) a (i), no se formó ninguna estructura pese a que se siguió la misma ruta de síntesis de materiales mesoporosos por el proceso sol-gel. La formación de estructuras cristalinas de mayor tamaño de unos 27-81 nm de diámetro, se debe a la rápida hidrólisis del precursor de titanio. Esta hidrólisis se debe a la presencia de agua en el medio de la disolución el cual impide que la formación ordenada de cristales de menor tamaño.

La humedad relativa en la que esta estructura puede formarse debe ser menor a 60%. Por eso se recomienda hacer todo el proceso de síntesis en un medio inerte para que no reaccione instantáneamente el precursor de titanio con la humedad del medio.

4.1.2. RESULTADOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX)

Primero se analizaron 4 muestra de catalizador sin dopar de TiO_2 con diferentes temperaturas de calcinado por 4 horas a 400, 500, 600 y 700°C. Los difractogramas se muestran en la **Figura 4.2** y, en todos ellos aparece una banda intensa a 25.281°, además de otras señales a 36.94, 37.80, 38.57, 48.04, 53.89, 55.89, 62.11, 68.76, 70.30° que corresponden a la fase cristalina “anatasa” (Tarjeta No. 21-1272 JCPDS). A las señales mostradas de la fase cristalina “anatasa” se le asignan los siguientes números 101, 103, 004, 112, 200, 105, 211, 213, 204, 116, 220, 107, 215, 301. En los difractogramas a 600 y 700°C aparecen dos señales de baja intensidad a 26.90 y 43.70° correspondiente a una segunda fase cristalina, “rutilo” (Tarjeta No. 21-1276 JCPDS). Se asignan los siguientes números 110, 210 (Masuda y Kato, 2009). No hay señales de la fase cristalina “brookita”.

Se observa una aglomeración significativa de las nanopartículas de dióxido de titanio porque hay un crecimiento grande en el tamaño de cristal conforme se aumenta la temperatura de calcinado. El área superficial decrece con el incremento en la temperatura. Esto es debido al colapso de la estructura porosa y el crecimiento del tamaño de partícula (Loryuenyong y col., 2012). Al igual que en otros trabajos como el de Petrovi y col. (2012), la muestra solamente contiene en su mayoría cristales de la fase anatasa y es hasta los 600 y 700°C, que se muestra una ligera transformación de fase de anatasa a rutilo. En este artículo de Petrovi y colaboradores (2012) concluyen que el tiempo de la gelación influyó en la formación de únicamente la fase anatasa así como las temperaturas de calcinado.

Al igual que en el trabajo mencionado en el párrafo anterior, Tanaskovi y col. (2009) obtuvieron un estructura mesoporosa con un área superficial de 47.5 a 49.8 m^2/g y un diámetro de poro de 12.9 a 11.7 nm. Los autores utilizaron dos diferentes tiempos de gelación, de 3 horas y de 30 horas. Observaron que hay una estrecha relación entre el tamaño de poro y el tiempo de gelación. Cuando se incrementa el tiempo de gelación el tamaño de poro disminuye. Otra correlación con el tamaño de cristal y tamaño de poros, es el tamaño de cristal, que se incrementa conforme el tamaño de poro disminuye.

Por otro lado, Luo y col. (2003) concluyeron que la selección del disolvente es determinante en la composición de la fase cristalina o mezcla de fases y, además, puede controlarse. La formación de anatasa y rutilo está relacionada con la acidez durante la síntesis. La disolución del TiCl_4 en alcohol es exotérmica y genera HCl gaseoso y otros compuestos cloro-alcóxidos.

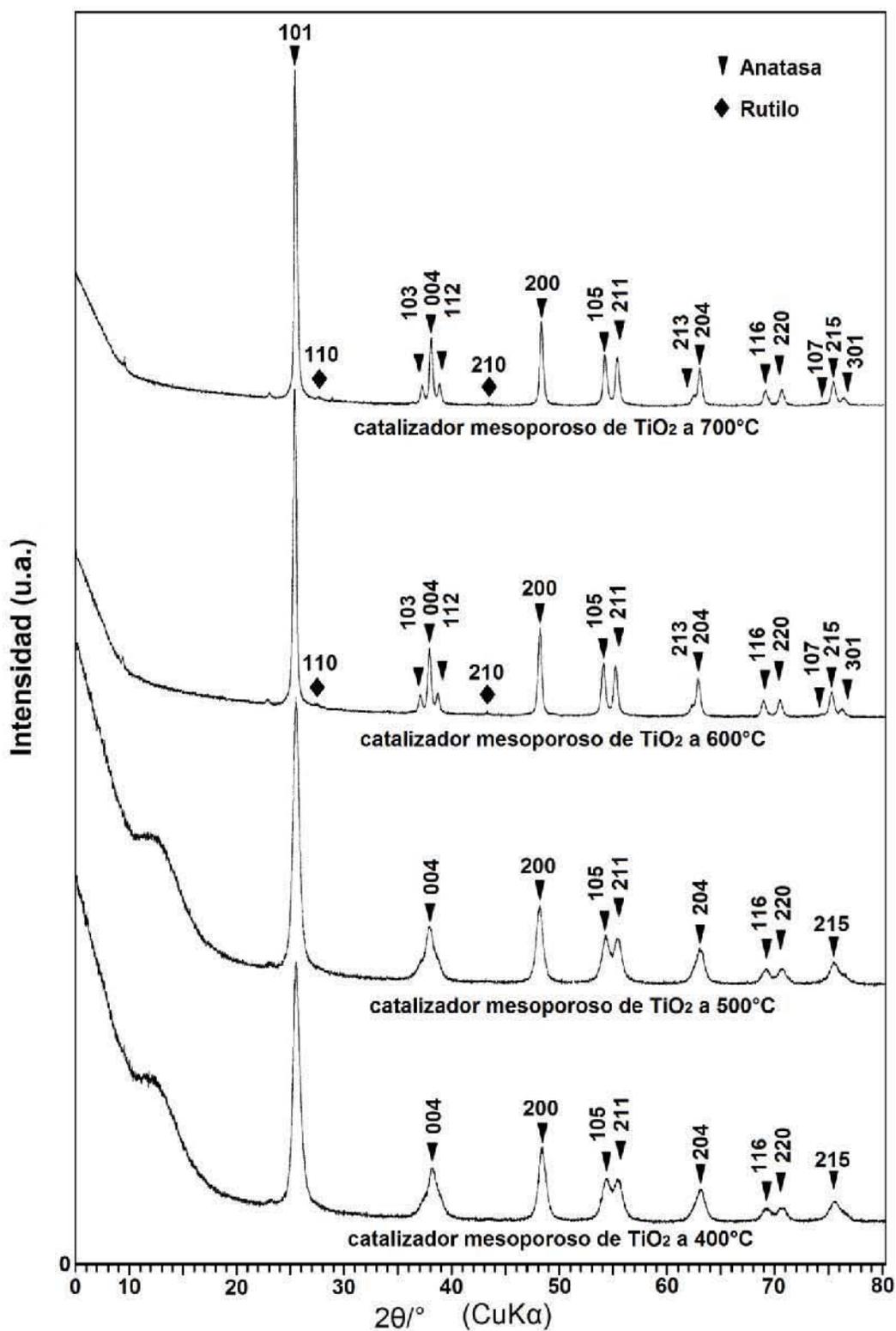


Figura 4.2. Difracción de rayos X de polvos (DRX) de catalizadores de dióxido de titanio sin dopar con cuatro diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 700°C)

Si se realizan las síntesis con diferentes alcoholes (etanol, propanol, 1-butanol, 1-octanol), su acidez es más baja, comparada con el agua. Estos autores concluyeron que, con el incremento en los carbonos de los alcoholes, hay una interferencia estérica con los grupos para remplazar el Cl, así que se tiene más Cl en el sistema y no es liberado como gas. El paso siguiente es la formación de cloroalcoxidos y, en este paso, se producen agua y HCl. Pero, en esta etapa, el HCl se disuelve fácilmente en el agua. Como el ácido se queda en el sistema, el valor de la acidez aumenta con el número de carbonos. Bajo todo el argumento anterior se puede sugerir que la baja acidez favorece la formación de anatasa y, mientras mayor acidez se tenga, se favorece la formación de rutilo. La formación de la fase brookita aún no se entiende muy bien.

Los materiales dopados no mostraron señales correspondientes a hierro o manganeso. Se ha reportado que cuando son concentraciones bajas (0.05, 0.25, 0.5 hasta 2.5% masa/masa) de Fe_2O_3 o Fe_xTiO_y no son encontradas en los difractogramas (Yu y col., 2009). Otra razón es porque el radio atómico de Ti^{4+} (0.68 Å) y Fe^{3+} (0.64 Å) son casi iguales. Más aún, los iones de Fe^{3+} pueden entrar en la estructura cristalina del dióxido de titanio y localizarse en los intersticios y ocupar algunos de los sitios de la red cristalina de TiO_2 (Zhou y col., 2005). En el mismo caso, no se detectó ningún pico correspondiente al manganeso, puede ser por alto grado de dispersión de la especie o la incorporación del Mn en la matriz de TiO_2 debido a su tamaño similar entre el radio iónico del Mn^{3+} (0.66 Å) y Ti (0.68 Å) (Othman y col, 2007).

En el difractograma de TiO_2 con diferentes temperaturas de calcinado se observan un incremento y estrechamiento en la señal más intensa de la fase cristalina correspondiente al pico (101) a 25.281° , conforme aumenta la temperatura de calcinado. Esto es debido a que la conformación amorfa de la estructura mesoporosa sufre una transición y subsecuente crecimiento de la estructura cristalina. Una estructura amorfa de TiO_2 se convierte en TiO_2 tipo anatasa alrededor de los 400°C , creciendo aceleradamente el tamaño de cristal conforme aumenta la temperatura entre los 500 a 600°C , como se observa en la señal cada vez más intensa del pico (101) (Yu y col., 2004).

Las dimensiones del cristal se pueden estimar con las intensidades de la señales para anatasa (101) con la ecuación de Scherrer. Se tiene conocimiento que la fase anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica que las otras dos fase "Brookita" y "Rutilo". Sin embargo, su actividad fotocatalítica es menor que la de la mezcla de fases "Anatasa" y "Rutilo" (Shao y col., 2008; Yu y col., 2003). La ecuación usada es:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (4-1a)$$

$$dA = \frac{(0.9)(1.5406\text{Å})}{(B - b)(\cos 12.64^\circ)} = \quad (4-1b)$$

- k = constante o factor de forma del cristal (se supone el valor de 0.9 para una forma esférica)
- = longitud de onda del rayo de difracción X (Cu K 1.5406 Å)
- = es el ancho de la altura máxima del pico de intensidad (siglas en inglés para *full width at half maximum*, FWHM) menos el valor estándar de la señal del equipo
- b = valor estándar de la señal del equipo (0.12)
- = ángulo de difracción de Bragg.

La **Tabla 4.1** muestra el tamaño de poro para materiales de TiO_2 sin dopar y la **Tabla 4.2** presenta el tamaño de poro para los materiales dopados con hierro. En la **Tabla 4.3** se dan los tamaños de poro para los materiales dopados con manganeso. El tamaño de cristal se hizo con base en el pico más intenso de anatasa (101).

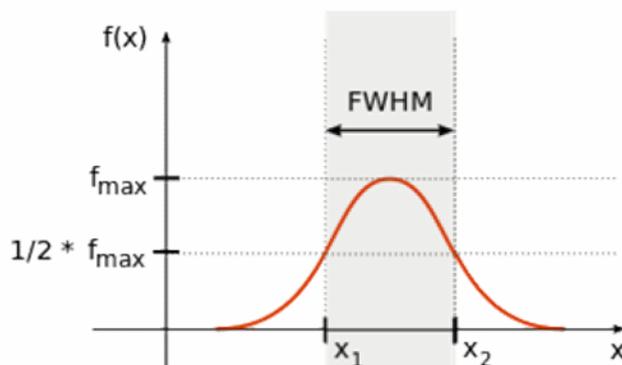


Figura 4.3. Ancho de la altura máxima del pico (*FWHM*, en inglés)

Tabla 4.1. Tamaño de poro para materiales de TiO_2 sin dopar

Temperatura de calcinado T_c	Pico para cálculo de tamaño de cristal	Posición del pico en ($^{\circ}2$)	" $B_{\text{observada}}$ " $FWHM$ ($^{\circ}2$)	" $b_{\text{estándar}}$ " del equipo $FWHM$ ($^{\circ}2$)	Anatasa d_A (nm)
TiO_2 a 400°C	(101)	25.281	0.75	0.12	12.93
TiO_2 a 500°C	(101)	25.281	0.65		15.37
TiO_2 a 600°C	(101)	25.281	0.40		29.10
TiO_2 a 700°C	(101)	25.281	0.22		81.48

Tabla 4.2. Tamaño de poro para los materiales dopados con hierro

Temperatura de calcinado T_c	Pico para cálculo de tamaño de cristal	Posición del pico en ($^{\circ}2$)	$B_{\text{observada}}$ $FWHM$ ($^{\circ}2$)	$b_{\text{estándar}}$ del equipo $FWHM$ ($^{\circ}2$)	Anatasa d_A (nm)
TiO_2Fe 0.05%	(101)	25.281	0.45	0.12	24.69
TiO_2Fe 0.1%	(101)	25.281	0.44		25.46
TiO_2Fe 0.3%	(101)	25.281	0.43		26.29
TiO_2Fe 0.5%	(101)	25.281	0.41		28.10

Tabla 4.3. Tamaño de poro para los materiales dopados con manganeso

Temperatura de calcinado T_c	Pico para cálculo de tamaño de cristal	Posición del pico en ($^{\circ}2$)	$B_{\text{observada}}$ $FWHM$ ($^{\circ}2$)	$b_{\text{estándar}}$ del equipo $FWHM$ ($^{\circ}2$)	Anatasa d_A (nm)
TiO_2Mn 0.05%	(101)	25.281	0.49	0.12	22.02
TiO_2Mn 0.1%	(101)	25.281	0.47		23.28
TiO_2Mn 0.3%	(101)	25.281	0.46		23.97
TiO_2Mn 0.5%	(101)	25.281	0.45		24.69

Como puede observarse en la **Figura 4.4** se observa un patrón definido con el aumento en la temperatura. El tamaño de cristal aumenta considerablemente dando lugar a la fractura y colapso de las porosidades. También, conforme se aumenta la concentración de dopaje de hierro y manganeso, hay una tendencia al crecimiento del cristal.

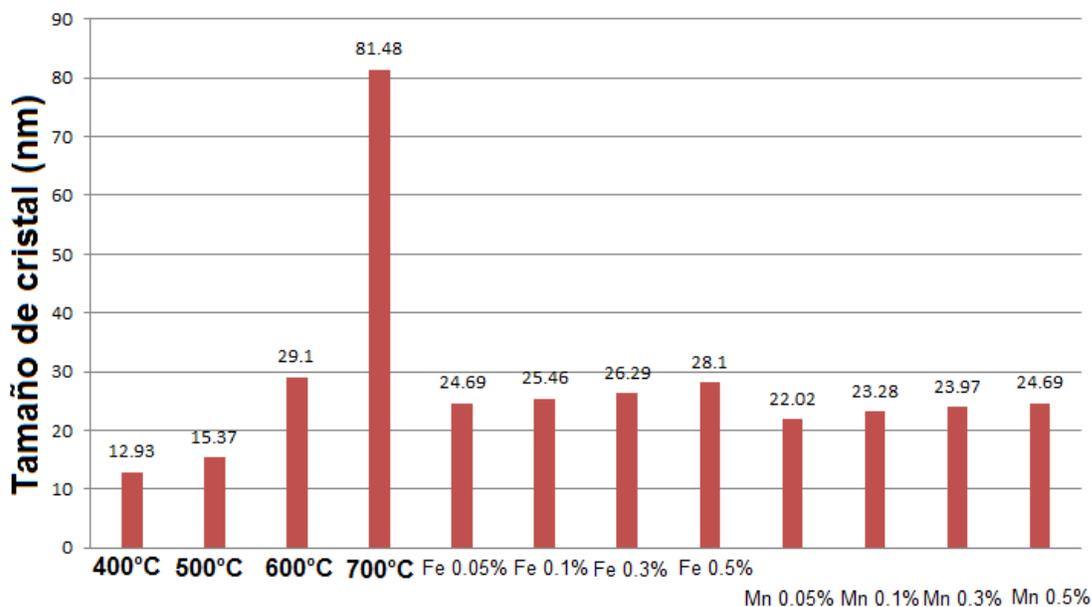


Figura 4.4. Comparativo de tamaños de cristal según el incremento en la temperatura y en la concentración de hierro y manganeso

4.1.3. RESULTADOS DE FTIR

El análisis fue realizado por medio del equipo que aplica la Transformada de Fourier IR (*FTIR* en inglés). El análisis infrarrojo puede dar alguna información respecto a la estructura de material. Esta técnica involucra el análisis de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de una molécula. El espectro de infrarrojo de un compuesto es, esencialmente, la superposición de las bandas de absorción de los grupos funcionales que la constituyen. Las interacciones débiles con los átomos circundantes a la molécula le confieren un patrón individual, lo cual permite identificar los grupos funcionales en un compuesto y la naturaleza de especies adsorbidas en el sustrato.

Los picos de adsorción entre 3400 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} corresponden a las bandas de grupos hidroxilo o agua. Las señales por debajo de 500 cm^{-1} corresponden a las bandas de vibración entre el Ti-O-Ti y Ti-O. Se compararon con el espectro de TiO_2 puro. Las señales a 460 , 620 y 910 cm^{-1} en el rango de 400 a 1000 cm^{-1} son señales que vienen de la fase anatasa (Ivanova y Harizana, 2001).

Las **Figuras 4.5 a 4.7** presentan los espectrogramas obtenidos para la titania sin dopar y para los materiales dopados con hierro y con manganeso.

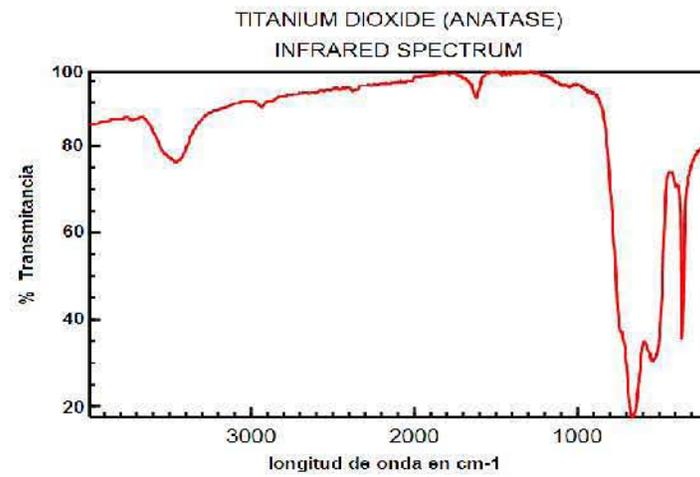


Figura 4.5. Espectro de FT-IR de dióxido de titanio

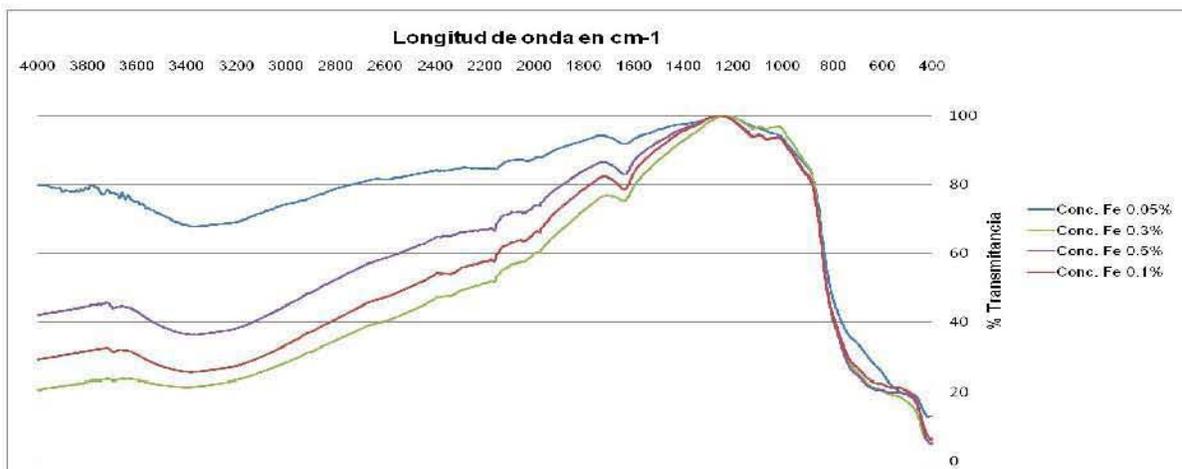


Figura 4.6. Espectro de FT-IR de los materiales dopados con hierro

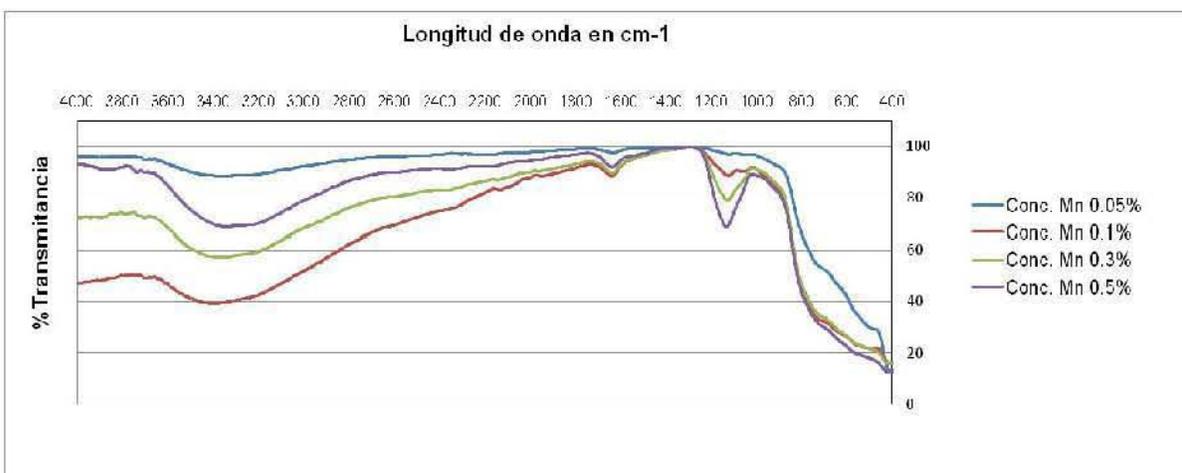


Figura 4.7. Espectro de FT-IR de los materiales dopados con manganeso

4.1.4. RESULTADOS DE BET

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas en la **Figura 4.8** pertenecen a los catalizadores mesoporosos de TiO_2 sin dopar. Estos catalizadores se calcinaron a cuatro diferentes temperaturas 400, 500, 600 y 700°C.

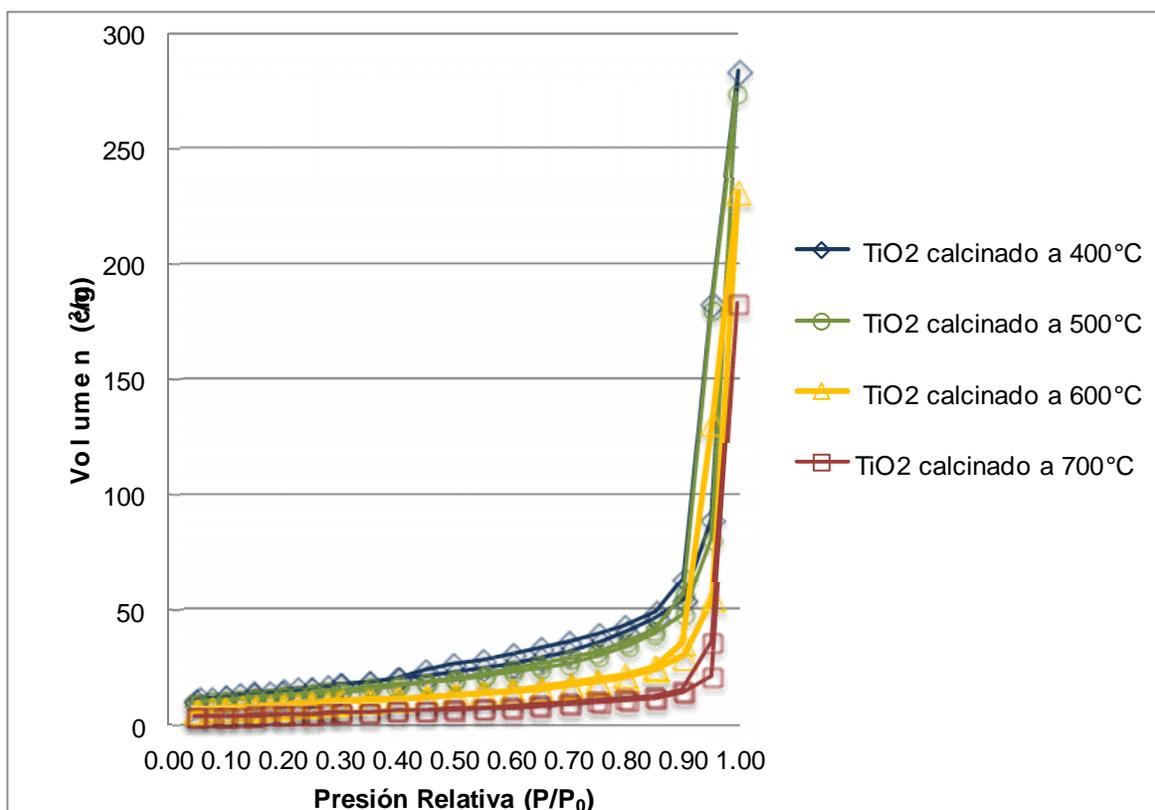


Figura 4.8. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en los catalizadores mesoporosos de TiO_2 a cuatro diferentes temperaturas de calcinado

Las isothermas de adsorción-desorción muestran un comportamiento de isoterma tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. En la **Figura 4.9** se puede definir mejor la isoterma del material calcinado a 400°C. En esta isoterma se observa una pequeña histéresis en el intervalo de entre 0.4 a 0.9 P/P_0 confirmando que se trata de un material mesoporoso. La histéresis es de tipo 3.

Se obtuvieron los diámetros de poro por el método de BJH (1931). En la **Figura 4.10** se muestra claramente que no hay uniformidad en el tamaño de poro, sino que existen diferentes tamaños de diámetro de poro presentes en el material. El intervalo de promedio más robusto de diámetro de poro se encuentra comprendido entre los 150-250 Å, es decir, unos 15 a 25 nm.

De la **Tabla 4.4** y la **Figura 4.10** se observa que el catalizador con una mayor área superficial es el calcinado a 400°C con un área de $55.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y al incrementar la temperatura de calcinado su área superficial se ve disminuida hasta $16.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se calcinó a 700°C.

Como se concluyó también, a partir del análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX), el área disminuye considerablemente debido a que el incremento en la temperatura promueve la agregación de estructuras de TiO_2 que forman cristales de mayor tamaño.

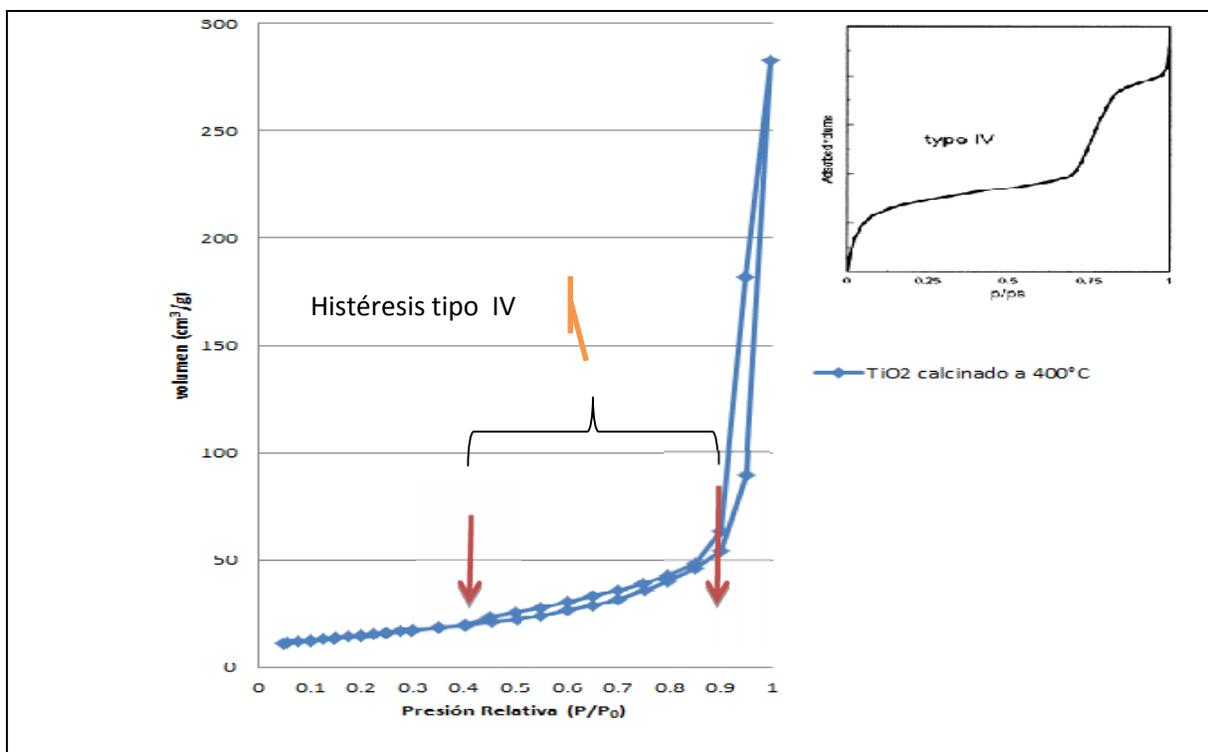


Figura 4.9. Isotherma de adsorción de catalizador mesoporoso de TiO_2 sin dopar a 400°C

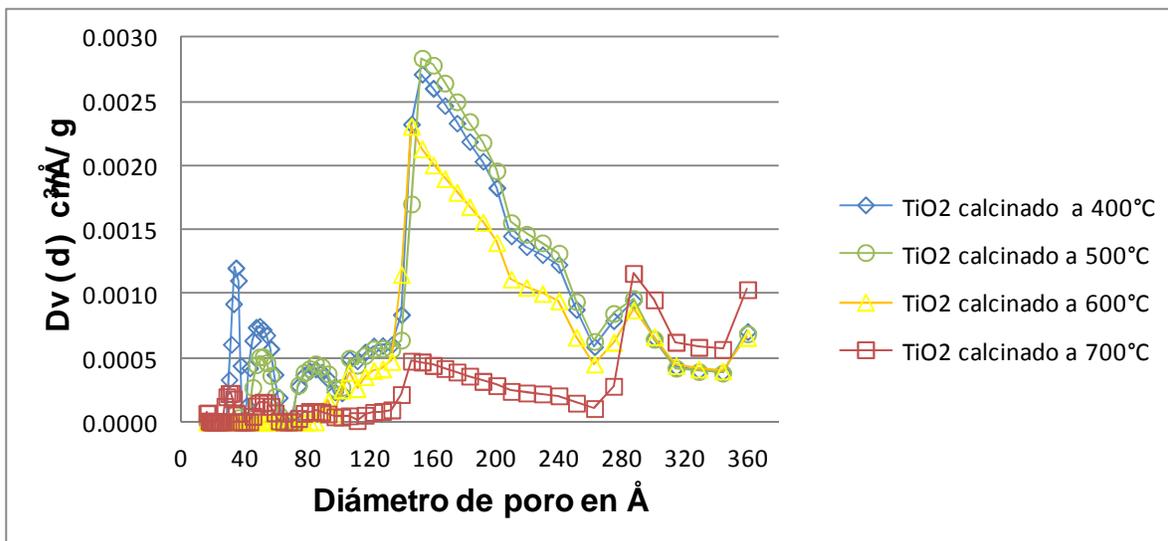


Figura 4.10. Diámetro de los catalizadores mesoporosos de TiO_2 sin dopar a cuatro diferentes temperaturas de calcinado

Tabla 4.4. Comparativo de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores mesoporosos de TiO₂ sin dopar a cuatro diferentes temperaturas de calcinado

Catalizador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro D _p (Å)	Volumen de poro V _p (cm ³ g ⁻¹)
Calcinado a 400°C	55.14	12.7	0.0171
Calcinado a 500°C	48.04	12.6	0.0148
Calcinado a 600°C	46.49	12.7	0.0098
Calcinado a 700°C	16.69	12.7	0.0054

Entre las publicaciones sobre materiales mesoporosos, Zhou y col. (2005) obtuvieron grandes áreas superficiales trabajando con TiO₂ dopado con pequeñas cantidades de hierro. El tamaño de poro se obtuvo por el método BJH (1931). Zhou y colaboradores explican el incremento del área superficial por la inhibición del crecimiento de cristal ya que, usualmente, con cristales más pequeños se obtienen mayores áreas superficiales. Con el método de síntesis sol-gel que ellos usaron adicionaron nitrato férrico durante la síntesis y no en un dopaje posterior. Los rangos de diámetros de poro que ellos obtuvieron iban de los 2 a los 10 nm, con un promedio de 2.8-4.4 nm. También, al igual que en esta investigación, ellos comprobaron que, con el incremento en la concentración de hierro presente en el catalizador, el tamaño de poro se ve disminuido al verse obstruidos los poros. En esta investigación se encontró que la mejor concentración de dopaje fue a 0.05% en masa/masa.

En otros estudios se han encontrado estructuras con mayores áreas superficiales que las encontradas en esta investigación. Yang y col. (1999) obtuvieron nanocristales que presentaron tamaños de poro entre 65 a 68 Å y un área superficial de 200 m²g⁻¹.

En las **Figuras 4.11 y 4.12** y la Tabla 4.5 se muestran los resultados experimentales de las isotermas de los catalizadores mesoporosos de TiO₂ dopados con hierro a cuatro diferentes concentraciones, así como sus diámetros de poro, incluyendo en la tabla las áreas superficiales.

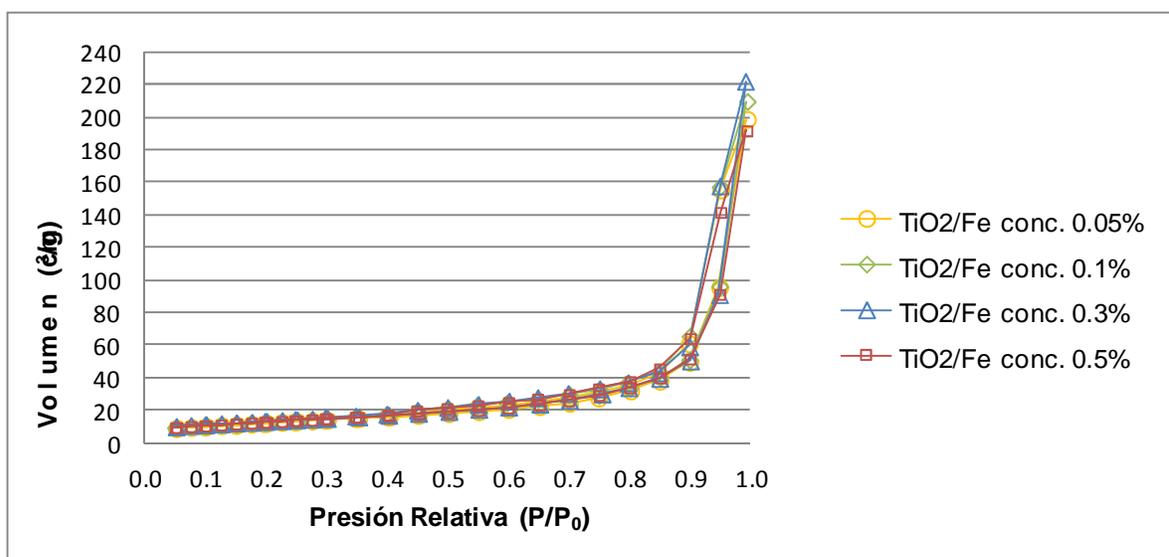


Figura 4.11. Isotermas de los catalizadores mesoporosos de TiO₂ dopados con hierro a cuatro diferentes concentraciones

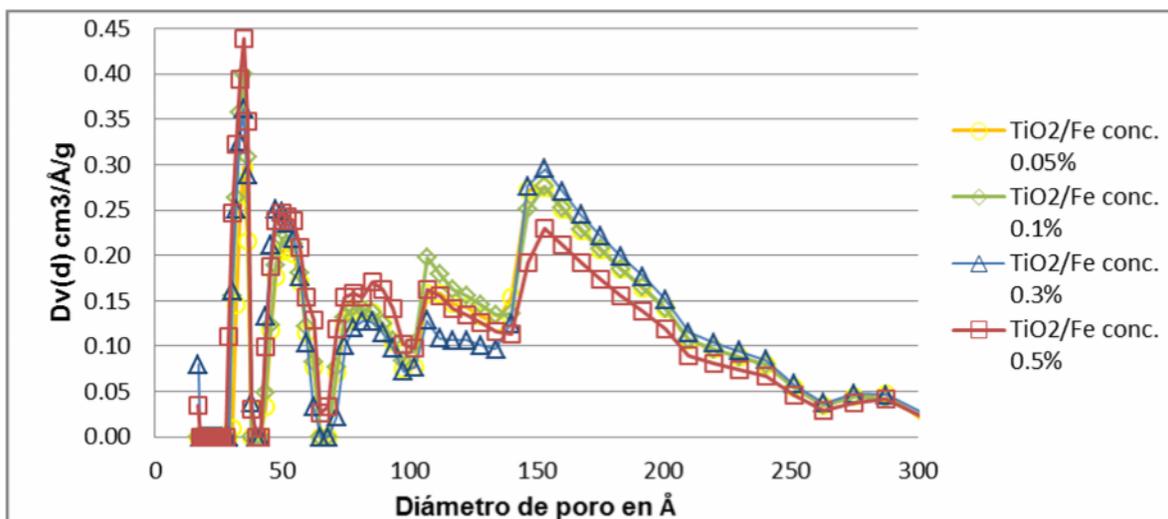


Figura 4.12. Diámetro de poro de los materiales mesoporos de TiO₂ dopados con hierro a cuatro diferentes concentraciones

Tabla 4.5. Resumen de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores dopados con hierro

Catalizador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro D _p (Å)	Volumen de poro V _p (cm ³ g ⁻¹)
Conc. Fe 0.05%	44.04	12.7	0.01375
Conc. Fe 0.1%	46.38	12.6	0.01454
Conc. Fe 0.3%	46.94	12.8	0.01542
Conc. Fe 0.5%	45.44	12.8	0.01429

Puede verse de la **Tabla 4.5** que no existe una tendencia muy clara aunque lo que se observa en los datos es que, conforme se aumenta la concentración de hierro, no se ve disminuido el diámetro de poro.

De la misma forma, en las **Figuras 4.13** y **4.14** y en la **Tabla 4.6** se dan los resultados equivalentes al dopaje con manganeso. Se puede ver que hay una tendencia en la que, conforme se aumenta la concentración de dopaje de manganeso, el área superficial disminuye.

Tabla 4.6. Resumen de área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores dopados con manganeso

Catalizador	Área superficial m ² g ⁻¹	Diámetro de por D _{p ads} Å	Volumen de poro V _p cm ³ g ⁻¹
Conc. Mn 0.05%	46.20	Menores a 12.8	0.01445
Conc. Mn 0.1%	45.95	Menores a 12.8	0.01432
Conc. Mn 0.3%	41.08	12.7	0.01259
Conc. Mn 0.5%	35.42	12.7	0.01980

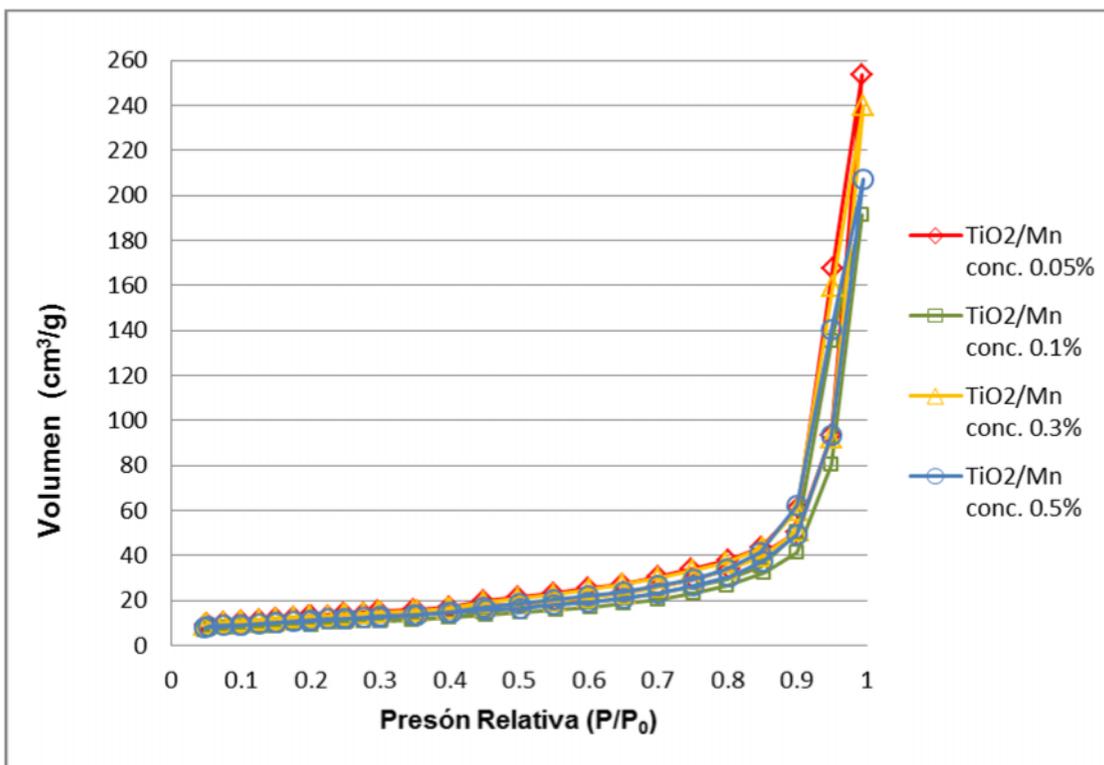


Figura 4.13. Isotermas de adsorción para los catalizadores dopados con manganeso

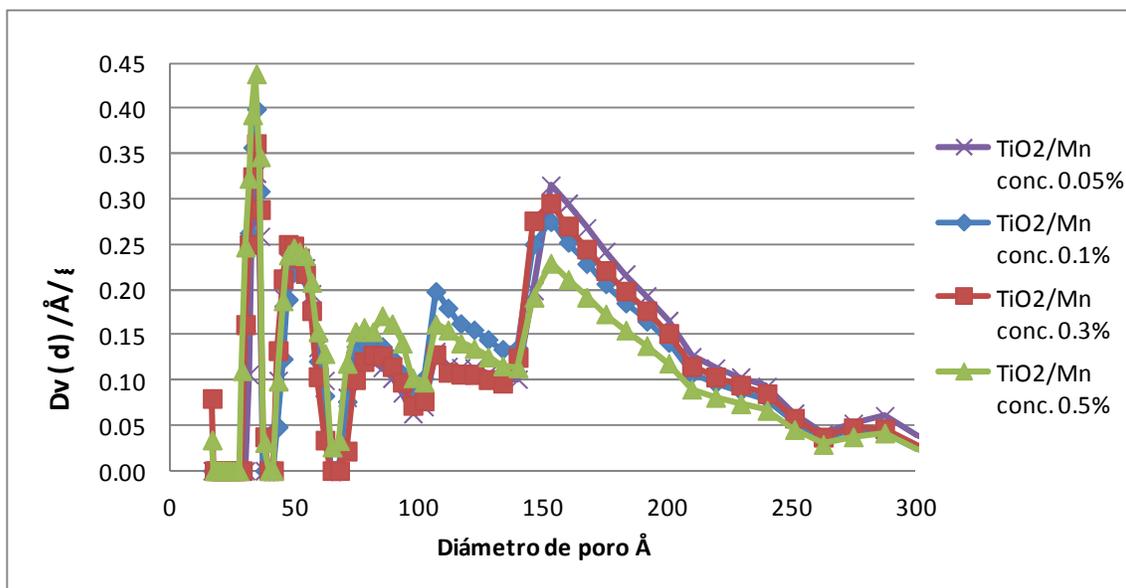


Figura 4.14. Diámetro de los materiales dopados con manganeso

4.1.5. RESULTADOS ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis (RD)

La reflectancia difusa provee un rápido análisis para localizar la mayor región de absorción, provee información sobre energía, ancho e intensidad de bandas de absorción.

Los resultados sugieren que el Fe y Mn no fueron efectivamente incorporados en la red de TiO₂ debido a que es muy débil la foto-absorción en la región visible como se aprecia en otros trabajos como el de Zhu y col. (2005). En el trabajo de Zhu y colaboradores el análisis de UV-vis RD de TiO₂ dopado con hierro, mostró un rango mayor de adsorción entre 400 a 650 nm conforme se incrementa el contenido de hierro, acompañado con un cambio en el color del catalizador de un blanco a un rojizo-amarillo. El aumento en el espectro de adsorción viene por la excitación de electrones en los orbitales 3d del Fe³⁺ que se combinan con las bandas de conducción del TiO₂.

El dióxido de titanio tiene una baja generación de pares electrón-hueco y una alta recombinación de cargas. Una particularidad de TiO₂ es que solamente se activa con luz UV y esto es debido a lo grande de su banda prohibida (E, Anatasa 3.2 eV y Rutilo 3.0 eV). Por tanto, solamente usa entre un 3-5% del espectro de luz que recibe la Tierra del sol. Por eso es necesario extender la absorbancia del TiO₂ en la región del visible y también reducir la recombinación de electrones y huecos. Como se mencionó en el segundo capítulo, entre una variedad de metales de transición, el Fe se ha considerado como un apropiado candidato debido a que el radio atómico del Fe³⁺ (0.69 Å) es similar al radio del Ti⁴⁺ (0.745 Å). Así, fácilmente el Fe³⁺ puede ser incorporado en la red cristalina del TiO₂. Más aún, el Fe³⁺ puede promover más electrones generando más pares electrón-hueco resultando en una mejora en el rendimiento de quantos. El procedimiento utilizado en la investigación de Tong y colaboradores (2008) incluye también la incorporación de hierro dentro de la síntesis del material, como se hizo en esta investigación.

Los dopajes que más han funcionado son a bajas concentraciones, como en el caso de la investigación de Dvoranová y col. (2002). El dopaje con bajas cantidades de Cr(III), Mn(II) y Co(II) causaron un significativo cambio en el borde de adsorción. Para el valor cercano a los 400 nm, se encontró el cromo/TiO₂ a 452nm. En el caso del Mn/TiO₂ reveló un débil borde de adsorción entre 400-600 nm. Para Co/TiO₂ se encontró un incremento en la región de 400-600 nm, que pudo deberse a las cargas de transferencia de los orbitales d-d de transición. Estos resultados no se observaron para los obtenidos en esta investigación, como puede verse en la **Figura 4.15**, que muestra el espectro de reflectancia difusa de los catalizadores que presentaron mejores eficiencias en la decoloración, como se verá más adelante.

Colmenares y col. (2006) mencionan que, para obtener información sobre la aplicación potencial en fotocatalisis de los materiales, se utiliza el espectro de reflectancia. Una gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk $[F(R)E]^{1/2}$ versus la energía de borde E, proporciona la energía de banda prohibida a la cual trabaja el catalizador. Se muestran los siguientes valores de energía prohibida determinadas con la siguiente ecuación

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g} \quad (4-2)$$

donde E_g = es la energía prohibida en unidades de eV.

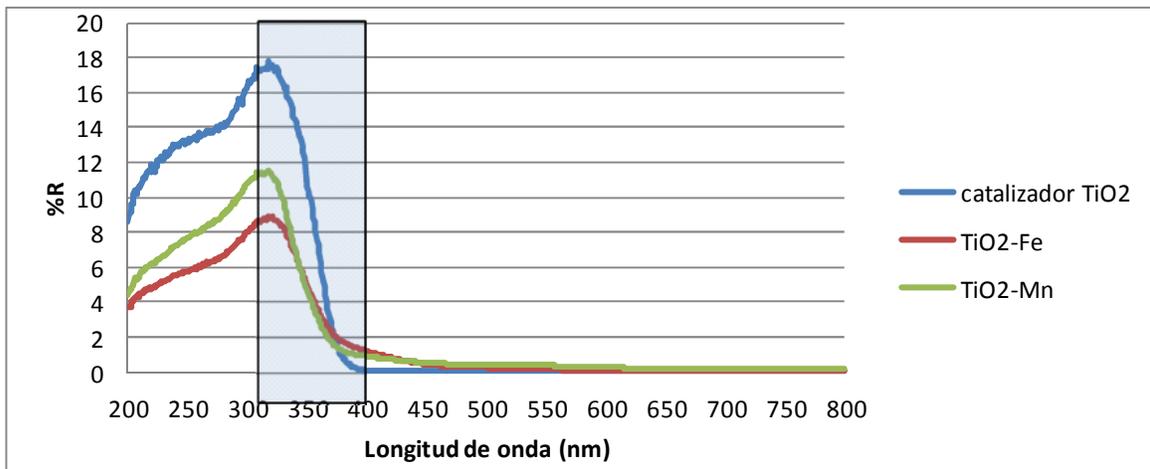


Figura 4.15. Espectro de reflectancia difusa de los tres catalizadores que presentaron mejores eficiencias en la decoloración

Los datos colectados se muestran en la **Tabla 4.7** y en la **Figura 4.16** e indican que los materiales modificados en esta investigación no tienen un incremento y exhiben una banda prohibida idéntica a la del dióxido de titanio en fase anatasa (~3.2 eV).

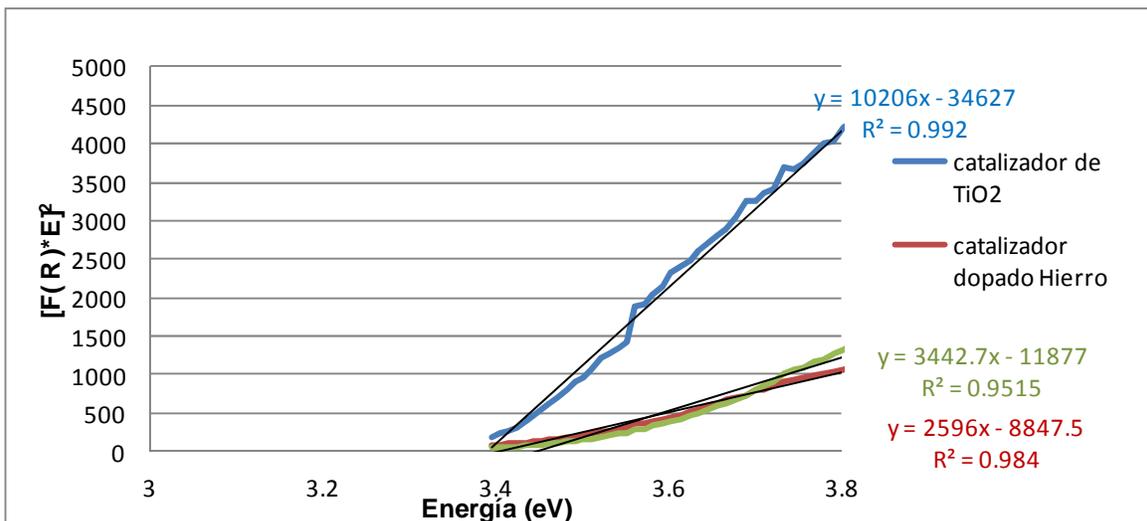


Figura 4.16. Función de Kubelka-Munk versus energía de adsorción de TiO_2 , de $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ y de $\text{TiO}_2\text{-Mn}$

Tabla 4.7. Caracterización por RD de los materiales que obtuvieron mejores decoloraciones

Catalizador	color	UV-vis	
		Banda prohibida (eV)	Borde de adsorción (nm)
TiO_2	Blanco	3.39	365
TiO_2Fe	Amarillo	3.40	363
TiO_2Mn	Café	3.45	359

Con esta determinación se puede concluir que el dopaje no ejerció una influencia en el mejoramiento de las propiedades del catalizador de TiO_2 . Se debe plantear, para una siguiente etapa de la investigación el establecimiento del dopaje cuando se sintetice el catalizador y no después como se hizo en este estudio.

4.2. PRUEBAS DE CONTROL EN EL REACTOR DE LABORATORIO

Los experimentos realizados para medir la estabilidad del colorante usando los materiales mesoporosos sintetizados y una radiación constante de luz UV se presentan en las **Figuras 4.17 a 4.21**. Los datos experimentales con los que se construyeron estas figuras están en el **Anexo A.1**.

4.2.1. PRUEBAS DE DECOLORACIÓN DEL AZUL REACTIVO 69 CON LOS MATERIALES SIN DOPAR

Las **Figuras 4.17 y 4.18** muestran el efecto de la irradiación UV y del H_2O_2 (controles), respectivamente, en la decoloración del Azul Reactivo 69 en solución acuosa. En la **Figura 4.17** se ve claramente que la irradiación UV por sí sola no tiene un efecto pronunciado en la decoloración del colorante Azul Reactivo 69. En la **Figura 4.18** se observa que el peróxido de hidrógeno tampoco, por sí solo, presenta un claro efecto en la decoloración.

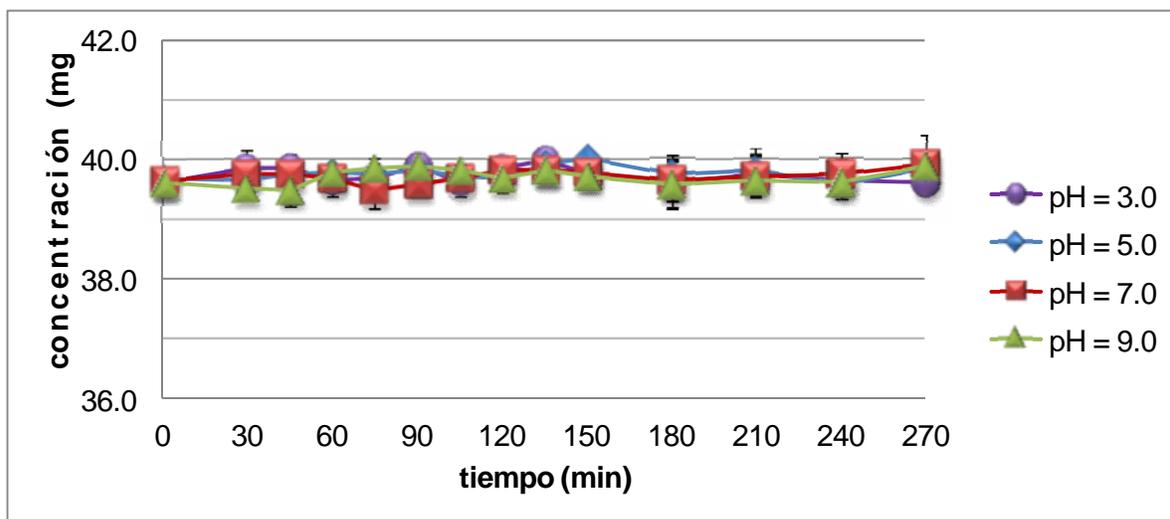


Figura 4.17. Efecto de la irradiación UV sobre el colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa a diferentes valores de pH

La **Figura 4.19** muestra el efecto combinado de ambos, la irradiación UV y el H_2O_2 . Se observa una ligera tendencia de decoloración pero sigue presente el 90% del colorante Azul Reactivo 69, después de un tiempo de reacción de 270 minutos.

En la **Figura 4.20** se observó el efecto del valor de pH inicial en la adsorción de colorante Azul Reactivo 69 sobre el catalizador mesoporoso de TiO_2 sintetizado.

La prueba de adsorción se lleva a cabo en la oscuridad y, como se mencionó en la metodología, para realizar esta prueba se preparó una solución de colorante Azul Reactivo

69 con 40 mg/L en 500 mL y 0.5 g de catalizador. Todo el experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente y la mezcla se agitó para alcanzar la condición de equilibrio de adsorción del colorante en la oscuridad. El pH se ajustó con HNO₃ (0.5 N) y NH₃OH (10%masa)

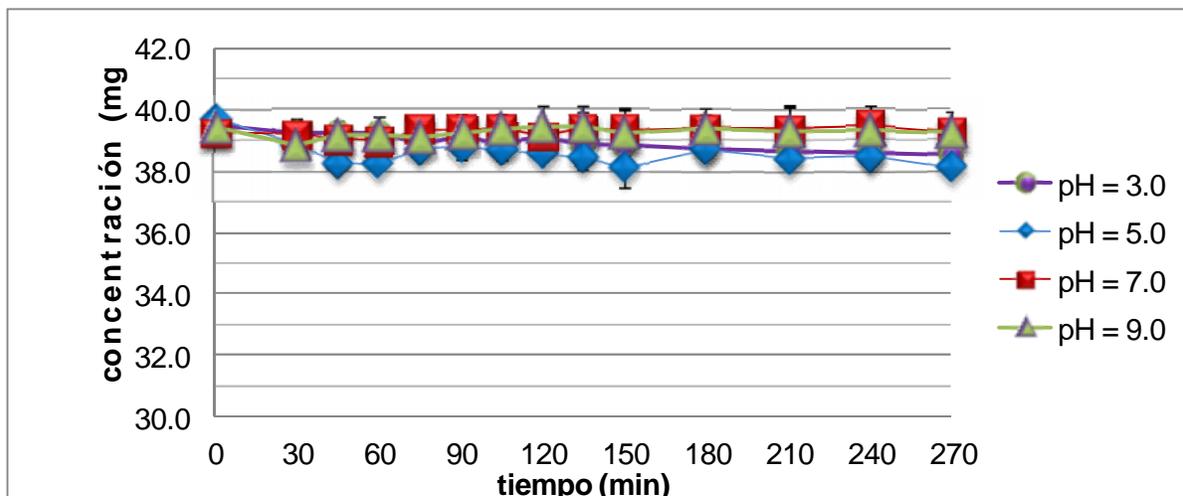


Figura 4.18. Efecto del peróxido de hidrógeno sobre el colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa a diferentes valores de pH

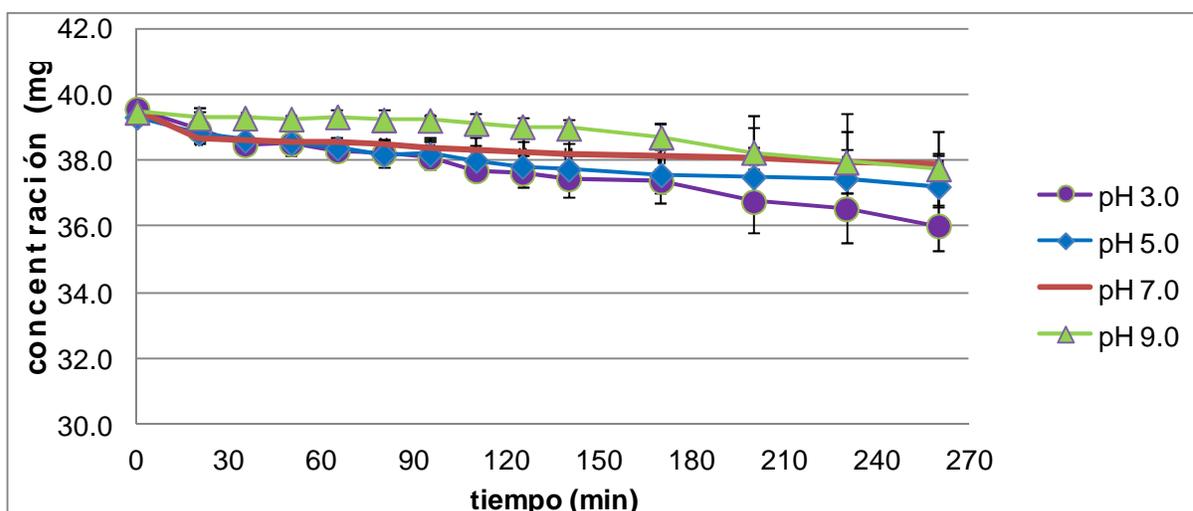


Figura 4.19. Efecto de la irradiación UV y peróxido de hidrógeno sobre el colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa a diferentes pH

Se tomaron alícuotas de 5 mL en intervalos de 10 minutos, se centrifugaron para su posterior análisis en un espectrómetro UV-vis. Los resultados de las absorbancias en el equipo de UV se graficaron respecto del tiempo. Con ello, se buscó encontrar durante el tiempo de experimentación el intervalo en el tiempo en el existiera una condición de máxima adsorción de colorante sobre la superficie del catalizador mesoporoso. Se estableció un tiempo adsorción de 30 minutos para el catalizador sintetizado.

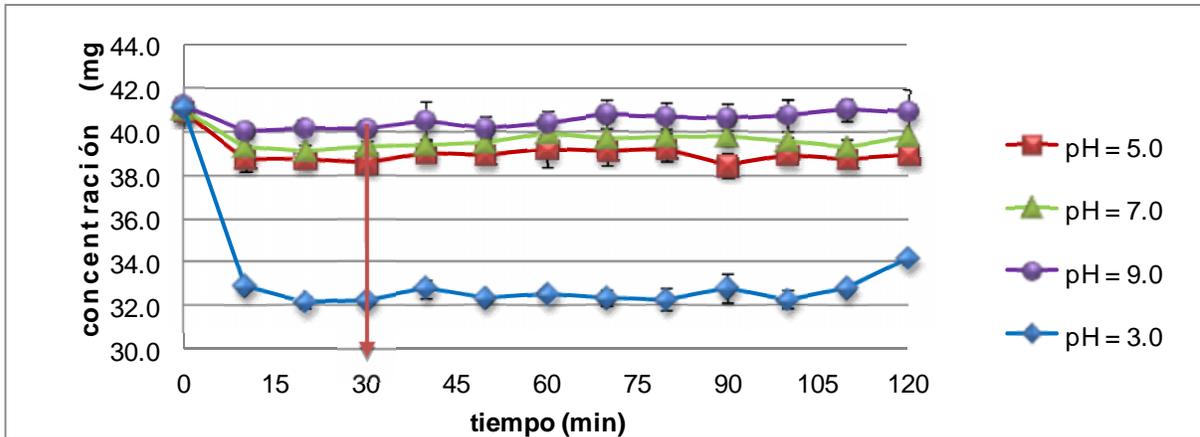


Figura 4.20. Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado a diferentes valores de pH

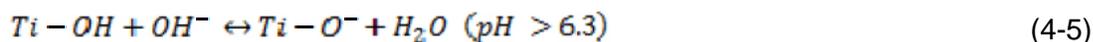
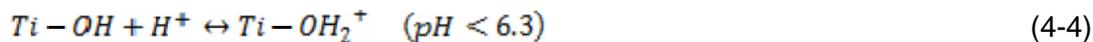
4.2.2. COMPARACIÓN DEL MATERIAL SINTETIZADO CON EL MATERIAL COMERCIAL DEGUSSA P25

Adicionalmente, se realizó una prueba para comparar la capacidad de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado con la de un catalizador comercial, el Degussa P25, la **Figura 4.21** muestra de manera comparativa esa capacidad de adsorción de los dos catalizadores. Para el material comercial Degussa P25, a un valor de pH de 3.0, después de aproximadamente 15 minutos el material llegó a su equilibrio de adsorción. En el caso del material mesoporoso alcanza el equilibrio de adsorción hasta los 30 minutos. Esta prueba de máxima adsorción se realiza para entender cuál es la dependencia del pH y las interacciones entre el catalizador y colorante para encontrar en qué condiciones existe una mayor decoloración.

En el trabajo de Wang y colaboradores (1999, 2000), ellos estudiaron esta dependencia del pH *versus* adsorción de colorante. Observaron que existe una dependencia entre el pH y las interacciones entre el catalizador y el colorante conforme se modifica el pH. El punto isoeléctrico del TiO_2 , $\text{pH}_{\text{zcp}} = 3.5$. A un valor de $\text{pH} < 3.5$, la superficie del TiO_2 tiene en su superficie cargas positivas y hace que los aniones del colorante ácido se agreguen a su superficie por vía electrostática o por puentes de hidrógeno.

La disociación del colorante también es influenciada por el pH, desde que el colorante posee grupos sulfato. Cuando el pH es ácido el colorante se adiciona en forma ácida. Adicionalmente, el incremento en la reacción está relacionado con el decremento en los valores de pH, cuando el pH es mayor al pKa para radicales HO^\bullet , la reacción no sucede. El pKa del H_2O_2 , es de 4.88, a pH mayores la reacción de formación de radicales no procede (Wang y col., 2000).

El TiO_2 está compuesto de sitios anfotéricos que pueden estar cargados positiva o negativamente dependiendo del valor de pH de la disolución. En disolución acuosa, la superficie del TiO_2 está cubierta por grupos hidroxilo. Así, las ecuaciones de equilibrio ácido-base en la superficie se pueden escribir como:



A pH mayor a 6.3, la superficie del TiO_2 se carga positivamente y los aniones de colorante se repelen, resultando en una no adsorción. En el otro lado, a pH menor de 6.3, el TiO_2 posee una carga positiva ecuación 4-5 y los grupos que predominan son especies disociadas de colorante cargadas negativamente que se atraen electrostáticamente (Wang y col., 1999).

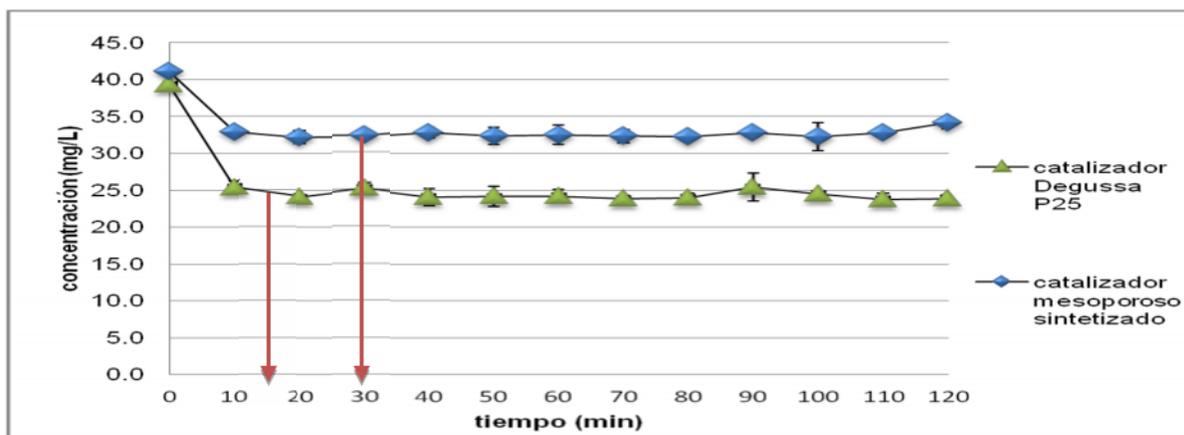


Figura 4.21. Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado y el comercial Degussa P25

Las Figuras 4.22 y 4.23 presentan ya los resultados de la fotodecoloración variando el pH y la temperatura de calcinación usada en la síntesis de los catalizadores mesoporosos de TiO_2 sin dopar.

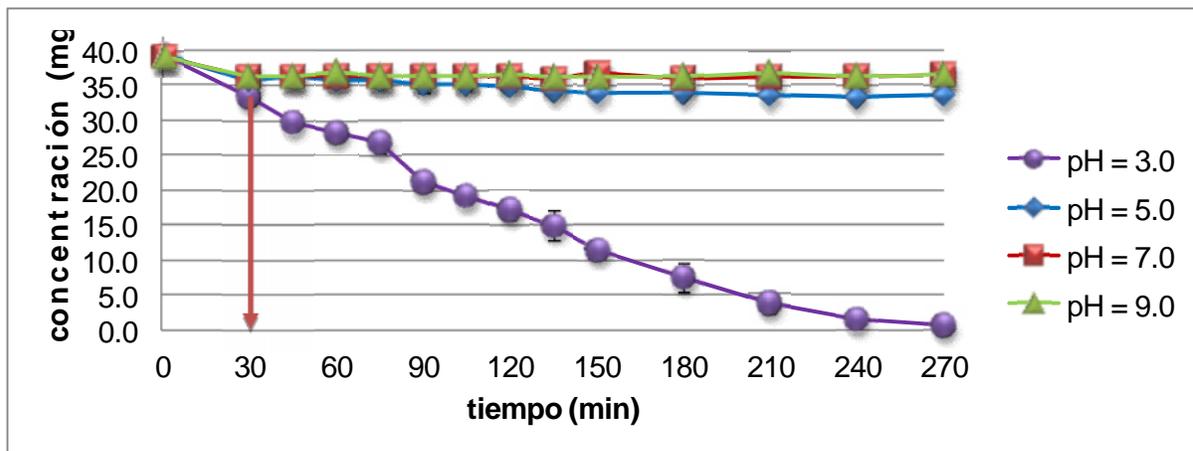


Figura 4.22. Prueba de fotodecoloración a diferentes valores de pH del colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa

Una vez realizada la prueba de fotodecoloración se hicieron los cálculos necesarios. En la **Tabla 4.8** para obtener las cinéticas de reacción correspondientes y poder precisar, con base a valores, cual es la reacción con una cinética más rápida. En base a referencia y al valor de

regresión, se puede concluir, que esta reacción procede con una cinética de reacción de pseudo-primer orden.

Tabla 4.8. Constantes de velocidad cinética para fotodecoloración a diferentes valores de pH

Condición de pH	Valor de la constante cinética (min^{-1})	Valor de R^2
pH = 3.0	0.0155	0.9257
pH = 5.0	0.0004	0.8838
pH = 7.0	0.0001	0.7227
pH = 9.0	0.00005	0.8513

Con base a estos resultados podemos decir que, la reacción de fotodecoloración se lleva a cabo más rápidamente a pH = 3.0 con una constante de velocidad de 0.0155 min^{-1} .

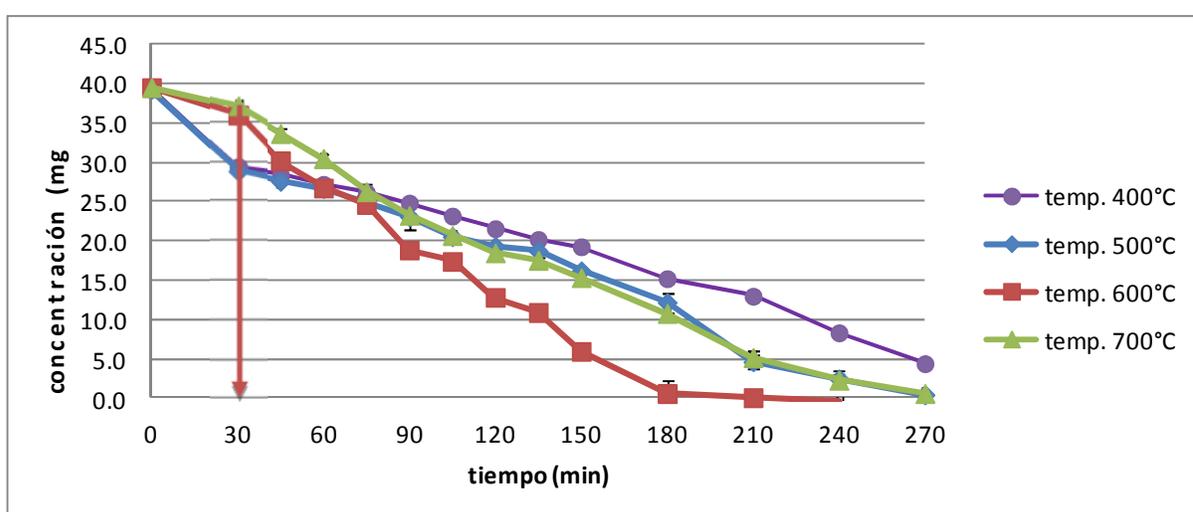


Figura 4.23. Prueba de fotodecoloración utilizando diferentes valores de temperatura de calcinado a un mismo valor de pH 3.0

Una vez realizado la prueba de fotodecoloración se realizaron los cálculos necesarios (**Tabla 4.9**) para obtener las cinéticas de reacción que correspondan.

Tabla 4.9. Constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes temperaturas de calcinado

Condición de temperatura	Valor de la constante cinética (min^{-1})	Valor de R^2
400°C	0.0046	0.9797
500°C	0.0055	0.9559
600°C	0.0134	0.9346
700°C	0.0079	0.9909

La temperatura a la cual existe una más rápida fotodecoloración es a 600°C con una constante cinética de 0.0134 min^{-1} . Finalmente, en base a los dos gráficas anteriores se determina que el pH de 3.0 trabaja mejor el catalizador mesoporoso y que la temperatura de calcinado a 600°C es el que da una mayor actividad fotocatalítica.

4.3. PRUEBAS CON LOS CATALIZADORES MESOPOROSOS DOPADOS EN EL REACTOR DE LABORATORIO

En la pruebas para encontrar la cantidad más adecuada de catalizador y de peróxido (**Tabla 3.3** de la Metodología), en la siguiente figura (**Figura 4.24**) se muestran los resultados experimentales de las mejores pruebas de foto-decoloración del Azul Reactivo 69.

Tabla 3.3. Relación catalizador y peróxido

Catalizador H ₂ O ₂ mL	0.25 g	0.5 g	1.0 g	2.0 g
277.5 mg/L	1	2	3	4
555.0 mg/L	5	6	7	8
1110.0 mg/L	9	10	11	12
2220. mg/L	13	14	15	16

En la **Figura 4.24** se muestran las mejores relaciones de cantidad de catalizador y de peróxido de hidrógeno. En este ejemplo, se determinan las constantes de velocidad para evaluar con ello, cuál es la mejor combinación de cantidad de catalizador y del peróxido de hidrógeno sobre la fotodecoloración del Azul Reactivo 69 en solución acuosa.

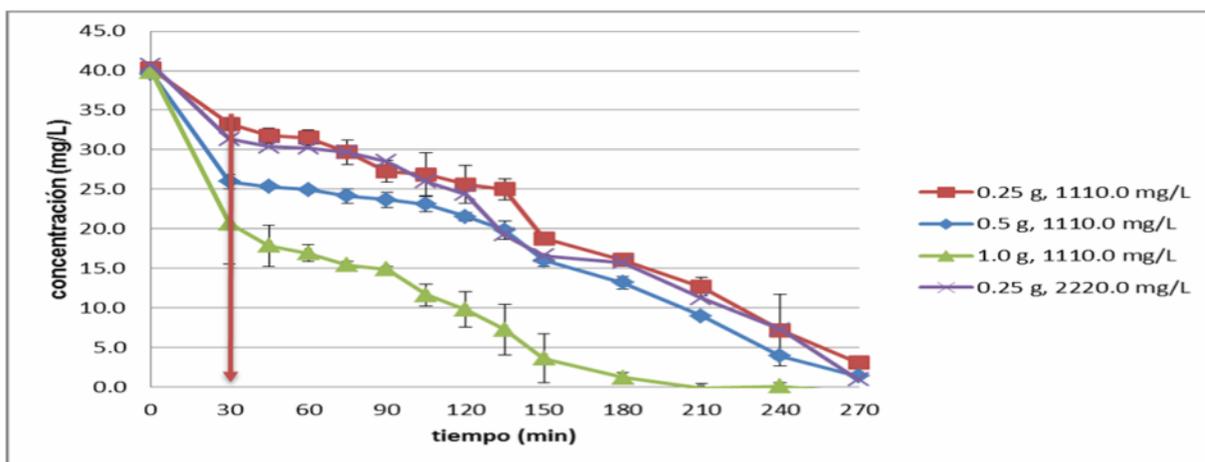


Figura 4.24. Prueba de fotodecoloración del Azul Reactivo 69 con las mejores relaciones de cantidad de catalizador y del peróxido de hidrógeno

Tabla 4.10. Muestra las constantes de velocidad cinética de fotodecoloración con las mejores relaciones de cantidad de catalizador y del peróxido

Condición de concentración	Valor de la constante cinética (min ⁻¹)	Valor de R ²
0.25 g/L : 1110.0 mg/L	0.0066	0.8910
0.5 g/L : 1110.0 mg/L	0.0055	0.8577
1.0 g/L : 1110.0 mg/L	0.0123	0.9439
0.25 g/L : 2220.0 mg/L	0.0058	0.9179

Estos datos experimentales sirvieron de base para las pruebas siguientes con los catalizadores mesoporosos ya dopados, tanto con hierro como con manganesos, calcinados

a 600°C y a pH de 3.0. La reacción con una mejor decoloración y una constante de velocidad más alta fue la relación de 1.0 g/L de catalizador mesoporoso y 1110.0 mg/L de peróxido de hidrógeno, constante cinética de 0.0123 min⁻¹.

4.3.1. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DEL AZUL REACTIVO 69 CON LOS MATERIALES SIN DOPAR USANDO EL CONTENIDO DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL, COT

En la **Figura 4.25** se muestran los resultados obtenidos del efecto de la cantidad de catalizador y de peróxido de hidrógeno sobre el contenido inicial y final de carbono orgánico total de las soluciones acuosas de Azul Reactivo 69 a una concentración de 40 mg/L con un valor de pH de 3.0 (HNO₃ 0.5N).

Las relaciones catalizador: peróxido que mostraron la mayor degradación de los compuestos carbonoso de la estructura del colorante, alcanzando casi un 70% de remoción con las relaciones fueron la relación 7, 11, 12 y 16 (1.0g/L: 550.0 mg/L, 1.0 g/L:1110.0 mg/L, 2.0 g/L:1110 mg/L y 2.0 g/L y 2220.0 mg/L), donde nuevamente no se aprecia diferencia entre estos datos experimentales a pesar de que uno de ellos tiene 4 veces más peróxido de hidrógeno. Éste es un hallazgo que indica que debe continuarse la investigación sobre el efecto del peróxido.

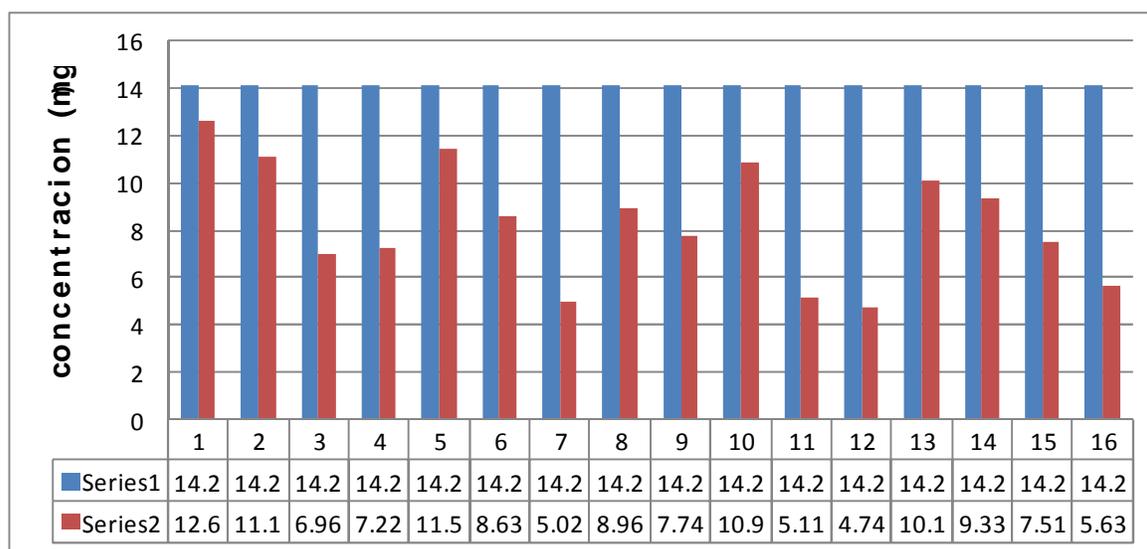


Figura 4.25. Comparación de carbono orgánico total, en mg/L, de todas las fotodecoloraciones del colorante Azul Reactivo 69, usando las 16 relaciones de catalizador TiO₂ sin dopar y H₂O₂

Las eliminaciones de COT en cada una de las concentraciones utilizadas fue, en orden decreciente de 12.60, 11.45, 11.14, 10.87, 10.06, 9.32, 8.95, 8.63, 7.73, 7.51, 7.21, 6.95, 5.62, 5.11, 5.01, hasta 4.74. En porcentaje de reducción de carbono orgánico total, alcanzaron desde 10.99% hasta 66.5%, respectivamente.

4.3.2. DECOLORACIÓN DEL AZUL REACTIVO 69 USANDO CATALIZADORES MESOPOROSOS DOPADOS CON HIERRO

Una vez sintetizados los catalizadores mesoporosos con una temperatura de calcinación de 600°C y en las relaciones, (1.0g/L: 550.0 mg/L, 1.0 g/L: 1110.0 mg/L, 2.0 g/L: 1110 mg/L y 2.0 g/L y 2220.0 mg/L) se seleccionó la relación 1.0 g/L: 1110.0 mg/L en base a su constante de velocidad de 0.0123 min⁻¹.

Las concentraciones de dopado de hierro de 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5% se obtuvieron los resultados de fotodecoloración de los que la **Figura 4.26**.

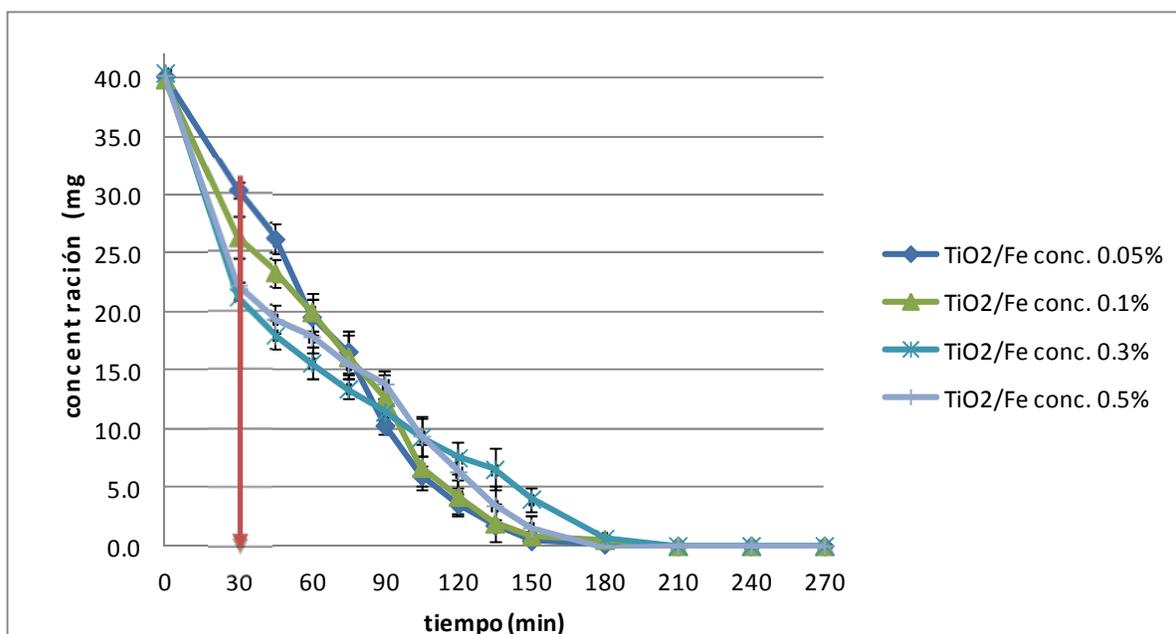


Figura 4.26. Prueba de fotodecoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores mesoporosos dopados con las diferentes concentraciones de hierro

Una vez realizado la prueba de foto-decoloración se realizaron los cálculos necesarios **Tabla 4.11** para obtener las cinéticas de reacción correspondientes.

Tabla 4.11. Muestra las constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes concentraciones de hierro

Condición de concentración de hierro	Valor de la constante cinética (min ⁻¹)	Valor de R ²
0.05%	0.0362	0.9355
0.1%	0.0288	0.9434
0.3%	0.0128	0.9346
0.5%	0.0079	0.9909

La mejor condición en base a la velocidad de reacción es con el catalizador mesoporoso de 0.05% y 0.1%. Con constantes cinéticas de 0.0362 y 0.0288 min⁻¹, respectivamente.

Para corroborar este hecho, se realizó una prueba de hipótesis comparando los promedios de las tres concentraciones de hierro (0.05, 0.1 y 0.5%) para conocer si no hay diferencia significativa entre los valores finales de fotodecoloración. En la **Tabla 4.12** se detallan los valores obtenidos de la prueba de hipótesis.

Tabla 4.12. Datos de prueba de hipótesis de las concentraciones de hierro (0.05, 0.1 y 0.5%)

Prueba	Test de diferencia significativa	Valor P (0.05)
Prueba de hipótesis para los catalizadores de 0.05 y 0.5%	Son iguales las muestras	0.911
Prueba de hipótesis para los catalizadores de 0.1 y 0.5%	Son iguales las muestras	0.611
Prueba de hipótesis para los catalizadores de 0.05 y 0.1%	Son iguales las muestras	0.611

Una vez hecho este análisis, se puede establecer que no existe una diferencia significativa entre las tres con una confiabilidad del 95%. Todos los valores de la prueba tienen un valor P mayor a 0.05 nivel de significancia, se acepta la hipótesis de que son iguales las muestras y se desecha la hipótesis alterna de son muestras diferentes.

La **Figura 4.27** presenta el consumo de peróxido por las reacciones de decoloración con las cuatro concentraciones de hierro.

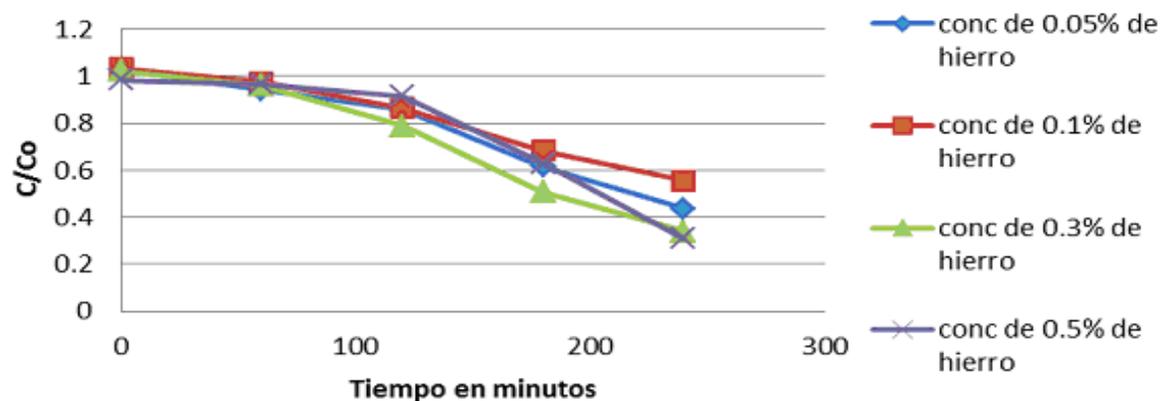


Figura 4.27. Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de hierro dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)

4.3.3. DECOLORACIÓN DEL AZUL REACTIVO 69 USANDO CATALIZADORES MESOPOROSOS DOPADOS CON MANGANESO

En las **Figuras 4.28 y 4.29** se presentan los datos equivalentes de decoloración de las soluciones de Azul Reactivo 69 empleando los catalizadores dopados con manganeso (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%).

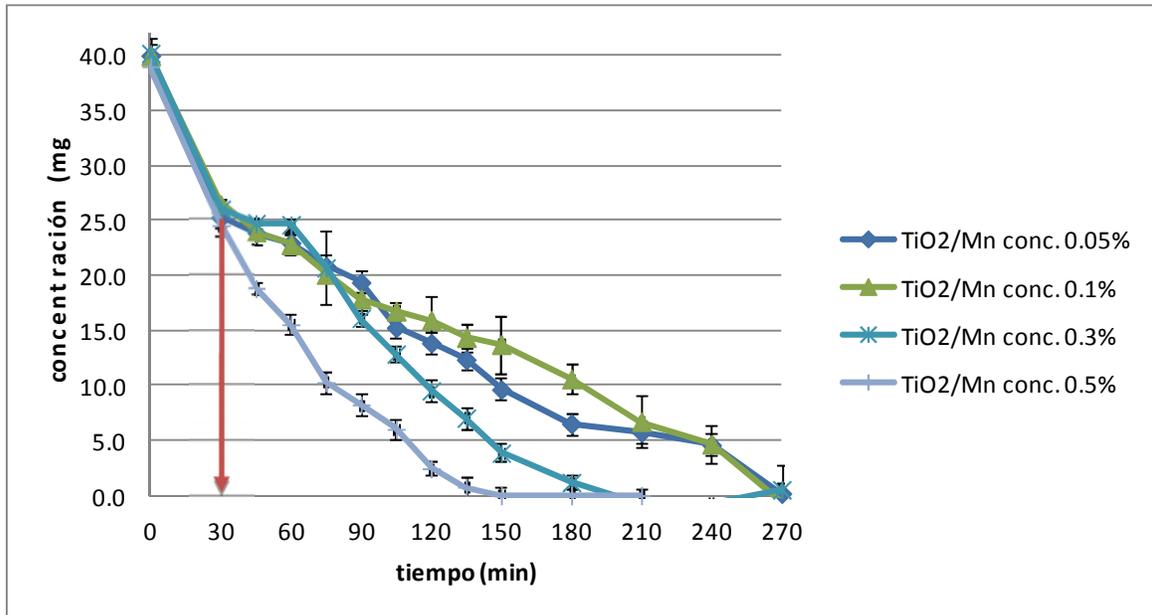


Figura 4.28. Prueba de fotocoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores mesoporosos dopados con las diferentes concentraciones de manganeso

Una vez realizado la prueba de fotodecoloración se realizaron los cálculos necesarios **Tabla 4.13** para obtener las cinéticas de reacción correspondientes.

Tabla 4.13. Constantes de velocidad cinética de fotodecoloración para diferentes concentraciones de manganeso

Condición de concentración de manganeso	Valor de la constante cinética (min^{-1})	Valor de R^2
0.05%	0.0095	0.9581
0.1%	0.0082	0.9333
0.3%	0.0195	0.8943
0.5%	0.0224	0.9279

Se muestra que la mejor concentración utilizada corresponde al material dopado con la mayor concentración de manganeso, 0.5% con una velocidad cinética de 0.0224min^{-1} .

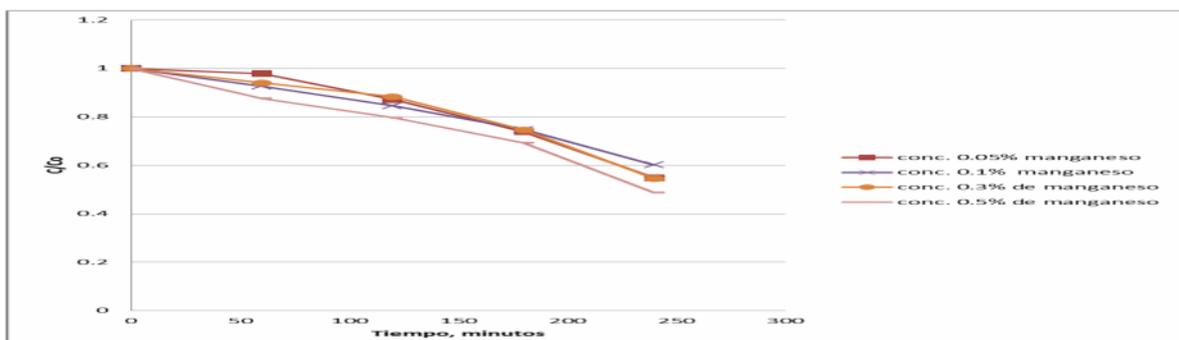


Figura 4.29. Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de manganeso dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)

4.3.4. DEGRADACIÓN DEL AZUL REACTIVO 69 MEDIDA COMO COT USANDO MATERIALES DOPADOS CON HIERRO Y MANGANESO

Las Figuras 4.30a y b muestran la cantidad de carbono orgánico total presente en los reactores al final de los 240 minutos. Se partió, como ya se mencionó, de una solución con 40 ppm de Azul Reactivo 69 con un valor de carbono orgánico total, COT, inicial de 14.16 mg/L.

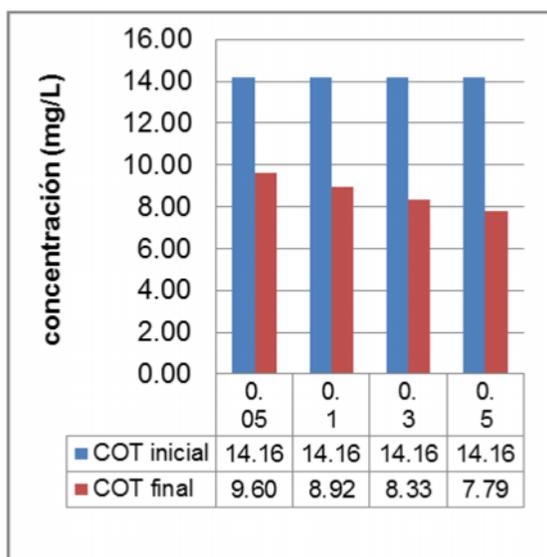


Figura 4.30a. Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con hierro

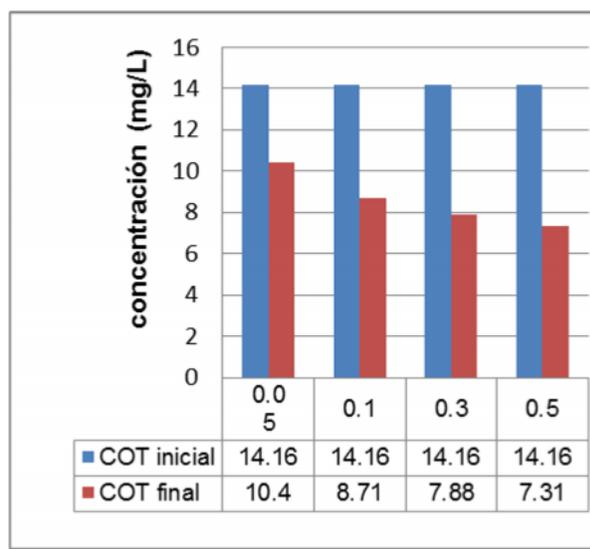


Figura 4.30b. Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con manganeso

La concentración de 0.05% de hierro tiene una reducción de 32.18%, la concentración de 0.1% de hierro un 37.00%, la concentración de 0.3% de hierro un 41.17% y la más alta de 0.5% en hierro una reducción que alcanza los 44.98%. La concentración de 0.05% de manganeso tiene una reducción de 26.52%, la concentración de 0.1% de manganeso un 38.48%, la concentración de 0.3% de manganeso un 44.35% y la más alta de 0.5% en manganeso una reducción que alcanza los 48.347%.

4.4. DISCUSIÓN FINAL

Con base en los análisis realizados y las pruebas de fotodecoloración del Azul Reactivo 69 se puede concluir lo siguiente:

Del análisis estadístico de los resultados obtenidos para las concentraciones de hierro fueron (0.05, 0.1 y 0.5%) siendo que no hay diferencia significativa entre los valores finales de fotodecoloración con una confiabilidad del 95%, comparando sus constantes cinéticas de reacción la que obtuvo una constante más alta. La mejor condición en base a la velocidad de reacción es con el catalizador mesoporoso de 0.05% y 0.1%. Con constantes cinéticas de 0.0362 y 0.0288 min⁻¹, respectivamente.

Para el caso del manganeso la concentración con la más alta constante cinética de reacción fue para el material dopado con la mayor concentración de manganeso, 0.5% con una velocidad cinética de 0.0224min^{-1} .

Asimismo, una vez estudiados los tiempos de decoloración a lo largo de los 270 minutos los mejores resultados se obtuvieron con la adición de 0.05% de hierro y de 0.5% de manganeso. Resulta interesante que antes de dopar se obtuvieron remociones de carbono orgánico total hasta de casi 67% mientras que los materiales dopados dieron eficiencias de remoción de un máximo de 49%. Este hallazgo deberá ser confirmado en investigaciones futuras.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo propuesto en esta investigación de llevar a cabo la fotodecoloración de soluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69 empleando catalizadores de materiales mesoporosos de Titania dopados con hierro (TiO_2/Fe) o manganeso (TiO_2/Mn), sintetizados en el laboratorio.

Se lograron preparar en el laboratorio catalizadores de titania dopados con hierro y manganeso respectivamente para después comparar su eficiencia en la decoloración de soluciones acuosas del colorante Azul Reactivo 69.

Se determinó la mejor relación y la concentración de catalizador y peróxido de hidrógeno para la decoloración de las soluciones del colorante Azul Reactivo 69.

Por último, se determinó el grado de transformación que experimenta el colorante Azul Reactivo 69 durante la fotodecoloración mediante la cuantificación del contenido de carbono orgánico total (COT) durante la oxidación.

Con base en los resultados obtenidos con los análisis anteriores y las pruebas de actividad fotocatalítica, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Se obtuvo un material mesoestructurado por el método de síntesis sol-gel. Utilizando un precursor de titanio (TiCl_4), disuelto en una solución de alcohol etílico anhidro y un surfactante, el pluronic P123. Después de dejarlo en envejecimiento por 6 días hasta obtener un gel. Este material fue calcinado a cuatro diferentes temperaturas (400, 500, 600 y 700°C).
- Una vez obtenido la temperatura de calcinado, de 600°C, como la eficaz en términos de velocidad de reacción para la decoloración del Azul Reactivo 69 se determinó el pH al cual trabaja más rápidamente la fotodecoloración. Se encontró que, a un pH = 3.0, es donde se presenta una mayor adsorción de colorante sobre la superficie del catalizador mesoporoso y una velocidad de reacción más rápida. Con base en la literatura se concluye que existen dos factores que contribuyen a favorecer la reacción. En una solución a pH ácido el catalizador de TiO_2 se carga positivamente, mientras que el colorante Azul Reactivo 69 se disocia quedando cargado negativamente por sus aniones sulfato, lo que favorece la unión de ambos por cargas electrostáticas. En segundo lugar, a pH ácidos se generan más radicales libres OH^\bullet , mientras por el contrario a valores de pH altos, la reacción de generación de radicales libres no procede.
- En el caso de la relación de peróxido de hidrógeno y catalizador se realizaron varios experimentos modificando las relaciones de cantidad de catalizador contra cantidad de peróxido de hidrógeno. Estableciéndose como la mejor la relación fue de 1 g/L de catalizador mesoporoso de TiO_2 sin dopar, lo que se corrobora con varias publicaciones de investigación mencionados en este trabajo.

- Con base en los resultados obtenidos de microscopía de transmisión se obtuvieron estructuras mesoporosas con un arreglo poco uniforme. Basados en la literatura se concluye que; debido a la rápida hidrólisis del precursor y una autocondensación no controlada, las estructuras individuales se aglomeran formando partículas densas y compactas, lo que ocasiona exista una baja porosidad en el catalizador.
- De los resultados de DRX se concluye que el material mesoporoso conforme se calcina a mayor temperatura (400, 500, 600 y 700°C), el tamaño de cristal aumenta considerablemente, pasa un tamaño de cristal de 12.93 nm (con 400°C) hasta los 81.48 nm (con 700°C). En el caso del dopaje con hierro y manganeso no se observa un incremento tan pronunciado en el tamaño de cristal. Se incrementa de 24.69 nm (con 0.05% de hierro) a 28.10 nm (con 0.5% de hierro). A su vez, con el manganeso sucede algo similar con el incremento en la concentración de dopaje no existió un cambio significativo en el tamaño de cristal pasa de 22.02 nm (con 0.05% de manganeso) a 24.60 nm (con 0.5% de manganeso).
- Estos resultados de DRX se complementan con los datos obtenidos por área superficial BET. El área superficial disminuye de forma considerable conforme se aumenta la temperatura de calcinado en el material de TiO₂ sin dopar con un área superficial de 55.14 m²/g (a 400°C), pasa a tener una pequeña área de 16.69 m²/g (a 700°C). Esto se atribuye al colapso de las estructuras porosas y el reordenamiento de la red cristalina que forma un cristal de mayor tamaño.
- Para reflectancia difusa se analizaron 3 catalizadores; el primero fue el catalizador mesoporoso de TiO₂ sin dopar, el segundo, el catalizador mesoporoso dopado con 0.5% de hierro y, el tercero, el catalizador mesoporoso dopado con 0.5% de manganeso. Con base en los resultados obtenidos con reflectancia difusa, se calcularon los valores de borde de absorción. Basados en este cálculo es posible determinar la longitud de onda a la cual el catalizador mesoporoso comienza a absorber energía dentro del espectro electromagnético. Si se observa que el borde de absorción rebasa el intervalo de UV (< 380 nm) se puede concluir que el material mesoporoso se ve favorecido con el dopaje ya que absorbe luz en el espectro visible. En este trabajo se concluye que no existió una incorporación adecuada de hierro y del manganeso en la red cristalina del TiO₂, a través del método de dopaje seleccionado, lo que ocasiona que su borde de absorción no esté más allá del espectro UV y no pueda absorber energía en el espectro de luz visible. Los valores de borde de absorción tienen una longitud de onda para el TiO₂ sin dopar de 365 nm, para el hierro de 363 nm y para el manganeso de 359 nm.
- La prueba para determinar el grado de transformación que experimenta el colorante Azul Reactivo durante la fotodecoloración mediante el análisis de COT. Se obtuvieron los siguientes resultados una eliminación de colorante Azul Reactivo 69 de 44.96% con la concentración más alta de hierro (0.5% TiO₂/Fe) y de un 48.34% con la concentración más alta de manganeso (0.5% TiO₂/Mn). En el caso del catalizador mesoporoso de TiO₂ sin dopar se obtuvo una eliminación de 66.5%, mayor que con los materiales dopados. Se concluye que debido a una inefectiva incorporación del material de hierro y manganeso a la red cristalina del TiO₂, sumado a una obstrucción de los poros por parte del óxido de hierro y óxido de manganeso utilizado para dopar que disminuyó el área superficial contribuyeron a reducir la actividad fotocatalítica del catalizador.

5.2. RECOMENDACIONES

Con lo realizado en esta investigación es necesario continuar con la investigación en los siguientes aspectos:

- Con el fin de obtener una mayor aproximación a los compuestos intermediarios de la degradación fotocatalítica del colorante Azul Reactivo 69, se recomienda la separación por cromatografía de líquidos para la detección y su posible identificación de los intermediarios de reacción. Esto ayudaría a corroborar que se está llevando una mineralización parcial o total.
- Se recomienda la aplicación de bioensayos para determinar la toxicidad de los productos de reacción, ya que la formación de estos podría tener consecuencias al ecosistema.

ANEXOS

ANEXO A.1

METODOLOGÍAS (APHA, 1992)

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE METAVANADATO DE AMONIO PARA EL SEGUIMIENTO DE PERÓXIDO DURANTE LA REACCIÓN

Se prepara la solución pesando 0.745 g de metavanadato de amonio, se adicionan 5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), con 5 mL de agua destilada, se mezcla la solución hasta que toda el metavanadato de amonio es disuelto y se afora a un litro. La medición por espectrometría de UV-vis es directa representa la absorbancia la concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra (Pupo-Nogueira y col., 2005).

SEGUIMIENTO DE HIERRO EN AGUA

Se pesaron 0.07 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ y se disolvieron en 25.0 mL de agua destilada conteniendo 1.0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para mantener un pH ácido. Se afora a 100 mL con agua destilada para obtener una disolución con una concentración de 100 mg L^{-1} , a partir de esta solución madre se preparan las diferentes disoluciones para la curva de calibración. Además, se prepararon las siguientes soluciones:

- Solución de o-fenantrolina: Se disolvió 0.1 g en 80 mL de agua destilada a 80°C , se dejó enfriar y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina: Se disolvieron 10.0 g del compuesto en agua destilada y se aforó a 100 mL con agua destilada.
- Solución amortiguadora de acetato: Se disolvieron 8.3 g de acetato de sodio anhidro, se adicionaron 12 mL de ácido acético, se aforaron a 100 mL con agua destilada.

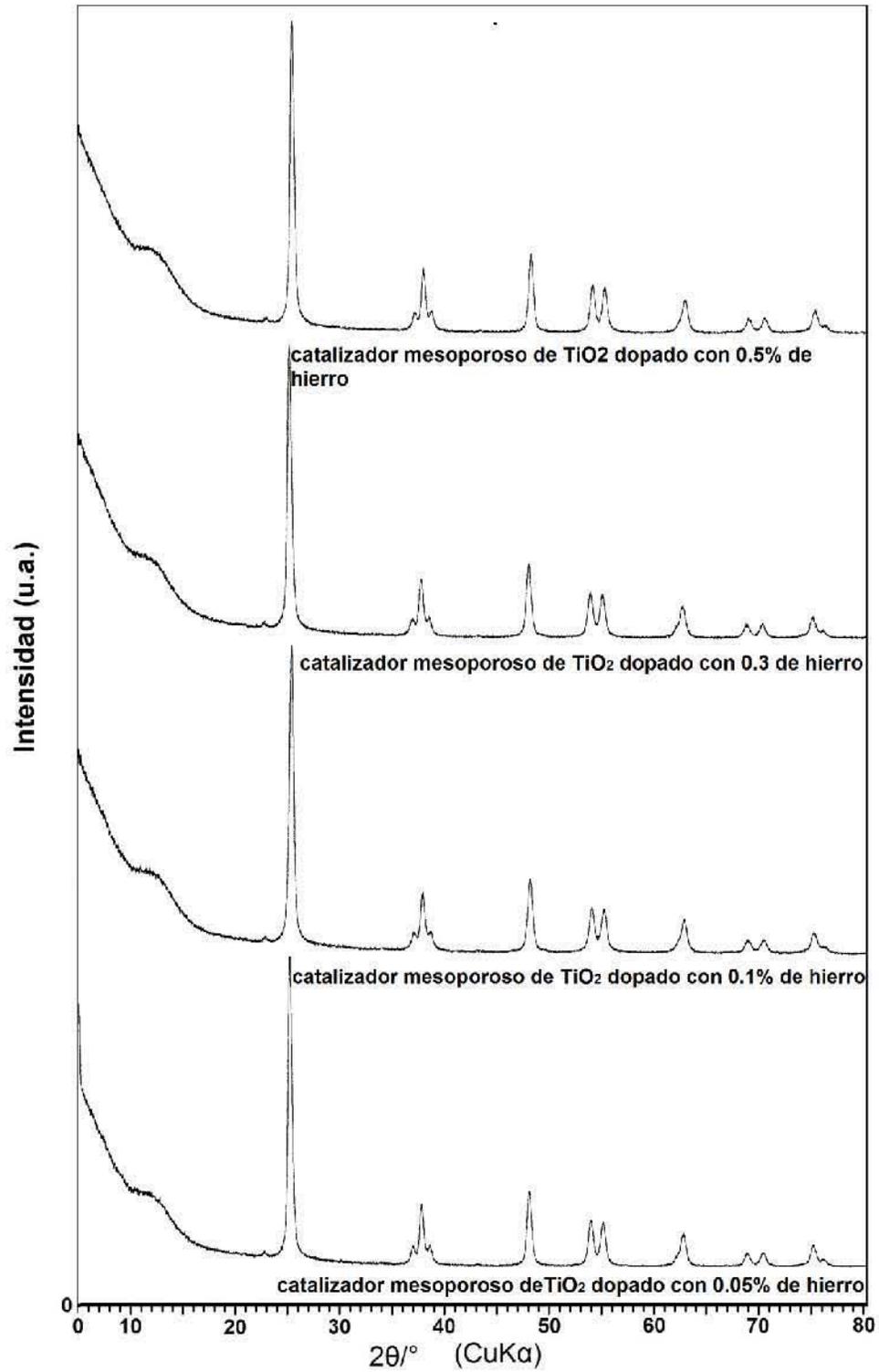
Se tomó 1 mL de cada disolución, se colocaron en tubos de ensaye, se aforaron a 10 mL con agua destilada y se adicionaron:

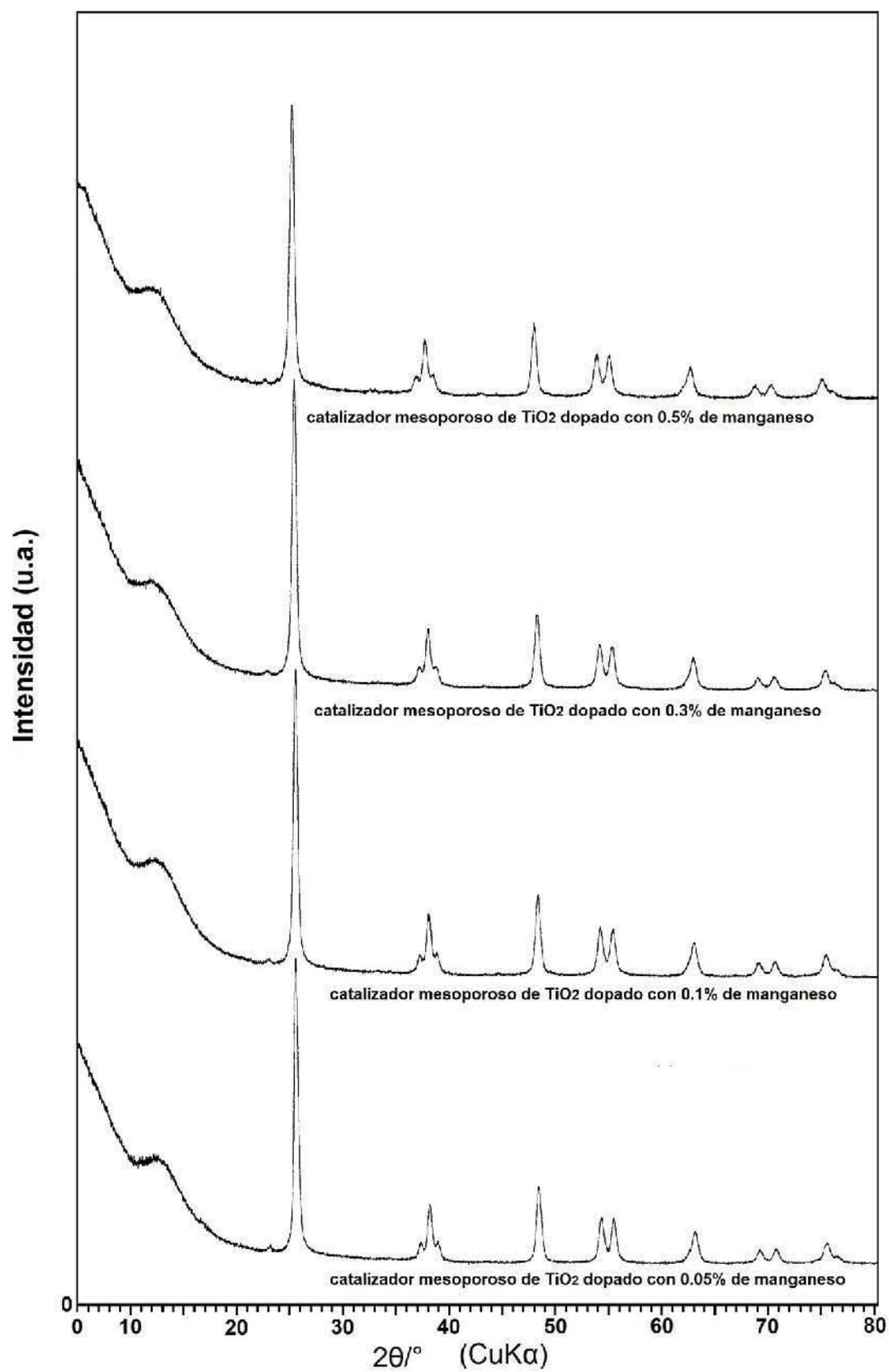
1. 1 mL clorhidrato de sodio, agitar por unos segundos.
2. 5 mL de solución amortiguadora, agitar por unos segundos.
3. 1 mL de o-fenantrolina, agitar por unos segundos.
4. Dejar en reposo de 15 a 20 minutos.

SEGUIMIENTO DE MANGANESO EN AGUA

Se pesaron 0.1327 g $KMnO_4$ y se disolvieron en 25 mL de agua destilada conteniendo 1 mL de H_2SO_4 para mantener un pH ácido. Después se aforó a 100 mL con agua destilada para obtener una disolución con una concentración de 100 mg/L y, a partir de esta solución madre, se preparan las demás disoluciones para formar la curva de calibración.

ANEXO A.2 DATOS EXPERIMENTALES





Appendix A JCPDS database phase information

Peak list

		No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
Anatase (TiO₂)		1	1	0	1	3.52000	25.281	100.0
		2	1	0	3	2.43100	36.947	10.0
Name and formula		3	0	0	4	2.37800	37.801	20.0
		4	1	1	2	2.33200	38.576	10.0
Reference code:	00-021-1272	5	2	0	0	1.89200	48.050	35.0
		6	1	0	5	1.69990	53.891	20.0
Mineral name:	Anatase, syn	7	2	1	1	1.66650	55.062	20.0
Compound name:	Titanium Oxide	8	2	1	3	1.49300	62.121	4.0
PDF index name:	Titanium Oxide	9	2	0	4	1.48080	62.690	14.0
Empirical formula:	O ₂ Ti	10	1	1	6	1.36410	68.762	6.0
Chemical formula:	TiO ₂	11	2	2	0	1.33780	70.311	6.0
		12	1	0	7	1.27950	74.031	2.0
		13	2	1	5	1.26490	75.032	10.0
Crystallographic parameters		14	3	0	1	1.25090	76.020	4.0
		15	0	0	8	1.18940	80.727	2.0
Crystal system:	Tetragonal	16	3	0	3	1.17250	82.139	2.0
Space group:	I41/amd	17	2	2	4	1.16640	82.662	6.0
Space group number:	141	18	3	1	2	1.16080	83.149	4.0
		19	2	1	7	1.06000	93.221	2.0
a (Å):	3.7852	20	3	0	5	1.05170	94.182	4.0
b (Å):	3.7852	21	3	2	1	1.04360	95.143	4.0
c (Å):	9.5139	22	1	0	9	1.01820	98.319	2.0
Alpha (°):	90.0000	23	2	0	8	1.00700	99.804	2.0
Beta (°):	90.0000	24	3	2	3	0.99670	101.221	2.0
Gamma (°):	90.0000	25	3	1	6	0.95550	107.448	4.0
		26	4	0	0	0.94640	108.963	4.0
Calculated density (g/cm ³):	3.89	27	3	0	7	0.92460	112.841	2.0
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.31	28	3	2	5	0.91920	113.861	2.0
Z:	4.00	29	4	1	1	0.91380	114.909	2.0
		30	2	1	9	0.89660	118.439	4.0
RIR:	3.30	31	2	2	8	0.88900	120.104	2.0
		32	4	1	3	0.88190	121.725	2.0
		33	4	0	4	0.87930	122.336	2.0
		34	4	2	0	0.84640	131.036	2.0
		35	3	2	7	0.83080	135.998	2.0
		36	4	1	5	0.82680	137.391	4.0
		37	3	0	9	0.81020	143.888	2.0
		38	4	2	4	0.79740	150.039	4.0
		39	0	0	12	0.79280	152.634	2.0

Comments

Color:	Colorless
Creation Date:	1/01/1970
Modification Date:	24/01/2006
General Comments:	Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns
Additional Patterns:	See PDF 01-071-1166. Validated by calculated pattern
Color:	Colorless
Polymorphism/Phase Transition:	Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C
Sample Source or Locality:	Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA
Temperature of Data Collection:	Pattern taken at 298 K
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82, (1969)*

Referencia: National Measurement Institute. (2012).

Rutile (TiO₂)

Peak list

Name and formula

Reference code: 00-021-1276
 Mineral name: Rutile, syn
 Compound name: Titanium Oxide
 Common name: titania
 PDF index name: Titanium Oxide
 Empirical formula: O₂Ti
 Chemical formula: TiO₂

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3.24700	27.447	100.0
2	1	0	1	2.48700	36.086	50.0
3	2	0	0	2.29700	39.188	8.0
4	1	1	1	2.18800	41.226	25.0
5	2	1	0	2.05400	44.052	10.0
6	2	1	1	1.68740	54.323	60.0
7	2	2	0	1.62370	56.642	20.0
8	0	0	2	1.47970	62.742	10.0
9	3	1	0	1.45280	64.040	10.0
10	2	2	1	1.42430	65.480	2.0
11	3	0	1	1.35980	69.010	20.0
12	1	1	2	1.34650	69.790	12.0
13	3	1	1	1.30410	72.410	2.0
14	3	2	0	1.27390	74.411	1.0
15	2	0	2	1.24410	76.510	4.0
16	2	1	2	1.20060	79.822	2.0
17	3	2	1	1.17020	82.335	6.0
18	4	0	0	1.14830	84.260	4.0
19	4	1	0	1.11430	87.464	2.0
20	2	2	2	1.09360	89.557	8.0
21	3	3	0	1.08270	90.708	4.0
22	4	1	1	1.04250	95.275	6.0
23	3	1	2	1.03640	96.017	6.0
24	4	2	0	1.02710	97.177	4.0
25	3	3	1	1.01670	98.514	1.0
26	4	2	1	0.97030	105.099	2.0
27	1	0	3	0.96440	106.019	2.0
28	1	1	3	0.94380	109.406	2.0
29	4	0	2	0.90720	116.227	4.0
30	5	1	0	0.90090	117.527	4.0
31	2	1	3	0.88920	120.059	8.0
32	4	3	1	0.87740	122.788	8.0
33	3	3	2	0.87380	123.660	8.0
34	4	2	2	0.84370	131.847	6.0
35	3	0	3	0.82920	136.549	8.0
36	5	2	1	0.81960	140.052	12.0
37	4	4	0	0.81200	143.116	2.0
38	5	3	0	0.78770	155.870	2.0

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: P42/mnm
 Space group number: 136
 a (Å): 4.5933
 b (Å): 4.5933
 c (Å): 2.9592
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 4.25
 Measured density (g/cm³): 4.23
 Volume of cell (10⁶ pm³): 62.43
 Z: 2.00
 RIR: 3.40

Comments

Color: White
 Creation Date: 1/01/1970
 Modification Date: 24/01/2006
 General Comments: Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally occurring material may be reddish brown
 Additional Patterns: Validated by calculated pattern
 Analysis: No impurity over 0.001%
 Color: White
 Polymorphism/Phase Transition: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C
 Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Vickers Hardness Number: VHN100=1132-1187. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83, (1969)*
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575*

Datos de la **Figura 3.2.**

Datos de curva de calibración para determinar concentración de colorante AR69

curva de calibración de colorante											
muestra	concentración (mg/L)	absorbancia colorante			Promedio	desviación estándar	Absorbancia colorante + peróxido			promedio	desviación estándar
		Abs 1	Abs 2	Abs 3			Abs 1	Abs 2	Abs 3		
0	0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	1.5	0.0285	0.0261	0.0267	0.0271	0.0012	0.0263	0.0268	0.0265	0.0265	0.0003
2	2.5	0.0416	0.0402	0.0390	0.0403	0.0013	0.0408	0.0404	0.0409	0.0407	0.0003
3	5.0	0.0760	0.0744	0.0750	0.0751	0.0008	0.0740	0.0734	0.0734	0.0736	0.0003
4	10.0	0.1455	0.1452	0.1457	0.1455	0.0003	0.1454	0.1475	0.1493	0.1474	0.0020
5	20.0	0.3021	0.3042	0.3031	0.3031	0.0011	0.2992	0.2995	0.2998	0.2995	0.0003
6	30.0	0.4415	0.4412	0.4408	0.4412	0.0004	0.4341	0.4342	0.4346	0.4343	0.0003
7	40.0	0.5695	0.5731	0.5703	0.5710	0.0019	0.5722	0.5723	0.5720	0.5722	0.0002
8	50.0	0.7113	0.7066	0.7064	0.7081	0.0028	0.7024	0.7160	0.7119	0.7101	0.0070
9	60.0	0.8167	0.8184	0.8186	0.8179	0.0010	0.8127	0.8166	0.8164	0.8152	0.0022
10	100.0	1.3910	1.3894	1.3870	1.3891	0.0020	1.3795	1.3834	1.3817	1.3815	0.0020

Datos de la **Figura 3.3.**

Datos de curva de calibración para hierro

muestra	concentración de Hierro (mg/L)	absorbancia
1	0.25	0.0362
2	0.5	0.0469
3	1	0.0598
4	2	0.0893
5	4	0.1498
6	5	0.1762

Datos de la **Figura 3.4.**

Datos de curva de calibración para manganeso

muestra	concentración de Manganeso (mg/L)	absorbancia
1	0.25	0.0504
2	0.5	0.1166
3	1	0.19
4	2	0.3889
5	4	0.7339
6	5	0.8742

Datos de la **Figura 4.16.**

Función de Kubelka-Munk *versus* energía de adsorción de TiO₂, de TiO₂-Fe y de TiO₂-Mn

Long. Onda (nm)	Long. Onda (m)	constante de planck	velocidad de la luz	v=c/	hv	F(R)*hv	F(R)*hv	F(R)*hv
		h	c			TiO2	hierro	manganeso
400	4.00E-07	4.14E-15	299792458	7.49E+14	3.0996047	0.0485361	13.33677	7.0877292
399	3.99E-07	4.14E-15	299792458	7.5136E+14	3.1073225	0.0591312	13.971696	7.252087
398	3.98E-07	4.14E-15	299792458	7.5325E+14	3.1151299	0.0717661	14.435597	7.4317698
397	3.97E-07	4.14E-15	299792458	7.5514E+14	3.1229765	0.0884501	15.092252	7.6095065
396	3.96E-07	4.14E-15	299792458	7.5705E+14	3.1308629	0.1099238	15.644273	7.8312034
395	3.95E-07	4.14E-15	299792458	7.5897E+14	3.1387891	0.1372612	16.224437	8.0835173
394	3.94E-07	4.14E-15	299792458	7.6089E+14	3.1467556	0.1705723	16.881368	8.3563164
393	3.93E-07	4.14E-15	299792458	7.6283E+14	3.1547626	0.2165243	17.560568	8.5396789
392	3.92E-07	4.14E-15	299792458	7.6478E+14	3.1628104	0.2727079	18.238017	8.7421546
391	3.91E-07	4.14E-15	299792458	7.6673E+14	3.1708995	0.3469507	19.053114	9.108434
390	3.90E-07	4.14E-15	299792458	7.687E+14	3.17903	0.4332945	19.828333	9.256571
389	3.89E-07	4.14E-15	299792458	7.7067E+14	3.1872023	0.5474096	20.497974	9.4897923
388	3.88E-07	4.14E-15	299792458	7.7266E+14	3.1954167	0.709335	21.530441	9.9509474
387	3.87E-07	4.14E-15	299792458	7.7466E+14	3.2036736	0.9071597	22.409054	10.255089
386	3.86E-07	4.14E-15	299792458	7.7666E+14	3.2119733	1.1473755	23.259951	10.64609
385	3.85E-07	4.14E-15	299792458	7.7868E+14	3.2203161	1.468936	24.32693	10.99859
384	3.84E-07	4.14E-15	299792458	7.8071E+14	3.2287023	1.8880088	25.576184	11.46342
383	3.83E-07	4.14E-15	299792458	7.8275E+14	3.2371323	2.4188015	26.609001	11.864885
382	3.82E-07	4.14E-15	299792458	7.848E+14	3.2456065	3.0556047	27.824842	12.389331
381	3.81E-07	4.14E-15	299792458	7.8686E+14	3.2541252	3.9667171	29.198142	13.092345
380	3.80E-07	4.14E-15	299792458	7.8893E+14	3.2626887	5.0195306	30.623975	13.691597
379	3.79E-07	4.14E-15	299792458	7.9101E+14	3.2712973	6.4261376	31.9911	14.311894
378	3.78E-07	4.14E-15	299792458	7.931E+14	3.2799516	8.2458419	33.583214	15.329032
377	3.77E-07	4.14E-15	299792458	7.9521E+14	3.2886517	10.534239	35.59898	16.11389

376	3.76E-07	4.14E-15	299792458	7.9732E+14	3.2973981	13.438518	37.536605	17.179737
375	3.75E-07	4.14E-15	299792458	7.9945E+14	3.3061912	17.351526	39.792533	18.492323
374	3.74E-07	4.14E-15	299792458	8.0158E+14	3.3150313	22.318685	42.185079	19.915693
373	3.73E-07	4.14E-15	299792458	8.0373E+14	3.3239187	28.356961	44.625413	21.469588
372	3.72E-07	4.14E-15	299792458	8.0589E+14	3.332854	36.406518	47.984785	23.282621
371	3.71E-07	4.14E-15	299792458	8.0807E+14	3.3418374	45.656849	51.320557	25.186342
370	3.70E-07	4.14E-15	299792458	8.1025E+14	3.3508694	58.67234	55.54517	27.5888
369	3.69E-07	4.14E-15	299792458	8.1245E+14	3.3599504	73.541171	59.401172	30.43153
368	3.68E-07	4.14E-15	299792458	8.1465E+14	3.3690807	96.507384	65.481385	34.151702
367	3.67E-07	4.14E-15	299792458	8.1687E+14	3.3782607	117.06964	69.555302	37.19901
366	3.66E-07	4.14E-15	299792458	8.19E+14	3.387491	145.53143	76.818074	41.807087
365	3.65E-07	4.14E-15	299792458	8.2135E+14	3.40E+00	178.52771	82.721613	46.158913
364	3.64E-07	4.14E-15	299792458	8.2361E+14	3.4061035	226.40977	90.270764	52.321894
363	3.63E-07	4.14E-15	299792458	8.2587E+14	3.4154867	270.61259	99.122188	57.859819
362	3.62E-07	4.14E-15	299792458	8.2816E+14	3.4249218	324.34141	107.2226	64.369997
361	3.61E-07	4.14E-15	299792458	8.3045E+14	3.4344091	389.582	117.06305	71.489099
360	3.60E-07	4.14E-15	299792458	8.3276E+14	3.4439491	457.402	127.52211	81.771063
359	3.59E-07	4.14E-15	299792458	8.3508E+14	3.4535423	542.2656	138.48603	91.359536
358	3.58E-07	4.14E-15	299792458	8.3741E+14	3.4631891	630.09055	154.58985	101.59721
357	3.57E-07	4.14E-15	299792458	8.3975E+14	3.4728899	695.3102	164.47993	114.05498
356	3.56E-07	4.14E-15	299792458	8.4211E+14	3.4826452	794.29477	179.25811	124.57678
355	3.55E-07	4.14E-15	299792458	8.4449E+14	3.4924555	896.00464	193.95055	137.96333
354	3.54E-07	4.14E-15	299792458	8.4687E+14	3.5023212	952.90804	213.68801	152.24084
353	3.53E-07	4.14E-15	299792458	8.4927E+14	3.5122427	1066.5056	228.75208	168.63052
352	3.52E-07	4.14E-15	299792458	8.5168E+14	3.5222207	1220.5564	250.08252	187.40722
351	3.51E-07	4.14E-15	299792458	8.5411E+14	3.5322555	1267.5247	269.78667	201.03522
350	3.50E-07	4.14E-15	299792458	8.5655E+14	3.5423477	1342.248	277.12401	229.46321
349	3.49E-07	4.14E-15	299792458	8.59E+14	3.5524977	1434.5488	304.88085	241.75109
348	3.48E-07	4.14E-15	299792458	8.6147E+14	3.562706	1874.9363	353.01689	283.47369

347	3.47E-07	4.14E-15	299792458	8.6396E+14	3.5729732	1918.0073	371.48238	295.10839
346	3.46E-07	4.14E-15	299792458	8.6645E+14	3.5832997	2042.6594	394.67942	324.55914
345	3.45E-07	4.14E-15	299792458	8.6896E+14	3.5936861	2156.1815	423.32676	352.60742
344	3.44E-07	4.14E-15	299792458	8.7149E+14	3.6041328	2317.8039	447.96697	385.95592
343	3.43E-07	4.14E-15	299792458	8.7403E+14	3.6146405	2402.7165	478.40393	424.91683
342	3.42E-07	4.14E-15	299792458	8.7659E+14	3.6252096	2476.7117	516.55869	462.80084
341	3.41E-07	4.14E-15	299792458	8.7916E+14	3.6358407	2621.1331	544.63454	499.74089
340	3.40E-07	4.14E-15	299792458	8.8174E+14	3.6465344	2707.3423	589.10286	533.02538
339	3.39E-07	4.14E-15	299792458	8.8434E+14	3.6572911	2809.4374	627.74623	596.05492
338	3.38E-07	4.14E-15	299792458	8.8696E+14	3.6681115	2896.0093	660.51894	615.89975
337	3.37E-07	4.14E-15	299792458	8.8959E+14	3.6789961	3054.7415	691.69305	678.68215
336	3.36E-07	4.14E-15	299792458	8.9224E+14	3.6899455	3244.1695	716.34367	729.60134
335	3.35E-07	4.14E-15	299792458	8.949E+14	3.7009603	3267.0352	790.48552	794.45142
334	3.34E-07	4.14E-15	299792458	8.9758E+14	3.712041	3356.6456	814.04693	865.1664
333	3.33E-07	4.14E-15	299792458	9.0028E+14	3.7231883	3422.1371	847.97245	902.99899
332	3.32E-07	4.14E-15	299792458	9.0299E+14	3.7344027	3702.4683	896.64928	1001.6125
331	3.31E-07	4.14E-15	299792458	9.0572E+14	3.7456849	3666.9539	924.30967	1049.1896
330	3.30E-07	4.14E-15	299792458	9.0846E+14	3.7570354	3745.1914	954.27367	1095.6394
329	3.29E-07	4.14E-15	299792458	9.1122E+14	3.768455	3887.7001	979.90683	1155.1019
328	3.28E-07	4.14E-15	299792458	9.14E+14	3.7799442	4012.8788	1010.1957	1197.5748
327	3.27E-07	4.14E-15	299792458	9.168E+14	3.7915036	4030.0946	1045.4796	1271.2273
326	3.26E-07	4.14E-15	299792458	9.1961E+14	3.803134	4205.794	1062.3277	1329.5493
325	3.25E-07	4.14E-15	299792458	9.2244E+14	3.814836	4293.0803	1084.0597	1384.4823
324	3.24E-07	4.14E-15	299792458	9.2529E+14	3.8266102	4444.4667	1102.9159	1408.5144
323	3.23E-07	4.14E-15	299792458	9.2815E+14	3.8384572	4386.2344	1125.3586	1448.2832
322	3.22E-07	4.14E-15	299792458	9.3103E+14	3.8503779	4433.6885	1127.9824	1487.8718
321	3.21E-07	4.14E-15	299792458	9.3393E+14	3.8623729	4595.8922	1164.6265	1527.2519
320	3.20E-07	4.14E-15	299792458	9.3685E+14	3.8744428	4612.3229	1203.1903	1548.737
319	3.19E-07	4.14E-15	299792458	9.3979E+14	3.8865884	4625.5875	1179.9795	1551.2786

318	3.18E-07	4.14E-15	299792458	9.4274E+14	3.8988103	4805.2834	1208.6065	1605.976
317	3.17E-07	4.14E-15	299792458	9.4572E+14	3.9111094	4588.413	1193.8526	1623.7203
316	3.16E-07	4.14E-15	299792458	9.4871E+14	3.9234864	4701.7748	1177.7206	1597.9578
315	3.15E-07	4.14E-15	299792458	9.5172E+14	3.9359419	4662.9926	1178.4571	1598.6713
314	3.14E-07	4.14E-15	299792458	9.5475E+14	3.9484767	4661.0862	1214.5203	1639.4714
313	3.13E-07	4.14E-15	299792458	9.578E+14	3.9610917	4692.8568	1183.0667	1631.6713
312	3.12E-07	4.14E-15	299792458	9.6087E+14	3.9737875	4725.366	1183.2502	1630.5062
311	3.11E-07	4.14E-15	299792458	9.6396E+14	3.9865649	4738.7281	1188.6574	1647.0981
310	3.10E-07	4.14E-15	299792458	9.6707E+14	3.9994248	4782.7455	1172.4754	1641.7349
309	3.09E-07	4.14E-15	299792458	9.702E+14	4.0123679	4752.412	1217.5956	1666.3231
308	3.08E-07	4.14E-15	299792458	9.7335E+14	4.0253951	4931.2461	1196.3087	1679.3715
307	3.07E-07	4.14E-15	299792458	9.7652E+14	4.0385071	4758.7681	1164.5143	1598.1708
306	3.06E-07	4.14E-15	299792458	9.7971E+14	4.0517049	4758.2888	1174.9722	1644.9704
305	3.05E-07	4.14E-15	299792458	9.8293E+14	4.0649891	4678.6657	1153.1787	1597.9638
304	3.04E-07	4.14E-15	299792458	9.8616E+14	4.0783608	4705.6947	1141.5988	1601.4654
303	3.03E-07	4.14E-15	299792458	9.8941E+14	4.0918208	4655.187	1136.5335	1546.0857
302	3.02E-07	4.14E-15	299792458	9.9269E+14	4.1053698	4619.5033	1142.4965	1574.8986
301	3.01E-07	4.14E-15	299792458	9.9599E+14	4.1190089	4680.9837	1088.115	1552.026
300	3.00E-07	4.14E-15	299792458	9.9931E+14	4.132739	4690.2612	1089.4618	1573.0151
299	2.99E-07	4.14E-15	299792458	1.0027E+15	4.1465608	4487.6785	1095.6338	1534.5578
298	2.98E-07	4.14E-15	299792458	1.006E+15	4.1604755	4493.2251	1096.0463	1558.3351
297	2.97E-07	4.14E-15	299792458	1.0094E+15	4.1744838	4447.7887	1051.5211	1510.984
296	2.96E-07	4.14E-15	299792458	1.0128E+15	4.1885868	4350.6457	1042.6214	1462.2558
295	2.95E-07	4.14E-15	299792458	1.0162E+15	4.2027854	4157.508	1018.9069	1484.0664
294	2.94E-07	4.14E-15	299792458	1.0197E+15	4.2170806	4305.9859	1004.497	1476.4416
293	2.93E-07	4.14E-15	299792458	1.0232E+15	4.2314733	4357.8077	1027.8653	1433.4623
292	2.92E-07	4.14E-15	299792458	1.0267E+15	4.2459647	4273.6818	986.86257	1401.6773
291	2.91E-07	4.14E-15	299792458	1.0302E+15	4.2605556	4195.6426	981.96519	1407.2714
290	2.90E-07	4.14E-15	299792458	1.0338E+15	4.2752472	4137.1812	977.50251	1425.6413

289	2.89E-07	4.14E-15	299792458	1.0373E+15	4.2900404	4101.4579	970.27463	1408.7772
288	2.88E-07	4.14E-15	299792458	1.0409E+15	4.3049364	4091.3125	946.73045	1340.829
287	2.87E-07	4.14E-15	299792458	1.0446E+15	4.3199362	4092.4968	945.38694	1313.6701
286	2.86E-07	4.14E-15	299792458	1.0482E+15	4.3350409	3941.3623	914.10383	1314.724
285	2.85E-07	4.14E-15	299792458	1.0519E+15	4.3502515	4003.8183	927.4525	1325.1555
284	2.84E-07	4.14E-15	299792458	1.0556E+15	4.3655693	3952.2114	897.23022	1298.186
283	2.83E-07	4.14E-15	299792458	1.0593E+15	4.3809954	3852.5539	899.78991	1299.2817
282	2.82E-07	4.14E-15	299792458	1.0631E+15	4.3965308	3924.7317	889.15074	1253.2629
281	2.81E-07	4.14E-15	299792458	1.0669E+15	4.4121768	3826.8976	874.90143	1264.1414
280	2.80E-07	4.14E-15	299792458	1.0707E+15	4.4279346	4013.3489	869.93842	1264.8473
279	2.79E-07	4.14E-15	299792458	1.0745E+15	4.4438053	3881.7447	868.92038	1263.3179
278	2.78E-07	4.14E-15	299792458	1.0784E+15	4.4597902	3941.6737	851.17036	1240.1966
277	2.77E-07	4.14E-15	299792458	1.0823E+15	4.4758906	4031.0828	860.36162	1244.5218
276	2.76E-07	4.14E-15	299792458	1.0862E+15	4.4921076	3836.7322	845.4573	1197.0824
275	2.75E-07	4.14E-15	299792458	1.0902E+15	4.5084425	3912.5504	857.85698	1218.9698
274	2.74E-07	4.14E-15	299792458	1.0941E+15	4.5248967	4026.1491	844.75408	1239.6854
273	2.73E-07	4.14E-15	299792458	1.0981E+15	4.5414714	3946.8003	861.84966	1209.802
272	2.72E-07	4.14E-15	299792458	1.1022E+15	4.558168	3970.5667	836.62421	1228.2336
271	2.71E-07	4.14E-15	299792458	1.1062E+15	4.5749878	3978.3326	839.93358	1217.6184
270	2.70E-07	4.14E-15	299792458	1.1103E+15	4.5919322	3962.9351	846.45322	1235.7782
269	2.69E-07	4.14E-15	299792458	1.1145E+15	4.6090026	3970.5805	850.37389	1212.5826
268	2.68E-07	4.14E-15	299792458	1.1186E+15	4.6262003	4076.7759	834.77962	1183.8089
267	2.67E-07	4.14E-15	299792458	1.1228E+15	4.6435269	4038.9428	829.34552	1182.266
266	2.66E-07	4.14E-15	299792458	1.127E+15	4.6609838	4074.4224	854.43774	1202.2648
265	2.65E-07	4.14E-15	299792458	1.1313E+15	4.6785724	4203.0143	829.21672	1185.1838
264	2.64E-07	4.14E-15	299792458	1.1356E+15	4.6962943	4104.0433	826.92464	1176.0367
263	2.63E-07	4.14E-15	299792458	1.1399E+15	4.7141509	4116.485	839.6687	1191.8438
262	2.62E-07	4.14E-15	299792458	1.1442E+15	4.7321439	4149.3068	824.84128	1181.8708
261	2.61E-07	4.14E-15	299792458	1.1486E+15	4.7502747	4140.754	817.97083	1178.6797

260	2.60E-07	4.14E-15	299792458	1.153E+15	4.768545	4131.0119	819.85693	1160.4422
259	2.59E-07	4.14E-15	299792458	1.1575E+15	4.7869563	4328.8201	842.41932	1171.4001
258	2.58E-07	4.14E-15	299792458	1.162E+15	4.8055104	4064.9409	804.63577	1159.501
257	2.57E-07	4.14E-15	299792458	1.1665E+15	4.8242089	4100.9985	823.97023	1191.3419
256	2.56E-07	4.14E-15	299792458	1.1711E+15	4.8430535	4265.7408	834.35174	1183.4057
255	2.55E-07	4.14E-15	299792458	1.1757E+15	4.8620458	4260.2726	833.26576	1168.271
254	2.54E-07	4.14E-15	299792458	1.1803E+15	4.8811878	4249.9244	828.06946	1169.2305
253	2.53E-07	4.14E-15	299792458	1.185E+15	4.900481	4249.8796	823.9608	1171.6921
252	2.52E-07	4.14E-15	299792458	1.1897E+15	4.9199273	4257.238	818.94786	1139.563
251	2.51E-07	4.14E-15	299792458	1.1944E+15	4.9395286	4236.988	815.11694	1139.6736
250	2.50E-07	4.14E-15	299792458	1.1992E+15	4.9592868	4355.1014	824.00935	1151.8459
249	2.49E-07	4.14E-15	299792458	1.204E+15	4.9792036	4252.762	821.75597	1134.8705
248	2.48E-07	4.14E-15	299792458	1.2088E+15	4.999281	4255.8835	821.59373	1122.3391
247	2.47E-07	4.14E-15	299792458	1.2137E+15	5.019521	4402.1806	827.06577	1123.6855
246	2.46E-07	4.14E-15	299792458	1.2187E+15	5.0399256	4433.1233	828.90594	1135.7029
245	2.45E-07	4.14E-15	299792458	1.2236E+15	5.0604967	4455.2462	823.60218	1138.3551
244	2.44E-07	4.14E-15	299792458	1.2287E+15	5.0812364	4426.5236	815.54411	1121.1021
243	2.43E-07	4.14E-15	299792458	1.2337E+15	5.1021469	4441.4124	831.94504	1105.5626
242	2.42E-07	4.14E-15	299792458	1.2388E+15	5.1232301	4408.4687	819.99987	1125.3667
241	2.41E-07	4.14E-15	299792458	1.244E+15	5.1444883	4429.6748	819.73998	1099.2426
240	2.40E-07	4.14E-15	299792458	1.2491E+15	5.1659237	4528.431	828.83704	1082.5776
239	2.39E-07	4.14E-15	299792458	1.2544E+15	5.1875384	4466.9222	831.64045	1106.6724
238	2.38E-07	4.14E-15	299792458	1.2596E+15	5.2093348	4580.9669	813.74947	1102.7204
237	2.37E-07	4.14E-15	299792458	1.2649E+15	5.2313151	4449.7814	817.82312	1108.5075
236	2.36E-07	4.14E-15	299792458	1.2703E+15	5.2534817	4404.005	814.93816	1066.6589
235	2.35E-07	4.14E-15	299792458	1.2757E+15	5.275837	4519.1478	807.21607	1083.2982
234	2.34E-07	4.14E-15	299792458	1.2812E+15	5.2983833	4372.0363	789.017	1053.7682
233	2.33E-07	4.14E-15	299792458	1.2867E+15	5.3211231	4479.2881	775.56277	1034.963
232	2.32E-07	4.14E-15	299792458	1.2922E+15	5.344059	4373.2684	784.32046	1029.046

231	2.31E-07	4.14E-15	299792458	1.2978E+15	5.3671935	4563.6884	787.62002	1047.5444
230	2.30E-07	4.14E-15	299792458	1.3034E+15	5.3905291	4419.7795	780.19622	988.84933
229	2.29E-07	4.14E-15	299792458	1.3091E+15	5.4140685	4270.4038	778.17481	1024.0087
228	2.28E-07	4.14E-15	299792458	1.3149E+15	5.4378144	4325.4362	779.14677	999.14871
227	2.27E-07	4.14E-15	299792458	1.3207E+15	5.4617696	4516.2751	764.45352	978.68433
226	2.26E-07	4.14E-15	299792458	1.3265E+15	5.4859367	4439.9689	770.75126	992.98864
225	2.25E-07	4.14E-15	299792458	1.3324E+15	5.5103186	4423.4845	760.1286	988.05357
224	2.24E-07	4.14E-15	299792458	1.3384E+15	5.5349183	4207.4332	755.14803	987.78103
223	2.23E-07	4.14E-15	299792458	1.3444E+15	5.5597385	4266.1216	763.05061	979.52689
222	2.22E-07	4.14E-15	299792458	1.3504E+15	5.5847824	4099.6485	739.60656	959.91265
221	2.21E-07	4.14E-15	299792458	1.3565E+15	5.6100529	4274.0871	735.14952	946.42969
220	2.20E-07	4.14E-15	299792458	1.3627E+15	5.6355531	4449.4631	746.33782	973.49791
219	2.19E-07	4.14E-15	299792458	1.3689E+15	5.6612863	4149.3182	726.96394	943.2116
218	2.18E-07	4.14E-15	299792458	1.3752E+15	5.6872555	4341.3871	744.09239	950.72663
217	2.17E-07	4.14E-15	299792458	1.3815E+15	5.713464	4380.1664	733.23217	948.62574
216	2.16E-07	4.14E-15	299792458	1.3879E+15	5.7399152	4288.7675	744.30375	931.67819
215	2.15E-07	4.14E-15	299792458	1.3944E+15	5.7666125	4123.5731	722.16665	931.20591
214	2.14E-07	4.14E-15	299792458	1.4009E+15	5.7935593	4170.3524	736.45283	888.58723
213	2.13E-07	4.14E-15	299792458	1.4075E+15	5.8207591	4204.1349	731.07793	869.8631
212	2.12E-07	4.14E-15	299792458	1.4141E+15	5.8482155	4079.765	699.69585	869.25146
211	2.11E-07	4.14E-15	299792458	1.4208E+15	5.8759322	4023.3491	700.57735	861.34999
210	2.10E-07	4.14E-15	299792458	1.4276E+15	5.9039128	3845.9311	703.96963	841.81863
209	2.09E-07	4.14E-15	299792458	1.4344E+15	5.9321612	4010.6742	653.84336	814.93095
208	2.08E-07	4.14E-15	299792458	1.4413E+15	5.9606812	3829.9914	664.5216	809.10497
207	2.07E-07	4.14E-15	299792458	1.4483E+15	5.9894768	3753.1936	648.52882	804.44944
206	2.06E-07	4.14E-15	299792458	1.4553E+15	6.0185519	3939.5047	654.74988	795.4388
205	2.05E-07	4.14E-15	299792458	1.4624E+15	6.0479107	3765.4441	623.39499	754.20984
204	2.04E-07	4.14E-15	299792458	1.4696E+15	6.0775573	3445.1904	587.87438	704.7401
203	2.03E-07	4.14E-15	299792458	1.4768E+15	6.107496	3465.8788	592.35297	703.85037

202	2.02E-07	4.14E-15	299792458	1.4841E+15	6.1377311	3173.3779	521.46803	675.52892
201	2.01E-07	4.14E-15	299792458	1.4915E+15	6.1682671	3101.2998	533.12517	629.22036
200	2.00E-07	4.14E-15	299792458	1.499E+15	6.1991084	2858.2438	535.80595	593.40335

Datos de la **Figura 4.17.**

Efecto de la radiación UV sobre la solución acuosa del colorante Azul Reactivo 69 a diferentes pH

muestra	tiempo (min)	pH 3.00			promedio	desviación estándar	C.V.	pH 5.00			promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.41	39.65	39.75	39.61	0.17	0.44	39.72	39.68	39.68	39.69	0.03	0.06
1	30	39.56	39.86	40.15	39.86	0.30	0.75	39.71	39.57	39.77	39.64	0.10	0.25
2	45	39.63	39.82	40.09	39.85	0.23	0.58	39.64	39.86	39.51	39.75	0.15	0.39
3	60	39.78	39.33	39.78	39.63	0.26	0.65	39.71	39.82	39.85	39.76	0.08	0.19
4	75	39.80	39.55	39.66	39.67	0.12	0.31	39.75	39.70	40.01	39.73	0.04	0.09
5	90	40.04	39.79	39.80	39.88	0.14	0.35	39.87	39.75	39.97	39.81	0.08	0.21
6	105	39.79	39.35	39.72	39.62	0.24	0.60	39.83	39.62	39.91	39.72	0.14	0.36
7	120	39.77	39.86	39.94	39.86	0.09	0.22	39.72	39.63	39.73	39.68	0.07	0.17
8	135	40.09	39.89	39.99	39.99	0.10	0.25	39.81	39.98	39.69	39.89	0.12	0.30
9	150	39.57	39.67	40.01	39.75	0.23	0.58	39.98	40.04	39.59	40.01	0.04	0.10
10	180	39.66	39.19	40.03	39.63	0.42	1.06	39.70	39.81	39.70	39.76	0.08	0.19
11	210	39.86	39.36	40.01	39.74	0.34	0.86	39.57	40.08	39.72	39.82	0.36	0.91
12	240	39.41	39.54	40.00	39.65	0.31	0.79	39.57	39.56	40.03	39.57	0.01	0.03
13	270	39.44	39.56	39.84	39.61	0.21	0.52	39.69	39.97	40.01	39.83	0.20	0.50

muestra	tiempo (min)	pH 7.00			promedio	desviación estándar	C.V.	pH 9.00			promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.64	39.71	39.60	39.65	0.06	0.14	39.70	39.55	39.75	39.62	0.10	0.26

1	30	39.58	39.98	39.69	39.75	0.21	0.52	39.62	39.41	39.75	39.51	0.14	0.36
2	45	39.57	39.75	39.94	39.75	0.19	0.47	39.66	39.29	39.77	39.47	0.26	0.66
3	60	39.60	39.88	39.59	39.69	0.16	0.41	39.68	39.88	40.04	39.78	0.14	0.36
4	75	39.53	39.72	39.14	39.46	0.29	0.74	39.72	39.97	39.86	39.84	0.18	0.45
5	90	39.70	39.60	39.48	39.59	0.11	0.28	39.81	39.93	39.81	39.87	0.08	0.21
6	105	39.62	39.59	39.83	39.68	0.13	0.33	39.87	39.72	39.36	39.79	0.11	0.27
7	120	39.70	40.06	39.72	39.83	0.20	0.50	39.84	39.52	39.75	39.68	0.23	0.57
8	135	39.63	39.99	39.85	39.82	0.18	0.46	39.88	39.71	39.84	39.80	0.12	0.31
9	150	39.78	39.77	39.78	39.78	0.01	0.02	39.64	39.77	39.74	39.70	0.09	0.23
10	180	39.49	39.44	40.04	39.65	0.33	0.84	39.84	39.30	39.76	39.57	0.38	0.96
11	210	39.35	39.78	40.00	39.71	0.33	0.84	39.83	39.47	39.59	39.65	0.25	0.63
12	240	39.44	39.77	40.06	39.76	0.31	0.78	39.78	39.47	39.91	39.63	0.22	0.56
13	270	39.86	39.49	40.43	39.93	0.48	1.20	39.84	39.91	39.79	39.87	0.05	0.12

Datos de la **Figura 4.18.**

Efecto del peróxido de hidrógeno sobre la solución acuosa del colorante Azul Reactivo 69 a diferentes valores de pH

muestra	tiempo (min)	pH 3.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 5.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.57	39.23	39.70	39.50	0.24	0.61	39.48	39.73	39.85	39.69	0.19	0.48
1	30	39.06	39.39	38.80	39.22	0.30	0.76	38.96	39.24	38.40	38.86	0.43	1.10
2	45	39.18	39.28	38.93	39.23	0.18	0.46	38.36	38.24	38.20	38.27	0.08	0.21
3	60	39.14	39.36	39.04	39.25	0.16	0.42	38.13	38.17	38.39	38.23	0.14	0.37
4	75	39.19	38.66	38.84	38.92	0.27	0.69	38.98	38.50	38.76	38.75	0.24	0.62
5	90	38.95	39.27	38.87	39.11	0.21	0.54	39.09	38.37	38.94	38.80	0.38	0.98
6	105	38.75	39.08	38.89	38.92	0.16	0.42	38.86	38.36	38.86	38.69	0.28	0.74
7	120	39.07	39.09	39.04	39.08	0.02	0.06	38.87	38.43	38.42	38.57	0.26	0.67
8	135	38.73	38.91	38.80	38.82	0.09	0.24	38.79	38.43	38.07	38.43	0.36	0.94
9	150	38.60	39.04	38.80	38.82	0.22	0.56	38.66	37.46	38.24	38.12	0.61	1.59
10	180	38.50	38.93	38.90	38.72	0.24	0.62	38.75	38.75	38.57	38.69	0.11	0.28

11	210	38.53	38.75	38.60	38.64	0.11	0.30	38.55	38.30	38.38	38.41	0.13	0.34
12	240	38.38	38.77	38.53	38.58	0.19	0.50	38.78	38.22	38.41	38.47	0.28	0.74
13	270	38.37	38.66	38.43	38.51	0.15	0.40	38.38	37.96	38.04	38.13	0.22	0.59

muestra	tiempo (min)	pH 7.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 9.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.01	39.60	39.13	39.25	0.42	1.07	38.89	39.83	39.56	39.43	0.48	1.23
1	30	38.86	39.53	39.30	39.20	0.47	1.20	38.59	39.43	38.57	38.86	0.50	1.28
2	45	38.65	39.45	39.22	39.05	0.56	1.44	38.79	39.44	39.22	39.15	0.33	0.85
3	60	38.47	39.51	39.44	38.99	0.74	1.89	38.75	39.30	39.39	39.15	0.34	0.88
4	75	39.22	39.49	39.38	39.36	0.19	0.48	38.66	39.29	39.28	39.07	0.36	0.92
5	90	39.02	39.70	39.32	39.36	0.48	1.21	39.06	39.38	39.21	39.22	0.16	0.42
6	105	39.15	39.60	39.28	39.38	0.32	0.81	38.79	39.76	39.44	39.33	0.49	1.26
7	120	39.01	39.24	39.77	39.12	0.16	0.42	38.64	39.90	39.71	39.42	0.68	1.73
8	135	39.01	39.72	39.63	39.37	0.51	1.29	38.64	39.93	39.63	39.40	0.67	1.71
9	150	38.85	39.82	39.61	39.33	0.69	1.75	38.43	39.82	39.42	39.22	0.72	1.83
10	180	38.92	39.83	39.46	39.38	0.65	1.64	38.96	39.75	39.45	39.39	0.40	1.02
11	210	38.86	39.90	39.53	39.38	0.73	1.86	38.43	40.01	39.37	39.27	0.79	2.02
12	240	39.04	39.90	39.42	39.47	0.61	1.54	38.79	39.81	39.33	39.31	0.51	1.30
13	270	38.81	39.70	39.37	39.25	0.63	1.59	38.47	39.72	39.48	39.22	0.66	1.69

Datos de la **Figura 4.19.**

Efecto de radiación UV y peróxido de hidrógeno sobre la solución acuosa del colorante Azul Reactivo 69 en una concentración de 40 mg/L a diferentes pH

muestra	tiempo	pH 3.00			promedio	desviación estándar	C.V.	pH 5.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3				Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3			
0	0	39.57	39.65	39.46	39.56	0.10	0.25	39.25	39.39	39.29	39.31	0.07	0.19
1	30	38.63	39.14	39.02	38.93	0.27	0.69	38.52	38.99	38.95	38.82	0.26	0.67
2	45	38.35	38.47	38.59	38.47	0.12	0.32	38.48	38.57	38.78	38.61	0.16	0.41
3	60	38.33	38.78	38.43	38.51	0.23	0.61	38.09	38.87	38.62	38.53	0.40	1.03
4	75	38.21	38.36	38.30	38.29	0.07	0.19	38.01	38.58	38.53	38.37	0.31	0.81
5	90	38.09	38.35	38.17	38.21	0.13	0.34	37.74	38.37	38.42	38.18	0.38	0.99
6	105	37.94	38.30	37.97	38.07	0.20	0.53	37.70	38.54	38.32	38.18	0.44	1.14
7	120	37.38	37.93	37.75	37.69	0.28	0.75	37.72	38.06	38.21	38.00	0.25	0.65
8	135	37.20	38.02	37.62	37.62	0.41	1.09	37.46	37.89	38.10	37.82	0.32	0.86
9	150	36.91	37.99	37.42	37.44	0.54	1.43	37.23	38.01	37.94	37.73	0.43	1.15
10	180	36.83	38.11	37.17	37.37	0.66	1.77	36.95	37.90	37.83	37.56	0.53	1.41
11	210	35.79	37.69	36.77	36.75	0.95	2.58	36.93	37.87	37.68	37.50	0.49	1.32
12	240	35.51	37.61	36.49	36.53	1.05	2.88	36.93	37.80	37.59	37.44	0.45	1.20
13	270	35.15	36.58	36.32	36.02	0.76	2.11	36.52	37.67	37.43	37.21	0.60	1.62

muestra	tiempo	pH 7.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 9.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3				Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3			
0	0	39.28	39.67	39.58	39.51	0.20	0.52	39.42	39.35	39.61	39.46	0.13	0.34
1	30	38.51	38.70	38.76	38.66	0.13	0.33	39.09	39.31	39.44	39.28	0.18	0.45
2	45	38.49	38.67	38.68	38.61	0.11	0.29	39.23	39.31	39.30	39.28	0.04	0.11
3	60	38.47	38.60	38.64	38.57	0.09	0.23	39.16	39.33	39.28	39.25	0.09	0.22

4	75	38.39	38.59	38.60	38.53	0.12	0.31	39.07	39.49	39.41	39.32	0.22	0.56
5	90	38.38	38.58	38.56	38.51	0.11	0.28	38.93	39.27	39.49	39.23	0.28	0.72
6	105	37.96	38.57	38.52	38.35	0.34	0.87	39.04	39.20	39.39	39.21	0.17	0.44
7	120	37.85	38.55	38.49	38.29	0.39	1.01	38.81	39.22	39.32	39.12	0.27	0.69
8	135	37.83	38.43	38.46	38.24	0.35	0.93	38.69	39.17	39.21	39.02	0.29	0.74
9	150	37.83	38.38	38.36	38.19	0.32	0.83	38.65	39.12	39.14	38.97	0.28	0.71
10	180	37.70	38.33	38.30	38.11	0.36	0.94	38.28	38.80	39.04	38.71	0.39	1.00
11	210	37.65	38.27	38.24	38.05	0.35	0.91	37.46	38.30	38.97	38.24	0.76	1.98
12	240	37.55	38.14	38.18	37.96	0.35	0.93	37.01	37.92	38.91	37.95	0.95	2.49
13	270	37.45	38.04	38.13	37.87	0.37	0.97	36.67	37.68	38.88	37.74	1.11	2.94

Datos de la **Figura 4.20.**

Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado a diferentes valores de pH

muestra	tiempo (min)	pH = 3.0			promedio	desviación estándar	C.V.	pH = 5.0			promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	41.30	41.12	41.02	41.15	0.14	0.34	41.14	40.66	41.07	40.96	0.26	0.64
1	10	33.06	32.69	32.88	32.88	0.18	0.56	38.35	39.32	38.59	38.75	0.50	1.30
2	20	32.44	32.21	31.88	32.18	0.28	0.87	38.81	38.75	38.78	38.78	0.03	0.08
3	30	32.42	32.19	32.13	32.25	0.15	0.48	38.30	38.93	38.34	38.53	0.35	0.92
4	40	32.41	33.20	32.69	32.76	0.40	1.22	39.12	39.01	39.02	39.05	0.06	0.16
5	50	32.41	32.33	32.38	32.37	0.04	0.11	38.46	39.32	39.15	38.98	0.45	1.16
6	60	32.51	32.61	32.45	32.52	0.08	0.25	38.49	40.14	39.05	39.23	0.84	2.14
7	70	32.70	32.22	32.06	32.33	0.33	1.02	38.68	39.83	38.89	39.13	0.61	1.56
8	80	32.89	31.99	31.96	32.28	0.53	1.65	38.62	39.78	39.35	39.25	0.59	1.49
9	90	33.49	32.17	32.80	32.82	0.66	2.00	38.89	37.88	38.63	38.47	0.52	1.36
10	100	32.74	32.16	31.94	32.28	0.41	1.28	38.70	39.01	39.06	38.93	0.19	0.50
11	110	32.97	32.83	32.62	32.80	0.18	0.54	38.82	38.66	38.72	38.73	0.08	0.21
12	120	34.24	33.86	34.28	34.13	0.23	0.67	38.97	39.01	38.90	38.96	0.06	0.15

muestra	tiempo (min)	pH = 7.0			promedio	desviación estándar	C.V.	pH = 9.0			promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	40.74	41.18	41.14	41.02	0.25	0.60	41.29	41.14	41.31	41.25	0.09	0.22
1	10	39.41	39.25	39.28	39.31	0.08	0.21	40.14	39.73	40.35	40.07	0.31	0.78
2	20	39.41	38.93	39.07	39.14	0.25	0.63	40.38	39.89	40.06	40.11	0.25	0.62
3	30	39.57	38.99	39.30	39.28	0.29	0.74	39.96	40.53	40.00	40.16	0.32	0.79
4	40	39.71	39.28	39.33	39.44	0.24	0.60	41.20	40.88	39.50	40.53	0.91	2.23
5	50	39.56	39.46	39.33	39.45	0.11	0.29	40.71	39.76	40.03	40.17	0.49	1.22
6	60	39.58	40.40	39.86	39.94	0.42	1.04	40.90	39.94	40.46	40.43	0.48	1.18
7	70	39.61	39.75	39.75	39.70	0.08	0.21	40.99	41.25	40.01	40.75	0.65	1.59
8	80	39.57	39.87	39.92	39.79	0.19	0.48	41.38	40.57	40.22	40.72	0.60	1.47
9	90	39.66	39.92	39.62	39.73	0.16	0.41	41.27	40.03	40.59	40.63	0.62	1.53
10	100	39.78	39.37	39.46	39.54	0.21	0.54	41.52	40.12	40.63	40.76	0.71	1.74
11	110	39.66	38.92	39.36	39.31	0.37	0.94	41.45	40.41	41.15	41.00	0.54	1.31
12	120	39.85	39.46	39.86	39.72	0.23	0.58	42.02	39.86	40.77	40.88	1.08	2.65

Datos de la **Figura 4.21.**

Prueba de adsorción del catalizador mesoporoso sintetizado y el comercial Degussa P25

Degussa P-25								Catalizador sintetizado					
Muestra	Tiempo (min)	pH = 3.0			promedio	desviación estándar	C.V.	pH = 3.0			promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.62	39.23	39.13	39.33	0.26	0.65	41.30	41.12	41.02	41.15	0.14	0.34
1	10	26.12	24.39	25.55	25.36	0.88	3.48	33.06	32.69	32.88	32.88	0.18	0.56
2	20	24.34	23.78	23.90	24.00	0.30	1.24	32.44	32.21	31.88	32.18	0.28	0.87
3	30	24.30	25.70	25.28	25.09	0.72	2.86	32.42	32.19	32.13	32.25	0.15	0.48

4	40	22.75	24.74	24.70	24.06	1.13	4.71
5	50	23.07	25.67	23.65	24.13	1.37	5.66
6	60	23.30	25.06	24.24	24.20	0.88	3.63
7	70	23.25	24.17	23.96	23.79	0.48	2.01
8	80	23.38	24.58	24.05	24.00	0.60	2.51
9	90	23.93	24.70	27.54	25.39	1.90	7.49
10	100	24.54	24.45	24.52	24.50	0.05	0.19
11	110	23.09	24.62	23.67	23.79	0.77	3.23
12	120	23.47	24.38	23.82	23.89	0.46	1.93

32.41	33.20	32.69	32.76	0.40	1.22
32.41	32.33	32.38	32.37	0.04	0.11
32.51	32.61	32.45	32.52	0.08	0.25
32.70	32.22	32.06	32.33	0.33	1.02
32.89	31.99	31.96	32.28	0.53	1.65
33.49	32.17	32.80	32.82	0.66	2.00
32.74	32.16	31.94	32.28	0.41	1.28
32.97	32.83	32.62	32.80	0.18	0.54
34.24	33.86	34.28	34.13	0.23	0.67

Datos de la **Figura 4.22.**

Prueba de fotodecoloración a diferentes valores de pH del colorante Azul Reactivo 69 en solución acuosa

muestra	tiempo (min)	pH 3.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 5.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.31	39.34	39.36	39.34	0.03	0.06	39.23	39.27	39.62	39.37	0.21	0.54
1	30	32.93	33.57	33.52	33.34	0.35	1.06	36.01	35.15	36.52	35.89	0.69	1.93
2	45	29.03	30.20	29.87	29.70	0.60	2.04	36.09	36.22	36.78	36.36	0.36	1.00
3	60	27.96	28.80	28.17	28.31	0.43	1.54	35.80	35.34	36.50	35.88	0.58	1.63
4	75	26.49	28.64	25.84	26.99	1.46	5.43	35.93	35.13	36.59	35.88	0.73	2.03
5	90	20.96	22.33	20.04	21.11	1.15	5.46	35.43	34.09	36.14	35.22	1.05	2.97
6	105	19.49	20.09	18.04	19.21	1.05	5.49	35.93	34.65	34.87	35.15	0.68	1.94
7	120	16.13	18.71	16.42	17.09	1.41	8.27	35.36	34.58	34.63	34.86	0.44	1.26
8	135	14.00	17.40	13.76	15.05	2.03	13.52	34.70	33.75	34.75	34.40	0.56	1.64
9	150	10.96	12.84	10.62	11.47	1.20	10.42	33.96	33.89	33.91	33.92	0.04	0.11
10	180	6.18	9.92	6.85	7.65	1.99	26.07	34.30	34.04	33.80	34.05	0.25	0.75
11	210	2.02	4.66	4.67	3.78	1.52	40.32	33.64	34.00	33.73	33.79	0.19	0.55
12	240	0.24	3.06	1.11	1.47	1.44	98.29	33.49	33.48	33.64	33.54	0.09	0.28
13	270	1.12	1.76	-0.73	0.72	1.29	180.51	34.05	33.43	33.54	33.67	0.33	0.98

Muestra	Tiempo (min)	pH 7.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 9.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.51	38.66	39.61	39.26	0.60	1.53	39.65	38.85	39.29	39.26	0.40	1.03
1	30	36.53	36.19	35.80	36.36	0.24	0.66	35.99	36.67	36.55	36.41	0.36	1.00
2	45	36.76	35.97	36.70	36.37	0.56	1.54	36.19	36.81	36.28	36.43	0.34	0.93
3	60	36.41	36.02	36.32	36.21	0.27	0.75	36.45	37.40	36.71	36.85	0.49	1.33
4	75	36.84	36.00	36.80	36.42	0.59	1.63	36.01	36.85	36.07	36.31	0.47	1.29
5	90	36.38	36.14	36.55	36.26	0.16	0.45	36.06	37.14	35.90	36.37	0.68	1.87
6	105	36.70	35.96	36.46	36.33	0.52	1.44	36.15	36.98	35.79	36.31	0.61	1.68
7	120	36.52	36.25	36.38	36.38	0.19	0.54	36.59	36.29	36.79	36.56	0.25	0.69
8	135	36.22	35.87	35.21	36.05	0.25	0.70	36.34	36.25	36.33	36.31	0.05	0.13
9	150	37.49	36.43	36.96	36.96	0.75	2.04	36.44	36.50	36.37	36.44	0.07	0.18
10	180	36.56	35.60	36.29	36.08	0.68	1.87	35.78	36.72	36.14	36.21	0.48	1.31
11	210	36.72	35.86	35.74	36.29	0.60	1.67	36.93	36.56	36.88	36.79	0.20	0.55
12	240	36.43	36.22	36.39	36.33	0.15	0.41	36.25	36.27	36.28	36.26	0.02	0.04
13	270	36.93	36.01	36.31	36.47	0.66	1.80	36.39	36.63	36.46	36.50	0.12	0.34

Datos de la **Figura 4.23**.

Prueba de fotodecoloración utilizando diferentes valores de temperatura de calcinado a un mismo valor de pH 3.0

muestra	tiempo (min)	pH 3.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 5.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.22	38.96	39.86	39.35	0.46	1.16	39.30	39.37	39.25	39.31	0.06	0.15
1	30	30.15	28.67	29.22	29.35	0.75	2.55	28.81	28.71	28.88	28.80	0.09	0.30
2	45	28.53	28.16	28.55	28.41	0.22	0.77	27.71	27.30	27.83	27.61	0.27	0.99
3	60	27.01	27.34	27.36	27.24	0.20	0.73	26.78	26.49	26.81	26.69	0.18	0.67
4	75	26.23	26.07	26.23	26.18	0.09	0.35	24.93	24.62	25.12	24.89	0.26	1.03

5	90	24.78	25.18	24.59	24.85	0.30	1.21	23.18	22.77	23.39	23.11	0.32	1.37
6	105	23.07	23.57	22.94	23.20	0.33	1.43	20.72	20.10	20.88	20.57	0.41	2.01
7	120	21.51	21.80	21.48	21.60	0.17	0.81	19.43	19.22	19.33	19.33	0.11	0.54
8	135	19.96	20.88	19.83	20.22	0.58	2.85	18.91	18.69	18.70	18.77	0.12	0.65
9	150	18.86	19.57	19.45	19.29	0.38	1.95	16.31	15.84	16.57	16.24	0.37	2.26
10	180	15.05	15.54	15.09	15.23	0.27	1.76	11.79	11.19	13.64	12.21	1.28	10.46
11	210	13.08	12.47	13.43	13.00	0.49	3.75	4.74	3.65	5.54	4.64	0.95	20.37
12	240	8.12	8.91	7.99	8.34	0.50	5.94	2.31	1.53	3.56	2.47	1.02	41.49
13	270	4.21	4.33	4.70	4.41	0.25	5.72	0.33	0.16	0.86	0.45	0.36	81.28

Muestra	Tiempo (min)	pH 7.00			Promedio	desviación estándar	C.V.	pH 9.00			Promedio	desviación estándar	C.V.
		Exp.1	Exp. 2	Exp.3				Exp.1	Exp. 2	Exp.3			
0	0	39.72	39.04	39.86	39.54	0.48	1.22	39.62	38.84	40.20	39.55	0.68	1.73
1	30	35.87	35.86	35.36	35.86	0.01	0.03	37.25	37.03	36.88	37.05	0.18	0.49
2	45	29.86	30.60	30.12	30.23	0.52	1.73	34.02	34.19	32.90	33.70	0.70	2.08
3	60	27.02	26.51	26.95	26.76	0.36	1.36	30.01	30.95	30.57	30.51	0.47	1.54
4	75	24.53	24.83	24.49	24.68	0.21	0.85	25.64	27.49	25.72	26.29	1.04	3.96
5	90	18.98	18.76	19.33	18.87	0.15	0.81	22.36	25.29	22.18	23.28	1.75	7.50
6	105	17.54	17.30	17.90	17.42	0.17	0.97	20.65	21.14	20.33	20.71	0.41	1.97
7	120	13.05	12.65	13.24	12.85	0.28	2.19	18.06	19.50	17.97	18.51	0.86	4.64
8	135	11.08	10.79	11.01	10.93	0.20	1.87	18.06	17.39	17.25	17.57	0.43	2.46
9	150	5.57	6.38	0.70	5.97	0.57	9.61	15.77	14.55	15.73	15.35	0.69	4.50
10	180	-0.52	1.73	-0.64	0.61	1.59	261.92	10.93	10.79	10.67	10.80	0.13	1.24
11	210	-0.47	0.64	0.15	0.08	0.79	955.06	6.13	5.01	4.43	5.19	0.87	16.69
12	240	-0.47	-0.52	0.64	-0.50	0.04	-7.23	3.09	2.00	1.77	2.29	0.70	30.81
13	270	-0.73	2.09	-0.73	0.68	2.00	293.37	1.05	0.64	0.16	0.62	0.45	72.17

Datos de la **Figura 4.24.**

Prueba de fotodecoloración del Azul Reactivo 69 con las relaciones de cantidad de catalizador y del peróxido de hidrógeno

tiempo	Cat mg/L	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2
	peróxido mg/L	277.5	277.5	277.5	277.5	555	555	555	555	1110	1110	1110	1110	2220	2220	2220	2220
	muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	0	39.89	40.02	39.86	40.54	40.67	40.47	39.66	39.34	40.17	39.83	40.46	40.07	40.41	39.82	39.60	39.34
30	1	31.20	29.30	29.71	16.06	31.49	28.60	25.45	26.98	33.41	25.34	24.35	22.53	31.25	27.06	19.00	20.13
45	2	30.47	28.80	29.49	14.00	30.97	28.12	25.41	26.16	31.96	25.23	19.74	18.96	29.72	26.72	18.39	16.07
60	3	30.19	27.67	28.80	10.51	30.93	28.09	24.78	26.49	31.67	24.72	17.67	16.97	29.54	25.70	18.25	12.61
75	4	29.21	27.26	27.42	7.89	30.84	27.86	24.57	23.31	29.41	23.51	15.09	15.83	28.60	25.41	16.88	11.88
90	5	29.20	27.04	24.78	6.56	30.62	26.64	23.80	19.78	26.58	23.01	14.70	11.88	27.59	24.48	16.46	10.25
105	6	28.80	26.73	24.22	2.51	30.55	25.41	22.23	18.42	26.36	22.41	10.67	10.22	24.04	24.04	15.91	7.36
120	7	28.20	26.59	20.91	1.75	30.25	24.15	19.41	16.71	25.93	21.17	8.24	4.42	22.67	22.78	13.93	6.57
135	8	27.53	26.01	19.01	0.14	29.49	22.13	17.79	14.45	25.33	18.99	5.00	1.50	20.17	18.02	13.26	3.27
150	9	26.92	24.59	16.65	0.63	29.08	20.67	11.35	9.55	17.63	15.49	1.42	0.49	17.17	10.74	11.10	3.35
180	10	25.93	22.34	10.04	0.50	27.59	16.18	2.54	4.82	16.43	13.75	0.84	0.52	15.76	3.38	4.59	1.88
210	11	24.49	19.04	4.97	-0.01	26.13	11.27	0.36	1.36	13.02	9.04	0.25	0.36	10.38	0.54	0.91	0.58
240	12	23.41	15.14	2.16	0.43	24.99	7.20	0.25	0.71	7.03	4.18	0.43	0.46	4.08	0.00	0.67	0.30
270	13	23.24	13.02	0.70	-0.02	18.82	6.50	0.14	0.45	3.09	1.37	-0.66	-0.67	0.92	3.12	0.12	-0.75

Datos de la **Figura 4.25.**

Comparación de carbono orgánico total, en mg/L, de todas las fotodecoloraciones del colorante Azul Reactivo 69, usando las 16 relaciones de catalizador TiO₂ sin dopar y H₂O₂

Cat (mg/L)	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2	0.25	0.5	1	2
Peróxido (mg/L)	277.5	277.5	277.5	277.5	555	555	555	555	1110	1110	1110	1110	2220	2220	2220	2220
Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
muestra inicial (mg/L)	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16	14.16
muestra final (mg/L)	12.60	11.15	6.96	7.22	11.45	8.63	5.02	8.96	7.74	10.87	5.11	4.74	10.07	9.33	7.51	5.63
porcentaje de eliminación	11.00	21.29	50.88	49.03	19.13	39.05	64.58	36.76	45.37	23.21	63.88	66.51	28.92	34.12	46.96	60.25

Datos de la **Figura 4.26.**

Prueba de fotocoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores mesoporosos dopados con las diferentes concentraciones de hierro

muestra	tiempo	Concentración de hierro 0.05%		Concentración de hierro 0.1%		Concentración de hierro 0.3%		Concentración de hierro 0.5%	
		Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar
0	0	40.17	0.38	39.93	0.27	40.45	0.50	40.25	0.26
1	30	30.32	0.69	26.31	1.81	21.21	1.06	22.20	0.33
2	45	26.25	1.25	23.34	1.17	17.98	1.45	19.32	1.18
3	60	19.58	1.53	20.01	1.65	15.65	1.38	17.89	1.36
4	75	16.61	1.83	16.17	1.81	13.43	1.07	15.53	0.90
5	90	10.29	0.80	12.73	1.96	11.47	1.07	13.84	1.17
6	105	6.00	0.81	6.69	1.96	9.32	0.83	9.38	1.64
7	120	3.55	0.95	4.22	1.47	7.54	0.93	6.35	1.36
8	135	1.76	0.55	1.94	1.58	6.55	0.82	3.43	1.74

9	150	0.44	0.29	0.86	0.35	4.01	1.62	1.54	1.02
10	180	0.15	0.11	0.52	0.33	0.63	0.80	-0.26	0.17
11	210	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	240	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	270	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Datos de la **Figura 4.27.**

Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de hierro dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)

muestra	tiempo	concentración de hierro							
		0.05%		0.01%		0.03%		0.50%	
		promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar
0	30	1.0285	0.0574	1.0332	0.0907	1.0766	0.0825	1.0225	0.1023
1	90	0.9417	0.1382	0.9747	0.1054	0.9904	0.0325	0.9658	0.0020
2	150	0.8558	0.1424	0.8647	0.1464	0.8659	0.0785	0.9198	0.0207
3	210	0.6152	0.1356	0.6817	0.1682	0.6453	0.0760	0.6402	0.0441
4	270	0.4372	0.2545	0.5552	0.1536	0.3184	0.0491	0.2857	0.0192

Datos de la **Figura 4.28.**

Prueba de fotocoloración del Azul Reactivo 69 con los catalizadores mesoporosos dopados con las diferentes concentraciones de manganeso

muestra	tiempo	Concentración de manganeso 0.05%		Concentración de manganeso 0.1%		Concentración de manganeso 0.3%		Concentración de manganeso 0.5%	
		Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar	Promedio	desviación estándar
0	0	40.02	0.32	40.01	0.22	40.23	1.35	39.02	0.72
1	30	25.22	0.57	26.46	0.49	25.97	0.91	24.47	0.91
2	45	23.86	1.37	23.98	0.31	24.75	0.16	18.85	0.57
3	60	22.98	1.56	22.82	0.81	24.64	0.49	15.54	0.93
4	75	20.85	1.34	20.11	0.75	20.72	3.33	10.28	1.00

5	90	19.39	2.37	17.88	1.43	16.13	0.76	8.25	0.97
6	105	15.27	2.75	16.78	0.85	12.87	0.66	6.02	0.93
7	120	13.87	3.08	15.95	2.09	9.53	0.92	2.44	0.64
8	135	12.36	4.15	14.38	1.23	7.05	0.97	0.76	0.86
9	150	9.65	5.13	13.74	2.60	3.86	0.80	0.00	0.70
10	180	6.54	4.58	10.60	1.32	1.19	0.67	0.00	0.58
11	210	5.74	5.88	6.72	2.34	-0.75	0.00	0.00	0.69
12	240	4.59	5.21	4.67	1.67	-0.75	0.00	0.00	0.70
13	270	0.19	3.24	-0.52	0.26	0.53	2.21	0.00	0.00

Datos de la **Figura 4.29.**

Consumo promedio de peróxido para las diferentes concentraciones de manganeso dopadas (0.05, 0.1, 0.3 y 0.5%)

muestra	tiempo	concentración de manganeso							
		0.05%		0.01%		0.03%		0.50%	
		promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar	promedio	desviación estándar
0	30	0.9932	0.0282	0.9803	0.0161	1.0123	0.0161	1.0083	0.0215
1	90	0.9842	0.0615	0.9171	0.0336	0.9610	0.0091	1.0433	0.1073
2	150	0.9167	0.0712	0.8752	0.0077	0.8719	0.1031	0.8827	0.1183
3	210	0.7825	0.1701	0.7240	0.1471	0.7504	0.1001	0.7816	0.1442
4	270	0.5461	0.1801	0.6199	0.1292	0.5209	0.0595	0.5307	0.0455

Datos de la **Figura 4.30a.**

Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con hierro

Tabla de Reducción de COT (mg/L) utilizando concentraciones de Hierro				
Muestra	0.05%	0.1%	0.3%	0.5%
COT inicial	14.16	14.16	14.16	14.16
muestra 1	10.72	7.461	8.063	7.94
muestra 2	10.65	9.439	7.759	7.189
muestra 3	7.441	9.886	9.171	8.251
Promedio	9.604	8.929	8.331	7.793
Porcentaje de eliminación	32.18%	36.94%	41.17%	44.96%

Datos de la **Figura 4.30b.**

Reducción de carbono orgánico total con el catalizador mesoporoso dopado con manganeso

Tabla de Reducción de COT (mg/L) utilizando concentraciones de Manganeso				
Muestra	0.05%	0.10%	0.30%	0.50%
COT inicial	14.16	14.16	14.16	14.16
muestra 1	9.31	9.15	8.96	8.59
muestra 2	11.96	9.46	7.61	6.54
muestra 3	9.94	7.52	7.09	6.81
Promedio	10.40	8.71	7.89	7.32
Porcentaje de eliminación	26.52	38.47	44.31	48.34

ANEXO A.2 (Continuación) ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Tabla 4.11
Análisis estadístico de Prueba de hipótesis t entre dos muestras

Two-sample T for 0.05 vs 0.5

N	Mean	StDev	SE Mean	
0.05	3	0.03040	0.00219	0.0013
0.5	3	0.0291	0.0181	0.010

Difference = μ (0.05) - μ (0.5)

Estimate for difference: 0.0013

95% CI for difference: (-0.0438, 0.0465)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0.13 P-Value = 0.911 DF = 2

Two-sample T for 0.1 vs 0.5

N	Mean	StDev	SE Mean	
0.1	3	0.0440	0.0393	0.023
0.5	3	0.0291	0.0181	0.010

Difference = μ (0.1) - μ (0.5)

Estimate for difference: 0.0149

95% CI for difference: (-0.0926, 0.1224)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0.60 P-Value = 0.611 DF =

Two-sample T for 0.05 vs 0.1

N	Mean	StDev	SE Mean	
0.05	3	0.03040	0.00219	0.0013
0.1	3	0.0440	0.0393	0.023

Difference = μ (0.05) - μ (0.1)

Estimate for difference: -0.0136

95% CI for difference: (-0.1114, 0.0843)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -0.60 P-Value = 0.611 DF = 2

Conclusión. Con base en los resultados obtenidos de la prueba de hipótesis t para las 3 muestras (0.05, 0.1 y 0.5% de hierro) se encuentra que el valor p es mayor en todos los casos, con un nivel de significancia de 0.5. Es decir, con un 95% de confiabilidad se puede concluir que los datos de absorbancia a 150 minutos son iguales y no hay diferencia que pueda ser significativa para poder decir que son diferentes.

ANEXO A.3

ACERVO FOTOGRÁFICO



Imagen A.3.1 Lámpara morada de UV utilizada para los experimentos, potencia 9W y 12V.



En la Imagen A.3.2 se muestra un aspecto de la formación del catalizador por este método.

ANEXO A.4

DISPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Todos los residuos generados en los laboratorios de la Facultad de Química de la UNAM deben ser tratados o almacenados para que sean dispuestos adecuadamente, de acuerdo con el reglamento correspondiente al manejo, tratamiento y minimización de los residuos generados en la Facultad de Química de la UNAM (Reglamento, 2007).

En esta investigación se produjeron los residuos del metavanadato de amonio, durante la detección del peróxido de hidrógeno. En la propia Facultad de Química se tiene una Unidad de Gestión Ambiental, UGA, la cual colecta estos residuos previamente etiquetados y los estabiliza y dispone en el marco de convenios que tiene con otras entidades.

Durante la formación del catalizador se produjeron residuos de HCl, alcohol etílico, además del propio catalizador residual. El catalizador se está conservando ya que se quieren hacer investigaciones futuras sobre cuántas veces puede reutilizarse. Una vez que pierda su actividad no representa un residuo peligroso ya que no es ya corrosivo, ni reactivo, ni explosivo, ni tóxico, ni inflamable, CRETl.

El colorante residual se etiqueta y entrega a la UGA.

Para los análisis de la demanda química de oxígeno, DQO, se tiene una metodología montada en los laboratorios para su estabilización (Montuy-Hernández, 1997), la cual se basa en la precipitación selectiva de la plata, el mercurio y el cromo.

Los tres pasos básicos para recuperar estos metales y estabilizar este residuo son:

- 1.- El primer paso es agregar ácido clorhídrico HCl ocasionado el precipitado de la plata AG como cloruro de plata (AgCl) y el catión mercurioso Hg_2^{2+} como cloruro mercurioso (HgCl_2) .
- 2.- El segundo paso es agregar sulfato ferroso amoniacal para reducir el Cr^{6+} a Cr^{3+} y precipitarlo en medio básico.
- 3.- Consiste en agregar hidróxido de sodio para precipitar Cr^{3+} como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y el catión mercurio Hg^{2+} como óxido de mercurio (HgO) .

El costo de estabilizar estos residuos es bajo debido a que los agentes reactivos ocupados son de grado industrial, no se requiere equipo especial y el área donde se realiza el tratamiento no necesita ser grande.

Los metales ya estabilizados se entregan a la UGA.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA. (1992). Standard methods for examination of water and wastewater. 16a Ed. American Public Health Association-American Water Works Association-Water Pollution Control Federation. Washington, D.C. EE.UU.
- Antonelli, D. M., Ying, J. Y. (1996). Mesoporous materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1(4), pp. 523-529.
- Aranda-Hernández, L. A. (2001). Evaluación de la aplicación del reactivo Fenton como un proceso de depuración y desinfección de aguas residuales (Tesis de Licenciatura). UNAM. México, D.F. México
- Arias-Loaiza, G. E. (2013). Degradación fotocatalítica del colorante textil modelo Azul Reactivo 69 (Tesis de Maestría). UNAM. México, D.F., México.
- Barrera-Andrade, J. M. (2011). Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO_2/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa (Tesis de Maestría), UNAM, D.F., México.
- Barrera-Andrade, J. M. (2013). Degradación de colorantes textiles en soluciones acuosas usando catalizadores mesoporosos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dopados con Fe. (Tesis de Doctorado inédita), UNAM. D.F., México.
- Barrera-Andrade, J. M., García-M., J. A., Jiménez-G., A. E., Zanella-S., R., Gelover-S., L. S., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. (2014). Titanium dioxide supported in mesoporous material (SBA-15) to remove the textile dye Reactive Blue 69 in aqueous solution. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 17(1):152-158.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73(1), pp 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- Bigda, R. J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress* 91(12), pp. 62-66.
- Bossmann, S. H., Oliveros, E., Siegwart, S., Göb, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M., Braun, A. M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal Physic Chemical A* 102 (28), pp. 5542-5550.
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal American Chemical Society* 60(2), pp. 309-319.
- Castellan, G. W. (1998). Fisicoquímica. Addison Wesley Longman de México. Costas Basín, M. E., Bedolla, C. A., trads. D.F. México, pp. 841-893.

- CAS. 2013. Hoja de seguridad del Azul Reactivo 69. Recuperado el 19 de marzo de 2013, de http://www.chemcas.org/msds_archive/msds_01/cas/ga_msds/Lanasol_blue_3G.asp
- Calderón de Anda, M. A. (2001). Desarrollo de catalizadores de HDS soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 (Tesis de Doctorado). UNAM, D.F. México.
- Candal, R. J., Bilmes, S. A., Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, M. A. Blesa. (Ed.), *Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*. (pp. 79-101). Buenos Aires: Gráfica 12 y 50.
- Ciesla, U., Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 27, pp. 131-149.
- Chacón-Castillo, J. M. (2003). Estudios de fotocátalisis para el tratamiento de agua residual de la industria textil (Tesis de Maestría). UNAM, D.F. México.
- Chen, C. T. (2004). The photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research* 38, pp. 2775-2781.
- Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. de A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., Sanchez, C. (2003). Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂. *Journal American Chemical Society* 125(32), pp. 9770-9786.
- Conagua, 2011. *Estadísticas del Agua en México*. "Comisión Nacional del Agua". recuperado el 19 de noviembre de 2012, de <http://www.cna.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=87&n4=37>
- Colmenares J.C., Aramedía M.A., Marinas A., Marinas J.M. Urbano F.J. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General* 306, pp. 120-127.
- De-la-Cabada-Islas, F. (2000). Construcción y arranque de un fotorreactor a escala de laboratorio (Tesis de Licenciatura), UNAM, D.F. México.
- Deng, Q. R., Xia, X. H., Guo, M. L., Gao, Y., Shao, G. (2011). Mn-doped TiO₂ nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity. *Materials Letters* 65, pp. 2051-2054.
- Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I., (2001), Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, M. A. Blesa. (Ed.), *Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas*, pp. 4-24. Buenos Aires: Gráfica 12 y 50.
- Durán-Gutiérrez, L. R. (2012). Catalizadores de hidrosulfuración profunda de NiMo soportados en titania nanoestructurada (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.

- Dvoranová, D., Brezova, V., Mazúr, M., Mounir, A., Bratislava, M. (2002) Investigation of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 37, pp. 91-105.
- Emami, E., Tehrani-Bagha, A.R., Gharanjig, K., Menger, M. (2010). Kinetic study of the factors controlling fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination*, 257, pp.124-128
- Fenton, H.J.J. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal Chemical Society* 65, pp. 899-910.
- Francisco-Torres, B. (2002). Catalizadores mesoporosos y microporosos para la obtencion de benciltoluenos (Tesis de Maestría), UNAM, D.F. México.
- Flores-Torres G. E. (2004). Evaluación de la contaminación generada por el vertido de aguas textiles provenientes de la industria textil en Zinapécuaro, Michoacán (Tesis de Maestría), IPN, D.F. México.
- Glaze, W.H. 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science & Technology* 21, pp. 224-230.
- Gordillo-Cruz, E. (2012). Estudio de la degradación de un colorante modelo usando un sistema fotocatalítico heterogéneo (Fe/TiO₂/SiO₂) seguido de un sistema de humedales artificiales (*Phragmites australis*) (Tesis de Maestría). CINVESTAV, D.F. México.
- Grela, M. A., Loeb B., Restrepo, G. M., Lagorio M. G., San Román, E. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, M. A. Blesa. (Ed.), *Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas* (pp. 79-101). Buenos Aires: Gráfica 12 y 50.
- Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa O., Bouchy, M. (2001). Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments* 49, pp. 117-125.
- Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M. M., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, M. N., Van der Zee, F. P., (2008). Photocatalytic and combined anerobic-photocatalytic treatment of textile dyes, *Chemosphere* 72, pp. 1816-1822.
- Han, F., Rao-Kambala, V. S., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General* 359(1-2), pp. 25-40.
- Haque, M. M., Muneer, M. (2007). TiO₂-mediated photocatalitic degradation of textile dye revate, bromothymol blue, in aqueos suspensions. *Dyes and Pigments* 75, pp. 443-448.
- Hunter, F. (1997). Fenton's treatment of 1,2,3-Trichloropropane: Chemical reaction byproducts pathway and kinetics. En *Chemical oxidation, technologies for the nineties*. Eckenfelder W.W., Bowers, A.R., Roth, J.A., eds., Technomics Publication (p. 50). Pennsylvania, EE.UU.

- Hernández-Vega, D. R. (1999). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos modificados con diferentes metales (Tesis de Maestría), UNAM, D.F. México.
- Ivanova, T., Harizana, A. (2001). Characterization of TiO₂ and TiO₂-MnO oxides prepared by sol-gel method, *Solid state ionics* 138, pp. 227-232.
- ITESM. (2011). Estudio sectorial. Textil, Fibras y Vestido, Recuperado el 27 de noviembre de 2012, de <http://compem.com/sectores/Estudio%20Sectorial%20Industria%20Textil%20y%20del%20Vestido.pdf>
- Janitabar-Darzi, S., Mahjoub A. R., Nilchi A. (2009). Investigation of structural optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin films synthesized by sol-gel templating technique. *Physica. E: Low-dimensional systems and nanostructures* 42, pp. 178-181.
- Khandaker, S., Hassan, J., Saha, G. C., 2013. Effect of textile dyeing wastewater on growth, yield and nutritional qualities of stem amaranth. *International Journal of Agricultural Science and Research* 3(3), pp. 171-178.
- Kremer, M.L. (1999). Mechanism of the Fenton reaction for a new intermediate. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, pp. 3595-3605.
- Kubelka, P., Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik*. 12, pp. 593-601.
- Kutsuki, H., Gold, M.H. (1982). Generation of hydroxyl radical and its involvement in lignin degradation by phanerochate chrysosporium, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 109(2), pp. 320-327.
- Larios-Torres, R. (2005). Síntesis y estudio de estabilidad hidrotérmica en materiales mesoporosos (Tesis de Licenciatura), UNAM, D.F. México.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review* 93, pp. 671-698.
- Leofanti, G., Pandovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysis, *Catalysis Today* 47, pp. 207-219,
- Li, H., Shi, J. L., Liang, J., Li, L., Ruan, M. (2008). *Synthesis of well-ordered mesoporous titania powder with crystallized framework. Materials Letters* 62(8-9), pp. 1410-1413.
- Li, X. Y., Chen, L. H., Li, Y., Rooke, J. C., Wang, C., Lu, Y., Krief, A., Yang, X. Y., Su, B. L. (2012). Self-generated hierarchically porous titania with high surface area: Photocatalytic activity enhancement by macrochannel structure. *Journal Colloid Interface Science* 368(1), pp.128-138.
- Lin, S. H., Lo, C. C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research* 31(8), pp. 2050-2056.

- Liu, S., Armes, S. P. (2001). Recent advances in the synthesis of polymeric surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6, pp. 249-256.
- López-Atamoros, L. G. (2004). Degradación de dodecilsulfonato de sodio en agua usando reactivo de Fenton fotoasistido (Tesis de Maestría). UNAM, D.F., México.
- López-Ruiz, S. A. Catalizadores Ni-Mo soportados sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 en hidrosulfuración de dibenzotiofeno (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.
- Loryuenyong, V., Angamnuaysiri, K., Sukcharoenpong, J., Suwannasri, A. (2012). Sol-gel derived mesoporous titania nanoparticles. Effects of calcination temperature and alcoholic solvent on the photocatalytic behavior. *Cermacs International* 38, pp. 2233-2237
- Lucas, S. M., Peres, J.A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 71, pp. 226-244
- Luo, H., Wang, Ch., Yan, Y. (2003). Synthesis of mesostructured titania with controlled crystalline framework. *Chemistry of Materials* 15(20), pp. 3841-3846.
- Macías-Esquivel, G. (2012). Desarrollo de nuevos catalizadores de hidrotratamiento soportados en materiales mesoporosos de SiO₂ (Tesis de Doctorado). UNAM, D.F. México
- Mansilla, H. D., Lizama, C., Gutarra, A., Rodríguez, J. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, M. A. Blesa (Ed.), *Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa textil* (pp. 285-293). Buenos Aires: Gráfica 12 y 50.
- Masuda, Y., Kato, K. (2009). Synthesis and phase transformation of TiO₂ nano-crystals in aqueous solutions. *Journal of Ceramic Society of Japan* 117(3), pp. 373-376.
- Martínez-Rosales, M. (2002). Diseño de materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Ti para reacciones de hidroprocesamiento (Tesis de Doctorado). UNAM, D.F. México.
- Manhmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., Tabrizi, N. S. (2005). Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* 112, pp. 191-196.
- Menéndez-Flores, V. M., Chora-Hernández, R. (2003). Estudio de la degradación de dodecilsulfonato de sodio en agua empleando un sistema fotocatalítico con reactivo de Fenton (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F., México
- Menéndez-Flores, V.M. (2004). Estudio de la degradación de p-clorofenol en agua con reactivo de Fenton empleando un sistema fotocatalítico. (Tesis de Maestría). UNAM, D.F. México.

- Menéndez-Flores, V.M. (2010). Synthesis of semiconductor nanoparticles applied in photocatalysis for the degradation of pollutants in aqueous and gas phase (Tesis de Doctorado Doktor der Naturwissenschaften -Dr. rer. nat.-). Hannover, Alemania.
- Méndez-Silva, I. (2007). Preparacion de catalizadores soportados en materiales mesoporosos utilizados para la reduccion de cetonas (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.
- Minitab. (2014). Paquete computarizado sobre estadística. Dirección electrónica: http://www.minitab.com/es-mx/products/minitab/features/?WT.srch=1&WT.mc_id=SEES00015
- Montiel-Roldán, M. (2003). Inmovilizacion de la cloroperoxidasa (CPO) en materiales mesoporosos (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.
- Montiel-Palacios, E. (2013). Preparación y caracterización de materiales mesoporosos de óxido de silicio con óxidos de metal para la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos halogenados (Tesis de Doctorado), UNAM, D.F. México.
- Montuy-Hernández, R. 1997. Proceso físico-químico para eliminar plata, mercurio y cromo, del residuo generado en la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Facultad de Química, UNAM. México, D.F. México.
- Murphy, A.B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 1326-1337.
- National Measurement Institute. (2012). XRD phase analysis of TiO₂ sunscreens, Australian Government. Dirección electrónica <http://libcloud.s3.amazonaws.com/93/5a/1/2746/NMI-report-XRD-anatase.pdf>.
- Neelavannan, M. G., Revathi, M., Ahmed-Basha, C. (2007). Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. *Journal of Hazardous Materials* 149, pp. 371-378.
- NOM-CCA-014-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. Diario Oficial de la Federación, D.F. México. Recuperado el 19 de noviembre de 2012, de www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales
- NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se “reusen” en servicios al público. Diario Oficial de la Federación, D.F. México. Recuperado el 19 de noviembre de 2012, de www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales
- NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de

la Federación, D.F. México. Recuperado el 19 de noviembre de 2012, de www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales

NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. Estados Unidos Mexicanos. Poder Ejecutivo Federal. México, D.F. México. Recuperado el 19 de noviembre de 2012, de www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/nom-aguas-residuales

Orozco-Cerros, S. L. (2009). Diseño y modelación de un reactor solar híbrido para la detoxificación del agua (Tesis de Doctorado), UNAM, D.F. México.

Oropeza-García, N. A. (1998). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.

Othman, I., Mohamed, R. M., Ibrahim, F. M. (2007). Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189, pp. 80-85.

Peñaloza-Orta, C. P. (2012). *Síntesis y caracterización de nanopartículas Ni soportadas en SBA-15* (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F. México.

Petrovi , R., Tanaskoivi , N., Djoki , V., Radovanovi , Ž., Jankovi - astvan, I., Stamenkovi , I., Jana kovi , D.J. (2012). Influence of the gelation and calcination temperatures on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania powders synthesized by the nonhydrolytic sol-gel process. *Powder Technology* 219, pp. 239-243.

Pignatello, J. J. (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science Technology* 26, pp. 944-951.

Prya, G., Chauhan, S. S. (2014). Impact of textile waste water in agricultural fields: A case study of Sanganer town, Jaipur. *International Journal of Geology, Earth & Environmental Sciences* 1, pp. 37-44.

Pupo-Nogueira, R. F., Oliveira, M. C., Paterlini, W. C. (2004). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* 66(1), pp. 86-91.

Qamar, M., Saquib, M., Muneer. (2005). Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination* 65, pp.1-9.

Rauf, M. A., Salman-Ashraf, S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 151, pp. 10-18.

- Reyes-Cabrera, J. (2005). Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con Al (Tesis de Maestría). UNAM, D.F. México.
- Ríos-Enríquez, M.A. (2005). Descomposición de compuestos modelo con el empleo de la reacción de Fenton (Tesis de Maestría), UNAM, D.F. México.
- Rosas-Salas, R. (2003). Síntesis de materiales mesoporosos tipo mcm-41 con especies organometálicas catalíticamente activas ancladas en las paredes internas de los poros (Tesis de Doctorado). UNAM, D.F. México.
- Reglamento, (2007). Reglamento para el manejo, tratamiento y minimización de residuos generados en la Facultad de Química de la UNAM. Recuperado el 1 de Julio 2013, de <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/residuos.pdf>
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., Cater S. R. (1996). *The use of iron in advanced oxidation process. Journal Advanced. Oxidation Technology 1*, pp. 18-26.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R., Cater, S. R. (1997). Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research 31*(4), pp. 787-798.
- Sainz-Pardo, M. (2007). Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas (Tesis de Doctorado). Universidad Juan Carlos, Madrid, España.
- Salinas-Juárez, M. G. (2011). Evaluación de un sistema de biofiltración y humedal para el tratamiento de aguas residuales en la industria textil (Tesis de Maestría). UNAM, D.F. México.
- Saquib, M., Muneer, M. (2003). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments 56*, pp. 37-49.
- Saquib, M., Muneer, M. (2002). Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Ramazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial source. *Dyes and Pigments 53*, pp. 237-249.
- Scott, J. P., Ollis, D. F. (1995). Interaction of chemical and biological oxidation process for water: Review and recommendations. *Environmental Progress. 14*, pp. 88-103.
- Shao, G. S., Zhang, X. J., Yuan, Z. Y. (2008). Preparation and photocatalytic activity of hierarchically mesoporous-macroporous TiO_{2-x}N_x, *Applied Catalysis B: Environmental 82*, pp. 208-218.
- Sivakumar, K. K., Balamurugan, C., Ramkrishnan, D., Bhai, L. H. (2011). Assesment studies on wastewater pollution by textile dyeing and bleaching industries at Karur, Tamil Nadu, *Ras yan Journal Chemical 4*(2), pp. 264-269.

- Sökmen, M., Özkan, A. (2002). Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pp. 147: 77-81.
- Soler-Illia, J. de A. A., Crepaldi, E. L., Grosso, D., Sanchez, C. (2003). Block copolymer-templated mesoporous oxides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8, pp. 109-126.
- Taguchi, A., Schüth, F. (2005). Review: Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microporous and Mesoporous Materials* 77, pp. 1-45.
- Tanaskovi, N., Radovanovi, Ž., Iki, V., Krsti, J., Drmani, S., Janaković, Dj., Petrović, R. (2009). Synthesis of mesoporous nanocrystalline titania powders by nonhydrolytic sol-gel method. *Superlattices and Microstructures* 46, pp. 217-222.
- Tang, C., Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research* 38, pp. 2775-2781.
- Tariq, M. A., Faisal, M., Saquib, M., Muneer, M. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor, *Dyes and Pigments* 76(2), 358-365.
- Terrés-Rojas, E. (2000). Formación de tamices moleculares mesoporosos MCM-41 (Tesis de Maestría). UNAM, D.F. México.
- Thieme, M., Schüth, F. (1999). Preparation of mesoporous high surface area titanium oxo phosphate via a non-ionic surfactant route, *Microporous and Mesoporous Materials* 27, pp. 193-200,
- Torrades, F., García-Montaño, J., García-Hortal, J. A., Domènech-Peral, J. (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Energy* 120(4), pp. 573-581
- Tong, T., Zhang, J., Tian, B., Chen, F., He, D. (2008). Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials* 55, pp. 572-579.
- Vargas-Hernández, M. A. (1993). Procesos catalíticos para la degradación de compuestos xenobióticos en aguas residuales (Tesis de Licenciatura). UNAM, D.F., México.
- Vargas-Osorios, Z. (2011). Materiales mesoporosos ordenados bifuncionalizados de sílice como sistemas de liberación controlada de cefalexina: aplicación en tecnologías de regeneración ósea (Tesis de Doctorado). UNAM, D.F. México.
- Varsha, G., Seema, S., Seema, S. (2013). Physico-chemical analysis of textile effluents of dye and printing clusters of bagru region. *Journal of Environmental Research and Development* 8(1), pp 8-15.

- Vijayan, P., Mahendiran, C., Suresh, C., Shanthi, K. (2009). Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol. *Catalysis Today* 141, pp. 220-224.
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Wu, C.-H., Chang, C.-Y. (2000). The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension. *Chemosphere* 40, pp. 389-394.
- Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Wu, Ch.-H., Chang, C.-Y. (1999). Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 21, pp. 1-8.
- World Dye Variety. (2013). Reactive Blue 69. Recuperado el 19 de marzo de 2013, de <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-69.html>
- Yang, H. (2005). Zero-valent iron decolorization of the anthraquinone dye reactive blue 4 and biodegradation assesmet of its decolorization products (Tesis de Maestría), School of civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Georgia, EE.UU.
- Yang P., Zhao D., Margolese D. I., Chmelka B. F., Stucky G. D. (1999). Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework, *Chemical Materials* 11, pp. 2813-2826.
- Yu, J. C., Wang, X., Fu, X., (2004). Pore-wall chemistry and photocatalytic Activity of Mesoporous titania molecular sieve films, *Chemical material* 16, pp. 1523-1530.
- Yu, J., Yu, J. C., Ho, W., Leung, M. K.-P., Cheng, B., Zhang, G., Zhao, X. (2003). Effects of alcohol content and calcination temperatura on the textural properties of binomodally mesoporous titania, *Applaied Catalysis A: General* 255, pp. 309-320.
- Yu, J., Xiang, Q., Zhou, M. (2009). Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental* 9, pp. 595-602.
- Yusuff, R.O., Sonibare, J.A. (2004). Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest Journal* 6(3). pp 212-221.
- Zhang, R., Elzatahry, A. A., Al-Deyab, S. S., Zhao, D. (2012). Mesoporous titania: From synthesis to application, *Nano Today* 7, pp. 344-366.
- Zhou, M., Yu, J., Cheng, B., Yu H. (2005). Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysis. *Materials Chemistry and Physics* 93, pp. 159-163.
- Zhu, J., Chen, F, Zhang, J., Chen, H., Anpo, M. (2005). Fe³⁺-TiO₂ photocatalysis prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and thier characterization, *Journal of photocatalysis and photobiology A: Chemistry* 180, pp. 196-204.