



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Determinación de la eficiencia de la degradación de sustancias xenobióticas en disoluciones acuosas utilizando nano partículas de oro y hierro depositadas sobre dióxido de titanio”**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.A. Andrés González Millán

Tutor Dr. Jorge Alfonso García Macedo

Investigador titular “C” de tiempo completo. Instituto de Física, UNAM

Ciudad de México, septiembre de 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **Agradecimientos.**

A la Universidad Nacional Autónoma de México por todo lo que ha dado a mi vida.

Al tutor del proyecto

Dr. Jorge Alfonso García Macedo por aceptarme en su equipo de trabajo, por su dirección, comprensión y gran paciencia.

A los integrantes del jurado

Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y al Dr. Jorge Balmaseda Era por las revisiones y observaciones hechas al presente trabajo, así como por su amabilidad y disposición.

Al Dr. José Manuel Barrera Andrade por su colaboración y apoyo para hacer posible este trabajo.

Al M en C. Ricardo Arreola Sánchez por la ayuda proporcionada y por su amistad.

Al Dr. Alfredo Franco por sus consejos, observaciones y por la ayuda brindada en el inicio de este trabajo.

Al Dr. Franklin Méndez Méndez por sus comentarios, observaciones y gran compañerismo.

Gracias al personal técnico del Instituto de Física de la UNAM.

A los proyectos SECITI 053/2016, PAPIIT IN113917, y particularmente la beca proporcionada por el proyecto SECITI 053/2016 durante parte de mis estudios de Maestría.

A la asistencia técnica de Diego Quiterio (preparación de muestras SEM), Roberto Hernández (TEM), Antonio Morales (XRD), y a Lázaro Huerta en la realización de las pruebas XPS.

## **Dedicatorias**

A mi padre Francisco por haber sembrado en mí el interés de aprender y conocer más.

A mis hermanos Catalina, Susana, Lourdes, Luis Francisco, Silvia, Juan Carlos y Ana Olivia por ser parte fundamental en mi vida, tengo una deuda de gratitud y amor con todos ustedes.

A mis seres queridos David, Ulises, Brenda, Alejandra, Fernanda, Antonio, Mariana, Arely, Sofía, Moshe, Javier, Claudia, Alejandro, Jeudah, Citlali, Uma, Iris, Lula y Eve por darle a mi vida alegría y amor.

A mis amigos de verdad, que aún en los momentos más difíciles han estado conmigo, espero poder corresponderles de la mejor forma, gracias por darle sentido a mi vida y hacer más divertido e interesante el viaje.

### *Dedicatoria especial*

A mi madre Juliana, a quién debo todo lo que soy, aún extraño tu presencia, ojalá que mis acciones sean agradables ante tus ojos.

## Índice de contenido

Resumen.....	9
1 Introducción.....	9
2 Objetivos, hipótesis y alcances.....	13
2.1 Objetivo general.....	13
2.2 Objetivos particulares.....	13
2.3 Hipótesis.....	14
2.4 Alcances.....	14
3 Procedimiento.....	14
3.1 Preparación de los foto catalizadores.....	14
3.2 Caracterización.....	15
3.3 Procedimiento foto catalítico.....	17
3.3.1 Comportamiento de los colorantes en el proceso de decoloración.....	18
3.3.2 Fotólisis.....	18
3.3.3 Equilibrio adsorción desorción.....	18
3.3.4 Decoloración foto catalítica.....	19
3.3.5 Concentración de iones metálicos en fase acuosa.....	19
3.3.6 Análisis del consumo de peróxido de hidrógeno.....	19
3.3.7 Caracterización en fase homogénea.....	20
4 Resultados y análisis.....	20
4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	20
4.2 Microscopía electrónica de transmisión.....	21
4.3 Propiedades estructurales.....	21
4.4. Isotermas de adsorción.....	25
4.5 Distribución del tamaño de los poros.....	27
4.6 Espectroscopía infrarroja.....	28
4.7 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	29
4.8 Espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS).....	30

4.9 Fotocatálisis.....	32
4.9.1 Fotolisis.....	32
4.9.2 Decoloración del anaranjado de metilo.....	32
4.9.3 Decoloración del azul de metileno.....	35
4.10 Tratamiento estadístico.....	36
4.10.1 Análisis de Varianza (ANOVA).....	36
4.10.2 Prueba Duncan.....	38
4.11 Consumo de peróxido de hidrógeno.....	38
4.12 Contribución de la fase homogénea al proceso de decoloración.....	39
4.13 Comparación de la decoloración en fase homogénea y en fase heterogénea.....	40
4.14 Isotermas de adsorción aparente.....	42
4.15 Cinética de decoloración.....	44
5 Conclusiones.....	45
6 Perspectivas para estudios futuros.....	46
7 Bibliografía.....	47
Apéndice A. Resultados del tratamiento estadístico.....	51
Apéndice B. Tablas de XRD.....	66
<b>Índice de figuras</b>	
Figura 1.1 Estructura del azul de metileno.....	10
Figura 1.2 Estructura del anaranjado de metilo.....	10
Figura 1.3 Estructura del anaranjado de metilo en medio ácido y en medio básico.....	10
Figura 1.4 Estructura del azul de metileno en diferentes valores de pH .....	10
Figura 1.5 Posible mecanismo de reacción de la mineralización de los colorantes.....	12
Figura 3.1 Espectro de irradiancia de la lámpara negra.....	17
Figura 3.2 Absorbancia del anaranjado de metilo.....	18
Figura 3.3 Absorbancia del azul de metileno.....	18
Figuras 4.1, 4.2 Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	21
Figuras 4.3, 4.4 Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	21

Figura 4.5 Micrografía SEM del fotocatalizador Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	21
Figura 4.6 Micrografía SEM del foto catalizador Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	21
Figuras 4.7, 4.8 Partículas de oro en el catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	22
Figura 4.9 Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro.....	22
Figuras 4.10, 4.11 Partículas de hierro en el catalizador Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> utilizando TEM.....	22
Figura 4.12 Histograma de distribución de tamaño de partícula de hierro.....	22
Figuras 4.13, 4.14 Identificación de las partículas de oro y hierro utilizando TEM.....	23
Figura 4.15 Distribución de los tamaños de partículas de oro y hierro (Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub> ).....	23
Figura 4.16 Energía libre de formación para las fases anatasa y rutilo.....	23
Figura 4.17 Patrón de difracción de la fase anatasa del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	24
Figura 4.18 Patrón de difracción de la fase rutilo del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	24
Figura 4.19 Patrón de difracción de la fase anatasa del catalizador Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	25
Figura 4.20 Patrón de difracción de la fase rutilo del catalizador Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	25
Figura 4.21 Isotherma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	26
Figura 4.22 Isotherma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	26
Figura 4.23 Isotherma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 4.24 Distribución del tamaño de poro para los catalizadores Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 4.25 Distribución del tamaño de poro para los catalizadores Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	27
Figura 4.26 Distribución del tamaño de poro para los catalizadores Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub> .....	28
Figura 4.27 Espectro de infrarrojo obtenido con el soporte sintetizado por sol-gel.....	28
Figura 4.28 Espectro de reflectancia difusa Uv-Vis.....	29
Figuras 4.29 y 4.30 Perfiles de XPS para catalizadores (32) Au metálico y (33) Au en disolución.....	30
Figura 4.31 Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> (a) sin usar.....	31
Figura 4.32 Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> (b) usado.....	31
Figura 4.33 Patrón de XPS para el catalizador impregnado con hierro sin usar.....	32
Figura 4.34 Patrón de XPS para el catalizador impregnado con hierro usado.....	32
Figura 4.35 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores Impregnados con oro en presencia de peróxido de hidrógeno.....	33

Figura 4.36 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores Impregnados con oro sin la presencia de peróxido de hidrógeno.....	33
Figura 4.37 Efectos sinérgicos en los fotocatalizadores.....	33
Figura 4.38 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores Impregnados con hierro, en presencia de peróxido de hidrógeno.....	33
Figura 4.39 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores Impregnados con hierro, sin la presencia de peróxido de hidrógeno.....	34
Figura 4.40 Decoloración del anaranjado de metilo por los catalizadores con hierro y oro.....	34
Figura 4.41 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con oro, en presencia de peróxido de hidrógeno.....	35
Figura 4.42 Decoloración del azul de metileno con los catalizador impregnados con oro, sin presencia de peróxido de hidrógeno.....	35
Figura 4.43 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con hierro, en presencia de peróxido de hidrógeno.....	35
Figura 4.44 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con hierro, sin presencia de peróxido de hidrógeno.....	35
Figura 4.45 Decoloración del anaranjado de metilo por los catalizadores con hierro y oro.....	36
Figura 4.46 Consumo de peróxido de hidrógeno.....	39
Figura 4.47 Concentración de iones de hierro en la decoloración homogénea.....	39
Figura 4.48 Decoloración de los colorantes con hierro en fase homogénea.....	39
Figura 4.49 Concentración de iones de oro en fase homogénea .....	40
Figura 4.50 Decoloración de los colorantes mediante el oro en fase homogénea.....	40
Figura 4.51 Decoloración homogénea y heterogénea del anaranjado de metilo con oro.....	40
Figura 4.52 Decoloración homogénea y heterogénea del azul de metileno con oro.....	41
Figura 4.53 Decoloración homogénea y heterogénea del anaranjado de metilo con hierro.....	41
Figura 4.54. Decoloración homogénea y heterogénea del azul de metileno con hierro.....	41
Figura 4.55 Isotermas de adsorción aparente de los catalizadores utilizados en la decoloración de anaranjado de metilo.....	43
Figura 4.56 Isotermas de adsorción aparente de los diferentes foto catalizadores utilizados en la decoloración de azul de metileno.....	43
<b>Índice de tablas</b>	
Tabla 4.1 Tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados.....	25
Tabla 4.2 Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de sus especies en disolución.....	30

Tabla 4.3 Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en los foto catalizadores usados y sin usar.....	31
Tabla 4.4 Parámetros de las isotermas de adsorción para los catalizadores utilizados en la decoloración del anaranjado de metilo.....	42
Tabla 4.5 Parámetros de las isotermas de adsorción para los catalizadores utilizados en la decoloración del azul de metileno.....	43
Tabla 4.6 Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los foto catalizadores utilizados en la decoloración del anaranjado de metilo.....	44
Tabla 4.7 Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los foto catalizadores utilizados en la decoloración del azul de metileno.....	44
Tabla 4.8 Parámetros cinéticos de la decoloración del anaranjado de metilo .....	44
Tabla 4.9 Parámetros cinéticos de decoloración del azul de metileno.....	44
<b>Índice de reacciones</b>	
Reacción 1.1 Generación de cargas electrón-hueco.....	11
Reacción 1.2 Reducción de molécula aceptora.....	11
Reacción 1.3 Oxidación de molécula donadora.....	11
Reacción 1.4 Generación de radicales hidróxilo en la reacción de Fenton.....	11
Reacción 1.5 Generación de radicales orgánicos en la reacción foto-Fenton.....	11
Reacción 1.6 Reacción de oxidación por radicales peróxilo.....	11
Reacción 1.7 Oxidación de hierro (II).....	11
Reacción 1.8 Reaccion Fenton.....	12
Reacción 1.9 Reacción foto Fenton.....	12
<b>Índice de ecuaciones</b>	
Ecuación 3.1 Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	16
Ecuación 3.2 Ecuación de Scherrer.....	16
Ecuación 4.1 Fórmula del estadístico F.....	37
Ecuación 4.2 Ecuación de Langmuir de la adsorción en monocapa .....	42
Ecuación 4.3 Ecuación linealizada de Langmuir.....	43

## Resumen

Actualmente los colorantes como el azul de metileno y el anaranjado de metilo se encuentran entre los principales contaminantes del agua. Sin embargo, la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha demostrado ser capaz de utilizar la radiación solar para degradar sustancias xenobióticas, por lo que presentan interés desde el punto de vista económico y ambiental. En el presente trabajo se prepararon catalizadores de  $\text{Au/Ti/TiO}_2$  con porcentajes de oro de 0.5%, 1% y 1.5%; también se sintetizaron catalizadores de  $\text{Fe/Ti/TiO}_2$  con porcentajes de 0.25%, 0.5% y 1% de hierro. Finalmente se sintetizaron catalizadores  $\text{Fe-Au/Ti/TiO}_2$  con concentraciones de Au de 1.5% y 0.5% de Fe por el método de sol-gel. La caracterización de los catalizadores fue hecha por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, área superficial BET, espectroscopia vibracional IR y óptica UV- Vis- IR en modo de espectroscopia por reflectancia difusa. Para la caracterización catalítica se empleó como fuente de iluminación UV- A. El proceso de decoloración se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de tipo intermitente (batch), en presencia y ausencia de un agente oxidante (peróxido de hidrógeno). Se estudió el proceso de desorción de oro y hierro de los materiales elaborados. Se evaluó en función del tiempo, por medio de espectrofotometría UV- VIS, la actividad de los foto catalizadores sintetizados en la oxidación del colorante azul de metileno y anaranjado de metilo. También se determinó el consumo de peróxido de hidrógeno y la contribución de la fotocatalisis homogénea a la decoloración del anaranjado de metilo y azul de metileno.

## Palabras Clave

Fotocatalisis, oxidación, colorantes xenobióticos, foto catalizadores, oro, hierro, dióxido de titanio.

## 1 Introducción

Entre los principales contaminantes del agua se encuentran los colorantes sintéticos, los cuales son ampliamente usados en diversas industrias (Benkli y col., 2005; Forgacs y col., 2004). Estos colorantes inhiben el proceso de fotosíntesis en aguas y son tóxicos para los organismos acuáticos y seres humanos (Lacombe y col., 2016). Ejemplos de lo anterior son los colorantes azul de metileno y anaranjado de metilo, los cuales nos son biodegradables por lo que se acumulan en los distintos nichos ecológicos (Orozco y col. 2010). Estos colorantes son compuestos orgánicos aromáticos (figuras 1.1 y 1.2) (Kerkez y col. 2015). La carga en la superficie depende del pH, siendo negativo por encima del punto isoeléctrico (IEP) y positivo por debajo (Lázaro y col., 2015), tal como se muestra en las figuras 1.3 y 1.4. La fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  ha demostrado gran efectividad en la remoción de colorantes, como los textiles (Orozco y col., 2008), presentándose como una alternativa para la remediación ambiental (Vijayan y col., 2009; Wang y col., 2009).

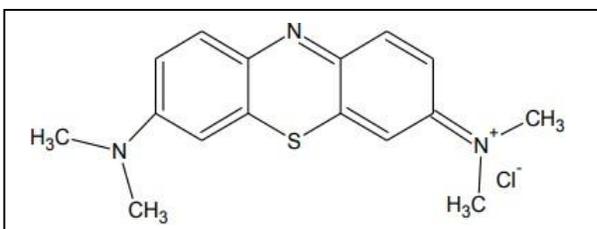


Figura 1.1 Estructura del azul de metileno (3,7-Bis(Dimetilamino) Fenazotonia Cloruro)

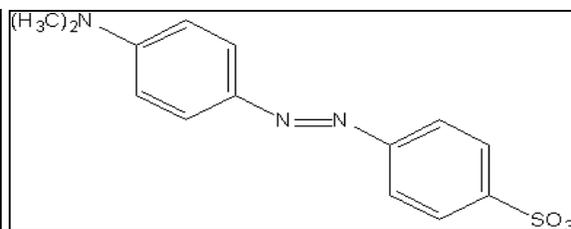


Figura 1.2 Estructura del anaranjado de metilo (ácido p-[[p-(Dimetilamino) fenil]-azo] bencensulfónico)

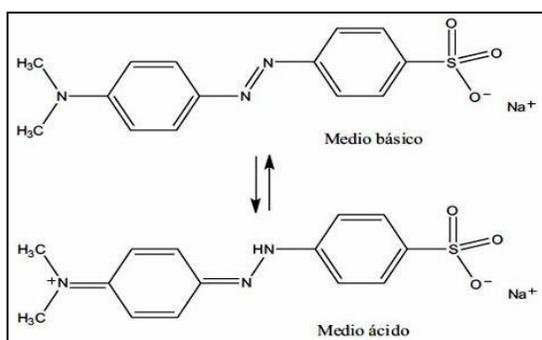


Fig. 1.3 Estructura del anaranjado de metilo en medio básico y en medio ácido

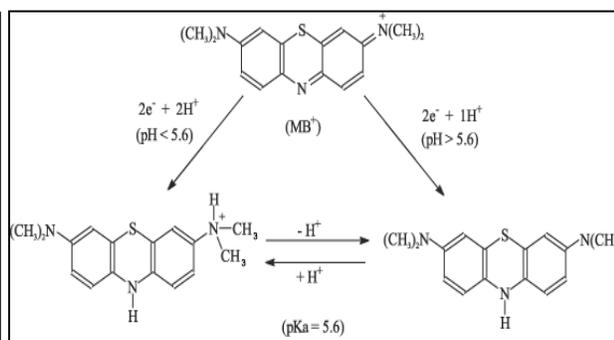


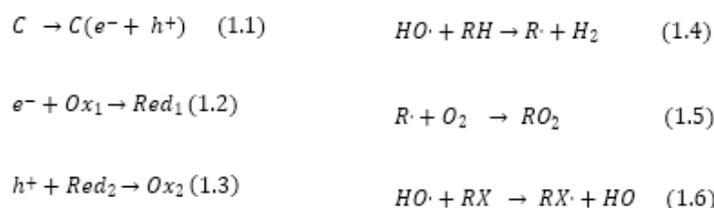
Fig. 1.4 Estructura del azul de metileno en diferentes valores de pH

La fotocatalisis heterogénea es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador sólido semiconductor del tipo calcogenuro ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc.) (Litter y col., 1999). El  $\text{TiO}_2$  es el foto catalizador más utilizado, debido a que es biológica y químicamente inerte, económico, insoluble, foto-estable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos, no tóxico, resistente a la corrosión química y a la foto-corrosión, no selectivo y con gran actividad foto catalítica (Lázaro y col. 2015). El  $\text{TiO}_2$  tiene una banda de energía prohibida ( $E_g$ ) entre 3.02 y 3.23 eV, que corresponde a una absorción espectral en la región ultravioleta cercano (UV-A). Se ha podido lograr desplazar la absorción del  $\text{TiO}_2$  a la región visible dopándolo con metales, los cuales incrementan el tiempo de vida de la recombinación del par hueco electrón y modifican la eficiencia de la actividad foto catalítica (Wang y col., 1999; Dvoranová y col., 2002; Girish y col., 2011). Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ) (Salinas 2010). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Ma y col., 2014). La carga en la superficie del soporte depende del pH, siendo negativo por encima del punto isoeléctrico (IEP) y positivo por debajo. Desafortunadamente la presencia de cloro retenido en los precursores, se adsorbe electrostáticamente favoreciendo la aglomeración durante el secado y la reducción (Bogar y col., 2011).

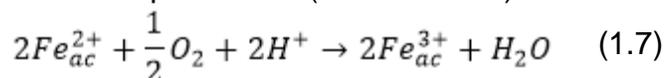
El proceso de fotocatalisis consiste en irradiar al semiconductor con fotones, cuya energía sea igual o mayor a su banda de energía prohibida. Al absorber un fotón se

promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par de cargas electrón-hueco ( $e^-h^+$ ) en el seno del semiconductor (reacción 1.1). El par de cargas puede dirigirse hacia la superficie del semiconductor y efectuar reacciones de óxido-reducción con las especies absorbidas sobre la superficie. El flujo neto de electrones en el semiconductor es nulo y el catalizador permanece inalterado (Lázaro y col. 2015). De acuerdo con el potencial redox del catalizador, un electrón es transferido hacia una molécula aceptora ( $Ox_1$ ), produciendo una reacción de reducción de la misma (reacción 1.2); al mismo tiempo, un foto-hueco es transferido hacia una molécula donadora ( $Red_2$ ), que se oxidará (reacción 1.3). Cada especie formada reacciona para formar productos intermedios y finales (Bokarev y col. 2015).

El radical hidroxilo tiene un tiempo de vida media corto, es un agente oxidante potente, capaz de oxidar los compuestos orgánicos, sobre todo por la sustracción del hidrógeno (reacción 1.4). Esta reacción genera radicales orgánicos ( $R\cdot$ ) (reacción 1.5) y estos radicales orgánicos reaccionan con el oxígeno molecular disuelto en el agua produciendo radicales piróxilo ( $R-O-O\cdot$ ). Por último, los radicales peróxilo sirven como portadores de radicales libres para la continuación de las reacciones consecutivas de oxidación (reacción 1.6), durante las cuales, el sustrato orgánico (C, H, O) puede ser convertido a dióxido de carbono y agua (Etac y col.2015).



En la fotocatalisis heterogénea, las reacciones ocurren en superficie, y la carga en la superficie del soporte depende del pH y el punto isoeléctrico. La carga de los metales soportados también es importante, en el caso del oro, este puede tener valencia  $1+$  o  $3+$  en sus compuestos. La tendencia a formar complejos es tan fuerte que todos los compuestos de oxidación  $3+$  son complejos. Los compuestos del estado de oxidación  $1+$  no son muy estables y tienden a oxidarse al estado  $3+$  o reducirse a oro metálico. Todos los compuestos del oro con cualquier estado de oxidación se reducen con facilidad (Maciel y col. 2004) (Huang y col. 2016). En el presente trabajo también se sintetizaron foto catalizadores impregnados con hierro. El hierro se encuentra de manera natural en forma de iones de  $Fe^{2+}$  y de  $Fe^{3+}$ . La oxidación al aire de  $Fe^{2+}$  sucede rápidamente (Reacción 1.7):



En las disoluciones acuosas de sales de  $Fe^{2+}$  con valores de pH bajos, se encuentra en forma de un ion hexahidratado:  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  (Cotton y Wilkinson, 1985).

El oxígeno molecular disuelto en estas disoluciones puede oxidar los iones de  $Fe^{2+}$  a iones de  $Fe^{3+}$ . Gallard y col. (1999) proponen que el valor del pH influye en la



Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. La distribución de tamaños de las partículas de oro se controla con el método de depósito precipitación con urea, pues dicha distribución depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis (Haruta, 2002; Huang y col., 2016). Se espera que los átomos con menor número de coordinación (esquinas) tengan la mayor probabilidad de quimisorber y sean sitios cinéticamente más activos (Schimpf y col., 2002).

## **2 Objetivos, hipótesis y alcances**

### **2.1 Objetivo general**

Sintetizar foto catalizadores hechos a base de  $\text{TiO}_2$  como soporte, impregnados por separado con 0.25%, 1.5% y 2% de Au; 0.25%, 0.5% y 1% de Fe, así como un foto catalizador impregnado con 1.5% de Au y 0.5% de Fe. Su estabilidad y efectividad fue probada en una reacción modelo de oxidación de monóxido de carbono, pretendiéndose ahora determinar dichos parámetros en la oxidación de los colorantes anaranjado de metilo y azul de metileno en medio acuoso.

### **2.2 Objetivos particulares**

- a) Obtención de un soporte de dióxido de titanio por el método sol-gel.
- b) Depositar en diferentes porcentajes, nano partículas de oro y hierro en los soportes de dióxido de titanio por medio de la técnica de la urea.
- c) Estudiar la estructura y la composición de los foto catalizadores sintetizados mediante las técnicas X-Ray Diffraction (XRD), determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET); X-Ray Photoelectron Spectrometry (XPS); Scanning Electron Microscope (SEM); Transmission Electron Microscope (TEM); se pretende realizar también la caracterización óptica de dichos catalizadores por medio de la técnica Infrared Vibrational Spectroscopy (IR), así como por la técnica Near Infrared Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis-IR-near).
- d) Evaluar la actividad de los foto catalizadores sintetizados, en la decoloración del anaranjado de metilo y el azul de metileno en función del tiempo, en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Además, se pretende determinar los parámetros de las isothermas de adsorción aparente, así como realizar el estudio de la cinética de la reacción para determinar el pseudo orden de reacción y las constantes de decoloración.
- e) Determinar el consumo de peróxido de hidrógeno en el proceso de decoloración.

- f) Determinar la contribución de la fotocatalisis heterogénea y la fotocatalisis homogénea en el proceso de decoloración.

## 2.3 Hipótesis

Los foto catalizadores sintetizados, hechos a base de oro y de hierro, y depositados sobre dióxido de titanio, son eficaces en la degradación de un colorante textil disuelto en agua, bajo condiciones de iluminación artificial UV-A.

## 2.4 Alcances

Se evaluó la degradación de dos colorantes con gran utilización en la industria textil (anaranjado de metilo y azul de metileno) en una disolución acuosa, empleando como fuente de iluminación luz artificial a escala de laboratorio. Se estudiaron los diferentes parámetros que influyen en la descomposición de los colorantes, tales como el pH para la impregnación, la concentración del oro y el hierro en los diferentes materiales utilizados, la concentración de dióxido de titanio, el tiempo de irradiación y la concentración del catalizador, y midiendo su estabilidad por la decoloración de la disolución.

## 3 Procedimiento

### 3.1 Preparación de los foto catalizadores

La preparación de los soportes se realizó por la técnica sol-gel (Gabriela Pérez Osorio, en el 2004). El procedimiento consistió en suspender el soporte del material Degussa Aeroxide (3.0 g) en 100 mL de agua des ionizada, se agitó durante 2 h a una temperatura constante de 90°C y se agregaron gota a gota durante 8 h con agitación y temperatura constante 6 mL del precursor de titanio (isopropóxido de titanio), para luego iniciar las reacciones de hidrólisis. Transcurrida la hidrólisis, se mantuvo la temperatura a 90°C durante 10 h. Se dejó reposar para dar paso a la formación del gel. Una vez formado el gel, se continuó con la agitación durante dos horas más (envejecimiento). Posteriormente, se evaporó el disolvente a una temperatura de 90°C, formándose el xerogel (Mesa y col. 2008). Finalmente, se secó en una mufla por 24 h a 100°C.

El compuesto obtenido (Ti/TiO<sub>2</sub>) fue molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado. Para la impregnación de los soportes de (Ti/TiO<sub>2</sub>), se utilizó la técnica de depósito-precipitación (DP). Cuando se utiliza urea como el agente precipitante (*DPU*), permite la adición gradual y homogénea de iones a través de toda la disolución provocando el incremento del pH y la precipitación de hidróxidos metálicos en solución (Zanella y col., 2002). Para los catalizadores hechos a base de oro se colocó 1 g del soporte en una disolución que contenía al precursor de oro (HAuCl<sub>4</sub> 0.0016 M y urea 0.42 M). El pH inicial fue aproximadamente de 3, logrado con la adición de la disolución de urea y oro. La dispersión formada se sometió a una agitación por 16 h a temperatura constante de 80°C, con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH= 7). Después del depósito, se realizó la separación de la dispersión precursora por decantación;

se prosiguió con dos etapas de lavados de los sólidos, en la primera con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25 M, y la segunda con agua des-ionizada. El procedimiento de lavado se repitió varias veces para eliminar el contenido de los aniones de cloro residuales (Hugon y col., 2010), quedando para estudios posteriores la realización de la pruebas para determinar y cuantificar su presencia. Posteriormente se realizó un secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. En el caso de los catalizadores impregnados con hierro, los precursores usados fueron nitrato férrico,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y el isopropóxido de titanio,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , y se sintetizaron por la hidrólisis de isopropóxido de titanio (TTIP). Para este material también se suspendió el soporte del material Degussa Aeroxide (3.0 gramos) en 100 mL de agua des ionizada, se agitó durante 2 h a una temperatura constante de  $90^\circ\text{C}$  y se agregaron gota a gota durante 8 h con agitación y temperatura constante 6 mL del precursor de titanio (isopropóxido de titanio), para luego iniciar las reacciones de hidrólisis.

A continuación, se mantuvo la temperatura a  $90^\circ\text{C}$  durante 10 h, dejándose reposar para dar paso a la formación del gel. Después se continuó con la agitación durante dos horas más (envejecimiento). Al evaporar el solvente a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , se formó el xerogel. Finalmente, se secó en una mufla por 24 h a  $100^\circ\text{C}$ . El soporte sintetizado ( $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ) fue molido en un mortero y colocado en un recipiente herméticamente cerrado.

Para la impregnación de los soportes ( $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ) con hierro, se colocó 1 g del soporte en una solución que contenía al precursor de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0.0016 M y urea 0.42 M) y se agitó por 16 h a temperatura constante de  $80^\circ\text{C}$ , con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH= 7). Posteriormente se realizó la separación de la dispersión precursora por decantación; se prosiguió con un lavado con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25 M, seguido de un lavado con agua des-ionizada. Después se realizó un secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

Para reducir el oro y el hierro y con ello mejorar su actividad, se colocó el fotocatalizador en un reactor de cuarzo y se expuso a una corriente de hidrógeno con un flujo de 20 mL/min, calentando dicho reactor durante dos horas mediante rampa de temperatura hasta alcanzar  $300^\circ\text{C}$ , permaneciendo durante una hora más a esta temperatura, tras de lo cual el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente.

### 3.2 Caracterización

**Microscopía electrónica de barrido.** Se utilizó para conocer la forma de la superficie del sólido y el tamaño de partícula (Skoog y col., 2001), se empleó un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5600 integrado con un espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDS), Thermonoran, modelo Super Dry II con ventana para la detección de elementos ligeros. El voltaje utilizado fue de 25 kV, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

El **área superficial (BET)** de las muestras se determinó por medio de adsorción de  $\text{N}_2$  a su temperatura de ebullición ( $-193.79^\circ\text{C}$ ). Se usó un equipo modelo

Micromeritics Gemini 2360, en el que las muestras fueron introducidas en un baño de N<sub>2</sub>. Se aplicó la ecuación de *BET* (Brunauer-Emmett-Teller) (ec. 3.1):

$$\frac{P}{VP_0 - P} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde:

P= presión de vapor, torr

P<sub>0</sub>= presión de saturación de N<sub>2</sub>

V<sub>M</sub>= volumen ocupado por la mono capa, L

C= constante de velocidad de adsorción relacionada exponencialmente con la energía de adsorción, u.a.

Dicha ecuación se utilizó en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción, a presiones relativas P/P<sub>0</sub> de 0.05 a 0.3, donde P es la presión de vapor y P<sub>0</sub> la presión de saturación de N<sub>2</sub> (Brunauer y col., 1938). Se pesaron aproximadamente 0.1 g de muestra y después se colocaron en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento. Previamente, las muestras fueron tratadas en flujo de argón a 300°C por 1 h. Esto fue realizado en un desgasificador Flow Prep 060, con la finalidad de remover impurezas adsorbidas sobre la superficie de las muestras.

**Distribución de tamaño de poro. Método *BJH* (Barrett, Joyner y Halenda)**, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que, en 1951 Barrett, Joyner y Halenda lo propusieron por primera vez (Barrett y col., 1951). El método BJH hace uso de la ecuación de Kelvin para calcular la presión crítica a la cual un poro de cierto tamaño y geometría es invadido o desalojado por medio de condensado capilar.

Se analizó la **estructura cristalina (XRD)** para establecer los diferentes planos cristalinos de las muestras y el tamaño de los cristales presentes en cada reflexión de los patrones de difracción. La caracterización se llevó a cabo en un difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron: una radiación Cu-Kα con una longitud de onda 1.54 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 2°/min en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 20 a 80°C. También se estimó el tamaño de cristal para cada fase utilizando la ecuación de Scherrer (ec.3.2):

$$d_c = K\lambda / B \cos\Theta \quad (\text{ecuación 3.2})$$

dónde:

d<sub>c</sub>= diámetro del cristal, nm

λ= longitud de onda de la radiación, nm

Θ= ángulo de difracción, radianes

K= constante de Scherrer, radianes

B= ancho del pico a la altura media, radianes

La estimación del tamaño de las partículas de los metales depositados en los foto catalizadores se realizó con **microscopía electrónica de transmisión (TEM)**, por

sus siglas en inglés). Con esta técnica se apreció la interacción física entre el soporte y la fase activa. Las imágenes de *TEM* fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de  $10^{-5}$  Pa. Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositaron en una rejilla de carbón, el promedio del tamaño de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Au.

En la **espectroscopía infrarroja** (*FTIR*, por sus siglas en inglés), las muestras se mezclaron en una relación KBr: muestra de 99:1, empleando un mortero de ágata. La mezcla se prensó manualmente hasta formar pastillas traslúcidas de cada producto de síntesis, las cuales fueron colocadas en un espectrómetro BRUKER Tensor 27 para la obtención de los espectros infrarrojos y su posterior corrección de la línea base. Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: 64 barridos consecutivos y una resolución espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

La **espectroscopia UV-Vis-IR-Cercano** se llevó a cabo en el modo de espectroscopía de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 equipado con esfera integradora de 150 mm de diámetro en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 190 y 2500 nm, con intervalo de 5 nm, usando como referencia  $\text{BaSO}_4$ .

### 3.3 Procedimiento fotocatalítico

En la radiación ultravioleta tipo A (UV-A), la longitud de onda fluctúa entre 320 y 400 nm, en la cual el  $\text{TiO}_2$  se excita por la absorción de un fotón mayor o igual a su banda de energía prohibida ( $E_g=3.2\text{ eV}$ ). En la radiación ultravioleta tipo B (UV-B), la longitud de onda fluctúa entre 280 a 320 nm. Para la radiación ultravioleta tipo C (UV-C), su longitud de onda fluctúa entre 100 y 280 nm y constituye la fracción más energética (Tongon y col. 2014). Se usaron lámparas comerciales de luz negra (fig. 3.1) y blanca para llevar a cabo los experimentos. Estas lámparas proporcionan radiación UV-A (lámpara de luz negra, potencia de 13 W) y radiación UV-Vis (lámpara de luz blanca con una potencia de 9 W) (Arias, 2013). Se pudieron caracterizar los materiales foto-catalíticamente bajo condiciones de radiación ultravioleta (UV-A) utilizando una cobertura de acrílico, se filtró la componente UV-A de la lámpara de luz blanca (Gordillo, 2012).

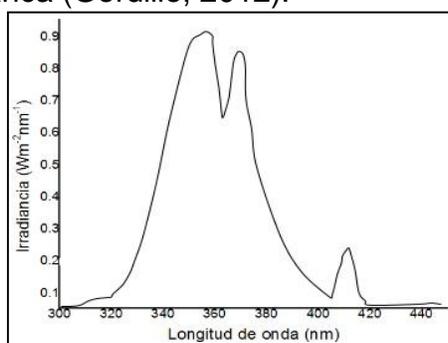


Figura 3.1 Espectro de irradiancia de la lámpara negra.

### 3.3.1 Comportamiento de los colorantes en el proceso de decoloración

Empleando un espectrofotómetro UV- Vis, se determinó que la absorbancia del grupo cromóforo inicia a los 490 nm y termina a los 750 nm (figura 3.2). Al aumentar el tiempo de reacción la coloración va disminuyendo gradualmente hasta desaparecer completamente. Para el azul de metileno, se presentan dos picos de absorbancia, a los 590 nm y a los 660 nm (figura 3.3) (Lázaro y col 2015).

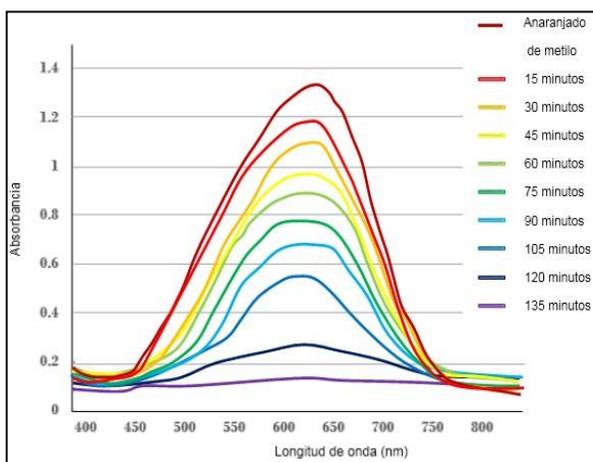


Figura 3.2 Absorbancia del anaranjado de metilo

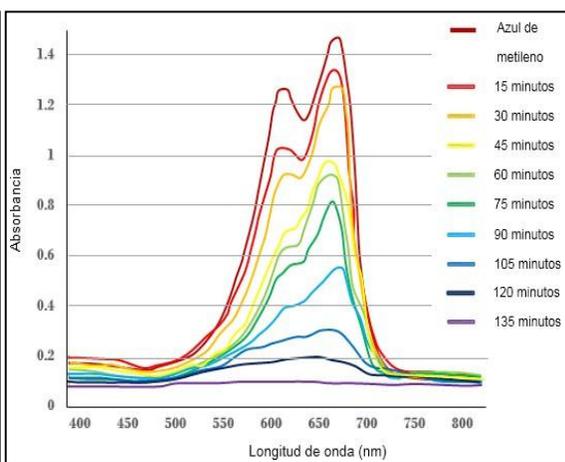


Figura 3.3 Absorbancia del azul de metileno

### 3.3.2 Fotolisis

Este procedimiento se realizó para observar la estabilidad del colorante bajo las condiciones de experimentación de trabajo. Se prepararon disoluciones del anaranjado de metilo y del azul de metileno a un valor de pH 3.0, las soluciones de los colorantes se colocaron en el reactor en condiciones de oscuridad total. Al reactor se le adicionó el agente oxidante (peróxido de hidrógeno) y se expuso a luz UV-A. Se tomaron muestras cada 15 minutos y se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis para seguir el comportamiento del colorante. Los resultados obtenidos indican que el anaranjado de metilo y el azul de metileno son estables en estas condiciones ya que la decoloración del sistema es menor al 1%.

### 3.3.3 Equilibrio adsorción-desorción

Para conocer el comportamiento del colorante en la superficie del catalizador (equilibrio adsorción-desorción) se realizó el siguiente procedimiento: se pesaron 10 mg de catalizador y se colocaron dentro de un reactor que contenía la solución del colorante anaranjado de metilo con una concentración de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  a un pH de 3.0. Este sistema permaneció en agitación constante y el experimento se realizó bajo condiciones de oscuridad y sin agregar peróxido de hidrógeno. Se tomaron muestras cada 15 min hasta completar el tiempo de análisis para cada material. Se estableció un tiempo de 240 min. El procedimiento completo se repitió para realizar la decoloración del azul de metileno.

### 3.3.4 Decoloración foto catalítica

En experimentos por separado para cada uno de los catalizadores Au/Ti/TiO<sub>2</sub>, Fe/Ti/TiO<sub>2</sub> y Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>, se suspendieron en una disolución de azul de metileno (20 mgL<sup>-1</sup>). También se realizaron otra serie de experimentos en los que los catalizadores se suspendieron en una disolución de anaranjado de metilo (20 mgL<sup>-1</sup>). Para cada catalizador, se llevó a cabo la decoloración foto catalítica a un valor de pH de 3.0 (ajustado con HNO<sub>3</sub> al 10% vol.), primero en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante y bajo una fuente de iluminación (UV-A), posteriormente se repitió el procedimiento sin la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La primera etapa fue la de adsorción y la segunda etapa fue la de reacción, con una duración de 15 y 240 min, respectivamente. La concentración de catalizador y del colorante fueron 10 mgL<sup>-1</sup> y 20 mgL<sup>-1</sup> respectivamente. Las muestras que se tomaron para seguir el proceso de decoloración tuvieron un volumen de 5 mL, se obtuvieron cada quince minutos, se centrifugaron durante 5 min a 4000 rpm y 22°C y se midió su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis-IR Perkin Elmer Lambda 25 equipado con esfera integradora. Para cada ensayo se tomó una primera lectura que proporcione la concentración inicial del compuesto modelo en el sistema. Estos pasos se siguieron hasta cumplir con el tiempo necesario para que se llevara a cabo la decoloración de las disoluciones de colorantes.

### 3.3.5 Concentración de iones metálicos en fase acuosa

Se determinó en forma paralela al proceso de decoloración foto catalítica. En el caso de los foto catalizadores con hierro se obtuvieron muestras cada quince minutos y se retiró el catalizador de la muestra centrifugándola durante 5 min a 4000 rpm y 22°C, quedando en la disolución los iones de hierro desorbidos de los foto catalizadores para determinar la concentración de dichos iones en disolución acuosa, la cual se realizó utilizando el método de la *o*-fenantrolina (Flores y col., 2008). Para los foto catalizadores con oro, se tomaron muestras de 5 mL cada quince minutos y se centrifugó como en el caso anterior para determinar la concentración de los iones de oro en disolución acuosa a partir de la formación del complejo tetrabromoaurato de oro (III) (AuBr<sub>4</sub><sup>-</sup>), de color amarillo-naranja, el cual se obtiene por la reacción del ácido cloroáurico con bromuro de potasio.

### 3.3.6 Análisis del consumo de peróxido de hidrógeno

Paralelamente al proceso de decoloración foto catalítica del anaranjado de metilo y el azul de metileno, se determinó el consumo de peróxido de hidrógeno con luz UV-A. Al momento de tomar las muestras para evaluar el proceso de decoloración, se tomaron 5 mL de muestra, se colocaron en un vaso de precipitados, al cual se le agregaron 5 mL de agua destilada y 1 mL de solución ácida de ácido sulfúrico (1:5). Esta muestra se tituló con permanganato de potasio (0.5 N) hasta obtener una coloración guinda, registrándose entonces el volumen gastado de permanganato de potasio y mediante un balance de masa se obtuvo la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el sistema. Para seguir el proceso de decoloración, se

tomaron muestras (5 mL) cada quince minutos, se centrifugó la muestra durante 5 min a 4000 rpm y 22 °C y se midió su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis-IR Perkin Elmer Lambda 25 equipado con esfera integradora. Para cada ensayo se tomó una primera lectura que proporcione la concentración inicial del compuesto modelo en el sistema. Estos pasos se siguieron hasta cumplir con el tiempo necesario para que se llevara a cabo la decoloración de las disoluciones de colorantes.

### **3.3.7 Caracterización en fase homogénea**

En el sistema se presentan reacciones en fase heterogénea y homogénea por lo que es necesario conocer la contribución que tiene cada una de ellas en la decoloración. Cuando el fotocatalizador se dispersa en el agua, el hierro y el oro tienden a desorberse de la superficie del catalizador, quedando en disolución acuosa e influyendo en el proceso de decoloración del sistema.

Debido a lo anterior, se evaluó la desorción del hierro para el catalizador impregnado con 0.5% de dicho metal y así determinar su contribución en la decoloración en fase homogénea del anaranjado de metilo y del azul de metileno. Para determinar la contribución de los iones metálicos presentes en la disolución, a la fotocatalisis en fase homogénea, el catalizador se dispersó en agua, en una concentración de 10 mgL<sup>-1</sup>.

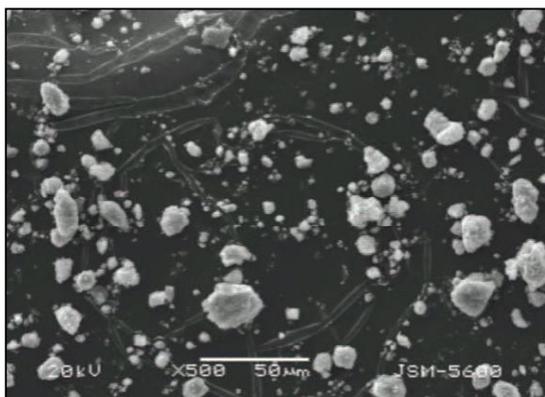
Después se agitó la disolución durante 30 min, al término de ese tiempo se retiró el catalizador del sistema centrifugándolo durante 5 min a 4000 rpm y 22°C (Barrera, 2011), quedando en la disolución los iones de oro desorbidos de los fotocatalizadores. A continuación, se agregó colorante en cantidad necesaria para tener una concentración de 20 mgL<sup>-1</sup> en disolución acuosa. Después se agregó el peróxido de hidrógeno en concentración 4.2×10<sup>-2</sup> M, manteniendo el pH con un valor aproximado a tres. Posteriormente, la disolución se expuso a la iluminación UV-A y comenzó el proceso de decoloración homogénea. Se tomaron muestras cada quince minutos para dar seguimiento a la foto degradación.

## **4 Resultados y análisis**

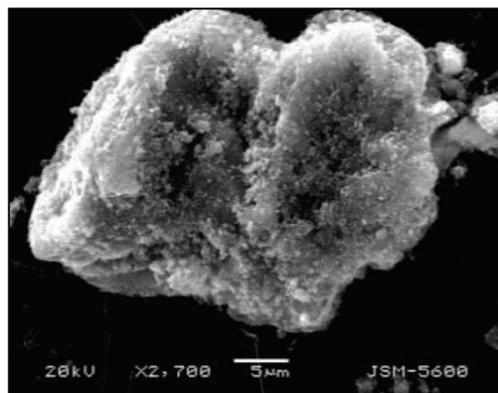
### **4.1 Microscopía electrónica de barrido**

Se utilizó para conocer las características superficiales y morfológicas de los catalizadores. En las Figuras 4.1 y 4.2 se observan imágenes SEM del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub>. Es un polvo granular muy fino y de tamaño no muy uniforme. En las micrografías (figuras 4.3 y 4.4), se observa que el polvo fino presenta una agrupación definida y los granos son inferiores a 1 μm. En la figura 4.5 se muestra la imagen SEM para los materiales Fe/Ti/TiO<sub>2</sub>. En este caso se puede observar que se trata de un polvo granular, se observa que el tamaño no es uniforme. También se muestra la micrografía SEM de los materiales Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub> en la figura 4.6.

Se observa que se trata de un polvo granular, el tamaño no es uniforme y se observa que hay granos cuyo tamaño es menor a 1  $\mu\text{m}$ .

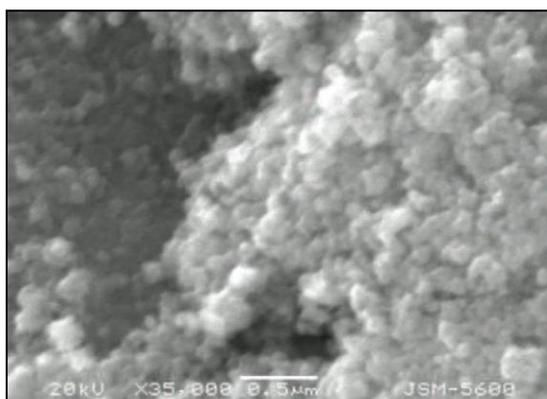


(4.1)

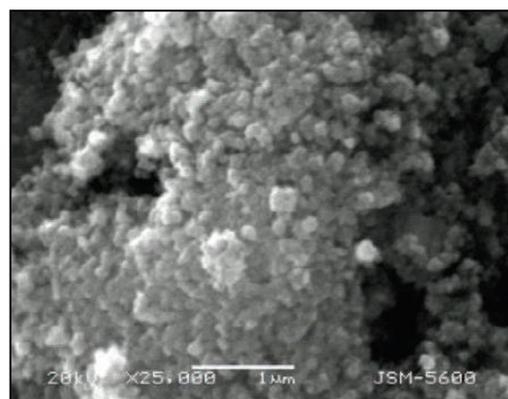


(4.2)

Figuras 4.1, 4.2 Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub>



(4.3)



(4.4)

Figuras 4.3, 4.4 Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

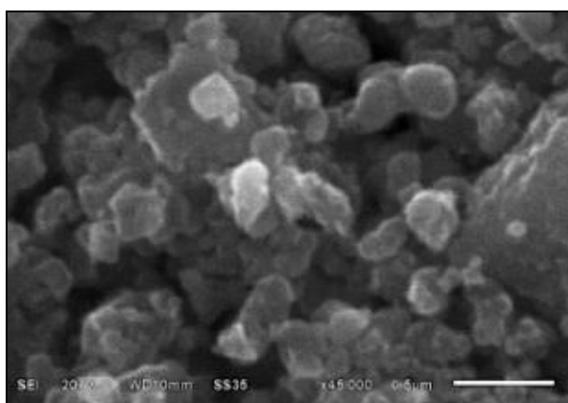


Figura 4.5 Micrografía SEM del foto catalizador Fe/Ti/TiO<sub>2</sub> (escala 0.6  $\mu\text{m}$ )

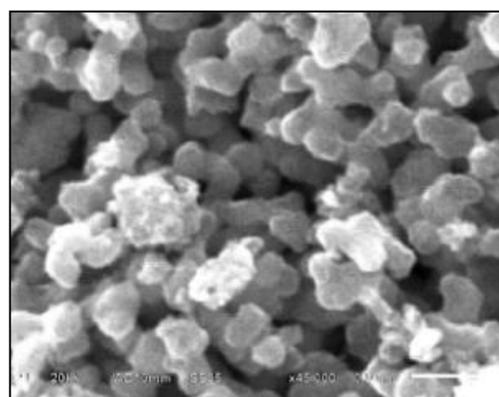
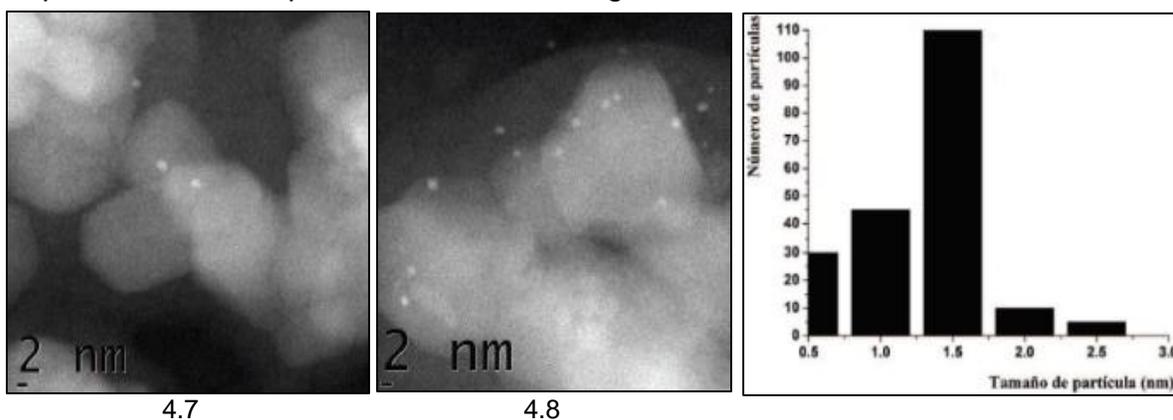


Figura 4.6. Micrografía SEM del foto catalizador Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub> (escala 0.6  $\mu\text{m}$ )

## 4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

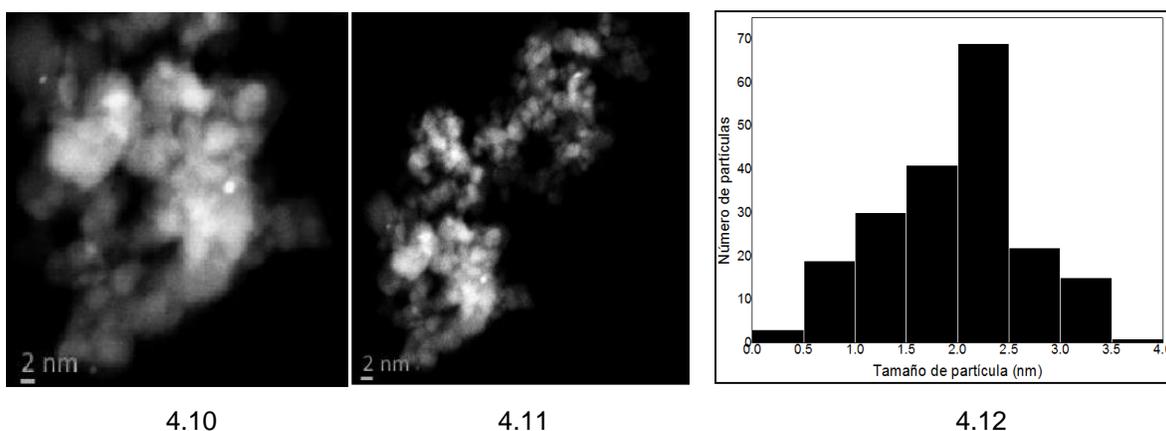
Esta técnica se realizó con el fin de observar la interacción física de la fase activa con el soporte, (Figuras 4.7 y 4.8). La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de oro. De esta manera se determinó un tamaño promedio de 1.5 nm (figura 4.9). Las partes más oscuras corresponden a la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  debido a que en esas zonas se concentró mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$ , resultando en el incremento del área específica. Después de analizar las nano partículas de oro, se observa que las partículas de oro presentan una morfología esférica.



Figuras 4.7 y 4.8 Partículas de oro (puntos brillantes) en el catalizador Au/Ti/ $\text{TiO}_2$

Figura 4.9 Histograma de distribución de tamaño de partícula

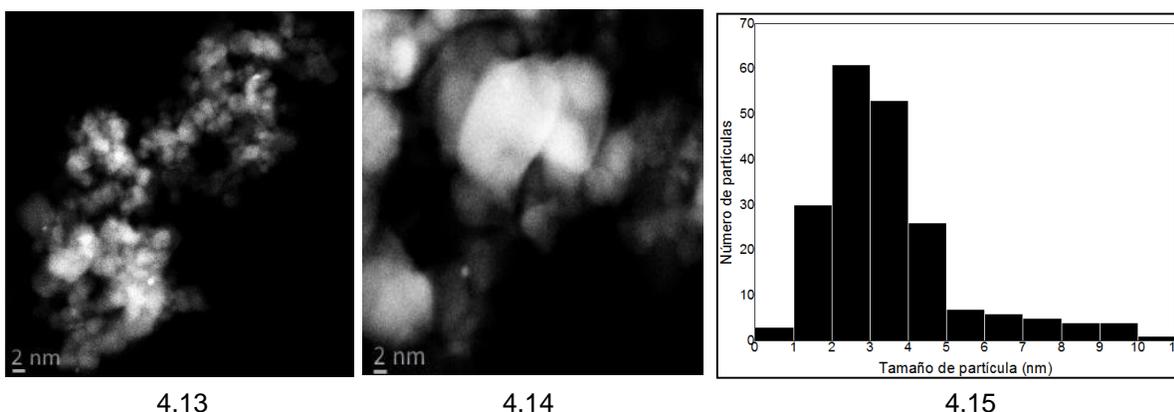
El diámetro de las partículas se encuentra entre 1.5 y 1.9 nm (para estimar el tamaño de partícula se realizó un conteo de 200 partículas). Dicho tamaño predominante está relacionado con el tamaño promedio del poro el cual es de 5.8 nm. La distribución de la fase activa es homogénea. No se observan grumos ni apelmazamientos entre las nano partículas de oro.



Figuras 4.10, 4.11. Partículas de hierro en el catalizador Fe/Ti/ $\text{TiO}_2$  utilizando TEM

Figura 4.12. Histograma de distribución de tamaño de partícula de hierro

Para los catalizadores impregnados con hierro, la estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Fe. De esta manera se determinó que las partículas presentan una morfología esférica (figuras 4.10 y 4.11). El diámetro de las partículas se encuentra principalmente entre 2 y 2.5 nm (figura 4.12). Este tamaño de partícula tiene relación con el soporte, ya que se depositaron estas partículas metálicas dentro de los poros de 5.6 nm del soporte modificado. En los materiales impregnados con oro y hierro (figuras 4.13 y 4.14), se siguió el mismo procedimiento, observándose que el tamaño de partícula se encuentra alrededor 2.5 y 3 nm, aunque hay un número significativo de partículas cuyos tamaños van de los 4 a 10 nm (figura 4.15). El tamaño predominante de partícula corresponde con el diámetro del poro del soporte, el cual es de 4.9 nm.



Figuras 4.13, 4.14 Identificación de las partículas de oro y hierro en el catalizador Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub> utilizando TEM

Figura 4.15 Distribución de los tamaños de partículas de oro y hierro en el catalizador Fe-Au/Ti/TiO

### 4.3 Propiedades estructurales

Los foto catalizadores de TiO<sub>2</sub> presentan las fases cristalinas rutilo y anatasa. La formación de la anatasa es cinéticamente favorecida a temperaturas menores de 600°C. La transformación de anatasa a rutilo es desfavorable cinéticamente a bajas temperaturas, lo que explica la presencia de ambas fases en los soportes de Ti/TiO<sub>2</sub>, aunque predomina la fase anatasa.

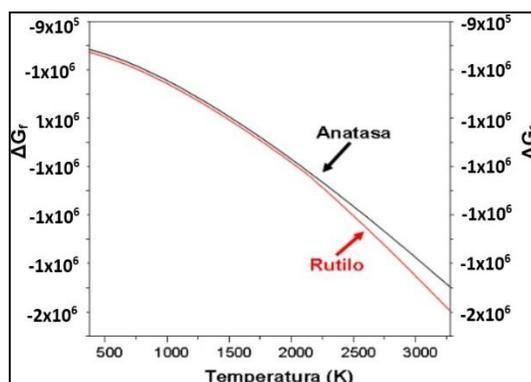


Figura 4.16 Energía libre de formación de las fases anatasa y rutilo, en función de la temperatura.

La fase anatasa presenta una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo 141/amd (141) con parámetros de red:  $a$  3.78520 –  $b$  3.78520 –  $c$  9.51390. Para el caso del  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina rutilo se tiene una estructura tetragonal primitiva  $P4_2/mnm$  (136) con los siguientes parámetros de red:  $a$  4.59330 –  $b$  4.59330 –  $c$  2.95920. En el soporte  $\text{Ti/TiO}_2$  se tiene un patrón de difracción de rayos X en el que se observan los máximos de difracción  $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$  que son debidos a la fase anatasa (Figura 4.17) (López y col., 2004b), cuyos planos cristalinos  $hkl$  son: (101), (004), (200), (105), (204), (220) y (215). Los máximos de difracción de menor intensidad en  $2\Theta = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52$  y  $64.01$  que son obtenidos para el  $\text{TiO}_2$  en su forma cristalina rutilo (Figura 4.18), cuyos planos cristalinos son: (110), (101), (210), (220), (211) y (112).

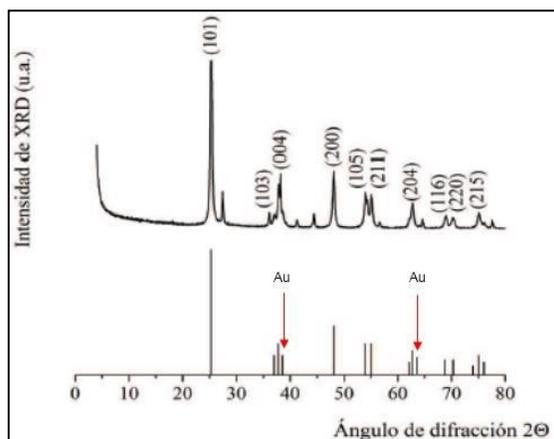


Figura 4.17 Patrón de difracción de la fase anatasa del catalizador Au/Ti/  $\text{TiO}_2$

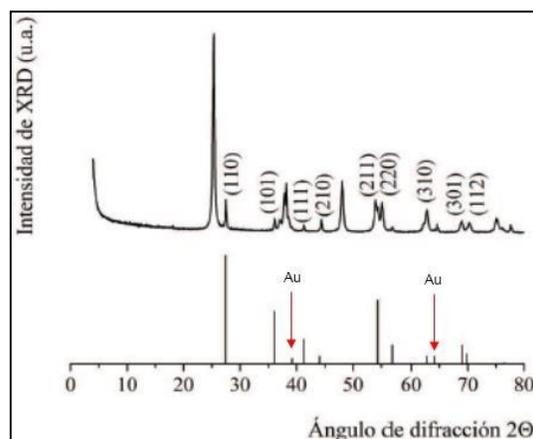


Figura 4.18 Patrón de difracción de la fase rutilo del catalizador Au/Ti/  $\text{TiO}_2$

Determinándose así que la anatasa es la fase dominante al comparar los patrones de difracción obtenidos con las fichas que se presentan en líneas verticales en cada gráfico: 88-1175 y 84-1286 (JCPDS-ICDD 2003). Por otra parte, los máximos de difracción que fueron asignados al Au se localizan en la posición  $2\Theta = 38.18$ , y  $64.57$  (López y col., 2004b) que corresponden a los planos cristalinos (111), y (310) (López y col., 2004b), tomando en cuenta dichas direcciones de crecimiento de los planos cristalinos, se puede determinar que las partículas de oro se encuentran dispersas sobre la superficie del soporte. En el caso de los catalizadores impregnados con hierro, los máximos de difracción que le fueron asignados se localizaron en las posiciones  $2\Theta = 47.05$ , y  $67.02$ , tal como se muestra en las figuras 4.19 y 4.20, en estos catalizadores la fase anatasa del dióxido de titanio también predomina sobre la fase rutilo. La especie de hierro que predomina a  $\text{pH} = 3$ , es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo el estado de oxidación correspondiente  $\text{Fe}^{3+}$  (Gallard y col., 1999; Harlang y col., 2015), la presencia de esta especie también fue demostrada en el análisis XPS. Los foto catalizadores se sometieron a un proceso de reducción calentándolos a  $300^\circ\text{C}$  y exponiéndolos a una corriente de hidrógeno, eso puede explicar la disminución de la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ . Además, la concentración de hierro utilizada fue baja, por lo que la señal es débil.

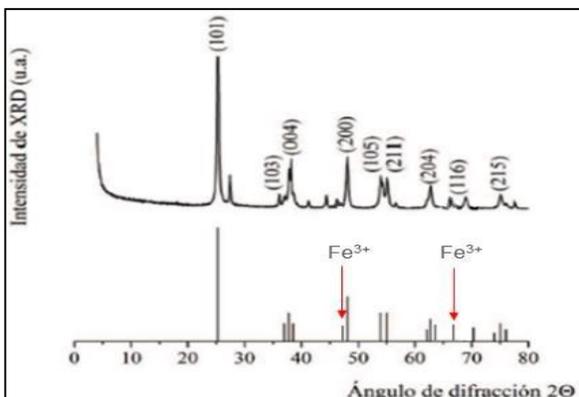


Figura 4.19 Patrón de difracción de la fase anatasa del catalizador Fe/Ti/TiO<sub>2</sub>

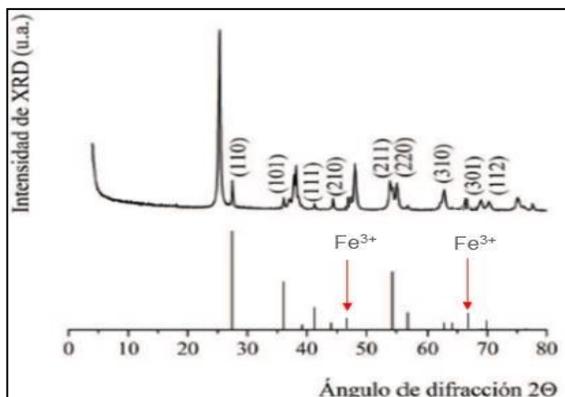


Figura 4.20 Patrón de difracción de la fase rutilo del catalizador Fe/Ti/TiO<sub>2</sub>

En la tabla 4.1 se presentan los tamaños de cristal para los planos cristalinos que presentaron reflexiones con mayor intensidad, estimados a partir de la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.1 Tamaño de cristal de los catalizadores sintetizados

Posición 2 $\Theta$	Tamaño (nm)	Posición 2 $\Theta$	Tamaño (nm)
25.6- 25.1	15.8	55.2- 54.4	55.4
38.5- 37.8	12.4	64.2- 63.5	21.3
48.9- 48.1	50.7	70.1- 69.2	10.1

En las micrografías SEM y TEM, se aprecia que existen cristales con tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$ , lo cual concuerda con los resultados anteriores. Es posible que las reacciones de hidrólisis-condensación, ocurridas durante la síntesis, así como la formación de cristales de los diferentes óxidos hayan inhibido el crecimiento de los planos cristalinos.

#### 4.4 Isotermas de adsorción

Debido a que todas las reacciones del proceso fotocatalítico se llevan a cabo en la superficie del catalizador (Allen y col., 2004), es importante determinar la isoterma de adsorción aparente de los foto catalizadores. Los soportes con área superficial grande ( $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), promueven la formación de partículas metálicas estables muy dispersas, mejorando su actividad. Si existe un área menor del soporte ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una gran cantidad de fase activa ( $>3\%$ ) las partículas estarán muy cercanas unas con respecto a otras pudiendo colisionar entre sí aglomerándose y aumentando su tamaño por lo que su actividad catalítica disminuiría.

Según la geometría de un poro, la condensación capilar puede producirse a una presión diferente a la que se produce la evaporación en el poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción, esto también puede ser provocado por el efecto de bloqueo de poros durante la evaporación capilar. Cuanto más pequeño sea el radio interno del poro, menor será la presión a la que evaporará el poro y por lo tanto el ciclo de histéresis será más ancho.

En el presente trabajo, los catalizadores impregnados con oro poseen un área superficial de 211 m<sup>2</sup>/g, la cual es consecuencia de las características del soporte, su composición y el método de preparación. Para los catalizadores impregnados únicamente con hierro se obtuvo un área superficial de 182 m<sup>2</sup>/g, mientras que para los materiales impregnados con hierro y oro se obtuvo un área de 123.06 m<sup>2</sup>/g. El trabajo se enfocó en la síntesis de soportes de áreas superficiales mayores de 50 m<sup>2</sup>/g, esto para aumentar la dispersión de las especies de oro en el soporte y evitar la formación de especies de oro de mayor tamaño (Haruta, 2002).

Los foto catalizadores Au/Ti/TiO<sub>2</sub> presentaron una isoterma de tipo IV, que es característica de materiales mesoporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (fig. 4.21), con un diámetro de poro que está entre 2 y 50 nm. Esta isoterma corresponde a la adsorción en multicapas sobre materiales porosos, es característica la presencia de un ciclo de histéresis, asociado con el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos. La histéresis de dichos foto catalizadores fue del tipo H2 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, que se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho y un plateau pronunciado.

La parte inicial (casi lineal en el intervalo de presión relativa 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.1) de las isotermas se atribuye a la adsorción en multicapas. Posteriormente, a P/ P<sub>0</sub>= 0.4 inicia la adsorción en mesoporos. Estas diferencias en el comportamiento de adsorción, se deben a las modificaciones estructurales en el soporte (Ti/TiO<sub>2</sub>) que pudo originar una distribución heterogénea en el tamaño de los poros. La desorción produce un ciclo de histéresis como resultado de la evaporación capilar en los mesoporos, el cual se cierra en P/P<sub>0</sub>= 0.4. La mesoporsidad aumenta la adsorción.

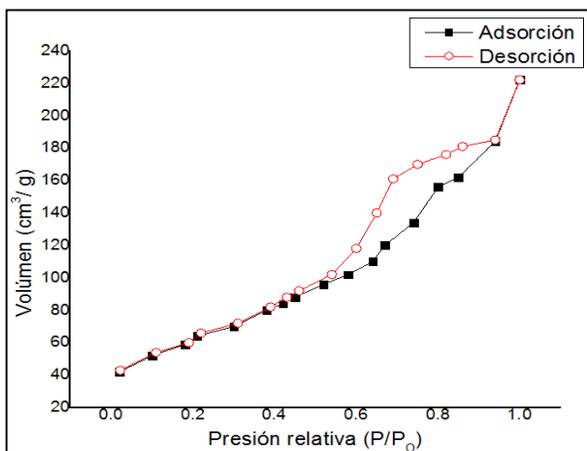


Figura 4.21 Isoterma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

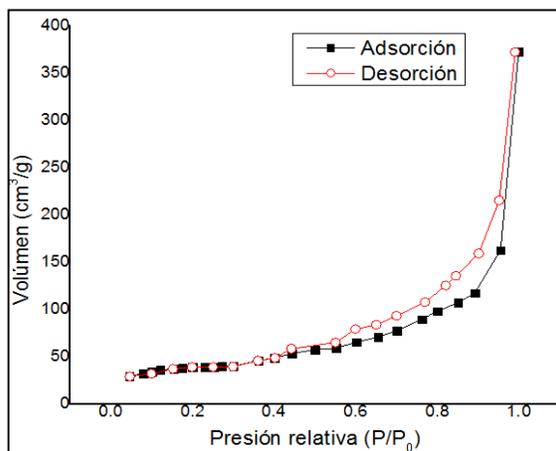


Figura 4.22 Isoterma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Fe/Ti/TiO<sub>2</sub>

Los catalizadores impregnados con hierro (figura 4.22), así como los impregnados con oro y hierro (figura 4.23), presentaron una forma de isoterma Tipo III (Clasificación IUPAC), característica de materiales mesoporosos (Li y col., 2009). La isoterma III corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las

siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto). Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos (diámetro de poro >50 nm) o no porosos, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de fuerzas de interacción a bajas presiones relativas. Dichos foto catalizadores presentaron una histéresis tipo H1 que es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. Al impregnar el catalizador con las diferentes concentraciones de hierro, la estructura del soporte fue afectada y se vio reflejado en el comportamiento de la adsorción-desorción del nitrógeno en la superficie del catalizador.

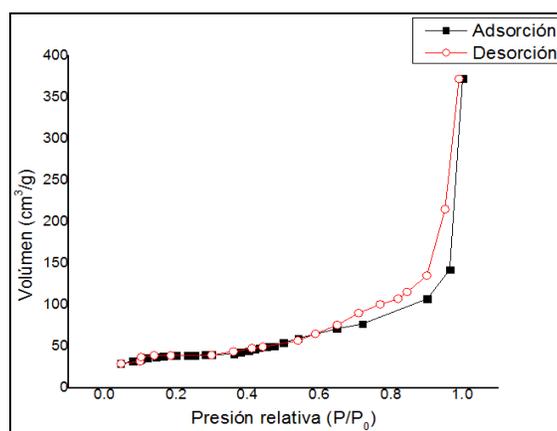


Figura 4.23 Isoterma de Adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

#### 4.5 Distribución del tamaño de los poros

Por medio del método Barret-Joyner-Halenda *BJH*, (Barret y col., 1951) se determinó que el catalizador de oro presenta una distribución de tamaños de poro con una moda entre 4.5 y 6.5 nm, en donde predominan los poros con tamaño cercano a 5.8 nm (Figura 4.24).

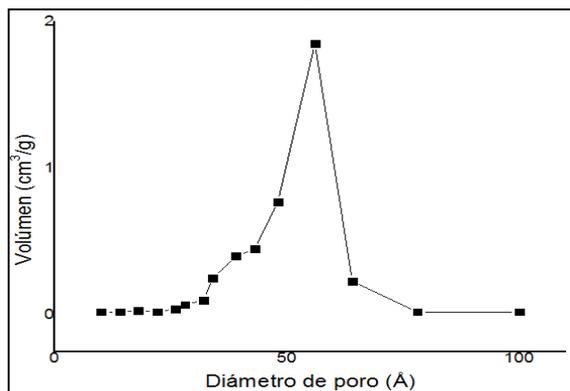


Figura 4.24 Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el modelo *BJH* para los catalizadores Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

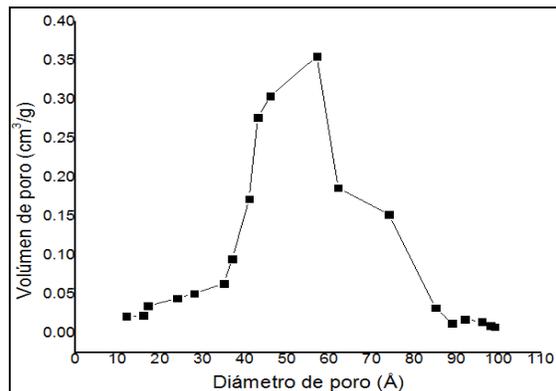


Figura 4.25 Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el modelo *BJH* para los catalizadores Fe/Ti/TiO<sub>2</sub>

Dentro de los poros se colocaron partículas de oro (1.5 nm) durante la técnica *DPU*. Esto permitió tener partículas más dispersas, sin colisionar entre sí, evitando un aumento en el tamaño de partícula y con esto una disminución en la actividad catalítica. Se presume que las partículas de oro se encuentran unidas a los átomos de oxígeno de la red Ti/TiO<sub>2</sub>, con una energía de enlace que se encuentra entre 84.66 y 88.53 eV, lo cual contribuye a mantener a dichos átomos dentro de los poros.

El catalizador de hierro presenta una distribución de tamaños de poro con una sola moda, predominando los poros con tamaño cercano a 5.9 nm (Figura 4.25). El catalizador de hierro y oro presenta una distribución de tamaño de poro con una sola moda, predominando los poros con tamaño cercano a 4.9 nm (Figura 4.26).

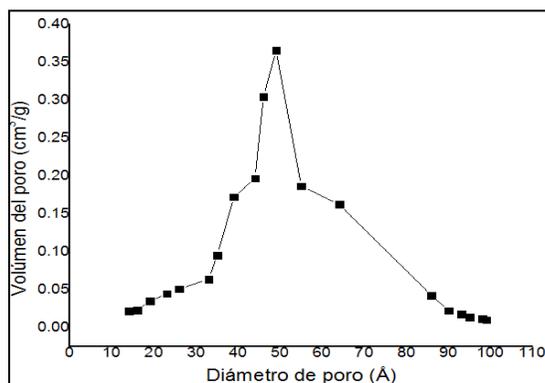


Figura 4.26 Distribución del tamaño de poro determinado a partir de los datos de adsorción utilizando el modelo *BJH* para los catalizadores Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

## 4.6 Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.27 se muestra el espectro de IR del foto catalizador Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>.

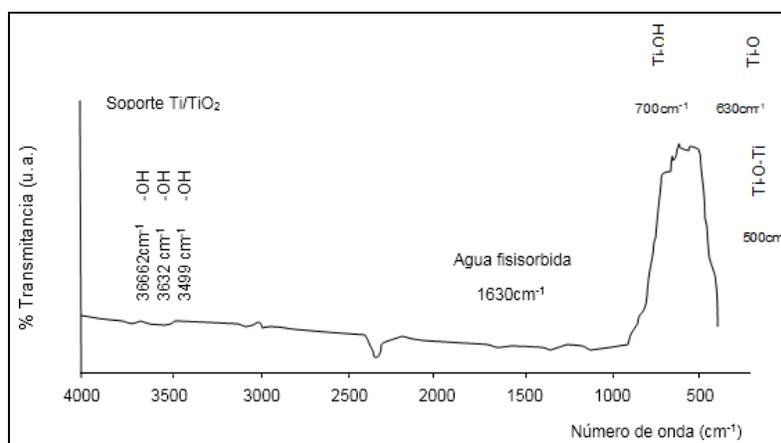


Figura 4.27 Espectro de infrarrojo del catalizador Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>

Se tiene una banda alrededor de los 630 cm<sup>-1</sup> y otra banda en 650 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración del enlace Ti-O. También se puede observar la banda en

2350  $\text{cm}^{-1}$ , que identifica al  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, confirmando la presencia de esta fase, concordando así con lo detectado en XRD. La banda de 630  $\text{cm}^{-1}$ , se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O. La banda de 700  $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar al grupo funcional Ti-OH producto de reacciones de hidrólisis durante la síntesis.

También se observa una banda alrededor de 500  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti, lo cual es producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH durante la fase de condensación en la preparación del soporte, el valor del área integrada de esta banda es bajo; lo que indica que la presencia de estos enlaces es pequeña, lo cual es de esperarse pues dichos enlaces están en menor proporción en la red formada por el isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) que se utilizó como precursor.

La banda en 3662  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a estiramientos vibracionales de grupos OH, la señal localizada en 1630  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida. Para el hierro y el oro se tienen picos en zonas cercanas a 400-900  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, sin embargo, también se presentan picos para el titanio por lo cual es difícil determinar a qué enlace corresponde y además la concentración de hierro es baja. Los enlaces -Ti-O-Ti- de la red del  $\text{TiO}_2$ , son perturbados por el exceso de titanio y la presencia de nano partículas de Au y Fe, llevándose a cabo sustituciones de  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  formando enlaces de -Ti-O-Metal- y -Ti-O-Ti-Metal en la estructura del óxido.

#### 4.7 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Se realizó la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis de los foto catalizadores en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm. En la figura 4.28 se observa que en los materiales preparados está presente la fase anatasa pues se presentan bandas de absorción alrededor de 300 a 350 nm (Kukovecz y col., 2001; Popova y col., 2009), dicha fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  es la que cuenta con mayor actividad catalítica por lo que es importante la confirmación de su presencia.

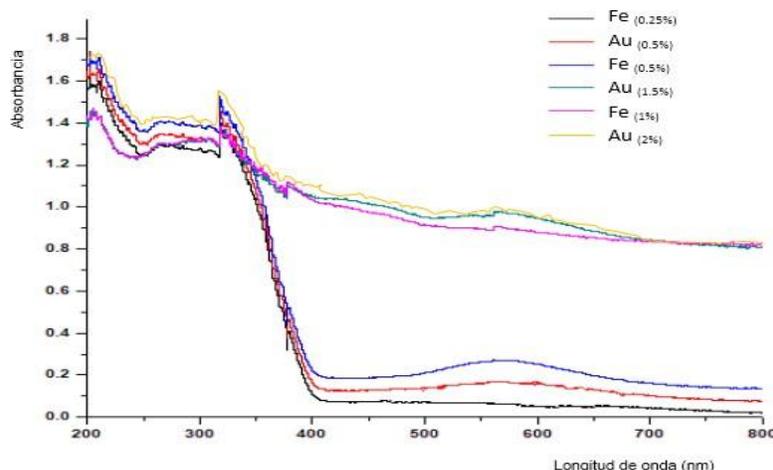
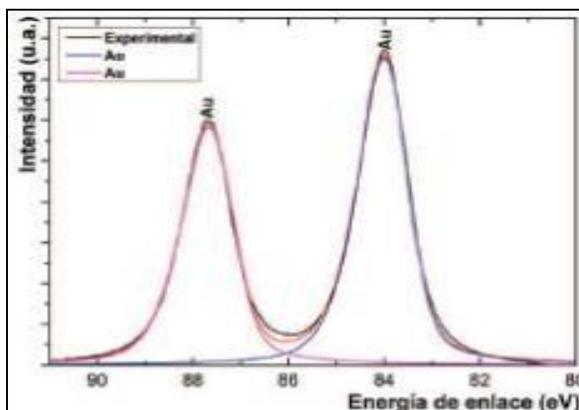


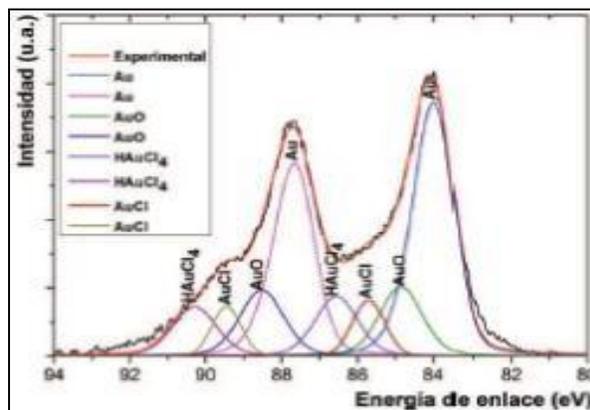
Figura 4.28 Espectro de reflectancia difusa Uv-Vis.

## 4.8 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se tomó el estudio XPS realizado a partículas de oro metálico, así como a partículas extraídas de la disolución utilizada en la síntesis del fotocatalizador. Es así como se identificaron las energías de enlace de especies de Au presentes en los fotocatalizadores (Tabla 4.2). Los valores registrados sirvieron como referencia para identificar energías de enlace de especies de Au presentes en los catalizadores. Se compararon las deconvoluciones del catalizador con oro metálico (fig. 4.29) y el del oro presente en la disolución utilizada para preparar los fotocatalizadores (fig. 4.30), con las deconvoluciones del catalizador sin usar (fig. 4.31) y usado (fig. 4.32).



4.29



4.30

Figuras 4.29 y 4.30 Perfiles de XPS para catalizadores. (4.29) Au metálico y (4.30) Au en disolución

Tabla 4.2 Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en la disolución de oro

Estado	Energía de enlace (eV)	Porcentaje
Au	84.00	32.3%
Au	87.67	24.9%
Au-O	84.66	9.3%
Au-O	88.53	9.1%
HAuCl <sub>4</sub>	86.56	8.0%
HAuCl <sub>4</sub>	90.30	6.9%
AuCl	85.71	5.2%
AuCl	89.46	4.1%

Cuando se analizó el XPS del fotocatalizador sin usar (Fig.4.31), se determinó que el oro en estado metálico tiene predominancia, esto es importante pues un mayor porcentaje del metal en estado reducido favorece las condiciones de reacción, ya que el Au<sup>0</sup> actúa como fuerte oxidante en la reacción de estudio.

Posteriormente se comparó este catalizador, con el XPS del catalizador ya usado, determinándose que el porcentaje de Au<sup>0</sup> no disminuye significativamente por lo que se determinó que éste se conserva a lo largo del proceso.

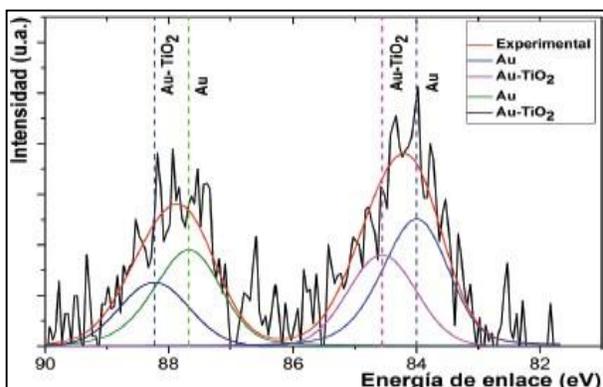


Figura 4.31 Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub> (a) sin usar.

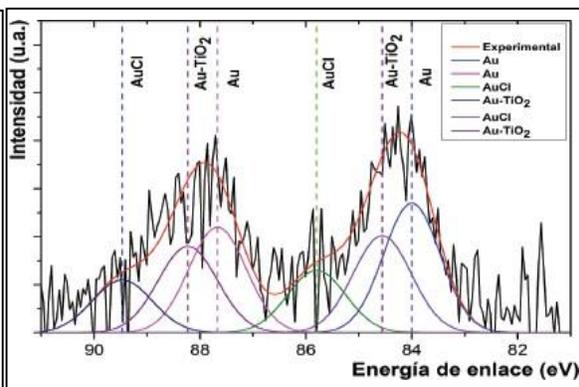


Figura 4.32 Perfiles de XPS. Deconvoluciones correspondientes a las transiciones de Au 4f del catalizador Au/Ti/TiO<sub>2</sub> (b) usado

En la Figura 4.32 se observa el perfil del fotocatalizador usado. Se observa la presencia de AuCl que, aunque se sabe que puede envenenar la reacción de oxidación, en este caso el desempeño del catalizador fue aceptable. El método de preparación mediante el uso de urea como agente precipitante favorece la presencia del Au en estado reducido en el soporte. La presencia de oro oxidado se debe probablemente al hecho de que la formación de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurrió en la superficie de las nano partículas de oro cuando éstas son expuestas al ambiente.

Tabla 4.3 Energías de enlace para Au 4f y porcentajes de diferentes especies de Au presentes en los foto catalizadores usados y sin usar

Catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub>	Energía de enlace (eV)	Porcentaje	Catalizador Au/Ti/TiO <sub>2</sub> usado	Energía de enlace (eV)	Porcentaje
Au	84.00	34.2	Au	84.00	23.7
Au	87.67	26.2	Au	87.67	19.6
AuTiO <sub>2</sub>	84.56	23.1	AuTiO <sub>2</sub>	84.56	18.3
AuTiO <sub>2</sub>	88.23	16.5	AuTiO <sub>2</sub>	88.23	16.5
			AuCl	85.80	11.8
			AuCl	89.47	10.2

También se realizó el análisis para los foto catalizadores con 0.5% de hierro. En las Figuras 4.33 y 4.34 se puede apreciar que el hierro esta principalmente en la forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un valor reportado a 710.75 ± 0.85 (NIST, 2015). Esto se determinó por el pico presente a aproximadamente a 711 eV que corresponde a Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub>. El pico a 725 eV corresponde a Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub>, este otro pico confirmó la formación de la especie de hierro antes mencionada. Se confirmó que se trató de la especie de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a que presentó el satélite que corresponde a la especie Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub> aproximadamente a 719 eV, este puede observarse en color azul, además se puede identificar con la letra A. El otro satélite que se presentó fue con respecto a la especie Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub> aproximadamente a 732 eV, este se observa en color amarillo, este se puede identificar con la letra B. La presencia de los picos a aproximadamente a 714 eV de color café y 727 eV de color gris pudieron ser atribuidos a la presencia de la fase g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, en algunas muestras la

intensidad de la señal no permitió observarla con claridad. Estos se apreciaron más claramente en los catalizadores analizados antes de emplearse en el proceso fotocatalítico. Todos los catalizadores presentaron un pico a 459 eV el cual corresponde al dióxido de titanio (NIST, 2015).

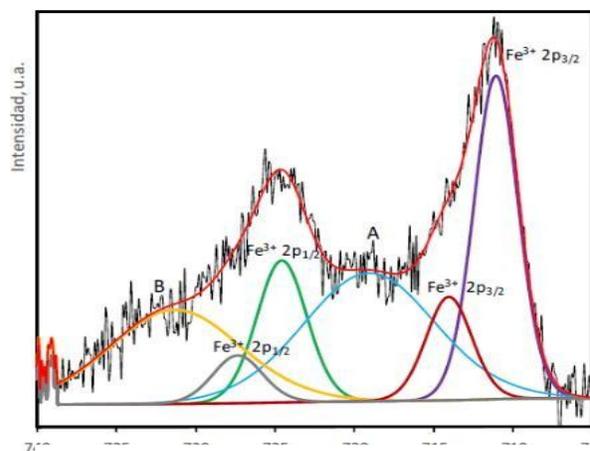


Fig. 4.33 Patrón de XPS para el catalizador modificado impregnado con hierro sin usar

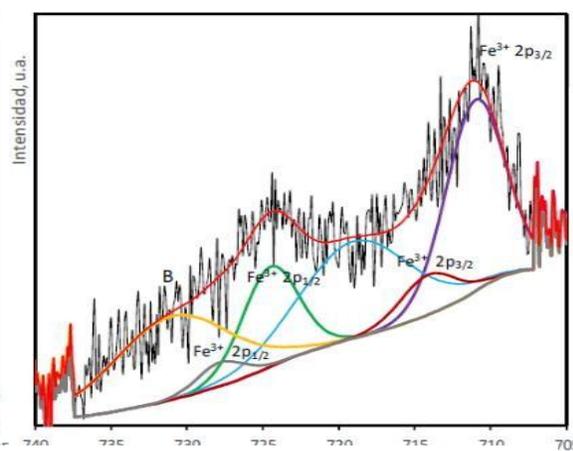


Fig. 4.34 Patrón de XPS para el catalizador impregnado con hierro usado

## 4.9 Fotocatálisis

### 4.9.1 Fotolisis

Este procedimiento se realizó para observar la estabilidad del colorante bajo las condiciones de experimentación de trabajo. Los resultados obtenidos indican que el anaranjado de metilo y el azul de metileno son estables en estas condiciones ya que la decoloración del sistema es menor al 1%.

### 4.9.2 Decoloración del anaranjado de metilo

A continuación, se describen los resultados obtenidos en la decoloración fotocatalítica heterogénea del colorante anaranjado de metilo empleando los catalizadores Au/Ti/ TiO<sub>2</sub> bajo iluminación UV-A. El proceso de adsorción es importante en la fotocatalisis heterogénea, pues la reacción es superficial. Como se puede observar en la figura 4.38, en los foto catalizadores de oro, cuyas concentraciones de dicho metal eran de 0.5, 1.5 y 2%, se adsorbió alrededor de 10% de anaranjado de metilo sobre la superficie del catalizador, lo cual está relacionado con las cargas superficiales de catalizador.

Cuando se agregó el peróxido de hidrógeno, la etapa de adsorción y desorción se llevó a cabo dentro de los primeros 30 min, a partir de los 50 min la curva de decoloración sigue una pendiente menos pronunciada que cuando no se utilizó peróxido de hidrógeno. La decoloración del anaranjado de metilo se logró a los 105 min para el catalizador con 1.5% de oro, mientras que para los catalizadores con 0.5 y 2% de oro, la decoloración se logró a los 120 min (figura 4.35).

En los experimentos en que no se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante, la etapa de adsorción y desorción ocurrió en los primeros 30 min, posteriormente la decoloración fue más lenta que cuando se utilizó peróxido de hidrógeno, alcanzándose la clarificación a los 120 min para el catalizador con 1.5% y a los 135 min para los catalizadores con 0.5 y 2% de oro (figura 4.36).

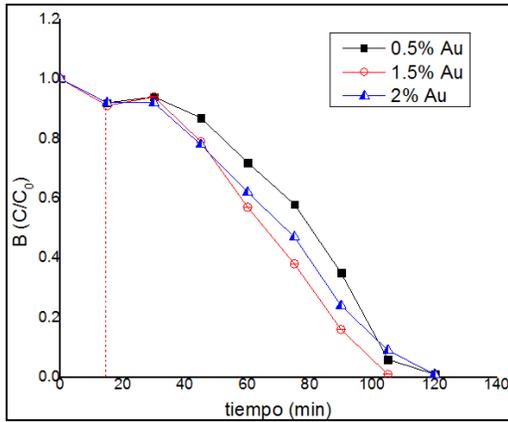


Figura 4.35 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con oro en presencia de peróxido de hidrógeno

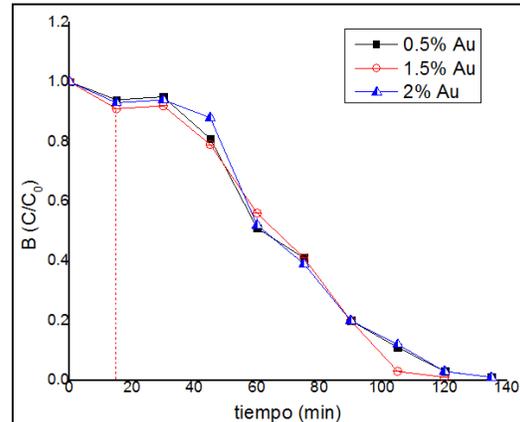


Figura 4.36 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con oro sin la presencia de peróxido de hidrógeno

Para el caso de los materiales compuestos se presentan reacciones en fase heterogénea y en fase homogénea, pero, a su vez al tener dos metales en el catalizador estos pueden interactuar entre ellos generando efectos sinérgicos (Mazille y col., 2009). En fase homogénea se tiene al hierro que está disponible en la disolución por su desorción del fotocatalizador, generando reacciones foto-Fenton. En fase heterogénea se tiene al catalizador con titanio el cual, al ser irradiado con la fuente de luz UV-A con una energía igual o mayor a su banda de energía prohibida se promueve el movimiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (ver figura 4.37).

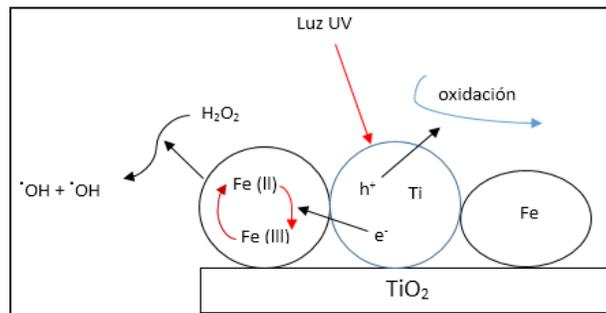


Fig. 4.37 Efectos sinérgicos en los fotocatalizadores

Las moléculas de los colorantes analizados, al disociarse presentaron una carga negativa, lo que genera atracción con la superficie cargada positivamente, debido a las fuerzas electrostáticas. La atracción entre el colorante y el catalizador favoreció el proceso fotocatalítico ya que esta adsorción se da fuertemente en la superficie del catalizador y la fotocatalisis se basa principalmente en fenómenos de superficie.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la decoloración del anaranjado de metilo y con los catalizadores impregnados con hierro.

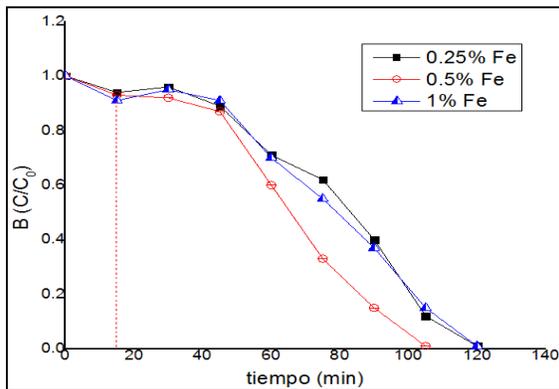


Figura 4.38 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con hierro, en presencia de peróxido de hidrógeno

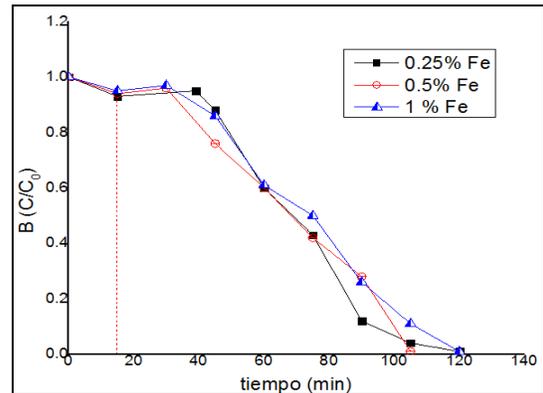


Figura 4.39 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con hierro, sin presencia de peróxido de hidrógeno

La adsorción en estos casos fue de alrededor de 10%, la adsorción desorción se llevó a cabo en los primeros 30 min para cada una de las concentraciones de hierro ensayadas, 0.25, 0.5 y 1%. Cuando se agregó el peróxido de hidrógeno (figura 4.38), la etapa de adsorción y desorción ocurrió dentro de los primeros 30 min, a partir de entonces comenzó la decoloración. En el caso de los catalizadores con 0.25% de hierro la decoloración ocurrió a los 120 min, lo mismo que para los catalizadores con 1% de hierro, cuando la cantidad de hierro fue de 0.5%, la decoloración ocurrió a los 105 min. En los experimentos en que no se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante (figura 4.39), la etapa de adsorción y desorción ocurrió en los primeros 30 min, la decoloración ocurrió al mismo tiempo que cuando se utilizó peróxido de hidrógeno, siendo de 120 min para el catalizador con 0.25 y 1%, para la concentración de 0.5% de hierro ocurrió a los 105 min, la diferencia consiste en que la curva de decoloración tiene menor pendiente en el caso en que se usó peróxido de hidrógeno.

También se muestra la curva de decoloración cuando se utilizaron los catalizadores impregnados con oro y hierro (figura 4.40).

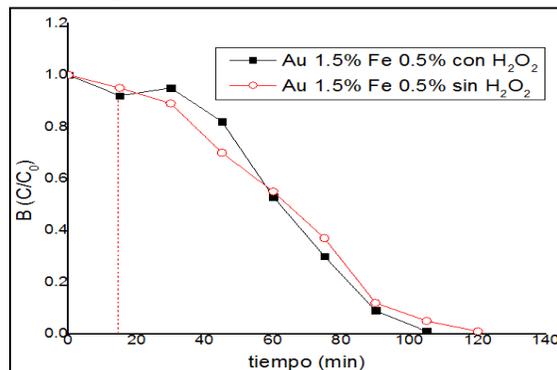


Figura 4.40 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con hierro y oro

### 4.9.3 Decoloración del azul de metileno

La decoloración del azul de metileno con los catalizadores de oro arrojó las siguientes gráficas:

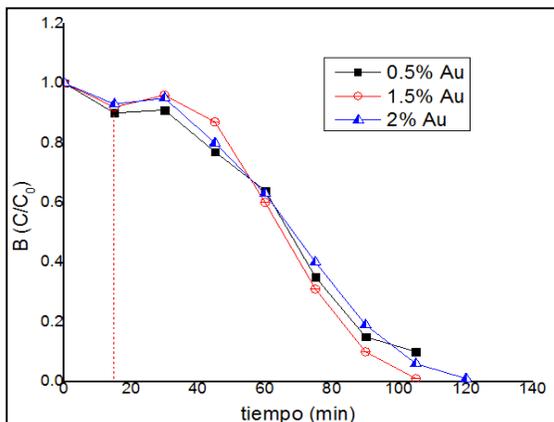


Figura 4.41 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con oro, en presencia de peróxido de hidrógeno

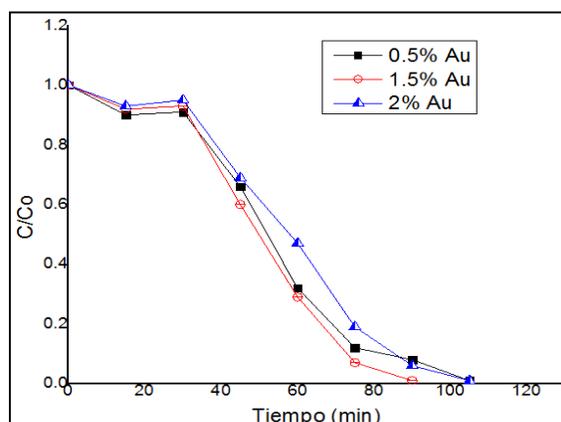


Figura 4.42 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con oro, sin presencia de peróxido de hidrógeno

Cuando se utilizó peróxido de hidrógeno se alcanzó la decoloración antes, a los 105 min cuando se utilizaron concentraciones de 0.5 y 2% de hierro, para la concentración de 1.5% de oro la decoloración ocurrió a los 90 min (figura 4.41). Sin peróxido de hidrógeno la decoloración se dio a los 120 min para el catalizador con 0.5 y 2% de oro, mientras que para el catalizador con 1.5% ocurrió a los 105 min (figura 4.42).

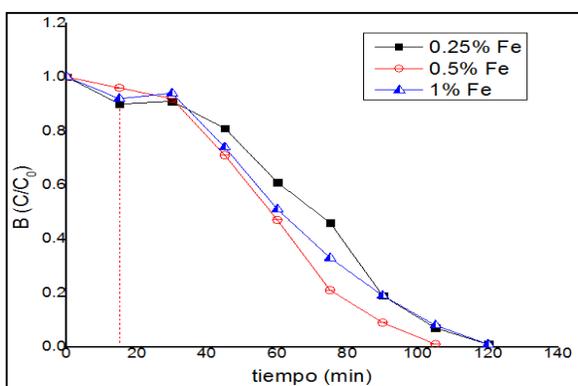


Figura 4.43 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con hierro, en presencia de peróxido de hidrógeno

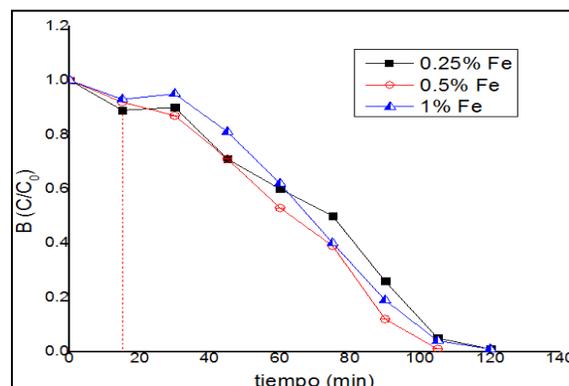


Figura 4.44 Decoloración del azul de metileno con los catalizadores impregnados con hierro, sin presencia de peróxido de hidrógeno

El azul de metileno presenta una carga negativa a pH 3. Esto se debe a que en el punto isoeléctrico del  $TiO_2$  se encuentra a un valor de pH igual a 6.5 (Valencia y col, 2011), para valores de pH por debajo de este valor, habrá carga positiva en la superficie del  $TiO_2$ , para valores La molécula de colorante al disociarse presentó

una carga negativa lo que genera atracción en la superficie debido a las cargas electrostáticas. La atracción entre el colorante y el catalizador favorecerá el proceso fotocatalítico ya que esta adsorción se da fuertemente en la superficie del catalizador y la fotocatalisis se basa principalmente en fenómenos de superficie.

La adsorción y desorción ocurrió dentro de los primeros 30 min en cada experimento, siendo la adsorción en la superficie alrededor del diez por ciento. Cuando se utilizó peróxido de hidrógeno la decoloración se logró a los 120 min para los materiales con 0.25 y 1% de hierro, y a los 105 min para los materiales con 0.5% de hierro (figura 4.43). Cuando no se utilizó peróxido de hidrógeno, la decoloración se logró a los 105 min para los materiales con 0.5% de hierro, mientras que fueron necesarios 120 min para decolorar utilizando los materiales con 0.25 y 1% de hierro (fig. 4.44)

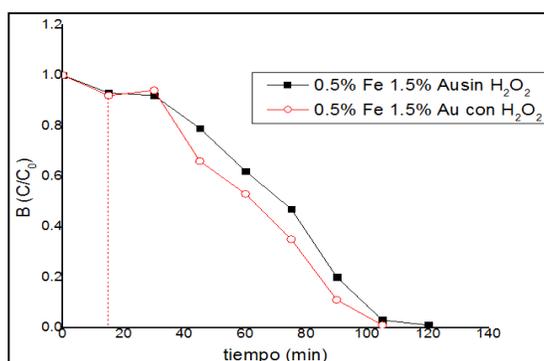


Figura 4.45 Decoloración del anaranjado de metilo con los catalizadores impregnados con hierro y oro.

El proceso de adsorción desorción ocurrió hasta los 30 min, nuevamente la adsorción de los colorantes en la superficie fue de diez por ciento, la decoloración utilizando peróxido de hidrógeno se completó a los 105 min (figura 4.45), mientras que cuando no se utilizó la decoloración ocurrió a los 120 min.

#### 4.10 Tratamiento estadístico

La degradación del anaranjado de metilo y el azul de metileno se realizó por triplicado utilizando cada uno de los foto catalizadores mencionados en el presente trabajo. Se determinó la media y la desviación estándar de los resultados obtenidos para cada fotocatalizador, dichos resultados se muestran en el apartado

##### 4.10.1 Análisis de varianza (ANOVA)

Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) de un factor, a fin de determinar si existía diferencia significativa entre los porcentajes de colorante sin degradar a medida que transcurría el tiempo de ensayo utilizando los diferentes foto catalizadores.

Para poner a prueba la hipótesis de igualdad de medias se debe obtener un estadístico, llamado F, que refleja el grado de semejanza existente entre las medias que se están comparando. Si el nivel crítico asociado al estadístico F (es decir, la

probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) es menor que 0,05, se rechaza la hipótesis de igualdad de medias y se concluye que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. En caso contrario, no podremos rechazar la hipótesis de igualdad y no podremos afirmar que los grupos comparados difieran en sus promedios poblacionales.

En la tabla (A5) del Apéndice A se anotaron los datos del análisis ANOVA. La hipótesis que se puso a prueba es que las medias poblacionales (las medias de la variable dependiente o colorante remanente, en cada nivel de la variable independiente o foto catalizadores ensayados) eran iguales. Si las medias poblacionales eran iguales, eso significaba que los grupos no diferían en el contenido de colorante remanente y que este parámetro no dependía del tipo de foto catalizador empleado. El estadístico F tiene la siguiente fórmula:

$$F_c = \frac{s_b^2}{s_w^2} \quad (\text{ec. 4.1})$$

En los casos en los que el nivel crítico asociado al estadístico F (es decir, cuando la probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) fue menor que 0,05, se rechazó la hipótesis de igualdad de medias y se concluyó que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. Cuando ocurrió el caso contrario, no se pudo rechazar la hipótesis de igualdad y no se pudo afirmar que los grupos comparados difirieran en sus promedios poblacionales.

En el caso de la degradación del anaranjado de metilo, de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla (A5) puede observarse que a los 15 min no se presentó igualdad entre las medias de el colorante remanente utilizando diferentes foto catalizadores, sin embargo en el minuto 30 el valor calculado de F fue más pequeño que el valor crítico del estadístico F, lo cual quiere decir que en este minuto no existe diferencia significativa en la cantidad de colorante remanente obtenida con los diferentes foto catalizadores, en las gráficas de decoloración este minuto corresponde a la terminación de la etapa de adsorción, el cual es muy parecido para todos los foto catalizadores. En los siguientes minutos registrados, la diferencia es significativa entre los resultados obtenidos para los diferentes foto catalizadores, sin embargo, cuando la degradación del colorante rebasó el 99%, lo cual ocurrió a partir de los 120°C para todos los foto catalizadores, no se registró diferencia significativa en ningún caso.

Cuando se degradó el azul de metileno, los resultados mostrados en la tabla (A6) muestran que solamente el minuto 30 no se registró una diferencia significativa en los resultados obtenidos con los diferentes foto catalizadores, este tiempo correspondió al final de la etapa de adsorción y el comienzo de la etapa de reacción, para todos los foto catalizadores se obtuvieron resultados muy semejantes en este tiempo. Para los siguientes minutos se determinó que existía diferencia significativa entre los diferentes resultados obtenidos, incluso en los últimos minutos de reacción (105°C y 120 °C), cuando la degradación del colorante era superior al 90%.

#### 4.10.2 Prueba Duncan

Se llevó a cabo una prueba Duncan con el fin de determinar cuáles de las medias de los resultados obtenidos con cada foto catalizador eran diferentes entre sí. En la tabla (A7) correspondiente al minuto 15, es posible observar que en la mayoría de los tiempos registrados la variación se debió a los valores obtenidos con los foto catalizadores en presencia de peróxido de hidrógeno. En el minuto 30 (tabla A8) solamente los foto catalizadores con hierro en presencia de peróxido de hidrógeno y el foto catalizador con 0.5% de Au en presencia de peróxido de hidrógeno presentaron diferencia significativa con los resultados del foto catalizador con 2% de Au sin peróxido de hidrógeno. En los minutos 45 (tabla A9) y 60 (tabla A10) los resultados de la prueba Duncan muestran que cuando se utilizaron los foto catalizadores en presencia de peróxido de hidrogeno sus resultados diferían de la mayoría de los resultados obtenidos cuando no se utilizó el peróxido. En los minutos 75 (tabla A11) y 90 (tabla A12) la mayoría de los resultados son diferentes entre sí, esto ocurrió cuando la degradación del colorante ya estaba muy avanzada (mayor al 50%). Los resultados obtenidos en los minutos 105 (tabla A13) y 120 (tabla A14) y 130 (tabla A15) no presentaron diferencia significativa, con excepción de los resultados obtenidos con los colorantes que degradaron más lentamente al azul de metileno (los que contenían 2% de Au con y sin peróxido de hidrógeno, 1% de Fe con y sin peróxido de hidrógeno, así como los que contenían 0.5% de Fe con 1.5% de Au con y sin peróxido de hidrógeno).

En el caso del azul de metileno, en la mayoría de los tiempos registrados la variación se debió a que los valores obtenidos en presencia de peróxido de hidrógeno diferían con la mayoría de los valores obtenidos cuando no se utilizó el peróxido de hidrógeno. En el minuto 30 (tabla A17), solamente presentaron valores significativamente diferentes los foto catalizadores con 0.25% de Fe, 0.5% de Fe, 0.5% de Au, 0.25% Fe, 1% Fe con respecto a los foto catalizadores con 2% de Au, 1.5%Au 0.5% de Fe, 1.5% de Au y 0.5% de Fe en presencia de peróxido de hidrógeno. En los minutos 45 (tabla A18), 60 (tabla A19) y 75 (tabla A20) los resultados de la prueba Duncan muestran que la mayoría de los resultados presentaban diferencia significativa. En el minuto 90 (tabla A21) gran parte de los resultados son iguales entre sí, esto ocurrió cuando la degradación del colorante ya era cercana al 99%, sin embargo, en el minuto 105 (tabla A22) la mayoría de los resultados vuelven a presentar diferencia significativa entre sí, probablemente debida a la contribución de la fase homogénea a la decoloración. En el minuto 120 (tabla A23) los resultados vuelven a ser significativamente idénticos entre sí, cuando la decoloración era mayor al 99.2%.

#### 4.11 Consumo de peróxido de hidrógeno

Éste fue uno de los parámetros que se tomaron en cuenta para la elección de los foto catalizadores con las mayores actividades catalíticas y un consumo de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) alto para evitar tener un contaminante al finalizar el tratamiento. En algunos experimentos se observó que al aumentar la cantidad de fotocatalizador se consumió mayor cantidad de peróxido de hidrógeno. Los resultados se muestran

en la Figura 4.46. Se puede observar que la concentración de peróxido de hidrógeno permanece sin tener una variación importante durante el proceso de decoloración con los catalizadores de Ti/TiO<sub>2</sub> impregnados por separado con 1.5% de oro y 0.5% de hierro, así como para los catalizadores impregnados simultáneamente con 0.5% de Fe y 1.5% de Au.

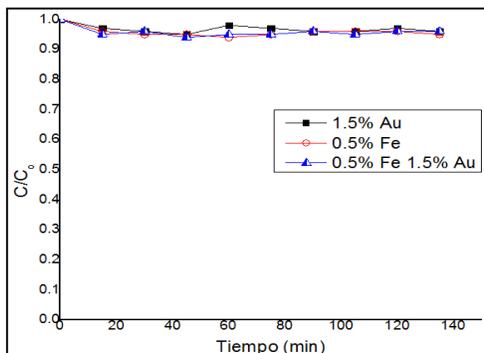


Figura 4.46 Consumo de peróxido de hidrógeno

#### 4.12 Contribución de la fase homogénea al proceso de decoloración

De acuerdo con los resultados del experimento, durante el proceso de decoloración, la concentración de iones de hierro en disolución no cambió significativamente. Estos resultados muestran que al final del experimento la cantidad de hierro desorbido fue de 0.1 mgL<sup>-1</sup> cuando se decoloró el anaranjado de metilo, mientras que, al concluir el experimento de decoloración del azul de metileno, la cantidad de hierro desorbido también fue de 0.1 mgL<sup>-1</sup> (figura 4.7). Estos resultados muestran que la mayoría del hierro debe permanecer en la superficie del foto catalizador, favoreciéndose de este modo la reacción en fase heterogénea.

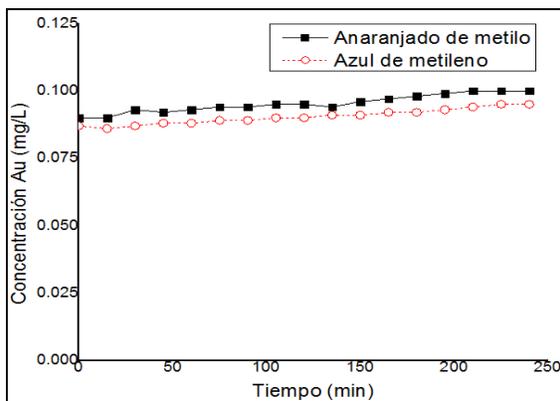


Figura 4.47 Concentración de iones de hierro en la decoloración homogénea del anaranjado de metilo y azul de metileno

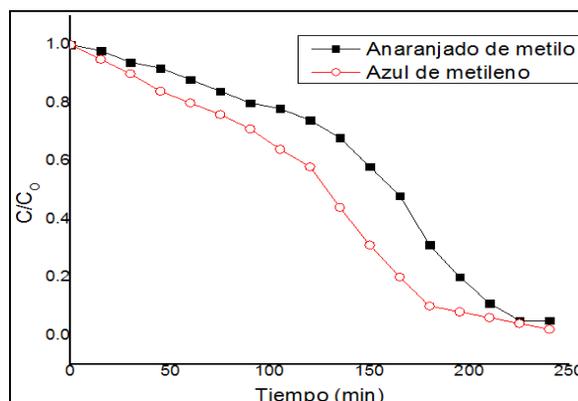


Figura 4.48 Decoloración del anaranjado de metilo y azul de metileno con hierro en fase homogénea

La decoloración del anaranjado de metilo se alcanzó en un 95% a los 240 min, mientras que la decoloración del azul de metileno se alcanzó alrededor del 98% en el mismo periodo de tiempo (figura 4.48). Comparando los resultados de la decoloración en fase heterogénea con los resultados de la decoloración en fase homogénea, se observa que la primera es la más importante, siendo un indicador

de que la mayoría de los iones hierro están fijados en el catalizador, mientras que hay poca cantidad de iones hierro disueltos libremente en la disolución.

En el caso de los iones del oro, durante el proceso de decoloración, su concentración permaneció casi constante. La cantidad de oro desorbido al finalizar el experimento de decoloración del anaranjado de metilo fue de  $0.1 \text{ mgL}^{-1}$ , mientras que cuando se concluyó la decoloración del azul de metileno la cantidad de oro desorbido fue de  $0.095 \text{ mgL}^{-1}$  (figura 4.49).

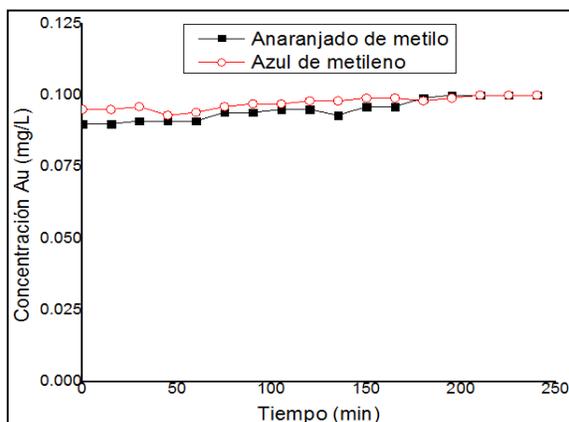


Figura 4.49 Concentración de iones de oro en fase homogénea en la decoloración del anaranjado de metilo y azul de metileno

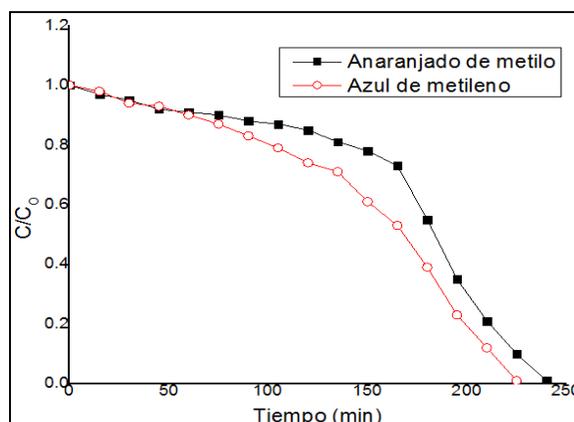


Figura 4.50 Decoloración del anaranjado de metilo y azul de metileno con iones de oro en fase homogénea

La decoloración del anaranjado de metilo se alcanzó a los 240 min, mientras que la decoloración del azul de metileno se alcanzó en un 98% a los 225 (figura 4.50). El aporte de la fotocatalisis en fase heterogénea es la más importante, siendo un indicador de que la mayoría de los iones oro están fijos en la superficie del catalizador, mientras que hay poca cantidad de dichos iones en la disolución para llevar a cabo la decoloración en fase homogénea.

#### 4.13 Comparación de la decoloración en fase homogénea y en fase heterogénea

Cuando se utilizó el catalizador  $\text{Au/Ti/TiO}_2$  con 1.5% de oro, por medio de la fotocatalisis heterogénea se logró decolorar la disolución de anaranjado de metilo en un tiempo de 95 minutos. Por otra parte, los iones de oro en disolución, por medio de la catálisis homogénea, decoloraron la disolución de anaranjado de metilo a los 240 min. De esta manera, el 100% de la decoloración por catálisis heterogénea, corresponde aproximadamente al 25% de la decoloración por catálisis homogénea (figura 4.51). En el caso del colorante azul de metileno, por medio de la catálisis heterogénea, la decoloración ocurrió a los 125 min, mientras que la decoloración por catálisis heterogénea se dio en un 98% a los 225 min. En este caso, el 100% de la decoloración por catálisis heterogénea corresponde aproximadamente con un 20% de la decoloración por catálisis homogénea (figura 4.52).

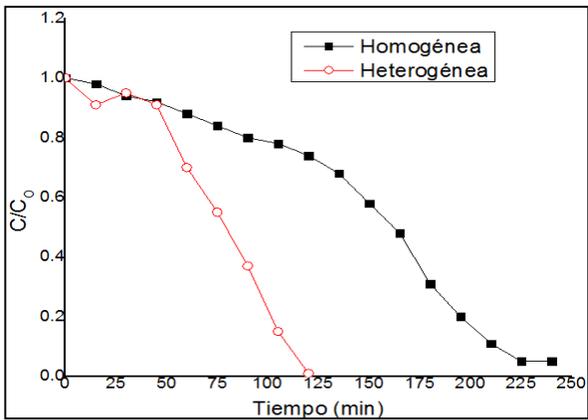


Figura 4.51 Decoloración homogénea y heterogénea del anaranjado de metilo con oro.

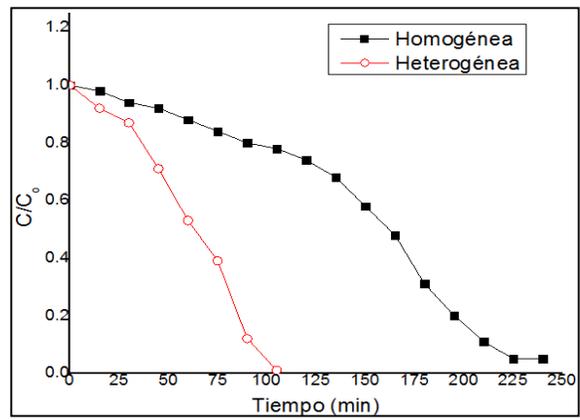


Figura 4.52 Decoloración homogénea y heterogénea del azul de metileno con oro.

Cuando se utilizó el catalizador  $\text{Fe/Ti/TiO}_2$  con 0.5% de hierro, por medio de la fotocatalisis heterogénea se logró decolorar la disolución de anaranjado de metilo en un tiempo de 105 min. Por otra parte, los iones de hierro en disolución, por medio de la catálisis homogénea, decoloraron la disolución de anaranjado de metilo a los 240 min. Puede observarse que el 100% de la decoloración por catálisis heterogénea corresponde a aproximadamente el 10% de la decoloración por catálisis homogénea (figura 4.53).

En el caso del colorante azul de metileno, por medio de la catálisis heterogénea, la decoloración ocurrió a los 95 min, mientras que la decoloración por catálisis homogénea se dio a los 240 min. Se observa que, el 100% de la decoloración por catálisis heterogénea corresponde aproximadamente con un 10% de la decoloración por catálisis homogénea (figura 4.54).

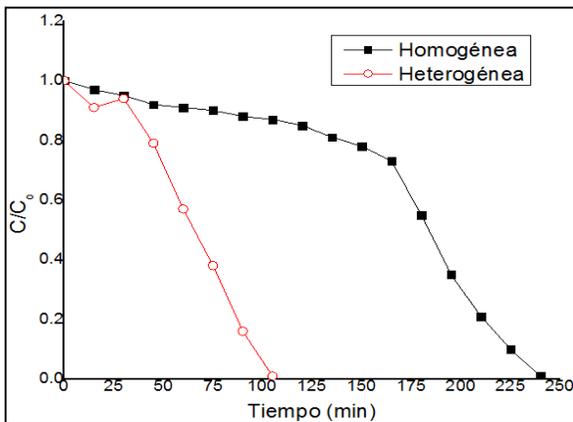


Figura 4.53 Decoloración homogénea y heterogénea del anaranjado de metilo con hierro.

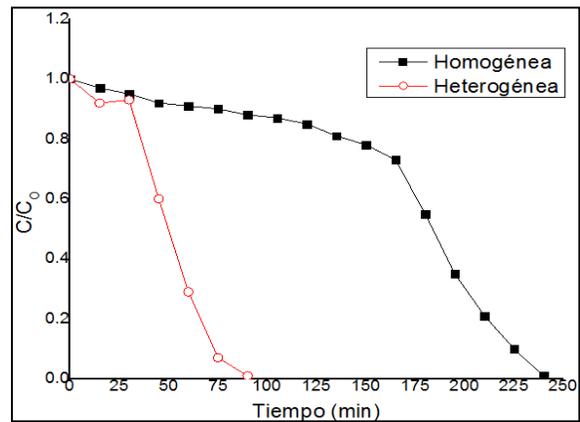


Figura 4.54 Decoloración homogénea y heterogénea del azul de metileno con hierro.

#### 4.14 Isotermas de adsorción aparente

Debido a que todas las reacciones resultantes se llevan a cabo en la superficie del catalizador (Allen y col., 2004) es importante determinar la isoterma de adsorción aparente de los foto catalizadores y así obtener los parámetros cinéticos involucrados. Los experimentos de las isotermas de adsorción aparente para los catalizadores se hicieron a una temperatura de 28°C, a un valor de pH 3.0 para el sistema, la cantidad de catalizador permaneció constante en 0.3 g y el volumen de disolución de la muestra problema fue de 150 mL. El sistema permaneció en agitación constante durante dos horas de experimentación. Para obtener los diferentes puntos en el equilibrio de las isotermas de adsorción, se modificaron únicamente las concentraciones del colorante en la disolución y fueron las siguientes: 1, 2, 5, 10, 15 y 20 mg L<sup>-1</sup>.

El sistema se mantuvo en completa oscuridad, no se adicionó el agente oxidante. Se inició preparando la disolución del anaranjado de metilo con la concentración a emplear. Se tomó el valor inicial de la concentración a través de la medición de la absorbancia en un espectrofotómetro. Se agregó el catalizador y se comenzó con el proceso de adsorción tomando muestras cada quince minutos para ser analizadas con el mismo espectrofotómetro para determinar la cantidad de colorante en disolución en equilibrio, así como la cantidad de colorante adsorbido por gramo de catalizador en el equilibrio. Para obtener los parámetros cinéticos se empleó el modelo de Langmuir que describe la adsorción en monocapa del colorante sobre la superficie del catalizador:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max}C_{eq}K}{1 + C_{eq}K} \quad (ec. 4.2)$$

Dónde:

$\Gamma_{max}$  es la cantidad máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador

$C_{eq}$  es la cantidad de colorante en solución en el equilibrio

K es la constante de equilibrio.

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros cinéticos cuando se decoloró el anaranjado de metilo.

**Tabla 4.4** Parámetros de las isotermas de adsorción para los catalizadores utilizados en la decoloración del anaranjado de metilo

Concentración en equilibrio (mgL <sup>-1</sup> )	Catalizadores					
	Au/Ti/Ti <sub>2</sub> (1.5% Au)		Fe/Ti/TiO <sub>2</sub> (0.5% Fe)		Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub> (0.5% Fe, 1.5% Au)	
	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )
0	0	0	0	0	0	0
1	0.6946	0.1527	0.7344	0.1328	0.7648	0.1436
2	1.4839	0.2805	1.5274	0.2363	1.6114	0.2473
5	3.8034	0.5983	4.0536	0.4732	4.0184	0.4869
10	7.9617	1.0094	8.5648	0.9175	8.6114	0.8743
15	12.1614	1.4193	13.0218	1.2891	13.4118	1.2341
20	16.5411	1.7294	16.8678	1.5661	17.235	1.3825

En las Figuras 4.55 y 4.56 se pueden apreciar las diferentes isotermas de adsorción aparente para los materiales a 28°C.

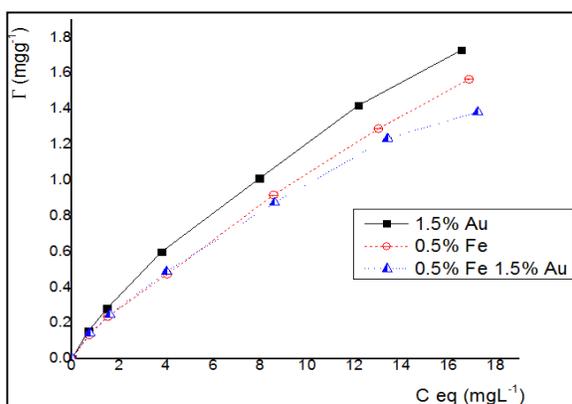


Fig. 4.55 Isotermas de adsorción aparente de los catalizadores utilizados en la decoloración de anaranjado de metilo.

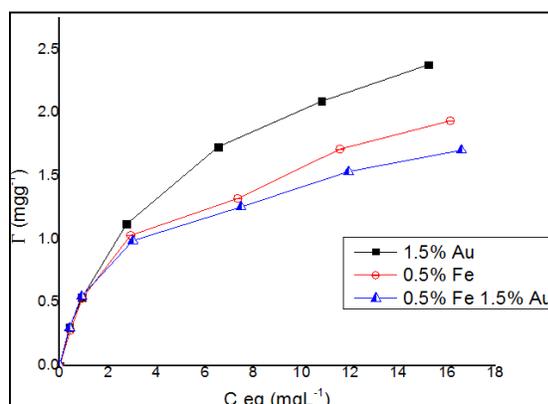


Fig. 4.56 Isotermas de adsorción aparente de los fotocatalizadores utilizados en la decoloración de azul de metileno.

En la tabla 4.5 se muestran los parámetros de las isotermas de adsorción obtenidos para los foto catalizadores utilizados en la decoloración del azul de metileno.

**Tabla 4.5** Parámetros de las isotermas de adsorción para los catalizadores utilizados en la decoloración del azul de metileno

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Catalizadores					
	Au/Ti/Ti <sub>2</sub>		Fe/Ti/TiO <sub>2</sub>		Fe-Au/Ti/TiO <sub>2</sub>	
	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Γ (mgg <sup>-1</sup> )
0	0	0	0	0	0	0
1	0.4016	0.2992	0.4422	0.2789	0.4048	0.2976
2	0.9238	0.5381	0.9332	0.5334	0.9054	0.5473
5	2.7636	1.1182	2.9398	1.0301	3.0262	0.9869
10	6.5412	1.7294	7.3578	1.3211	7.4914	1.2543
15	10.8214	2.0893	11.5776	1.7112	11.9318	1.5341
20	15.2412	2.3794	16.1298	1.9351	16.595	1.7025

Empleando el modelo de Langmuir linealizado se obtuvieron los valores de la concentración máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador y el valor de su constante de equilibrio.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{K\Gamma_{max}} \left( \frac{1}{C_{eq}} \right) + \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad (ec. 4.3)$$

Conociendo los valores de C<sub>eq</sub> y Γ se obtuvo la inversa de cada valor y se graficó para cada foto catalizador, para después aplicar una regresión lineal a los datos. Se obtuvo la ecuación de la recta y se sustituyeron los datos conocidos calculando el

valor de la constante de equilibrio para cada sistema (K) y la cantidad máxima de colorante adsorbido por gramo de catalizador ( $\Gamma_{max}$ ). Estos datos se presentan en las Tablas 4.6 y 4.7.

**Tabla 4.6** Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los fotocatalizadores utilizados en la decoloración del anaranjado de metilo

Materiales	K (Lmg <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{max}$ (mgg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
1.5% Au	0.1016	2.277	0.9967
0.5% Fe	0.0994	1.91	0.9933
0.5% Fe 1.5% Au	0.1198	1.6675	0.9919

**Tabla 4.7** Constantes cinéticas de la ecuación de Langmuir para los fotocatalizadores utilizados en la decoloración del azul de metileno

Materiales	K (Lmg <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{max}$ (mgg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
1.5% Au	0.3407	2.4377	0.9948
0.5% Fe	0.356	2.0646	0.9977
0.5% Fe 1.5% Au	0.5242	1.6971	0.9979

Para los materiales de oro se presenta una adsorción mayor de colorante sobre su superficie en comparación con los materiales de hierro. En la decoloración del anaranjado de metilo, el material con 1.5% de Au y 0.5% de Fe presenta el mayor valor de constante en equilibrio indicando que es más estable la adsorción que sucede en su superficie, seguido de los materiales con 1.5% de Au y 0.5% de Fe, en ese orden. Los valores de correlación para los materiales son aceptables.

Para la decoloración del azul de metileno los materiales con 0.5% de Fe y 1.5% de Au presentaron las mayores constantes de equilibrio, seguidos de los materiales con 0.5% y 1.5% de Au, en ese orden. En la decoloración de los dos colorantes, el mayor valor para  $\Gamma_{max}$  se obtuvo para los foto catalizadores con 1.5% de Au.

#### 4.15 Cinética de decoloración.

Los catalizadores con 1.5% de Au presentaron la actividad catalítica más alta. En la decoloración del anaranjado de metilo y del azul de metileno, los resultados mostraron que los procesos de decoloración siguieron un pseudo orden uno de reacción.

Tabla no 4.8. Parámetros cinéticos de la decoloración del anaranjado de metilo.

Fotocatalizador	Pseudo orden de reacción	Constante aparente de decoloración (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
1.5% Au	Uno	0.0405	0.9892
0.5% Fe	Uno	0.0330	0.9887
0.5% Fe 1.5% Au	Uno	0.0305	0.9873

Tabla no 4.9. Parámetros cinéticos de decoloración del azul de metileno.

Fotocatalizador	Pseudo orden de reacción	Constante aparente de decoloración (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
1.5% Au	Uno	0.0437	0.991
0.5% Fe	Uno	0.03823	0.8992
0.5% Fe 1.5% Au	Uno	0.0356	0.9933

En la decoloración del anaranjado de metilo, los catalizadores de Au/Ti/TiO<sub>2</sub> decoloraron la disolución en 120 min, presentando una constante aparente de

decoloración igual a  $0.0405 \text{ min}^{-1}$  y un coeficiente de correlación de 0.9892 por lo que fueron los que presentaron mejores resultados. Para la decoloración del azul de metileno los mejores resultados fueron obtenidos con el material con 1.5% de Au, que logró la decoloración a los 90 minutos, teniendo para la constante aparente de decoloración un valor de  $0.0405 \text{ min}^{-1}$ , y un coeficiente de correlación de 0.991.

## 5 Conclusiones

- Se sintetizaron los foto catalizadores por el método sol-gel para elaborar el soporte de Ti/TiO<sub>2</sub> y se impregnaron con oro, hierro y oro con hierro por el método de la urea para tener más control del tamaño de partícula de los metales.
- El soporte modificado Ti/TiO<sub>2</sub>, se encuentra en mayor proporción en fase cristalina anatasa, la cual presentó un patrón de difracción de rayos X con máximos de difracción  $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$ ; mientras que presentó planos cristalinos hkl en: (101), (004), (200), (105), (204), (220) y (215). Los máximos de difracción de menor intensidad en  $2\Theta = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52, 56.95$  y  $64.01$  fueron obtenidos para la forma cristalina rutilo, cuyos planos cristalinos fueron: (110), (111), (210), (310), (112). Mediante la espectroscopía UV- Vis se determinó que los materiales sintetizados originan una banda entre los 300 y 350 nm que corresponden a la presencia de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, confirmando así su presencia en los foto catalizadores sintetizados. El tamaño de las partículas metálicas de oro y hierro en el catalizador depende del tratamiento térmico, las propiedades del soporte y el punto isoeléctrico durante el depósito (*DPU*).
- Hay formación de enlaces de -Ti-O-Au- y -Ti-O-Ti-Au en la estructura del óxido de titanio al llevarse a cabo sustituciones de Ti<sup>4+</sup> por Au<sup>3+</sup>. El estado de oxidación del oro que predomina en la superficie del catalizador es el de Au<sup>0</sup>. Un mayor porcentaje del metal en estado metálico favorece las condiciones de reacción, pues actúa como oxidante. El porcentaje de Au<sup>0</sup> en la superficie del catalizador no disminuye significativamente durante la reacción de oxidación. Por lo que se concluye que su estado de oxidación se conserva a lo largo del proceso catalítico.
- Es posible realizar la decoloración foto catalítica heterogénea del azul de metileno y el anaranjado de metilo empleando foto catalizadores de Au/Ti/TiO<sub>2</sub>, Fe/Ti/TiO<sub>2</sub> y Fe-Au/Ti/TiO<sub>2</sub>.
- La decoloración del anaranjado de metilo con radiación UV y en presencia de peróxido de hidrógeno, utilizando los catalizadores con 1.5% de oro, se logró a los 105 minutos. Para los catalizadores con 0.5% de hierro la decoloración se logró a los 105 minutos. Cuando se utilizaron los catalizadores impregnados con 1.5% de oro y 05% de hierro la decoloración se consiguió a los 105 minutos.

- En la decoloración del anaranjado de metilo con radiación UV, sin la presencia de peróxido de hidrógeno, el mejor desempeño para lograr la decoloración, se obtuvo cuando se utilizaron los catalizadores impregnados con 1.5% de oro, los cuales lograron dicha decoloración a los 120 minutos. Los catalizadores impregnados con 0.5% de hierro obtuvieron la decoloración a los 105 minutos. Finalmente, los catalizadores impregnados con 1.5% de oro y 0.5% de hierro ocasionaron la decoloración a los 105 minutos.
- En la foto degradación del azul de metileno utilizando peróxido de hidrógeno, se obtuvo mejor rendimiento cuando se utilizaron los catalizadores con 1.5% de oro, logrando la decoloración a los 95 minutos. Los catalizadores impregnados con 0.5% de hierro ocasionaron la decoloración a los 105 minutos. Cuando se utilizaron los catalizadores con 1.5% de oro y 0.5% de hierro la decoloración ocurrió a los 105 minutos.
- Cuando no se utilizó peróxido de hidrógeno la degradación del azul de metileno, los catalizadores con 1.5% de oro lograron la decoloración a los 105 minutos. Cuando se utilizaron los catalizadores impregnados con 0.5% de hierro la decoloración ocurrió a los 105 minutos. Por último, los catalizadores que impregnados con 1.5% de oro y 0.5% de hierro lograron la decoloración a los 105 minutos.
- Cuando se agregó el peróxido de hidrógeno como agente oxidante, no se consumió a lo largo de los experimentos, pero favorece la velocidad de decoloración de los diferentes catalizadores.
- Se determinó que en las decoloraciones llevadas a cabo predominó la fotocatalisis heterogénea, lo cual es un indicador de que la mayoría de los iones hierro están fijados en el catalizador, mientras que comparativamente, hay poca cantidad de iones hierro disueltos libremente en la disolución.

## **6 Perspectivas para estudios futuros**

- Sintetizar soportes con diferentes óxidos metálicos y diferentes métodos.
- Utilizar diferentes metales y óxidos metálicos solos o en combinaciones entre ellos, para depositar la fase activa y evaluar su actividad foto catalítica, para lograr una mejor relación eficiencia-costo.
- Realizar la foto decoloración de diferentes colorantes con los catalizadores sintetizados.
- Realizar análisis de los productos intermedios que se forman durante la foto degradación de los colorantes.

## 7. Bibliografía

Arias-Loaiza, G.E. 2013. *Degradación foto catalítica del colorante textil modelo Azul Reactivo 69*. Tesis de Maestría en Ciencias (Ciencias Químicas). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Barrera-Andrade, J.M. 2011. *Preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio impregnados con hierro (TiO<sub>2</sub>/Fe) empleando un compuesto modelo en disolución acuosa*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S. 2005. *Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors*. Water Res. 39: 487-493.

Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E. 1938. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal American Chemistry Society. 60, 309.

Bokarev, S.; Bokareva, O.; Kühn, O. 2015. *A theoretical perspective on charge transfer in photocatalysis*. Universität Rostock, Institut für Physik, Universitätsplatz 3, 18055 Rostock, Germany Coordination Chemistry Reviews 304–305 (2015) 133–145

Dvoranová D., Brezová V., Mazúra M., Malati M. 2002. *Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. 37:91–105.

Etac heri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. y Pillai, S.C. 2015. *Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25, pp. 1-29.

Flores, E.; Juárez, M.; Quiroz, C. 2008. Manual de Prácticas de Química Analítica. Universidad Autónoma Metropolitana, pp. 34-39.

García-Ballesteros, S., Mora, M., Vicente, R., Sabater, C., Castillo, M.A., Arques, A. y Amat, A.M. 2016. *Gaining further insight into photo-Fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry*. Chemical Engineering Journal, 288, pp. 126-136.

Girish, S.; Gomathi. L. 2011. *Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics*. The journal of physical chemistry A, 115, 13211-13241.

Gordillo-Cruz, E. 2012. *Estudio de la degradación de un colorante modelo usando un sistema fotocatalítico heterogéneo (Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) seguido de un sistema de humedales artificiales (Phragmites australis)*. Tesis de Maestría en Ciencias

(Especialidad Biotecnología y Bioingeniería). Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación y Estudios Avanzados, IPN. México D.F. México.

Guivarch, E.; Trevin, S.; Lahitte, C.; Oturan. M. 2003. *Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process*. Environmental Chemistry Letters. 1: 38-44

Harlang, C. B.; Liu Y.; Gordivska, O.; Fredin, L.; Ponseca, C.; Huang Ping. 2015. *Iron sensitizer converts light to electrons with 92% yield*, DOI:10.1038/NCHEM.2365.

Haruta, M. 2002. *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. Applied Catalysis A. 6, 102 – 115.

Hugon, A.; Kolli, N. y Louis, C. 2010. *Advances in the preparation of supported goldcatalysts: Mechanism of deposition, simplification of the procedures and relevance of the elimination of chlorine*. Journal of Catalysis. 274, 239-250.

Huang, H., Quan, Y.-Y., Wang, X.-P. y Chen, T.-S. 2016. *Gold Nanoparticles of Diameter 13 nm Induce Apoptosis in Rabbit Articular Chondrocytes*. Nanoscale Research Letters, 11, art. 249.

Karimi, B., Rajaei, M.S., Koulivand, A. y Soltani, R.D.C. 2014. *Performance evaluation of advanced Fe degrees/Fe+2/Fe+3/H2O2 process in the reduction of nitrate and organic matter from aqueous solution*. Desalination and Water Treatment, 52, pp. 6240-6248.

Kerkez, O. y Boz, I. (2015). *Photodegradation of Methylene Blue with Ag2O/ TiO2 under Visible Light: Operational Parameters*. Chemical Engineering Communications, 202, pp. 534-541.

Kukovecz, À., 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.

Lacombe, S. y Pigot, T. 2016. *Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: preparation, properties and applications in environmental and health fields*. Catalysis Science and Technology, 6, pp. 1571-1592.

Lázaro-Navas, S., Prashar, S., Fajardo, M., Gómez-Ruiz, S., 2015. *Visible light-driven photocatalytic degradation of the organic pollutant methylene blue with hybrid palladium-fluorine-doped titanium oxide nanoparticles*. J. Nanoparticle Res. 17, 94.

Litter M. I. 1999. *Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems*. Applied Catalysis B: Environmental. 23:89–114.

López, F.; Rojas, R.; Alexander, F.; Galindo, A.; Balankin, A. y Buljan, J. 2004b. *Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides*. Solid State Chem. 177, 1873.

Ma, Y., et al. 2014. *Titanium dioxide-Based nanomaterials for photocatalytic fuel generations*. Chem. Rev. 114 (19) 9987–10043.

Maciel, S.; Sant'Anna, R.; Dezotti, F. 2004. *Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions*. Chemosphere. 57: 711-719

Mazille, F., Schoettl, T., Pulgarin, C. 2009a. *Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH*. Appl. Catal. B: Environ. 89: 635-644.

Mazille, F., Lopez, A., Pulgarin, C. 2009b. *Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxide supported on fluorocarbon films: Part 2: Long-term stability and influence of reaction parameters on photoactivated degradation of pollutants*. Appl. Catal. B: Environ. 90: 321-329.

Mazille, F., Schoettl, T., Pulgarin, C. 2009. *Synergistic effect of TiO<sub>2</sub> and iron oxide supported on fluorocarbon films. Part 1: Effect of preparation parameters on photocatalytic degradation of organic pollutant at neutral pH*. Appl. Catal. B: Environ. 89:635-644.

Mesa, M., Sierra, L., Guth, J.L. 2008. *Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions*. Micropor. Mesopor. Mat. 112: 338-350.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, consultado en octubre de 2018, página electrónica: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.

Orozco-Cerros, S.L.; Barrera-Andrade, J.M.; Valverde-Aguilar, G.; García-Macedo, J.A.; Ríos-Enríquez, M.A.; Durán-de-Bazúa, M.C. 2010. *Decoloración foto catalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de titanio dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)*. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ, México) 25(2): 113-121.

Orozco, S.L., Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Serrano, B., Suárez-Parra, R., Hernández-Pérez, I. 2008. *Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo -dye reactive blue 69 using photoassisted Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems*. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 198: 144-149.

Pérez Osorio, G. 2004. *Estudio de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>) O<sub>2</sub> preparados por el método sol-gel para la oxidación de CO*. Tesis de doctorado, CICESE. 115. Ciudad, México.

Salinas-Juárez, M.G. 2011. *Evaluación de los sistemas de biofiltración y humedales para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil*. Tesis de Maestría en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Brückner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H. y Claus, P. 2002. *Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions*. *Catalysis Today*. 72, 63–78.

Skoog, K.; Holler, F. y Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Ed. McGraw-Hill. 13, 298-595. México, D.F.

Tongon W., Chawengkijwanich C., Chiarakorn S., 2014, *Visible light responsive Ag/TiO<sub>2</sub>/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique*, *Superlattices and Microstructures* 69, 108-121.

Valencia, S.; Marín, J.; Restrepo, G. 2011. *Effect of pH on the Photocatalytic Degradation of Natural Organic Matter*. *Información Tecnológica* Vol. 22(5) ,57-66

Vijayan, P., Mahendiran, C., Suresh, C., Shanthi, K. 2009. *Photocatalytic activity of iron doped nanocrystalline titania for the oxidative degradation of 2,4,6 - trichlorophenol*. *Catal. Today* 141:220-224.

Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y, Chang Ch-Y. 1999. *Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution*. *Appl. Catal. B: Environ.* 21:1-8.

Wang, M.C., Lin, H.J., Yang, T.S. 2009. *Characteristics and optical properties of iron ion (Fe<sup>3+</sup>)-doped titanium oxide thin films prepared by a sol-gel spin coating*. *J. Alloy. Compd.* 473: 394-400.

Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, R. y Louis, C. 2002. *Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>*. *The Journal of Physical Chemistry B.* 106, 7634-7642

## Apéndice A. Resultados del tratamiento estadístico

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por triplicado para cada tiempo ensayado.

Tabla A.1 Anaranjado de metilo sin decolorar por los diferentes foto catalizadores cuando no se utilizó peróxido de hidrógeno

Tiempo (min)	Ensayo	0.5% Au	1.5% Au	2% Au	0.25% Fe	0.5% Fe	1% Fe	1.5%Au 0.5%Fe
15	1	0.92	0.91	0.92	0.94	0.93	0.91	0.93
	2	0.95	0.9	0.92	0.94	0.93	0.92	0.92
	3	0.95	0.91	0.92	0.94	0.93	0.92	0.92
	Media	0.94	0.9067	0.92	0.94	0.93	0.9167	0.9233
	Desviación estándar	0.0173	0.0058	0	0	0	0.0058	0.0058
30	1	0.94	0.94	0.92	0.96	0.92	0.95	0.95
	2	0.93	0.93	0.91	0.95	0.93	0.95	0.96
	3	0.96	0.93	0.94	0.96	0.95	0.94	0.93
	Media	0.9433	0.9333	0.9233	0.9567	0.9333	0.9467	0.9467
	Desviación estándar	0.0153	0.0058	0.0153	0.0058	0.0153	0.0058	0.0153
45	1	0.87	0.79	0.78	0.89	0.87	0.91	0.82
	2	0.87	0.8	0.79	0.89	0.87	0.9	0.53
	3	0.86	0.79	0.78	0.88	0.86	0.89	0.79
	Media	0.8667	0.7933	0.7833	0.8867	0.8667	0.9	0.7133
	Desviación estándar	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.01	0.1595
60	1	0.72	0.57	0.62	0.71	0.6	0.7	0.81
	2	0.74	0.56	0.67	0.7	0.5	0.72	0.51
	3	0.73	0.55	0.67	0.71	0.4	0.7	0.49
	Media	0.73	0.56	0.6533	0.7067	0.5	0.7067	0.6033
	Desviación estándar	0.01	0.01	0.0289	0.0058	0.1	0.0115	0.1793
75	1	0.58	0.38	0.47	0.62	0.33	0.55	0.3
	2	0.55	0.37	0.49	0.61	0.3	0.54	0.31
	3	0.56	0.36	0.45	0.62	0.29	0.53	0.32
	Media	0.5633	0.37	0.47	0.6167	0.3067	0.54	0.31
	Desviación estándar	0.0153	0.01	0.02	0.0058	0.0208	0.01	0.01
90	1	0.35	0.16	0.24	0.4	0.15	0.37	0.1
	2	0.37	0.15	0.28	0.42	0.13	0.35	0.14
	3	0.3	0.14	0.2	0.4	0.14	0.34	0.13
	Media	0.34	0.15	0.24	0.40667	0.14	0.3533	0.1233
	Desviación estándar	0.03606	0.01	0.04	0.01155	0.01	0.0153	0.0208
105	1	0.1	0.1	0.09	0.12	0.1	0.15	0.08
	2	0.1	0.2	0.1	0.11	0.1	0.14	0.1
	3	0.14	0.19	0.11	0.12	0.12	0.12	0.1
	Media	0.1133	0.1633	0.1	0.1167	0.1067	0.1367	0.0933
	Desviación estándar	0.0231	0.0551	0.01	0.0058	0.0115	0.0153	0.0115
120	1	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08
	2	0.09	0.09	0.09	0.1	0.09	0.09	0.08
	3	0.1	0.091	0.09	0.1	0.08	0.08	0.09
	Media	0.0933	0.087	0.0867	0.0967	0.0833	0.0867	0.0833
	Desviación estándar	0.0058	0.0061	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058
135	1	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	2	0.09	0.09	0.08	0.09	0.08	0.07	0.07
	3	0.09	0.09	0.07	0.09	0.08	0.07	0.07
	Media	0.0833	0.0867	0.0767	0.0867	0.08	0.0733	0.0733
	Desviación estándar	0.0115	0.0058	0.0058	0.0058	0	0.0058	0.0058

Tabla A.2 Anaranjado de metilo sin decolorar por los diferentes foto catalizadores cuando se utilizó peróxido de hidrógeno

Tiempo (min)	Ensayo	0.5% Au	1.5% Au	2% Au	0.25% Fe	0.5% Fe	1% Fe	1.5%Au 0.5%Fe
15	1	0.94	0.91	0.93	0.93	0.94	0.95	0.95
	2	0.95	0.92	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
	3	0.93	0.93	0.93	0.94	0.93	0.93	0.93
	Media	0.94	0.92	0.9333	0.9367	0.9367	0.94	0.94
	Desviación estándar	0.01	0.01	0.0058	0.0058	0.0058	0.01	0.01
30	1	0.95	0.92	0.94	0.95	0.96	0.97	0.89
	2	0.96	0.94	0.95	0.95	0.95	0.97	0.96
	3	0.96	0.94	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
	Media	0.9567	0.9333	0.9467	0.9500	0.9533	0.9633	0.9333
	Desviación estándar	0.0058	0.0115	0.0058	0.0000	0.0058	0.0115	0.0379
45	1	0.81	0.79	0.88	0.88	0.76	0.86	0.7
	2	0.79	0.77	0.87	0.87	0.72	0.85	0.72
	3	0.77	0.76	0.85	0.88	0.71	0.81	0.7
	Media	0.79	0.7733	0.8667	0.8767	0.73	0.84	0.7067
	Desviación estándar	0.02	0.0153	0.0153	0.0058	0.0265	0.0265	0.0115
60	1	0.51	0.56	0.52	0.6	0.6	0.61	0.55
	2	0.49	0.55	0.54	0.55	0.61	0.63	0.54
	3	0.45	0.51	0.55	0.56	0.62	0.62	0.51
	Media	0.4833	0.54	0.5367	0.57	0.61	0.62	0.5333
	Desviación estándar	0.0306	0.02646	0.01528	0.02646	0.01	0.01	0.0208
75	1	0.41	0.41	0.39	0.43	0.42	0.5	0.37
	2	0.36	0.4	0.39	0.41	0.4	0.55	0.35
	3	0.34	0.41	0.4	0.39	0.42	0.54	0.32
	Media	0.37	0.4067	0.3933	0.41	0.4133	0.53	0.3467
	Desviación estándar	0.0361	0.0058	0.0058	0.0200	0.0115	0.0265	0.0252
90	1	0.2	0.2	0.2	0.12	0.28	0.26	0.12
	2	0.2	0.19	0.19	0.15	0.25	0.28	0.11
	3	0.19	0.16	0.17	0.14	0.24	0.23	0.1
	Media	0.1967	0.1833	0.1867	0.1367	0.2567	0.2567	0.11
	Desviación estándar	0.0058	0.0208	0.0153	0.0153	0.0208	0.0252	0.01
105	1	0.11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	2	0.11	0.08	0.1	0.11	0.1	0.1	0.1
	3	0.1	0.09	0.1	0.1	0.11	0.09	0.09
	Media	0.1067	0.09	0.1	0.1033	0.1033	0.0967	0.0967
	Desviación estándar	0.0058	0.01	1.70E-17	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058
120	1	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09
	2	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08
	3	0.08	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08
	Media	0.0833	0.0833	0.0867	0.0833	0.0867	0.0833	0.0833
	Desviación estándar	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058
135	1	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08
	2	0.09	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07
	3	0.07	0.08	0.07	0.09	0.07	0.08	0.07
	Media	0.0767	0.0767	0.0733	0.0833	0.0767	0.08	0.0733
	Desviación estándar	0.0115	0.0058	0.0058	0.0115	0.0058	0	0.0058

Tabla A.3 Azul de metileno sin degradar por los diferentes foto catalizadores, sin utilizar peróxido de hidrógeno

Tiempo (min)	Ensayo	0.5% Au	1.5% Au	2% Au	0.25% Fe	0.5% Fe	1% Fe	1.5%Au 0.5%Fe
15	1	0.9	0.92	0.93	0.9	0.96	0.92	0.93
	2	0.91	0.92	0.92	0.89	0.95	0.92	0.94
	3	0.97	0.91	0.9	0.88	0.96	0.9	0.94
	Media	0.94	0.9067	0.92	0.94	0.93	0.9167	0.9233
	Desviación estándar	0.0173	0.0058	0	0	0	0.0058	0.0058
30	1	0.91	0.96	0.95	0.91	0.92	0.94	0.92
	2	0.9	0.97	0.96	0.9	0.93	0.93	0.92
	3	0.91	0.95	0.93	0.93	0.9	0.92	0.91
	Media	0.9433	0.9333	0.9233	0.9567	0.9333	0.9467	0.9467
	Desviación estándar	0.0153	0.0058	0.0153	0.0058	0.0153	0.0058	0.0153
45	1	0.77	0.87	0.8	0.81	0.71	0.74	0.79
	2	0.78	0.87	0.89	0.9	0.72	0.73	0.81
	3	0.76	0.86	0.84	0.85	0.73	0.7	0.8
	Media	0.77	0.8667	0.8433	0.8533	0.72	0.7233	0.8
	Desviación estándar	0.01	0.0058	0.0451	0.0451	0.01	0.0208	0.01
60	1	0.64	0.6	0.63	0.61	0.47	0.51	0.62
	2	0.63	0.61	0.61	0.6	0.5	0.52	0.63
	3	0.62	0.62	0.63	0.64	0.49	0.53	0.62
	Media	0.63	0.61	0.6233	0.6167	0.4867	0.52	0.6233
	Desviación estándar	0.01	0.01	0.0115	0.0208	0.0153	0.01	0.0058
75	1	0.35	0.31	0.4	0.46	0.21	0.33	0.47
	2	0.34	0.32	0.49	0.44	0.23	0.34	0.48
	3	0.33	0.31	0.5	0.4	0.27	0.35	0.46
	Media	0.34	0.3133	0.4633	0.4333	0.2367	0.34	0.47
	Desviación estándar	0.01	0.0058	0.0551	0.0306	0.0306	0.01	0.01
90	1	0.15	0.1	0.19	0.19	0.09	0.19	0.2
	2	0.14	0.11	0.20	0.17	0.87	0.16	0.19
	3	0.13	0.14	0.22	0.18	0.88	0.15	0.18
	Media	0.14	0.1167	0.2033	0.18	0.6133	0.1667	0.19
	Desviación estándar	0.01	0.0208	0.0153	0.01	0.4532	0.0208	0.01
105	1	0.1	0.01	0.06	0.07	0.01	0.08	0.03
	2	0.09	0.021	0.07	0.05	0.019	0.082	0.032
	3	0.08	0.022	0.09	0.07	0.02	0.07	0.031
	Media	0.09	0.0177	0.0733	0.0633	0.0163	0.0773	0.031
	Desviación estándar	0.01	0.0067	0.0153	0.0115	0.0055	0.0064	0.001
120	1	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.01
	2	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.01
	3	0.008	0.008	0.008	0.008	0.006	0.007	0.012
	Media	0.0077	0.0073	0.0077	0.0077	0.0063	0.0077	0.0107
	Desviación estándar	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0012

Tabla A.4 Azul de metileno sin decolorar por los diferentes foto catalizadores cuando se utilizó peróxido de hidrógeno

Tiempo (min)	Ensayo	0.5% Au	1.5% Au	2% Au	0.25% Fe	0.5% Fe	1% Fe	1.5%Au 0.5%Fe
15	1	0.9	0.92	0.93	0.89	0.92	0.93	0.92
	2	0.89	0.93	0.92	0.9	0.92	0.93	0.91
	3	0.91	0.91	0.91	0.88	0.91	0.92	0.92
	Media	0.9000	0.9200	0.9200	0.8900	0.9167	0.9267	0.9167
	Desviación estándar	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0058	0.0058	0.0058
30	1	0.91	0.96	0.95	0.9	0.87	0.95	0.94
	2	0.9	0.95	0.95	0.9	0.88	0.94	0.93
	3	0.89	0.94	0.93	0.92	0.86	0.95	0.93
	Media	0.9567	0.9333	0.9467	0.95	0.9533	0.9633	0.9333
	Desviación estándar	0.0058	0.0115	0.0058	0.0000	0.0058	0.0115	0.0379
45	1	0.77	0.87	0.8	0.71	0.71	0.81	0.66
	2	0.77	0.86	0.81	0.72	0.72	0.82	0.67
	3	0.75	0.85	0.79	0.71	0.71	0.83	0.68
	Media	0.7633	0.86	0.8	0.7133333333	0.71333	0.82	0.67
	Desviación estándar	0.0115	0.01	0.01	0.005773503	0.0058	0.01	0.01
60	1	0.64	0.6	0.63	0.6	0.53	0.62	0.53
	2	0.63	0.61	0.62	0.6	0.52	0.63	0.53
	3	0.62	0.59	0.62	0.64	0.54	0.61	0.54
	Media	0.63	0.6	0.6233	0.6133	0.53	0.62	0.5333
	Desviación estándar	0.01	0.01	0.0058	0.0231	0.01	0.01	0.0058
75	1	0.35	0.31	0.4	0.5	0.39	0.4	0.35
	2	0.34	0.31	0.41	0.51	0.4	0.42	0.36
	3	0.33	0.32	0.42	0.52	0.41	0.43	0.35
	Media	0.34	0.3133	0.41	0.51	0.4	0.4167	0.3533
	Desviación estándar	0.01	0.0058	0.01	0.01	0.01	0.0153	0.0058
90	1	0.15	0.1	0.19	0.26	0.12	0.19	0.11
	2	0.16	0.19	0.18	0.26	0.13	0.2	0.12
	3	0.15	0.17	0.17	0.25	0.14	0.18	0.11
	Media	0.1533	0.1533	0.18	0.2567	0.13	0.19	0.1133
	Desviación estándar	0.0058	0.0473	0.01	0.0058	0.01	0.01	0.0058
105	1	0.1	0.01	0.06	0.05	0.01	0.04	0.01
	2	0.11	0.012	0.05	0.04	0.012	0.048	0.01
	3	0.1	0.014	0.052	0.047	0.011	0.04	0.012
	Media	0.1033	0.012	0.054	0.0457	0.011	0.0427	0.0107
	Desviación estándar	0.0058	0.002	0.0053	0.0051	0.001	0.0046	0.0012
120	1	0.007	0.006	0.01	0.008	0.006	0.007	0.007
	2	0.006	0.005	0.009	0.007	0.007	0.008	0.008
	3	0.007	0.006	0.009	0.007	0.006	0.007	0.007
	Media	0.0067	0.0057	0.0093	0.0073	0.0063	0.0073	0.0073
	Desviación estándar	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006

Tabla A. 5 Hipótesis nulas e hipótesis alternas contrastadas en la prueba de Análisis de Varianza (ANOVA) para los diferentes tiempos ensayados cuando se decoloró el anaranjado de metilo

Tiempo (min)	$F_c$	Valor crítico ( $F_t$ )	Criterio	Hipótesis nula ( $H_0$ )	Hipótesis alterna ( $H_1$ )	Decisión	Conclusión
15	5,62	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo Remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 15 min de ensayo
30	1,09	2,08	$F_c < F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo Remanente	Ho se acepta	No existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 30 min de ensayo
45	6,65	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo Remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 45 min de ensayo
60	5,62	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo Remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 60 min de ensayo
75	85,4	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 75 min de ensayo
90	60,7	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 90 min de ensayo
105	3,57	2,08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 105 min de ensayo
120	1,5	2,08	$F_c < F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	Ho se acepta	No existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 120 min de ensayo
135	1,4	2,08	$F_c < F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de anaranjado de metilo remanente	Ho se acepta	No existe diferencia significativa en la cantidad remanente de anaranjado de metilo (AM) a los 135 min de ensayo

Tabla A. 6 Hipótesis nulas e hipótesis alternas contrastadas en la prueba de Análisis de Varianza (ANOVA) para los diferentes tiempos ensayados cuando se decoloró el azul de metileno

Tiempo (min)	$F_c$	Valor crítico ( $F_t$ )	Criterio	Hipótesis nula ( $H_0$ )	Hipótesis alterna ( $H_1$ )	Decisión	Conclusión
15	8.8	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 15 min de ensayo
30	1.96	2.08	$F_c < F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se acepta	No existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 30 min de ensayo
45	32.03	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 45 min de ensayo
60	47.82	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 60 min de ensayo
75	39.39	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul e metileno a los 75 min de ensayo
90	3.13	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 90 min de ensayo
105	59.45	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 105 min de ensayo
120	11.62	2.08	$F_c > F_t$	$H_0$ : No existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	$H_1$ : Si existe diferencia significativa en la cantidad de azul de metileno remanente	Ho se rechaza	Existe diferencia significativa en la cantidad remanente de azul de metileno a los 120 min de ensayo

Tabla A.7 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí a los 15 minutos

	1.5 % Au	1 % Fe	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1.5%Au 0.5%Fe	0.5 % Fe	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	0.5 % Au
1.5% Au		=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1% Fe			=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au					=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe						=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe							=	=	=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	=	=	=
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												=	=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>													=	=
0.25% Fe														=
0.5% Au														

Tabla A.8 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 30 minutos

	2 % Au	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1.5 % Au	0.5 % Au	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe	1 % Fe	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2% Au		=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Fe					=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
1.5% Au						=	=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Au							=	=	=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe									=	=	=	=	=	=
1% Fe										=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	=
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												=	=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>													=	=
0.25% Fe														=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														

Tabla A.9 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 45 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%A u 0.5%Fe	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	0.5 % Au	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	1 % Fe
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe			=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au						=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	=	=	=	≠	≠
1.5% Au								=	=	=	=	=	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	=	=	=
0.5% Fe											=	=	=	=
0.5% Au												=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>													=	=
0.25% Fe														=
1% Fe														

Tabla A.10 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 60 minutos

	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%A u 0.5%Fe	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1 % Fe	0.25 % Fe	0.5 % Au
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe			=	=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
1.5% Au							=	=	=	=	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe									=	=	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	≠	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	≠	≠	≠
2% Au												=	≠	≠
1% Fe													=	≠
0.25% Fe														=
0.5% Au														

Tabla A.11 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 75 minutos

	0.5 % Fe	1.5%A u 0.5%Fe	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 % Fe	0.5 % Au	0.25 % Fe
0.5% Fe		=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe			≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au					=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	≠	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										≠	≠	≠	≠	≠
2% Au											≠	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												=	=	≠
1% Fe													=	≠
0.5% Au														≠
0.25% Fe														

Tabla A.12 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 90 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%A u 0.5%F e	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1.5 % Au	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au	1 % Fe	0.2 5% Fe
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe			=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe					=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au						=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									≠	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au										=	=	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												≠	≠	≠
0.5% Au													≠	≠
1% Fe														≠
0.25% Fe														

Tabla A.13 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 105 minutos

	1.5% Au	1.5%Au 0.5%Fe	1.5%Au 0.5%Fe	1% Fe	2% Au	2% Au	0.5% Fe	0.25 % Fe	0.5% Au	0.5% Fe	0.5% Au	0.25 % Fe	1% Fe	1.5% Au
1.5% Au		=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe				=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
1% Fe					=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
2% Au						=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
2% Au							=	=	=	=	=	=	≠	≠
0.5% Fe								=	=	=	=	=	=	≠
0.25% Fe									=	=	=	=	=	≠
0.5% Au										=	=	=	=	≠
0.5% Fe											=	=	=	≠
0.5% Au												=	=	≠
0.25% Fe													=	≠
1% Fe														=
1.5% Au														

Tabla A.14 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 120 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe	0.5 % Fe	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 % Fe	2 % Au	1.5 % Au	0.5 % Au	0.2 5% Fe
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe							=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Fe								=	=	=	=	=	=	=
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	=	=	=
1% Fe											=	=	=	=
2% Au												=	=	=
1.5% Au													=	=
0.5% Au														=
0.25% Fe														

Tabla A.15 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración de anaranjado de metilo que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 135 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%A u 0.5%F e	1 % Fe	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au	0.2 5% Fe	1.5 % Au
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe				=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
1% Fe					=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	=	=
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	=	=	=	=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	=
2% Au									=	=	=	=	=	=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	=	=	=
0.5% Fe										=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	=
0.5% Au												=	=	=
0.25% Fe													=	=
1.5% Au														=

Tabla A.16 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 15 minutos

	0.25 % Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 % Fe	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	1.5%A u 0.5%F e	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	0.2 5% Fe	0.5 % Au
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au				=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1% Fe							=	=	=	=	=	=	=	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	=	=	≠
2% Au										=	=	=	=	≠
1.5%Au 0.5%Fe											=	=	=	=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>												=	=	=
0.5% Fe													=	=
0.25% Fe														=
0.5% Au														

Tabla A.17 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 30 minutos

	2% Au	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1.5 % Au	0.5 % Au	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%F e	1% Fe	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.2 5% Fe	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2% Au	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au				=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Fe					=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au						=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Au							=	=	=	=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe									=	=	=	=	=	=
1% Fe										=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	=
0.5% Fe												=	=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>													=	=
0.25% Fe														=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														=

Tabla A.18 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 45 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1% Fe	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au	1.5% Au 0.5% Fe	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 % Au	0.25 % Fe	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe					=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1% Fe						≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au								=	=	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe									=	=	≠	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	≠	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	≠	≠
2% Au												=	=	=
0.25% Fe													=	=
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														=
1.5% Au														=

Tabla A.19 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 60 minutos

	0.5 % Fe	1% Fe	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	0.25 % Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au 0.5%Fe	2% Au	0.5 % Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au
0.5% Fe		≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1% Fe			=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au							=	=	=	=	=	=	=	=
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	=	=
0.25% Fe									=	=	=	=	=	=
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	=	=	=
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	=
1.5%Au 0.5%Fe												=	=	=
2% Au													=	=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														=
0.5% Au														

Tabla A.20 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 75 minutos

	0.5 % Fe	1.5 % Au	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au	1% Fe	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	2% Au	1.5% Au 0.5%Fe	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0.5% Fe		≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au			=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au					=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1% Fe						=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	=	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	≠	≠	≠
0.25% Fe												=	=	≠
2% Au													=	≠
1.5%Au 0.5%Fe														≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														

Tabla A.21 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 90 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Au	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au 0.5% Fe	2% Au	0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au			=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Au					=	=	=	=	=	=	=	=	=	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	=	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	=	=	=	=	≠
1% Fe								=	=	=	=	=	=	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	=	=	=	=	≠
0.25% Fe										=	=	=	=	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>											=	=	=	≠
1.5%Au 0.5%Fe												=	=	≠
2% Au													=	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														≠
0.5% Fe														

Tabla A.22 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 105 minutos

	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5 % Fe	1.5 % Au	1.5% Au 0.5% Fe	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe	2 % Au	1% Fe	0.5 % Au	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe					=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5% Au						=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe							≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	≠	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>									=	≠	≠	≠	≠	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>										=	≠	≠	≠	≠
0.25% Fe											=	=	≠	≠
2% Au												=	≠	≠
1% Fe													=	≠
0.5% Au														=
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														

Tabla A.23 Resultados de la prueba Duncan para determinar los resultados de la decoloración del azul de metileno que son iguales o diferentes entre sí utilizando los diferentes foto catalizadores a los 120 minutos

	1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5% Fe	0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.25 % Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5 % Au	1 % Fe	0.2 5% Fe	2 % A u	0.5 % Au	2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5%Au 0.5%Fe
1.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			=	=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Fe				=	=	=	=	=	≠	≠	≠	≠	≠	≠
0.5% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					=	=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
1.5%Au 0.5%Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						=	=	=	=	=	=	=	≠	≠
1% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							=	=	=	=	=	=	≠	≠
0.25% Fe con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								=	=	=	=	=	≠	≠
1.5% Au									=	=	=	=	≠	≠
1% Fe										=	=	=	=	≠
0.25% Fe											=	=	=	≠
2% Au												=	=	≠
0.5% Au													=	≠
2% Au con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>														≠
1.5%Au 0.5%Fe														

## Apéndice B.

### Tablas de XRD

#### FICHAS DE XRD

#### TiO<sub>2</sub> Anatasa

21-1272		Wavelength= 1.54056									
TiO <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
		36.948	10	1	0	3	129.099	2	2	2	8
		37.99	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
		38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Anatase, syn		45.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Rad.: Cu		50.990	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Filter: Ni		55.900	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
d-spacing		62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
Cut off:		62.698	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, B2 (1969)		65.780	8	1	1	8	152.822	2	0	0	12
		70.309	8	2	2	0					
Sys: Tetragonal		74.929	<2	1	0	7					
S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)		75.929	10	2	1	5					
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134							
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:							
Ref: ibid.		80.725	<2	0	0	8					
		82.136	2	3	0	3					
		82.659	8	2	2	4					
		83.147	4	3	1	2					
Dr: 3.690		93.217	2	2	1	7					
Dm: 33/706: F <sub>20</sub> = 74(.0116, .35)		94.178	4	3	0	5					
Color: Colorless		95.199	4	3	2	1					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD		96.315	2	1	0	9					
Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Of Ti type. PSC: 112. Validated by calculated pattern. See ICSD 9952 (PDF 71-1169). Wgt: 79.90. Volume(CD): 136.31.		99.991	2	2	0	8					
		101.218	2	3	2	3					
		107.444	4	3	1	8					
		108.959	4	4	0	0					
		112.838	<2	3	0	7					
		113.857	2	3	2	5					
		114.904	2	4	1	1					

FICHAS DE XRD  
TiO<sub>2</sub> Rutilo

EI-1278		Wavelength= 1.54058			
TiO <sub>2</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.445	100	1	1	0
	30.065	50	1	0	1
	35.187	8	2	0	0
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1
	44.050	10	2	1	0
Ref: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54058 Filter: Mono $d$ -spc	54.322	60	2	1	1
Cut off: Int: Diffract. I/100: 3.60	55.040	20	2	2	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 89 (1969)	62.740	10	0	0	2
	64.038	10	3	1	0
	85.478	2	2	2	1
	88.000	20	3	0	1
Syn: Tetragonal S.G.: P4 <sub>2</sub> /mm (136)	89.768	12	1	1	2
a: 4.5932 b: c: 2.9592 A: C: 0.6142	72.468	2	3	1	1
Ref: Ibid.	74.469	1	[ 3	2	0 ]
	76.505	4	2	0	2
	79.519	2	2	1	2
	82.333	6	3	2	1
	84.258	4	4	0	0
	87.481	2	4	1	0
	89.255	6	2	2	2
	90.705	4	3	3	0
	95.272	6	4	1	1
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575	96.014	6	3	1	2
	97.173	4	4	2	0
	98.511	<1	[ 3	3	1 ]
Color: White	105.095	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 565. Pattern reviewed by Szyvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, North Dakota, USA. ICSD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile SuperGroup, IQ Group. Also called: URANIA-TUNGSTEN used as an internal stand. PSC: LPO. Validated by calculated pattern. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: RSRX=20.3, Disp=Std. VHN100=1132-1187. Wt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.	106.015	2	1	0	3
	109.400	2	1	1	3
	116.222	4	4	0	2
	117.520	4	6	1	0
	120.054	8	2	1	3
	122.783	8	4	3	1
	123.655	8	3	3	2
	131.841	8	4	2	2
	136.542	8	3	0	3
	140.044	12	5	2	1
	143.107	2	4	4	0
	155.555	2	6	3	0