



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

Reutilización de catalizadores de dióxido de titanio dopados con hierro en un reactor solar para el tratamiento de aguas residuales con Rojo Reactivo 84

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.T.A. RAÚL CAMPOS GUTIÉRREZ

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

COMITÉ TUTORAL
Dr.-Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa, FQ, UNAM
Dra. Silvia L. Gelover Santiago. Facultad de Ingeniería, Campus Morelos, UNAM
Dr. Antonio E. Jiménez González, Instituto de Energías Renovables, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

Agosto, 2017



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.

D E C L A R A T O R I A

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al alcance que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o con referencia a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante recursos editoriales convencionales.

I.T.A. RAÚL CAMPOS GUTIÉRREZ

RECONOCIMIENTOS

Los reactivos y materiales empleados en esta investigación fueron parcialmente financiados por los proyectos del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza, PAPIIME, “Apoyo a la enseñanza experimental de los laboratorios terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM”, “Apoyo a la enseñanza experimental de las asignaturas terminales de las carreras que se imparten en la Facultad de Química de la UNAM” y “Desarrollo de material didáctico para las asignaturas Ingeniería Ambiental y estancia académica de la carrera de Ingeniería Química con base en estudios de caso” Claves EN103704, PE101709 y PE100514, respectivamente, de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, DGAPA, y del Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, PAIP, Clave 50009067.

También se agradece al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM por su valioso apoyo en especie de algunos materiales y de equipo de cómputo académico a través del Subcomité Académico por Campo del Conocimiento de Ingeniería Ambiental.

De manera especial agradezco al CONACYT por la beca otorgada y por el apoyo recibido en recursos a través del Proyecto 214352 de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales 2013. Así mismo agradezco a la DGAPA-UNAM por el apoyo recibido a través del Proyecto PAPIIT- IT100615 por medio del cual fue posible llevar a cabo gran parte del desarrollo de esta investigación

A la Dra. Ing. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa por permitir mi estancia en sus laboratorios y por brindarme la confianza para realizar esta investigación. Al Dr. Antonio E. Jiménez Gonzales por su gran aportación a este trabajo y por permitir mi estancia en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM. A la Dra. Silvia L. Gelover Santiago por sus valiosas observaciones las cuales permitieron enriquecer este trabajo.

Se agradece al Prof. Dr. Detlef Bahnemann de la Universidad Leibniz Hannover por su disponibilidad para realizar una estancia académica en sus laboratorios, que por razones ajenas no pudo concretarse.

También se agradece al Dr. José Manuel Barrera Andrade su invaluable apoyo para la introducción a esta interesante temática y su siempre atinada conducción a lo largo de la investigación que permitió mejorar este trabajo.

Se reconoce la valiosa labor de los miembros del jurado la Dra. Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna y al Dr. Thangarasu Pandiyan en la revisión de este documento que permitió su enriquecimiento.

A G R A D E C I M I E N T O S

A Dios, por permitirme conocerle y ponerlo a Él como mi guía.

A mi madre y hermano que me enseñaron que no todo lo que se aprende está en libros o en clases, sino en el arte de vivir y percibir el entorno de lo que nos rodea. Sin ellos sería nada. Los amo.

A mis tíos José Manuel y Guadalupe por apoyarme siempre. A mi familia por todas sus palabras de motivación, amor y aliento.

A la familia Martínez por todo el apoyo, cariño y por abrirme las puertas de su casa. Especialmente a Estefanía Martínez Rodríguez por estar conmigo de principio a fin en este tiempo.

A mis amigos y colegas Eduardo Daniel Tecuapa y Noé Contreras por la gran travesía que fue compartir departamento y por permitirme apreciarlos y entablar una gran amistad.

A mi amigo Kennet García Martínez por siempre estar al pendiente de mi desarrollo personal y profesional, porque con él he compartido momentos muy importantes y amenos.

A mis compañeros y amigos de laboratorio y de generación Oscar, Citlaly, Walther, Leonel, Daniela, Tania, Saira, Arany, Rocío, Edwin.

A mis compañeros de estancias cortas Melany y Juan de la FQ que me apoyaron en gran medida con los experimentos a nivel de laboratorio.

A mis compañeros del IER-UNAM, Rubén, Lupe y Esmeralda por apoyarme durante mi estancia en dicho Instituto.

GRACIAS TOTALES

*“Sólo cuando el último árbol esté muerto, el
último río contaminado y el último pez atrapado,
te darás cuenta que el dinero no se puede comer”*

Sabiduría indoamericana

Índice de contenido

	Página
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
Capítulo I	
Problemática.....	15
1.1 Introducción.....	15
1.2 Objetivos.....	16
1.3 Alcances.....	17
Capítulo II	
Fundamentos teóricos.....	18
2.1 Procesos de oxidación avanzada.....	18
2.1.1 Proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	20
2.1.2 Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton).....	21
2.1.3 Fotocatálisis heterogénea.....	22
2.2 Preparación de los catalizadores.....	28
2.2.1 Método sol-gel.....	28
2.3 Espectro electromagnético.....	30
2.3.1 Radiación solar.....	30
2.4 Reactores solares para el tratamiento de agua.....	31
2.4.1 Reactores de colector parabólico compuesto (reactores CPC).....	32
2.5 Colorantes.....	32
2.5.1 Rojo Reactivo 84 (RR84).....	34
2.6 Evaluación de la toxicidad.....	35
Capítulo III	
Metodología.....	36
3.1 Equipos.....	36
3.2 Procedimiento para la preparación de los catalizadores.....	37
3.2.1 Preparación de materiales de dióxido de titanio por sol-gel.....	37
3.2.2 Precursor terbutóxido de titanio (TBT).....	37
3.2.3 Precursor tetraisopropóxido de titanio (TIP).....	38
3.2.4 Impregnación de hierro.....	39
3.3 Diseño experimental.....	40
3.4 Caracterización física.....	40

3.4.1	Difracción de rayos X (DRX)	41
3.4.2	Análisis por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) - Reflectancia difusa	42
3.5	Pruebas de decoloración	43
3.6	Esquema experimental	43
3.7	Procedimiento experimental	44
3.8	Análisis de muestras	45
3.9	Curvas de calibración.....	46
3.10	Prueba de toxicidad.....	47
3.11	Análisis estadístico.....	48
Capítulo IV		
Resultados y discusión		49
4.1	Caracterización física y óptica de los materiales	49
4.1.1	Difracción de rayos X (DRX) de materiales sintetizados.....	49
4.1.2	Análisis por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) - Reflectancia difusa	52
4.2	Pruebas de control en el reactor a nivel de laboratorio	56
4.2.1	Pruebas preliminares de decoloración.....	56
4.3	Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales sin dopar.....	57
4.3.1	Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales sin dopar cuantificada como carbono orgánico total, COT	59
4.3.2	Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) durante la etapa de reacción con los materiales sin dopar	59
4.4	Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados (Fe/TiO ₂).....	61
4.4.1	Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.15% de hierro61	
4.4.2	Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.15% de hierro 61	
4.4.3	Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.15% de hierro.....	62
4.4.4	Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.25% de hierro62	
4.4.5	Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.25% de hierro cuantificada como carbono orgánico total, COT	63
4.4.6	Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.25% de hierro.....	63
4.4.7	Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.40% de hierro63	
4.4.8	Pruebas de degradación carbonosa del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.40% de hierro cuantificada como carbono orgánico total, COT	65
4.4.9	Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.40% de hierro.....	65
4.5	Pruebas a escala piloto	69

4.5.1	Estudio de reutilización de catalizadores Fe/TiO ₂	72
4.6	Evaluación de la toxicidad	76
Capítulo V		
Conclusiones y recomendaciones		79
5.1	Conclusiones	79
5.2	Recomendaciones	80
Bibliografía.....		81
ANEXO I.....		91
Patrones de difracción de rayos X		91
ANEXO II		92
Pruebas de decoloración y degradación sin agente oxidante		92
ANEXO III.....		93
Estabilización y disposición controlada de los residuos generados durante la investigación		93
ANEXO IV.....		94
Análisis estadístico de muestras a nivel de laboratorio		94
A.	Análisis estadístico para los materiales de TiO ₂	94
B.	Análisis estadístico para los materiales de Fe _x /TiO ₂ (x=0.15% m/m)	95
C.	Análisis estadístico para los materiales de Fe _x /TiO ₂ (x=0.25% m/m)	96
D.	Análisis estadístico para los materiales de Fe _x /TiO ₂ (x=0.40% m/m)	97
E.	Análisis estadístico para los materiales TBT1/F0.25 y P25/F0.25 a escala piloto	98

Índice de figuras

Figura	Título	Página
2-1	Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica y el volumen a tratar (Domènech et al., 2004)	20
2-2	Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO ₂ y luz UV (DELSAN, 2016)	26
2-3	Diagrama de bandas de energía de conductores, semiconductores y no conductores (Túzaro, 2012)	26
2-4	Estructuras cristalinas de a) rutilo; b) anatasa; c) brookita (Citado por Muñoz-Rábago y Rodríguez-Ortiz, 2011)	26
2-5	Radiación solar reflejada en un colector de tipo CPC (Blanco et al., 2015)	32
2-6	Unión “azo”	34
2-7	Estructura del Rojo Reactivo-84 (Anónimo, 2012)	34
2-8	Daphnia magna (Innovation report, 2014)	35
3-1	Primera metodología de síntesis de TiO ₂ (TBT1)	38
3-2	Segunda metodología de síntesis de TiO ₂ (TBT2)	39
3-3	Primera metodología de síntesis de TiO ₂ (TIP1)	39
3-4	Segunda metodología de síntesis de TiO ₂ (TIP2)	40
3-5	Esquema experimental	44
3-6	Espectro de la molécula de colorante RR84	46
3-7	Curva de calibración del colorante RR84	46
4-1	Patrones de difracción de rayos X (DRX) de catalizadores de dióxido de titanio sin dopar con cuatro diferentes metodologías de síntesis (a: TIP2; b: TIP1; c: TBT1; d: TBT2)	49
4-2	Patrón de difracción de rayos X (DRX) del catalizador comercial Degussa P25 (P25) sin modificar	51
4-3	Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los mejores catalizadores de dióxido de titanio impregnados con hierro (0.25%) a: TBT1/F0.25; b: P25/F0.25	52
4-4	Espectro de reflectancia difusa, TIP2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	54
4-5	Función de Kubelka-Munk <i>versus</i> energía de absorción, TIP2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	54
4-6	Espectro de reflectancia difusa, TBT1 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	54
4-7	Función de Kubelka-Munk <i>versus</i> energía de absorción, TBT1 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	54
4-8	Espectro de reflectancia difusa, TBT2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	55
4-9	Función de Kubelka-Munk <i>versus</i> energía de absorción, TBT2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	55
4-10	Espectro de reflectancia difusa, P25 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	55
4-11	Función de Kubelka-Munk <i>versus</i> energía de absorción, P25 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)	55
4-12	Efecto de la irradiación UV-A sobre el colorante RR84 en solución acuosa a diversos valores de pH	56
4-13	Efecto del peróxido de hidrógeno sobre el colorante RR84 en solución acuosa a diversos valores de pH	56
4-14	Efecto de la irradiación UV-A y peróxido de hidrógeno sobre el colorante RR84 a diversos pH	57
4-15	Prueba de adsorción a pH 3 del catalizador sintetizado a 450°C	57
4-16	Pruebas de fotodecoloración del RR84 con las mejores relaciones de TiO ₂ /H ₂ O ₂	58
4-17	Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores sin dopar, bajo luz UV-A	58
4-18	Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz UV-A	60
4-19	Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores sin dopar, bajo luz UV-A	60
4-20	Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.15% Fe ³⁺), bajo luz visible	61

4-21	Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, bajo luz visible	61
4-22	Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.15% Fe ³⁺), bajo luz visible	62
4-23	Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe ³⁺), bajo luz visible	63
4-24	Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz visible	64
4-25	Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe ³⁺), bajo luz visible	64
4-26	Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.40% Fe ³⁺), bajo luz visible	64
4-27	Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz visible	66
4-28	Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe ³⁺), bajo luz visible	66
4-29	Propuesta del mecanismo fotocatalítico de Fe/TiO ₂	68
4-30	Diagrama del mecanismo fotocatalítico de Fe/TiO ₂ mezcla anatasa-brookita (Soo et al., 2016)	68
4-31	Esquema del reactor CPC-sol de 3L (Salgado-Tránsito, 2011)	71
4-32	Fotografía del reactor solar utilizado a escala piloto, (I) influente; (E) efluente.	71
4-33	Perfiles de decoloración en función del tiempo de exposición a la radiación	71
4-34	Perfiles de degradación (COT) en función del tiempo de exposición a la radiación	71
4-35	Perfiles de decoloración del RR84 empleando los mejores materiales en función de la energía acumulada (Q _{UV})	72
4-36	Perfiles de degradación (COT) del RR84 empleando los mejores materiales en función de la energía acumulada (Q _{UV})	72
4-37	Evaluación de la reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en el reactor solar en función del tiempo del tiempo de exposición a la radiación	73
4-38	Evaluación de la reutilización del catalizador P25/F0.25 en el reactor solar en función del tiempo del tiempo de exposición a la radiación	73
4-39	Reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y del tiempo de exposición a la radiación	74
4-40	Reutilización del catalizador P25/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y del tiempo de exposición a la radiación	74
4-41	Evaluación de la reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en el reactor solar en función de la energía acumulada	74
4-42	Evaluación de la reutilización del catalizador P25/F0.25 en el reactor solar en función de la energía acumulada	74
4-43	Reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y de la energía acumulada	75
4-44	Reutilización del catalizador P25/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y de la energía acumulada	75
4-45	Consumo de H ₂ O ₂ respecto al tiempo de exposición a la radiación solar (TBT1/F0.25)	75
4-46	Consumo de H ₂ O ₂ respecto al tiempo de exposición a la radiación solar (P25/F0.25)	75

Índice de tablas

Tabla	Título	Página
2-1	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Perales-Martínez, 2011)	18
2-2	Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes (Perales-Martínez, 2011)	19
2-3	Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos (Malato et al., 2009) citado por (Barrera-Andrade, 2011)	25
2-4	Propiedades y riesgos del dióxido de titanio (TiO ₂) (Carp et al., 2004)	27
2-5	Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (Brinker y Scherer, 1990)	29
2-6	Colores del espectro (García, 2012)	30
2-7	Regiones del espectro electromagnético (Fontal, 2005)	31
3-1	Reactivos a emplear en el desarrollo experimental	36
3-2	Etiquetas para los diferentes materiales	41
3-3	Diseño experimental para los materiales de TiO ₂ , Fe/TiO ₂ y P25	42
3-4	Experimentos previos para conocer la estabilidad del colorante	43
4-1	Tamaño promedio de cristal de cada uno de los fotocatalizadores	50
4-2	Cálculo de la banda de energía prohibida con base en la función Kubelka-Munk	53
4-3	Parámetros de operación del reactor fotocatalítico	70
4-4	Valores de toxicidad acuática utilizados para la comparación de especies sensibles (Okamoto et al., 2015)	76
4-5	Estimaciones de la toxicidad aguda y crónica del Fe en invertebrados acuáticos (Biesinger y Christensen, 1972) citado por (Kari-Matti, 1995)	76
4-6	Información de las pruebas de toxicidad con <i>Daphnia magna</i>	78

Nomenclatura

Å	Angström, Unidad de longitud de onda	f (R)	Función de remisión
A _c	Área de captación solar	\overline{G}_n	Promedio de la radiación durante t _n
BC	Banda de Conducción	hν	Constante de Planck
BV	Banda de Valencia	K	Coefficiente de absorción
CE ₅₀	Concentración Efectiva media	nm	Nanómetros
CL ₅₀	Concentración Letal media	POA	Procesos de Oxidación Avanzada
CMEO	Concentración Mínima con Efecto Observado	Q _n	Energía utilizada incidente en el reactor
COT	Carbono orgánico total	Q _{UV}	Energía acumulada
cos(θ)	Coseno del ángulo	R	Reflexión calibrada con sulfato de bario
CPC	Concentrador parabólico compuesto	RR84	Rojo Reactivo 84
CP	Cilindro parabólico	REDOX	Potencial oxido-reducción
D	Tamaño promedio de cristal	S	Coefficiente de dispersión
DRX	Difracción de rayos X	t _n	Tiempo experimental de cada muestra
E ⁰	Potencial de oxidación	UV-A	Luz ultravioleta cercano (400-315 nm)
ERD	Espectroscopía de reflectancia difusa	UT	Unidad de Toxicidad
E _g	Energía de banda prohibida	V _T	Volumen total de la solución ocupada
eV	Electronvoltio		

Letras y letras griegas

λ	Longitud de onda
β	Ancho de la línea de difracción media a la mitad de la intensidad máxima (rad)
θ	Ángulo de difracción
μ	Media aritmética
σ	Desviación estándar

Nota: Esta tesis usa el punto decimal (DOF, 2009)

RESUMEN

Se prepararon y compararon catalizadores de TiO_2 y Fe/TiO_2 (0.15, 0.25 y 0.40% de hierro, Fe^{3+} , en masa) para determinar cuál de ellos ofrece mejor eficiencia en la decoloración evaluada mediante absorbancia y degradación evaluada como carbono orgánico total (COT) del colorante Rojo Reactivo 84 (RR84) a 50 mgL^{-1} (concentración encontrada en algunas aguas residuales de la industria textil). Como precursores de los catalizadores sintetizados mediante la técnica sol-gel a nivel de laboratorio se utilizó terbutóxido de titanio (TBT) y tetraisopropóxido de titanio (TIP). Estos materiales se calcinaron a una temperatura de 450°C durante 2 h ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). El material comercial TiO_2 Degussa P25 (P25) fue utilizado como control. Los materiales sintetizados y el P25 se doparon con Fe^{3+} con la técnica de impregnación húmeda. A escala de laboratorio los catalizadores de TiO_2 fueron expuestos a radiación UV-A y los Fe/TiO_2 a radiación visible. Como agente oxidante se adicionó 1 mL/L de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y 1 g/L de catalizador, condiciones pre-establecidas en esta investigación. Los experimentos con TiO_2 indicaron que los materiales TBT1 y P25 presentaron las mejores eficiencias de tratamiento. El TBT1 decoloró el sistema en 40 min de reacción y el P25 en 20 min. Al finalizar la etapa de reacción (240 min) se evaluó la eficiencia de degradación en la que el TBT1 disminuyó el material carbonoso 80% y el P25 72%. El fotocatalizador sintetizado y dopado que presentó la mejor eficiencia fue el TBT1 con 0.25% de Fe^{3+} (TBT1/F0.25) y como control se utilizó el material comercial con 0.25% de Fe^{3+} (P25/0.25). El TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 120 min de reacción y degradó 50% de COT al finalizar la reacción. El P25/F0.25 decoloró el sistema en 175 min y degradó 41% de COT. Se confirma que la irradiación con luz visible permite la activación de los catalizadores Fe/TiO_2 . A escala de planta piloto los catalizadores TBT1/F0.25 y P25/0.25 fueron expuestos a radiación solar en un reactor colector parabólico compuesto (CPC). Bajo radiación solar el TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 40 min de reacción requiriendo 3.87 kJL^{-1} y degradó 77% de COT requiriendo 27.81 kJL^{-1} y el P25/0.25 decoloró el sistema en 20 min requiriendo 1.85 kJL^{-1} y degradó 79% de COT requiriendo 27.81 kJL^{-1} en el primer ciclo de operación. El estudio de reutilización indicó que ambos nanomateriales pueden ser reutilizados 5 ciclos hasta presentar una diferencia significativa ($p < 0.05$) en el requerimiento de energía UV acumulada (Q_{UV}) para la decoloración y degradación del sistema. En el quinto ciclo de operación el catalizador TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 75 min requiriendo 7.00 kJL^{-1} de energía UV acumulada y degradó 60% de COT requiriendo 26.94 kJL^{-1} , el P25/F0.25 decoloró el sistema en 40 min requiriendo 3.67 kJL^{-1} y degradó 61% de COT requiriendo 26.94 kJL^{-1} . Los resultados obtenidos en la evaluación de toxicidad con *Daphnia magna* indicaron que la toxicidad incrementó durante los procesos de fotocátalisis, esto se atribuye a la producción de compuestos intermediarios o a la toxicidad de las sustancias utilizadas en cada proceso como fueron peróxido de hidrógeno y catalizadores de Fe/TiO_2 , lo que conlleva a la muerte de los organismos *Daphnia magna*.

Palabras clave: Colorante, *Daphnia magna*, decoloración, fotocátalisis heterogénea, fotocatalizador, procesos de oxidación avanzada

ABSTRACT

Were prepared and compared catalysts of TiO₂ and Fe/TiO₂ (0.15, 0.25 and 0.40% mass iron) to determine which of them provides for better efficiency in the discoloration evaluated by absorbance and degradation evaluated as total organic carbon (TOC) of the Reactive Red 84 (RR84) to 50 mgL⁻¹ (concentration found in some wastewater from the textile industry). As precursors of the catalysts synthesized by sol-gel technique at laboratory level was used titanium terbutoxide (TBT) and titanium tetraisopropoxide (TIP). These materials were burned down to a temperature of 450°C during 2 h (5°C/min). The commercial material TiO₂ Degussa P25 (P25) was used as control. The materials synthesized and the P25 were doped with Fe⁺³ with wet impregnation technique. At laboratory scale the catalysts of TiO₂ were exposed to UV-A and the Fe/TiO₂ to visible radiation. As oxidizing agent was added 1 mL/L of hydrogen peroxide (H₂O₂) and 1 g/L of catalyst, pre-established conditions in this investigation. The experiments with TiO₂ indicated that the materials TBT1 and P25 presented the best efficiencies of treatment. The TBT1 removed the color of the system in 40 min of reaction and the P25 in 20 min. At the end of the reaction stage (240 min) assessed the efficiency of degradation in which the TBT1 decreased the carbonaceous material 80% and P25 72%. The photocatalyst synthesized and doped that presented the best efficiency was the TBT1 with 0.25% Fe⁺³ (TBT1/F0.25) and as a control the commercial materials with 0.25% Fe⁺³ (P25/0.25) was used. The TBT1/F0.25 removed the color of the system in 120 min of reaction and degraded 50% of COT at the end of the reaction. The P25/F0.25 removed the color of the system in 175 min and degraded 41% of COT. It is confirmed that the irradiation with visible light allows activation of the catalysts Fe/TiO₂. At pilot plant scale the catalysts TBT1/F0.25 and P25/0.25 were exposed to solar radiation in a compound parabolic collector reactor (CPC). Under solar radiation the TBT1/F0.25 removed the color of the system in 40 min of reaction requiring 3.87 kJL⁻¹ and degraded 77% of COT requiring 27.81 kJL⁻¹ and P25/0.25 removed the color of the system in 20 min requiring 1.85 kJL⁻¹ and degraded 79% of COT requiring 27.81 kJL⁻¹ in the first operation cycle. The study of reuse indicated that both nanomaterials can be reused 5 cycles until you present a significant difference (p<0.05) in the requirement of UV energy accumulated (Q_{UV}) for the discoloration and degradation of system. In the fifth operation cycle the catalyst TBT1/F0.25 removed the color of the system in 75 min requiring 7.00 kJL⁻¹ UV energy accumulated and degraded 60% of COT requiring 26.94 kJL⁻¹, the P25/F0.25 removed the color of the system in 40 min requiring 3.67 kJL⁻¹ and degraded 61% of COT requiring 26.94 kJL⁻¹. The results obtained in the assessment of the toxicity with *Daphnia magna* indicated that the Toxicity increased during the processes of photocatalysis, this is attributed to the production of compounds intermediaries or the toxicity of substances used in each process as were hydrogen peroxide and catalysts Fe/TiO₂, which leads to the death of the agencies *Daphnia magna*.

Key Words: Dye, decoloration, *Daphnia magna*, heterogeneous photocatalyst, photocatalysts, advanced oxidation processes

Capítulo I

Problemática

1.1 Introducción

En la actualidad, el deterioro ambiental es un problema que se ha ido agravando con el paso del tiempo, provocando complejidad en los sistemas de tratamiento de muchos residuos a nivel mundial. Particularmente, la contaminación del recurso hídrico es uno de los problemas con mayor auge, ya que en los últimos años la actividad industrial se ha ido acrecentando y desgraciadamente no todas las industrias cumplen con el marco regulatorio en cuanto a las descargas de aguas residuales. Al ser estos desechos de carácter industrial, en su mayoría presentan componentes no biodegradables y/o tóxicos como son algunos metales pesados, compuestos orgánicos tóxicos, colorantes, etc. Los sistemas de tratamiento convencionales ya no resultan eficientes para eliminar a los contaminantes complejos y recalcitrantes que contienen varias aguas residuales industriales. Por ello, se han implementado sistemas que, con el paso de los años, se adecúan para tratar contaminantes recalcitrantes. La industria textil consume cantidades exorbitantes de agua en cada uno de sus procesos, por lo que los efluentes de este tipo de industrias son irregulares y variables en su composición (Cortazar-Martínez et al., 2011). Los principales componentes presentes en el agua residual generada por esta industria a través de sus diferentes procesos son una amplia gama de colorantes y otros compuestos químicos (bases, ácidos y acabados auxiliares). La concentración y cantidades de compuestos presentes como variabilidad de carga, tipos de contaminantes, temperatura y pH, constituyen uno de los efluentes de más difícil tratamiento (Rodríguez, 2011; Salazar-Gómez et al., 2009).

Los procesos de oxidación avanzada, POA, son métodos en los cuales se generan radicales hidroxilo que reaccionan con la materia orgánica presente y la pueden degradar hasta mineralizarla. Los POA involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, principalmente el radical hidroxilo, el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (Barrera-Andrade, 2011; Gutiérrez-Díaz, 2015; Hung et al., 2008; Nahar et al., 2006; Popova et al., 2009; Sá et al., 2009; Vijayan et al., 2009; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2008).

La opción de la oxidación fotocatalítica para tratar efluentes con colorante textiles es viable ya que ha presentado resultados importantes (Asiltürk et al., 2009; Barrera-Andrade, 2011; Garcés-Giraldo y Peñuela-Mesa, 2007; Gutiérrez-Díaz, 2015; Muñoz-Rábago y Rodríguez-Ortiz, 2011; Pey-Clemente, 2008; Rodríguez, 2011).

La aplicación de catalizadores de TiO_2 en su estado puro ha sido ampliamente estudiada, pero con la finalidad de aumentar su efecto fotocatalítico se han desarrollado estudios con catalizadores de TiO_2 dopados con iones metálicos de transición (Lettmann et al., 2001; Rajeshwar et al., 2001; Subramonian et al., 2017). Un estudio elaborado por Choi et al., 1994

describe el efecto del dopaje de diferentes cationes metálicos sobre la fotoactividad del TiO₂, obteniendo resultados favorables con los cationes Fe³⁺, Mo⁵⁺, Ru³⁺, Os³⁺, Re⁵⁺, V⁴⁺, Rh³⁺, mientras que con Co³⁺ y Al³⁺ la fotoactividad es menor en comparación con el TiO₂ puro (Adán, 2008; Hung et al., 2008; Zhou et al., 2005; 2006). Con base en ello, resulta imperativo expandir la capacidad de absorción solar del TiO₂ para su activación en procesos fotocatalíticos empleando reactores solares ya que la radiación solar sólo contribuye un < 5% de radiación UV (Birben et al., 2017). La absorción de la banda prohibida del TiO₂ puede extenderse con especies metálicas como el V, Cr, W y Cu para mejorar el rendimiento fotocatalítico (Gas et al., 2015; Jabbari et al., 2015; Soo et al., 2016).

El hierro ha sido considerado un candidato apropiado para el dopaje del TiO₂, debido a su radio atómico Fe³⁺ (0.64 Å) siendo similar al del Ti⁴⁺ (0.68 Å). Es por ello que se infiere que el hierro puede introducirse en la red cristalina del TiO₂. La banda prohibida (E_g) del hierro es 2.6 eV, por lo que se reducirá el ancho entre las bandas energéticas del TiO₂ incrementando la eficiencia de absorción de luz visible. Otra razón por la cual se utilizó hierro como agente dopante fue por su capacidad de actuar como trampa de los pares electrón-hueco generados evitando así su recombinación y por ende aumentando su capacidad fotocatalítica. (Li et al., 2008; Luu et al., 2010; Nasralla et al., 2013; Soo et al., 2015; Yamashita 2013; Zhou et al., 2005).

Existe gran cantidad de estudios en los que se han utilizado catalizadores de TiO₂ dopados con diferentes concentraciones de hierro para la eliminación de diversas sustancias contaminantes como son los colorantes Negro Reactivo 5 (Soo et al., 2016), Azul Reactivo 69 y anaranjado de metilo (Barrera-Andrade 2016; 2011; Gutiérrez-Díaz, 2014), Naranja Reactivo 84 (Garcés-Giraldo y Pañuela-Mesa, 2005), Rojo Reactivo 120 y azul reactivo 4 (Reyes-Calle et al., 2015), Rojo Reactivo 198 (Moradi et al., 2016) y Anaranjado Reactivo 16 (Safari et al., 2014).

En la presente investigación se prepararon y utilizaron catalizadores de TiO₂ y Fe/TiO₂ para encontrar su capacidad de reutilización en el proceso de decoloración de muestras de agua residual sintética de la industria textil con base en la degradación del colorante Rojo Reactivo 84, empleando el contenido de carbono orgánico total (COT) y la toxicidad con *Daphnia magna* como variables de respuesta.

1.2 Objetivos

El objetivo general de la presente investigación fue estudiar la capacidad de reutilización de catalizadores Fe/TiO₂ para decolorar un agua residual sintética textil empleando un reactor solar cilíndrico parabólico compuesto a escala piloto.

Los objetivos particulares se describen a continuación:

- Caracterizar el agua residual sintética antes, durante y al final de aplicar el proceso fotocatalítico usando tres variables, el contenido de carbono orgánico total (COT), la

concentración de colorante mediante absorbancia y la toxicidad con *Daphnia magna*, organismo indicador conocido como pulga de agua

- Sintetizar cuatro catalizadores de TiO_2 por el método sol-gel empleando tetraisopropóxido de titanio y terbutóxido de titanio como precursores
- Caracterizar física y catalíticamente los catalizadores de TiO_2 a nivel de laboratorio empleando los que presenten una mejor actividad catalítica a escala piloto
- Dopar los catalizadores de TiO_2 con tres diferentes concentraciones de hierro: 0.15, 0.25 y 0.40% en masa
- Caracterizar física y catalíticamente los catalizadores de Fe/TiO_2 a nivel de laboratorio empleando el más eficiente a escala piloto
- Estudiar la capacidad de reutilización de los mejores catalizadores con base en la decoloración y degradación del compuesto problema

1.3 Alcances

- Se realizó la caracterización del agua residual sintética (pH, COT, toxicidad, concentración de colorante mediante absorbancia) en cada set experimental
- Se seleccionaron los mejores valores de pH, de concentración de catalizador con respecto a la disolución colorida y de concentración de peróxido de hidrógeno tomando tres valores de la literatura para cada variable y seleccionando el que dio la mayor decoloración usando a la absorbancia como variable de respuesta
- Se evaluó la capacidad de reutilización de los mejores catalizadores en estudio dopados con tres concentraciones de hierro
- Se evaluó el proceso de decoloración por absorbancia, así como la degradación de material carbonoso en el agua residual sintética preparada mediante el Rojo Reactivo 84 evaluado como COT a escala de laboratorio.
- Se evaluó el efecto de tres concentraciones de hierro empleando radiación visible en la decoloración de un agua residual sintética que contenía el colorante Rojo Reactivo 84, empleando los más eficientes en un reactor solar
- Se midió el nivel de toxicidad del agua residual sintética antes y después del tratamiento con los mejores materiales mediante pruebas controladas con *Daphnia magna*

Capítulo II

Fundamentos teóricos

2.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) han sido una alternativa eficiente para la eliminación de sustancias, tóxicas, como compuestos orgánicos, inorgánicos, metales, patógenos, entre otros más (Domènech et al., 2004). Normalmente estos procesos son utilizados para el tratamiento de aguas residuales con características no biodegradables y alta estabilidad química (Poyatos et al., 2010).

Los POA se basan en fenómenos fisicoquímicos capaces de generar cambios en las estructuras químicas de los contaminantes (Perales-Martínez, 2011). Son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($OH\cdot$).

Este radical puede generarse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee una alta efectividad para oxidar materia orgánica. Algunos ejemplos de estos procesos son la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y entre otras más, todos recurren al uso de reductores químicos que permiten transformar contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech et al., 2004). En la Tabla 2-1 se muestran los diferentes procesos de oxidación avanzada clasificados como procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 2-1. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Perales-Martínez, 2011)

Procesos de oxidación avanzada	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Oxidación electroquímica	UV/ O_3
Radiólisis γ y tratamiento con haz de electrones	Fotocatalisis heterogénea
Plasma no térmico	Foto-Fenton

García-Zaleta (2009), presenta algunas ventajas de los POA frente a los procesos de oxidación convencionales, permitiendo la aplicación de los procesos de oxidación avanzada a efluentes industriales con presencia de compuestos no biodegradables y así prevenir la generación de subproductos no deseados como son lodos residuales:

- Transforman químicamente la composición del contaminante y no sólo su fase
- Mineralizan completamente los contaminantes.
- Útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológicos
- Tratan contaminantes a muy baja concentración
- 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
- Transforman contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico

En la Tabla 2-2 se presentan los potenciales de oxidación de distintas especies, observando que el flúor es el oxidante más energético seguido del radical hidroxilo ($OH\cdot$). Cabe resaltar que para que los POA sean eficientes deben generarse altas concentraciones de $OH\cdot$ en estado estacionario.

Tabla 2-2. Potenciales REDOX de algunos agentes oxidantes (Perales-Martínez, 2011)

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

La Figura 2-1 muestra las diferentes tecnologías aplicadas con base en las cargas orgánicas y caudales generados por las diferentes fuentes de generación de agua residual, entre los que se destacan los POA.

Los procesos de oxidación avanzada son comúnmente utilizados como pretratamiento de un proceso biológico, esto con la finalidad de eliminar los compuestos no biodegradables. Así también, son ampliamente utilizados como postratamiento con la finalidad de pulir el agua residual tratada antes de su vertimiento a algún cuerpo receptor (Domènech et al., 2004)

Domènech et al. (2004) mencionan beneficios y desventajas respecto a estos procesos. Entre las tantas ventajas de estos procesos se tiene la eliminación de altas cargas de carbono orgánicos y la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes

gracias a su carácter no-selectivo. Además, permite la eliminación de los contaminantes y no solamente en el cambio de fase del mismo. En caso de producir lodos, la generación es demasiado baja respecto de la de los procesos convencionales de tratamiento. Así también, transforman los contaminantes tóxicos a compuestos menos refractarios para poder ser tratados mediante procesos biológicos. En su mayoría, son procesos relativamente sencillos de operar ya que trabajan a temperatura ambiente.

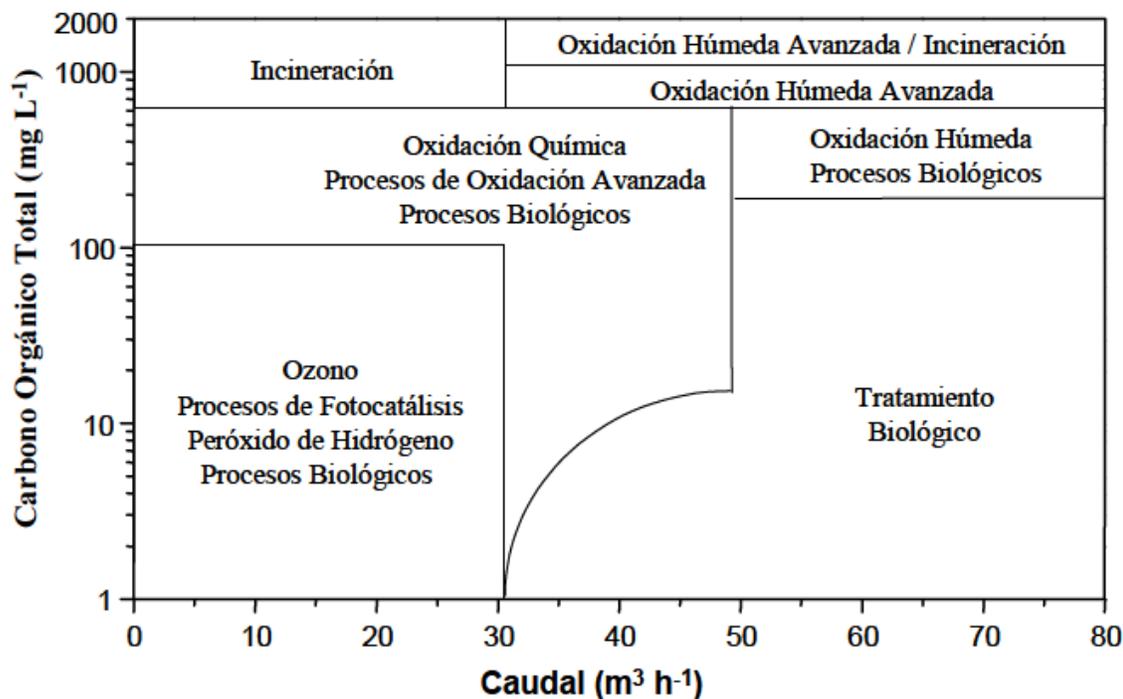


Figura 2-1. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica y el volumen a tratar (Domènech et al., 2004)

Entre sus desventajas se encuentra el alto consumo energético en la utilización de luz UV, lo que los hace más costosos; sin embargo, en esta investigación se utilizará la radiación solar para otorgar la energía necesaria en el proceso de fotocatálisis heterogénea.

2.1.1 Proceso Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

El proceso Fenton consta de la adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido para transformar el H_2O_2 a radicales $\text{OH}\cdot$. Con base en estas reacciones se lleva a cabo la mineralización completa de los contaminantes hasta llegar a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos.

El pH, la temperatura, las concentraciones iniciales de H_2O_2 , Fe (II), concentración del contaminante y la presencia de otros iones en el medio son los parámetros que requieren un mayor control en el proceso Fenton (Cordero y Rodríguez, 2008). Se ha detectado que el pH idóneo para llevar a cabo este proceso es de 3. A continuación se presentan diversos aspectos considerando la importancia del control de pH en el sistema (Aguirre, 2010):

- Valores altos de pH: En medios básicos se produce la precipitación del hidróxido férrico y la transformación del H₂O₂ en agua y oxígeno, lo que puede provocar una disminución en la reacción o su inactivación.
- pH < 3: En medios ácidos, la reacción es autocatalítica, ya que Fe (III) descompone al H₂O₂ en O₂ y H₂O mediante procesos en cadena.

Las reacciones que tienen lugar a este proceso en presencia de algún compuesto orgánico se resumen de la siguiente manera (Cordero y Rodríguez, 2008):



Se requiere controlar el pH, la generación de lodos que contienen Fe³⁺, y la concentración de peróxido de hidrógeno. Si este último se encuentra en concentraciones grandes atrapa a los radicales OH· generados y disminuye la eficiencia de degradación del sistema.

2.1.2 Fotocatálisis homogénea (Foto-Fenton)

El proceso de fotocatálisis homogénea se caracteriza por la presencia de un catalizador disuelto en agua, encargado de absorber la energía de la luz. La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos mediante el proceso de Fenton, es acelerada mediante la irradiación de rayos UV o UV/vis (Benítez et al., 2000; Pignatello, 1992):



La reacción arriba mencionada, representa la transferencia de los complejos de Fe³⁺ de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en Fe²⁺ y el ligando oxidado (Pignatello et al., 2006). La fotoquímica del Fe³⁺ es beneficiada, ya que el hierro disociado puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno y así, general radicales hidroxilo.

Cuando el Fe³⁺ se encuentra en solución ácida se forman complejos como el Fe(OH)²⁺ y Fe₂(OH)₂⁴⁺, mismos que absorben la luz UV y visible. Estos complejos se fotorreducen generando OH· y Fe²⁺. El complejo más importante es el Fe(OH)²⁺ debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de Fe³⁺.



Ya que los OH· no son selectivos, la mayoría de los productos orgánicos presentes se mineralizan o forman compuestos menos tóxicos. Sin embargo, la oxidación de los

compuestos orgánicos se inhibe en presencia de iones fosfatos, sulfatos, organosulfonato, fluoruro, bromuro y cloruro, dependiendo de las concentraciones de los mismos. La inhibición en presencia de iones cloruros se lleva a cabo a pH 2.8 y concentraciones superiores a 0.01M (Oller-Alberola, 2008).

Con base en las reacciones arriba mencionadas, se aprecia que la fotoquímica del Fe^{3+} resulta benéfica para el proceso Fenton ya que el hierro reducido (Fe^{2+}) puede reaccionar con el H_2O_2 para producir $OH\cdot$.

2.1.3 Fotocatálisis heterogénea

De entre todos los procesos de oxidación avanzada existentes, es de suma importancia para esta investigación la fotocatálisis heterogénea, ya que en presencia de un catalizador y la incidencia de un fotón para activar el catalizador se puede llegar a la mineralización completa de algún contaminante no biodegradable, aprovechando la radiación solar.

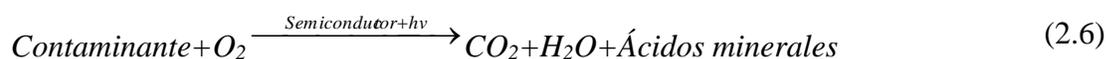
En los últimos años se han implementado sistemas fotocatalíticos de degradación para el tratamiento de agua residual industrial y municipal, ya que permite la mineralización de la mayoría de los contaminantes presentes.

La fotocatálisis heterogénea, consiste en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un semiconductor, mismo que actúa como fotocatalizador (TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, entre otros) que origina reacciones REDOX en las diferentes zonas de la región existente entre las dos bandas de valencia y conducción. Según Herrmann (2005), un fotocatalizador debe poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

Las reacciones de descomposición o de remoción de contaminantes ocurren en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, esto con la ventaja de que el catalizador no sufra cambios químicos (Figura 2-2). El semiconductor se excita con base en dos diferentes formas (Pizarro, 2005):

Reacción fotosensibilizada: Una especie química ligada al catalizador es la encargada de absorber la energía radiante, posterior a su excitación, le transmite dicho estado al catalizador mediante transferencia de cargas (e^-) o energía.

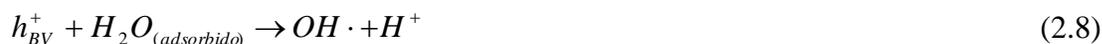
Reacción fotocatalizada: La luz excita directamente al catalizador, siendo éste el que transfiere la carga o energía a otras especies adsorbidas sobre su superficie. Esta es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte del catalizador.



La primera etapa consiste en la generación de pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) en las partículas de catalizador. Esto se representa en la ecuación 2.7. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la banda de energía prohibida (E_g) incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ , en la banda de valencia (García-Zaleta, 2009):



Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Así mismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia. Por lo tanto, conforme se absorbe un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+ , e^-). Para la aplicación de la fotocatalisis heterogénea al tratamiento de agua, los huecos fotogenerados oxidan al contaminante por contacto directo con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el OH^- , dando lugar a la formación del radical libre de $OH\cdot$ que, posteriormente, oxidará al contaminante:



De igual manera, los e^- generados reaccionan con algún agente oxidante (O_2), debido a que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios, aunque se puedan agregar otras especies como el H_2O_2 para favorecer esta reacción (oxidación) y con esto, la eficiencia global del proceso puede establecerse mediante las siguientes ecuaciones (García-Zaleta, 2009):



El proceso de fotocatalisis heterogénea no es selectivo. Esto significa que puede utilizarse para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes. Cabe resaltar que es de suma importancia el aprovechamiento de la radiación solar como fuente primordial de energía, generando así impactos positivos al ambiente y en materia energética.

Empleo de peróxido de hidrógeno como oxidante

Los procesos de fotocatalisis heterogénea con catalizadores sólidos normalmente se llevan a cabo en medio aerobios, es decir, se emplea el oxígeno presente en el aire como agente oxidante para producir los radicales hidroxilo necesarios para la degradación del compuesto problema. Sin embargo, se han hecho estudios de la aplicación de agentes oxidantes químicos alternos con mayor poder oxidante que el oxígeno del aire como son H_2O_2 , BrO_3^- y $HOCl$ con

el objetivo de producir más radicales hidroxilo durante el proceso de tratamiento (Adán, 2008; Subramonian et al., 2017; Zazo, 2004).

Para esta investigación se utilizó el peróxido de hidrógeno al 30% en volumen, por su elevada eficiencia, ya que presenta uno de los mayores potenciales de oxidación, sólo comparable al flúor, del orden de 1.78 eV a 25°C. El H₂O₂ cumple con la función de aceptor de electrones generando radicales hidroxilo requeridos para la degradación del contaminante. Su elevado potencial oxidativo incrementa la generación de radicales hidroxilo con respecto al O₂ lo que conlleva a un aumento en la eficiencia fotocatalítica (Adán 2008). La adición de H₂O₂ en condiciones óptimas permite la generación adicional de radicales hidroxilo y previene la recombinación de pares electrón-hueco (Fathinia et al., 2015; Subramonian et al., 2017).

Semiconductores

Los semiconductores son materiales que a bajas temperaturas funcionan como no conductores, mientras que a altas temperaturas o por la adición de diversas impurezas funcionan como conductores. Tienen valencia 4, es decir, 4 electrones en órbita exterior o de valencia. Los semiconductores se dividen en dos, intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros, que a temperatura ambiente se comportan como un aislante ya que sólo cuentan con unos pocos electrones libres y huecos debido a la energía térmica. A pesar de que también existe flujo de electrones y huecos, la corriente resultante será cero debido a que, por acción de la energía térmica, se producen electrones libres y los huecos por pares, por lo que hay la misma cantidad de electrones que de huecos por lo que la corriente resultante es nula (De la Peña y Del Castillo, 2009).

Ya que los semiconductores intrínsecos cuentan con el mismo número de electrones de conducción que de huecos, no presentan flexibilidad para la mayor parte de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. Por ello es que se introduce, de manera controlada, una cierta cantidad de átomos de impureza para aumentar el número de portadores. A esto se le llama *semiconductor extrínseco o dopado*, en los cuales se genera la conducción de corriente eléctrica (Uriarte, 2009).

Los semiconductores extrínsecos se dividen en dos tipos, los semiconductores tipo *n* (impurezas donadoras) y los semiconductores tipo *p* (impurezas receptoras). Los primeros son capaces de ceder electrones libres sin crear huecos, los cuales a temperatura ambiente liberan un electrón con facilidad y éste se podrá mover por la red cristalina.

A dicha temperatura se cuenta con una mayor cantidad de electrones (portadores negativos) que huecos, es decir, en un semiconductor tipo *n* los electrones de conducción son los portadores mayoritarios, más no exclusivos. En los semiconductores tipo *p*, el átomo a sustituir no completa la estructura de enlaces, por lo que a temperatura ambiente un electrón ligado de un átomo vecino pasa fácilmente a ocupar dicha vacante completando la estructura de enlaces y creando al mismo tiempo un hueco.

Estos semiconductores cuentan con la predisposición de aceptar electrones ligados, y conducen mediante los huecos cargados positivamente. En conclusión, se tiene que los semiconductores tipo *p* son los portadores mayoritarios y los electrones los minoritarios (Uriarte, 2009).

Los semiconductores más utilizados e investigados son los óxidos metálicos. En ellos se forma una red atómica tridimensional, lo cual genera una configuración de estados deslocalizados muy cercanos entre ellos y, como resultado de esto, se forman bandas de estados electrónicos permitidos (Rubiano, 2004). Específicamente el TiO₂ presenta una elevada estabilidad química, es apto para trabajar a una amplia escala de pH, no es selectivo y presenta una amplia gama de energía (Tabla 2-3).

Cuando la longitud de onda de la luz cuenta con una energía superior al ancho de banda del semiconductor TiO₂ ($\lambda < 387$ nm; $E > E_g = 3.2$ eV, genera el paso de un electrón desde la BV hasta la BC generando así, en presencia de agua, radicales hidroxilo ($OH\cdot$) (Oller-Alberola, 2008). Los fotocatalizadores se encargan de acelerar la reacción química sin sufrir ningún cambio químico.

Tabla 2-3. Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos (Malato et al., 2009) citado por (Barrera-Andrade, 2011)

Compuesto	E _g (eV)	Longitud de onda correspondiente a la E _g (nm)	Compuesto	E _g (eV)	Longitud de onda correspondiente a la E _g (nm)
TiO ₂	3.2	387	GaP	2.3	540
BaTiO ₃	3.3	375	SnO ₂	3.9	318
CdO	2.1	590	SrTiO ₃	3.4	365
CdS	2.5	497	WO ₃	2.8	443
CdSe	1.7	730	ZnO	3.2	390
Fe ₂ O ₃	2.2	565	ZnS	3.7	336
GaAs	1.4	887			

Un catalizador homogéneo se combina con uno de los reactivos formando un compuesto intermedio que reacciona con otro más fácilmente. Sin embargo, el catalizador no influye en el equilibrio de la reacción, debido a la descomposición acelerada de los productos en un grado similar de los reactivos. Por otra parte, un catalizador heterogéneo presenta la característica de encontrarse en una fase distinta a los reactivos. Presenta la capacidad de adsorber moléculas de gases o líquidos sobre sus superficies (Rodríguez, 2011). En la Figura 2-3 se presenta un diagrama de bandas de energía para conductores, semiconductores y no conductores.

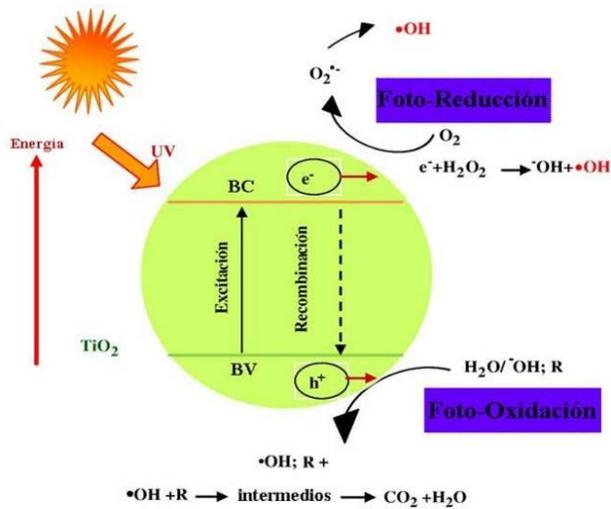


Figura 2-2. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica con TiO₂ y luz UV (DELSAN, 2016)

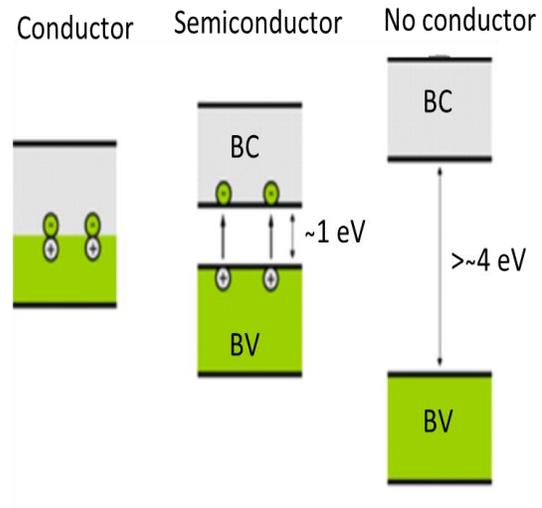


Figura 2-3. Diagrama de bandas de energía de conductores, semiconductores y no conductores (Túzaro, 2012)

Propiedades del dióxido de titanio (TiO₂)

La fórmula química del dióxido de titanio es TiO₂ y tiene una masa molecular de 79.87 g mol⁻¹. En la naturaleza se encuentra comúnmente como mineral en varias formas como son: anatasa, rutilo y brookita, con diferentes estructuras: octaédrica, tetragonal y ortorrómbica, respectivamente (Figura 2-3). El dióxido de titanio en forma de anatasa y rutilo se manufactura en cantidades industriales. Es utilizado principalmente para pigmentos, catalizadores y para la producción de materiales cerámicos. Entre las propiedades más importantes del dióxido de titanio se encuentra la sensibilidad de absorber la radiación electromagnética cercana a la región UV. Entre las estructuras químicas antes mencionadas, la más estable termodinámicamente es la forma rutilo; sin embargo, la forma anatasa es la que presenta mayor actividad fotocatalítica (Muñoz-Rábago y Rodríguez-Ortiz, 2011)

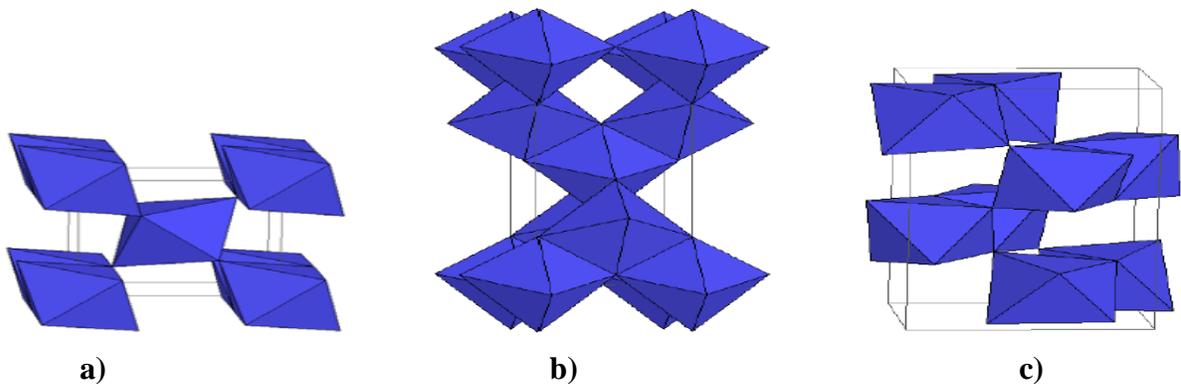


Figura 2-4. Estructuras cristalinas de a) rutilo; b) anatasa; c) brookita (Citado por Muñoz-Rábago y Rodríguez-Ortiz, 2011)

La forma anatasa, con un tamaño nanométrico, es comúnmente utilizada en la aplicación en sistemas de tratamiento de aguas residuales. La comercialización de este semiconductor se da por medio de un gran número de empresas, entre las cuales se encuentra el catalizador comercial Degussa P25 utilizado en esta investigación como control para hacer la comparación con respecto de los catalizadores sintetizados a nivel de laboratorio. El material Degussa P25 cuenta con un diámetro de partícula entre 30-90 nm y un área superficial de 48 m²/g (Muñoz-Rábago y Rodríguez-Ortiz, 2011).

El TiO₂ refleja prácticamente toda la radiación visible a la que pudiese estar expuesto y mantiene su color permanentemente. Es un fotocatalizador eficaz, ya que acelera las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa. Es un anfótero estable químicamente y no es atacado por una gran parte de compuestos orgánicos e inorgánicos (Rodríguez, 2011). Tiene la capacidad de disolverse en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico o hidrofúrico, como se muestra en la Tabla 2-4 (Carp et al., 2004).

Tabla 2-4. Propiedades y riesgos del dióxido de titanio (TiO₂) (Carp et al., 2004)

Propiedades físicas	Propiedades químicas	Riesgo a la salud
Nombre: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) sistemático óxido de titanio, otros nombres dióxido de titanio; fórmula química TiO ₂ ; apariencia sólido blanco	Masa molecular 79.9 gmol ⁻¹ ; punto de fusión ~2103 K (1830°C); punto de ebullición ~2773 K (2500°C); densidad 4.23 g/cm ³	Ingestión: bajo riesgo si la ingestión es accidental; inhalación irritante, peligroso a largo plazo; piel bajo riesgo; ojos, bajo riesgo

Dopaje de catalizadores

En la presente investigación, se pretende que los catalizadores sintetizados cuenten con la capacidad de activarse empleando luz visible, puesto que podría entonces aprovecharse una mayor cantidad de la energía del sol que llega a la zona troposférica en comparación con la que llega de la región UV.

Para extender la absorción del TiO₂ a la región de luz visible y reducir la recombinación de electrones excitados y huecos para los fotocatalizadores altamente activos se realizan diversas pruebas con diferentes iones dopantes, principalmente iones metálicos.

El dopaje de catalizadores de TiO₂ con iones metálicos o no metálicos presenta mejoras en las propiedades fotocatalíticas y para mejorar la respuesta ante la luz visible. Los iones dopantes metálicos actúan como trampas de electrones o huecos y, en consecuencia, alteran la tasa de recombinación de pares electrón-hueco (Lettmann et al., 2001; Rajeshwar et al., 2001; Subramonian et al., 2017).

Se han realizado diversos estudios en donde se dopan catalizadores con iones de Fe^{3+} . Entre la gran variedad de metales de transición, el hierro se ha considerado como un adecuado candidato debido al hecho de que el radio del Fe^{3+} (0.64 Å) es similar a la del Ti^{4+} (0.68 Å), por lo que el Fe^{3+} puede ser fácilmente incorporado en la red cristalina del TiO_2 (Nasralla et al., 2013). Asiltürk et al., (2009), mencionan las variaciones posibles de la influencia del Fe^{3+} sobre la actividad fotocatalítica, así como sobre el precursor, haciendo mención algunas de ellas, como son: que los iones Fe^{3+} actúan como trampas de carga de poca profundidad en la red del TiO_2 ; el ion Fe^{3+} se comporta como el centro de recombinación del electrón-hueco y, finalmente, que el ion dopante favorece la separación del electrón-hueco, volviendo más eficiente la fotocatalisis.

Debido a la gran variedad de posibilidades, resulta difícil encontrar las composiciones y concentraciones apropiadas de iones dopantes, siendo una de las razones para una continua investigación, con el objetivo de encontrar los fotocatalizadores adecuados y eficientes para funcionar bajo condiciones de luz solar (Asiltürk et al., 2009). Es por esto, que surge la necesidad de realizar investigaciones con respecto de los efectos del método de dopaje y las concentraciones del ion metálico con el TiO_2 para mejorar el rendimiento de la fotocatalisis.

2.2 Preparación de los catalizadores

2.2.1 Método sol-gel

El método de síntesis de un catalizador tiene un papel importante sobre las características del material. Por tanto, se requiere un método adecuado de síntesis, con base en las características del material que se pretenda obtener. Cabe mencionar que, en procesos de fotocatalisis, el dióxido de titanio con tamaño de partícula entre 50 y 100 nm y predominando la fase anatasa es el material más comúnmente utilizado (García-Zaleta, 2009). Tomando en consideración que en la presente investigación se desea degradar un colorante en solución acuosa utilizando TiO_2 en polvo, se utilizará el método sol-gel, ya que permite la obtención de materiales de alta calidad y pureza y las temperaturas utilizadas en comparación con otros métodos son más bajas (García-Zaleta, 2009). La Tabla 2-5 describe sus ventajas y desventajas.

García-Zaleta (2009) describe dicho método, el cual consiste en la formación de un *sol* el cual consta de una suspensión coloidal de partículas en un líquido. El *sol* se obtiene a partir de algún precursor líquido, conocido como alcóxido, que contienen moléculas con enlace metal-oxígeno mezclado con algún disolvente. El *sol* se forma por medio de la mezcla de partículas coloidales, en medio acuoso a un pH que previene la precipitación. En la formación del *sol* se llevan a cabo reacciones de hidrólisis y condensación. La hidrólisis, es debida a que un ion hidroxilo es capaz de enlazarse a un átomo metálico.

Los alcóxidos metálicos se caracterizan por reaccionar fácilmente con el agua por lo que, dependiendo de la cantidad de agua, la hidrólisis puede llegar a terminarse, es decir, todos los grupos OR pueden ser reemplazados por OH. La etapa de condensación permite la formación

de partículas coloidales. Esta etapa se desglosa en dos partes, sustitución nucleofílica y adición nucleofílica; en la etapa de condensación de esta síntesis ocurre la primera, en donde un nucleófilo es sustituido por otro, liberándose una molécula de agua. Dicha reacción puede ocurrir hasta formar el *gel*. El *gel* es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas que poseen longitudes mayores a un micrómetro. El término *gel* se clasifica en cuatro categorías: 1) Estructuras laminares bien ordenadas, 2) Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas, 3) Redes poliméricas formadas a través de agregación física, predominantemente desordenadas y 4) Estructuras particularmente desordenadas. La viscosidad aumenta en el proceso de gelación. Para el proceso de cambio de estructura, el gel se “envejece”.

Tabla 2-5. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (Brinker y Scherer, 1990)

Ventajas	Desventajas
Mayor homogeneidad de los productos comparada con los métodos tradicionales	Alto costo de los precursores
Alta pureza de los productos obtenidos	Largo procesos de síntesis
Bajas temperaturas de preparación (ahorro de energía, minimiza las pérdidas por evaporación, minimiza la contaminación del aire, sistemas formados por fases mejor distribuidas)	Poros finos residuales
Formación de nuevos materiales amorfos por fuera del rango normal de temperatura de obtención	Presencia de grupos hidrófilos residuales
Formación de fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos	Carbono residual
Mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles	
Posibilidad de dopaje controlado y homogéneo	

Esto involucra la condensación, disolución y re-precipitación de las transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas. El gel obtenido debe llevarse a un tratamiento térmico, llamado *secado*, el cual consiste en la eliminación del disolvente utilizado, de compuestos orgánicos, agua y otros compuestos volátiles. Normalmente se trata a temperaturas moderada no mayores a 100°C obteniendo un óxido metálico altamente hidroxilado con residuos orgánicos. Finalmente, el material seco se lleva a un proceso de *desinfección*, en donde se eliminan compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente entre los primeros 270 y 400°C, posteriormente, ocurre una siguiente etapa presentada a partir de los 400°C hasta temperaturas >700°C.

Es aquí, donde la estructura abierta del material se colapsa y disminuye su porosidad, generando un material denso y seco. Es importante resaltar que la temperatura de desinfección depende de las dimensiones de la red del poro y el área de superficie del elemento con que se quiera trabajar. En la Tabla 2-5 se presentan aspectos importantes del proceso sol-gel.

2.3 Espectro electromagnético

La luz en una forma de radiación electromagnética, se considera como una mezcla de diferentes ondas con diversas longitudes. La longitud (λ) se define como la distancia entre dos crestas de una onda, cuantificada con unidades nanométricas. La luz cercana al rango de UV y visible tiene una energía de 150-400 kJ mol⁻¹ (Martínez y Moctezuma, 2006).

El espectro visible es una porción del espectro electromagnético percibida por el ojo humano, y comprende las emisiones radiantes de longitud de onda desde los 380 nm hasta los 780 nm aproximadamente. Cualquier energía producida en esta banda, producirá la sensación de visión cuando estimula el ojo humano (Tabla 2-6). Los colores generados se producen con base en las características de la banda del espectro visible (Sirlin, 2006).

Tabla 2-6. Colores del espectro

Color	Longitud de onda (nm)
Rojo	618-780
Anaranjado	581-618
Amarillo	570-581
Verde	497-570
Cian	476-497
Azul	427-476
Violeta	380-427

Martínez-González y Zúñiga-González (2012), describen los tres tipos de luz UV: luz UV-A (400-315 nm), luz UV-B (315-280 nm) y luz UV-C (280-100 nm). La excitación de electrones en un semiconductor se logra con irradiación de energía con una menor longitud de onda, ya que la energía fotónica será la suficiente para vencer la banda de energía prohibida según se ve en la Tabla 2-7 (Fontal, 2005).

2.3.1 Radiación solar

La composición de la luz solar que llega a la Tierra oscila entre 40 a 47.3% visible, 44.9 a 50% infrarroja y 7.8 a 10% ultravioleta (Adán, 2008; Martínez-González y Zúñiga-González, 2012). El proceso de fotocatalisis solar, permite el aprovechamiento directo de la energía solar que llega a la superficie de la Tierra. La aplicación de la radiación solar para la implementación de procesos fotoquímicos, sólo es posible con fotocatalisis homogénea o heterogénea, usando cationes de hierro o dióxido de titanio, respectivamente.

La luz sólo se puede percibir cuando se absorbe o se refleja por algún material mediante radiación, la cual consiste en la interacción entre un cuerpo emisor de la energía radiante y

otro que la recibe. Cuando un fotón incidente promueve la transición de un electrón de un estado de menor a mayor energía se le llama absorción de energía. El espectro electromagnético se extiende desde longitudes de onda de 10^{-16} hasta 105 m (Tabla 2-7). En el extremo de las ondas largas se encuentran los rayos X, los UV, los visibles y los infrarrojos, siendo las longitudes de onda de UV y espectro visible las utilizadas para que se lleve a cabo el proceso de fotocatalisis heterogénea (Sirlin, 2006).

Tabla 2-7. Regiones del espectro electromagnético (Fontal, 2005)

Región	Frecuencia	Longitud de onda (m)	Energía del fotón (eV)
Rayos Gamma	10^{22} - 10^{19}	10^{-11} - 10^{-14}	10^{10}
Rayos-X	10^{17} - 10^{20}	10^{-8} - 10^{-11}	10^5
Ultravioleta	10^{15} - 10^{17}	10^{-6} - 10^{-8}	10^3
Visible	10^{14} - 10^{15}	4×10^{-8} - 7×10^{-6}	1
Infrarrojo	10^{11} - 10^{14}	10^{-3} - 10^{-5}	10^{-3}
Microondas	10^9 - 10^{11}	10^5 - 10^{-1}	10^{-5}
Ondas de radio	10^3 - 10^9	10^7 - 10^5	10^{-10}

En promedio, el sol emite una potencia de 3.8×10^{23} kW de los cuales la Tierra intercepta 1.7×10^{14} kW. La mayor parte de esta energía se encuentra en forma de radiación y su espectro varía entre las regiones del UV, luz visible e IR (García, 2012). La máxima intensidad del espectro solar cae en el centro del espectro visible, el cual oscila entre 380 a 780 nm.

La radiación solar está compuesta de tres categorías: radiación directa, difusa y reflejada. La primera no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La segunda llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la directa, debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera. La tercera llega a una superficie determinada tras su reflexión solar previa sobre el suelo o sobre superficies verticales. Para la implementación es procesos fotocatalíticos, las de mayor importancia son la radiación directa y la radiación difusa (Adán, 2008).

2.4 Reactores solares para el tratamiento de agua

La utilización de reactores solares para el tratamiento de agua mediante procesos fotocatalíticos ha ido acrecentándose, debido a que son sistemas con un consumo energético muy bajo y por lo tanto económicamente viables. Se han estudiado diversas configuraciones de reactores solares mismos que presentan características similares a los reactores basados en lámparas, como son los reactores colectores parabólicos (CP), los reactores sin concentración (de un sol) y los reactores tipo colector parabólico compuesto (CPC) (Blanco et al., 2015).

2.4.1 Reactores de colector parabólico compuesto (reactores CPC)

Estos sistemas resultan de una combinación de los reactores colectores parabólicos (CP) y los reactores sin concentración, suponen una de las mejores opciones para la implementación de sistemas fotocatalíticos utilizando luz solar. Son reactores estáticos que cuentan con una superficie enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta; proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración.

Gran parte de la radiación directa y difusa que llega al área de los CPC es aprovechada para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos en el reactor gracias al diseño de su superficie reflectante (Figura 2-4) (Blanco et al., 2015). Los CPC reflejan y distribuyen la radiación UV alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor. Como resultado se obtiene que la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada. En estos reactores no existe un sobrecalentamiento del agua (Blanco et al., 2015).

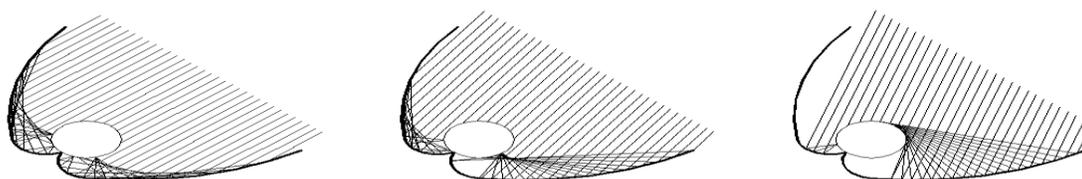


Figura 2-5. Radiación solar reflejada en un colector de tipo CPC (Blanco et al., 2015)

Con base en un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento se obtiene la eficiencia máxima de captación anual de los colectores estáticos sin mecanismos de seguimiento.

Para un ángulo de 190° cualquier fotón que llegue al plano de apertura del colector, sea cual sea su dirección, va a poder ser aprovechado en el reactor. Esto permite el aprovechamiento de la radiación solar difusa. Además, este amplio ángulo de aceptación permite absorber posibles errores de alineación y reflexión del conjunto superficie reflectora-tubo reactor, lo que también es una virtud importante para permitir un bajo costo del fotorreactor (Blanco et al., 2015).

2.5 Colorantes

Los colorantes, además de ser ampliamente utilizados para el teñido de materiales textiles, son aplicados para colorear materiales como productos derivados del petróleo, papel, plásticos, alimentos, cosméticos y en industrias curtidoras. Un indicador del problema de la contaminación por colorantes es su consumo a nivel mundial, en donde se tiene un aproximado de 7×10^5 toneladas al año (Robinson et al., 2001). En promedio, del 2 al 50% de los colorantes utilizados en la industria textil es descargado de manera directa mediante los efluentes de agua residual (Cortazar-Martínez et al., 2011), mientras que del 10 al 15% de los colorantes se pierde durante el proceso de coloración textil (Pearce et al., 2003).

Los colorantes pueden ser utilizados dependiendo de sus características, como las diferentes tonalidades, la gama brillante que ofrecen permitiendo una rápida humectación de la prenda para generar un alto grado de coloración cuando son dispersados en otros materiales o se hacen reaccionar con los mismos por medio de algún proceso que modifique la estructura cristalina de la sustancia (García, 2007; Pearce et al., 2003).

Los colorantes son clasificados según sus propiedades, como colorantes ácidos, básicos, dispersos, reactivos y directos (García, 2007; Moeller y Garzón, 2003; The Society of Dyers and Colourists, 1971), entre los cuales destacan los colorantes reactivos, que son los utilizados en el giro industrial objeto de la presente investigación. Los colorantes reactivos son colorantes relativamente nuevos que forman enlaces covalentes con las fibras que poseen grupos oxhidrilo o amino. Uno de los colorantes reactivos más importantes contiene átomos de cloro que reaccionan con los grupos oxhidrilo de la celulosa cuando se aplica en presencia de un álcali.

Otra clase de colorante reactivo se basa en grupos vinilo activados, que reaccionan con un oxhidrilo celulósico en presencia de una base. Diversas propiedades del colorante dependen de la estructura de las moléculas y de los métodos utilizados para enlazar a la parte reactiva (García, 2007).

Se conoce que no todo el colorante administrado a los materiales textiles en los procesos de teñido se aprovecha completamente, sino que parte del colorante utilizado no se fija a la tela y otra parte se hidroliza, siendo arrastrado por las corrientes de agua residual de dicho proceso. Estos puntos se consideran mediante dos factores de competencia de reacciones que se llevan a cabo en los procesos de teñido:

- Alcohólisis: Colorante + fibra → Colorante fijo a la tela
- Hidrólisis: Colorante + agua → Colorante hidrolizado como subproducto no deseado del proceso

Con base en el grupo cromóforo principal que constituye el colorante se realiza la siguiente clasificación: Nitroso, nitro, azo, estilbena, diarilmetano, triarilmetano, santeño, quinoleína, metino, acridina, azufre, tiazol, tiamina, indamina, azina, oxacina, lactona, antraquinona, indigoide y ftalocianina.

En la industria textil, aproximadamente el 60% de los colorantes utilizados son de categoría *reactivos*, caracterizados por formar una unión éter con la fibra, garantizando una mayor duración del color en el tejido. Las estructuras que comprenden este tipo de colorantes son grupo azo, antraquinona o ftalocianina (Garzón, 2009). Los colorantes azo se caracterizan por el cromóforo conocido como azo $-N=N-$ unido por un enlace doble y dos anillos aromáticos en su estructura (Figura 2-5). Son sintetizados a partir de sustancias denominadas acrilaminas (aminas aromáticas). Algunas de estas aminas son cancerígenas para el hombre.

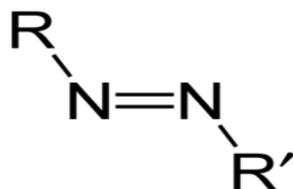


Figura 2- 6. Unión “azo”

El principal método de formación de los colorantes azo consiste en unir las sales de diazonio con fenoles naftoles y aminas aromáticas primarias, seguida de un acoplamiento con derivados amínicos o hidroxílicos de hidrocarburos aromáticos con ciertos compuestos cetónicos alifáticos. Con base en la gran combinación de compuestos y a la variedad de su secuencia, la diversidad de obtención de colorantes azo es muy amplia (García, 2007).

2.5.1 Rojo Reactivo 84 (RR84)

El colorante Rojo Reactivo 84, número CAS 85187-33-3, conocido también como rojo Lanazol 6G, Lanazol Red 6G (Figura 2-6), es un colorante individual “azo” comúnmente utilizado para teñir materiales textiles como fibras de lana, tops, impresión de telas de seda, entre otras más.

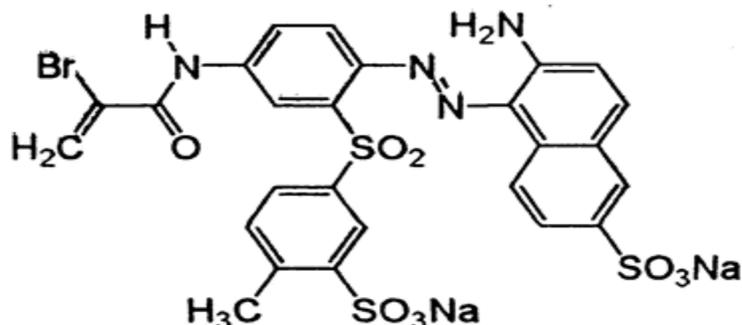


Figura 2-7. Estructura del Rojo Reactivo-84 (Anónimo, 2012)

Su fórmula y masa molecular son C₂₆H₁₉BrN₄Na₂O₉S₃ y 753.53 g mol⁻¹, respectivamente. Tiene una alta resistencia a la luz y buena nivelación con la fibra. En forma sólida (polvo) presenta color anaranjado rojizo. Presenta una alta firmeza de color en telas, obteniendo colores brillantes después del teñido (Anónimo, 2012).

A 90°C presenta una solubilidad de 100 g L⁻¹. Exhibe actividad mutagénica con y sin activación metabólica en cepas de *Salmonella typhimurium* TA98, TA100 y TA1537, observándose una relación dosis-respuesta con activación metabólica, así como efectos en pruebas realizadas con células de linfoma de ratón (Cheremisinoff et al., 1994; Friedman et al., 1980; Jäger et al., 2004). Se eligió este colorante como contaminante debido a su gran estabilidad recalcitrante y sus efectos tóxicos y la concentración en la disolución acuosa de acuerdo con la relación dosis-respuesta a algunos colorantes con estas características que ya causa problemas a seres vivos.

2.6 Evaluación de la toxicidad

Como ya se mencionó, aproximadamente entre el 10-15% de los colorantes se liberan al medio durante la etapa de teñido sobre los diferentes sustratos como las fibras sintéticas o naturales. Incluso a concentraciones muy bajas (10 a 50 mgL⁻¹) los colorantes azoicos solubles en agua presentan efectos negativos en el medio receptor. Ciertos colorantes azoicos y subproductos de degradación han demostrado ser tóxicos y mutagénicos. Aproximadamente, se determinó que 130 de 3200 tintes azoicos en uso pueden producir aminas aromáticas carcinogénicas debido a la degradación reductiva (Bae y Freeman, 2007).

Con la finalidad de evaluar la eficiencia de los diversos procesos de oxidación avanzada con respecto de la reducción de los contaminantes presentes en un medio acuoso se han realizado diversos estudios utilizando organismos como *Daphnia magna*, *Vibrio fischeri* y microalgas (Bae y Freeman, 2007; Dehghani et al., 2017; Verma, 2008).



Figura 2-8. *Daphnia magna* (Innovation report, 2014)

Daphnia magna (Figura 2-8). ha sido ampliamente utilizada en bioensayos, ya que el uso de este organismo presenta grandes ventajas respecto de los demás. Es por ello que su implementación como indicador para la evaluación de efluentes nocivos descargados en los cuerpos de agua permite la obtención de resultados significativos.

Entre sus principales ventajas se encuentra su bajo tiempo en el ciclo de reproducción, alta sensibilidad, simplicidad en los experimentos, bajo costos de experimentos en laboratorio y lo más importante, su capacidad de reproducir genéticamente los mismos organismos, lo que aumenta la validez de los resultados obtenidos (Dehghani et al., 2017).

Por lo tanto, en el presente estudio se evaluó la toxicidad de la solución problema a la concentración que se ha reportado causa efectos negativos al medio acuático receptor (50 mgL⁻¹), así como antes y después del proceso fotocatalítico a través de nanomateriales de UV-vis/Fe/TiO₂ utilizando el bioensayo de *Daphnia magna*.

Capítulo III

Metodología

En el presente capítulo se describe el procedimiento, técnicas y equipos utilizados en la síntesis y caracterización de catalizadores de TiO_2 y Fe/TiO_2 . Así también, se presenta el seguimiento de los procesos de decoloración.

Tabla 3-1. Reactivos a emplear en el desarrollo experimental

No. CAS	Reactivo	Fórmula	Marca comercial
546-68-9	Tetraisopropóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	Aldrich
5593-70-4	Terbutóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	Fluka
67-63-0	Alcohol isopropílico anhidro	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Fermont
71-36-3	Alcohol butílico anhidro	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	-
7782-61-8	Nitrato férrico nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fermont
7722-84-1	Peróxido de hidrógeno	H_2O_2 (29-32%)	Meyer
7697-37-2	Ácido nítrico	HNO_3	Merck
1336-21-6	Hidróxido de amonio	NH_4OH	J. T. Baker® ACS
85187-33-3/61969-27-5	Colorante RR84 (Lanasol Red 6G)	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BrN}_4\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$	-
7803-55-6	Metavanadato de amonio	NH_4VO_3	-

3.1 Equipos

- Centrífuga Eppendorf modelo 5810R
- DRX Rigaku DMAX 2200, $\text{CuK}\alpha$
- Parrillas de agitación *Lab Tech-Multiposition* modelo LMS-3006
- Horno Felisa FE-293D
- Espectrofotómetro de doble haz Cintra modelo 5 UV-Vis
- Espectrofotómetro de reflectancia difusa, 5E UV-Vis, Varian Cary
- Analizador COT, TOC-V_{CSN}. Shimadzu
- Mufla Lindberg. Industrias Sola Basic

3.2 Procedimiento para la preparación de los catalizadores

3.2.1 Preparación de materiales de dióxido de titanio por sol-gel

Para la preparación de los diferentes materiales de dióxido de titanio, se utilizaron los precursores terbutóxido de titanio y el tetraisopropóxido de titanio. Como precursor para el dopaje de los catalizadores con hierro se utilizó nitrato férrico nonahidratado. Como solventes alcohol butílico y alcohol isopropílico, ambos de grado anhidro.

Las reacciones generales de síntesis de dióxido de titanio a partir del terbutóxido y del tetraisopropóxido de titanio se presentan a continuación. Se emplearon cuatro metodologías de síntesis (Cipagauta et al., 2012; Dejene et al., 2016; López et al., 2009; Wang et al., 2016) en las cuales se variaron las relaciones precursor-solvente-agua. Posteriormente, se tomó una porción para realizar el dopaje con hierro mediante impregnación húmeda:



3.2.2 Precursor terbutóxido de titanio (TBT)

A) Primera metodología de síntesis

Para la preparación de materiales de TiO_2 sintetizados por el método sol-gel (Cipagauta et al., 2012) se mezclaron cantidades estequiométricas de TBT (97%) y alcohol butílico anhidro (99%) en relación molar 1:4, respectivamente. Se ajustó el pH a 3 con HNO_3 (>65%) mediante goteo lento y agitación vigorosa. La hidrólisis se llevó a cabo al adicionar agua destilada a 4°C en relación molar con el precursor de 12:1. Posterior a la ruptura del gel, se ajustó nuevamente el pH a 3 y se agitó durante 24 horas. El proceso de síntesis se lleva a cabo mediante reflujo a 70°C. Después el material se añejó durante 24 horas más. En seguida, se secó a 100°C durante 24 horas para eliminar agua y solventes, los sólidos obtenidos se molieron en un mortero de ágata para obtener una mezcla de polvo fino y homogéneo y, finalmente, se calcinó a 450°C durante 2 horas (Figura 3-1).

B) Segunda metodología de síntesis

Los materiales se prepararon mediante el método sol-gel (López et al., 2009), en donde se preparó una solución que consistió de 18 mL de agua destilada, 44 mL de alcohol butílico anhidro (99%) y 0.2 mL de ácido nítrico (>65%) para obtener un pH de 3. Posteriormente, 44 mL de TBT (97%) se adicionaron mediante goteo lento a la primera solución y se agitó durante 4 horas (relación molar agua/precursor de 8).

Pasadas las 4 horas, la solución gelificante se llevó a reflujo a 70°C manteniendo una agitación vigorosa durante 24 h hasta la formación del gel. El material formado se secó a 100°C durante 24 horas. Los sólidos obtenidos fueron molidos en un mortero de ágata con la finalidad de obtener un polvo fino y homogéneo. Finalmente, las muestras se calcinaron en aire a 450°C durante 2 horas (Figura 3-2).

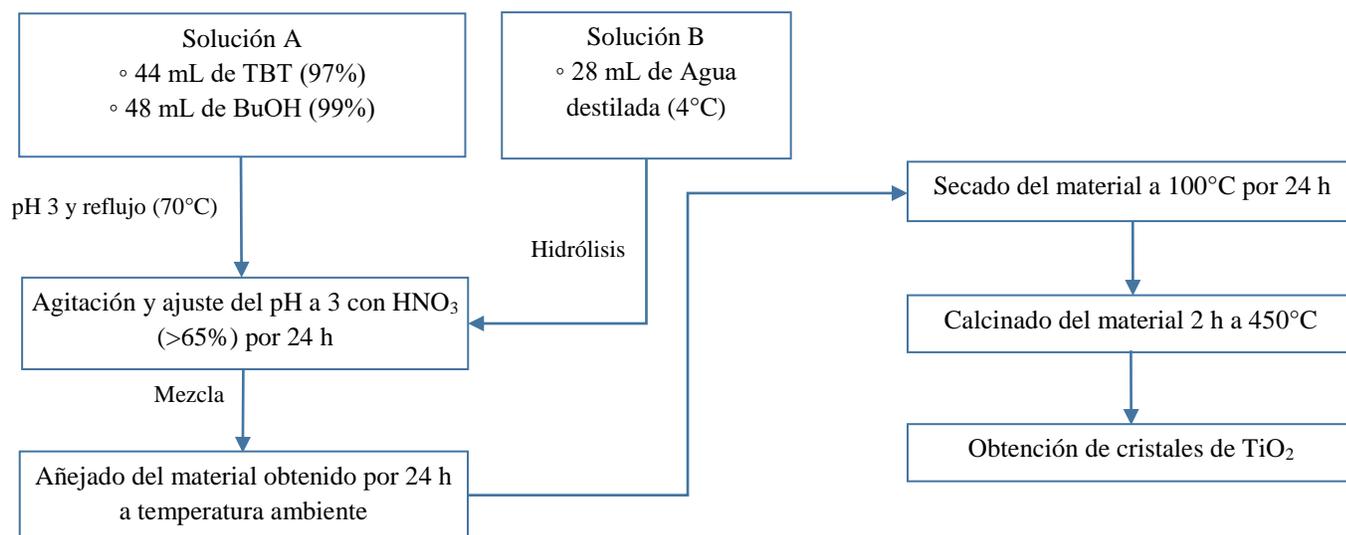


Figura 3-1. Primera metodología de síntesis de TiO₂ (TBT1)

3.2.3 Precursor tetraisopropóxido de titanio (TIP)

A) Primera metodología de síntesis

El proceso de preparación (Dejene et al., 2016) consistió en mezclar 38 mL de TIP (97%) y 191 mL de alcohol isopropílico anhidro (99.9%), esta solución se agitó durante 1 hora. Luego, a dicha mezcla se le adicionó lentamente una solución de agua desionizada, ácido nítrico (>65%) y alcohol isopropílico anhidro de 12, 19 y 38 mL, respectivamente. Posteriormente, la mezcla de ambas soluciones se agitó vigorosamente durante 2 horas y a temperatura ambiente. Pasadas las 2 horas de reacción, el material se añejó durante 24 horas con la finalidad de formar el gel. Las muestras se secaron a 100°C durante 24 horas y se molieron en un mortero de ágata. Finalmente, se calcinaron a 450°C por 2 horas (Figura 3-3).

B) Segunda metodología de síntesis

La metodología seguida para la preparación de TiO₂ (Wang et al., 2016) consistió en la mezcla de 38 mL de TIP (97%) y 48 mL de alcohol isopropílico anhidro (99.9%) la cual se agitó durante 10 min. Una segunda solución de 29 mL de alcohol isopropílico y 14 mL de agua destilada se usó para la hidrólisis del catalizador. La etapa de reacción inició cuando la segunda solución se adicionó a la primera, gota a gota, agitando la mezcla durante 90 min a

temperatura ambiente hasta formar el gel. El gel obtenido se añejó durante 72 horas y, posteriormente, el material se secó durante 24 horas a 100°C para luego ser molidos en un mortero de ágata Finalmente, se calcinó a 450°C durante 2 horas (Figura 3-4).

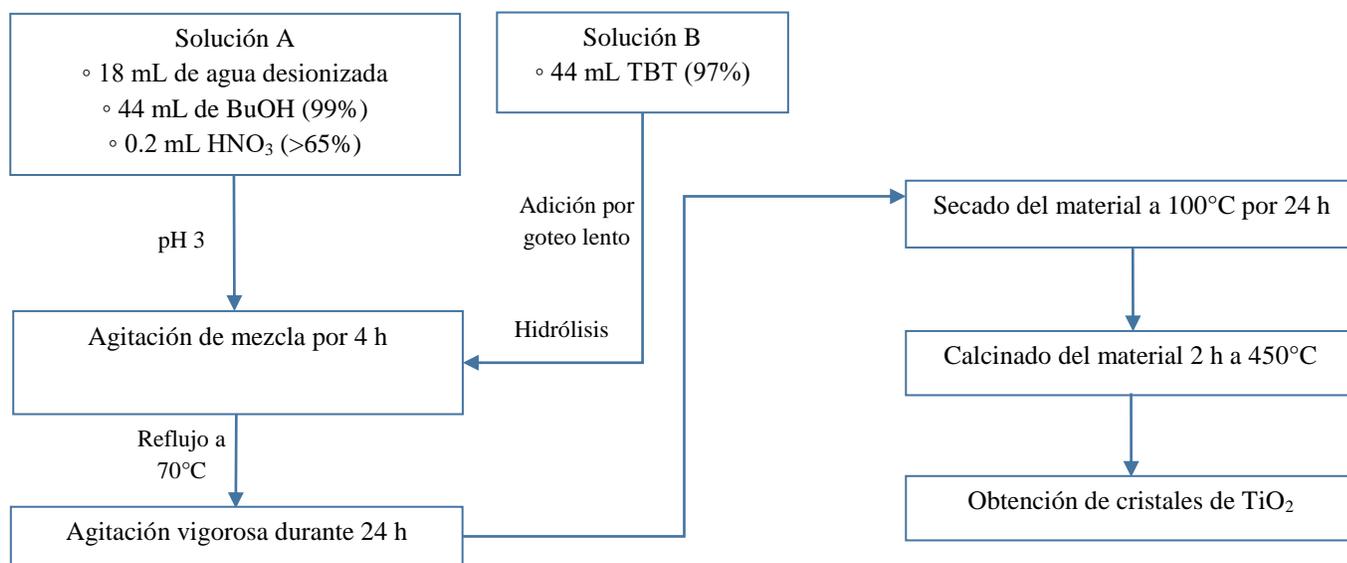


Figura 3-2. Segunda metodología de síntesis de TiO₂ (TBT2)

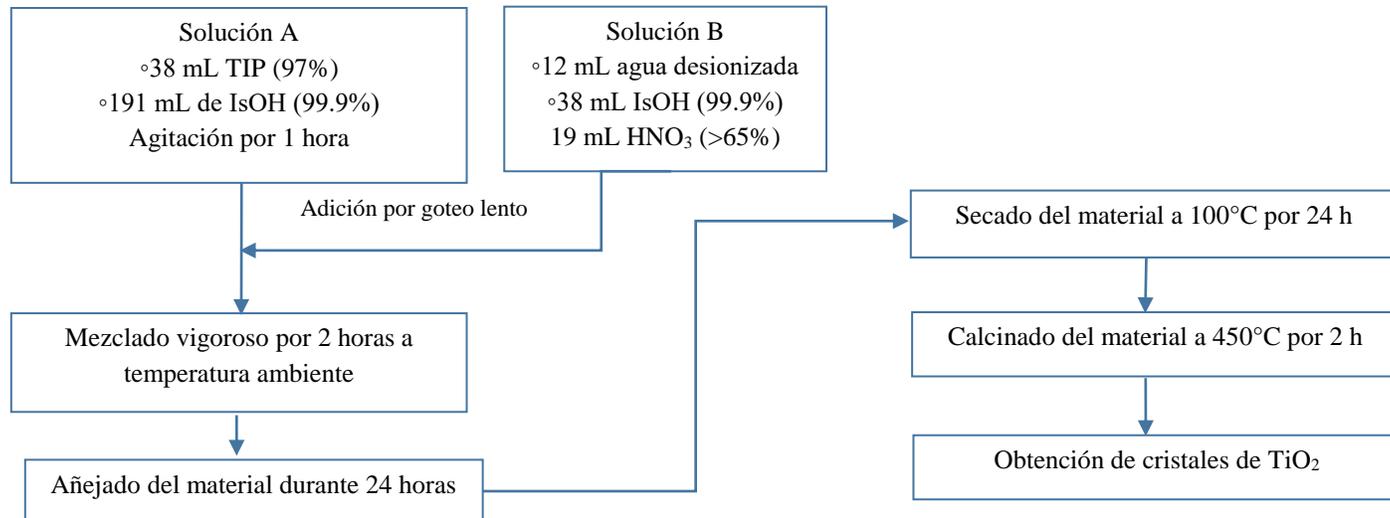


Figura 3-3. Primera metodología de síntesis de TiO₂ (TIP1)

3.2.4 Impregnación de hierro

El dopaje de los materiales preparados se realizó por el método de impregnación húmeda. En la síntesis se prepararon 10 g de catalizador, de los cuales se tomó una porción para la preparación de materiales de Fe/TiO₂ con concentraciones de hierro de 0.15, 0.25 y 0.40% (m/m). Para la preparación de materiales impregnados con hierro se preparó una solución de

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La cantidad de nitrato férrico nonahidratado varió con respecto de los tres porcentajes requeridos de hierro en el material. Esta cantidad del precursor de hierro se disolvió en agua destilada a un valor de pH 2 ajustado con HNO_3 al 10% en volumen.

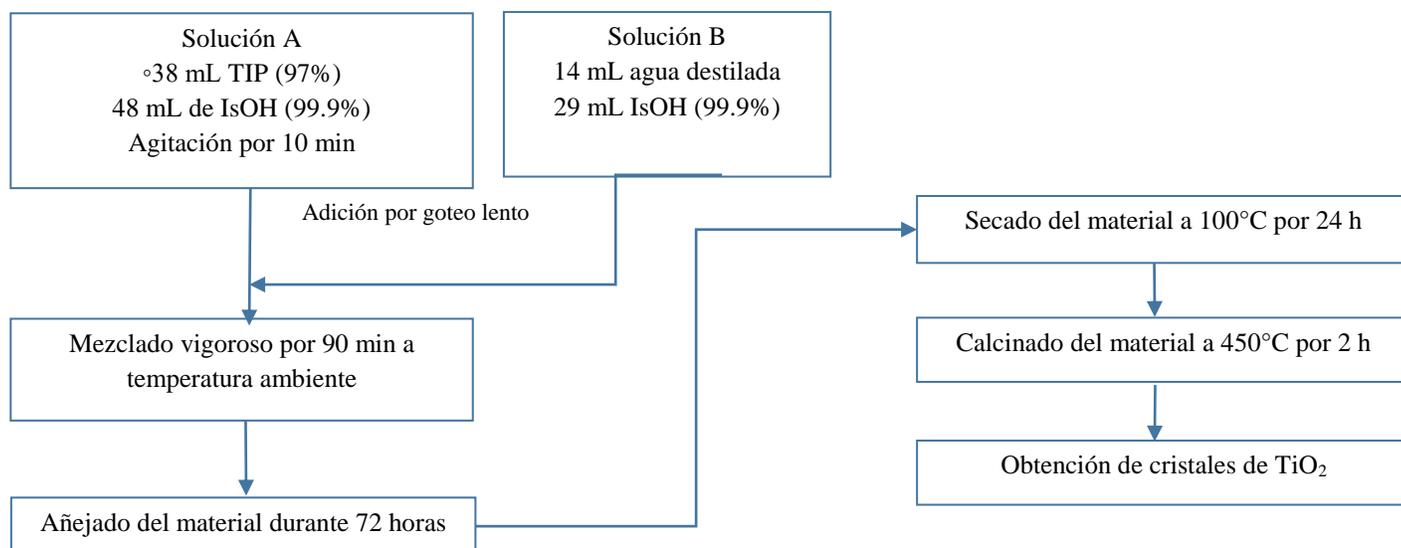


Figura 3-4. Segunda metodología de síntesis de TiO_2 (TIP2)

En dicha solución se suspendió el material de TiO_2 y se agitó durante 4 horas de manera constante. Pasadas las 4 horas se ajustó el pH a 8.5 con una solución de hidróxido de amonio al 10% en volumen, se detuvo la agitación, se retiró el agitador magnético y el material se dejó reposar durante siete días. Posteriormente, fue secado durante 10 horas a 100°C . El material se calcinó a 450°C por 2 horas siguiendo una rampa de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó dentro de un desecador.

3.3 Diseño experimental

Los materiales basados en los dos precursores (terbutóxido y tetraisopropóxido de titanio) y las tres concentraciones de hierro (0.15, 0.25 y 0.40 % m/m), así como la fuente de iluminación y sus etiquetas se presentan en las Tablas 3-2 y 3-3. Se realizaron pruebas a nivel de laboratorio con la finalidad de conocer los catalizadores que presenten mayor eficiencia. Una vez obtenidos, se realizaron pruebas a escala piloto en un reactor solar CPC con los catalizadores más eficientes, es decir, aquellos que presentaron una mejor capacidad catalítica, evaluando su capacidad de reutilización. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y duplicado para obtener reproducibilidad de datos.

3.4 Caracterización física

La caracterización física de los catalizadores obtenidos se implementó después de los procesos térmicos, con el fin de controlar la evolución cristalina y microestructural (García, 2009).

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó esta técnica con la finalidad de evaluar la estructura cristalina del catalizador, así como para evaluar cualitativamente la fase predominante y el tamaño de cristal de los polvos sintetizados. La técnica DRX permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre utilizando rayos X con una longitud de onda de 1.54 Å. También proporciona información sobre la orientación cristalina, parámetros de red, tamaño de cristal, entre otros. El procedimiento para preparar la muestra consiste en (Barrera-Andrade, 2011): 1) colocar el material en el portamuestras de polimetilmetacrilato, 2) presionar el material en polvo para tener una superficie compacta y uniforme en el portamuestras y 3) colocar el portamuestras en la unidad, llevando a cabo finalmente el barrido.

Tabla 3-2. Etiquetas para los diferentes materiales

Material	Nombre completo	Material	Nombre completo
TBT1	TiO ₂ TBT inciso A, apartado 3.3.2	TBT2/F0.40	TiO ₂ TBT inciso B impregnado con 0.40% de hierro
TBT2	TiO ₂ TBT inciso B apartado, 3.3.2	TIP1/ F0.15	TiO ₂ TIP inciso A impregnado con 0.15% de hierro
TIP1	TiO ₂ TIP inciso A, apartado 3.3.3	TIP1/ F0.25	TiO ₂ TIP inciso A impregnado con 0.25% de hierro
TIP2	TiO ₂ TIP inciso B, apartado 3.3.3	TIP1/ F0.40	TiO ₂ TIP inciso A impregnado con 0.40% de hierro
P25	TiO ₂ Degussa P25	TIP2/ F0.15	TiO ₂ TIP inciso B impregnado con 0.15% de hierro
TBT1/F0.15	TiO ₂ TBT inciso A impregnado con 0.15% de hierro	TIP2/ F0.25	TiO ₂ TIP inciso B impregnado con 0.25% de hierro
TBT1/F0.25	TiO ₂ TBT inciso A impregnado con 0.25% de hierro	TIP2/ F0.40	TiO ₂ TIP inciso B impregnado con 0.40% de hierro
TBT1/F0.40	TiO ₂ TBT inciso A impregnado con 0.40% de hierro	P25/ F0.15	TiO ₂ Degussa P25 impregnado con 0.15% de hierro
TBT2/F0.15	TiO ₂ TBT inciso B impregnado con 0.15% de hierro	P25/ F0.25	TiO ₂ Degussa P25 impregnado con 0.25% de hierro
TBT2/F0.25	TiO ₂ TBT inciso B impregnado con 0.25% de hierro	P25/ F0.40	TiO ₂ Degussa P25 impregnado con 0.40% de hierro

Tabla 3-3. Diseño experimental para los materiales de TiO₂, Fe/TiO₂ y P25

Precursor	Concentración de hierro (% en masa)	Fuente de iluminación (escala de laboratorio)	Fuente de iluminación de los más eficientes (escala piloto)
TIP (1 y 2)	0	UV-A	Radiación solar
	0.15	Vis	
	0.25	Vis	
	0.40	Vis	
TBT (1 y 2)	0	UV-A	
	0.15	Vis	
	0.25	Vis	
	0.40	Vis	
P25	0	UV-A	Radiación solar
	0.15	Vis	
	0.25	Vis	
	0.40	Vis	

3.4.2 Análisis por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) - Reflectancia difusa

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 500 equipado con un accesorio de reflectancia difusa, esfera de integración, a temperatura ambiente. En los espectros UV-Vis, ERD (*DRS* por sus siglas en inglés), se representa F(R) respecto a la longitud de onda.

El valor de F(R) representa la función Kubelka-Munk, misma que depende del valor de la reflectancia difusa y cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia. El equipo cuenta con un rango de medida de $\lambda=200-800$ nm para muestras sólidas y su principal accesorio es una esfera de integración.

Esta técnica de caracterización proporcionó información respecto al efecto del hierro impregnado a los fotocatalizadores de dióxido de titanio. Es por ello, que se utilizó el modelo de Kubelka-Munk para las medidas de reflectancia difusa. Se implementó con la finalidad de determinar la banda de energía prohibida a partir de dichas mediciones.

La medida de reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra. El espectro resultante se obtiene en porcentaje de reflectancia respecto a la longitud de onda, fijando como 100% de la reflectancia obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado

(Barrera-Andrade, 2011). La ecuación 3.3 permite linealizar los datos obtenidos y dar un espectro similar a los de absorción.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3.3)$$

donde F(R) es la función de remisión; R es la reflexión calibrada de muestras con sulfato de bario; K es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión.

3.5 Pruebas de decoloración

Con el objetivo de conocer la estabilidad del colorante RR84 se realizaron diversos experimentos, en los cuales se fijaron los valores de pH (3, 5, 7 y 9) ajustados con HNO₃ o NH₄OH al 10%. Dichos experimentos se desglosan en tres etapas (Figura 3-4).

La primera consistió de tres experimentos: fotólisis con iluminación UV-A; comportamiento del colorante en presencia de peróxido de hidrógeno y, finalmente, una combinación de los experimentos anteriores. Los tres experimentos se siguieron durante cuatro horas para conocer si existía algún tipo de degradación del contaminante por estos factores.

En la segunda etapa se realizaron experimentos para evaluar la capacidad y el tiempo de máxima adsorción de los catalizadores previamente sintetizados.

Todos estos experimentos se realizaron por duplicado y triplicado para satisfacer los requerimientos de reproducibilidad y como control para conocer la estabilidad del contaminante.

Tabla 3-4. Experimentos previos para conocer la estabilidad del colorante

Etapa	Experimento pH (3, 5, 7 y 9)
1	1) Fotólisis 2) Peróxido de hidrógeno 3) Fotólisis+peróxido de hidrógeno
2	Adsorción del catalizador (pH 3)

3.6 Esquema experimental

Para realizar los experimentos de fotodegradación del RR84, se montó un sistema con las siguientes características representado en la Figura 3-5:

- Un reactor tipo intermitente (*batch*) de 600 mL, perfectamente aislado de la iluminación exterior con una cubierta negra
- Una plancha de agitación con el objetivo de mantener en suspensión el catalizador en la muestra problema
- Soporte para fijar la fuente de iluminación (UV-A o Vis)
- Lámparas que emiten luz UV-A como fuente de iluminación ($\lambda = 300$ a 400 nm)
- Lámparas que emiten luz visible como fuente de iluminación acoplado con un filtro de acrílico ($\lambda = 400$ a 650 nm)

En el trabajo de Barrera-Andrade (2011), se presentan los espectros de las lámparas utilizadas. Durante su caracterización se observó un pico en la región UV en la lámpara de luz blanca, por lo que se implementó un filtro cilíndrico de acrílico para filtrar la parte de luz UV emitida por dicha lámpara.

La aplicación del filtro de acrílico permitió aprovechar únicamente la radiación visible para evaluar la activación fotocatalítica de los nanomateriales modificados con hierro en esta región del espectro electromagnético.

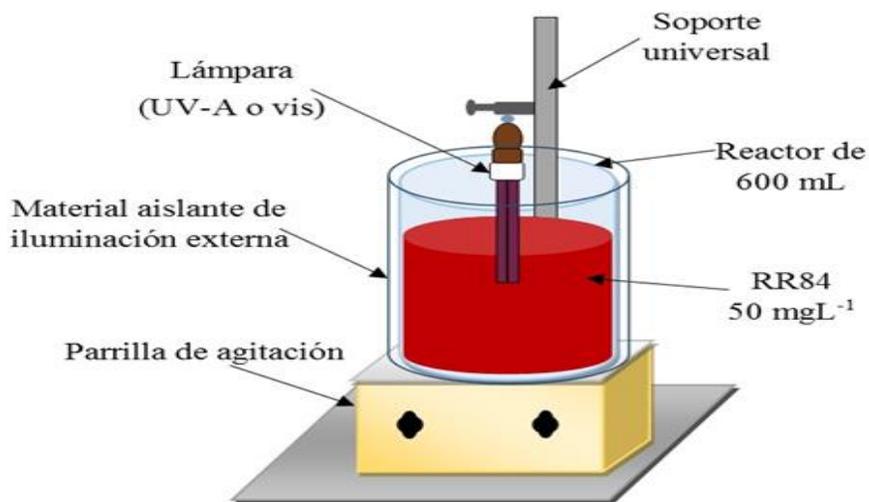


Figura 3-5. Esquema experimental

3.7 Procedimiento experimental

La caracterización catalítica de los diferentes fotocatalizadores sintetizados se llevó a cabo mediante la degradación del contaminante modelo Rojo Reactivo 84 (Lanasol Red 6G) en solución acuosa. Los experimentos de decoloración se realizaron a un valor de pH de 3 (ajustado con HNO₃ al 10% en volumen), en presencia de H₂O₂ y bajo iluminación UV-A y visible. Todos los materiales sintetizados se sometieron a tratamiento térmico de 450°C por dos horas con una rampa de 5°C/min. Los experimentos de decoloración consistieron en dos etapas fundamentales, la etapa de adsorción y la de reacción.

Etapa de adsorción del Rojo Reactivo 84 sobre la superficie del catalizador

Con la finalidad de conocer la capacidad máxima de adsorción y alcanzar un equilibrio adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador se realizó el siguiente experimento:

Se pesaron 0.5 g de catalizador y se colocaron dentro del reactor que contenía la solución contaminante de RR84 a una concentración de 50 mgL^{-1} a pH 3. El sistema se encontraba aislado de toda fuente de iluminación y en agitación constante. Se tomaron muestras cada 10 min hasta completar el tiempo de análisis que constó de 120 min. Finalmente, se obtuvo la información suficiente para fijar el tiempo de adsorción de los catalizadores.

Etapa de reacción

En esta etapa se evaluó la decoloración y degradación del contaminante utilizando los fotocatalizadores de Fe/TiO₂ y TiO₂. Después de la etapa de adsorción se adicionó 1 mL/L de agente oxidante (H₂O₂) y se encendió la lámpara (Vis o UV-A). En esta etapa se tomaron muestras cada 10 min la primera hora, cada 15 min la segunda hora, cada 20 min la tercera hora y cada 30 min la última hora, completando un tiempo de reacción de 4 h.

3.8 Análisis de muestras

Proceso de adsorción

Las muestras tomadas en el punto anterior se centrifugaron durante 8 min a 4000 rpm y 22°C para, posteriormente, ser medidas en el espectrofotómetro con la finalidad de obtener su absorbancia. Con base en la curva de calibración del colorante (Figura 3-7) se calculó su concentración en la solución.

Proceso de reacción

Durante la etapa de reacción se realizaron cuatro análisis, el primero fue el seguimiento de la decoloración del contaminante, el segundo fue el consumo de peróxido de hidrógeno en el sistema, el tercero la cuantificación de hierro presente en el medio y, finalmente, el grado de degradación del colorante.

Proceso de decoloración del Rojo Reactivo 84

Para el análisis de todas las muestras en la etapa de reacción se tomaron inicialmente 10 mL de muestra en un tubo Eppendorf. Los tubos se centrifugaban a 4000 rpm durante 8 min a 22°C para retirar el catalizador. Posteriormente, se midieron sus absorbancias en un espectrofotómetro. El tiempo total de reacción fue de 4 horas. El muestreo durante la etapa de reacción consta de la toma de alícuotas cada 10 min la primera hora, cada 15 min la segunda hora, cada 20 min la tercera hora y, finalmente, cada 30 min la última hora.

Análisis del peróxido de hidrógeno

Para este análisis se trabajaron las mismas muestras tomadas para el seguimiento de decoloración. Se tomó 1 mL de muestra, la cual se mezcló con 4 mL de solución de metavanadato de amonio. La concentración de peróxido de hidrógeno residual se determinó mediante espectrofotometría a 450 nm. Para calcular la concentración de peróxido de hidrógeno presente en el sistema se sustituyó el valor de absorbancia obtenido en la ecuación 3.3.

3.9 Curvas de calibración

Curva de calibración del Colorante Rojo Reactivo 84

Normalmente se utiliza la espectrometría para medir la degradación de compuestos coloreados con presencia de grupos de tipo auxocromos, la cual tiene como objetivo observar la decoloración del compuesto y la cinética del colorante. Es una prueba bastante rápida para cuantificar compuestos y tiene gran reproducibilidad. Dicha prueba da a conocer la cinética del colorante y su degradación (Gutiérrez-Díaz, 2015). Como primer paso debe prepararse una solución madre de 100 mgL^{-1} .

Una vez preparada la solución madre, se tomaron alícuotas para obtener concentraciones de 0.0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 y 100.0 mgL^{-1} del compuesto. Posteriormente, se elaboró un barrido utilizando el espectro UV-vis para la determinación de la longitud de onda en donde se presenta el punto de mayor absorción de luz visible por parte del colorante. En seguida, se realizó la curva de calibración para el RR84. En la Figura 3-6 se muestra el espectro de la molecular del RR84 y en la Figura 3-7 la curva de calibración.

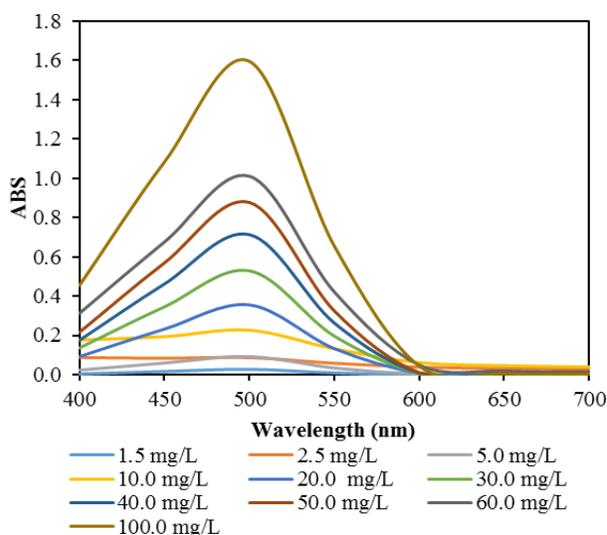


Figura 3-6. Espectro de la molécula de colorante RR84

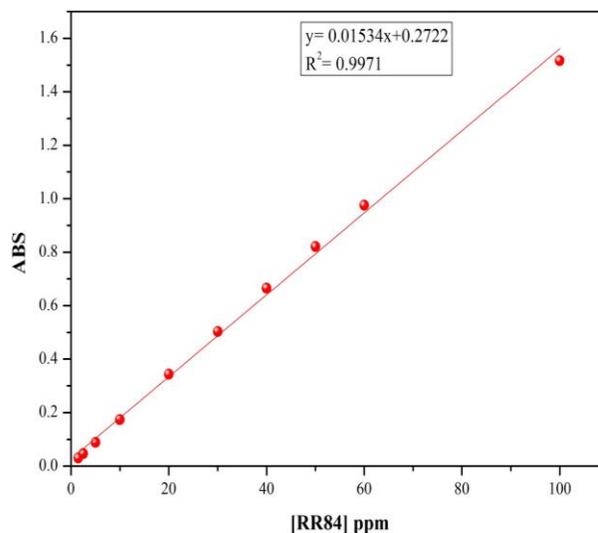


Figura 3-7. Curva de calibración del colorante RR84

Una vez realizada la curva de calibración, se cuantificaron las muestras de los diferentes experimentos para conocer la eficiencia de los diversos catalizadores sintetizados. La Figura 3-6 representa el barrido realizado desde los 400 a los 700 nm en escala de 50 nm para conocer la absorbancia máxima del grupo cromóforo presente en el colorante, en donde se puede apreciar un pico máximo de absorción a una longitud de onda de $\lambda = 500$ nm.

Para la curva del RR84 se tomó como base una solución madre de 100 mgL^{-1} . Se tomaron diversas alícuotas para conseguir concentraciones de 0.0, 1.5, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 y 100.0 mgL^{-1} , cada uno de los puntos se midieron a 500 nm.

Seguimiento de peróxido de hidrógeno

Para la determinación de peróxido de hidrógeno residual en el efluente tratado mediante espectrofotometría (Barrera-Andrade, 2016) se preparó una solución de metavanadato de amonio (0.006 M). Previamente, se pesaron 0.725 g de éste compuesto, dicha cantidad se disolvió en una solución de H_2SO_4 9M a 50°C y se aforó a un litro con agua destilada. La solución se colocó en un envase color ámbar evitando la exposición directa a la luz y se almacenó a baja temperatura para su preservación.

Al reaccionar el vanadio con el peróxido de hidrógeno se forma un complejo de color café intenso, por lo que a mayor concentración de peróxido mayor será la intensidad de coloración. Las muestras se midieron en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 450 nm. Una vez obtenida la absorbancia de cada muestra, el valor se sustituye en la ecuación 3.3 para calcular la concentración de peróxido de hidrogeno presente en el sistema. La concentración obtenida con esta técnica se da en mmol/L.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{\text{Abs}_{450\text{nm}} * V_2}{283 * V_1} \quad (3.4)$$

donde: V_1 = Volumen de la muestra para el análisis (1 mL) y V_2 = Volumen total de la muestra (5 mL) (4 mL de metavanadato + 1 mL de muestra).

3.10 Prueba de toxicidad

Las pruebas de toxicidad con el organismo *Daphnia magna* se realizaron en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, evaluando la muestra inicial del agua modelo a una concentración de 50 mgL^{-1} de RR84; las muestras después de cada tratamiento con los catalizadores TBT1/F0.25 y P25/F0.25 y, finalmente, un blanco de procedimiento el cual consistió en una muestra bajo las mismas condiciones que los experimentos, excepto el colorante. Todos los experimentos de toxicidad se realizaron a un pH de 7 ajustado con NH_4OH al 10% en volumen.

3.11 Análisis estadístico

Con el objetivo de verificar que los resultados obtenidos en la presente investigación sean reproducibles, cada experimento se realizó por duplicado y triplicado. Se analizaron estadísticamente los resultados con la media aritmética y la desviación estándar. La media aritmética, también conocida como media, es el promedio conjunto de valores. Es la medida de tendencia central más utilizada, y en la mayoría de los casos la más representativa. Para calcularla se suman todos los valores divididos entre el número de los mismos, se representa comúnmente como \bar{x} (ecuación 3.4).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a^i \quad (3.4)$$

Por su parte, la desviación estándar de un conjunto de datos se define como la raíz cuadrada de la varianza. La dispersión de los datos respecto al valor promedio, mientras más dispersos se encuentren los datos, mayor será el valor de la desviación estándar (ecuación 3.5).

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n} \quad (3.5)$$

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Caracterización física y óptica de los materiales

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de materiales sintetizados

Catalizadores sin modificar

Se analizaron 4 muestras de catalizador de TiO_2 puro calcinadas a 450°C por 2 horas implementando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura 4-1).

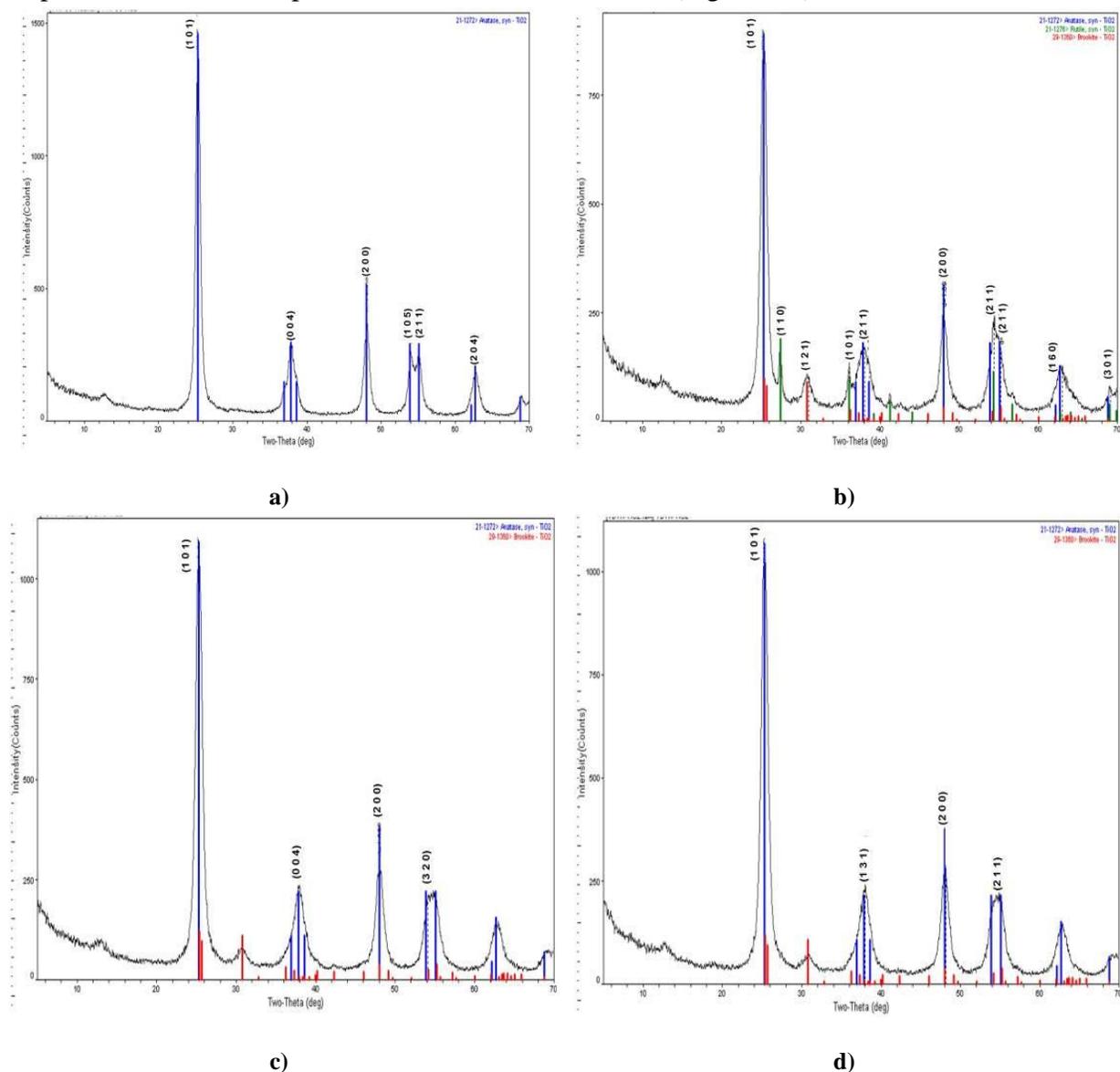


Figura 4-1. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de catalizadores de dióxido de titanio sin dopar con cuatro diferentes metodologías de síntesis (**a**: TIP2; **b**: TIP1; **c**: TBT1; **d**: TBT2)

En ella se puede observar en el primer material sintetizado (TIP2) la presencia de una banda intensa a 25.32°, además de otras señales a 37.859, 48.08, 53.98, 55.1 y 62.74°, correspondientes a la fase anatasa. A las señales mostradas en la fase anatasa se le asignaron los siguientes índices (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4), respectivamente.

La segunda muestra (TIP1) presentó un pico intenso a los 25.3° correspondiente a la fase anatasa, así como a 48.039 y 55.12° y cuentan con los siguientes índices de Miller (1 0 1), (2 0 0), y (2 1 1), respectivamente. Sin embargo, dicho material presentó fases cristalinas no esperadas, las cuales son rutilo y brookita. La fase rutilo se encuentra presente a 27.4, 36.061, 54.419 y 69.059°. Mientras que la brookita se encuentra a 31.019, 38.04, 38.649, 55.268 y 69.059°, con picos menos intensos que en las fases cristalinas anteriores.

El tercer material (TBT1) presentó como fase predominante la anatasa, encontrándose a 25.26, 37.801 y 48.041°, principalmente. Es por ello, que cuenta con los índices (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0). La fase brookita se hizo presente a los 54.1° con picos de baja intensidad. Finalmente, la cuarta muestra (TBT2) cuenta con un patrón de difracción similar al TBT1, encontrándose la fase anatasa a los 25.38, 48.139 y 55.04°, respectivamente, con índices (1 0 1), (2 0 0) y (2 1 1). Así también, se presentó brookita a los 38.0° con índice (1 3 1). La presencia de la fase cristalina brookita se le atribuye a la implementación del catalizador ácido (HNO₃) en la reacción de síntesis sol-gel y a la temperatura de calcinación de los materiales (López-Goerne, 2011).

A continuación, se presenta el tamaño promedio de cristal para cada uno de los nanomateriales sintetizados a nivel de laboratorio. Para ello, se utilizó la ecuación de Scherrer (4.1)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

donde D, representa el tamaño promedio cristalino (nm), β es el ancho de la línea de difracción media a la mitad de la intensidad máxima (rad), λ es la longitud de onda de rayo incidente, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal. En la Tabla 4-1, se presentan los resultados obtenidos del tamaño cristalino de cada uno de los materiales.

Tabla 4-1. Tamaño promedio de cristal de cada uno de los fotocatalizadores

Tamaño promedio de cristal (nm)			
TIP1	19	TBT2	18
TIP2	22	P25	36
TBT1	18	TBT1/F0.25	18
TBT2	18	P25/F0.25	37

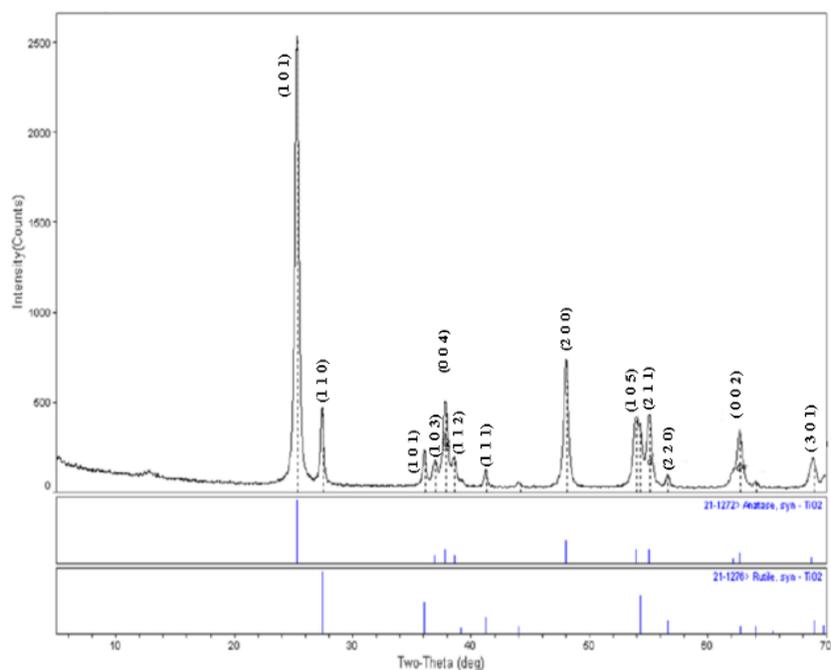


Figura 4-2. Patrón de difracción de rayos X (DRX) del catalizador comercial Degussa P25 (P25) sin modificar

En la Figura 4-2 se aprecia el patrón de difracción del catalizador control, P25, sin modificación el cual muestra la presencia de las fases cristalinas anatasa-rutilo, en donde algunos autores han reportado una combinación 80-20 de anatasa-rutilo (Hung et al., 2008; Mutuma et al., 2015; Subramonian et al., 2017; Tong et al., 2008; Yu et al., 2002; Zhou et al., 2005; 2006). La fase anatasa es la predominante en el P25, emitiendo el pico más intenso en $2\theta = 25.2^\circ$ correspondiente al índice (1 0 1).

Catalizadores dopados con hierro (0.25%)

En la Figura 4-3 se muestran los patrones de difracción de los materiales dopados con hierro que presentaron las mejores eficiencias (TBT1/F0.25 y P25/F0.25). Las caracterizaciones cristalográficas de los demás materiales se muestran en el **ANEXO I**. Dichos patrones de DRX no mostraron algún pico de difracción característico de hierro o de compuestos del mismo, lo que indica que, posiblemente, los iones de hierro se incorporaron en la estructura cristalina del TiO_2 o están en una concentración muy baja para ser detectados. Esto debido a la similitud entre los radios iónicos del titanio ($\text{Ti}^{4+} = 0.68 \text{ \AA}$) y del hierro ($\text{Fe}^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$) (Moradi et al., 2016; Nasralla et al., 2013). El patrón de difracción correspondiente al inciso **a**) (TBT1/F0.25) en la Figura 4-3, presenta picos de mayor intensidad correspondiente a la fase cristalina anatasa en los grados $2\theta = 25.18$ y 48.099° , correspondientes a los índices (1 0 1) y (2 0 0). En comparación con los resultados obtenidos por DRX en el material TBT1 sin modificar, la fase brookita se mantuvo presente en el ángulo $2\theta = 37.959^\circ$ y el índice (1 3 1).

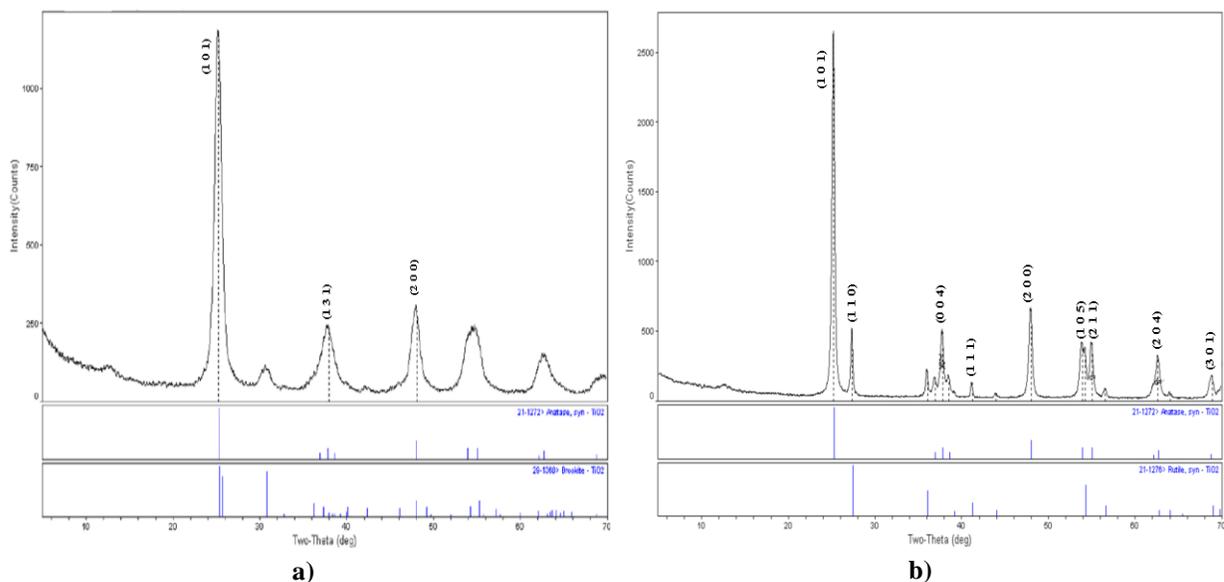


Figura 4-3. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de los mejores catalizadores de dióxido de titanio impregnados con hierro (0.25%) **a:** TBT1/F0.25; **b:** P25/F0.25

El patrón de difracción del inciso **b)** (P25/F0.25) en la Figura 4-3, se presentaron picos correspondientes a la fase anatasa a los ángulos $2\theta = 25.24, 36.958, 37.78, 38.5, 47.98, 53.88, 55.0, 62.641^\circ$, correspondientes a los índices de refracción, índices de Miller, (1 0 0), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4). Para la fase rutilo los picos se presenta a los ángulos $2\theta = 27.38, 36.04, 41.199, 43.941, 54.24, 56.542, 64.019$ y 68.92 , cuyos índices de Miller corresponden a los (1 1 0), (1 0 1), (1 1 1), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0) y (3 0 1).

En los catalizadores TBT1/F0.25 y P25/F0.25 se apreciaron las mismas fases cristalinas que en los materiales TBT1 y P25, por lo que no existen fases cristalinas atribuidas a los óxidos de hierro formados por la similitud del radio del Ti^{4+} y del Fe^{3+} . En este caso todos los iones de Fe^{3+} podrían haber sustituido los iones de Ti^{4+} incorporándose dentro de la estructura cristalina del TiO_2 y situándose en los intersticios u ocupando algunos de los sitios de la red del titanio, formando una solución sólida de óxido de titanio-hierro (Fan et al., 2014; Moradi et al., 2016; Zhou et al., 2005; 2006) o debido a las bajas concentraciones de hierro que se utilizaron para el dopaje del TiO_2 .

Para determinar en dónde y en qué estado se encuentra el hierro se pueden utilizar técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (*XPS* por sus siglas en inglés) ya que proporcionaría la información requerida para conocer la composición atómica, la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman el catalizador (Barrera-Andrade, 2016).

4.1.2 Análisis por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) - Reflectancia difusa

Los espectros mostrados en las Figuras 4-4 a la 4-11 son los resultados obtenidos de los mejores fotocatalizador sintetizados y del control, P25. Así también, se apreciaron los valores de la banda prohibida cuantificada como energía (eV) de cada uno de dichos materiales,

valores obtenidos mediante la extrapolación lineal del gráfico que relaciona $[F(R)xE]^{1/2}$ y $h\nu$. En la Figura 4-4 se presentó una banda de absorción localizada en la región UV-A para el catalizador TIP2 ya que se trata únicamente de dióxido de titanio sin alguna modificación. Por su parte, en la misma figura, se apreciaron bandas de absorción recorridas hacia la región visible para los materiales impregnados con las tres diversas concentraciones de hierro, siendo evidente que, a mayor concentración de hierro impregnado, el desplazamiento de las bandas de absorción se ve presente en la región visible. Mientras tanto, en la Figura 4-5 se grafica la función de Kubelka-Munk frente a la energía de absorción (eV) para así, poder cuantificar la energía de banda prohibida de cada uno de los nanomateriales basados en el TIP2.

En las Figuras 4-6 y 4-7 se presentan los resultados obtenidos por esta técnica de caracterización para los materiales TBT1 puro y dopados con las tres concentraciones de hierro. En ellas se aprecia una banda de absorción únicamente en la región UV-A para el TBT1 sin modificación. Así también, se exponen las bandas de absorción para los materiales dopados en los cuales se visualiza claramente que las bandas se desplazan mayormente a la región visible conforme la concentración de hierro en los materiales aumenta. De igual manera, utilizando la función Kubelka-Munk se logró calcular la banda de energía prohibida para este lote de fotocatalizadores. Por su parte, los nanomateriales TBT2 presentan un comportamiento similar a los materiales anteriores (Figuras 4-8 y 4-9).

El fotocatalizador comercial, P25, presentó un comportamiento similar a los materiales sin modificación sintetizados a nivel de laboratorio (Figura 4-10), siendo la región UV donde se presenta la banda de absorción. Así también, los tres materiales impregnados presentaron una banda de absorción aún más desplazada hacia la región visible en comparación con los materiales sintetizados. Al igual que en los demás materiales se utilizó la función Kubelka-Munk para determinar la energía de banda prohibida (Figura 4-11). La banda de energía prohibida para cada catalizador se determinó por la función Kubelka-Munk de cada análisis de absorción óptica en el rango de 200 a 800 nm, los resultados se presentan en la Tabla 4-2, donde se puede observar que, a mayor concentración de hierro en el dióxido de titanio, menor es la energía de activación.

Tabla 4-2. Cálculo de la banda de energía prohibida con base en la función Kubelka-Munk

Material	Banda prohibida (Eg)	Material	Banda prohibida (Eg)	Material	Banda prohibida (Eg)	Material	Banda prohibida (Eg)
TBT1	3.16	TBT2	3.21	TIP2	3.10	P25	3.20
TBT1/F0.15	3.11	TBT2/F0.15	3.16	TIP2/F0.15	3.06	P25/F0.15	2.92
TBT1/F0.25	3.10	TBT2/F0.25	3.17	TIP2/F0.25	3.04	P25/F0.25	2.90
TBT1/F0.40	3.06	TBT2/F0.40	3.13	TIP2/F0.40	3.02	P25/F0.40	2.82

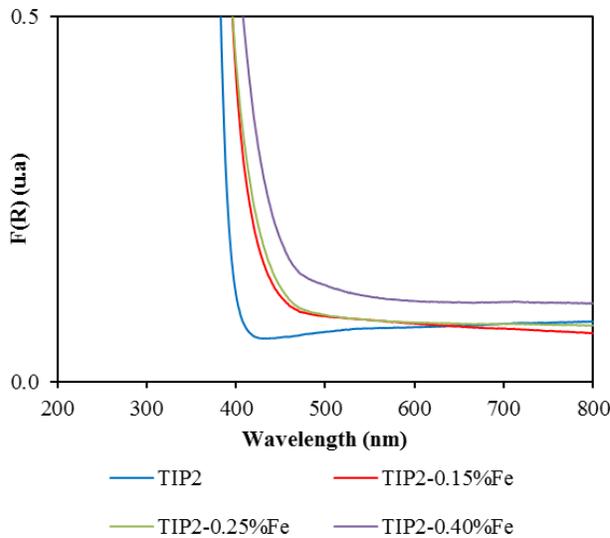


Figura 4-4. Espectro de reflectancia difusa, TIP2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

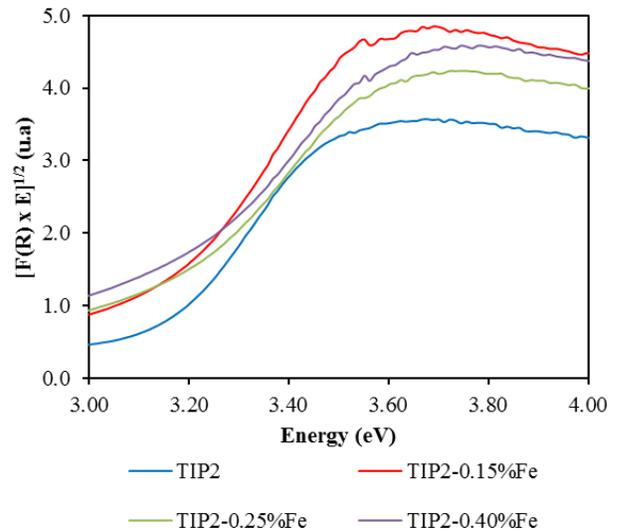


Figura 4-5. Función de Kubelka-Munk *versus* energía de absorción, TIP2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

Con base en estas determinaciones se comprueba que el dopaje influyó en el desplazamiento de la banda de absorción de la región UV hacia la región visible para todos los fotocatalizadores. Entre los objetivos que se plantearon en la presente investigación se encuentra la implementación de fotocatalizadores modificados con hierro para la degradación de un colorante textil utilizando como fuente de iluminación (activación) la radiación solar, por lo que con base en la caracterización por ERD los materiales sintetizados fueron capaces de activarse en la región visible.

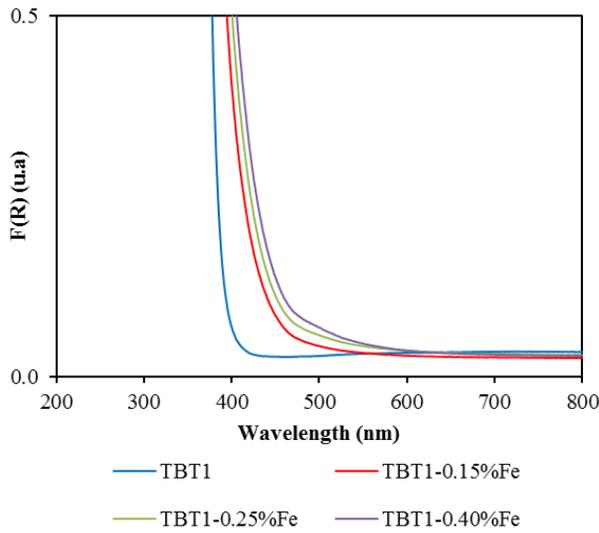


Figura 4-6. Espectro de reflectancia difusa, TBT1 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

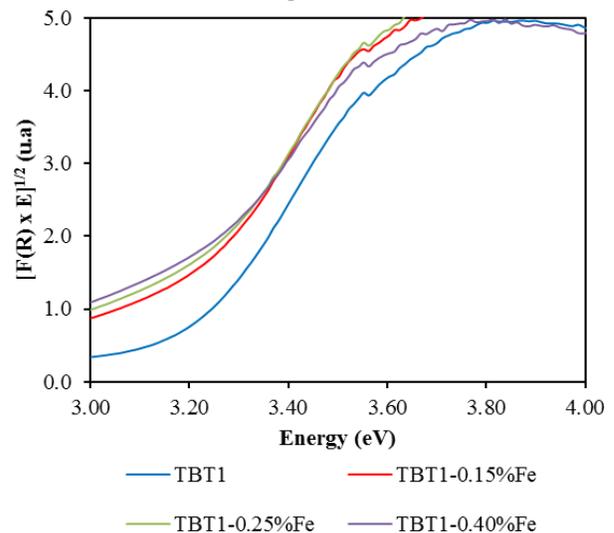


Figura 4-7. Función de Kubelka-Munk *versus* energía de absorción, TBT1 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

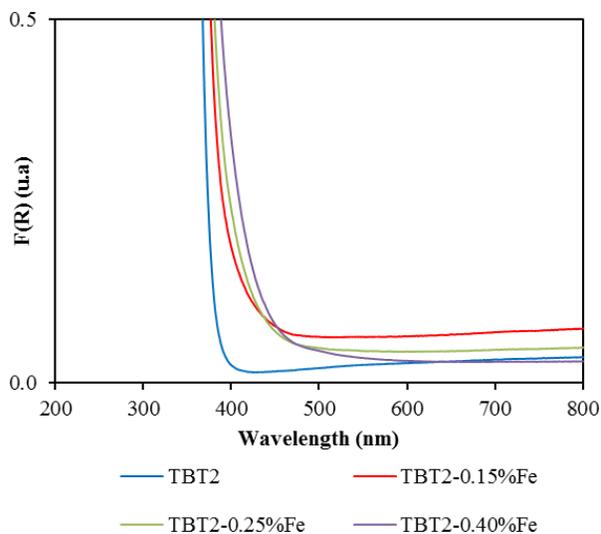


Figura 4-8. Espectro de reflectancia difusa, TBT2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

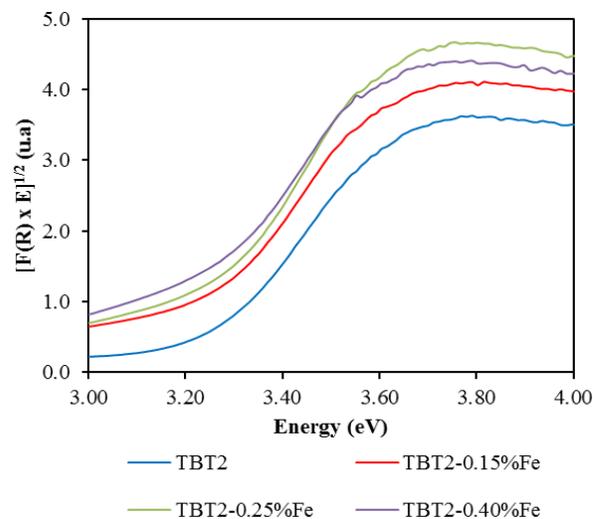


Figura 4-9. Función de Kubelka-Munk *versus* energía de absorción, TBT2 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

A pesar que el dopaje con iones de Fe no modifica la posición de la banda de valencia (BV) del TiO_2 , este introduce nuevos niveles de energía ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$) de la transición de los iones de Fe dentro de la banda de energía prohibida del TiO_2 (Moradi et al., 2016).

Por lo tanto, que las bandas de absorción se desplacen hacia longitudes de ondas más largas para los Fe/TiO_2 , podría deberse a la transición electrónica del nivel de energía del Fe ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$) hacia la banda de conducción del TiO_2 (Moradi et al., 2016). Es importante resaltar que los catalizadores cambiaron de color blanco a amarillo claro.

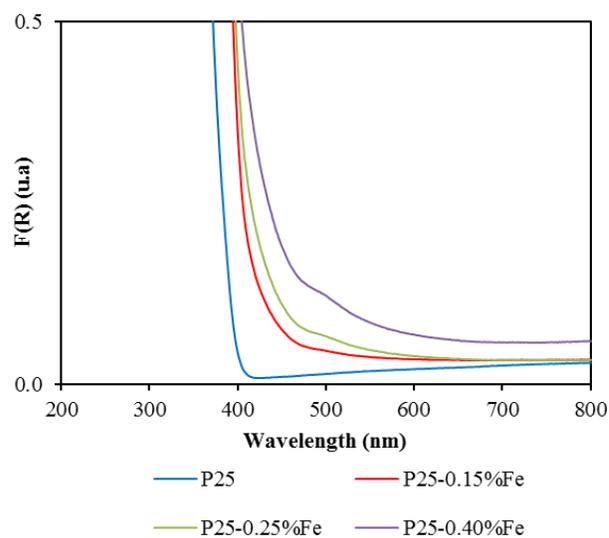


Figura 4-10. Espectro de reflectancia difusa, P25 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

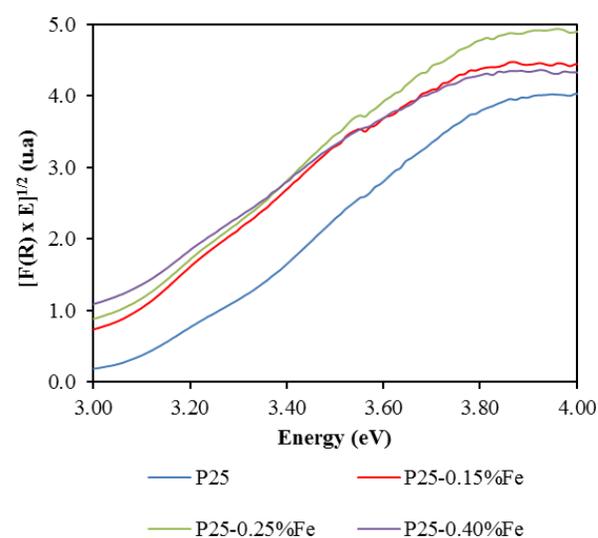


Figura 4-11. Función de Kubelka-Munk *versus* energía de absorción, P25 dopado con (0.0, 0.15, 0.25 y 0.40% Fe)

4.2 Pruebas de control en el reactor a nivel de laboratorio

En el presente apartado se realizaron los experimentos ya descritos para conocer la estabilidad del colorante en presencia de luz UV-A, de agente oxidante y la combinación de ambos controles. Estos experimentos se realizaron durante un tiempo de reacción de 4 horas, tomando alícuotas de 10 mL cada 15 min para ser leídas en un espectrofotómetro UV-vis a 500 nm.

Posteriormente, se realizaron experimentos para conocer la concentración ideal de agente oxidante y fotocatalizador, así como de su capacidad de adsorción. El pH se varió con la finalidad de obtener el menor tiempo de decoloración en el sistema. Para ajustar el pH se utilizaron HNO₃ o NH₄OH al 10% en volumen.

4.2.1 Pruebas preliminares de decoloración

Los efectos de la irradiación con luz UV-A y de la presencia de H₂O₂ en la solución acuosa de Rojo Reactivo 84 se presentan en las Figuras 4-12 y 4-13, respectivamente. En ambas gráficas se pudo observar que la irradiación por luz UV-A y la presencia del agente oxidante no representan un efecto significativo en la decoloración durante el tiempo de exposición del contaminante a estos controles.

Los resultados obtenidos en la combinación de ambos controles (UV-A y H₂O₂) se muestran en la Figura 4-14. Dicho experimento consistió en la toma de alícuotas de 10 mL cada 15 min durante un tiempo total de reacción de 4 horas. Se puede observar que la combinación de los controles a los diversos valores de pH presenta una disminución importante en la decoloración del contaminante, especialmente al valor de pH 3, en donde el nivel de decoloración disminuye un 33% al finalizar la prueba.

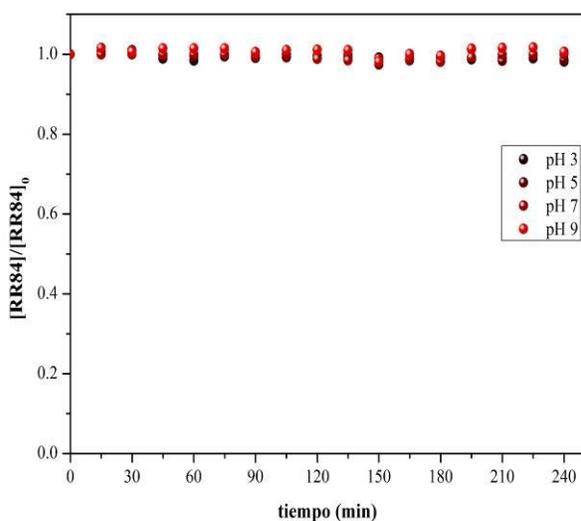


Figura 4-12. Efecto de la irradiación UV-A sobre el colorante RR84 en solución acuosa a diversos valores de pH

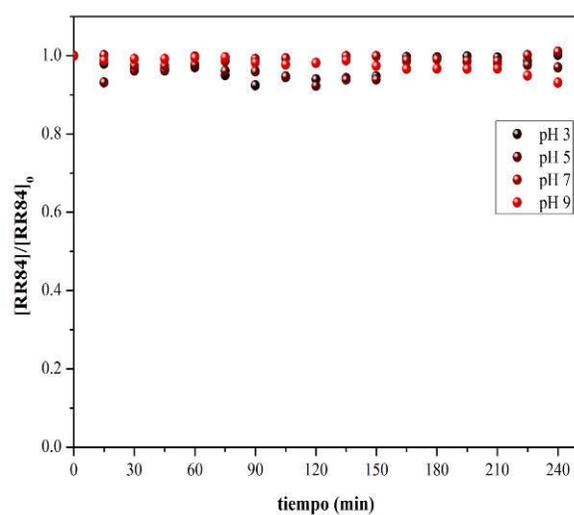


Figura 4-13. Efecto del peróxido de hidrógeno sobre el colorante RR84 en solución acuosa a diversos valores de pH

Con el objetivo de encontrar el equilibrio adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador, se tomaron alícuotas de 10 mL cada 10 min durante un tiempo de adsorción de 2 horas. Ya que todos los materiales sintetizados son de TiO₂ se optó por evaluar alguno de los cuatro materiales preparados. En la Figura 4.15 se puede observar que a los 30 min se obtiene el mayor nivel de adsorción por parte del nanomaterial. Se considera un tiempo de equilibrio adsorción-desorción de 30 min.

En la Figura 4.16 se muestran las mejores dosis de catalizador (g/L) y peróxido (mL/L), siendo la que presenta una mayor eficiencia, una concentración de catalizador de 1 g/L y 1 mL/L de agente oxidante. Cabe resaltar, que dicha prueba se realizó únicamente con un catalizador, valores adoptados para los demás ya que es dióxido de titanio sin modificar.

4.3 Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales sin dopar

Una vez que los catalizadores de dióxido de titanio se sintetizaron y que se conocieron las condiciones óptimas donde presentan un mejor desempeño, se realizaron diversas pruebas de decoloración con la finalidad de conocer cuál de los cuatro nanomateriales presentaba un tiempo más corto para la ruptura del grupo cromóforo del compuesto.

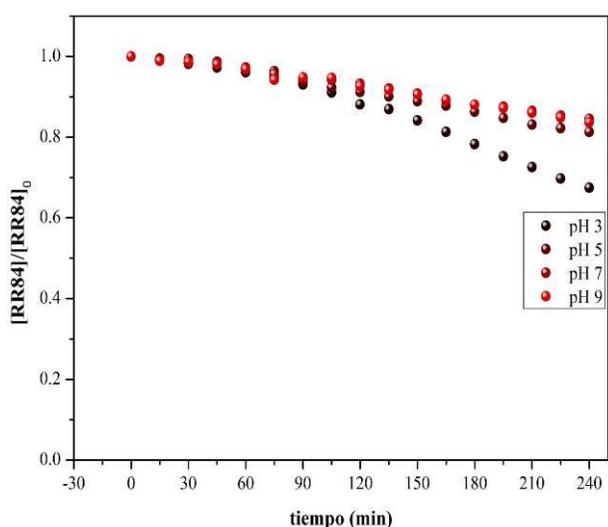


Figura 4-14. Efecto de la irradiación UV-A y peróxido de hidrógeno sobre el colorante RR84 a diversos pH

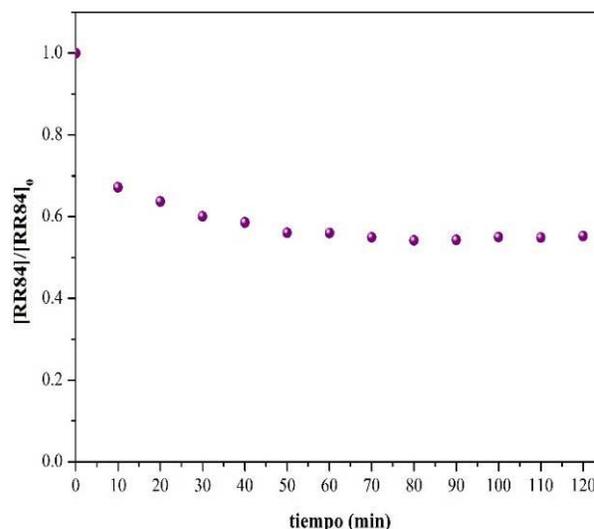


Figura 4-15. Prueba de adsorción a pH 3 del catalizador sintetizado a 450°C

También se realizó una comparación exhaustiva entre los materiales sintetizados a nivel de laboratorio y el dióxido de titanio comercial (P25). En la Figura 4-17 se presentan los niveles de decoloración de los cuatro materiales sintetizados y del P25.

Las pruebas que se realizaron en este apartado se dividieron en dos etapas cada una. Esto es, la primera etapa consistió en alcanzar el equilibrio adsorción-desorción que comprendió un tiempo de 30 min para los materiales sintetizados y, según Gutiérrez-Díaz (2015), 15 min para el catalizador comercial.

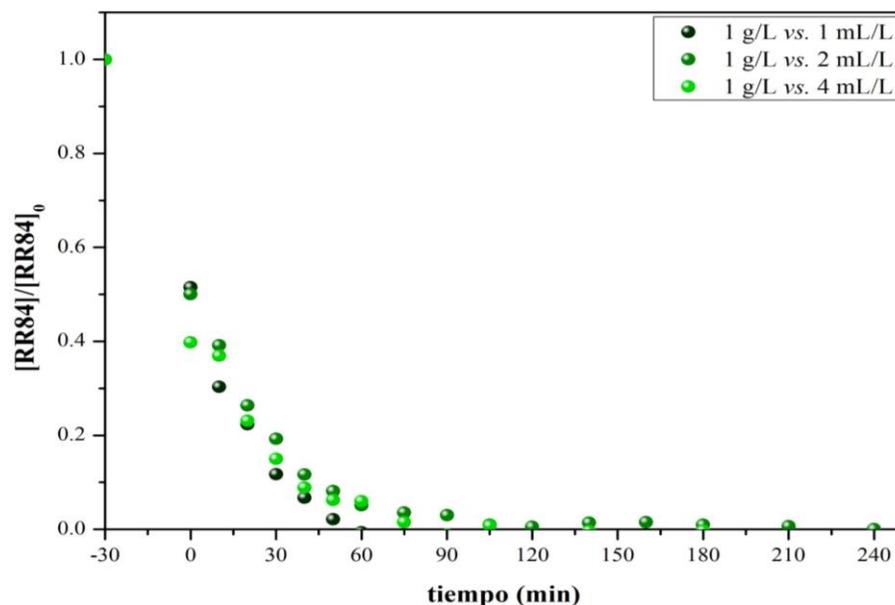


Figura 4-16. Pruebas de fotodecoloración del RR84 con las mejores relaciones de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Cada nanomaterial presentó un comportamiento distinto con respecto de la etapa de adsorción, obteniendo valores de adsorción del colorante de 26%, 34%, 56% y 57% para TIP1, TIP2, TBT1 y TBT2, respectivamente, sobre la superficie del catalizador. Así también, pasando el tiempo establecido para el catalizador comercial, se obtuvo un porcentaje de adsorción de 22%. Al comenzar la etapa de reacción, se adicionó al sistema un volumen de H_2O_2 de 1 mL/L y una concentración de catalizador de 1 g/L, posteriormente se encendieron las lámparas y la decoloración comenzó de forma inmediata.

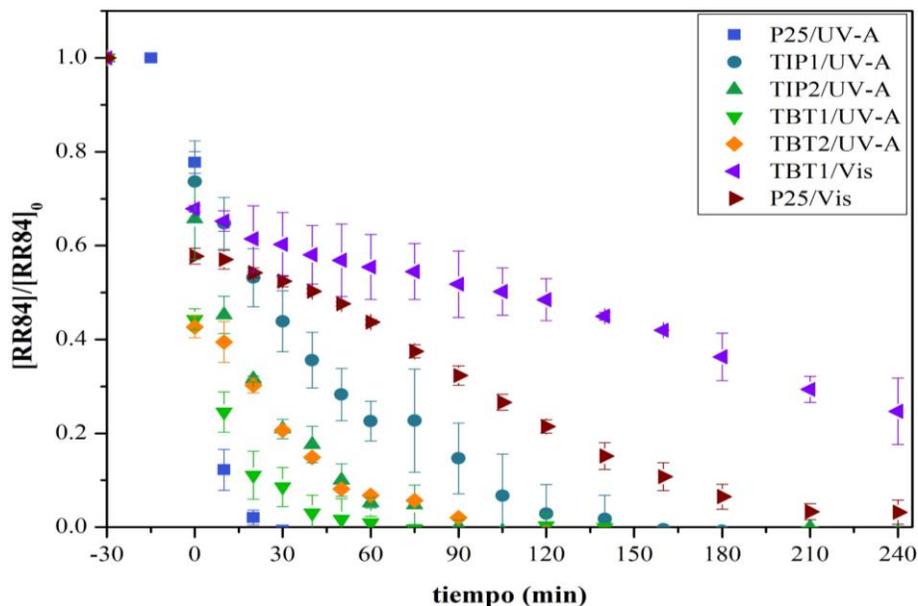


Figura 4-17. Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores sin dopar, bajo luz UV-A y luz visible

El material comercial, P25, produjo la ruptura del grupo cromóforo del colorante en un tiempo corto, decolorando el sistema a los 20 min posteriores a su etapa de adsorción con una eficiencia promedio de 98%. Por otra parte, el mejor de los materiales sintetizados (TBT1) presentó una eficiencia promedio de 97% a los 40 min posteriores a su etapa de adsorción.

Dicha eficiencia se debió a que la fuente de iluminación presentó la energía suficiente ($>E_g$) para formar el par e^-/h^+ , es decir, permitió la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción.

Posteriormente, los dos portadores migraron hacia la superficie de la nanopartícula de dióxido de titanio, en donde el electrón (e^-) fue capturado por trampas de energía superficiales y el hueco (h^+) por trampas subsuperficiales o bien por trampas externas a través de donadores y/o receptores de electrones (Salgado-Tránsito, 2011).

El análisis estadístico de varianza (ANDEVA) indica un valor-P menor a 0.05 lo que indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las muestras que alcanzaron un 100% de decoloración, con un nivel de confianza del 95% (**Anexo IV inciso A**).

4.3.1 Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales sin dopar cuantificada como carbono orgánico total, COT

En la Figura 4-18 se muestra la eficiencia en cuanto a degradación de los materiales sintetizados en laboratorio y del catalizador comercial P25. Dicho experimento se realizó considerando la concentración de carbono orgánico total (COT) de soluciones acuosas de Rojo Reactivo 84 a una concentración de 50 mgL^{-1} . Las pruebas para determinar el porcentaje de degradación del compuesto consistieron en la toma de 25 mL de muestra cada hora, para posteriormente, cuantificar la presencia de compuestos carbonosos en el equipo correspondiente.

Una vez realizadas las pruebas de degradación de los diversos materiales sintetizados y del catalizador comercial, se encontró que la eficiencia más alta para el material TBT1 fue de 79%, seguido del catalizador comercial P25 que presentó un 72% de degradación de los compuestos carbonosos del contaminante, utilizando como fuente de iluminación luz UV-A. Los siguientes materiales mostraron eficiencias de 66, 61 y 51% para los catalizadores TBT2, TIP1 y TIP2, respectivamente, al finalizar las cuatro horas de reacción. Los materiales sin modificar y expuestos a luz visible (TBT1 y P25) alcanzaron un porcentaje de degradación del 25 y 29% de COT, respectivamente al finalizar los 240 min de reacción.

4.3.2 Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante la etapa de reacción con los materiales sin dopar

Con base en la metodología planteada en el apartado “Seguimiento de peróxido de hidrógeno”, se realizó el seguimiento del agente oxidante durante la etapa de reacción. Para la obtención de dichas muestras se tomaron 1 mL de cada uno de los puntos.

Como se aprecia en la Figura 4-19, el agente oxidante se consumió casi por completo al finalizar los experimentos de decoloración implementando los fotocatalizadores de TiO_2 . Con base en ello se pudo evaluar que el peróxido de hidrógeno se consumió por completo o había presencia de agente oxidante residual en muy bajas concentraciones

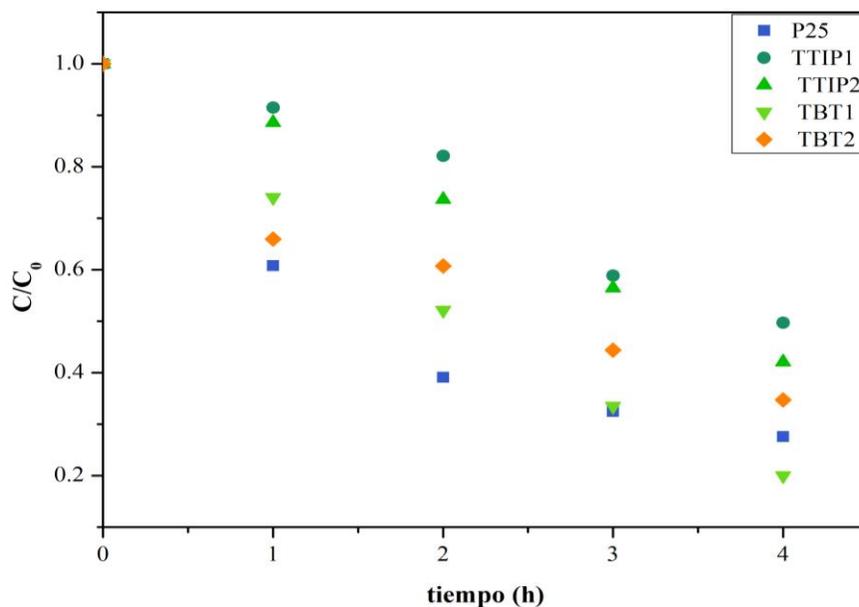


Figura 4-18. Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz UV-A

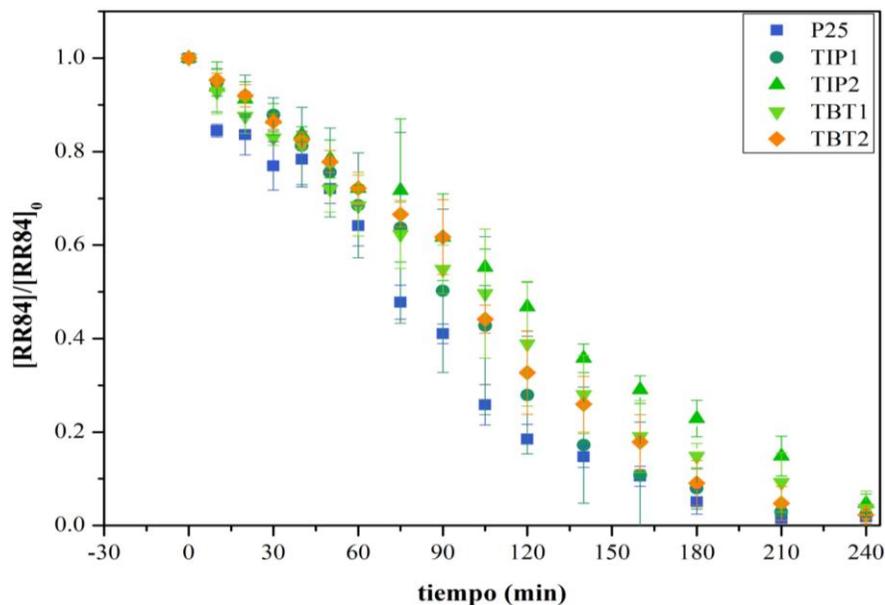


Figura 4-19. Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores sin dopar, bajo luz UV-A

4.4 Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados (Fe/TiO₂)

4.4.1 Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.15% de hierro

En la Figura 4-20 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de decoloración con los nanomateriales dopados con 0.15% (m/m) de hierro (Fe/TiO₂) y bajo la irradiación de luz visible. En la primera etapa se encontraron porcentajes de adsorción del colorante sobre la superficie de los materiales TBT2/F0.15, TBT1/F0.15, TIP2/F0.15 y TIP1/F0.15 de 58, 49, 32 y 19%, respectivamente, al finalizar los 30 min de esta etapa. Los materiales TBT1/F0.15 y el P25/0.15 decoloraron el sistema a los 180 min de reacción. Los catalizadores TBT2/F0.15 y TIP2/F0.15 decoloraron 94% de la concentración inicial de colorante al finalizar las 4 h de reacción. El TIP1/F0.15 al finalizar la etapa de reacción decoloró 71% de la concentración inicial del compuesto. El análisis estadístico de varianza (ANDEVA) indica un valor-P menor a 0.05 lo que indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las muestras que alcanzaron un 100% de decoloración, con un nivel de confianza del 95% (**Anexo IV inciso B**).

4.4.2 Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.15% de hierro

En la Figura 4-21 se presentan los resultados en cuanto a degradación, cuantificada como COT. El material que produjo la mayor degradación fue el TBT2/F0.15, seguido de TBT1/F0.15, P25/F0.15, TBT2/F0.15 y, finalmente, el TIP1/F0.15. Al emplear estos catalizadores los valores de degradación fueron 45, 42, 24 y 17% de COT, respectivamente, al finalizar el tiempo de reacción. Por su parte, el P25/F0.15 degradó un 32%.

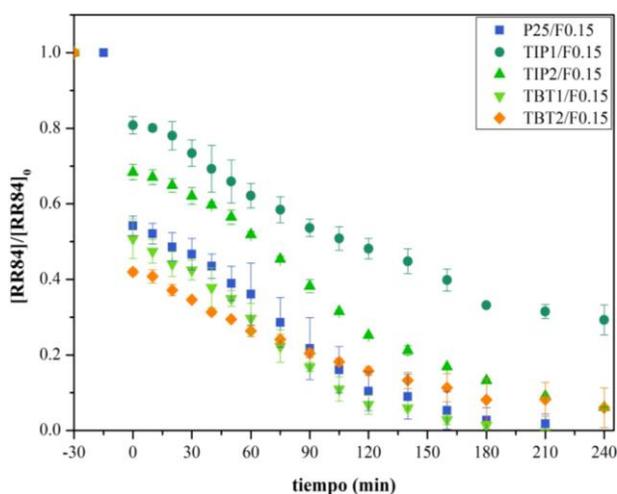


Figura 4-20. Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.15%Fe³⁺), bajo luz visible

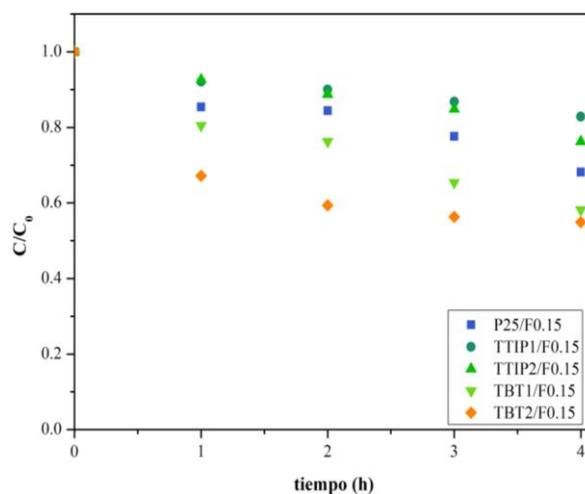


Figura 4-21. Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, bajo luz visible

4.4.3 Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.15% de hierro

En la Figura 4-22 se representa el consumo de peróxido para los materiales dopados con 0.15% de hierro, los valores obtenidos fueron 49, 34, 31 y 15% para los materiales TBT1/F0.15, TBT2/F0.15, TIP2/F0.15 y TIP1/F0.15, respectivamente.

Al emplear el P25/F0.15 se consumió 37% del agente oxidante al finalizar la reacción. Resultados que concuerdan con las eficiencias de decoloración, ya que se generan y utilizan los radicales $OH\cdot$ para la ruptura del grupo cromóforo.

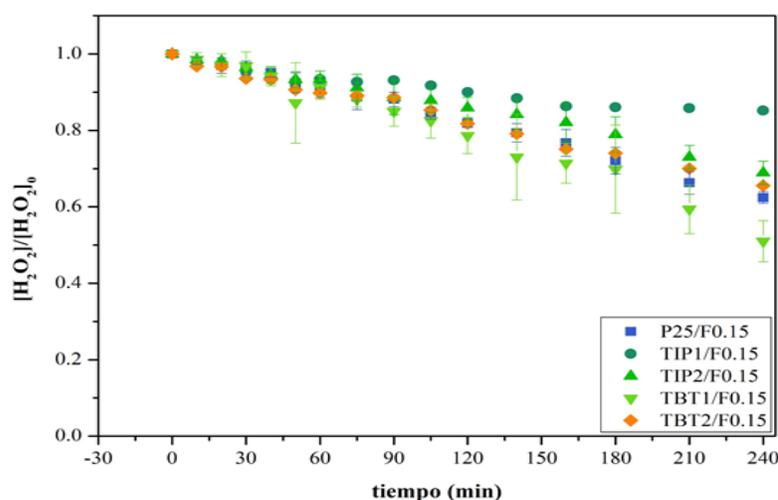


Figura 4-22. Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.15% Fe^{3+}), bajo luz visible

4.4.4 Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.25% de hierro

Los nanomateriales dopados con 0.25% de hierro, presentan eficiencias de decoloración más rápidas respecto a los dopados con 0.15% de hierro, lo que indica que el hierro al estar presente en mayor concentración permite un efecto sinérgico entre la interacción del catalizador dopado, la irradiación de luz visible y la solución modelo a tratar. La Figura 4-23 los perfiles de decoloración obtenidos con los catalizadores dopados al 0.25%.

Entre ellos resalta el TBT1/F0.25, alcanzando su máxima eficiencia de decoloración a los 120 min. A continuación, se encuentran los materiales TIP2/F0.25 y TBT2/F0.25, los cuales alcanzan su máxima eficiencia a los 210 y 240 minutos. Al igual que las pruebas anteriores, el material con la menor eficiencia respecto al tiempo y decoloración es el TIP1/F0.25, alcanzando un máximo de 70% de decoloración al finalizar la prueba. El control (P25/F0.25) alcanzó un tiempo de decoloración de 180 min aproximadamente. El análisis estadístico de varianza (ANDEVA) indica un valor-P menor a 0.05 lo que indica una diferencia

estadísticamente significativa entre las medias de las muestras que alcanzaron un 100% de decoloración, con un nivel de confianza del 95% (**Anexo IV inciso C**).

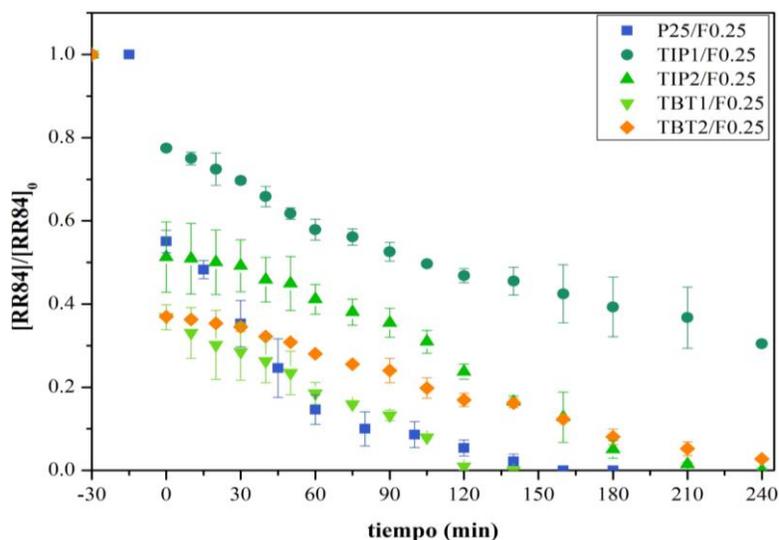


Figura 4-23. Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe^{3+}) bajo luz visible

4.4.5 Pruebas de degradación del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.25% de hierro cuantificada como carbono orgánico total, COT

Los catalizadores dopados con 0.25% de hierro TBT1/F0.25, TBT2/F0.25, TIP2/F0.25 y TIP1/F0.25 produjeron una degradación de 50, 45, 28 y 11% de COT, respectivamente. La degradación producida por el material P25/F0.25 fue de 41% (Figura 4-24) al término de 240 min de reacción. Con estos resultados se puede apreciar el aumento en el nivel de degradación cuando se impregna el material con un porcentaje mayor de hierro.

4.4.6 Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.25% de hierro

En la Figura 4-25 se muestra el consumo de peróxido de hidrógeno durante la etapa de reacción de cada uno de los fotocatalizadores.

4.4.7 Pruebas de decoloración del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.40% de hierro

Para los fotocatalizadores modificados con el 0.40% de hierro la capacidad de adsorción aumenta respecto a los demás materiales dopados, presentando una capacidad de adsorción del colorante sobre la superficie de los materiales del 73% para los más eficientes (TBT1/F0.40 y TBT2/F0.40) mientras que para el TIP2/F0.40 Y TIP1/F0.40 presentan una capacidad de adsorción del 48 y 23%. El control presenta un porcentaje de adsorción del 41%.

Los perfiles de decoloración presentados en la Figura 4-26 indican que los mejores materiales son el TBT1/F0.40 y el control, P25/F0.40, decolorando el sistema a los 180 min, aproximadamente.

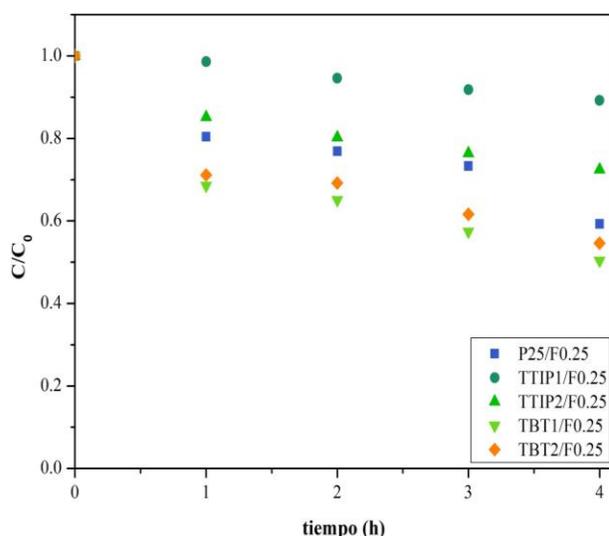


Figura 4-24. Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz visible

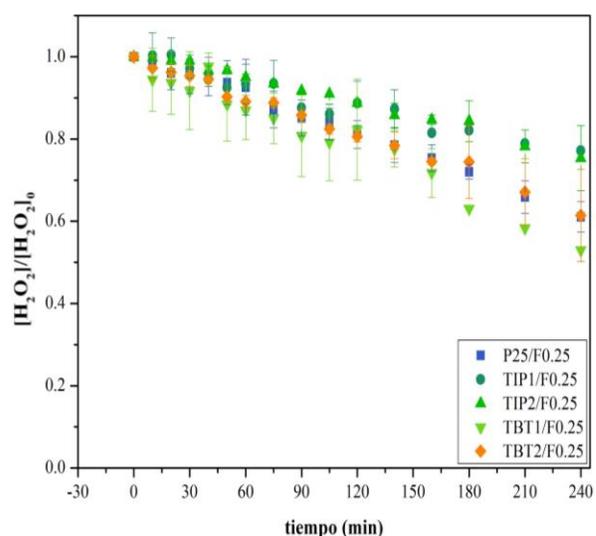


Figura 4-25. Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe³⁺), bajo luz visible

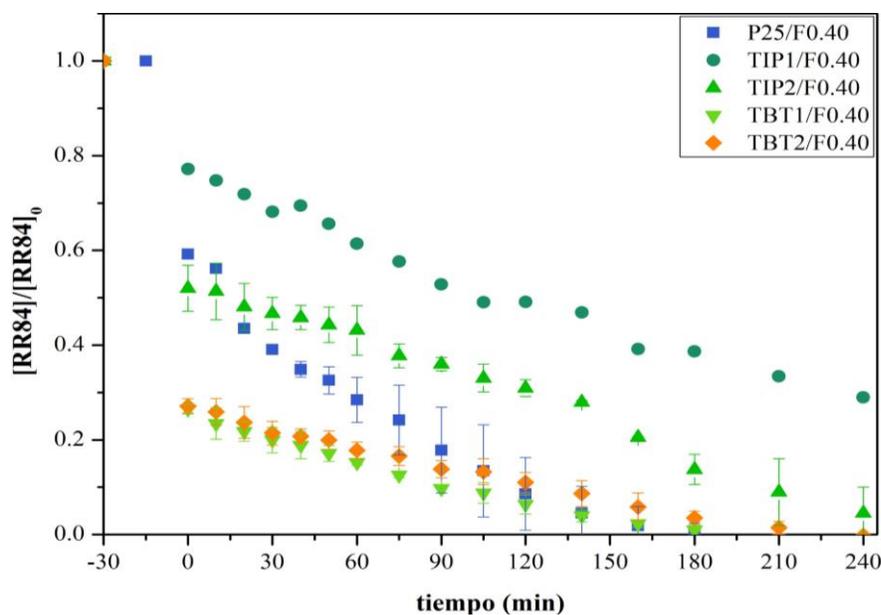


Figura 4-26. Perfiles de decoloración de RR84 de los fotocatalizadores dopados (0.40% Fe³⁺), bajo luz visible

A pesar que el mejor material sintetizado a nivel de laboratorio presenta una gran capacidad de adsorción, al momento de incidir la luz visible la decoloración del sistema se lleva de una

forma lenta. El segundo material que decoloró el sistema fue el TBT2/F0.40 haciéndolo a los 210 min de reacción. Los materiales preparados con el tetraisopropóxido de titanio no lograron decolorar por completo el sistema al finalizar los 240 min de reacción.

El análisis estadístico de varianza (ANDEVA) indica un valor-P menor a 0.05 lo que indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las muestras que alcanzaron un 100% de decoloración, con un nivel de confianza del 95% (**Anexo IV inciso D**).

4.4.8 Pruebas de degradación carbonosa del Rojo Reactivo 84 con los materiales dopados con 0.40% de hierro cuantificada como carbono orgánico total, COT

Respecto al contenido de carbono orgánico total, el mejor material fue el TBT1/F0.40 mismo que alcanzó una eficiencia de degradación del 45% respecto a los demás materiales sintetizados y el control, TBT2/F0.40 (43%), TIP2/F0.40 (34%), P25/F0.40 (31%) y TIP1/F0.40 (14%) (Figura 4-27). Los resultados de degradación están directamente relacionados con los perfiles de decoloración y al consumo del agente oxidante a lo largo de cada etapa experimental. Por su parte, la eficiencia en cuanto a degradación permite corroborar la mineralización del compuesto, transformando el carbono orgánico del colorante hasta dióxido de carbono.

4.4.9 Seguimiento de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) durante la etapa de reacción con los materiales dopados con 0.40% de hierro

Como se ha observado en las evaluaciones anteriores, el mayor consumo de peróxido se relaciona con la generación y el aprovechamiento de radicales hidroxilo, por lo que, a mayor degradación y decoloración, mayor será el consumo de peróxido de hidrógeno en el reactor a lo largo del tiempo, dichos resultados se muestran en la Figura 4-28.

Para los materiales impregnados con esta concentración de hierro se aprecia que el mayor consumo de peróxido de hidrógeno se da por los materiales TBT1/F0.40, TBT2/F0.40 y P25/F0.40, resultados que confirman las eficiencias de cada uno de ellos en cuanto a decoloración y mineralización de refiere.

Como se muestra en los resultados obtenidos a lo largo de la etapa experimental, el material más eficiente Fe/TiO₂ fue el impregnado con 0.25% de hierro en masa (TBT1/F0.25) para la decoloración y degradación del colorante RR84 (50 mgL⁻¹) bajo la irradiación de luz visible.

Se ha hecho hincapié en que la oxidación fotocatalítica del contaminante orgánico se lleva a cabo por la generación de pares electrón-hueco, mas, la recombinación de pares electrón-hueco generados puede disminuir la eficiencia fotocatalítica del TiO₂.

Los altos niveles de recombinación pueden ser limitados por la inserción de trampas de electrones y/o huecos, lo que retardaría el tiempo de recombinación. El efecto del Fe³⁺ se describe considerando la eficiencia de separación de electrones y huecos fotogenerados

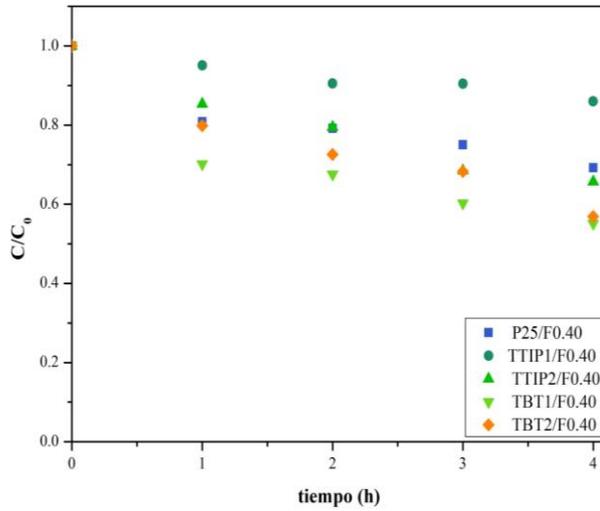


Figura 4-27. Comparación en la degradación de RR84, cuantificado como carbono orgánico total, COT, bajo luz visible

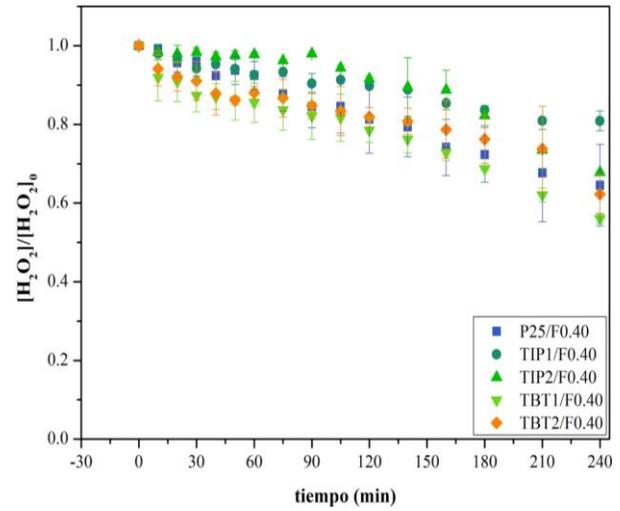
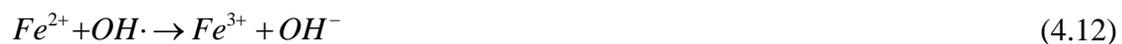


Figura 4-28. Consumo promedio de peróxido de hidrógeno para los fotocatalizadores dopados (0.25% Fe³⁺), bajo luz visible

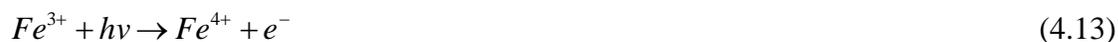
El Fe³⁺ puede actuar como trampa de cargas fotogeneradas (Moradi et al., 2016) como se muestra en las siguientes ecuaciones:



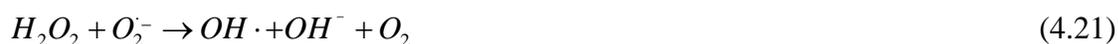
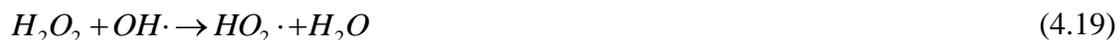
Por ende, cuando la concentración de iones dopantes de Fe³⁺ incrementa, dichos iones funcionan como centros de recombinación para los pares electrón-hueco. Esto da como resultado que la actividad fotocatalítica se reduzca:



A diferencia de la excitación intrínseca del TiO₂ bajo irradiación UV, la excitación de los Fe/TiO₂ bajo irradiación visible surge de la transferencia electrónica de los niveles de energía del ion dopante (Fe³⁺/Fe⁴⁺) a la banda de conducción del TiO₂. El ion Fe³⁺ absorbe un fotón ($\lambda \geq 400$ nm) para producir un ion Fe⁴⁺ y un electrón de la banda de conducción del TiO₂. El electrón de la banda de conducción reacciona con el O₂ adsorbido para formar O₂⁻, donde el Fe⁴⁺ reacciona con el ion hidroxilo superficial para producir un radical hidroxilo (Moradi et al., 2016). Dichas reacciones se muestran a continuación:



Ya que la generación de OH· es sumamente importante en los procesos de fotocatalisis, debe conocerse el efecto de los diversos oxidantes químicos que existen, utilizando para esta investigación el peróxido de hidrógeno, ya que la fotodegradación y fotodecoloración mejora en presencia de H₂O₂. Las diferentes eficiencias de cada uno de los nanomateriales se atribuyen a la generación de radicales hidroxilo y a la prevención de la recombinación de pares electrón-hueco, las reacciones que involucran al agente oxidante se presentan a continuación (Subramonian et al., 2017):



En resumen, cuando los iones de hierro se encuentran expuestos a la irradiación visible pasan de Fe³⁺ a Fe⁴⁺ (oxidación). Posteriormente, el electrón cedido por el hierro pasa al titanio y éste es aprovechado por otro ion de Fe³⁺. Una vez que el Fe³⁺ se encuentra en contacto con una molécula del agente oxidante (H₂O₂) la disocia en un ion hidroxilo (OH⁻) y un radical hidroxilo (OH·). El último es el oxidante protagonista en el sistema (Figura 4-29).

En la Figura 4-30 se muestra el mecanismo propuesto en la reacción de fotocatalisis bajo irradiación de luz solar con TBT1/F0.25 (anatasa-brookita) específicamente. Una vez que la

superficie del Fe/TiO₂ se irradia con luz solar se generan el respectivo par electrón-hueco. En dicha partícula, con la presencia de las dos fases cristalinas, los electrones fluyen desde la fase brookita hacia la anatasa, mientras que los huecos se desplazan en dirección opuesta, lo que permite la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, mejorando su eficiencia a través del efecto sinérgico entre ambas fases. Los iones de Fe³⁺ en el TiO₂ actúan como trampa de electrones lo que conduce a la formación de Fe²⁺ y Fe⁴⁺, iones menos estables comparados con el Fe³⁺ debido a la configuración parcialmente llena (5d), donde pueden revertirse a Fe³⁺, esto permite la generación de radicales OH· y de aniones O₂⁻.

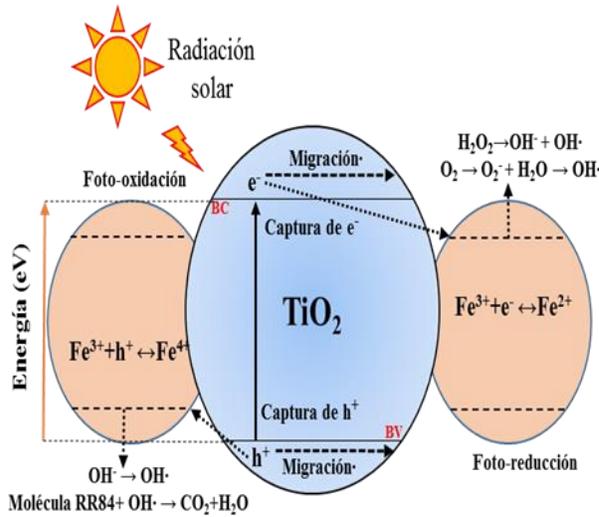


Figura 4-29. Propuesta del mecanismo fotocatalítico de Fe/TiO₂

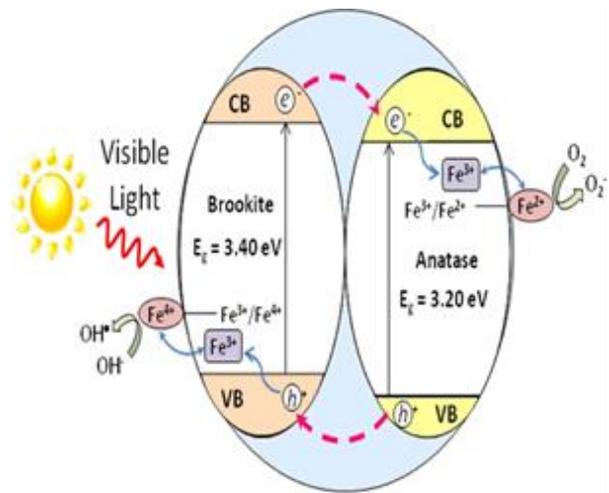
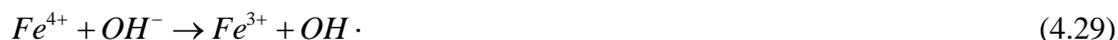


Figura 4-30. Diagrama del mecanismo fotocatalítico de Fe/TiO₂ mezcla anatasa-brookita (Soo et al., 2016)

Esas reacciones generaron los radicales hidroxilo (OH·), mismos que pueden degradar fácilmente los contaminantes orgánicos. Las reacciones se muestran a continuación (Soo et al., 2016):





Evaluando los resultados de fotodecoloración y fotodegradación bajo irradiación visible del colorante RR84, se aprecia que para esta investigación la dosis óptima de dopaje de Fe^{3+} es de 0.25% (m/m), lo cual podría deberse a que, al momento de incrementar la concentración de hierro por arriba del 0.25% (m/m), el ion dopante funge como centro de recombinación, disminuyendo así la eficiencia de los nanomateriales.

4.5 Pruebas a escala piloto

Una vez evaluados todos los fotocatalizadores sintetizados y el control a nivel de laboratorio y obteniendo los más eficientes, éstos fueron llevados a una plataforma solar para su aplicación en el tratamiento del agua modelo a escala piloto. Dichas pruebas se llevaron a cabo en un reactor solar CPC (colector parabólico compuesto) con el objetivo de aumentar la eficiencia de decoloración y degradación por parte de los mejores materiales dopados con hierro (TBT1/F0.25 y P25/F0.25).

El reactor CPC permite la concentración de los tipos de radiación emitidos por el sol, radiación directa y difusa a través de los reflectores que cuentan con una forma involuta. Dichos experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones establecidas a nivel de laboratorio (pH, concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno, tiempo de equilibrio adsorción-desorción y tiempo de reacción). El reactor para fotocatálisis heterogénea está integrado por 8 canales CPC de 1 sol fabricado en el IER-UNAM. El área de captación solar es de 0.29 m² y el volumen total del reactor (dos canales) es de 3L. Los experimentos se realizaron en el municipio de Temixco, Morelos, México en horario de invierno entre las 10:00 a.m. y las 14:00 p.m.

La alimentación del reactor se realizó con una bomba sumergible la cual permitía la homogeneización en el recipiente que almacenaba la solución problema, misma que era recirculada en el reactor, el cual constó de dos canales, uno donde pasó el influente y el otro el efluente. Para la implementación de los nanomateriales en el reactor fotocatalítico, se utilizaron 2 de sus 8 canales disponibles para cada prueba. Dichos canales corresponden a una concentración solar de 1 sol (Figuras 4-31 y 4-32). En la Tabla 4-3 se presentan los parámetros de operación del reactor fotocatalítico de 1 sol.

Ya que se utilizó una fuente de radiación tan variable como lo es la energía solar, lo correcto fue evaluar la razón de degradación y decoloración en función de la energía UV absorbida por unidad de volumen de la solución de trabajo expresada como energía acumulada, Q_{UV} , dada en kJ/L (Barrera-Andrade, 2016; Colina-Márquez, 2013 Salgado-Tránsito, 2011; Suaterna-Ortiz, 2012).

Tabla 4-3. Parámetros de operación del reactor fotocatalítico

Componente	Especificación	Componente	Especificación
POA	Fotocatálisis heterogénea con Fe/TiO ₂	Sistema de concentración	Colector CPC 1 sol
Catalizador	Fe/TiO ₂ (polvo)	Agente oxidante	H ₂ O ₂ (30%)
Contaminante	Rojo Reactivo 84 (50 mgL ⁻¹)	Flujo másico	20 L/min
Volumen	3 L	Diámetro externo de cada tubo	0.032 m
Área irradiada	0.2915 m ²	Longitud de cada tubo	1.45 m
Fuente de irradiación	Radiación solar	Número de tubos por reactor	2
pH	3		

Para calcular la energía acumulada en el reactor fotocatalítico se empleó la siguiente ecuación (Barrera-Andrade, 2016):

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t_n \overline{G}_n \frac{A_c}{V_T} \quad (4.31)$$

donde t_n es el tiempo experimental de cada muestra; \overline{G}_n es el promedio de la radiación durante t_n ; A_c es el área de captación solar, V_T es el volumen total de la solución ocupada, Q_n es la energía utilizada incidente en el reactor y Q_{n-1} es la energía utilizada incidente en el reactor en el tiempo anterior a Q_n

La información de la irradiación se obtuvo de la liga proveniente de un radiómetro del IER-UNAM, el cual proporcionaba mediciones cada 10 min (<http://10.10.140.15/?command=TableDisplaytable=Generalrecords=250>).

En las Figuras 4-33 y 4-34 se presentan los perfiles de decoloración y de degradación en función del tiempo de exposición de radiación. El P25/F0.25 es el material que decolora más rápido el sistema (20 min) mientras que el TBT1/F0.25 lo hace a los 40 min de exposición.

El proceso de fotólisis con H₂O₂ requiere aproximadamente 175 min para decolorar el sistema. Por otra parte, para los perfiles de degradación, al finalizar las cuatro horas de exposición el material comercial P25/F0.25 degrada un 79% y el TBT1/F0.25 un 77% de material carbonoso evaluado como COT.

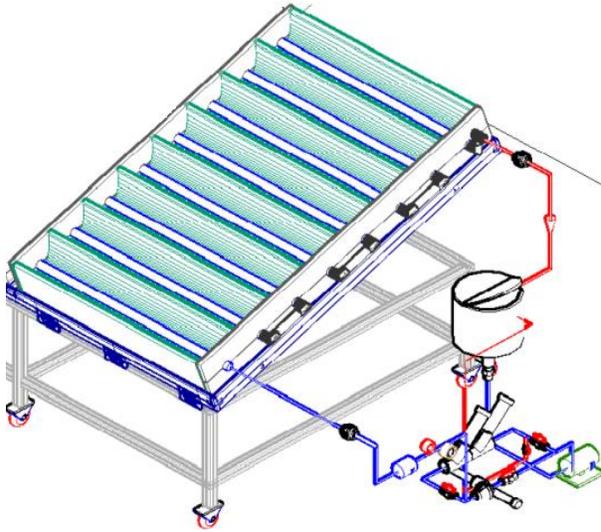


Figura 4-31. Esquema del reactor CPC-sol de 3L (Salgado-Tránsito, 2011)



Figura 4-32. Fotografía del reactor solar utilizado a escala piloto, (I) influente; (E) efluente.

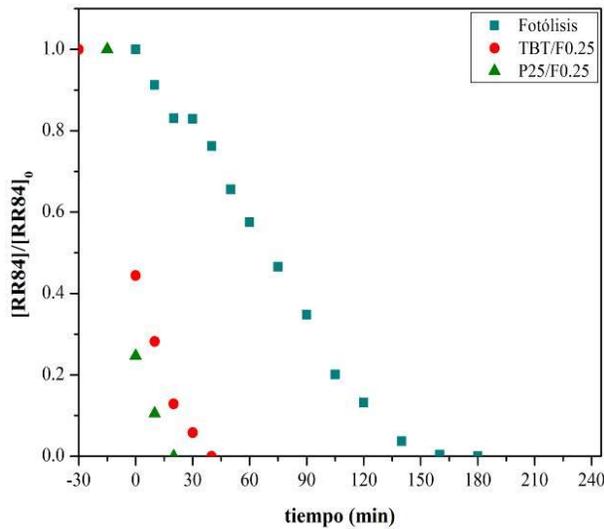


Figura 4-33. Perfiles de decoloración en función del tiempo de exposición a la radiación solar

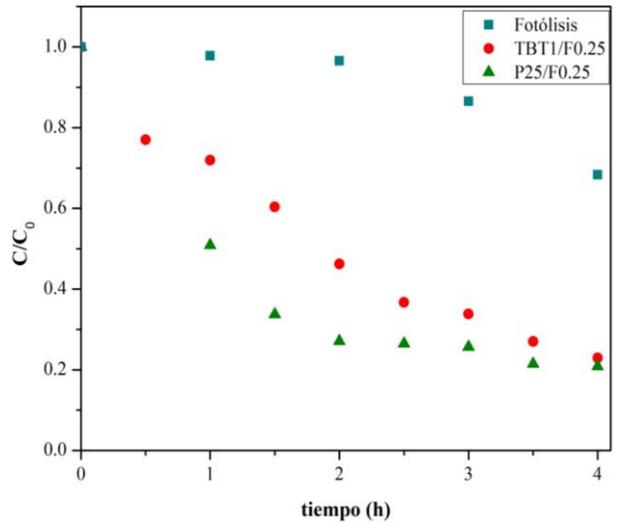


Figura 4-34. Perfiles de degradación (COT) en función del tiempo de exposición a la radiación solar

Las Figuras 4-35 y 4-36 muestra los niveles de decoloración del RR84 (50 mgL^{-1}) con el mejor material sintetizado a nivel de laboratorio (TBT1/F0.25) y el control modificado (P25/F0.25) con respecto de la energía UV acumulada colectada para un valor de concentración de 1 sol. Así también, se presenta el efecto de la combinación de fotólisis en presencia de agente oxidante.

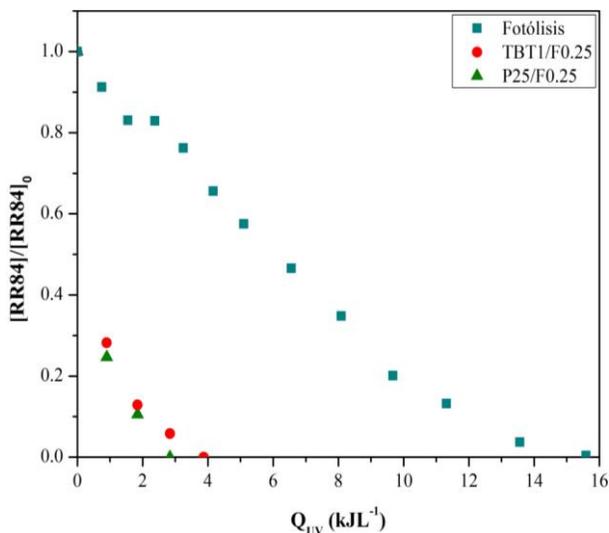


Figura 4-35. Perfiles de decoloración del RR84 empleando los mejores materiales en función de la energía acumulada (Q_{UV})

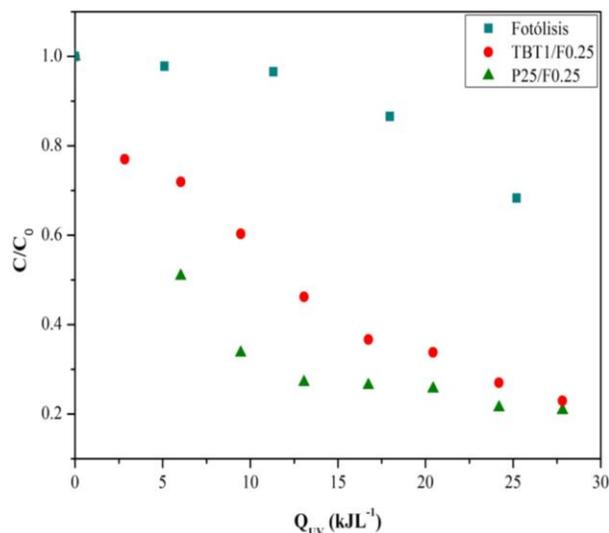


Figura 4-36. Perfiles de degradación (COT) del RR84 empleando los mejores materiales en función de la energía acumulada (Q_{UV})

En dichas figuras se apreció que al emplear los catalizadores dopados con hierro se requirió menos energía para decolorar el sistema con RR84. La degradación de la molécula del colorante evaluada como COT presenta un comportamiento similar al de decoloración, donde se observó el aprovechamiento de menor energía para los catalizadores dopados con hierro en comparación con la fotólisis. Las eficiencias obtenidas fueron de 80% aproximadamente para los catalizadores TBT1/F0.25 y P25/F0.25, mientras que para la fotólisis únicamente se alcanzó un porcentaje de degradación de material carbonoso del 32%. Estas eficiencias fueron obtenidas al finalizar los 240 min de reacción.

4.5.1 Estudio de reutilización de catalizadores Fe/TiO₂

Reutilización de los catalizadores

La reutilización de los fotocatalizadores sin tener una pérdida significativa en su fotoactividad es crucial desde el punto de vista económico y ambiental (Das et al., 2014; Khodami y Nezamzadeh-Ejeh, 2015), por lo que el objetivo primordial de la presente investigación fue evaluar la reutilización o nivel de reutilización para cada catalizador. Para ello, se implementaron las mismas condiciones con respecto de las etapas experimentales ya descritas previamente, cambiando únicamente el reemplazo por la reutilización de los fotocatalizadores.

Es decir, al finalizar cada experimento el catalizador fue recuperado mediante precipitación, secado y utilizado nuevamente a otro reactor bajo las mismas condiciones. Es importante hacer hincapié en que los materiales no fueron sometidos a ninguna etapa de reactivación. Los experimentos de reutilización se llevaron a cabo hasta que los catalizadores disminuyeron su actividad en el proceso de decoloración del RR84. Así también, se evaluaron los niveles de degradación mediante COT.

Ambos materiales presentaron una eficiencia de 5 ciclos antes de disminuir su fotoactividad. El TBT1/F0.25 al finalizar el quinto ciclo aumento 35 min en comparación con el primer ciclo para decolorar el sistema evaluado mediante absorbancia aplicando la curva de calibración de la Figura 3-6, mientras que el P25/F0.25 aumentó 20 min para decolorar el sistema en su quinto ciclo en comparación con el primero (Figura 4-37 y 4-38).

Las Figuras 4-39 y 4-40 presentan los datos de degradación medida como COT. Esta eficiencia en la degradación evaluada como COT para el TBT1/F0.25 presentó una disminución por cada ciclo que se reutilizaba.

El primer ciclo presentó una eficiencia del 77%, mientras que los demás ciclos presentaron eficiencias del 68, 68, 62 y 60%. El P25/F0.25 degradó un 79% para el primer ciclo y para los siguientes las eficiencias fueron de 77, 72, 67 y 61%, respectivamente.

Las Figuras 4-41 a 4-44 muestran los perfiles de energía con respecto de los ciclos de uso.

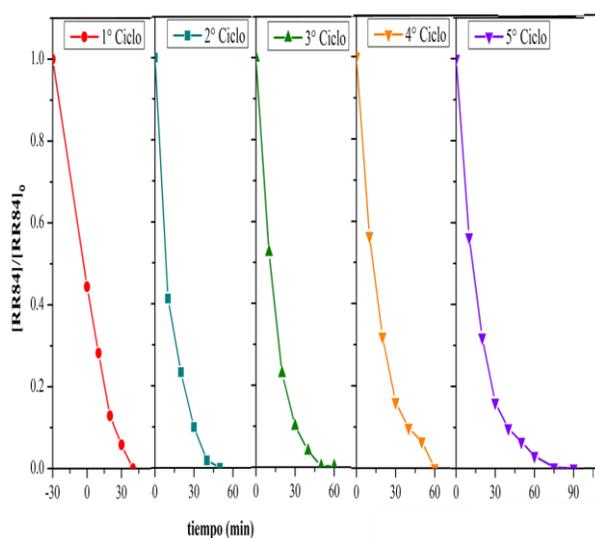


Figura 4-37. Evaluación de la reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en el reactor solar en función del tiempo del tiempo de exposición a la radiación solar

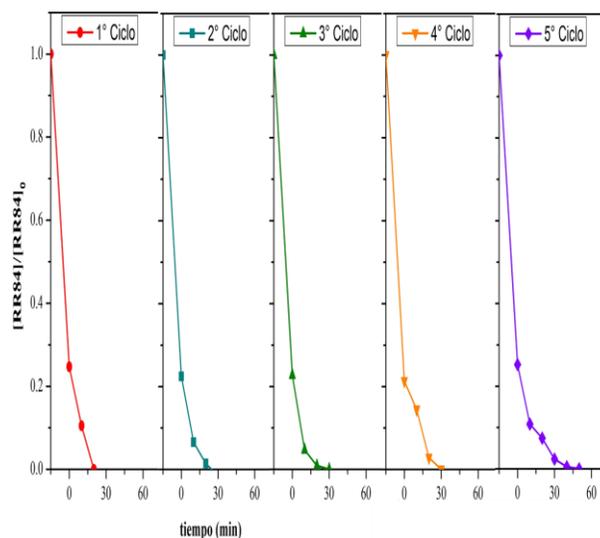


Figura 4-38. Evaluación de la reutilización del catalizador P25/F0.25 en el reactor solar en función del tiempo del tiempo de exposición a la radiación solar

Al evaluar estos perfiles de decoloración en función de la energía acumulada se puede observar que, conforme aumentan los ciclos de operación de cada nanomaterial, el requerimiento de energía en kJL^{-1} incrementa.

En consecuencia, para los niveles de degradación a pesar de la implementación de valores de Q_{UV} similares las eficiencias de degradación disminuyen considerablemente en cada ciclo de operación.

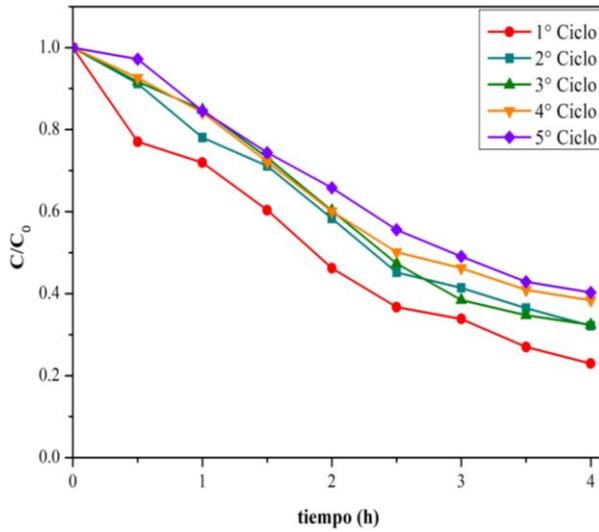


Figura 4-39. Reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y del tiempo de exposición a la radiación solar

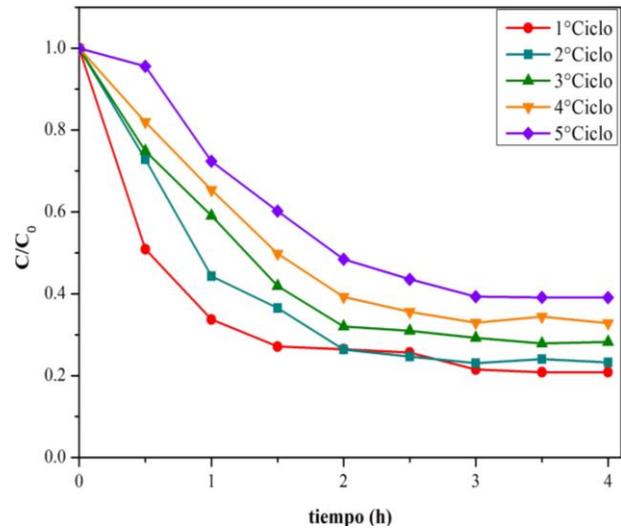


Figura 4-40. Reutilización del catalizador P25/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y del tiempo de exposición a la radiación solar

La eficiencia de los materiales con respecto al tiempo de decoloración disminuyó a causa que los productos de degradación del colorante RR84 fueron adsorbidos en la superficie de los catalizadores después de cada experimento (Barrera-Andrade, 2011), por una recuperación incompleta de los catalizadores o probablemente por la desorción del hierro impregnado.

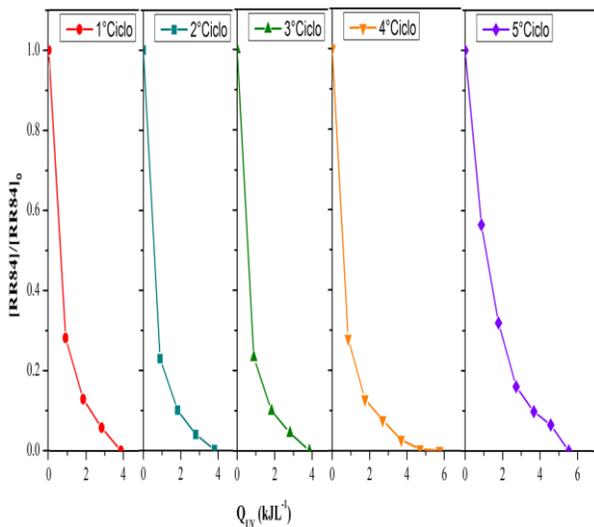


Figura 4-41. Evaluación de la reutilización catalizador TBT1/F0.25 en el reactor solar en función de la energía acumulada

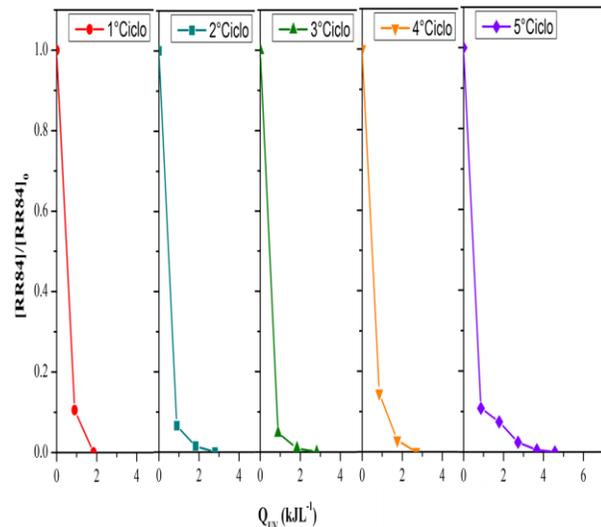


Figura 4-42. Evaluación de la reutilización del catalizador P25/F0.25 en el reactor solar en función de la energía acumulada

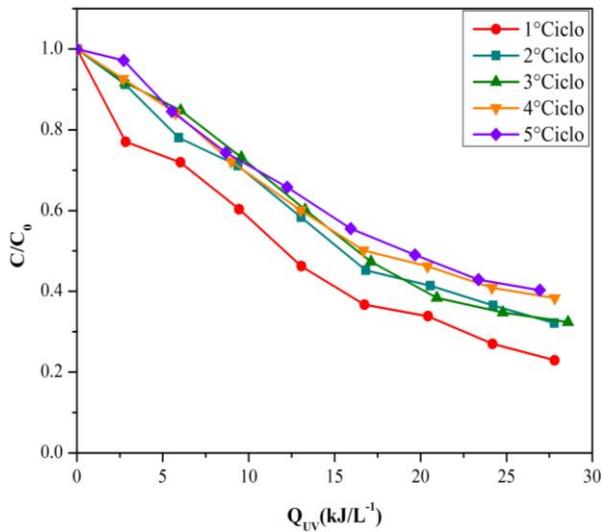


Figura 4-43. Reutilización del catalizador TBT1/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y de la energía acumulada

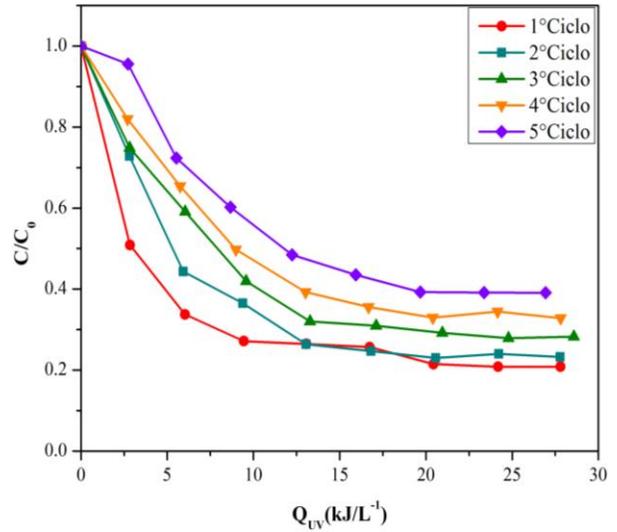


Figura 4-44. Reutilización del catalizador P25/F0.25 en función de la fotodegradación del RR84 y de la energía acumulada

En las Figuras 4-45 y 4-46 se presentan los resultados obtenidos al evaluar el consumo de peróxido de hidrógeno a lo largo de los 5 ciclos de operación. Se observó que para todos los ciclos el consumo de peróxido fue cercano al 100% por parte de los catalizadores TBT1/F0.25 y P25/F0.25. Únicamente se muestran los resultados de consumo de H_2O_2 con respecto al tiempo de exposición a la radiación solar, ya que con energía acumulada son similares.

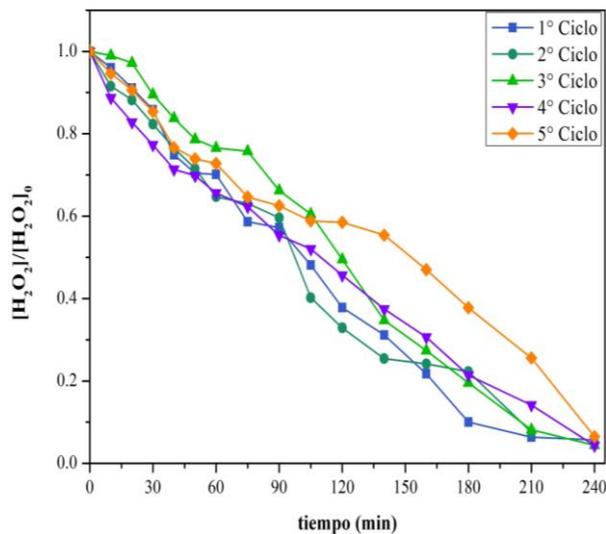


Figura 4-45. Consumo de H_2O_2 respecto al tiempo de exposición a la radiación solar (TBT1/F0.25)

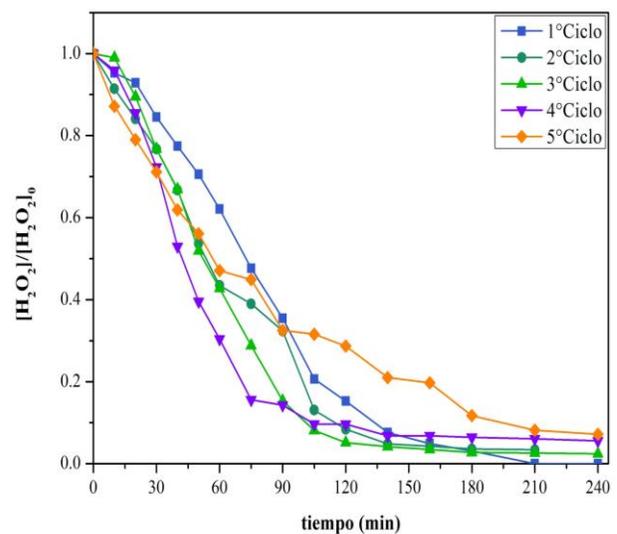


Figura 4-46. Consumo de H_2O_2 respecto al tiempo de exposición a la radiación solar (P25/F0.25)

El análisis estadístico de varianza (ANDEVA) se realizó comparando la energía acumulada (Q_{UV}) requerida para decolorar el sistema por parte de los catalizadores TBT1/F0.25 y

P25/F0.25 con respecto de cada ciclo de operación. Debido a que el valor-P es menor que 0.05 para ambos catalizadores, existe una diferencia estadísticamente significativa entre cada uno de los datos de energía acumulada requerida por cada ciclo de operación de cada catalizador con un nivel de confianza del 95.0% (**Anexo IV inciso E**).

4.6 Evaluación de la toxicidad

Un estudio de toxicidad realizado con *Daphnia magna* (Tabla 4-4) (Okamoto et al., 2015) se evaluó la CE₅₀ de 14 elementos entre los que se encontraba el Fe, concluyendo que éste se encuentra entre los considerados de baja toxicidad para dicho organismo. Los elementos se encontraban en concentraciones que oscilaban entre 1,000 y 100,000 µg/L¹.

Otros 7 elementos fueron analizados implementando las concentraciones máximas de ensayo, entre los que se encontró el Ti (5,660 µg/L¹) indicando que estos elementos únicamente se adherían al cuerpo de la *Daphnia magna* y ocasionaban un retardo físico en sus movimientos.

Una vez que el pH de las muestras fue ajustado se formaron hidróxidos, por lo tanto, se distinguió este efecto físico del efecto tóxico fisiológico. Por lo tanto, no se mostraron efectos menores que la solubilidad acuosa y por ende, no se obtuvieron las CE₅₀ (Okamoto et al., 2015).

Tabla 4-4. Valores de toxicidad acuática utilizados para la comparación de especies sensibles (Biesinger y Christensen, 1972) citado por (Okamoto et al., 2015).

CE ₅₀ (µg/L ¹)			
Metales	<i>D. magna</i>	<i>D. magna</i> (dureza, 45 mg/L)	<i>D. magna</i> (dureza, 240 mg/L)
Ti	^a 5700<	-	-
Fe	2300	-	2920

En diversos bioensayos a nivel de laboratorio se ha encontrado que la toxicidad de hierro en animales acuáticos podría atribuirse a los efectos de inhibición de movimiento o sofocación del Fe-hidróxido o húmicos-Fe (Tabla 4-5). Este tipo de acción toxica limita el acceso a fuentes esenciales por parte de un individuo, como son oxígeno o alimento, mismos que son considerados efectos indirectos (Kari-Matti, 1995).

Tabla 4-5. Estimaciones de la toxicidad aguda y crónica del Fe en invertebrados acuáticos (Biesinger y Christensen, 1972) citado por (Kari-Matti, 1995).

Especie	Medida de toxicidad	Fe (mg/L ¹)
<i>D. magna</i>	CL ₅₀ 48 h	5.9
<i>D. magna</i>	CE ₅₀ 21 a (reproducción)	5.2
<i>D. magna</i>	CME0 21 a (reproducción)	4.4

En esta investigación, las muestras obtenidas de los experimentos con los mejores catalizadores (TBT1/F0.25 y P25/F0.25) fueron enviadas al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua donde se realizaron las pruebas correspondientes a toxicidad utilizando *Daphnia magna* como organismo indicador.

A todas las muestras se les retiró el catalizador después de cada tratamiento fotocatalítico mediante precipitación, posteriormente fueron ajustadas a un pH de 7 aproximadamente con NH₄OH al 10% en volumen y finalmente, llevados a los laboratorios correspondientes para las pruebas. Cabe resaltar que todos los experimentos de fotocatalisis se realizaron con agua destilada.

La descripción de cada una de las muestras es la siguiente:

- 1.- Colorante RR84 (C₂₆H₁₉BrN₄Na₂O₉S₃) a una concentración de 50 mgL⁻¹ sin tratamiento
- 2.- Muestra después del tratamiento fotocatalítico con TBT1/F0.25 (Tratamiento= 240 min)
- 3.- Muestra después del tratamiento fotocatalítico con P25/F0.25 (Tratamiento= 240 min)
- 4.- Blanco de procedimiento, muestra obtenida bajo las mismas condiciones que los tratamientos fotocatalíticos excepto la presencia de colorante, expuesto a radiación solar

Con el objetivo de conocer el efecto que tenía la presencia únicamente de los catalizadores de dióxido de titanio dopados con hierro adjunto a la del peróxido de hidrógeno se optó por realizar un blanco de procedimiento. Esto se obtuvo con base en la realización de una prueba fotocatalítica siguiendo las mismas condiciones que los demás tratamientos, la única diferencia fue que en este caso no hubo presencia de colorante.

En la Tabla 4-6 se presentan los resultados globales de los bioensayos de cada uno de los tratamientos en presencia del compuesto RR84. En ella se puede apreciar que el colorante RR84 a una concentración inicial de 50 mgL⁻¹ no presenta un efecto tóxico para *Daphnia magna*. Por su parte, al ser sometido a los tratamientos fotocatalíticos utilizando los nanomateriales TBT1/F0.25 y P25/F0.25 la toxicidad se ve en aumento.

También, el blanco de procedimiento presentó una toxicidad cercana a la de las muestras de los tratamientos, lo que indica que en gran parte la toxicidad de estas muestras es atribuida a la presencia de sustancias utilizadas en cada proceso como son el agente oxidante y los nanomateriales de Fe/TiO₂.

Con base en la CE₅₀ y los valores UT, se puede concluir que la toxicidad incrementa durante el proceso fotocatalítico. El proceso fotocatalítico tuvo la capacidad de decolorar por completo el sistema y de llegar a la mineralización del compuesto. Es por ello que el aumento de la toxicidad podría atribuirse a la producción de compuestos intermedarios, a la presencia de peróxido de hidrógeno residual y/o a la presencia de los catalizadores de Fe/TiO₂.

Tabla 4-6. Información de las pruebas de toxicidad con *Daphnia magna*

Muestra	Tipo de muestra	CE ₅₀ (%)	UT
1	RR84 50 mgL ⁻¹ sin tratamiento	Toxicidad no detectada	
2	Tratamiento con TBT1/F0.25	86.171	1.160
3	Tratamiento con P25/F0.25	75.019	1.333
4	Blanco de procedimiento	62.421	1.602
Duplicado	Duplicado de la muestra 3	77.757	1.286
Control negativo	-	0%	
Control positivo	-	53.33%	
Rango de aceptación			
C. positivo	-	33-57%	
C. negativo		0-10%	

Los resultados obtenidos concuerdan con lo estudiado por Dehghani et al. (2016), en su estudio aplicó un proceso de fotocatalisis con nanoparticulas de óxido de zinc bajo irradiación ultravioleta (UV/ZnO) para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, la toxicidad fue evaluada con bioensayos con *Daphnia magna*. Se evaluó cada uno de los parámetros utilizados como la concentración de nanoparticulas de ZnO, pH y el tiempo de exposición. Encontraron que la toxicidad incrementó durante cada tratamiento posiblemente a la producción de compuestos intermediarios, a la presencia excesiva de peróxido de hidrógeno en solución, a la presencia de una concentración excesiva de ZnO en solución en el agua residual tratada y consecuentemente la muerte del organismo *Daphnia magna*. Los resultados obtenidos revelaron que la toxicidad incrementó durante el proceso fotocatalítico. Este es un hallazgo que indica la importancia de continuar con la investigación.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Con base en el objetivo general se evaluó la capacidad de reutilización de catalizadores de TiO_2 y Fe/TiO_2 decolorando un agua residual sintética textil con RR84 y se concluye lo siguiente:

El estudio de reutilización indicó que los nanomateriales TBT1/F0.25 y P25/F0.25 pueden ser reutilizados durante 5 ciclos de operación hasta presentar una diferencia significativa ($p < 0.05$) en el requerimiento de energía UV acumulada (QUV) para la decoloración y degradación del sistema. En el quinto ciclo de operación el catalizador TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 75 min requiriendo 7.00 kJL^{-1} de energía UV acumulada y degradó 60% de COT requiriendo 26.94 kJL^{-1} , el P25/F0.25 decoloró el sistema a los 40 min requiriendo 3.67 kJL^{-1} y degradó 61% de COT requiriendo 26.94 kJL^{-1} .

Los resultados que corroboran los objetivos específicos permiten concluir lo siguiente:

Se caracterizó el agua residual sintética antes, durante y al final de aplicar cada tratamiento fotocatalítico. Las concentraciones iniciales fueron: $[\text{RR84}] = 49.8 \pm 1.9 \text{ mgL}^{-1}$ y $[\text{COT}] = 18.21 \pm 2.1 \text{ mgL}^{-1}$.

Los catalizadores de TiO_2 sintetizados a escala de laboratorio se prepararon con base en dos precursores, terbutóxido de titanio (TBT1 y TBT2) y tetraisopropóxido de titanio (TIP1 y TIP2) empleando la técnica sol-gel calcinándolos a 450°C durante 2 h ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). El material comercial Degussa P25 (P25) fue utilizado como control. Los materiales de Fe/TiO_2 ($\text{Fe}^{3+} = 0.15, 0.25 \text{ Y } 0.40\%$) fueron preparados con base en la técnica de impregnación húmeda utilizando nitrato férrico nonahidratado como precursor de hierro. El hierro tuvo un papel esencial para la actividad catalítica de los materiales Fe/TiO_2 expuestos a radiación visible y solar debido a los efectos sinérgicos que ocurren entre el titanio y el hierro.

Se realizó la caracterización física y óptica de los materiales de TiO_2 y Fe/TiO_2 mediante DRX para conocer las fases cristalinas resultados que indican que el material TBT1 presentó un pico de mayor intensidad en $2\theta = 25.26^\circ$ correspondiente a la fase anatasa y picos de menor intensidad para la fase brookita en 54.1° y para el P25 picos intensos correspondientes a anatasa ($2\theta = 25.2^\circ$) y rutilo ($2\theta = 27.499^\circ$). La técnica de ERD se utilizó para evaluar el efecto del hierro sobre la banda de absorción de los materiales modificados resultados que indican para el TBT1 una banda de energía prohibida de 3.16 eV y para P25 de 3.20 eV. El TBT1/F0.25 presentó los picos más intensos en $2\theta = 25.18^\circ$ correspondiente a la fase anatasa y en $2\theta = 37.959$ para rutilo, mientras que el P25/F0.25 en $2\theta = 25.24^\circ$ para anatasa y $2\theta = 27.38^\circ$ para rutilo. Las bandas de energía prohibida para el TBT1/0.25 disminuyó a 3.10 eV y la de P25/F025 a 2.82 eV.

Los experimentos con TiO_2 a nivel de laboratorio indicaron que los materiales TBT1 y P25 presentaron las mejores eficiencias de tratamiento. El TBT1 decoloró el sistema en 40 min de reacción y el P25 en 20 min. Al finalizar la etapa de reacción (240 min) se evaluó la eficiencia de degradación en la que el TBT1 disminuyó el material carbonoso 80% y el P25 72%.

A nivel de laboratorio el fotocatalizador sintetizado y dopado que presentó la mejor eficiencia fue el TBT1 con 0.25% de Fe^{3+} (TBT1/F0.25) y como control se utilizó el material comercial con 0.25% de Fe^{3+} (P25/0.25). El TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 120 min de reacción y degradó 50% de COT al finalizar la reacción. El P25/F0.25 decoloró el sistema en 175 min y degradó 41% de COT. Se confirma que la irradiación con luz visible permite la activación de los catalizadores Fe/ TiO_2 .

Los materiales más eficientes fueron expuestos a radiación solar en un reactor colector parabólico compuesto a escala de planta piloto. Bajo radiación solar el TBT1/F0.25 decoloró el sistema en 40 min de reacción requiriendo 3.87 kJL^{-1} y degradó 77% de COT requiriendo 27.81 kJL^{-1} y el P25/0.25 decoloró el sistema en 20 min requiriendo 1.85 kJL^{-1} y degradó 79% de COT requiriendo 27.81 kJL^{-1} en el primer ciclo de operación.

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas de toxicidad con *Daphnia magna* se concluye que la toxicidad se incrementa una vez que se realizaron los procesos de tratamiento. La muestra sin tratamiento con RR84 a 50 mgL^{-1} no presentó niveles de toxicidad, mientras que el tratamiento utilizando el P25/F025 presentó un 75.019 de CE_{50} (%) y 1.333 como UT. El tratamiento con TBT1/F0.25 presentó 86.171 de CE_{50} (%) y 1.160 como UT. Por su parte, el blanco de procedimiento presentó 62.421 de CE_{50} (%) y 1.602 como UT. Esto permite especular que probablemente el aumento en la toxicidad pudiera deberse, ya sea a la presencia de Fe/ TiO_2 , a la presencia de peróxido de hidrógeno residual o a la formación de compuestos tóxicos intermediarios.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda determinar los productos de degradación mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (*HPLC* por sus siglas en inglés) acoplado a espectrometría de masas (*MS* por sus siglas en inglés) para así, desarrollar la ruta de degradación del RR84 y poder corroborar de manera fehaciente los resultados de toxicidad con *Daphnia magna*.

Se necesita realizar la implementación de pruebas con estos nanomateriales para el tratamiento de aguas residuales reales de la industria textil para poder corroborar la eficiencia de los mismos en estos casos.

Bibliografía

- Adán D. 2008. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Instituto de Catálisis y Petroquímica, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, Castilla-León, España.
- Aguirre D. M. 2010. Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-Fenton UV-A/C/SOLAR asistidos con ferrioxalato. Tesis de Grado. Universidad de Castilla-La Mancha. Departamento de Ingeniería Química. Ciudad, Castilla-La Mancha, España.
- Anónimo. 2012. Dye|World dye variety. Consultado en <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-red-84.html>.
- Asiltürk M., Saylkan F., Arpaç E. 2009. Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and Vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 203; 64-71.
- Bae J., Freeman H. S. 2007. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments* 73, 81–85. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.015>.
- Barrera-Andrade J. M. 2016. Degradación de colorantes textiles en soluciones acuosas usando catalizadores mesoporosos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dopados con Fe. Tesis de Doctorado. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.
- Barrera-Andrade J. M. 2011. Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (Fe/TiO_2) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa. Tesis de Maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.
- Benítez F. J., Beltrán-Heredia J., Rea F., Acero J.L. 2000. Phenolic contaminant acids oxidation by Fenton's reagent. *Fresenius Environmental Bulletin*. 9; 144-151.
- Biesinger KE, Christensen GM. 1972. Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *Daphnia magna*. *J. Fish. Res. Board Canada* 29:1691–1700.
- Birben N. C., Uyguner-Demirel C. S., Kavurmaci S. S., Gürkan Y. Y., Turkten N., Cinar Z., Bekbolet M. 2017. Application of Fe-doped TiO_2 specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid
- Blanco G. J., Malato R. S., Peral J., Sánchez B., Cardona A. I. 2015. Tratamiento y disposición final; Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las

distintas opciones. Parte 2. Estructplan on line. Consultado en www.estrucplan.com.ar/Producciones/entregacs.asp?ldEntrega=3025.

- Brinker C. J., Scherer G. 1990. Sol-gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press. ISBN 0-12-134970-5. Nueva York, NY, EE.UU.
- Carp O., Huiman C. L., Reller A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 32:33-177.
- Cheremisinoff P. N., King A. J., Boyko R. 1994. Dangerous properties of industrial and consumer chemicals. Marcel Dekker, Inc. New York. EE. UU.
- Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem B* 98: 13669.
- Cipagauta D. S., Gómez R. J., Tzompantzi M. F, Hernández G. A., Rojas S. H. 2012. Síntesis sol-gel de dióxido de titanio para el proceso de fotodegradación. *Revista Ciencia en Desarrollo*. 4(1): 187-202.
- Colina-Márquez J. 2013. Mineralización fotocatalítica de agua residual contaminada con dicloxacilina comercial en un reactor solar CPC a escala piloto. *Revista Ingeniería y Competitividad*. 15 (1). 1-11.
- Cordero A. T., Rodríguez J. M. 2008. Catalizadores para la protección del medio ambiente. Hacia un uso sostenible de los recursos naturales. Universidad Internacional de Andalucía. 65-77. Sevilla, Andalucía, España.
- Cortazar-Martínez A., Abelardo-González R.C., Castro-Rosas J., Coronel-Olivares C., Escalante-Lozada J.A. y Villagómez-Ibarra J.R., 2011. Avances en Impacto, Tecnología y Toxicidad Ambiental, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (6):115-117.
- Das R., Sarkar, S. Chakraborty, S. Choi, H., Bhattacharjee, C. 2014. Remediation of antiseptic components in wastewater by photocatalysis using TiO₂ nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 53; 3012-3020.
- Dehghani M. H., Mahdavi P., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V. K., Mahdavi P., Kumar V. 2017. Investigating the toxicity of acid dyes from textile effluent under UV / ZnO process using *Daphnia magna*. *Desalination and Water Treatment*. 3994 (January);1-9. <http://doi.org/10.1080/19443994.2016.1141327>.
- Dejene F. B., Onani M. O., Tarus P. K. 2016. The effect of rate of hydrolysis on structural and optical properties of the TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*. 480; 213-218. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2015.08.030>.

- De la Peña B. G., Del Castillo F. D. 2009. Elementos de electrónica. Departamento de Ingeniería, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlán, Estado de México, México.
- DELSAN. 2016. DELSAN, Ingenieros, S.L. Fotocatalizadora. Consultado en <http://delsaningenieros.com/productos-filtros-aire/sector-hospitalario/fotocatalizadora/>.
- DOF. 2009. Modificación del inciso 0, el encabezado de la Tabla 13, el último párrafo del Anexo B y el apartado Signo decimal de la Tabla 21 de la Norma Oficial Mexicana NOM-008-SCFI-2002. El signo decimal debe ser una coma sobre la línea (,) o un punto sobre la línea (·). Si la magnitud de un número es menor que la unidad, el signo decimal debe ser precedido por un cero. Sistema general de unidades de medida. Secretaría de Economía. Jueves 24 de septiembre de 2009 DIARIO OFICIAL (Primera Sección). Poder Ejecutivo Federal. Diario Oficial de la Federación. México D.F. México.
- Domènech X., Jardim W., Litter M. 2004. 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez. Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, pp.7-34. Madrid, España.
- Fan W-Q., Bai H-Y., Zhang G-H., Yan Y-S., Liu C-B., Shi W-D. 2014. Titanium dioxide macroporous materials doped with iron: synthesis and photo-catalytic properties. Royal Society of Chemistry. 16:116-122.
- Fathinia S., Fathinia M., Rahmani A. A., Khataee A. 2015. Preparation of natural pyrite nanoparticles by high energy planetary ball milling as a nanocatalyst for heterogeneous Fenton process. Appl. Surf. Sci. 327, 190e200
- Fontal B. 2005. El espectro electromagnético y sus aplicaciones. Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
- Friedman M., Diamond J., McGregor J. T. 1980. Mutagenicity of textile dyes. Environmental Science and Technology. 14(9):1145-1146.
- Garcés-Giraldo L. F., Peñuela-Mesa G. A. 2007. Tratamiento de aguas residuales de la industria textil por medio de la fotocatalisis. Producción + Limpia. 2(I):19-29.
- Garcés-Giraldo L. F., Peñuela-Mesa G. A. 2005. Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. Revista Lasallista de Investigación, julio-diciembre, 21-25.
- García J. D. 2012. Síntesis de estructuras mesoporosas de $N_yTi_{1-x}Ce_xO_{2-y}$ y su actividad fotocatalítica en la degradación de lignina. Tesis de Grado. Programa de Maestría en

Ciencias en Ingeniería Ambiental. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán.

- García S. L. 2007. Decoloración fúngica de efluentes industriales con colorantes AZO en sistemas de biofiltración con diferentes empaques orgánicos. Tesis de grado. Universidad Nacional Autónoma de México, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. México, D.F., México.
- García-Zaleta D. S. 2009. Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO_2 dopados con Pd y Pt por sol-gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol. Tesis de Grado. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigaciones en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, México.
- Garzón J. R. 2009. Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul. Tesis de grado. Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Bogotá, Colombia.
- Gas D. X. M-V., La Rosa J. R. D., Lucio-Ortiz C. J., Ramirez A. H., Flores-Escamilla G. A., Garcia C. D. 2015. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in a continuous annular reactor using Cu-doped TiO_2 catalysts by sol-gel synthesis. *Appl. Catal. B Environ.*;179:249–61.
- Gutiérrez-Díaz M. A. 2015. Fotodecoloración de Azul Reactivo 69 como contaminante modelo en soluciones acuosas empleando materiales mesoporosos de titania impregnados con hierro (Fe/TiO_2) o con manganeso (TiO_2/Mn) sintetizados en el laboratorio. Tesis de Maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.
- Herrmann J. M. 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Catalysis Today*. 14(1-4):49-65.
- Hung W., Chen Y., Chu H., Tseng T. 2008. Applied Surface Science Synthesis and characterization of TiO_2 and Fe/TiO_2 nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Applied Surface Science* 255(5):2205–2213. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.079>.
- IMTA. 2000. Tratamiento y reúso del agua en la industria química de colorantes y pigmentos, informe Final elaborado para la CNA. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA, Jiutepec, Morelos, México.
- Innovation report. 2014. Swiss Scientists Explain Evolution of Extreme Parasites. Consultado en <http://www.innovations-report.com/html/reports/life-sciences/swiss-scientists-explain-evolution-of-extreme-parasites.html>.

- Jabbari V., Hamadani M., Reisi-Vanani A., Razi P., Hoseinifard S., Villagrán D. 2015. In V-codoped TiO₂ nanocomposite prepared via a photochemical reduction technique as a novel high efficiency visible-light-driven nanophotocatalyst. *RSC Adv*; 5:78128–35.
- Jäger I., Hafner C, Schneider K. 2004. Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells. *Mutation Research*. 561:35-44.
- Kari-Matti V. 1995. Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Ann. Zool. Fennici* 32: 317-329. Helsinki 1 Noviembre 1995. ISSN 0003-455X.
- Khodami, Z., Nezamzadeh-Ejhih, A. 2015. Investigation of photocatalytic effect of ZnO SnO₂/nano clinoptilolite system in the photodegradation of aqueous mixture of 4-methylbenzoic acid/2-chloro-5-nitrobenzoic acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* 409, 59-68.
- Kukovecz Á., Kónya Z., Mönter D., Reschetilowski W., Kiricsi I. 2001. Uv-Vis investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol-gel SiO₂-TiO₂ Matrices. *J. Mol. Structure* 563-564: 403-407.
- Lettmann C., Hinrichs H, Maier W. F. 2001. Combinatorial discovery of new photocatalysts for water purification with visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40:3160-3163.
- Li Z., Shen W., He W., Zu X. 2008. Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue, *J. Hazard. Mater.* (155) 590–594.
- López-Goerne T. M. 2011. El proceso sol-gel. Capítulo 2. 59-79. Consultado en <https://es.scribd.com/doc/288468741/SOL-GEL-un-poco-de-teoria>.
- López R., Gómez R., Llanos M. E. 2009. Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. *Catalysis Today*. 148:103-108.
- Luu C. L., Nguyen Q. T., Ho S. Th. 2010. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ photocatalyst by the sol-gel method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1.
- Malato S., Blanco J., Campos A., Caceres J., Guillard C., Herrmann J. M., Fernández-Alba A. R. 2003. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Appl. Catal. B.* 42:349-357.
- Martínez E. T., Moctezuma G. C. 2006. Espectrofluorimetría. Métodos físico-químicos en biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Biotecnología. Cuernavaca, Morelos, México.
- Martínez-González M. A. y Zuñiga-González G. M. 2012. Los efectos de la luz ultravioleta. La ciencia y el hombre. XXV (3). Consultado en <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol25num3/articulos/efectos-luz/>.

- Moeller G. E., Garzón M. A. 2003. Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. Anuario Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Pp. 77-85. Jiutepec, Morelos. México.
- Moradi H., Eshaghi A., Rahman S., Ghani K. 2016. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. Ultrasonic sonochemistry 32, 314–319.
- Muñoz-Rábago E. J., Rodríguez-Ortiz V. 2011. Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz UV Tesina, Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas, Región Poza Rica-Tuxpan; México.
- Mutuma B. K., Shao G. N., Duck W., Taik H. 2015. Sol – gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. Journal of Colloid and Interface Science. 442:1–7. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>.
- Nahar M. S., Hasegawa K., Kagaya S. 2006. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. Chemosphere. 65:1976-1982.
- Nasralla N., Yeganeh M., Astuti, Y., Piticharoenphun S., Shahtahmasebi, N. 2013. Sharif University of Technology: Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol – gel method, Scientia Iranica 20, 1018–1022.
- Okamoto A., Yamamuro M., Tatarazako, N. 2015. Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*, (August 2014). Journal of Applied Toxicology 35:824–830. <http://doi.org/10.1002/jat.3078>
- Oller-Alberola I. 2008. Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatálisis solar y oxidación biológica. Tesis de grado. Universidad de Almería, Departamento de Ingeniería Química. Almería, España.
- Pearce C., Lloyd J., Guthrie J. 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells. Dyes and Pigments. 58:179-196.
- Perales-Martínez I. A. 2011. Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-Ir y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica. Tesis de grado. Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigaciones en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Querétaro, México.
- Pey-Clemente J. 2008. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles [Tesis doctoral no publicada]. Universitat Politècnica de València. doi:10.4995/Thesis/10251/2241.

- Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Review in Environmental Science and Technology*. 36:1-84.
- Pignatello J. J. 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicide by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, 944-951.
- Pizarro de O. P. 2005. Desarrollo de materiales basados en TiO_2 mesoestructurados con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis de Grado. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos.
- Popova M., Szegedi Á., Cherksova-Zheleva Z., Mitov I., Kostova N., Tsoncheva T. 2009. Toluene oxidation on titanium-and iron-modified MCM-41 materials. *Journal of Hazardous Materials*. 168:226-232.
- Poyatos J. M., Munio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. 2010. 'Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, Soil Pollut.* 205:187-204.
- Rajeshwar K., De Tacconi N.R., Chenthamarakshan C.R. 2001. Semiconductor-based composite materials: preparation, properties and performance *Chem. Mater. B*. 13(9):2765–2782.
- Reyes-Calle J., Henao-Valencia A. E., Ardila-Arias A. N. 2015. Degradación fotocatalítica de los colorantes rojo reactivo 120 y azul reactivo 4 hidrolizados usando TiO_2 dopado con hierro y nitrógeno. *Revista Politécnica*. 11 (20) 9-19.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigman, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 77:247-255.
- Rodríguez S. A. 2011. Regeneración de TiO_2 (Degussa P25) provenientes del proceso de degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso. Tesis de experiencia recepcional. Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Región Poza Rica-Tuxpan, México.
- Rubiano C. M. 2004. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Trabajo para obtener título de Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- Sá J, Alcaraz-Agüera, C., Gross S., Anderson J. A. 2009. Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*. 85: 192-200.

- Safari M., Talebi R., Rostami M. H., Nikazar M., Dadvar M. 2014. Synthesis of iron-doped TiO₂ for degradation of reactive orange 16. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. (12)19.
- Salazar-Gómez L, Rosell-Martí C, Salazar R. 2009. Tratamiento de aguas residuales textiles mediante un biorreactor de membrana. *Ingeniería y Desarrollo*. 26:83-99.
- Salgado-Tránsito I. 2011. Diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica de aguas contaminadas. Tesis de Doctorado. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. México.
- Sirlin E. 2006. Física de la luz. Diseño de iluminación. Información teórica base. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. Buenos Aires, BsAs, República Argentina.
- Soo C. W., Juan J. C., Lai C. W., Hamid-Abd S.B., Yusop R. M. 2016. Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light-induced photodegradation of Reactive Black 5 dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 68:153–161. <http://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.025>
- Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. 2004. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. 96:119-126.
- Suaterna-Ortiz N. 2012. Fotodegradación solar heterogénea a escala piloto de 4-clorofenol en un reactor cilíndrico parabólico compuesto (CPC). *Información Tecnológica*. 23 (6):13-24.
- Subramonian V., Wolf E., Kamat P. V. 2017. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? *J. Phys. Chem. B* 105:11439–11446.
- The Society of Dyes and Colourists. 1971. *ColourIndex*. 3a Edición Vols. 2 y 4. American Association of Textile Chemists and Colorist. Yorkshire, Gran Bretaña.
- 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*. 155:572–579. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.106>
- Túzaro. 2012. Física del Estado Sólido y Física de Semiconductores: lo que hay que saber. Consultado en <https://thetuzaro.wordpress.com/tag/diagrama-de-bandas/>
- Uriarte S. 2009. Tema 1: Propiedades de los semiconductores. Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao. Bizkaia, España. Consultado en

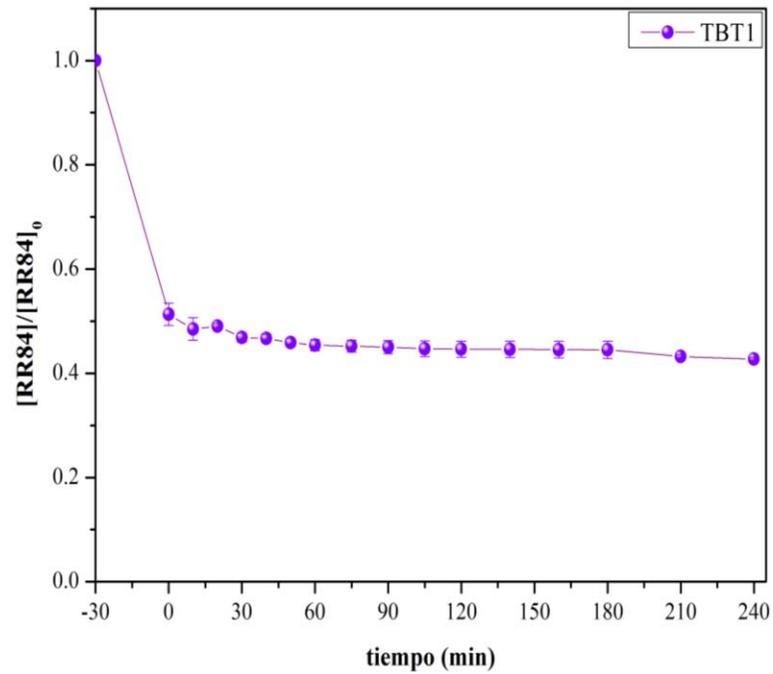
https://ocw.ehu.es/pluginfile.php/2666/mod_resource/content/1/electro_dis/enseñanzas-tecnicas/electronica-de-dispositivos/tema-01.pdf

- UPV. 2012. Universidad Politécnica de Valencia. Servicio dx Microscopía Electrónica. Microscopía electrónica de transmisión. Consultado en <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>
- Verma Y. 2008. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. *Toxicology and Industrial Health* 24:491–500.
- Vijayan P., Mahendiran C., Suresh C., Shanthi K. 2009. Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titanium for the oxidative degradation of 2,4,6-trichlorophenol, *Catalysis Today*. 141:220-224.
- Wang C.-L., Hwang W.-S., Chu H.-L., Lin H.-J., Ko H.-H., Wang M.-C. 2016. Kinetics of anatase transition to rutile TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. *Ceramics International*. 42(11):13136–13143. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.101>.
- Wang M.C., Lin H.J., Yang T.S. 2009. Characteristics and optical properties of iron ion (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds*. 473(1-2):394-400.
- Wu Q., Yang C.-C., van de Krol R. 2014. A dopant-mediated recombination mechanism in Fe-doped TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic decomposition of nitric oxide. *Catalysis Today*. 225:96-101.
- Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Neppolian B. and Anpo M. 2003. ‘‘Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂’’, *Catal. Today*, 84(3–4), pp. 191–196
- Yu K., Zhao J., Guo Y., Ding X., Hari-Bala, Liu Y., Wang Z. 2005. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide. *Materials Letters*. 59(19-20):2515-2518.
- Yu J. C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang, L. 2002. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chem. matter* 14:3808–3816.
- Zazo J. 2004. Oxidación de fenol de Aguas Residuales mediante H₂O₂/Fe²⁺/Carbón Activo, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Zhang W., Chen Y., Yu S., Chen S., Yin Y. 2008. Preparation and antibacterial behavior of Fe³⁺ doped nanostructured TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*. 516:4690-4694.

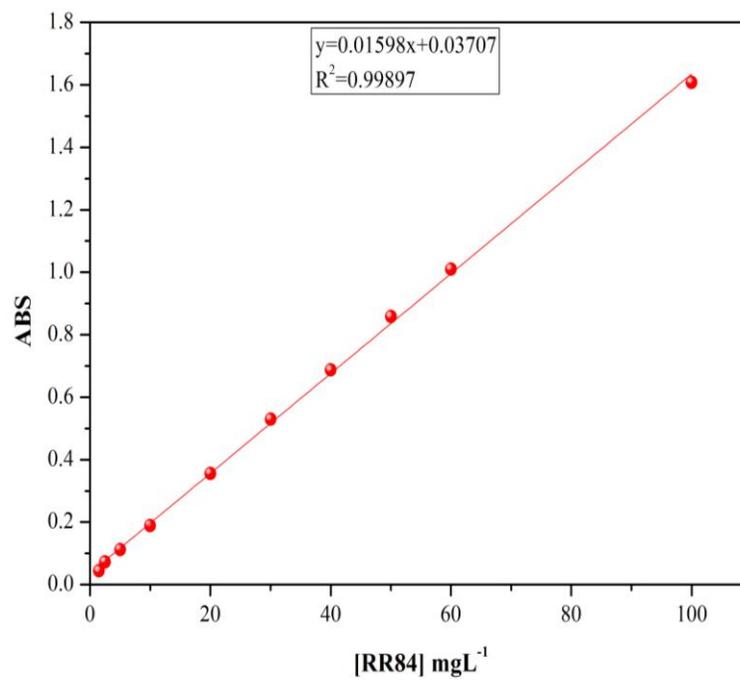
- Zhang Z., Wang C., Zakaria R, Ying J.Y. 1998. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.* 102:10871–10878.
- Zhou M., Yu J., Cheng B., Yu H. 2005. Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics.* 93:159–163. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.007>
- Zhou M., Yu J., Cheng, B. 2006. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials.* 137:1838–1847. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.028>

ANEXO II

Pruebas de decoloración y degradación sin agente oxidante



AII-1. Influencia en la decoloración por TBT1 sin agente oxidante



AII-2. Curva de calibración del RR84 para pruebas a escala piloto

ANEXO III

Estabilización y disposición controlada de los residuos generados durante la investigación

Ya que los residuos generados para la determinación de peróxido de hidrógeno contenían metavanadato de amonio las muestras se recolectaron en un recipiente apropiado, se etiquetaron y finalmente se enviaron a la UGA (Unidad de Gestión Ambiental) de la Facultad de Química de la UNAM para su tratamiento.

Por su parte, las muestras de colorante textil RR84 al contener concentraciones muy bajas del compuesto y del agente oxidante al final de cada experimento sólo se neutralizaron, se les retiró el catalizador y se vertieron directamente a la tarja.

Todos los catalizadores recuperados se llevaron a un proceso de secado (100°C y 10 h) y finalmente se sometieron a una etapa de reactivación (350°C y 30 min). Todos los materiales fueron almacenados para estudios posteriores.

ANEXO IV

Análisis estadístico de muestras a nivel de laboratorio

A. Análisis estadístico para los materiales de TiO₂

El análisis estadístico se realizó con base al tiempo en que la decoloración fue al 100% para cada uno de los experimentos realizados, implementando todos los nanomateriales preparados y el control.

- Análisis de varianza (ANDEVA)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	32039.9	4	8009.97	92.03	0.0000
Intra grupos	783.333	9	87.037		
Total (Corr.)	32823.2	13			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 92.0294, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 5 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
P25	3	23.3333	X
TBT1	3	43.3333	X
TIP2	3	90.0	X
TBT2	3	105.0	X
TIP1	2	170.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
P25 - TIP1	*	-146.667	19.2657
P25 - TIP2	*	-66.6667	17.2318
P25 - TBT1	*	-20.0	17.2318
P25 - TBT2	*	-81.6667	17.2318
TIP1 - TIP2	*	80.0	19.2657
TIP1 - TBT1	*	126.667	19.2657
TIP1 - TBT2	*	65.0	19.2657
TIP2 - TBT1	*	46.6667	17.2318
TIP2 - TBT2		-15.0	17.2318
TBT1 - TBT2	*	-61.6667	17.2318

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 9 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla izquierda, se han identificado 4 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

B. Análisis estadístico para los materiales de Fe_x/TiO₂ (x=0.15% m/m)

- Análisis de varianza (ANDEVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4800.0	3	1600.0	13.33	0.0080
Intra grupos	600.0	5	120.0		
Total (Corr.)	5400.0	8			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 13.3333, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 5 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
TBT1	2	180.0	X
P25	3	220.0	X
TBT2	2	240.0	X
TIP2	2	240.0	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
P25 - TIP2		-20.0	25.7059
P25 - TBT1	*	40.0	25.7059
P25 - TBT2		-20.0	25.7059
TIP2 - TBT1	*	60.0	28.1594
TIP2 - TBT2		0	28.1594
TBT1 - TBT2	*	-60.0	28.1594

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla izquierda, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

C. Análisis estadístico para los materiales de Fe_x/TiO₂ (x=0.25% m/m)

- Análisis de varianza (ANDEVA)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	20622.2	3	6874.07	128.89	0.0000
Intra grupos	266.667	5	53.3333		
Total (Corr.)	20888.9	8			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 128.889, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 7 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
TBT1	2	120.0	X
P25	3	173.333	X
TBT2	2	240.0	X
TIP2	2	240.0	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
P25 - TIP2	*	-66.6667	17.1373
P25 - TBT1	*	53.3333	17.1373
P25 - TBT2	*	-66.6667	17.1373
TIP2 - TBT1	*	120.0	18.7729
TIP2 - TBT2		0	18.7729
TBT1 - TBT2	*	-120.0	18.7729

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 5 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla de la izquierda, se han identificado 3 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

D. Análisis estadístico para los materiales de Fe_x/TiO₂ (x=0.40% m/m)

- Análisis de varianza (ANDEVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	6775.0	3	2258.33	15.49	0.0031
Intra grupos	875.0	6	145.833		
Total (Corr.)	7650.0	9			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 15.4857, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 5 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
P25	2	170.0	X
TBT1	2	180.0	X
TBT2	4	217.5	X
TIP2	2	240.0	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
P25 - TIP2	*	-70.0	29.5493
P25 - TBT1		-10.0	29.5493
P25 - TBT2	*	-47.5	25.5905
TIP2 - TBT1	*	60.0	29.5493
TIP2 - TBT2		22.5	25.5905
TBT1 - TBT2	*	-37.5	25.5905

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla de la izquierda, se han identificado 2 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

E. Análisis estadístico para los materiales TBT1/F0.25 y P25/F0.25 a escala piloto

Análisis de energía acumulada (QUV) para el TBT1/F0.25 para cada ciclo

- Análisis de varianza (ANDEVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	6.86064	4	1.71516	*****	0.0000
Intra grupos	0	10	0		
Total (Corr.)	6.86064	14			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 2.89896E31, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 5 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
QUV-2	3	3.81	X
QUV-3	3	3.85	X
QUV-1	3	3.87	X
QUV-4	3	4.7	X
QUV-5	3	5.53	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
QUV-1 - QUV-2	*	0.06	0
QUV-1 - QUV-3	*	0.02	0
QUV-1 - QUV-4	*	-0.83	0
QUV-1 - QUV-5	*	-1.66	0
QUV-2 - QUV-3	*	-0.04	0
QUV-2 - QUV-4	*	-0.89	0
QUV-2 - QUV-5	*	-1.72	0
QUV-3 - QUV-4	*	-0.85	0
QUV-3 - QUV-5	*	-1.68	0
QUV-4 - QUV-5	*	-0.83	0

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 10 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla de la izquierda, se han identificado 5 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Análisis de energía acumulada (Q_{UV}) para el P25/F0.25 para cada ciclo

- Análisis de varianza (ANDEVA)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4.99404	4	1.24851	*****	0.0000
Intra grupos	0	10	0		
Total (Corr.)	4.99404	14			

La tabla ANDEVA descompone la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 9.37881E30, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la prueba-F es menor que 0.05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las 5 variables con un nivel del 95.0% de confianza.

- Prueba de múltiples rangos

Método: 95.0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Q _{UV} -1	3	1.85	X
Q _{UV} -4	3	2.7	X
Q _{UV} -2	3	2.8	X
Q _{UV} -3	3	2.82	X
Q _{UV} -5	3	3.67	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
Q _{UV} -1 - Q _{UV} -2	*	-0.95	0
Q _{UV} -1 - Q _{UV} -3	*	-0.97	0
Q _{UV} -1 - Q _{UV} -4	*	-0.85	0
Q _{UV} -1 - Q _{UV} -5	*	-1.82	0
Q _{UV} -2 - Q _{UV} -3	*	-0.02	0
Q _{UV} -2 - Q _{UV} -4	*	0.1	0
Q _{UV} -2 - Q _{UV} -5	*	-0.87	0
Q _{UV} -3 - Q _{UV} -4	*	0.12	0
Q _{UV} -3 - Q _{UV} -5	*	-0.85	0
Q _{UV} -4 - Q _{UV} -5	*	-0.97	0

* indica una diferencia significativa.

La tabla de la derecha aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. La mitad inferior de la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 10 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. En la tabla de la derecha, se han identificado 5 grupos homogéneos según la alineación de las X en columnas. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que compartan una misma columna de X. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.