

**DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO Y VERDE DE MALAQUITA POR  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO  
DOPADO CON NITRÓGENO (N-TiO<sub>2</sub>) BAJO LUZ VISIBLE**

**JUAN SEBASTIAN BAICUE**

**DIRECTOR**

**HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ MSc. PhD**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y ESTADO SÓLIDO  
(GIFES)**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS  
QUÍMICA INDUSTRIAL  
PEREIRA  
2015**

**DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO Y VERDE DE MALAQUITA POR  
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO  
DOPADO CON NITRÓGENO (N-TiO<sub>2</sub>) BAJO LUZ VISIBLE**

**JUAN SEBASTIAN BAICUE**

**TRABAJO DE GRADO**  
**Requisito final para optar al título de Químico Industrial**

**DIRECTOR**

**HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ MSc. PhD**

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA  
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS  
QUÍMICA INDUSTRIAL  
2015**

**NOTA DE ACEPTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO:**

**DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO Y VERDE DE MALAQUITA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO (N-TiO<sub>2</sub>) BAJO LUZ VISIBLE.**

**Presentado por  
JUAN SEBASTIAN BAICUE**

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

**La nota de \_\_\_\_\_**

**Con la connotación de \_\_\_\_\_**

**Para constancia firmamos en la ciudad de Pereira hoy:**

**Director:  
Hoover Albeiro Valencia Sánchez**

\_\_\_\_\_

**Jurado:**

\_\_\_\_\_

***“Las ciencias aplicadas no existen,  
sólo las aplicaciones de la ciencia”.***

**Louis Pasteur**

***“La firme decisión demuestra que la fortuna  
no tiene ningún poder sobre ella”***

**Nicolás Maquiavelo**

***“Un científico debe tomarse la libertad de plantear  
cualquier cuestión, dudar de cualquier afirmación,  
de corregir errores”.***

**Julius Robert Oppenheimer**

## **DEDICATORIA**

*Quisiera dedicar este trabajo a la Divina Providencia que me otorgo de la fortaleza, la paciencia y la sabiduría para culminar con éxito este proyecto de investigación. A mis padres por su acompañamiento constate, ellos son quienes me dieron grandes enseñanzas y los principales protagonistas de este sueño alcanzado.*

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

Su director el Dr. Hoover Albeiro Valencia Sánchez, por su permanente acompañamiento y apropiadas indicaciones.

Al químico Luis Alfonso Salazar Guerrero, técnico del laboratorio de análisis instrumental de la Universidad del Quindío por su colaboración en el análisis del grado de mineralización de las muestras tomadas.

A la escuela de química de la UTP por su colaboración en el préstamo de los equipos necesarios para los análisis y en el suministro de los reactivos.

A la Universidad Tecnológica de Pereira por permitir una formación como profesionales de bien con calidad académica y humana.

## CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN .....	19
2. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.....	21
3. JUSTIFICACIÓN.....	22
4. ANTECEDENTES.....	23
5. OBJETIVOS.....	25
5.1. OBJETIVO GENERAL.....	25
5.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	25
6. MARCO TEÓRICO .....	26
6.1. Procesos avanzados de oxidación .....	26
6.2. Fotocatálisis: generalidades .....	29
6.2.1. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatálisis.....	30
6.2.1.1. Masa del catalizador:.....	30
6.2.1.2. Longitud de onda.....	30
6.2.1.3. pH.....	30
6.2.1.4. Agente oxidante.....	31
6.2.1.5. Temperatura.....	32
6.2.1.6. Adsorción .....	32
6.2.1.7. Naturaleza y concentración del contaminante (colorante).....	32
6.2.1.8. Flujo radiante.....	32
6.2.1.9. Rendimiento cuántico .....	33
6.3. Semiconductores .....	34
6.3.1. Par electrón – hueco .....	36
6.3.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos .....	36
6.3.3. Uniones p-n.....	38
6.3.4. La interfase semiconductor / solución .....	39
6.3.5. Transferencia electrónica fotoinducida en la interfase semiconductor / solución.....	40
6.4. Fotocatálisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> .....	43

6.6.	Preparación de semiconductores.....	48
6.6.1.	Método precursor polimérico (Pechini).....	48
7.	MATERIALES Y EQUIPOS.....	54
7.1.	Reactivos.....	54
7.2.	Materiales utilizados para la síntesis del N-TiO <sub>2</sub> .....	54
7.2.1.	Mortero de ágata.....	54
7.2.2.	Cámara de alta alúmina.....	55
7.2.3.	Mufla.....	55
7.3.	Realización del proceso de fotodegradación.....	56
7.5.	Seguimiento del proceso de mineralización en la fotodegradación de los colorantes.....	59
8.	METODOLOGÍA.....	60
8.1.	Dopaje del dióxido de titanio dopado con nitrógeno por el método de precursor polimérico (método de Pechini).....	60
8.1.2.	Síntesis del TiO <sub>1,1</sub> N <sub>0,6</sub> .....	60
8.2.	Proceso de degradación.....	62
8.2.1.	Diseño experimental del proceso de degradación.....	62
8.2.2.	Preparación de la solución madre del azul de metileno y verde de malaquita.....	63
8.2.3.	Determinación de la longitud de onda máxima de absorción de los colorantes.....	63
8.2.4.	Preparación de la curva de calibración.....	63
8.2.5.	Fotodegradación con lámpara.....	64
8.2.6.	Fotodegradación solar.....	64
8.2.7.	Determinación del porcentaje de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.....	65
8.2.8.	Determinación de la cinética de la reacción.....	65
8.3.	Medición del grado de mineralización.....	65
8.3.1.	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO).....	66
8.3.1.1.	Preparación de la curva de calibración de patrón ftalato ácido de potasio.....	66
8.3.1.2.	Medición de la demanda química de oxígeno (DQO).....	66
8.3.2.	Determinación del carbono orgánico total (COT).....	67
9.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68



9.1.	Dopaje del dióxido de titanio con nitrógeno .....	68
9.2.	Evaluación del proceso de fotodegradación con el dióxido de titanio dopado con nitrógeno .....	69
9.2.1.	Determinación de la longitud de onda de absorción de los colorantes. 69	
9.2.2.	Curva de calibración para el azul de metileno.....	69
9.2.3.	Curva de calibración para el verde de malaquita.....	71
9.2.4	Degradación asistida por lámpara. ....	73
9.2.4.1.	Degradación del azul de metileno.....	73
9.2.4.2.	Degradación del verde de malaquita .....	73
9.2.4.3.	Porcentajes de degradación de ambos colorantes. ....	73
9.2.4.4	Evaluación de las mejores condiciones de degradación para el azul de metileno y el verde de malaquita .....	73
9.2.4.5.	Evaluación del catalizador dopado frente a otros catalizadores .....	82
9.2.4.6.	Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del azul de metileno con diferentes catalizadores. ....	85
9.2.4.7.	Estudio de la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.....	85
9.2.5.	Degradación del azul de metileno y verde de malaquita asistido por radiación solar. ....	91
9.2.5.1.	Resultados del proceso de degradación solar de los colorantes en estudio.....	91
9.2.5.2.	Determinación de la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita asistida por radiación solar. ....	93
9.2.6.	Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización del azul de metileno y verde de malaquita.....	98
9.2.6.1.	Curva de calibración para la determinación de la demanda química de oxígeno.....	98
9.2.6.2	Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización de los colorantes en el reactor artesanal asistido por lámpara. ....	99
9.2.6.3	Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización de los colorantes en el reactor artesanal asistido por radiación solar. ....	100
10.	CONCLUSIONES .....	103
11.	RECOMENDACIONES .....	104
12.	BIBLIOGRAFIA .....	105
13.	TABLA DE ANEXOS.....	113

## INDICE DE ILUSTRACIONES

	Pág.
Ilustración 1 . Proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras (31).....	34
Ilustración 2 . Bandas típicas a 0 K (32). .....	35
Ilustración 3. Donación de electrones desde un nivel donador hacia la banda de conducción. Tipo n (37). .....	37
Ilustración 4. Aceptación de electrones de banda de valencia en un nivel aceptor, con la resultante creación de huecos en la banda de valencia. Semiconductor tipo p (38). .....	38
Ilustración 5. Unión p-n, a) sin difusión de carga; b) portadores de carga después de la difusión (39). .....	39
Ilustración 6. Esquema de la variación del potencial en la interfase semiconductor / solución (41). .....	40
Ilustración 7. Huecos fotogenerados en una capa empobrecida en un semiconductor n(42). .....	41
Ilustración 8 . Diagrama de niveles de energía, indicando las posiciones energéticas de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0. La localización de la banda de valencia es medida del poder de oxidación de los huecos fotogenerados; así la banda de conducción es una medida del poder de reducción de los electrones fotoexcitados (44). .....	42
Ilustración 9. Fases cristalinas del dióxido de titanio (52). .....	44
Ilustración 10. Espectro de absorción ultravioleta – visible de las fases cristalinas del óxido de titanio (50).....	45
Ilustración 11. Diagrama simplificado del proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras de TiO <sub>2</sub> (5) .....	46
Ilustración 12. Dopaje de TiO <sub>2</sub> con nitrógeno. A) estructura del nitrógeno sustitucional e intersticial. B) efectos del dopaje sobre la energía de banda prohibida (57).....	47
Ilustración 13. Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: (a) Esterificación, (b) poliesterificación (60). .....	48
Ilustración 14. Estructura molecular del azul de metileno(64).....	50
Ilustración 15. Estructura molecular del verde de malaquita (13). .....	51
Ilustración 16. Esquema del espectro electromagnético (68). .....	52
Ilustración 17. Mortero de ágata. ....	55
Ilustración 18. Cámara de alta alúmina.....	55
Ilustración 19. Mufla.....	56
Ilustración 20. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación del azul de metileno y verde de malaquita (izquierda) y proceso de reacción llevado a cabo (derecha) .....	57
Ilustración 21. Reactor fotocatalítico construido y la lámpara utilizada en la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.....	57

Ilustración 22. Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, modelo UV 1700 .....	58
Ilustración 23. Espectrofotómetro UV-Vis marca Génesis, modelo UV 20.....	58
Ilustración 24. Analizador de Carbono Orgánico total TOC, marca Shimadzu, modelo Vcsh .....	59
Ilustración 25. Diagrama de flujo para el proceso de síntesis de los polvos de TiO <sub>2</sub> .....	62
Ilustración 26. Curva de calibración del azul de metileno .....	70
Ilustración 27. Curva de calibración del verde de malaquita.....	72
Ilustración 28. Gráfica del efecto principal de la concentración de colorante en el porcentaje de degradación del azul de metileno.....	74
Ilustración 29. Gráfica del efecto principal de la concentración de catalizador en el porcentaje de degradación del azul de metileno.....	74
Ilustración 30. Gráfica del efecto principal del pH en el porcentaje de degradación del azul de metileno. ....	75
Ilustración 31. Gráfica del efecto principal de la concentración de colorante en el porcentaje de degradación del verde de malaquita. ....	75
Ilustración 32. Gráfica del efecto principal de la concentración de catalizador en el porcentaje de degradación del verde de malaquita. ....	76
Ilustración 33. Gráfica del efecto principal del pH en el porcentaje de degradación del verde de malaquita.....	76
Ilustración 34 . Gráfica de la interacción [Azul de metileno] – [catalizador] .....	77
Ilustración 35. Gráfica de la interacción [Azul de metileno] – pH.....	77
Ilustración 36. Gráfica de la interacción [catalizador] – pH .....	78
Ilustración 37. Gráfica de interacción [verde de malaquita] – [catalizador]. ....	78
Ilustración 38. Gráfica de interacción [verde de malaquita] – pH.....	79
Ilustración 39. Gráfica de interacción [catalizador] - pH.....	79
Ilustración 40 . Gráfica de Pareto para el porcentaje de degradación del azul de metileno .....	80
Ilustración 41. Gráfica de Pareto para el porcentaje de degradación del verde de malaquita. ....	81
Ilustración 42. Cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con diferentes catalizadores. ....	83
Ilustración 43. Cinética de la degradación fotocatalítica del verde de malaquita con diferentes catalizadores. ....	84
Ilustración 44. Gráfica de la relación entre la concentración del azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal. ....	87
Ilustración 45. Gráfica de la relación entre la concentración del verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal. ....	87
Ilustración 46. Gráfica de la relación entre el logaritmo natural de la concentración de azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal. ....	88
Ilustración 47. Gráfica de la relación entre el logaritmo natural de la concentración de verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal. ....	88
Ilustración 48. Gráfica de la relación entre el inverso de la concentración de azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.....	89

Ilustración 49. Gráfica de la relación entre el inverso de la concentración de verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal. ....	89
Ilustración 50. Gráfica del comportamiento de la concentración de azul de metileno en el reactor solar. ....	94
Ilustración 51. Gráfica del comportamiento de la concentración de verde de malaquita en el reactor solar. ....	94
Ilustración 52. Gráfica del comportamiento del $\ln [AM]$ con el tiempo en el reactor solar. ....	95
Ilustración 53. Gráfica del comportamiento del $\ln [VM]$ con el tiempo en el reactor solar. ....	95
Ilustración 54. Gráfica del comportamiento del $1/[AM]$ con el tiempo en el reactor solar. ....	96
Ilustración 55. Gráfica del comportamiento del $1/[VM]$ con el tiempo en el reactor solar. ....	96
Ilustración 56. Curva de calibración del Oxígeno. ....	99

## INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Potenciales redox referidos al electrodo normal de hidrogeno (23). .....	26
Tabla 2. Procesos avanzados de oxidación (25). .....	28
Tabla 3. Nombre de variables utilizados en la ley de Beer .....	52
Tabla 4. Reactivos empleados en el proceso de síntesis del TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno.....	54
Tabla 5. Cantidades de reactivo necesarios para la síntesis de TiO <sub>1,1</sub> N <sub>0,6</sub> y TiO <sub>2</sub> sin agente dopante. ....	60
Tabla 6 . Rango experimental y niveles de las variables de proceso independientes para la degradación del azul de metileno. ....	63
Tabla 7. Rango experimental y niveles de las variables de proceso independientes para la degradación del verde de malaquita. ....	63
Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del dióxido de titanio con nitrato de amonio. ....	68
Tabla 9. Longitud de onda de absorción del azul de metileno y verde de malaquita .....	69
Tabla 10. Patrones para la curva de calibración del azul de metileno. ....	69
Tabla 11. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del azul de metileno. ....	70
Tabla 12 . Patrones para la curva de calibración del verde de malaquita.....	71
Tabla 13. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del verde de malaquita. ....	72
Tabla 36. Porcentaje de degradación del azul de metileno de los ensayos realizados con diferentes productos. ....	83
Tabla 37 . Porcentaje de degradación del verde de malaquita de los ensayos realizados con diferentes productos. ....	83
Tabla 44. Datos obtenidos en el ensayo de determinación de cinética para la degradación de azul de metileno. ....	86
Tabla 45. Datos obtenidos en el ensayo de determinación de cinética para la degradación de verde de malaquita.....	86
Tabla 46 Resumen de las regresiones lineales de las graficas .....	90
Tabla 47. Degradación del azul de metileno con catalizador dopado asistido por luz solar en un reactor artesanal.....	92
Tabla 48. Degradación del verde de malaquita con catalizador dopado asistido por luz solar en un reactor artesanal.....	92
Tabla 49 . Datos del proceso de degradación del azul de metileno sin catalizador. ....	93
Tabla 50. Datos del proceso de degradación del verde de malaquita sin catalizador.....	93
Tabla 51. Datos de los porcentajes de degradación de los ensayos realizados. ...	93
Tabla 52. Resumen de las regresiones lineales de las graficas .....	97

Tabla 53 . Patrones para la curva de calibración del Oxígeno para medición de la DQO.....	98
Tabla 54. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del oxígeno....	99
Tabla 55. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de azul de metileno en el reactor artesanal.....	100
Tabla 56. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de verde de malaquita en el reactor artesanal.....	100
Tabla 57. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno en el reactor artesanal.....	100
Tabla 58. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de verde de malaquita en el reactor artesanal. ....	100
Tabla 59. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de azul de metileno en el reactor solar.....	101
Tabla 60. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de verde de malaquita en el reactor solar.....	101
Tabla 61. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno en el reactor solar.....	101
Tabla 62. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de verde de malaquita en el reactor solar. ....	101

## TABLA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 2. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 1 .....	113
Anexo 3. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 2 .....	113
Anexo 4. . Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 3 .....	114
Anexo 5. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 4 .....	114
Anexo 6. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 5 .....	114
Anexo 7. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 6 .....	115
Anexo 8. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 7 .....	115
Anexo 9. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 8 .....	116
Anexo 10. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 9 .....	116
Anexo 11. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 1 .....	116
Anexo 12. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 2 .....	117
Anexo 13. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 3 .....	117
Anexo 14. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 4 .....	118
Anexo 15. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 5 .....	118
Anexo 16. Porcentaje de degradación del azul de metileno de los ensayos realizados a diferentes condiciones. ....	118
Anexo 17. Porcentaje de degradación del verde de malaquita de los ensayos realizados a diferentes condiciones. ....	119
Anexo 18. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo con catalizador sintetizado sin dopar. ....	119
Anexo 19. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo con catalizador sintetizado sin dopar. ....	120
Anexo 20. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo con TiO <sub>2</sub> comercial. ....	120
Anexo 21. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo con TiO <sub>2</sub> comercial. ....	120

Anexo 22. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo sin catalizador. ....	121
Anexo 23. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo sin catalizador. ....	121
Anexo 24. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y catalizador sin dopar. ....	121
Anexo 25. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y catalizador sin dopar. ....	121
Anexo 26. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y TiO <sub>2</sub> comercial. ....	122
Anexo 27. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del verde de malaquita entre catalizador dopado y TiO <sub>2</sub> comercial. ....	122
Anexo 28. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y ensayo sin catalizador. ....	122
Anexo 29. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del verde de malaquita entre catalizador dopado y ensayo sin catalizador. ....	123



## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se degradaron mediante fotocatalisis heterogénea dos compuestos utilizados comúnmente como colorantes; azul de metileno y verde de malaquita usando dióxido de titanio dopado con nitrógeno sintetizado mediante el método del precursor polimérico (método de Pechini). En el proceso se encontró que después de realizar un análisis de varianzas ANOVA multifactorial para los porcentajes de degradación con combinaciones para el azul de metileno de pH (3, 6 y 9) y el verde de malaquita de pH (4, 7 y 10), concentración de colorante (6, 9 y 12 mg/L) y concentración de catalizador N-TiO<sub>2</sub> (0,2, 0,4 y 0,6 g/L) que a pH 3, 6 mg/L de azul de metileno y 0,6 g/L de N-TiO<sub>2</sub> y pH 4, 6 mg/L de verde de malaquita y 0,6 g/L de de N-TiO<sub>2</sub> se obtuvieron las mejores degradaciones primarias (71,285% y 90,508% respectivamente) en un reactor artesanal con una lámpara TG-LED 036 Cricon de 50 W de luz visible y evaluado espectrofotométricamente a 664 nm para el azul de metileno y a 617 nm para el verde de malaquita; en la extrapolación de estas condiciones al reactor solar se obtuvo una degradación primaria del 96,658 % para el azul de metileno en 60 minutos (radiación solar promedio de 537,67 W/m<sup>2</sup>) y del 93,744 % para el verde de malaquita en 30 minutos durante un día soleado con poca nubosidad (radiación solar promedio 428,43 W/m<sup>2</sup>). Por otro lado, las pruebas químicas para evaluar el grado de mineralización se obtuvieron porcentajes promedios de 42,116 % para el azul de metileno y 65,596% para el verde de malaquita. Para los ensayos en el reactor solar los porcentajes de mineralización fueron del 51,62% para el azul de metileno y del 35,31% para el verde de malaquita. Estos resultados evidencian que durante los procesos de degradación en el reactor artesanal de los dos colorantes al final de 3 horas de proceso permanecen compuestos intermediarios de los cuales se puede interpretar como un mayor índice de toxicidad con respecto a la solución inicial

## ABSTRACT

In the present investigation, two dyes were degraded by heterogeneous photocatalysis; methylene blue and malachite green using Titanium dioxide doped with nitrogen synthesized by the method of polymer precursor. In this process using multifactorial analyses of variance (ANOVA) it was found the degradation percentages with combinations Methylene blue pH (3, 6 and 9) and malachite green pH (4, 7 and 10) Concentration of dye (6, 9 and 12 mg / L) Concentration of N-TiO<sub>2</sub> catalyst (0.2, 0.4 and 0.6 g / l) pH 3, 6 mg / l of methylene blue and 0.6 g / l of N-TiO<sub>2</sub> and pH 4, 6 mg / L malachite green and 0.6 g / L of N-TiO<sub>2</sub> best primary degradations (71.285% and 90.508% were obtained respectively) in a craft reactor with a lamp LED TG 036 Cricon with 50 W of power and evaluated spectrophotometrically for methylene blue (664 nm) and for malachite green (617 nm); on extrapolation of these conditions the solar reactor degradation to 96.658% of methylene blue in 60 minutes (537.67 solar radiation W / m<sup>2</sup>) and to 93.744% of malachite green was obtained in 30 minutes during a sunny day (solar radiation 428.43 W / m<sup>2</sup>). Furthermore, chemical tests to evaluate the degree of mineralization of 42.116 % average percentages for methylene blue and 65.596 % for malachite green were obtained. For tests in the solar reactor mineralization rates were 51.62 % for the methylene blue and 35.31 % for malachite green. These results show that during the degradation processes in the artisanal reactor of the two dyes at the end of three hours of process remain intermediate compounds which can be interpreted as a higher rate of toxicity with respect to the initial solution

## 1. INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es aproximadamente 1,3886 millones de  $\text{Km}^3$ , de los cuales el 97.5 % es agua salada y solo el 2.5%, o 35 millones de  $\text{Km}^3$ , es agua dulce, de esta cantidad alrededor del 70% no disponible para el consumo humano porque se encuentra en los glaciares, en la nieve y el hielo. Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, solo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. La mayor parte de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva (1).

Teniendo en cuenta lo anterior, las actividades de extracción y manufactura de productos, tanto agrícolas como industrial, generan un significativo número de contaminantes tóxicos (orgánicos e inorgánicos) difíciles de degradar, los cuales son liberados al ambiente como vertidos líquidos contaminando aguas superficiales y subterráneas. Estas aguas son destinadas a fuentes naturales como al consumo humano (2). En este sentido, uno de los problemas ambientales más difíciles de controlar es la contaminación causada por la presencia de colorantes en aguas residuales. Estas aguas han sido un problema debido a tintes muy tóxicos y resistentes a la biodegradabilidad presentes en ellas.

Por su parte, las técnicas tradicionales para remover estos compuestos coloreados, están basadas en procesos de precipitación química, adsorción con carbón activado, desorción con aire, ultrafiltración, intercambio iónico y degradación utilizando agentes biológicos, etc. Sin embargo, dichos procesos tienen la principal desventaja de ser métodos no destructivos (excepto la degradación por métodos biológicos) y su acción está limitada a la transferencia del contaminante desde una fase acuosa a otra que resulta también contaminada, provocando la persistencia del problema (3).

Actualmente existen una serie de alternativas tecnológicas a los métodos tradicionales para eliminar compuestos orgánicos peligrosos (tintes, pesticidas, hidrocarburos), entre estas tecnologías se encuentran, los procesos avanzados de oxidación (PAOs). Tales procesos están basados en la generación de especies radicalarias libres, tales como radicales hidroxilo. Estos radicales son altamente reactivos y oxidan una gamma muy amplia de contaminantes rápida y no selectivamente. Los productos finales en su mayoría son dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua (mineralización). Estos procesos generalmente van acompañados de radiación UV como fuente de energía. La principal ventaja de estos procesos es degradar compuestos orgánicos incluso a bajas concentraciones, siendo considerados como alternativas limpias dentro de los PAOs (3–5). Uno de estos procesos es la fotocatalisis heterogénea, en la cual, un semiconductor (fotocatalizador) utiliza la radiación (UV y/o visible) para generar

suficientes radicales hidroxilo para degradar toda la materia orgánica presente hasta la mineralización.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en agua, debido a su alta fotosensibilidad y fotoestabilidad, así como por su toxicidad nula y bajo costo. Sin embargo, no debe olvidarse que la actividad desempeñada fotocatalíticamente por el  $\text{TiO}_2$  está ligada fuertemente a sus propiedades físicas tales como estructura cristalina, área superficial, tamaño de partícula, forma de partícula, formación conglomerados, etc. (6).

La principal desventaja del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador es que su activación solo se alcanza en el intervalo de la luz ultravioleta ( $\lambda < 387$ ). Por tal motivo, con  $\text{TiO}_2$  puro, menos del 5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre se puede utilizar en procesos de fotocatalisis (7). Teniendo en cuenta lo anterior, se opta por mejorar la eficiencia del uso del  $\text{TiO}_2$  para lograr su activación con luz visible, (la radiación visible constituye cerca del 45-50% de la energía solar). El camino elegido para lograr la activación del fotocatalizador es dopar con nitrógeno (N- $\text{TiO}_2$ ), este dopaje modifica la energía del ancho de la brecha (band gap) del catalizador(8).

Por lo tanto, el alcance de este trabajo de grado fue degradar mediante fotocatalisis heterogénea (utilizando N- $\text{TiO}_2$ , sintetizado por el método de Pechini y utilizando como agente dopante nitrato de amonio), dos colorantes orgánicos (azul de metileno y verde de malaquita), variando pH, concentración de colorante y concentración de catalizador para así encontrar las condiciones óptimas de degradación, realizar lecturas de COT y DQO para medir el grado de mineralización y posteriormente realizar pruebas en un reactor heliofotocatalítico artesanal (método muy utilizado para este fin).

## 2. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

Muchos de los contaminantes arrojados a las aguas de los ríos, lagunas y mares son compuestos orgánicos, nocivos para la vida, y requieren para su eliminación un tratamiento especial, adicional a los que ya se tienen establecidos por medio de la biorremediación (9). En la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira se utiliza diariamente ciertos compuestos para el desarrollo de prácticas enfocadas al aprendizaje de los estudiantes además de la investigación en los diferentes grupos; Como consecuencia de esto, se genera una gran cantidad de residuos acuosos de carácter tóxico y contaminante, que en su mayoría son de naturaleza orgánica.

El azul de metileno es un colorante que tiene gran importancia tanto en fines académicos como en otras ramas de las ciencias como la medicina (antiséptico y cicatrizante interno). También se utiliza como colorante en las tinciones para la observación en el microscopio, y para teñir resultados en los laboratorios. La sustancia al ser suministrada al cuerpo por cualquier medio genera confusión, hiperactividad, problemas de memoria, espasmos musculares, sudoración excesiva, escalofríos o temblores, diarrea, problemas con la coordinación y fiebre; no debe de ser vertido a los efluentes y a las fuentes naturales sin un tratamiento previo para su eliminación parcial o total (10).

El verde de malaquita es un es un biocida utilizado ampliamente en la industria de la acuicultura mundial, y es altamente eficaz contra protozoos y hongos importantes(11). Básicamente, funciona como un ectoparasiticida y se ha utilizado para controlar trematodos de la piel entre otros. Por otro lado, también se utiliza como un agente colorante para alimentos, aditivo de comida, desinfectante médico, y antihelmíntico, así como colorante en la seda, lana, yute, cuero, algodón, papel, y las industrias de acrílico[8]. Sin embargo, verde de malaquita ahora se ha convertido en un compuesto altamente controversial debido a los riesgos que supone para los consumidores de pescado tratado, incluyendo sus efectos sobre el sistema inmunológico y el sistema reproductivo y sus propiedades genotóxico y cancerígeno (12). Aunque el uso de este colorante ha sido prohibido en varios países y no está aprobado para alimentos en USA, se sigue utilizando en muchas partes del el mundo debido a su bajo coste, fácil disponibilidad y eficacia (13).

Por lo tanto, para mejorar los procesos, adaptar y establecer nuevas tecnologías que sean amigables con el medio ambiente, disminuyendo el impacto de estos contaminantes sobre el ecosistema se busco un método de desactivación fotocatalítica del azul de metileno, que sea sostenible, de alto rendimiento y bajo costo de operación. Para este fin puede ser utilizado un fotocatalizador modificado de  $TiO_2$  dopado con nitrógeno y usando luz visible proveniente de la luz solar, para obtener una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico(5).

### 3. JUSTIFICACIÓN

La “Degradación del azul de metileno y verde de malaquita por fotocátalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno bajo luz visible” se realiza para disminuir el impacto ambiental producido por las actividades académicas e investigativas en donde se utilizan estos colorantes. Además, se presenta como una alternativa para el tratamiento o remediación de aguas naturales y residuales, en donde se han utilizado varios métodos como la digestión biológica, oxidación química, entre otras (4,6).

La degradación por fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  dopado es actualmente una de las tecnologías que ha despertado el interés de la comunidad científica, tratando de optimizar los procesos de fotodegradación. Este dopaje se realiza por la necesidad de aprovechar un mayor porcentaje de la radiación solar, como es la región visible. Esta radiación posee el 47 % de la radiación solar, mientras que la región UV, solo comprende el 7% (14). El dopado del  $\text{TiO}_2$  es una modificación que se le realiza al contenido elemental del  $\text{TiO}_2$ , en la cual se reemplaza un elemento por otro que modifican las propiedades electrónicas del semiconductor. Una de estas variaciones es el valor de ancho de brecha o band gap, lo que le da la propiedad de ser utilizado en el rango de luz visible del espectro solar (9). El usar este fotocatalizador dopado para la degradación heterogénea, aseguraría ser un método viable en términos económicos, además de ser sostenible y que puede ser utilizado en los laboratorios de la Escuela de Química de la Universidad Tecnológica de Pereira como un método de tratamiento para los desechos generados en la misma escuela de química o en las industrias de la región.

El presente trabajo tiene como finalidad encontrar las mejores condiciones para degradar un colorante presente en los residuos de los laboratorios de docencia (azul de metileno y verde de malaquita) mediante una reacción fotocatalítica heterogénea y utilizando como catalizador el dióxido de titanio dopado con nitrógeno bajo luz visible tanto solar como de lámpara LED.

#### 4. ANTECEDENTES

Actualmente, se han buscado alternativas para mitigar los problemas de contaminación de efluentes hídricas, adquiriendo gran importancia los procesos avanzados de oxidación (PAOs) y la fotocatalisis. Desde el descubrimiento de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio a principios de 1970, la tecnología de semiconductores usados en fotocatalisis ha progresado rápidamente (15). Junto con varios semiconductores de óxido metálico ( $ZnO$ ,  $SrTiO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , y  $WO_3$ ), el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) ha recibido considerable atención por su capacidad para mineralizar completamente contaminantes recalcitrantes, que no puede ser eliminado eficazmente por métodos convencionales (16).

Una de las desventajas que presenta el  $TiO_2$  puro es que solo puede ser activado bajo radiación ultravioleta debido a la energía de ancho de brecha (band gap) medianamente grande ( $\sim 3.2$  eV). Es por esto que, últimamente se ha enfocado investigaciones para extender la absorción de la luz de este semiconductor hacia la región del visible, facilitando y mejorando las condiciones de trabajo de este fotocatalizador (17).

En años recientes se ha desarrollado una investigación intensa en la preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio dopado con impurezas metálicas y no metálicas tales como nitrógeno, carbono, azufre, boro, fósforo, flúor, yodo, ya que puede mover la absorción por parte del  $TiO_2$  a longitudes de onda mayores ( $\lambda > 380$  nm). Uno de los sistemas más prometedores y ampliamente investigados es el dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N- $TiO_2$ , oxinitruro), que muestra una actividad catalítica significativa en varias reacciones bajo radiación de luz visible (18).

Los primeros reportes de N- $TiO_2$  comenzaron a aparecer en los años 90's y posteriormente se realizaron mas estudios con carbono y azufre. Finalmente en el año 2001, Asahi y colaboradores realizaron estudios de dopaje con aniones y reportaron que el N- $TiO_2$  era el catalizador necesario para producir materiales de  $TiO_2$  de segunda generación fotoactivos en espectros mayores al ultravioleta (19).

La degradación tanto del azul de metileno como del verde de malaquita por fotocatalisis heterogénea ha sido reportada en varios estudios y muchas de investigaciones se enfocaban en el proceso de degradación utilizando  $TiO_2$  asistido con radiación ultravioleta. También se evidencio que el proceso de degradación mejora significativamente cuando se trabaja a bajas concentraciones de colorante y a altas concentraciones de catalizador. Es importante mencionar que estos ensayos se les adiciono un agente oxidante como es el peróxido de hidrogeno para facilitar la formación de radicales hidroxilo, lo que incrementa la velocidad de degradación del proceso (13,20).

Para realizar las degradaciones de estos dos colorantes por fotocatalisis heterogénea, se estudio ambas moléculas y la posible interacción que presenta con las especies oxidantes que se generan en el catalizador, con lo cual se deduce que a medida que el catalizador genere y libera estas especies, estos comienzan a interactuar con la materia orgánica presente, oxidándola hasta llevarla a compuestos más simples e inocuos (21).



## 5. OBJETIVOS

### 5.1. OBJETIVO GENERAL

- Degradar el azul de metileno y el verde de malaquita por fotocátalisis heterogénea empleando como catalizador  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno usando luz visible en un reactor con lámpara y solar en el reactor heliofotocatalítico.

### 5.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Evaluar la actividad del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  dopado en la degradación del azul de metileno y el verde de malaquita usando radiación solar y visible por lámpara.
- Determinar el porcentaje de degradación primaria del azul de metileno y verde de malaquita por medio de espectrofotometría UV visible en ambos reactores (de lámpara y solar) trabajando a condiciones óptimas de concentración de colorante, concentración de catalizador y pH.
- Determinar el porcentaje de mineralización del azul de metileno y del verde de malaquita mediante el estudio de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y del carbono orgánico total (COT) en ambos reactores.
- Evaluar el comportamiento cinético de la degradación del colorante (Azul de metileno y verde de malaquita) en ambos reactores bajo luz visible (de lámpara y solar).

## 6. MARCO TEÓRICO

### 6.1. Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación y uso de especies altamente oxidantes, primordialmente radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio” (22). El principal objetivo de los PAOs, es de mineralizar los contaminantes en agua, esto es oxidar los constituyentes de un contaminante complejo a un compuesto más simples y menos nocivo.

En la descontaminación de aguas las reacciones redox toman lugar cuando un oxidante es agregado al agua y los electrones son transferidos del reductor al oxidante. A la especie que gana electrones (oxidante) es reducido y a este se le llama agente oxidante. A la especie que pierde electrones (reductor) es oxidado, y se le llama agente reductor. La fuerza de intercambio de electrones entre el oxidante y el reductor es la diferencia en sus potenciales eléctricos. La ganancia o perdida de electrones en las reacciones redox puede ser evaluada con los potenciales de electrodo estándar de las semirreacciones de oxidación y reducción. Cada semirreaccion de oxidación y de reducción puede ser caracterizada por un potencial eléctrico o fuerza electromotriz. A este potencial se le llama potencial de electrodo estándar,  $E^0$ , potencial redox o potencial de oxidación de reacción y es medido en volts. Un oxidante con un valor de  $E^0$  alto es un agente oxidante fuerte. En la tabla se enlistan los valores de  $E^0$  de varios agentes oxidantes (23).

Nombre	Reacción redox	$E^0$ (ENH) V, 25°C
Flúor	$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-$	3.06
Radical hidroxilo	$HO\cdot + H^+ + e^- \leftrightarrow H_2O$	2.80
Ozono	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Peróxido de hidrogeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.76
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
Acido hipobromoso	$HBrO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Br^- + H_2O$	1.59
Acido hipocloroso	$HOCl + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
Cloro	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.36
Oxigeno	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.27

Tabla 1. Potenciales redox referidos al electrodo normal de hidrogeno (23).

Como se observa en la tabla 1, el radical hidroxilo  $HO\cdot$  es la especie oxidante más potente después del flúor ( $F_2$  es un halógeno y se puede producir compuestos halógenos durante el proceso de oxidación, esto limita su uso). El radical hidroxilo es capaz de oxidar compuestos orgánicos más rápido que el agente oxidante más

usado y conocido, el ozono. Los procesos de oxidación son una familia de procesos que utilizan los radicales HO· y la forma en la que se generan es lo que las diferencia; en algunos casos estos procesos se combinan entre sí para lograr diferentes efectos, en la tabla 2 se presentan un resumen de varios de los procesos (solo lo que involucran el radical HO·) sus ventajas y desventajas (24).

<b>Sin aportes de energía</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Ozonización en medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>)</b>	Este proceso por su naturaleza oxidativa no requiere de luz UV o peróxido de hidrogeno	Los gases generados tienen que ser removidos. No son prácticos los pH de trabajo. Ineficiente para remover compuestos sintéticos.
<b>Ozonización con peróxido de hidrogeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	Agua con poca transmisión de luz UV pueden ser tratadas. No se requieren reactores especiales.	Compuestos orgánicos volátiles tiene que ser removidos. La producción de ozono puede ser cara y el proceso ineficiente. El O <sub>3</sub> gaseoso debe ser removido. Mantener la relación apropiada de O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> puede ser difícil. El pH puede ser perjudicial.
<b>Reacciones (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)</b>	<b>Fenton</b> Algunas aguas subterráneas pueden contener suficiente Fe para llevar al cabo la reacción de Fenton. Existe de manera comercial.	La reacción requiere bajos pH.
<b>Con aporte de energía</b> <b>Radiación ultravioleta (UV)</b> <b>Ozonización y radiación ultravioleta (O<sub>3</sub>/UV)</b>	No necesita dosis precisas de O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Degradación rápida de los oxidantes remanentes. El ozono absorbe más luz UV que el peróxido de hidrogeno.	Mayor uso de O <sub>3</sub> y luz UV para producir H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , el cual promueve la generación de HO·, el uso de O <sub>3</sub> para producir H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> es muy ineficiente comparado con agregar directamente el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Se necesitan de reactores especiales para el uso de luz UV. El ozono liberado debe ser removido. El proceso puede volatilizar compuestos.
<b>Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta</b>	El H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> es estable y puede ser almacenado por largos	El H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tiene baja absorción UV, desperdicio de mucha

<b>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</b>	periodos antes de su uso.	energía UV si el agua del medio absorbe mucha luz. Se necesitan de reactores especiales por el uso de luz UV. El H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual debe ser recolectado.
<b>Ozono, peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</b>	Existen dispositivos comerciales. El H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> promueve la transferencia de masa del O <sub>3</sub>	Se necesitan reactores especiales para el uso de luz UV. El ozono liberado debe ser removido. El proceso puede volatilizar compuestos.
<b>Foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</b>	Aumento en la velocidad de degradación debido a la radiación UV. Permite la regeneración de especies de Fe.	Se necesitan reactores especiales para el uso de luz UV. Control estrecho de pH.
<b>Energía procedente de ultrasonidos (US) Ultra sonido</b>	El proceso puede ser usado cuando hay baja penetración de la luz en el sistema.	No existe comercialmente ya que requiere mucha energía.
<b>Ozonización y ultrasonidos (O<sub>3</sub>/US)</b>	El proceso de destrucción de contaminantes se lleva a cabo más rápidamente que con puro ultrasonido.	No hay aplicaciones comerciales.
<b>Electroquímica Oxidación electroquímica</b>	Evita la introducción de reactivos a la solución. Formación de peróxido de hidrogeno en cátodo.	Costos de energía eléctrica altos para romper los enlaces en las moléculas. Duración de los electrodos de trabajo.
<b>Ozonización catalítica (O<sub>3</sub>/cat)</b>	Facilidad de separación del producto. Mejora economía del ozono.	Posibilidad de inhibición por competencia con otras especies generadas. Baja solubilidad del ozono.
<b>Fotocatálisis heterogénea</b>	Permite la completa mineralización de ácidos orgánicos y otros compuestos resistentes a otros tratamientos como O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HO·. Posibilidad de utilización de luz solar.	Se necesitan reactores especiales por el uso de luz UV. Dependiendo del tipo de luz UV es el requisito de energía eléctrica.

**Tabla 2. Procesos avanzados de oxidación (25).**

Estos procesos avanzados usualmente son utilizados como pretratamiento antes de uno biológico o como proceso final para alcanzar una mejor calidad en el agua.

De la amplia variedad de procesos que se basan en la utilización y generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) la fotocatalisis heterogénea es una de las que presenta mayores ventajas: mineralización completa de los contaminantes, utiliza materiales semiconductores que puede ser de bajo costo, inocuos, con alta fotoactividad, nula selectividad, entre otras ventajas.

## 6.2. Fotocatálisis: generalidades

El estudio formal de las reacciones fotocatalítica se inicio a partir del año 1970 como describe S.J: Teichner en su artículo "*The origins of the photocatalysis* ", donde se empezaron a definir términos como fotocatalisis, fotosíntesis (catalítica) y fotodegradacion, los primeros estudios se basaban en la foto oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefinicos a aldehídos y cetonas (26). En la pasada década y media, el número de publicaciones en el tratamiento de residuos tóxicos mediante fotocatalisis se vio incrementado de manera importante. Se han investigado una amplia gama de materiales y compuestos. Al ser la fotocatalisis una ciencia emergente, hubo la necesidad de normalizar una seria de conceptos para estandarizar el conocimiento que venía generando (14).

Actualmente la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC) define a la fotocatalisis de la siguiente manera:

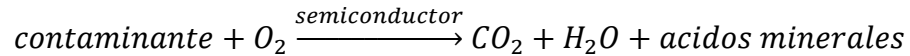
*El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio bajo las acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción (27).*

A su vez define a un fotocatalizador:

*Un catalizador es capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones (27).*

Estos procesos de absorción directa e indirecta de energía radiante normalmente se llevan a cabo en semiconductores de banda ancha. Las reacciones de destrucción u oxidación de contaminantes en donde se utilice un semiconductor, se lleva a cabo en la región interfacial entre el sólido excitado y el seno de la solución, en donde se facilita la formación de radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), el cual es una especie altamente oxidante y se encarga de mineralizar la materia orgánica hasta los productos deseados, dióxido de carbono y agua ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos (proceso es heterogéneo) (28).

De manera general se puede escribir la reacción que permite la degradación/mineralización de compuestos orgánicos:



#### **Esquema 1. Reacción de mineralización**

### **6.2.1. Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis**

Estas reacciones de fotodegradación pueden ser afectadas por varios parámetros que resultan determinantes en la eficiencia global del proceso, entre los parámetros se encuentran los siguientes:

#### **6.2.1.1. Masa del catalizador:**

Se ha encontrado que la velocidad inicial de la reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador. Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de cierto valor de la masa, la velocidad de reacción se nivela y se independiza de la masa. El límite correcto corresponde a la cantidad máxima en la que todas las partículas, toda la superficie expuesta están completamente iluminadas (29).

#### **6.2.1.2. Longitud de onda**

Existe una variación de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda y esta corresponde al espectro de absorción del fotocatalizador, el cual tiene un umbral correspondiente a la energía de banda prohibida del fotocatalizador.

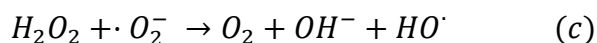
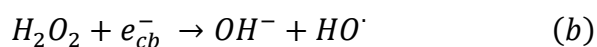
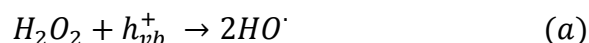
#### **6.2.1.3. pH**

El pH es un factor que puede afectar tanto las propiedades superficiales del catalizador como la forma química del compuesto a degradar, lo cual se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y la tendencia a desactivar el catalizador. Además este factor puede afectar el proceso de fotocátalisis posibilitando o inhibiendo reacciones químicas determinadas (25).

#### 6.2.1.4. Agente oxidante

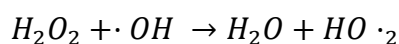
Los agentes oxidantes generalmente son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación; estos son los responsables de una de las semirreacciones que se dan (captura de huecos) y cuanto más efectivo sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad de reacción.

El peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante cumple con múltiples funciones en el proceso de fotocátalisis, ya que este es capaz de reaccionar tanto con los huecos presentes en la banda de valencia ( $h_{vb}^+$ ) como con los electrones de la banda de conducción ( $e_{cb}^-$ ) generando en ambos procesos, radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ). Además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) adicionales (8). Este proceso se puede observar en el siguiente esquema:



**Esquema 2. (a) Reacción de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) - hueco de banda de valencia ( $h_{vb}^+$ ), (b) reacción de  $H_2O_2$  – electrón de banda de conducción ( $e_{cb}^-$ ), (c) reacción de  $H_2O_2$  – radical superóxido ( $\cdot O_2^-$ ).**

Sin embargo, si se presenta un exceso de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y altas concentraciones de radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ); se dan un proceso de reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio en la degradación. Debido a que los radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ) son susceptibles a recombinarse o de reaccionar como se muestra a continuación:



**Esquema 3. Reacción de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) – radical hidroxilo ( $\cdot OH$ )**

#### **6.2.1.5. Temperatura**

A diferencia de los sistemas catalíticos tradicionales (activados por temperatura) los sistemas fotocatalítico (activación fotonica) pueden funcionar a temperatura ambiente, se ha encontrado que el intervalo optimo de funcionamiento se encuentra entre los  $20^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$ , esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalítica que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalitica de agua). También hay que tener en cuenta que si se aumenta la temperatura, la solubilidad del oxígeno disuelto puede disminuir, por lo cual su disponibilidad en la reacción también lo hace. Esto explica porque la fotocatalisis es más económica que la incineración (30).

#### **6.2.1.6. Adsorción**

La adsorción es de vital importancia, ya que las reacciones que se dan en fotocatalisis heterogénea se efectúan en la interfase solución – superficie del semiconductor o ser promotoras de que el contaminante se descomponga en diferentes especies que hacen que la reacción de degradación se produzca en la solución (14).

#### **6.2.1.7. Naturaleza y concentración del contaminante (colorante)**

El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculadas a las naturaleza del contaminante a degradar, ya que esta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedio puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción- desorción superficial.

#### **6.2.1.8. Flujo radiante**

La velocidad de reacción  $r$ , es proporcional al flujo radiante, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas. Esto confirma la naturaleza fotoinducidas de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, la velocidad de formación de pares electrón-hueco, es



mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco, disminuyendo la reacción de fotodegradación.

#### **6.2.1.9. Rendimiento cuántico**

El rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o moles por segundo) al flujo fónico incidente eficiente en fotones por segundo o en Einsteins por segundo, (un Einstein es un mol de fotones) esto puede variar en un amplio intervalo según la naturaleza del catalizador; las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, Temperatura, masa de catalizador, etc.) y en especial. La naturaleza de la reacción considerada (31).

Una vez irradiado el semiconductor se inicia el proceso de generación del par electrón-hueco (e-h), la reacción fotocatalítica en la superficie del catalizador puede describirse según seis etapas siguientes:

1. Absorción de luz asociada con la transferencia de un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia en el semiconductor.
2. Transferencia de un electrón y un hueco a la superficie.
3. Recombinación del par electrón-hueco durante el proceso de reacción.
4. Estabilización del electrón y del hueco en la superficie, para tener electrones y huecos atrapados.
5. Reducción y oxidación de las moléculas en la superficie o cercanas a ella.
6. Intercambio de un producto en la superficie con un reactante del medio.

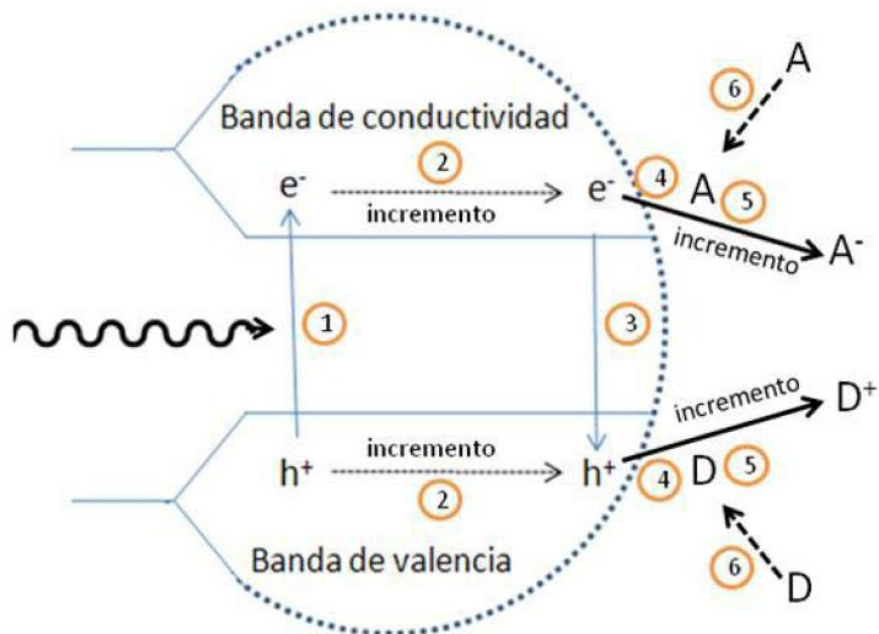


Ilustración 1 . Proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras (31).

Entre esos pasos de reacción, la absorción de luz en la partícula (paso 1) y las subsecuentes reacciones redox en la superficie (paso 5) son clave del proceso en fotocatalisis; el paso 2 y/o el 4 a menudo ocurren demasiado rápido para ser incluidos en los pasos de reacción. Desde el inicio de las aplicaciones fotocatalítica a la fecha, se han investigado muchos materiales semiconductores para la degradación de compuestos.

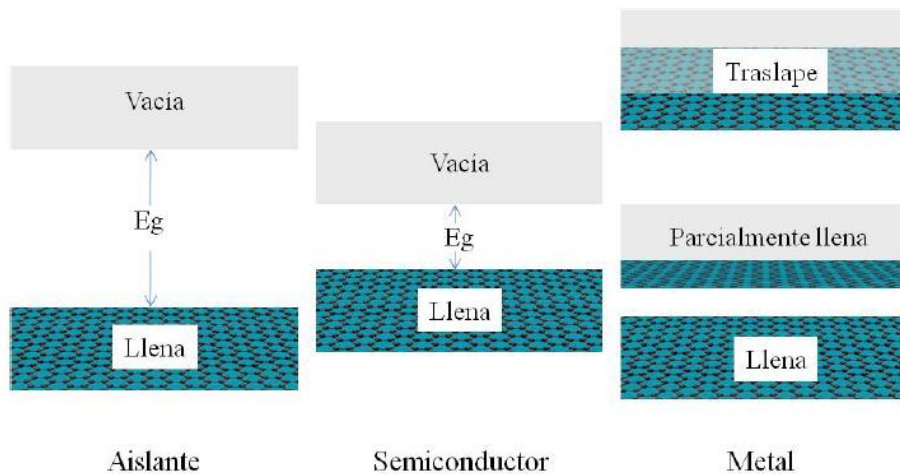
### 6.3. Semiconductores

Los semiconductores están clasificados como sólidos cristalinos en los que los átomos están unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. Estos materiales no son buenos conductores eléctricos por su alta resistividad eléctrica.

La descripción de un semiconductor según la teoría de bandas es la siguiente: un semiconductor es una sustancia cristalina cuyos estados energéticos están distribuidos en forma de bandas, de manera tal que existe una banda de valencia (BV) de menor energía y una banda de conductividad (BC) de mayor energía. La BV y la BC están separadas energéticamente por una región de estados a la que se le denomina banda prohibida ( $E_g$ , por sus siglas en inglés). Las especies portadoras de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material

semiconductor son los electrones de la BC y los huecos de la BV; estos llamados “huecos” son estados electrónicos vacíos dejados por los electrones al migrar a una banda de mayor energía y pueden asumirse como portadores de carga positiva. Los electrones que son excitados a la banda de conducción dejan un hueco en la banda de valencia, a este proceso global se le conoce como par electrón – hueco, e-h (o exciton) (32).

Alternativamente, un semiconductor puede ser definido por su energía de ancho de brecha ( $E_g$ ). A los materiales que tienen un valor de  $E_g$  de 0 eV se les denomina metales o semimetales, mientras que aquellos que tienen una  $E_g$  mayor a 3.5 eV se les denomina aislantes, estos valores extremos solo son usados como referencia ya que existen varias excepciones. En un semiconductor ideal a una temperatura de 0 K, la banda de conducción está vacía, este comportamiento es básicamente el mismo al de un aislante – la banda de valencia está separada de la banda de conducción por una banda de estados energéticos no permitidos,  $E_g$ . La diferencia entre un aislante y un semiconductor radica en el tamaño de la  $E_g$ , el cual es mucho menor en los semiconductores. Así, estos relativamente pequeños estados energéticos prohibidos en el semiconductor permiten la excitación de los electrones a una banda menor (BV) a una de mayor energía ya sea por energía térmica u óptica (33).



**Ilustración 2 . Bandas típicas a 0 K (32).**

En metales, las bandas se traslapan o están parcialmente llenas, en consecuencia los electrones y los estados vacíos energéticos están mezclados en las bandas de tal manera que los electrones se pueden mover libremente bajo la influencia de un campo eléctrico (34).

### 6.3.1. Par electrón – hueco

Uno de los parámetros importantes en fotocátalisis es la interacción de los electrones y huecos entre las bandas, en la superficie y en contacto con el medio. Aunque la transferencia de carga con las especies adsorbidas y el medio es el objetivo del par electrón – hueco, la vasta mayoría de ellos se recombina, haciendo que la eficiencia fotocatalítica disminuya hasta un 90%. Este proceso de recombinación entre electrones fotoexcitados y los huecos puede ocurrir en el volumen de las partículas semiconductoras o en su superficie, siendo perjudicial cuando el tiempo de recombinación es tan corto que no permite que los acarreadores de carga se difundan a la superficie. Se ha estudiado el fenómeno de captura de portadores de carga y la cinética de recombinación en semiconductores como el dióxido de titanio, estimando que el tiempo de captura de los electrones está alrededor de los 20-200 femtosegundos y el tiempo de vida media de e-h está en un intervalo de 30 nanosegundos; aunque este tiempo de vida media depende tanto del tipo de semiconductores así como de el tamaño de la partícula. Otros factores como impureza substitucionales, defectos en red y vacancias pueden servir como trampas de electrones tanto en superficies como en volumen y afectar la velocidad de recombinación debido a que provee caminos alternativos para que se recombinen los electrones fotogenerados con los huecos(35).

Para un semiconductor que tiene una eficiencia cuántica alta, sus cargas fotoinducidas deben de migrar libremente a la superficie de la partícula de tal manera que puedan reaccionar con las especies adsorbidas. Los electrones fotogenerados que son capaces de migrar a la superficie son primordialmente usados para la reducción de  $O_2$  u otra especie reactiva como el radical superóxido  $O_2^-$ , los cuales pueden iniciar otras reacciones en cadena que involucran el  $H_2O_2$  o el  $O_3$ . Los huecos fotogenerados con carga positiva que son capaces de migrar a la superficie de la partícula pueden oxidar las especies orgánicas con bajos potenciales o crear especies altamente reactivas y de corta vida como los radicales ( $\cdot OH$ ) en la superficie del fotocatalizador (36).

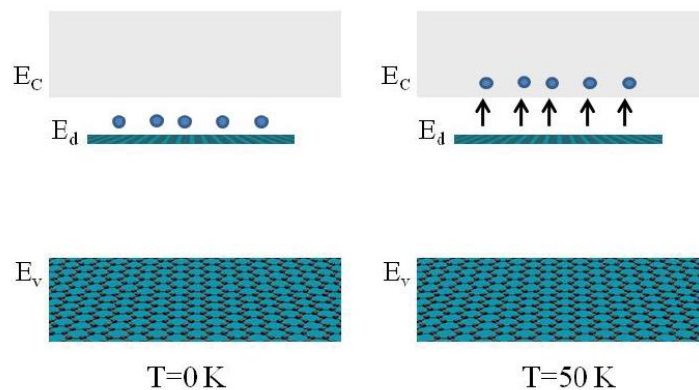
### 6.3.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Un semiconductor cristalino que se encuentra en estado puro, o sea que, no posee ninguna impureza ni átomos de otro tipo dentro de su estructura cristalina llamado semiconductor *intrínseco*. En tal material a 0 K no tiene portadores de carga, debido a que la banda de valencia está llena de electrones y la banda de conducción está vacía. A mayores temperaturas se empiezan a generar los pares e-h que pueden cruzar la brecha. En un material intrínseco, los pares e-h son los únicos portadores de carga. A cierta temperatura hay una cierta concentración de pares llamada  $n_i$ . Obviamente, si se mantiene un estado estacionario en la

concentración de portadores de carga, la velocidad de recombinación del par e-h es la misma que la de su generación (37).

Adicionalmente, es posible crear portadores a propósito en un semiconductor, esto con la inclusión de impurezas en el cristal. Este proceso llamado dopaje, es la técnica más común para variar la conductividad en los semiconductores. Con el dopaje se puede alterar un cristal de tal forma que predominen los electrones o huecos. De esta manera existen dos tipos de semiconductores dopados, los tipo n (mayormente electrones) y tipo p (mayormente huecos). Si se dopa un cristal de forma tal que el equilibrio en la concentración de electrones,  $n_0$  y la de huecos  $p_0$ , son diferentes de aquellos portadores encontrados en un material intrínseco,  $n_i$ , se dice que el material es *extrínseco* (32).

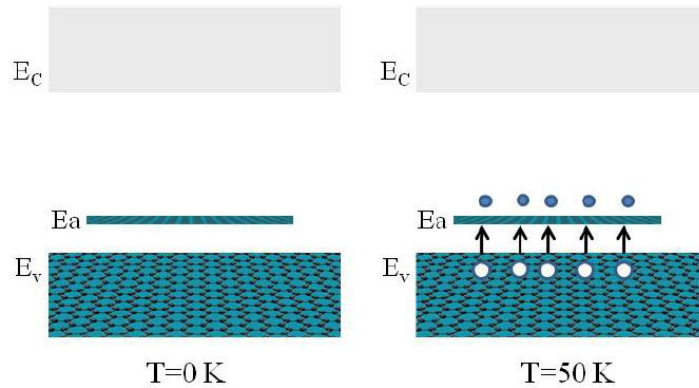
Cuando se introducen estas impurezas se crean niveles adicionales de energía en la estructura de bandas, estos nuevos niveles se sitúan dentro de la energía de brecha. Por ejemplo, una impureza del grupo V de la tabla periódica (P, As y Sb) introducen un nivel de energía cercano a la banda de conducción en el Ge o en el Si. Este nivel está lleno con electrones a 0 K y con un pequeño incremento de energía térmica (50 – 100K) los electrones pueden ser excitados y “donados” a la banda de conducción; por lo tanto a las impurezas del grupo V se le llaman donadoras y a este tipo de materiales dopados se le conoce como tipo n (9).



**Ilustración 3. Donación de electrones desde un nivel donador hacia la banda de conducción. Tipo n (37).**

Los átomos del grupo III (B, Al, Ga e In) son impurezas que introducen niveles cercanos a la banda de valencia en el Ge y Si. Esos niveles a 0 K están vacíos de electrones. A baja energía térmica, estos electrones en la banda de valencia son excitados al nivel impuro, dejando detrás huecos en la banda de valencia. Debido a que este tipo de niveles impuros “aceptan” electrones de la banda de valencia se

le llaman niveles aceptores y a las impurezas del grupo III como impurezas aceptoras en el Ge y Si.



**Ilustración 4. Aceptación de electrones de banda de valencia en un nivel aceptor, con la resultante creación de huecos en la banda de valencia. Semiconductor tipo p (38).**

Como se ven en la figura anterior, el dopar con impurezas aceptoras puede crear un semiconductor con una concentración de huecos  $p_0$ , mucho mayor que la concentración de electrones  $n_0$ , en la banda de conducción, a esto se le conoce como semiconductor tipo p.

### 6.3.3. Uniones p-n

Las uniones (hetero-estructuras) son de gran importancia en las aplicaciones electrónicas modernas. La teoría de las uniones p-n han servido para entender mejor la física de los semiconductores. Cuando dos semiconductores extrínsecos con dopaje tipo n y tipo p se ponen en contacto directo se genera un cambio abrupto en la concentración de impurezas, generando la llamada unión p-n (39). Con este cambio se produce una difusión mutua entre la región aceptora de los electrones y la región donadora, así, los electrones de la banda de conductividad del material tipo n migraran hacia la banda de valencia del material tipo p y se recombinan con los huecos presentes. De manera contraria, los huecos del semiconductor tipo p se difunden hacia el semiconductor tipo n y se recombinan con los electrones en exceso.

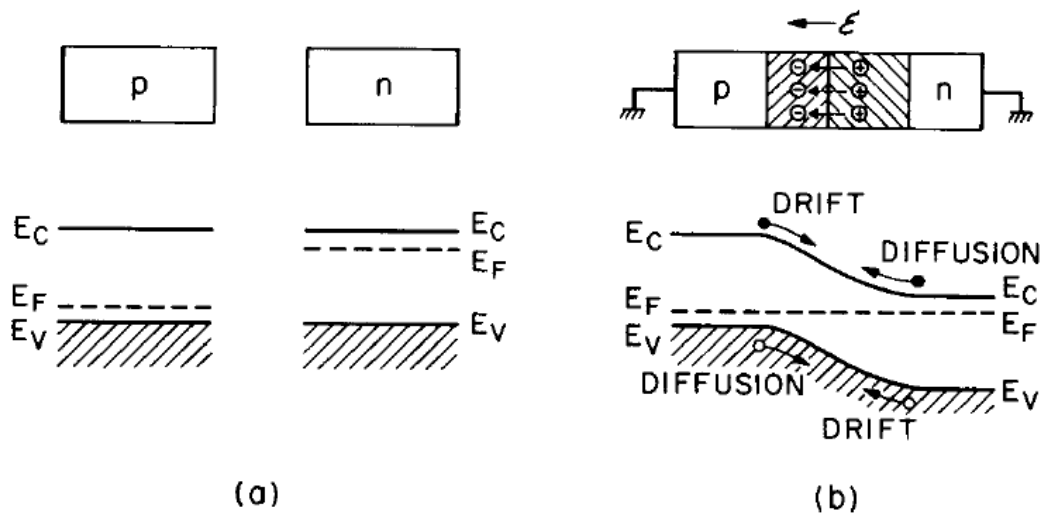
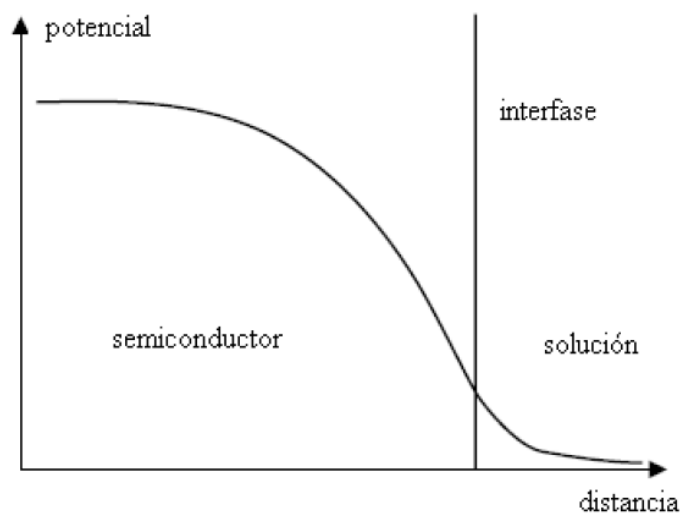


Ilustración 5. Unión p-n, a) sin difusión de carga; b) portadores de carga después de la difusión (39).

Tomando en cuenta la anterior consideración, tanto iones donadores en el material n y los iones aceptores en p, en la difusión, dejan tras de sí una descompensación que forma una región espacial de carga positiva cercana en el lado n y negativa cercana al lado p, ilustración 5 (b). Así, se genera un campo eléctrico en la región espacial de carga que es opuesto a la dirección de la corriente de difusión para cada tipo de portador de carga, creando una desviación/deriva en la corriente de n a p, opuesta a la corriente de difusión. Existirá un intercambio de portadores de carga entre ambas regiones hasta que la corriente que se deriva de los portadores minoritarios sea iguales a la corriente de difusión de portadores mayoritarios. Finalmente se obtendrá un estado de equilibrio y la corriente será igual a cero a través de la unión n-p, en este equilibrio la posición del nivel de fermi es idéntica en todo el sistema, (ilustración 5 (b)) (38).

#### 6.3.4. La interfase semiconductor / solución

Cuando un semiconductor se pone en contacto con una solución se establece una diferencia de potencial en la interfase, semiconductor – solución. La conductividad, incluso de los materiales dopados, usualmente está muy por debajo que la de las soluciones, de tal manera que las caídas de potencial ocurren en los alrededores de la capa del semiconductor, y muy poco en el lado de la solución(40,41).



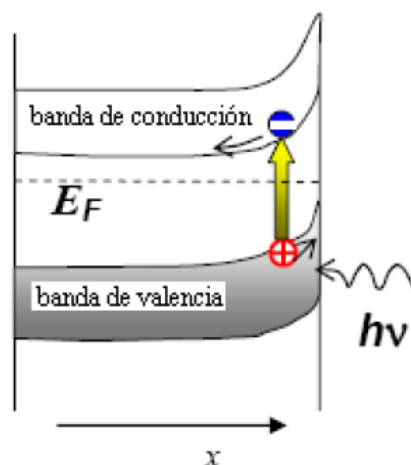
**Ilustración 6. Esquema de la variación del potencial en la interfase semiconductor / solución (41).**

### **6.3.5. Transferencia electrónica fotoinducida en la interfase semiconductor / solución.**

Los semiconductores tienen la posibilidad de aumentar la razón de transferencia de electrones a través de la fotoexcitación. Básicamente se pueden identificar dos efectos: o bien que los portadores de carga en el semiconductor o en la pareja redox (solución) pueden ser excitados.

Si la luz con frecuencia  $\nu$ , tal que  $h\nu \geq E_g$ , incide sobre un semiconductor, esta puede excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, de tal manera que se forma el par  $e - h$ . en la región espacial de carga el par  $e - h$  puede ser separado por el campo eléctrico y prevenir la recombinación.





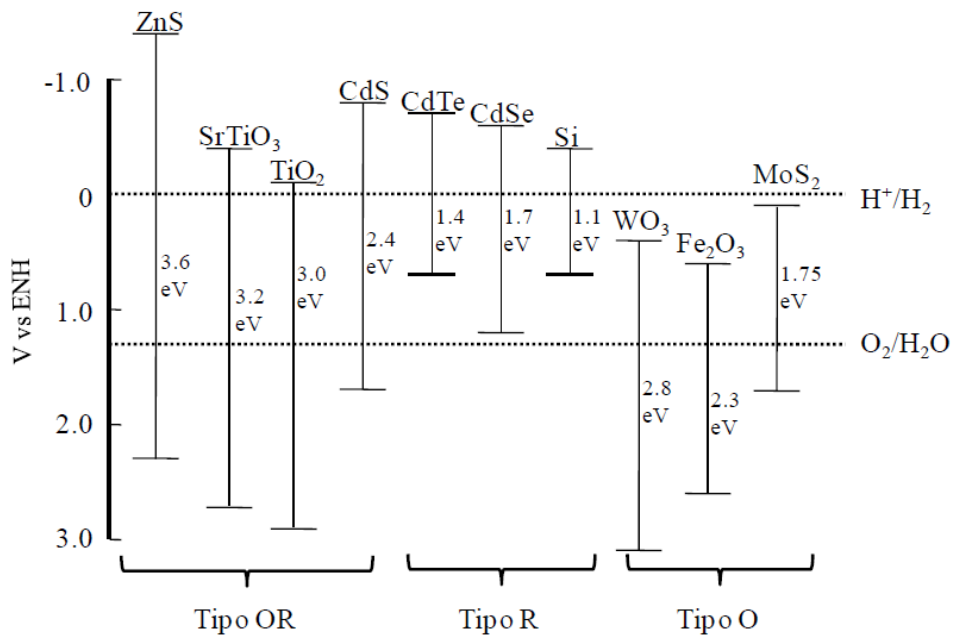
**Ilustración 7. Huecos fotogenerados en una capa empobrecida en un semiconductor n(42).**

En un sistema real, la corriente puede depender de varios efectos como son:

- La generación de portadores en el semiconductor.
- Migración de los portadores a la región espacial de carga.
- Difusión de los portadores que son generados fuera de la región espacial de carga.
- Pérdida de portadores debido a la recombinación e-h o por trampas en estados localizados en el band gap o en superficie.
- Velocidad de la reacción electroquímica, que consume los portadores.
- pH, temperatura, concentración de los reactantes con potenciales redox que caen entre las bandas de conducción y de valencia.

Los electrones y huecos son usados para llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Consecuentemente, el nivel bajo de energía de la banda de conducción puede considerarse como una buena medida de la fuerza de reducción de los electrones en el semiconductor, mientras que el límite superior de la banda de valencia es tomado como medida de la fuerza de oxidación de los huecos. La ilustración 7 representa los niveles de energía de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0, junto con el potencial redox de la evolución de hidrógeno ( $H^+/H_2$ ) y de la evolución de oxígeno ( $O_2/H_2O$ )(43).

El potencial de esos semiconductores, tanto para la oxidación como la reducción, puede clasificarse en 4 grupos, desde el punto de vista en la reacción de descomposición del agua.



**Ilustración 8 . Diagrama de niveles de energía, indicando las posiciones energéticas de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores en medio acuoso a pH 0. La localización de la banda de valencia es medida del poder de oxidación de los huecos fotogenerados; así la banda de conducción es una medida del poder de reducción de los electrones fotoexcitados (44).**

1. Tipo OR. El poder de oxidación y reducción es lo suficientemente fuerte para permitir la evolución de hidrogeno y oxigeno, debido a que la banda de valencia está por debajo del potencial  $O_2/H_2O$  y la banda de conducción está por encima del potencial  $H^+/H_2$ . Ejemplos son  $SrTiO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnS$  y  $CdS$ . (la O es de oxidación y la R de reducción, OR).
2. Tipo R. En este tipo de semiconductores solo el poder de reducción es lo suficientemente fuerte para reducir el agua (evolución del  $H_2$ ) ya que su banda de conducción está por encima del potencial  $H^+/H_2$ . El poder de oxidación es muy débil como para poder oxidar el agua. Ejemplos:  $CdTe$ ,  $CdSe$  y  $Si$ .
3. Tipo O. La banda de valencia está localizada tan al “fondo” comparada con el nivel del  $O_2/H_2O$ , que su poder de oxidación es lo suficientemente fuerte para oxidar el agua; de manera contraria, el poder de reducción no es lo suficientemente fuerte para reducir el agua. Ejemplos:  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoS_2$  y  $Bi_2O_3$ .

4. Tipo X. la bandas de conducción y de valencia están localizadas entre los niveles  $H^+/H_2$  y  $O_2/H_2O$ . por consiguiente, el poder de oxidación y reducción es tan débil que no puede haber evolución de oxígeno o hidrógeno.

De manera resumida, si se desea una completa descomposición del agua, se debe seleccionar un semiconductor tipo OR. Para una descomposición parcial, los de tipo R pueden ser usados para producir hidrógeno apoyados de un agente reductor de sacrificio; y el tipo O para la evolución de oxígeno usando electrones aceptores (22)(45).

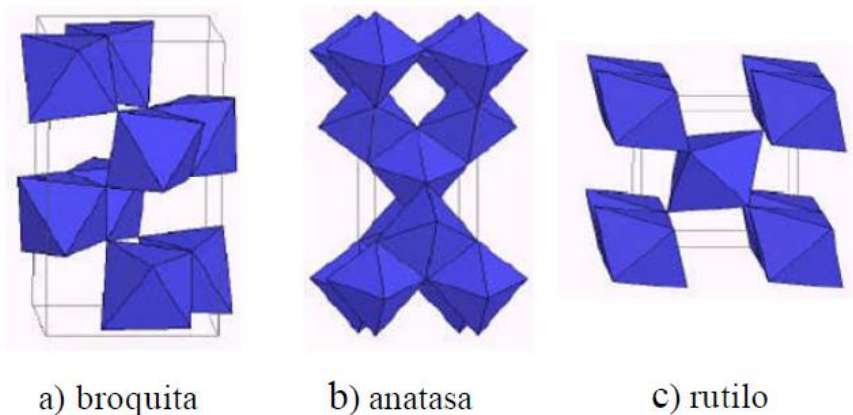
#### 6.4. Fotocatálisis heterogénea con $TiO_2$

Desde el descubrimiento de las primeras reacciones fotocatalítica en 1970 y el descubrimiento de la disociación fotocatalítica del agua con electrodos de  $TiO_2$  en 1972 por Fujishima y Honda (46), se han investigado una amplia gama de óxido entre los que se encuentra  $ZnO$ (47),  $Fe_2O_3$  (48),  $CdS$ (49),  $ZnS$ (49); pero sin lugar a duda el  $TiO_2$  es el que ha demostrado y probado ser uno de los semiconductores más activos.

El titanio es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre ocupando el noveno lugar en abundancia. Como la mayoría de los metales, su forma más estable es la oxidada, encontrándose en tres formas cristalinas las cuales son broquita, anatasa y rutilo(50). Entre las propiedades por las que se encuentra atractivo en fotocatalisis es porque muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del  $TiO_2$ , y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por él. Son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse por debajo de la banda de la banda de conducción del  $TiO_2$ . Además, el potencial redox del par  $H_2O/OH^-$  ( $OH + e^- \rightarrow OH^-$ ) se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material. Es químicamente estable y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, además de una elevada resistencia a la fotocorrosión. Solo en medios fuertemente ácidos con iones sulfato se ha detectado un deterioro mayor bajo irradiación. El  $TiO_2$  tiene superficie polar y, por lo tanto hidrofílica. En contacto con el agua, esta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del  $TiO_2$  (31)(45). Los procesos de fotooxidación se pueden llevar a temperatura ambiente. A diferencia de las técnicas de oxidación directa, se evita la formación de intermediarios fotocíclicos; la oxidación de sustratos a  $CO_2$  es completa. Finalmente el  $TiO_2$  no es tóxico y es de bajo costo (50).

El óxido de titanio se presenta en la naturaleza bajo tres formas cristalinas: anatasa, broquita y rutilo (ilustración 9), estas formas pueden ser explicadas en términos de cadenas de octaedros de  $TiO_6$ . Las estructuras cristalinas de la

anatasa y del rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. Las dos estructuras cristalinas (9.b) y (9.c) se diferencian por la configuración de ensamble de la cadena de octaedros y por la distorsión de cada octaedro. En todas las fases, los átomos de  $Ti^{+4}$  deforman la estructura octaédrica formada por los oxígenos,  $O^{2-}$ . En la estructura de rutilo (ilustración 9.c) cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la anatasa (ilustración 9.b) cada octaedro en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice). Estas diferencias en la estructura de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre estas dos formas del  $TiO_2$ , siendo estas dos estructuras las más estables (51).



**Ilustración 9. Fases cristalinas del dióxido de titanio (52).**

Las formas de rutilo y anatasa son las más importantes en fotocátalisis y a nivel comercial, pueden ser distinguidas fácilmente a través de medidas de difracción de rayos X. Estas dos formas tetragonales presentan además propiedades anisótropas (propiedades ópticas que varían con la orientación de los ejes cristalográficos con respecto al haz de luz incidente). En la mayoría de las aplicaciones la distinción entre ejes deja de tener importancia en cuanto se presentan en forma de partículas policristalinas con los ejes orientados de manera aleatoria. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica debido probablemente a una área específica superior, una diferencia de band gap o diferencia de tiempos de vida de los fotoportadores (52).

El rutilo presenta aumento de su conductividad de manera importante con la temperatura y es muy sensible a las deficiencias de oxígeno en su red cristalina además de ser térmicamente estable y resistente a ataques químicos. Particularmente en la estructura de rutilo, cada átomo de Ti está rodeado por ocho

átomos de oxígeno que forman un entorno octaédrico alrededor del metal. A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio(53).

El  $TiO_2$  suele presentar vacancias de oxígeno que introducen estados localizados de  $Ti^{+3}$  (impurezas donadoras) próximos a la banda de conducción (54)

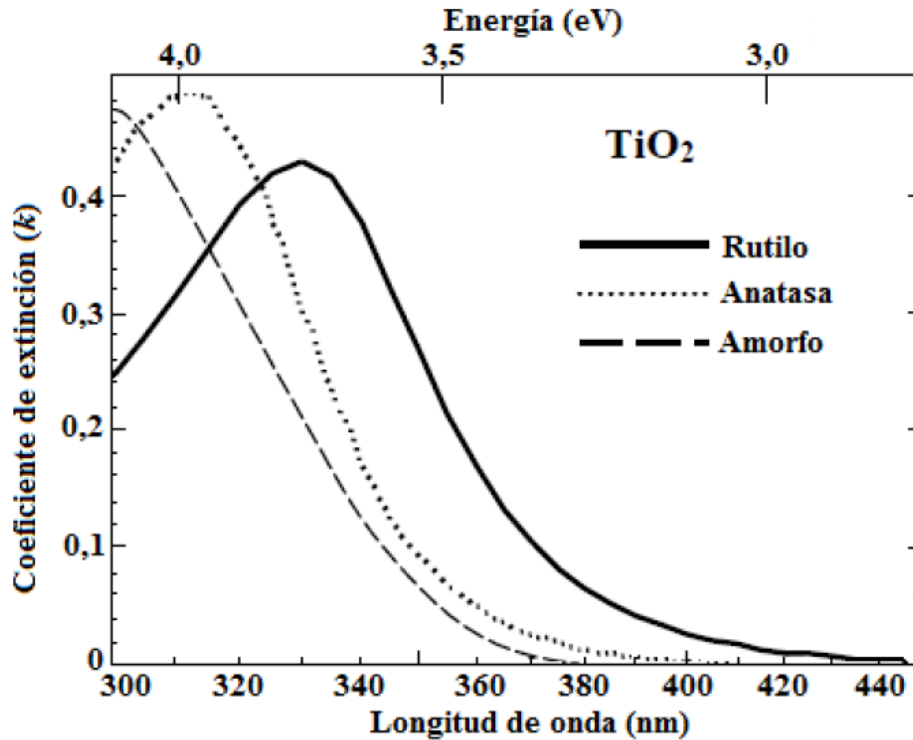
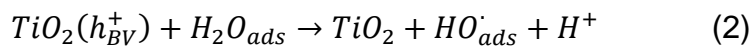
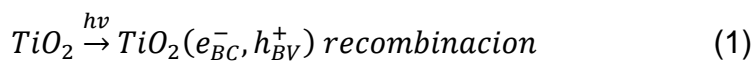
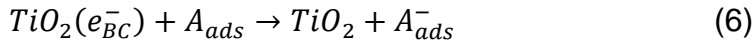
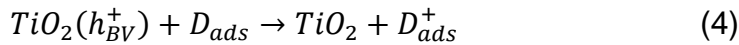
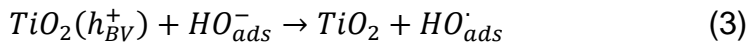


Ilustración 10. Espectro de absorción ultravioleta – visible de las fases cristalinas del óxido de titanio (50).

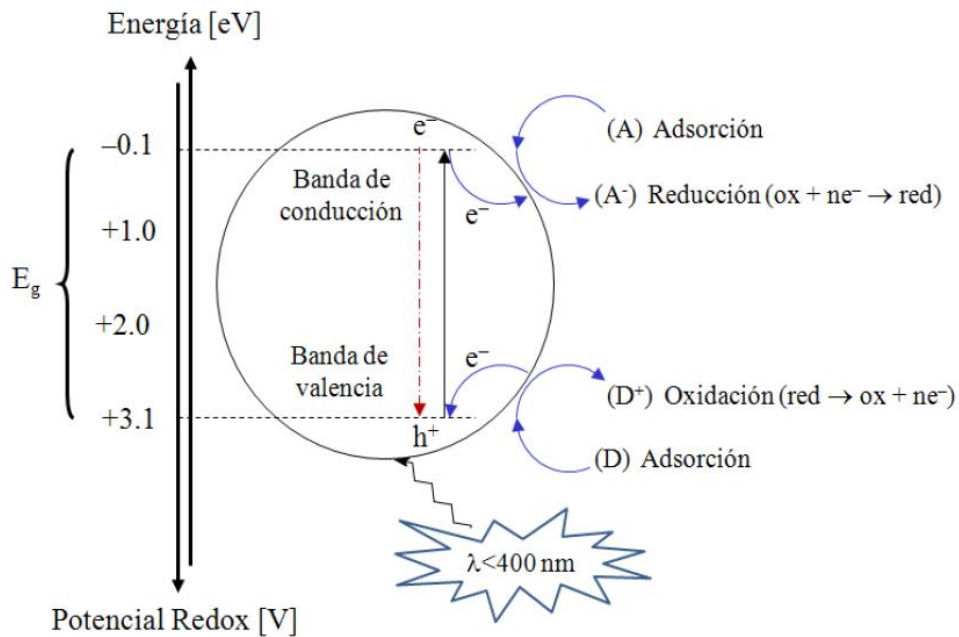
El  $TiO_2$  es activo en la región del ultravioleta cercano debido a que el ancho de brecha se encuentra en 3,02 eV para rutilo y 3,23 eV para la anatasa. Esto es un inconveniente para trabajar en fotocatalisis ya que solo se aprovecha alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte de la región ultravioleta que se encuentra por debajo de los 400nm (14). Para un mejor aprovechamiento, se dopa este semiconductor con la intención de desplazar su actividad hacia la región del visible.

A continuación se presenta las reacciones simplificadas que siguen el proceso fotocatalítico en el sistema  $TiO_2$ :



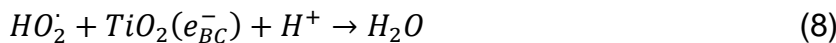
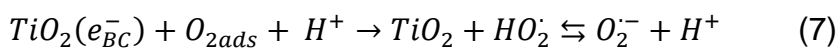


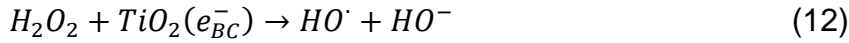
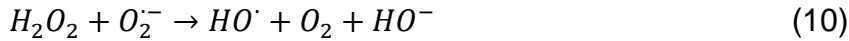
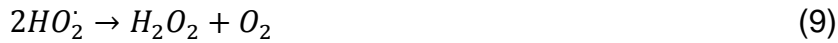
En la actualidad, existen discusiones acerca de la ruta oxidativa, la cual puede llevarse a cabo por medio de un ataque directo de los huecos o mediante radicales  $HO^\cdot$ , en forma libre o adsorbida. De cualquier forma, la ruta oxidativa lleva, en la mayoría de los casos, a la completa mineralización de un compuesto orgánico a  $CO_2$  y  $H_2O$ .



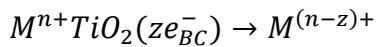
**Ilustración 11. Diagrama simplificado del proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras de  $TiO_2$  (5)**

Generalmente, la especie A es oxígeno disuelto que es transformado en el anión radical superóxido,  $O_2^{\cdot-}$  y se puede conducir a la formación adicional de  $HO^\cdot$  (55)



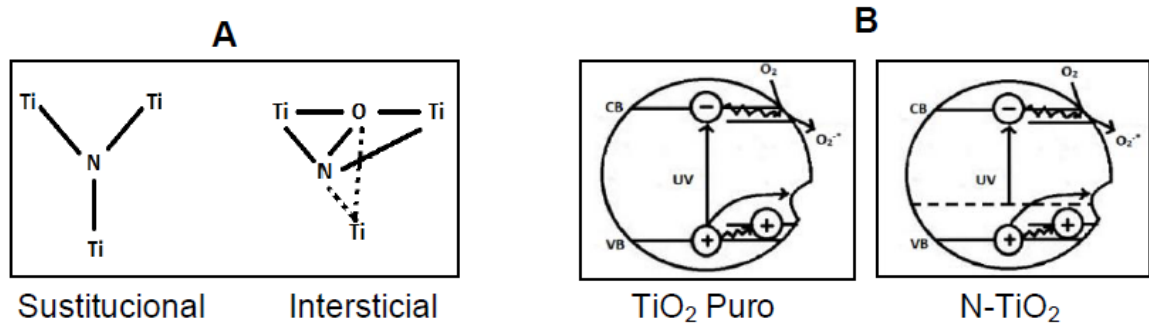


Estas reacciones también son capaces de transformar diferentes iones metálicos, siempre y cuando tengan potenciales redox convenientes.



### 6.5. TiO<sub>2</sub> dopado: nitrógeno

La inserción de átomos de nitrógeno en el TiO<sub>2</sub> produce estados localizados en el espacio del ancho de brecha (band gap), justo por encima de la banda de valencia. Así, cuando el TiO<sub>2</sub> dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción (56). Diversas investigaciones han demostrado que el dopaje sustitucional del TiO<sub>2</sub> con nitrógeno es más eficaz que el dopaje intersticial.



**Ilustración 12. Dopaje de TiO<sub>2</sub> con nitrógeno. A) estructura del nitrógeno sustitucional e intersticial. B) efectos del dopaje sobre la energía de banda prohibida (57).**

Asahi y colaboradores calcularon teóricamente la estructura de bandas del N-TiO<sub>2</sub> y concluyeron que la sensibilidad de este material a la luz es debida a que el nitrógeno sustituye parcialmente al oxígeno y debido al solapamiento entre los niveles 2p del nitrógeno y 2p del oxígeno, se incrementa el ancho de banda de valencia y por ende se reduce el band gap (19).

## 6.6. Preparación de semiconductores

Existen diferentes métodos para la obtención de óxidos semiconductores, entre ellos se encuentra el crecimiento de cristales, hidrólisis en fase gaseosa de  $TiCl_4$ , hidrólisis de alcoxicos en fase vapor, preparación de resinas de un precursor polimérico, coprecipitación, métodos hidrotérmicos, hidrólisis de alcoxicos de titanio (sol-gel), por mencionar los métodos más comunes (58).

### 6.6.1. Método precursor polimérico (Pechini)

En el método de Pechini, normalmente se adicionan sales o compuestos orgánicos que contengan los cationes de interés, en este caso titanio, a una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, con agitación constante lleva a la conformación de una solución amarilla o transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conforme quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización, lo cual da origen a una resina viscosa. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente, dando como resultado el polímero. Esta resina se calcina a temperaturas inferiores a  $350^\circ C$  (59).

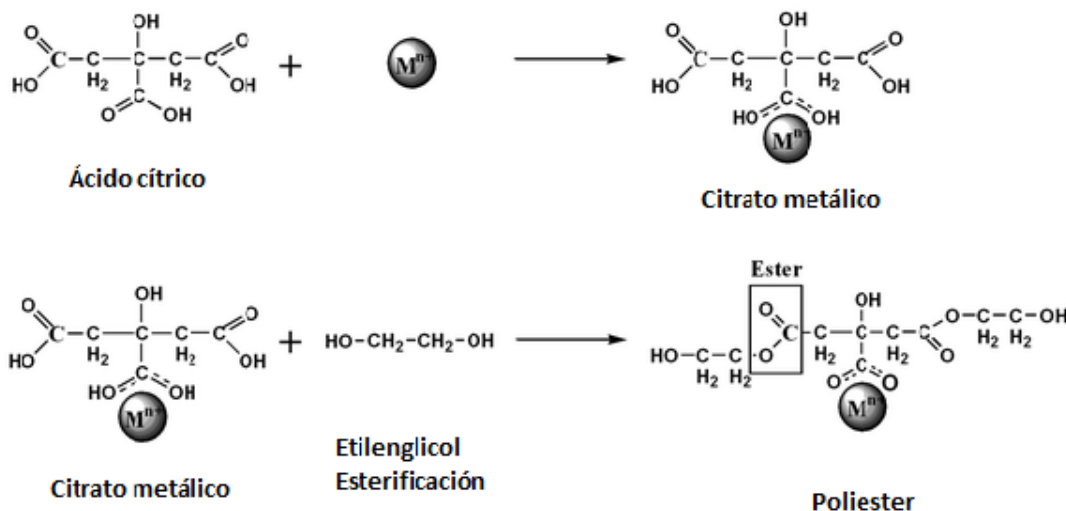


Ilustración 13. Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: (a) Esterificación, (b) poliesterificación (60).



Este método permite la formación de cristales homogéneos con inclusiones metálicas por medio del uso de sales metálicas como materia prima mezclada en una solución líquida. La principal ventaja del método es que los reactivos se mezclan principalmente a nivel atómico, lo que puede aumentar la velocidad de reacción y disminuir la temperatura de síntesis (61).

### **6.6.2. Método sol – gel**

En el método sol – gel, implica la transición de un sistema en estado “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaños nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son la hidrólisis y la condensación. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o cadenas de partículas, son tan pequeñas (1 a 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica por el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores (62).

## **6.7. Degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos**

Muchas industrias como la textil, plástico, y papel generan corrientes de efluentes residuales que contienen una cantidad considerable de colorantes orgánicos. Cuando se descargan estos compuestos a los principales cuerpos de agua sin ningún tratamiento previo, pueden causar estragos del equilibrio ecológico en el medio ambiente ya que estas moléculas tienen propiedades carcinogénicas y mutagénicas hacia los organismos acuáticos, representando una amenaza a la vida humana en el final de la cadena alimentaria (6,7).

### **6.7.1. Azul de metileno**

El azul de metileno es un colorante que tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul intenso. Es fácilmente soluble en agua y cloroformo y moderadamente en alcohol. Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), como detergentes, prueba rutinarias en esta clase de laboratorios. También se utiliza como materia prima

para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina y el índigo. Además se emplea en el estampado y tinte de la seda algodón de diferentes tonos de color (63).

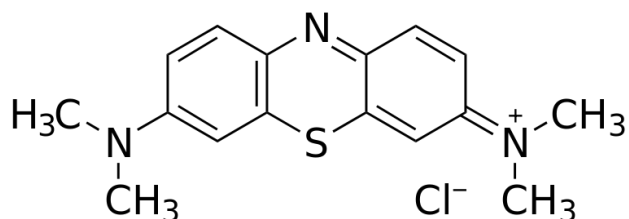


Ilustración 14. Estructura molecular del azul de metileno(64)

### 6.7.2. Verde de malaquita

El verde de malaquita es un colorante hidrosoluble. Posee un peso molecular de 364,91 g/mol. De aspecto sólido verde, con punto de fusión de aproximadamente 159°C. Es utilizado para combatir los hongos que afectan a peces y huevos ornamentales gracias a su acción fungicida; es prohibido su uso en peces destinados al consumo humano debido a que es bioacumulable y tóxico para mamíferos. El verde de malaquita se utiliza en la tinción de esporas, al igual que como enjuagatorio para la detección de la placa bacteriana. Además es utilizado para colorear seda, lana, yute, cuero, algodón y papel. El nombre proviene de la similitud de su color al mineral malaquita. La leucomalaquita, producida a través de la transformación del verde de malaquita, puede persistir en tejidos de peces durante períodos prolongados (65).

Investigaciones recientes han indicado que el verde de malaquita puede ser tóxico para las células humanas y que promueve la formación de tumores de hígado en roedores. Debido a los efectos potencialmente nocivos para la salud humana, la *Food and Drug Administration* (FDA) de EE.UU denominó al verde de malaquita como producto químico de prioridad investigativa en materia tóxica y de pruebas de carcinogenicidad en 1993. Los resultados de los estudios con roedores encontraron anomalías hepáticas, anemia y de la tiroides. La importancia de estos resultados para la salud humana no se conoce hasta el momento (12).

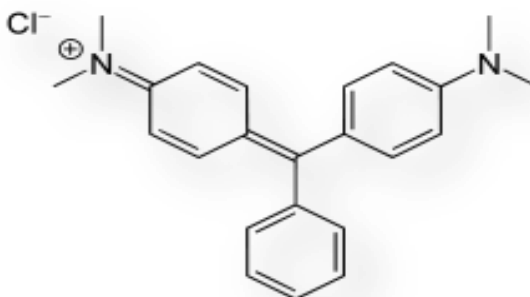


Ilustración 15. Estructura molecular del verde de malaquita (13).

## 6.8. Técnica utilizada para el seguimiento de la degradación del azul de metileno y verde de malaquita.

### 6.8.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular en estado basal a un orbital excitado; es decir, que origina que un electrón sea excitado del orbital de baja energía HOMO al orbital de alta energía LUMO (66).

Este tipo de espectroscopia se basa en la medición de la transmitancia o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de  $b$  (en cm). Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer (67);

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Todas las variables de esta ecuación se definen a continuación en la siguiente tabla.

Termino y símbolo	Definición
Potencia radiante incidente, $P_0$	Potencia radiante en watts que incide en la muestra.
Potencia radiante transmitida, $P$	Potencia radiante que transmite la muestra.
Absorbancia, $A$	$\log \frac{P_0}{P}$
Transmitancia, $T$	$\frac{P}{P_0}$
Longitud de trayectoria de la muestra, $b$	Longitud sobre la que ocurre la atenuación.
Concentración del absorbente, $c$	Concentración en unidades específicas
Absortividad molar, $\epsilon$	$\frac{A}{(bc)}$

Tabla 3. Nombre de variables utilizados en la ley de Beer

Normalmente se suele trabajar en longitudes del orden de 200 nm a 800 nm. De 100 a 200 nm es la región ultravioleta lejano, de 200 nm a 400 nm la de ultravioleta próximo y de 400 nm a 800 nm, luz visible. Siendo esta última la de mayor interés en este trabajo (68).

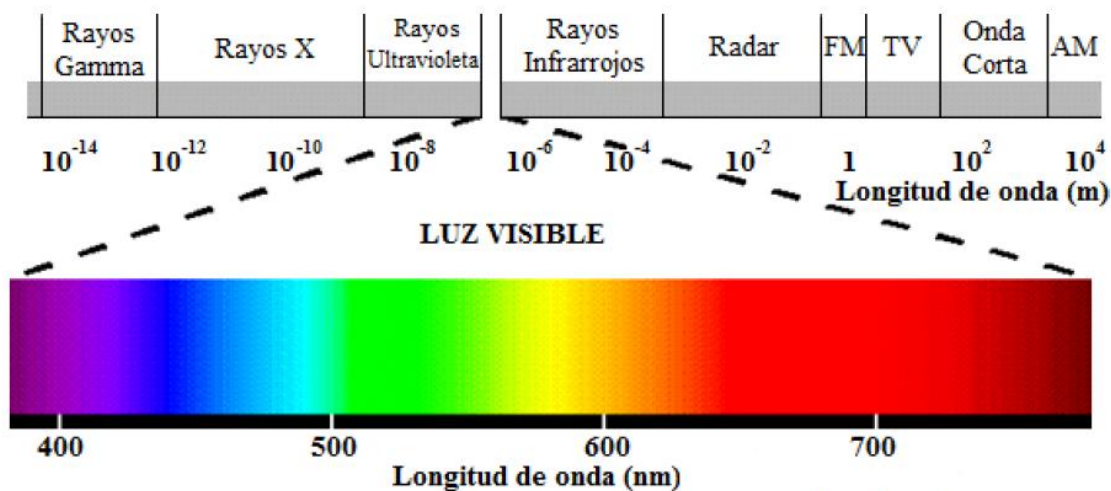


Ilustración 16. Esquema del espectro electromagnético (68).

### 6.8.2. Carbono orgánico total (COT)

La medida del COT representa como su nombre indica, el contenido total de carbono de los compuestos orgánicos presentes en el agua, siendo por tanto un indicativo del nivel de contaminación orgánica de esta. El seguimiento del COT es una práctica habitual en los procesos de degradación ya que es una medida del grado de mineralización alcanzado en cada momento del proceso (28).

La medida de COT puede englobar multitud de compuestos que se forman durante el proceso de degradación y que se derivan del compuesto original. La caracterización de estas mezclas de reacción no es tarea fácil, por lo que se dispone de un parámetro como el COT es de gran utilidad para la evaluación del proceso, sobre todo cuando se tiene una mezcla de diferentes sustancias que se desean degradar o cuando la degradación se realiza en una matriz compleja como aguas residuales o industriales (69).

En los procesos avanzados de oxidación el COT puede llegar a disminuir hasta valores cercanos al cero, indicando que en su mayoría el carbono orgánico se ha oxidado formando  $\text{CO}_2$ , con lo cual se puede asegurar una descarga segura del agua tratada en el medio ambiente. La cuantificación de los productos de degradación presentes en los últimos pasos del proceso, principalmente ácidos orgánicos de cadena corta (acético, fórmico, etc.) permitiría, de ser posible, cerrar el balance de carbono en ese tipo de procesos (22).

### **6.8.3. Demanda química de oxígeno (DQO)**

Es definida como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido es expresado en términos de equivalentes de oxígeno ya que esta es la propiedad química que interesa. En esta prueba hay susceptibilidad a ser oxidados tanto compuestos orgánicos como compuestos inorgánicos, pero en la mayoría de los casos es más predominante los compuestos orgánicos además de ser los de mayor interés para este estudio (70).

La DQO es usada como medida del grado de contaminación en aguas residuales y aguas naturales. En muchos casos es posible correlacionar este parámetro con otros como la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), carbono orgánico total (COT) entre otros

## 7. MATERIALES Y EQUIPOS

### 7.1. Reactivos

Los reactivos empleados en la realización de este trabajo fueron de alta pureza brindados por el grupo de investigación en fotocatalisis y estado sólido (GIFES) y la escuela de química de la Universidad Tecnológica de Pereira.

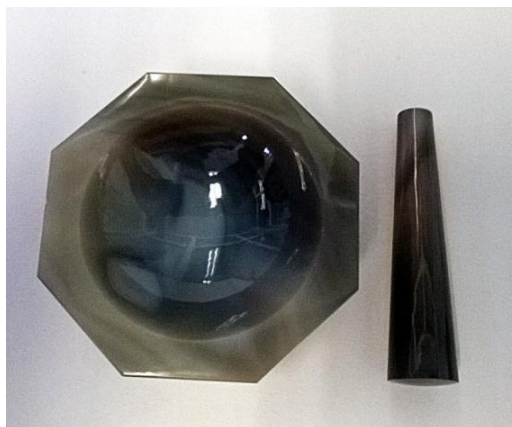
Reactivo	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Amonio	99,8	Sigma- Aldrich
Ácido Cítrico	99,5	Merck
Etilenglicol	99,5	Carlo Erba
Metanol	99,9	Merck
Cloruro de Titanio	99,9	Merck
Acetona	99,8	Fisher Chemical
Azul de metileno	99,9	Merck
Verde de malaquita	99,9	Riedel de Haen

Tabla 4. Reactivos empleados en el proceso de síntesis del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno

### 7.2. Materiales utilizados para la síntesis del N- $\text{TiO}_2$

#### 7.2.1. Mortero de ágata

El mortero de ágata fue empleado para la obtención de polvos de alta finura, ya que este no presenta porosidad en su superficie por lo que no se presenta pérdida en el proceso de maceración.



**Ilustración 17. Mortero de ágata.**

### **7.2.2. Cámara de alta alúmina**

Debido a que en la síntesis se trabaja con altas temperaturas se utilizó una cámara de alta alúmina, resistente a estas. Marca Sigma- Aldrich ref.Z561746-1EA, con capacidad de 10 mL.



**Ilustración 18. Cámara de alta alúmina**

### **7.2.3. Mufla**

Se utilizó en el proceso de síntesis a las temperaturas de 450°C para una primera calcinación y 700°C para asegurar la presencia de una sola fase y la eliminación de material orgánico.

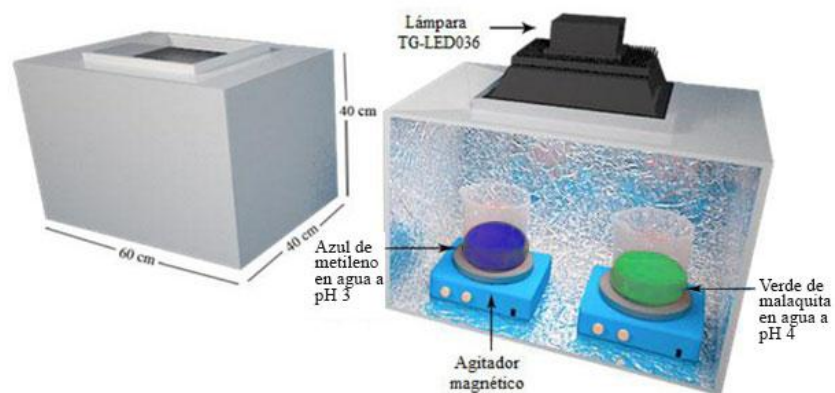


**Ilustración 19. Mufla**

### **7.3. Realización del proceso de fotodegradación**

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor artesanal construido en el laboratorio del grupo de investigación en fotocatalisis y estado sólido (GIFES) de la Universidad Tecnológica de Pereira. Como fuente de radiación visible se empleó una lámpara TG-LED 036 Cricon (Cricon Corporation) de 50 W (4000 Lumens) ubicada en la parte superior del reactor. El reactor emplea dos agitadores magnéticos utilizados para suspender en cada uno el fotocatalizador en todo su volumen efectivo de reacción. La ilustración 20 muestra un esquema con las dimensiones del reactor y su proceso de funcionamiento y en la ilustración 21 se observa el reactor construido y la lámpara empleada.





**Ilustración 20. Esquema del reactor fotocatalítico empleado para la degradación del azul de metileno y verde de malaquita (izquierda) y proceso de reacción llevado a cabo (derecha)**



**Ilustración 21. Reactor fotocatalítico construido y la lámpara utilizada en la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.**

#### **7.4. Realización del seguimiento de las fotodegradaciones de los colorantes.**

Se emplearon dos equipos de espectroscopia UV-Vis, el primero con el fin de conocer el pico máximo de absorción de radiación, haciendo un barrido espectral a ambos colorantes. El segundo se utilizó para realizar las mediciones de absorbancia durante el proceso de degradación a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción y se determinó el porcentaje de degradación de los mismos empleando dióxido de titanio dopado y sin dopar a la misma longitud de onda.



**Ilustración 22. Espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu, modelo UV 1700**



**Ilustración 23. Espectrofotómetro UV-Vis marca Génesis, modelo UV 20**

### **7.5. Seguimiento del proceso de mineralización en la fotodegradación de los colorantes.**

Se emplearon dos equipos. El primero se utilizó con el fin de medir las absorbancias durante el proceso de oxidación de los colorantes en el proceso de medición de la demanda química de oxígeno (DQO). Para ello se dispuso de un espectrofotómetro UV-Vis marca génesis, modelo UV 20 como el antes mencionado y mostrado en la ilustración 23. El segundo se utilizó para la realización de la medida del carbono orgánico total (COT) y se determinó el porcentaje de mineralización de las muestras realizadas en el reactor artesanal y de las muestras realizadas en el reactor solar.



**Ilustración 24. Analizador de Carbono Orgánico total TOC, marca Shimadzu, modelo Vcsh**

## 8. METODOLOGÍA

### 8.1. Dopaje del dióxido de titanio dopado con nitrógeno por el método de precursor polimérico (método de Pechini)

Para la síntesis del catalizador fue seleccionado el método de Pechini, por su relativa simplicidad metodológica y facilidad respecto a los reactivos empleados (71). Se utilizó como agente dopante nitrato de amonio; se realizó el cálculo estequiométrico pertinente para conocer la masa de los reactivos, teniendo en cuenta la proporción utilizada de agente dopante.

#### 8.1.1. Cálculo estequiométrico para realizar la síntesis del $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ .

Para el desarrollo de la síntesis del catalizador se calculó la cantidad de nitrógeno dopante necesario para formar parte de la red cristalina del dióxido de titanio una vez realizada la reacción.

Se tomó como punto de partida para realizar los cálculos la fórmula molecular  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  y como proporción de nitrógeno del agente dopante el valor de 0,6 en fracción molar. Las cantidades estequiométricas de los reactivos utilizados durante la síntesis para preparar 12 gramos de  $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$  se muestran en la tabla 5

Reactivos necesarios para la síntesis de $\text{TiO}_x\text{N}_y$						
Masa de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (g)	Dopaje (x)	Nitrato de amonio (g)	Etilenglicol (mL)	Ácido cítrico (g)	$\text{TiCl}_4$ (mL)	MeOH (mL)
13	0,6	3,973	61,517	317,373	17,777	195
1	0,0	0.000	4,732	24,413	1,367	15

Tabla 5. Cantidades de reactivo necesarios para la síntesis de  $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$  y  $\text{TiO}_2$  sin agente dopante.

#### 8.1.2. Síntesis del $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ .

Antes de comenzar con la síntesis se rectificó que todos los reactivos utilizados durante la misma fueran de grado analítico y todos los materiales se mantuvieron limpios y secos durante los procedimientos realizados. Siguiendo el procedimiento del método de Pechini, los polvos de  $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$  se prepararon siguiendo una proporción estequiométrica de 10:1 molar en (etilenglicol)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ :  $\text{TiO}_2$  y 6:1 molar en (ácido cítrico)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ :  $\text{TiO}_2$ , esto para la preparación del precursor de la resina polimérica. En cada una de las síntesis realizadas se emplearon cantidades cercanas a las estequiométricas para la obtención de doce gramos de  $\text{TiO}_{1.1}\text{N}_{0.6}$ , respectivamente, y un gramo de  $\text{TiO}_2$ . Inicialmente se mezclaron, en una cápsula

de porcelana limpia y seca con agitación constante las cantidades precisas de  $C_2H_6O_2$ ,  $TiCl_4$  y metanol. Consecutivamente se agregó la cantidad necesaria de  $C_6H_8O_7$  y la respectiva cantidad de fuente dopante (nitrato de amonio). Se continuó la agitación en una manta de calentamiento, sin llegar a sobrepasar los  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla se agitó hasta obtener una solución homogénea de un tono amarillo traslucido y sin ningún sólido visible. Luego de lograr dicha solución, se aumentó el calentamiento para obtener el polímero; la agitación se llevó a cabo hasta que la viscosidad de la solución lo permitió y se observó un burbujeo constante. Todos los procesos de la síntesis se realizaron bajo cabina de extracción. Cada una de las muestras se introdujo a una mufla a  $200^\circ\text{C}$  durante una hora y posteriormente se aumentó la temperatura con una rampa de  $5^\circ\text{C}$  por minuto hasta  $400^\circ\text{C}$ , los cuales se mantuvieron por dos horas. Las capsulas se retiraron de la mufla y su contenido se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Esta maceración se llevó a cabo con la ayuda de acetona como dispersante. El polvo obtenido de cada muestra se introdujo a una mufla en una cápsula de alta alúmina y se sometió a una temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, posteriormente esta se aumentó hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante seis horas. Una vez terminado el calentamiento cada uno de los polvos fue almacenado en un eppendorf limpio y seco. La ilustración 1 muestra el diagrama de flujo de la síntesis de  $TiO_{2-x}N_x$ . Dos muestras fueron obtenidas por medio de esta síntesis: una sin dopar y una de  $TiO_{2-x}N_x$  dopadas con nitrato de amonio en proporción 0,6 en fracción molar.

Las temperaturas iniciales se emplearon para eliminar progresivamente la materia orgánica correspondiente al gel formado y así permitir la formación del óxido. La temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se empleó para obtener una fase de rutilo pura ya que a temperaturas inferiores pueden obtenerse mezclas entre las fases anatasa-rutilo (71)

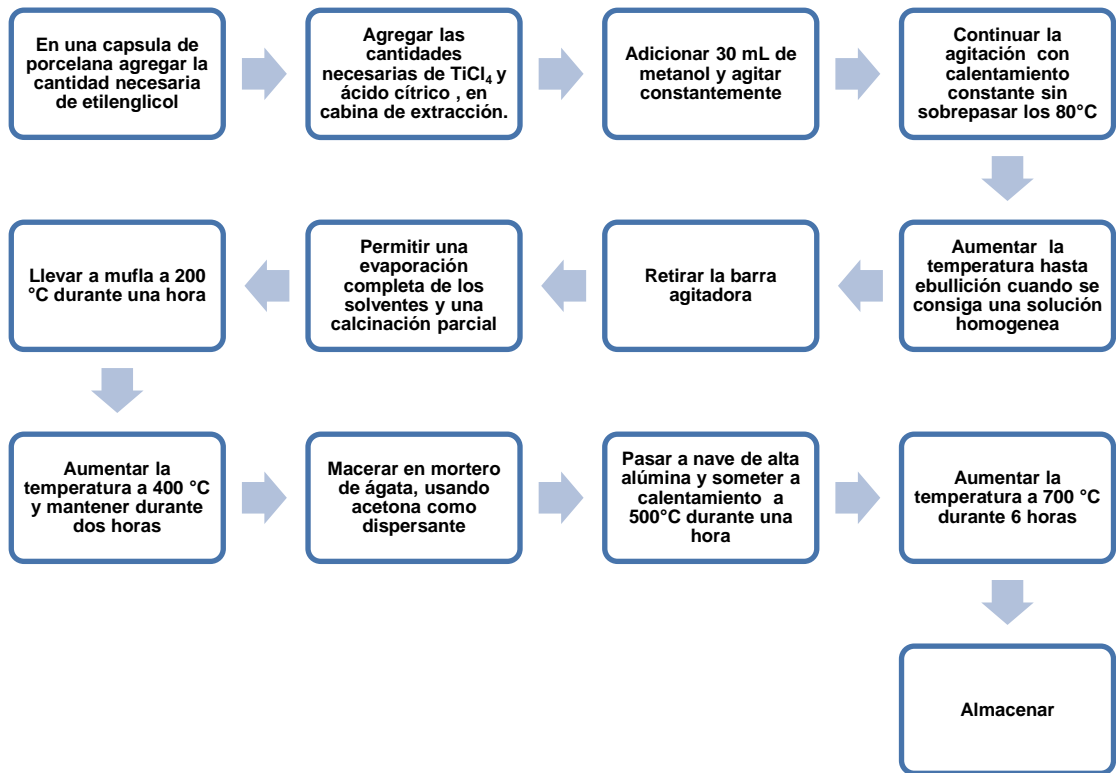


Ilustración 25. Diagrama de flujo para el proceso de síntesis de los polvos de  $\text{TiO}_2$

## 8.2. Proceso de degradación

El proceso de degradación del azul de metileno y verde de malaquita fue realizado en el fotorreactor de luz visible. El tiempo empleado para cada degradación fue de 180 minutos para el azul de metileno y 200 minutos para el verde de malaquita, cada ensayo se realizó por triplicado, exceptuando las degradaciones con catalizador comercial y sin catalizador que se realizaron por unidad.

### 8.2.1. Diseño experimental del proceso de degradación

Con el fin de encontrar las condiciones óptimas de degradación de los colorantes azul de metileno y verde de malaquita, se propuso un diseño experimental tomando como factores variables: concentración de colorante, concentración del catalizador y pH, de 9 experimentos (8 del factorial  $2^k$  y un punto central) y como variable de respuesta, el porcentaje de degradación(72).

Variable independiente	Rango y nivel		
	bajo	medio	alto
Concentración de colorante (mg/L)	6	9	12
Concentración de catalizador (g/L)	0,2	0,4	0,6
pH	3	6	9

Tabla 6 . Rango experimental y niveles de las variables de proceso independientes para la degradación del azul de metileno.

Variable independiente	Rango y nivel		
	bajo	medio	alto
Concentración de colorante (mg/L)	6	9	12
Concentración de catalizador (g/L)	0,2	0,4	0,6
pH	4	7	10

Tabla 7. Rango experimental y niveles de las variables de proceso independientes para la degradación del verde de malaquita.

### 8.2.2. Preparación de la solución madre del azul de metileno y verde de malaquita.

Para la preparación de la solución madre de ambos colorantes, se tomó como base una solución de 50 mg/L. para realizar esto, se pesó 25 mg de azul de metileno y 25 mg de verde de malaquita y se disolvieron en 500 mililitros de agua destilada respectivamente.

### 8.2.3. Determinación de la longitud de onda máxima de absorción de los colorantes.

La determinación del máximo de absorción se llevó a cabo mediante un barrido espectral en un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV 1700, entre 400 y 800 nm, seleccionando la longitud de onda en la cual hay mayor absorción de radiación por parte de las moléculas del azul de metileno y del verde de malaquita.

### 8.2.4. Preparación de la curva de calibración

Se prepararon patrones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 mg/L de azul de metileno y de 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 mg/L de verde de malaquita a partir de la solución resultante realizado en el numeral 8.2.2. Las alícuotas tomadas de esta solución se transfirieron a matraces de 50 mL y se completó el volumen faltante con agua

desionizada hasta llegar al áforo. Posteriormente se midió la absorbancia de cada patrón a la longitud de onda determinada anteriormente en el numeral 8.2.3 en un espectrofotómetro marca Genesis modelo UV 20 y se representó gráficamente; de esta grafica se obtuvo la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados.

### **8.2.5. Fotodegradación con lámpara**

Para el proceso de fotodegradación con luz visible de ambos colorantes, se cambiaron las condiciones de concentración de colorante, concentración de catalizador y pH con el fin de encontrar las variables que favorezcan una degradación alta en el mejor de los casos, absoluta de los colorantes. Para esto, se tomó un volumen de 200 mL de la solución coloreada a la concentración de estudio, se le añadió una cantidad suficiente de peróxido de hidrogeno hasta llegar a una concentración de 500 mg/ L y se transfirió a un cristalizador de 500 mL, posteriormente se ajusta el pH con una solución ácida o básica hasta llegar al pH deseado y se le adiciona la cantidad de catalizador para realizar el estudio de degradación. Antes de adicionar el catalizador, se midió la absorbancia inicial a las muestras de estudio. Esta solución se dejó en completa oscuridad durante 60 minutos con agitación constante y luego de este tiempo la muestra se introdujo al fotorreactor con luz visible con un reflector LED de 50 W, modelo LG 714, voltaje AC 85-265 V de luminiscencia de 12540 luxos de iluminancia. La lámpara se ubicó a 15 centímetros del cristalizador por la parte superior. Cada 20 minutos se tomaba una muestra de 5 mL de la solución, los cuales fueron filtrados con un filtro Fisherbrand con diámetro de poro de 0,22  $\mu\text{m}$  3 veces, para asegurar una saturación del filtro y luego se llevó a su posterior lectura en el espectrofotómetro para medir su absorbancia, calibrando el equipo con el blanco (agua desionizada) a cero, esto con el fin de comprobar la disminución en la concentración de ambas especies. Se usaron celdas equivalentes de plástico en cada medición realizada. La duración total de la degradación del azul de metileno y verde de malaquita fue de 180 minutos y 200 minutos respectivamente. Cada uno de los ensayos se mantuvo con agitación magnética constante durante todo el proceso (73).

### **8.2.6. Fotodegradación solar**

Para este ensayo y ya con las mejores condiciones de degradación halladas por lámpara, se preparó un 1 litro de la solución coloreada con la concentración y el pH de trabajo encontrado, se tomó la absorbancia inicial de la muestra y se le adiciono la cantidad de catalizador. Se dejó por 60 minutos en la oscuridad y posteriormente se lleva al reactor solar de un tubo asistido por una bomba para



transmitir y recircular la solución coloreada a través del tubo. Se muestreaba cada 5 minutos tomando una alícuota de 5 mL de la solución, y se sigue el procedimiento como se describe en el numeral 8.2.5. La duración total de la degradación solar del azul de metileno y verde de malaquita fue de 50 minutos y 60 minutos respectivamente. Al igual que los pasos anteriores, se mantuvo con agitación magnética constante durante todo el ensayo.

### **8.2.7. Determinación del porcentaje de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.**

El porcentaje de degradación del colorante en estudio se realizó relacionando la concentración inicial del colorante en la degradación ( $C_0$ ) y la concentración de cada alícuota en su respectivo tiempo ( $C_t$ ).

$$\text{Porcentaje de degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

### **8.2.8. Determinación de la cinética de la reacción**

Para la determinación de la cinética de las reacciones de fotodegradación realizadas en los ensayos anteriores se usó el método de la ley integral de velocidad. Se determinó el grado de cada cinética mediante la comparación del valor del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) en cada gráfica, siendo los valores más cercanos a la unidad los determinantes de la cinética. Se realizaron tres gráficas por ensayo a partir de las mejores condiciones de degradación, siendo estas: concentración vs tiempo, logaritmo natural de la concentración  $\ln$  (concentración) vs tiempo y el inverso de la concentración ( $1/\text{concentración}$ ) vs tiempo, para orden cero, uno y dos respectivamente.

## **8.3. Medición del grado de mineralización**

Para la medición del grado de mineralización se tomaron dos alícuotas de la muestra de solución coloreada, una alícuota antes de realizarse el proceso de degradación y una alícuota después de culminada la degradación, a la cual se le realizó la medición de carbono orgánico total (COT) inicial y final y la demanda

química de oxígeno (DQO) inicial y final. Cada ensayo se hizo por triplicado para asegurar la confiabilidad de los datos.

### **8.3.1. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)**

Para realizar el ensayo de la demanda química de oxígeno se propuso el método colorimétrico a reflujo cerrado para hallar dicho parámetro. Para eso se preparó una solución A disolviendo 0,66 g de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) en 100 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y una solución B disolviendo 4 g de sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ) en 35 ml de la solución A y 100 mL de una solución 0,25 N de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

#### **8.3.1.1. Preparación de la curva de calibración de patrón ftalato ácido de potasio.**

Se prepararon patrones de 100, 200, 400, 600 y 800 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  equivalentes en ftalato ácido de potasio a partir de una solución madre de 10000 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ . las alícuotas tomadas de la solución madre fueron depositadas en sus respectivos matraces de 50 mL y el volumen faltante fue completado con agua desionizada hasta llenar el aforo. Posteriormente se les sacó una alícuota de 3 mL de cada patrón y fueron llevados a tubos de digestión. Se les adicionó 2 mL de solución B descrita en el numeral 8.3.1, se tapó fuertemente y se agitó para homogenizar su contenido. Los tubos de digestión se colocaron en un termorreactor a 150 °C durante dos horas y treinta minutos, pasado este tiempo se sacó los tubos y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. El contenido de los tubos se traspasó a la cubeta del espectrofotómetro para medir su absorbancia efectuada a 600 nm en un espectrofotómetro y ajustando el blanco a cero con solución B. Se representó gráficamente y se obtuvo la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados (74).

#### **8.3.1.2. Medición de la demanda química de oxígeno (DQO)**

Para determinar la demanda química de oxígeno de las muestras se tomó una alícuota de 3 mL de las muestras inicial y final y se sigue el mismo procedimiento descrito en el numeral 8.3.1.1.

### **8.3.2. Determinación del carbono orgánico total (COT)**

Para la determinación del carbono orgánico total se tomó una alícuota de 10 mL de las muestras iniciales y finales de ambos experimentos, se inyectaron en el analizador de carbono orgánico total (ilustración 24) a un flujo de 0,5 mL/min a temperatura ambiente (aprox 25 °C) utilizando como gas de arrastre nitrógeno a una presión de 600 kPa y un flujo del gas de arrastre de 150 ml/min. Este análisis se realizó en la Universidad del Quindío.

## 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 9.1. Dopaje del dióxido de titanio con nitrógeno

A continuación se muestra los resultados obtenidos en la síntesis para el dopaje del dióxido de titanio con la fuente precursora de nitrógeno dopante utilizada.

Dióxido de titanio dopado con nitrato de amonio		
Proporción de nitrógeno dopante	Masa del sólido obtenido (g)	Rendimiento (%)
0,6	10,1129	84,27
0,0	0,8283	82,83

**Tabla 8. Resultados obtenidos en la síntesis del dopaje del dióxido de titanio con nitrato de amonio.**

Los porcentajes de rendimiento de las muestras sintetizadas se calcularon aplicando la ecuación

$$\text{Porcentaje de rendimiento} = \frac{\text{masa sólido obtenido}}{\text{masa teórica}} \times 100 \quad (2)$$

Se observa que los porcentajes de rendimiento son mayores del 80 % lo que indica que el método como tal para realizar la síntesis del dopaje es altamente eficiente y efectivo a la hora de realizar procedimientos similares. La pérdida de masa del sólido sintetizado que se presentó en las dos muestras puede deberse a la eliminación de agua unida de manera fuerte a la red inorgánica del  $\text{TiO}_2$ , a la calcinación de materia orgánica e inorgánica durante la parte del proceso y a las pérdidas durante el traspaso del sólido de recipiente a recipiente o durante el proceso de maceración.

La influencia del dopaje en las muestras se ve reflejada en el cambio de color del sólido, ya que se observó un sólido de color blanco amarillento. Aunque este cambio ha sido reportado por otros autores como característico del  $\text{N-TiO}_2$ , estudios previos han permitido afirmar que dicha coloración no es garantía de haber logrado un dopaje efectivo del catalizador. Esta coloración puede darse entre otras cosas a la adsorción de especies nitrogenadas en la superficie del catalizador y a un dopaje propiamente dicho (64).

## 9.2. Evaluación del proceso de fotodegradación con el dióxido de titanio dopado con nitrógeno

A continuación se presenta los resultados de los procesos degradativos llevados a cabo y de las pruebas empleadas para dichos procesos.

### 9.2.1. Determinación de la longitud de onda de absorción de los colorantes.

Se realizó un barrido espectral con el fin de determinar la longitud de onda en la cual se presenta el máximo de absorción de fotones por parte de las moléculas de los colorantes en estudio. En la tabla se muestra la longitud de onda máxima del azul de metileno y del verde de malaquita respectivamente.

Colorante	Longitud de onda (nm)
Azul de metileno	664
Verde de malaquita	617

Tabla 9. Longitud de onda de absorción del azul de metileno y verde de malaquita

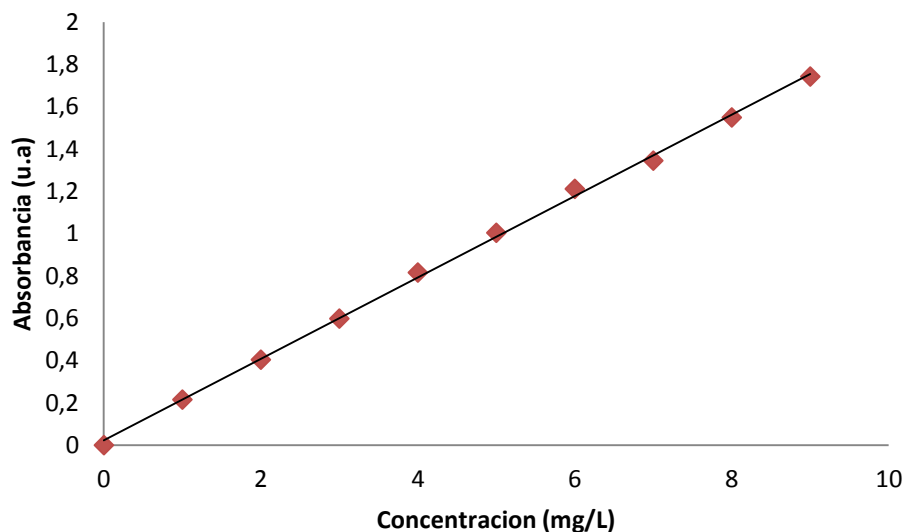
### 9.2.2. Curva de calibración para el azul de metileno.

Se prepararon patrones de concentración conocida de azul de metileno según el procedimiento del numeral 8.2.4. y se midieron a una longitud de onda de 664 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	promedio
0	0	0	0	0
1	0,190	0,220	0,236	0,215
2	0,390	0,409	0,413	0,404
3	0,597	0,606	0,592	0,598
4	0,797	0,821	0,830	0,816
5	0,995	1,007	1,010	1,004
6	1,208	1,214	1,213	1,212
7	1,313	1,383	1,339	1,345
8	1,525	1,573	1,550	1,549
9	1,720	1,767	1,741	1,743

Tabla 10. Patrones para la curva de calibración del azul de metileno.

Con los valores de la tabla 10 se construyó la curva de calibración del azul de metileno y se linealizó empleando el método de mínimos cuadrados.



**Ilustración 26. Curva de calibración del azul de metileno**

Los valores de la regresión lineal de la curva de calibración (ilustración 26.) se presentan a continuación:

Parámetro	Valor	Desviación estándar	Intervalo de confianza
Pendiente (a)	0,1925	0,0023	0,00053
Intercepto (b)	0,0226	0,0124	0,02864
Coeficiente de determinación ( $R^2$ )			
0,9988			
Ecuación de la recta : $y=ax+b$			

**Tabla 11. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del azul de metileno.**

Con la información suministrada en la tabla 11, se obtuvo la ecuación para determinar la concentración de colorante durante el proceso de degradación.

$$\text{concentracion azul de metileno} = \frac{\text{absorbancia muestra} - 0,0226}{0,1925} \quad (3)$$

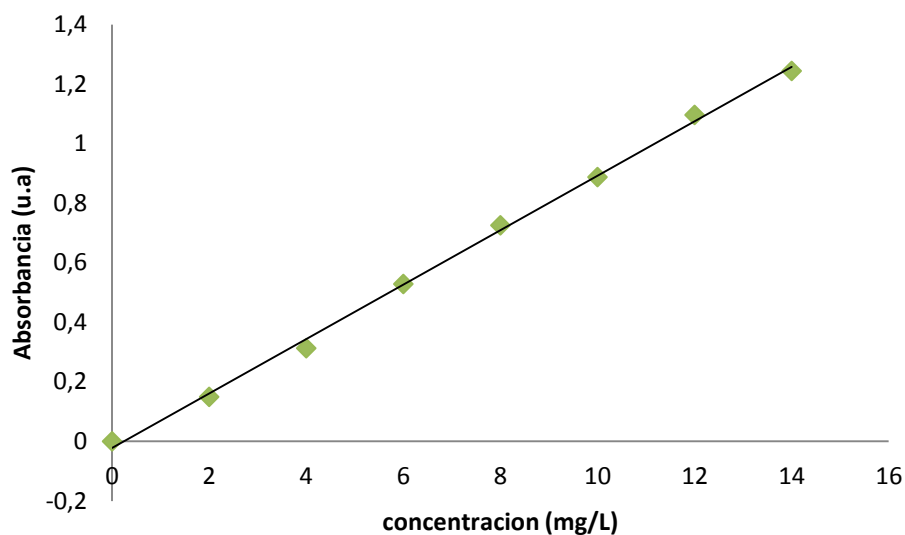
### 9.2.3. Curva de calibración para el verde de malaquita

Como en el numeral 9.2.2. se procedió a preparar los patrones de concentración conocida de verde de malaquita como se describe en el numeral 8.2.4. y se midieron a una longitud de onda de 617 nm.

Concentración (mg/L)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	promedio
0	0	0	0	0
2	0,145	0,152	0,151	0,149
4	0,304	0,313	0,321	0,313
6	0,526	0,527	0,532	0,528
8	0,718	0,728	0,730	0,725
10	0,883	0,889	0,890	0,887
12	1,094	1,098	1,096	1,096
14	1,223	1,241	1,267	1,244

Tabla 12 . Patrones para la curva de calibración del verde de malaquita.

Con los valores de la tabla 12 se construyó la curva de calibración del verde de malaquita y se linealizó empleando el método de mínimos cuadrados.



**Ilustración 27. Curva de calibración del verde de malaquita.**

Los valores de la regresión lineal de la curva de calibración (ilustración 27.) se presentaran a continuación:

Parámetro	Valor	Desviación estándar	Intervalo de confianza
Pendiente (a)	0,0914	0,0016	0,00039
Intercepto (b)	-0,0222	0,0132	0,03234
Coeficiente de determinación (R <sup>2</sup> )			
0,9982			
Ecuación de la recta : y=ax+b			

**Tabla 13. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del verde de malaquita.**

Con la información suministrada en la tabla 13 se obtuvo la ecuación para determinar la concentración de colorante durante el proceso de degradación.

$$\text{concentraci3n verde de malaquita} = \frac{\text{absorbancia muestra} + 0,0222}{0,0914} \quad (4)$$



## **9.2.4 Degradación asistida por lámpara.**

### **9.2.4.1. Degradación del azul de metileno**

Se realizaron ensayos por triplicado variando las condiciones descritas en el numeral 8.2.1. para hallar la concentración y el porcentaje de degradación se emplearon las ecuaciones respectivamente (ver anexos 1-9).

### **9.2.4.2. Degradación del verde de malaquita**

Se realizaron ensayos por triplicado variando las condiciones descritas en el numeral 8.2.1. para hallar la concentración y el porcentaje de degradación se emplearon las ecuaciones respectivamente (ver anexo 10-14).

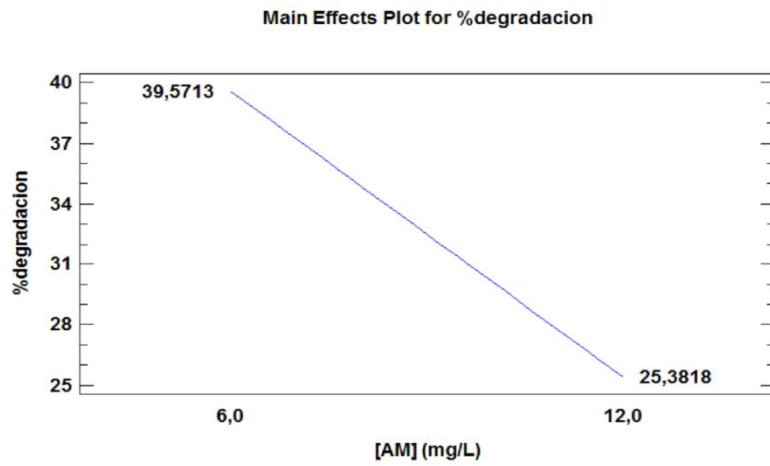
Cabe aclarar que para el estudio de la degradación del verde de malaquita no se realizaron pruebas a pH 10 ya que esta solución se decolora a pH básico. De esta manera, sería imposible hacer un seguimiento por métodos espectrofotométricos.

### **9.2.4.3. Porcentajes de degradación de ambos colorantes.**

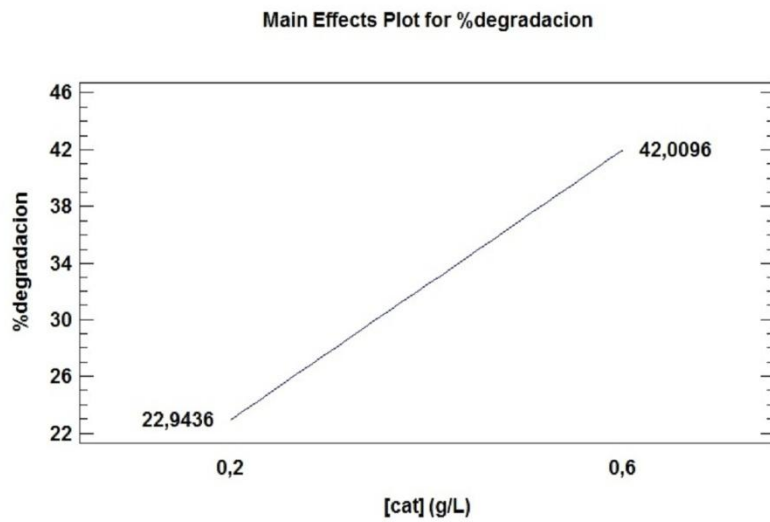
Con los resultados obtenidos a partir de los procesos de degradación de los ensayos, se procedió a determinar los porcentajes de degradación de cada uno a las condiciones de estudio (ver anexo 15 y 16).

### **9.2.4.4 Evaluación de las mejores condiciones de degradación para el azul de metileno y el verde de malaquita**

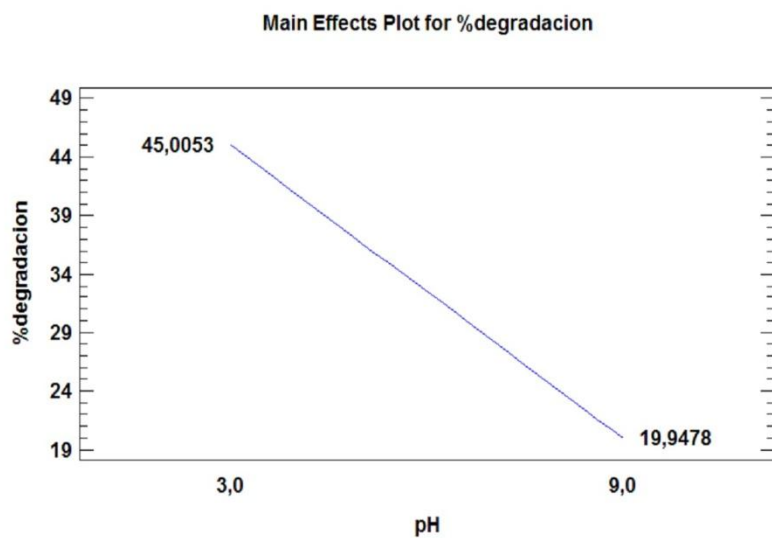
Los datos de la tabla fueron objeto de un análisis de varianzas (ANOVA) multifactorial usando el software statgraphics centurión XVI versión 16.1 para relacionar las condiciones con los porcentajes de degradación. Las figuras muestran las interacciones entre los parámetros estudiados ([AM] (A), [cat] (B) y pH (C)).



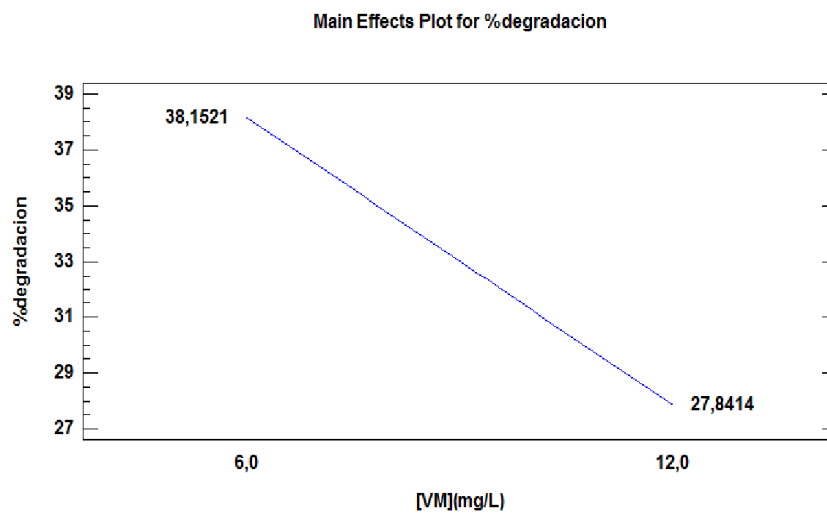
**Ilustración 28.** Gráfica del efecto principal de la concentración de colorante en el porcentaje de degradación del azul de metileno.



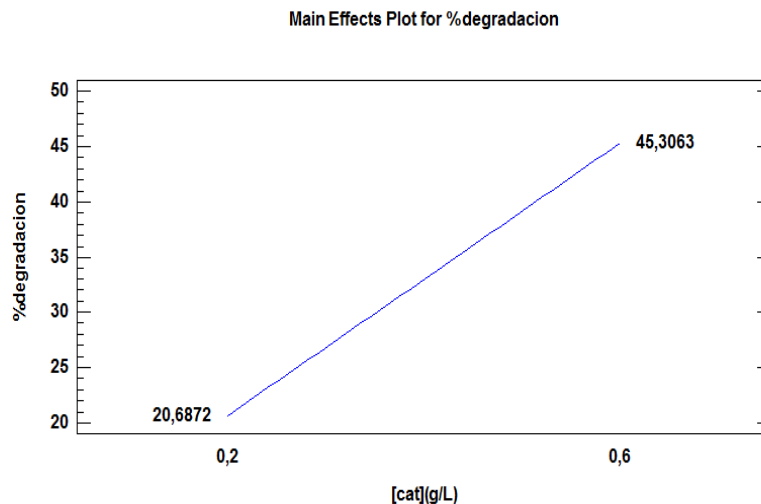
**Ilustración 29.** Gráfica del efecto principal de la concentración de catalizador en el porcentaje de degradación del azul de metileno.



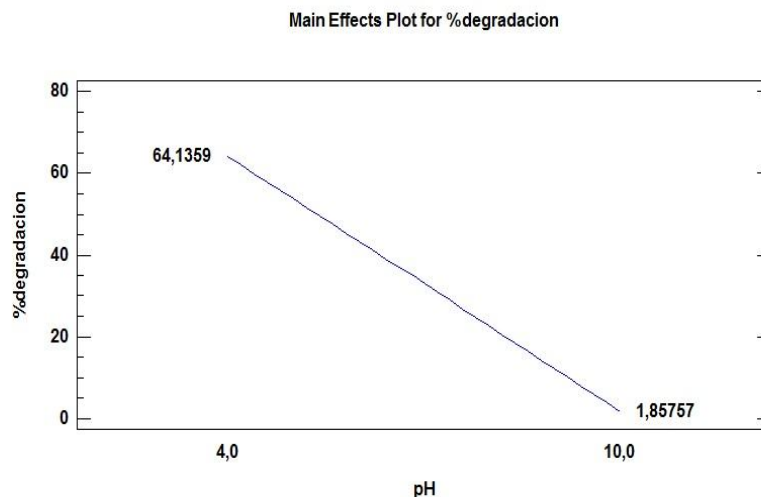
**Ilustración 30.** Gráfica del efecto principal del pH en el porcentaje de degradación del azul de metileno.



**Ilustración 31.** Gráfica del efecto principal de la concentración de colorante en el porcentaje de degradación del verde de malaquita.



**Ilustración 32. Gráfica del efecto principal de la concentración de catalizador en el porcentaje de degradación del verde de malaquita.**



**Ilustración 33. Gráfica del efecto principal del pH en el porcentaje de degradación del verde de malaquita.**

En estas gráficas examinamos el efecto que tiene cada parámetro en sus diferentes valores con respecto a una respuesta en promedio. Hay un efecto principal cuando diferentes niveles de un factor afectan la respuesta de manera diferente. Una gráfica de efectos principales grafica la media de respuesta para cada nivel de factor conectado por una línea (75). Con esto se puede observar que a bajo contenido de colorante, bajo valor de pH y a un alto contenido de

catalizador en suspensión juegan un rol positivo para la decoloración del azul de metileno en solución.

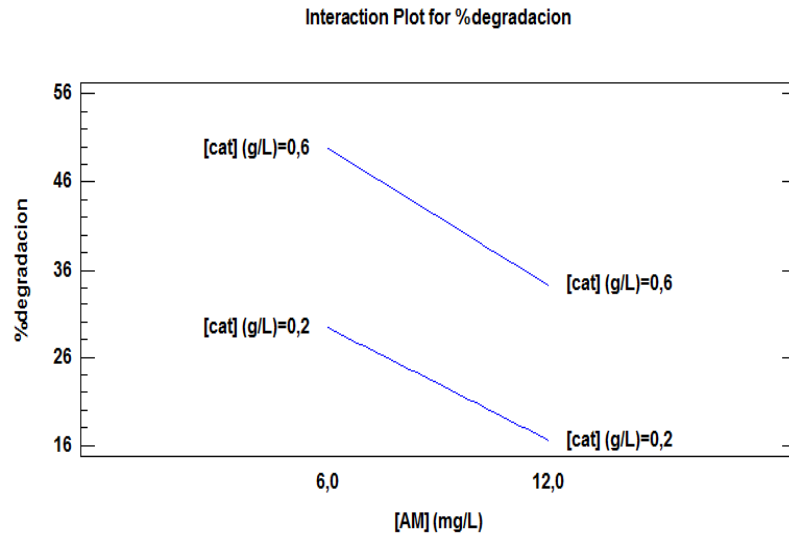


Ilustración 34 . Gráfica de la interacción [Azul de metileno] – [catalizador]

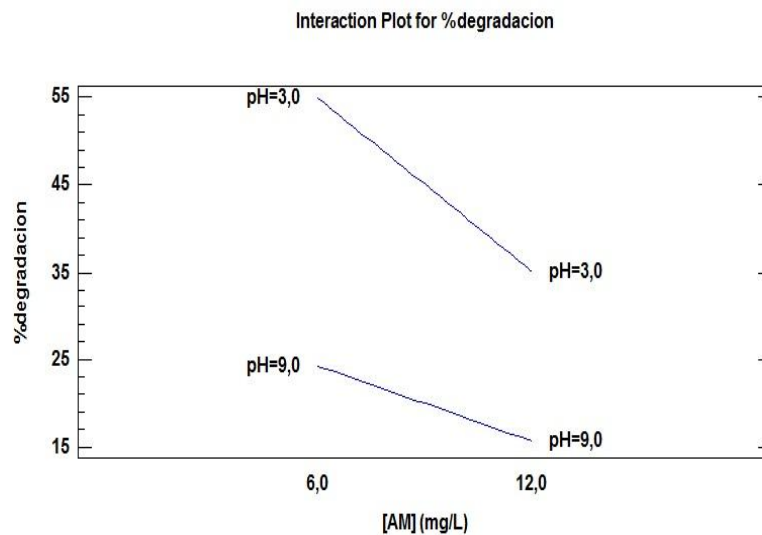
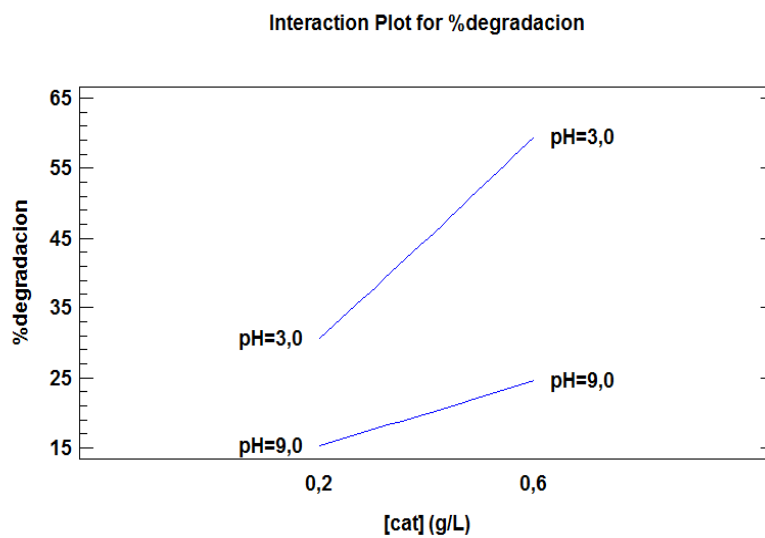
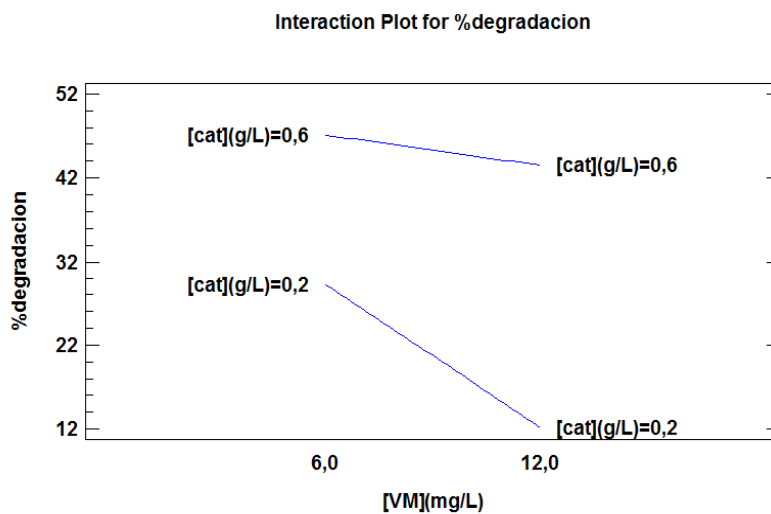


Ilustración 35. Gráfica de la interacción [Azul de metileno] – pH



**Ilustración 36. Gráfica de la interacción [catalizador] – pH**



**Ilustración 37. Gráfica de interacción [verde de malaquita] – [catalizador].**

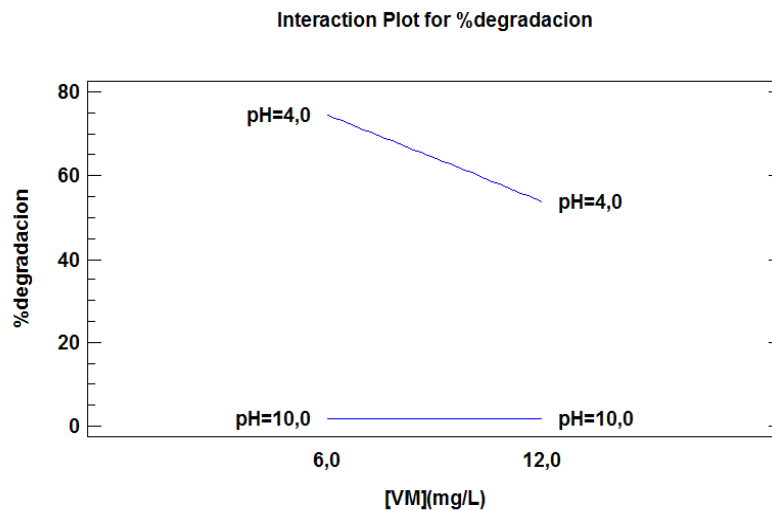


Ilustración 38. Gráfica de interacción [verde de malaquita] – pH.

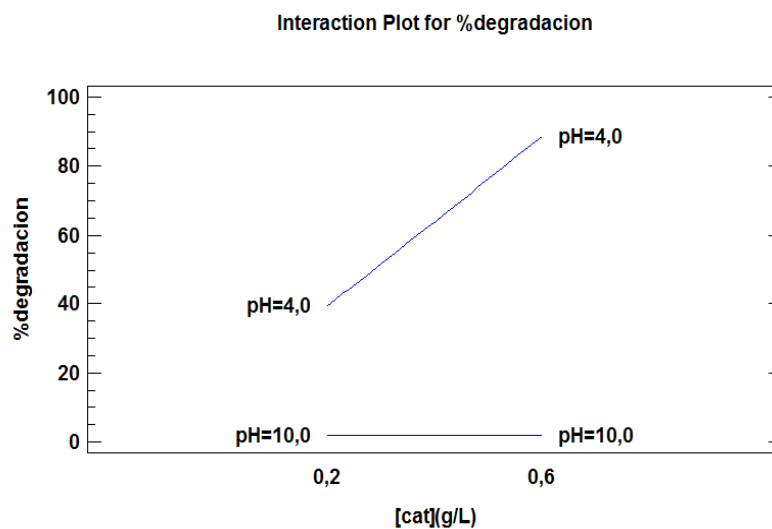
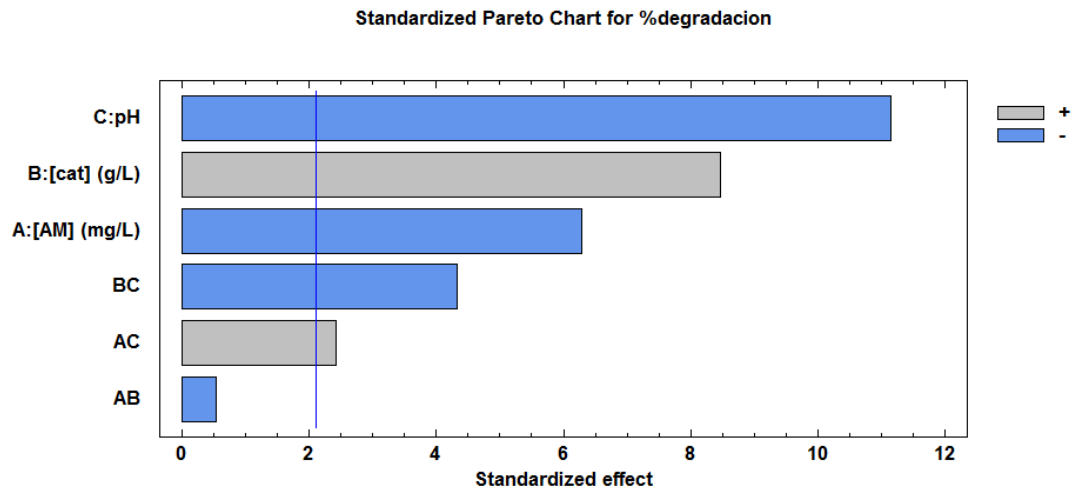


Ilustración 39. Gráfica de interacción [catalizador] - pH.

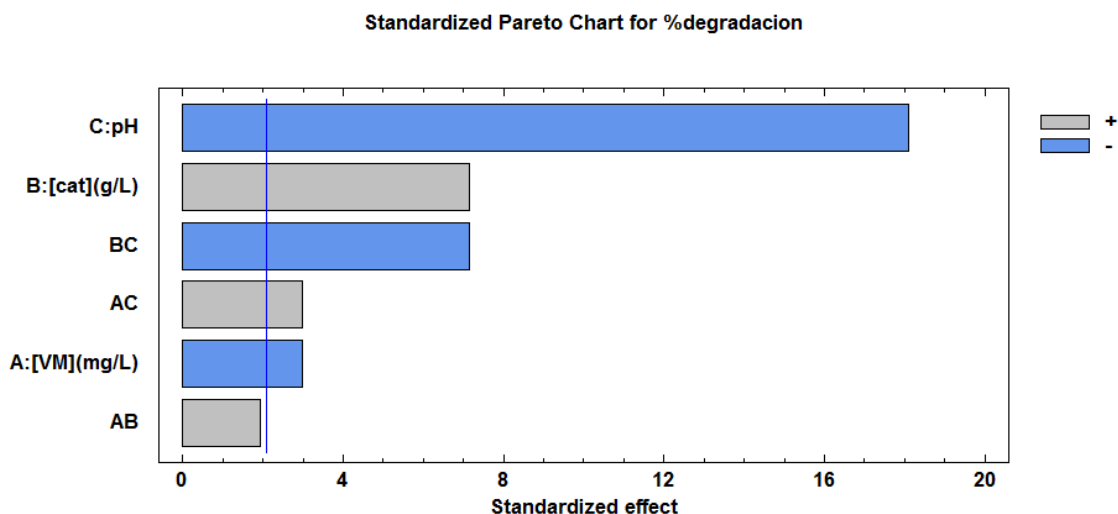
Para encontrar las mejores condiciones para realizar las degradaciones se analizaron las gráficas de interacciones. Estas gráficas son útiles, para recolecta e interpretar la información acerca del efecto que tiene cada factor (concentración de colorante, concentración de catalizador y pH) o sus interacciones, en el porcentaje de degradación de ambos colorantes. En un primer acercamiento a los resultados

obtenidos se muestra que para la degradación del colorante se ve un decrecimiento de la degradación cuando la concentración de colorante aumenta y el pH, lo que indica que los altos valores de colorante juegan un rol negativo en la desaparición del colorante mientras que se nota un aumento de la decoloración al aumentar la concentración de catalizador favoreciendo dicho proceso(70). También se nota la concordancia que existe entre la interacción entre AC( [colorante] y pH, ) relacionado con el carácter catiónica que es mejorado a pH ácido (ilustraciones 36,36,38y 39), esto proporciona un porcentaje de degradación más alto cuando la concentración de colorante es 6 mg/L y el pH es 3, mientras el efecto es contrario entre las interacciones AB ([colorante] y [cat]) y BC([cat] y pH) debido al carácter anfiprotico que presenta el catalizador dopado (72). Esto se puede corroborar con los diagramas de Pareto de la ilustración 32 y 33.



**Ilustración 40 . Gráfica de Pareto para el porcentaje de degradación del azul de metileno**

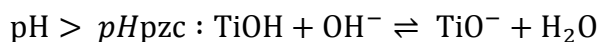




**Ilustración 41. Gráfica de Pareto para el porcentaje de degradación del verde de malaquita.**

Estas gráficas sirven para comparar cuantitativa y ordenadamente los factores según su contribución al efecto que se ha estudiado y ver cual el nivel de importancia que tiene. Esta estandarización de efectos son graficadas en orden decreciente de la magnitud absoluta. El color de la barras muestra si su efecto es positivo (gris) o negativo (azul). En adición, una línea es dibujada sobre el gráfico para determinar si un efecto es estadísticamente significativo en un nivel de significancia especificado, generalmente del 5%. Con los datos anteriores vemos que el factor que más influye en las degradaciones es el pH y en menor medida la concentración de catalizador y la concentración de colorante.

El pH es un importante parámetro en el proceso porque no solo juega un papel importante en las características del colorante de estudio sino que también determina la carga de la superficie del catalizador, el tamaño de los agregados formados, la carga de la molécula de colorante, la adsorción del colorante sobre la superficie del  $TiO_2$  y la concentración de radicales hidroxilo. de acuerdo con el punto de carga cero  $pH_{pzc}$  (definido como el pH en el cual la concentración de grupos protonados y desprotonados en la superficie del  $TiO_2$  es igual) (63) la carga superficial del catalizador cambia cuando el pH de la solución cambia. El valor numérico del  $pH_{pzc}$  para el  $TiO_2$  es 6,25-6,9, así la superficie del  $TiO_2$  es presumiblemente positiva a pH ácido ( $pH < pH_{pzc}$ ) y negativa en soluciones alcalinas ( $pH > pH_{pzc}$ ) como se muestra a continuación:



En este proceso se observó que a pH ácido se dieron los mejores porcentajes de degradación. Este comportamiento sugiere que la interacción entre el catalizador y los colorantes debe ser producido por la interacción de los sitios ácidos del  $\text{TiOH}_2^+$  o los sitios anfotéricos del  $\text{TiOH}$  del catalizador con los grupos amino o con los anillos aromáticos presentes en ambos colorantes (12). Por otro lado a pH 6 se dieron degradaciones menos eficientes debido a la proximidad con el punto de carga cero o punto isoeléctrico del catalizador, por lo cual no se recomienda trabajar a dicha condición ya que la carga del  $\text{TiO}_2$  va a estar presumiblemente neutra, lo que no facilita una buena adsorción del colorante (76). En el caso de las degradaciones a pH 9 se presenta porcentajes de gradación bajos. Esto puede deberse a un posible efecto inhibitorio por una producción excesiva de radicales hidroxilo OH provenientes tanto del agente oxidante añadido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como de la base utilizada para ajustar el pH a alcalino (29).

También vemos que a mayor cantidad de catalizador y menor concentración de colorante favorece a la desaparición del mismo. El efecto de la cantidad de catalizador empleado durante el proceso de degradación puede explicarse de la siguiente manera: como la cantidad de catalizador aumenta, el número de fotones absorbidos y el número de moléculas de colorante adsorbidas por la superficie del catalizador son aumentados lo que facilita en gran medida a la oxidación del colorante mejorando así la velocidad (63).

En síntesis, las mejores condiciones de degradación para el colorante azul de metileno fueron: [colorante]=6 mg/L, [catalizador]= 0,6 g/L y pH=3. Para el colorante verde de malaquita, las mejores condiciones de degradación fueron: [colorante]=6 mg/L, [catalizador]= 0,6 g/L y pH=4.

#### 9.2.4.5. Evaluación del catalizador dopado frente a otros catalizadores

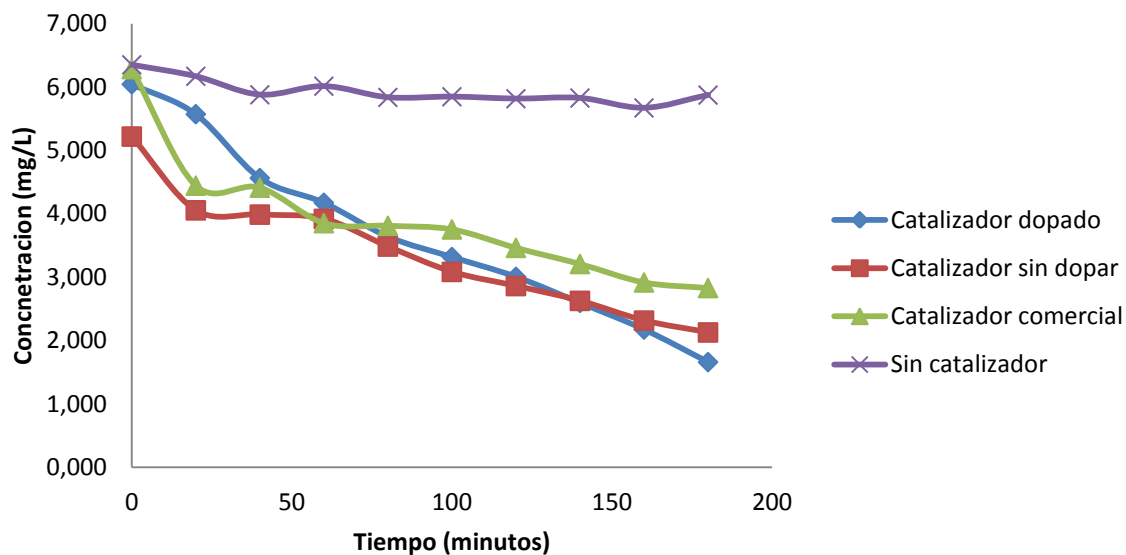
Una vez establecidas las mejores condiciones de degradación, se procedió a realizar ensayo extras para verificar la eficacia del catalizador dopado frente a:  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método de precursor polimérico,  $\text{TiO}_2$  fase anatasa comercial y sin catalizador (ver anexos 17-22).

Con los resultados de los procesos de degradación anteriores se determinó los porcentajes de degradación de cada uno de los ensayos con diferente catalizador.

ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%) 1	Porcentaje de degradación (%) 2	Porcentaje de degradación (%) 3	Promedio
	[AM] (mg/L)	[Catalizador] (g/L)	pH				
Catalizador dopado	6	0,6	3	71,082	72,545	70,226	71,285

Catalizador sin dopar	6	0,6	3	58,083	59,239	59,363	58,895
TiO <sub>2</sub> comercial	6	0,6	3	54,985	-	-	-
Sin catalizador	6	0,6	3	7,526	-	-	-

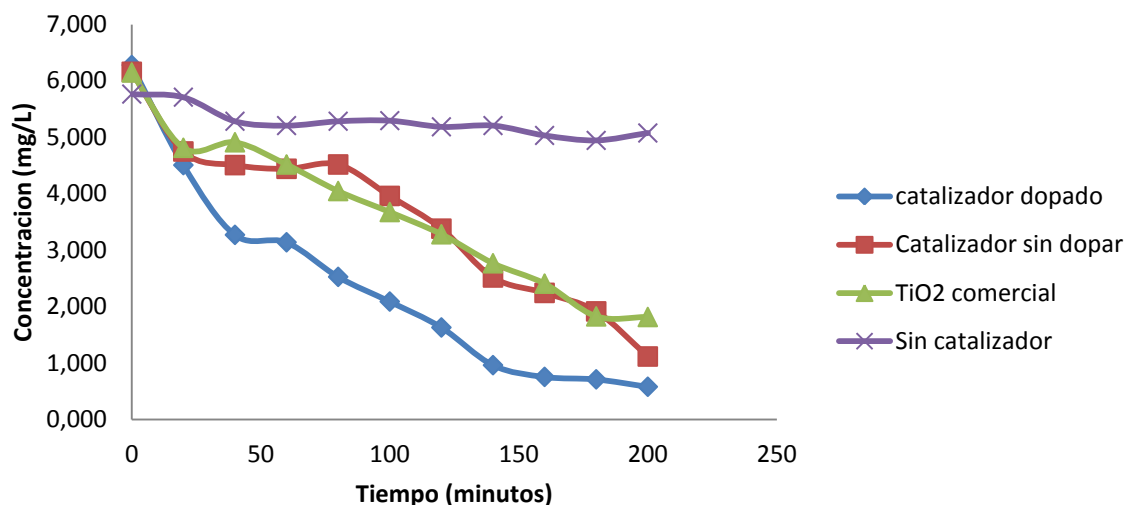
**Tabla 14. Porcentaje de degradación del azul de metileno de los ensayos realizados con diferentes productos.**



**Ilustración 42. Cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con diferentes catalizadores.**

ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%) 1	Porcentaje de degradación (%) 2	Porcentaje de degradación (%) 3	Promedio
	[AM] (mg/L)	[Catalizador] (g/L)	pH				
Catalizador dopado	6	0,6	3	90,704	90,740	90,079	90,508
Catalizador sin dopar	6	0,6	3	83,053	81,859	85,279	83,397
TiO <sub>2</sub> comercial	6	0,6	3	70,442	-	-	-
Sin catalizador	6	0,6	3	11,951	-	-	-

**Tabla 15 . Porcentaje de degradación del verde de malaquita de los ensayos realizados con diferentes productos.**



**Ilustración 43. Cinética de la degradación fotocatalítica del verde de malaquita con diferentes catalizadores.**

Con base en la información de las ilustraciones 42 y 43 se observó que tanto el catalizador dopado, el catalizador sin dopar y el dióxido de titanio comercial (anatasa) presentan actividad fotocatalítica en la región del visible lo que da a entender que para la activación de estos catalizadores no se necesita una radiación de menor longitud de onda .

También se observó que los porcentajes de degradación utilizando el catalizador dopado tanto del azul de metileno como del verde de malaquita fueron los más altos en comparación a los otros catalizadores lo que demuestra que si hay presencia de nitrógeno en la red cristalina del dióxido de titanio, permitiendo una excitación empleando una longitud de onda mayor a la ultravioleta, necesitando así, menos energía para su activación (77). Con el dióxido de titanio sin dopar y el dióxido de titanio comercial se percibió que presentó una eficiencia menor en el proceso de degradación menor comparándolo con el dopado y mayor comparado con el ensayo sin catalizador por lo que se concluye que estos materiales pueden ser activados fácilmente a longitudes de onda mayor que el ultravioleta. Esta eficiencia en la degradación puede estar sujeta a las condiciones con las que se trabajó tales como pH, concentración de catalizador, concentración de colorante, temperatura, intensidad de radiación incidente, distancia entre la fuente de radiación y el reactor, etc. El porcentaje de degradación utilizando el fotocatalizador dopado fue mayor comparado con el comercial además de ser altos según los reportados en la literatura, por lo que se puede concluir que con el método del precursor polimérico (Pechini) se permite la obtención de material particulado mas activo fotocatalíticamente (71).

#### 9.2.4.6. Tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para la degradación del azul de metileno con diferentes catalizadores.

Se realizó un análisis estadístico descriptivo empleando el software statgraphics centurión XVI versión 16.1 y Microsoft office Excel, con el objetivo de determinar si existe una diferencia significativa entre los porcentajes de degradación de cada ensayo utilizando diferentes catalizadores. Se planteó una hipótesis nula ( $H_0$ ) y una hipótesis alterna ( $H_a$ ) con un nivel de confianza del 95%, calculando el valor la distribución de t student con las siguientes ecuaciones dado el caso:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (5)$$

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{s} \quad (6)$$

Como hipótesis nula se planteó la siguiente:

$H_0$ = los porcentajes de degradación no son significativamente diferentes.

Y como hipótesis alterna se planteó la siguiente:

$H_a$ =los porcentajes de degradación son diferentes significativamente.

Con los valores reportados en las tablas para el análisis estadístico de comparación de medias (ver anexos 23-28), en todas se rechazó la hipótesis nula ( $H_0$ ) y se retuvo la hipótesis alterna ( $H_a$ ). Por lo tanto existe una diferencia entre los porcentajes de degradación utilizando diferentes catalizadores y también mostrando una mejor eficiencia con respecto del catalizador dopado frente a otros (75).

#### 9.2.4.7. Estudio de la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita.

Con las mejores condiciones de degradación establecidas para el azul de metileno, se procedió a realizar el ensayo descrito en el numeral 8.2.8 y se obtuvo

datos que fueron analizados por el método gráfico para determinar el orden de la reacción de degradación usando radiación visible en el reactor artesanal.

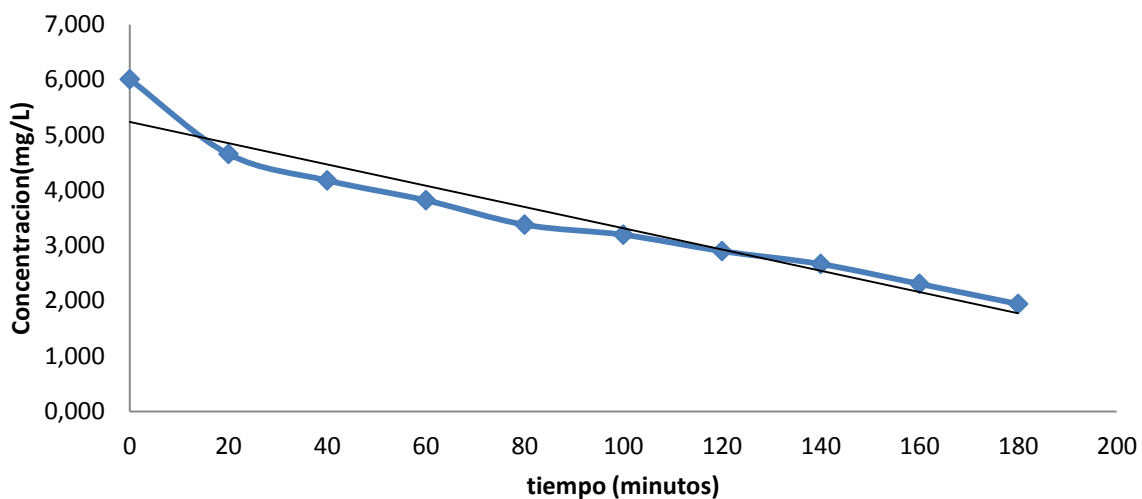
Alícuota	Tiempo (minuto)	Absorbancia	Concentración AM (mg/L)	Ln[AM]	1/[AM]
1	0	1,179	6,009	1,793	0,166
2	20	0,909	4,658	1,539	0,215
3	40	0,817	4,180	1,430	0,239
4	60	0,738	3,821	1,341	0,262
5	80	0,643	3,380	1,218	0,296
6	100	0,608	3,198	1,162	0,313
7	120	0,561	2,902	1,065	0,345
8	140	0,506	2,668	0,981	0,375
9	160	0,427	2,309	0,837	0,433
10	180	0,357	1,945	0,665	0,514

**Tabla 16. Datos obtenidos en el ensayo de determinación de cinética para la degradación de azul de metileno.**

Alícuota	Tiempo (minuto)	Absorbancia	Concentración VM (mg/L)	Ln[VM]	1/[VM]
1	0	0,539	6,138	1,814	0,163
2	20	0,418	4,814	1,572	0,208
3	40	0,356	4,136	1,420	0,242
4	60	0,264	3,130	1,141	0,319
5	80	0,207	2,507	0,919	0,399
6	100	0,137	1,741	0,554	0,574
7	120	0,105	1,391	0,330	0,719
8	140	0,070	1,008	0,008	0,992
9	160	0,058	0,877	-0,131	1,140
10	180	0,041	0,691	-0,370	1,447
11	200	0,030	0,571	-0,561	1,753

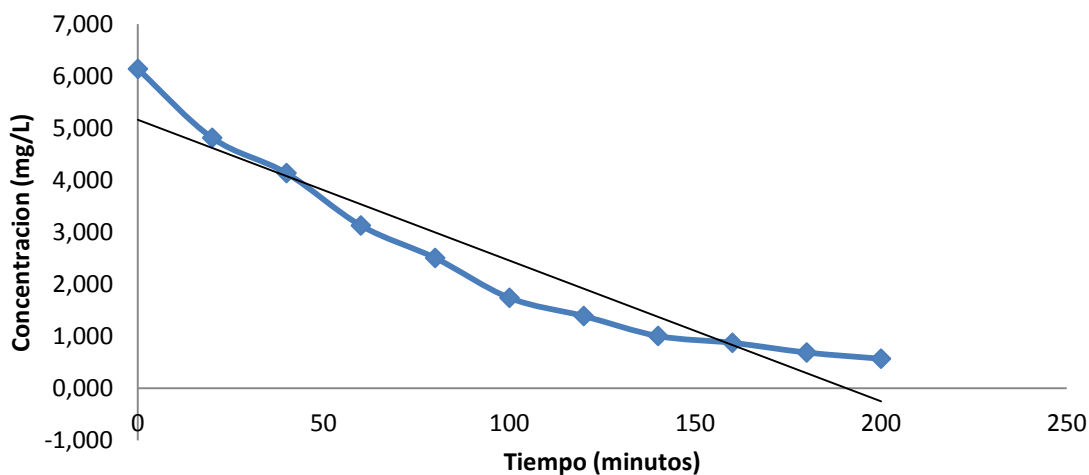
**Tabla 17. Datos obtenidos en el ensayo de determinación de cinética para la degradación de verde de malaquita**

Con los datos obtenidos en las tablas 44 y 45, se realizó el análisis gráfico de la relación entre: concentración vs tiempo; logaritmo natural de la concentración vs tiempo y el inverso de la concentración ( $1/[AM]$ ) vs tiempo. A cada una de las gráficas se les realizó regresión lineal para determinar el coeficiente de determinación ( $R^2$ ).



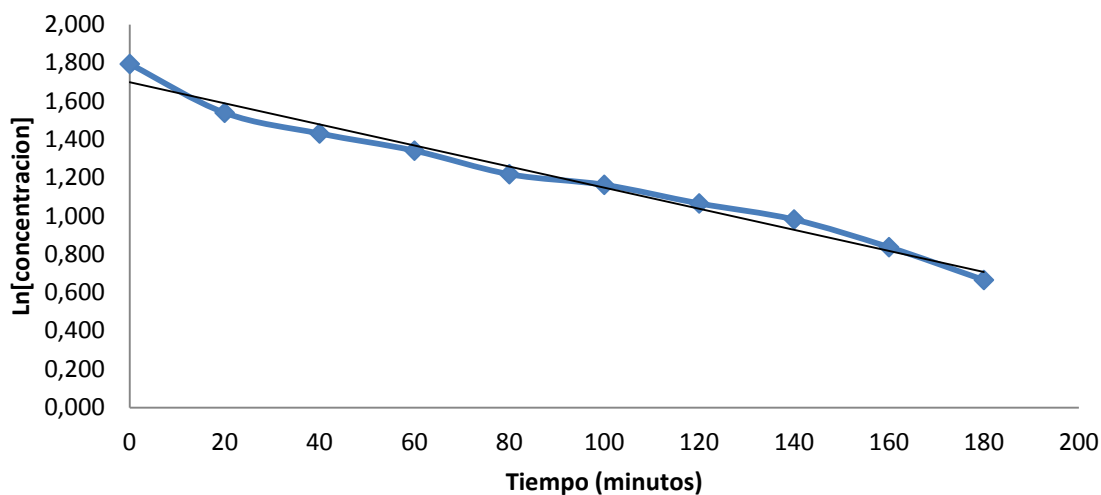
**Ilustración 44. Gráfica de la relación entre la concentración del azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.**

La linealización de la ilustración 44 presentó un coeficiente de determinación de 0,9267 que obedece a la ecuación  $y = -0,0192x + 5,239$



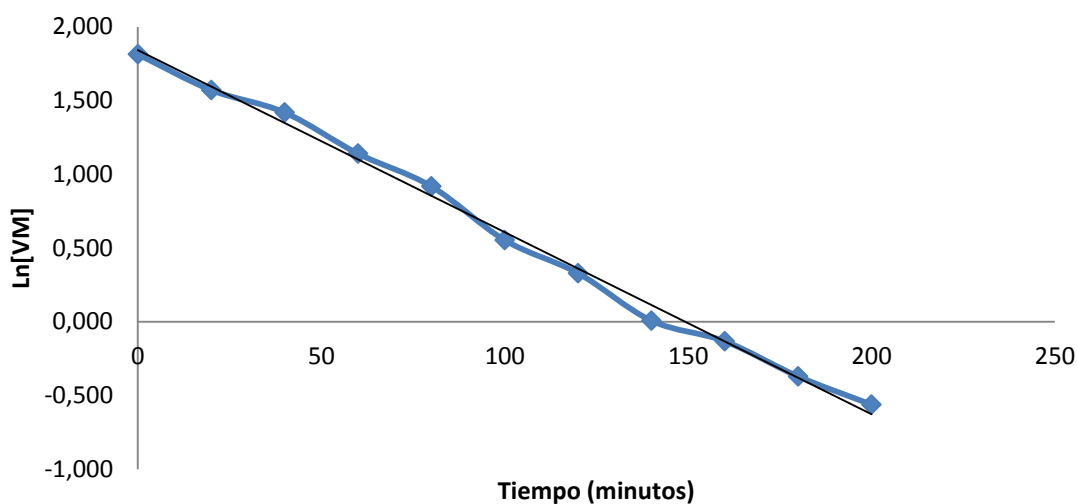
**Ilustración 45. Gráfica de la relación entre la concentración del verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.**

La linealización de la ilustración 45 presentó un coeficiente de determinación de 0,9106 que obedece a la ecuación  $y = -0,027x + 5,1579$



**Ilustración 46.** Gráfica de la relación entre el logaritmo natural de la concentración de azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.

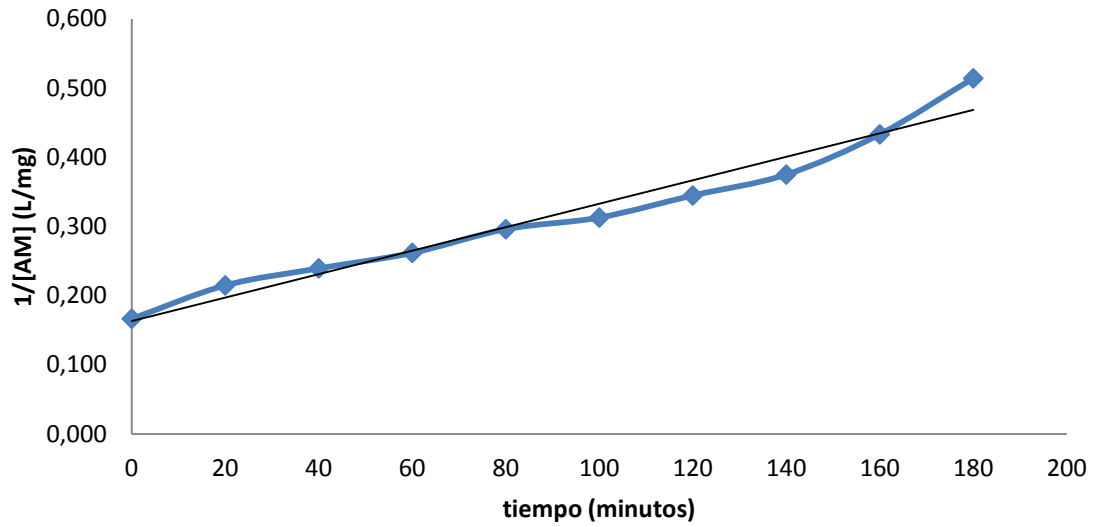
La regresión lineal de la ilustración 46 tiene un comportamiento descrito por la ecuación  $y = -0,0055x + 1,6992$  con un coeficiente de determinación de 0,9784.



**Ilustración 47.** Gráfica de la relación entre el logaritmo natural de la concentración de verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.

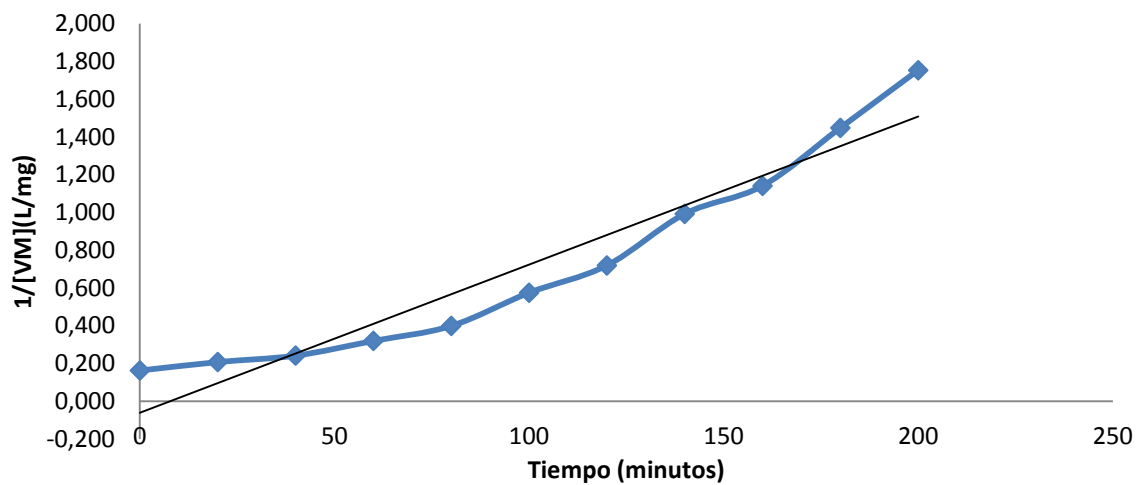
La regresión lineal de la ilustración 47 tiene un comportamiento descrito por la ecuación  $y = -0,0123x + 1,8429$  con un coeficiente de determinación de 0,9953.





**Ilustración 48.** Gráfica de la relación entre el inverso de la concentración de azul de metileno y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.

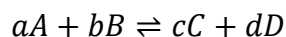
La regresión de la ilustración 48 tiene un comportamiento descrito por la ecuación  $y = 0,0017x + 0,163$  con un coeficiente de determinación de 0,9593.



**Ilustración 49.** Gráfica de la relación entre el inverso de la concentración de verde de malaquita y el tiempo de degradación en el reactor artesanal.

Finalmente la regresión de la ilustración 49 tiene un comportamiento descrito por la ecuación  $y = 0,0078x - 0,0616$  con un coeficiente de determinación de 0,9245.

Con base en una reacción cualquiera cuyo esquema es el siguiente:



Donde las letras en minúsculas representan los coeficientes estequiométricos y las letras en mayúsculas son las especies que intervienen en la reacción, la velocidad de reacción puede relacionarse con la velocidad de desaparición de los reactivos:

$$r \cong -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \cong -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

La expresión  $r$  en un tiempo determinado está dada por la concentración de cada uno de los reactivos involucrados en dicho tiempo.

$$r = K[A]^\alpha[B]^\beta$$

Donde los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  son números enteros y se refieren a los órdenes parciales de la reacción con respecto al reactivo correspondiente y  $K$  es la constante de velocidad para la reacción(78).

Con lo anterior se validó decir que si se quiere obtener una expresión aproximada para la reacción de degradación del azul de metileno se debe realizar bajo condiciones estrictamente controladas ya que la constante de velocidad se ve afectada por el catalizador y por ende a todos los factores que afecten a este último. La expresión de velocidad para la reacción de un solo reactivo sería entonces:

$$r = K[AM]^\alpha$$

Los resultados obtenidos por el método gráfico de esta prueba se resumen en la siguiente tabla:

Ecuación de la recta	Coeficiente de determinación ( $R^2$ )	Orden de reacción
$[AM] = -0,0192x + 5,239$	0,9267	Cero
$\ln[AM] = -0,0055x + 1,6992$	0,9784	Uno
$1/[AM] = 0,0017x + 0,163$	0,9593	Dos
$[VM] = -0,027x + 5,1579$	0,9106	Cero
$\ln[VM] = -0,0123x + 1,8429$	0,9953	Uno
$1/[VM] = 0,0078x - 0,0616$	0,9245	Dos

**Tabla 18 Resumen de las regresiones lineales de las graficas**

Con lo anterior vemos que las ilustraciones 46 y 47 presenta el mejor  $R^2$  muy próximo a 1 en ambos casos por lo que se puede decir que la reacción de desaparición para ambos colorantes obedece una cinética de primer orden: donde la pendiente de la ecuación corresponde a la constante de velocidad  $K=0,0055 \text{ min}^{-1}$  para la reacción de desaparición del azul de metileno y  $K=0,0123 \text{ min}^{-1}$  para la reacción de degradación del verde de malaquita. Estos valores son constantes y solo son válidas a las condiciones estudiadas: [colorante]: 6mg/L, [catalizador]:0,6 g/L, pH: 3 para el azul de metileno y pH: 4 para el verde de malaquita. Cualquier variación provocaría un cambio en dicha constante.

Las expresiones para la ley de velocidad  $r$ , serian entonces expresadas de la siguiente forma:

$$r = 0,0055 \text{ min}^{-1} [AM]$$

$$r = 0,0123 \text{ min}^{-1} [VM]$$

Como es una ecuación de primer orden respecto a la concentración de azul de metileno, la  $[AM]$  para determinado tiempo está dada por la siguiente expresión:

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-Kt}$$

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-0,0055t}$$

El mismo caso sucede con el verde de malaquita ya que su orden de reacción también es 1 por lo que la  $[VM]$  para un tiempo determinado está dada por la siguiente expresión:

$$[VM]_t = [VM]_0 e^{-Kt}$$

$$[VM]_t = [VM]_0 e^{-0,0123t}$$

## **9.2.5. Degradación del azul de metileno y verde de malaquita asistido por radiación solar.**

### **9.2.5.1. Resultados del proceso de degradación solar de los colorantes en estudio**

Una de las finalidades de la fotocatalisis heterogénea es para la remoción de contaminantes orgánicos en los efluentes hídricos de manera limpia y amigable con el medio ambiente utilizando medio alternativos de energía como la radiación solar; por lo tanto con los ensayos para determinar las mejores condiciones de degradación para el azul de metileno encontradas en el reactor artesanal fueron extrapolados a un reactor solar artesanal siguiendo la metodología del numeral 8.2.6. Para este ensayo se presentan los datos del día 26 de febrero del año 2015 bajo una radiación solar promedio de 537,67 W/m<sup>2</sup> entre las 9:15 am y las 10:07 am y de 457,69 W/m<sup>2</sup> entre las 10:23 am y las 11:40 am. Para los ensayos sin catalizador en presencia de nubosidad leve y sin precipitaciones. El ensayo de degradación del verde de malaquita se realizó el día 27 de febrero del años 2015 con una radiación solar promedio de 428,43 W/m<sup>2</sup> entre 9:02 am y 9:36 am y de 258,46 W/m<sup>2</sup> entre 10:01 y 11:04 am en presencia de pocas nubes (79).

Alícuota	Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	ln[AM]	1/[AM]
1	0	1,167	5,946	1,783	0,168
2	10	0,582	2,907	1,067	0,344
3	20	0,114	0,475	-0,744	2,105
4	30	0,054	0,163	-1,813	6,127
5	40	0,039	0,085	-2,462	11,726

**Tabla 19. Degradación del azul de metileno con catalizador dopado asistido por luz solar en un reactor artesanal.**

Alícuota	Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	ln[AM]	1/[AM]
1	0	0,540	6,149	1,816	0,163
2	5	0,218	2,627	0,966	0,381
3	10	0,128	1,642	0,496	0,609
4	15	0,077	1,085	0,081	0,922
5	20	0,050	0,789	-0,237	1,267
6	25	0,031	0,582	-0,542	1,720
7	30	0,013	0,385	-0,955	2,600

**Tabla 20. Degradación del verde de malaquita con catalizador dopado asistido por luz solar en un reactor artesanal.**

Alícuota	Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
1	0	1,113	5,666
2	10	1,088	5,536
3	20	1,113	5,770

4	30	1,088	5,536
5	40	1,104	5,619
6	50	1,086	5,526
7	60	1,080	5,494

**Tabla 21 . Datos del proceso de degradación del azul de metileno sin catalizador.**

Alícuota	Tiempo (minutos)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
1	0	0,523	5,963
2	10	0,499	5,700
3	20	0,479	5,482
4	30	0,417	4,803
5	40	0,375	3,250
6	50	0,320	3,742

**Tabla 22. Datos del proceso de degradación del verde de malaquita sin catalizador.**

Con los resultados obtenidos de los procesos de degradación por luz solar se procedió a determinar el porcentaje de degradación.

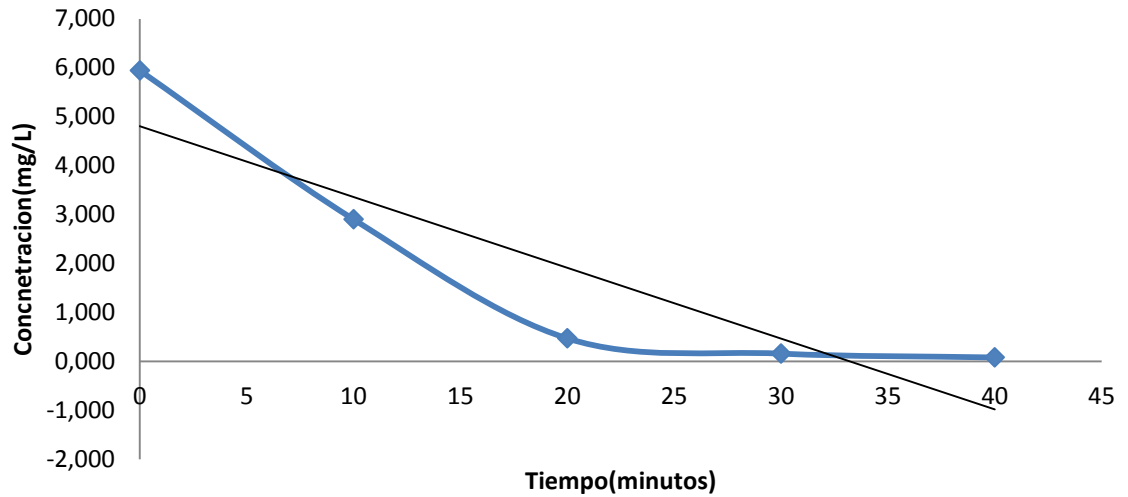
Ensayo	Porcentaje de degradación %	
	Azul de metileno	Verde de malaquita
Catalizador dopado	96,658	93,744
Sin catalizador	3,035	37,236

**Tabla 23. Datos de los porcentajes de degradación de los ensayos realizados.**

Se puede ver claramente con estos resultados que las degradaciones realizadas con el dióxido de titanio dopado con nitrógeno son más eficientes que sin éste, ya que el colorante en solución fue removido casi en su totalidad en presencia de radiación solar.

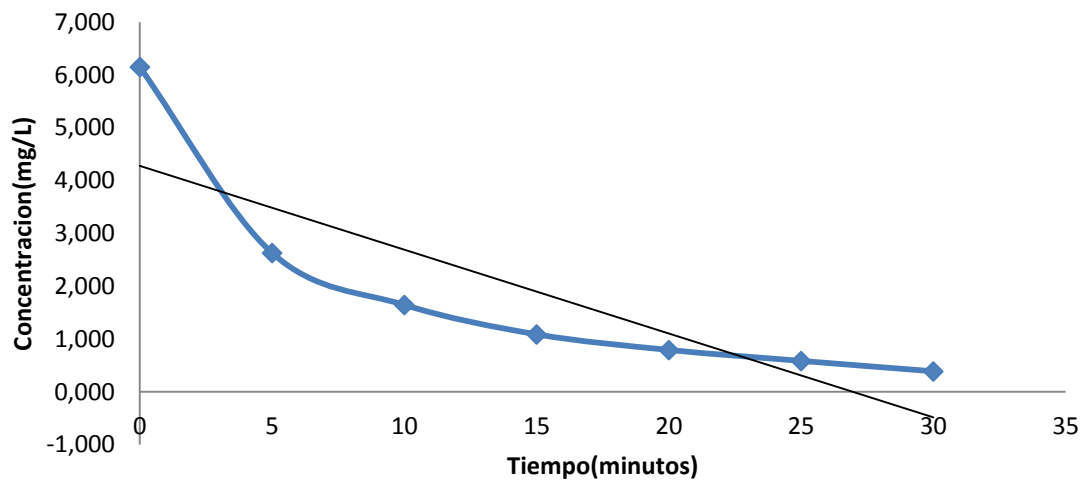
#### **9.2.5.2. Determinación de la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno y verde de malaquita asistida por radiación solar.**

Para conocer orden de reacción de la reacción de desaparición del azul de metileno asistida por el reactor solar, se realizó el mismo procedimiento gráfico que se llevó a cabo anteriormente para hallar el orden de reacción de la degradación en el reactor artesanal.



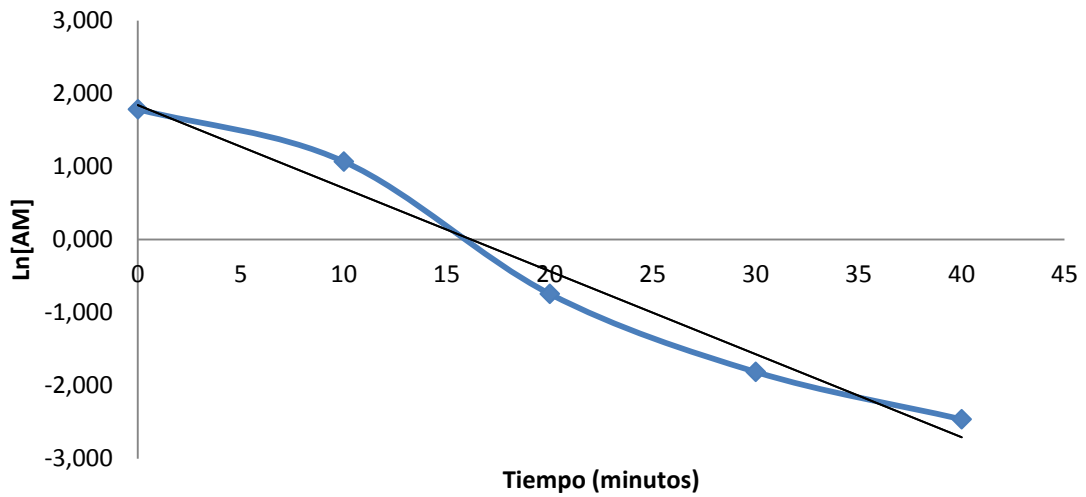
**Ilustración 50. Gráfica del comportamiento de la concentración de azul de metileno en el reactor solar.**

La ilustración 50 obedece a la ecuación  $[AM] = -0,1447x + 4,8085$ , que tiene un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,8134.



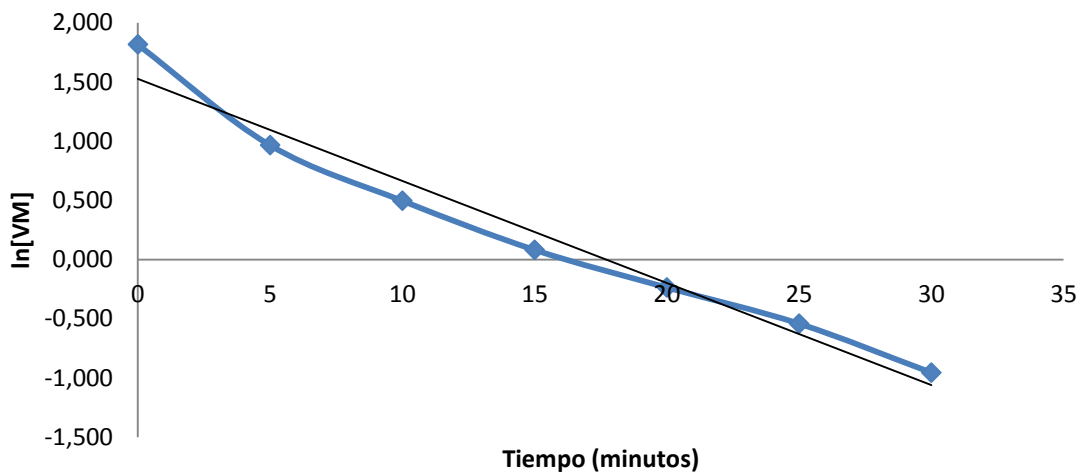
**Ilustración 51. Gráfica del comportamiento de la concentración de verde de malaquita en el reactor solar.**

La ilustración 51 satisface la ecuación  $[VM] = -0,1588x + 4,2764$  con un coeficiente de determinación de 0,7184



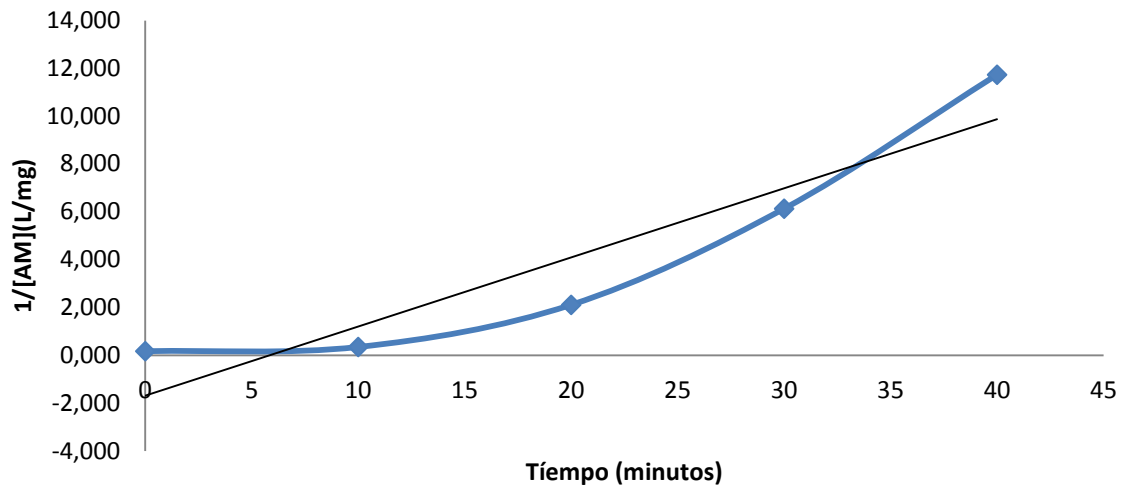
**Ilustración 52. Gráfica del comportamiento del Ln [AM] con el tiempo en el reactor solar.**

La linealización de la ilustración 52 arrojó una ecuación de la recta  $\ln [AM] = -0,1137x + 1,84$  con un coeficiente de determinación de 0,9735.



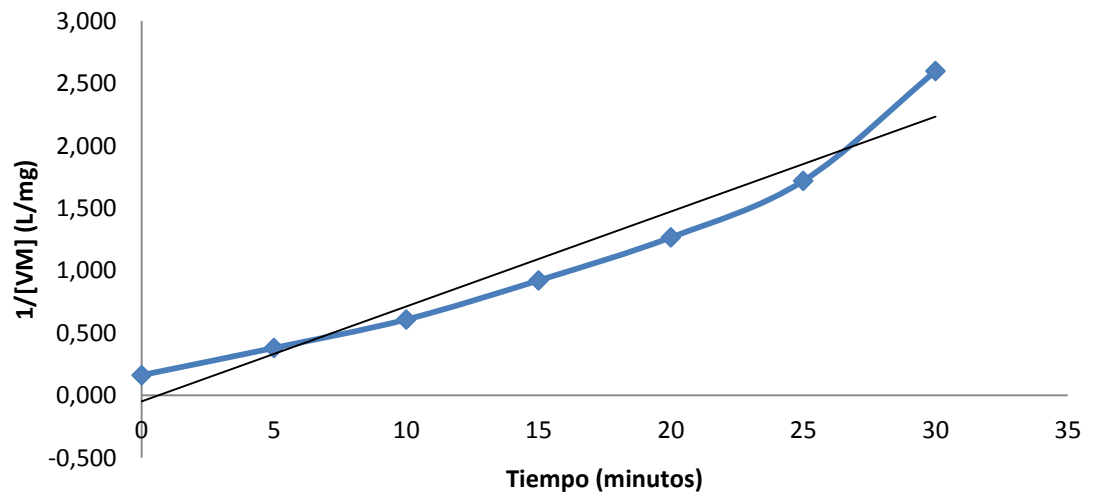
**Ilustración 53. Gráfica del comportamiento del Ln [VM] con el tiempo en el reactor solar.**

La ilustración 53 obedece a la ecuación  $\ln [VM] = -0,0862x + 1,5247$ , que tiene un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,968.



**Ilustración 54. Gráfica del comportamiento del 1/ [AM] con el tiempo en el reactor solar.**

La linealización de la ilustración 54 presento un coeficiente de determinación de 0,8716 que obedece a la ecuación  $1/ [AM]= 0,289x - 1,6857$



**Ilustración 55. Grafica del comportamiento del 1/ [VM] con el tiempo en el reactor solar.**

Finalmente para la ilustración 55 la linealización arrojó una ecuación  $1/ [VM]= 0,0761x - 0,0465$ , con un coeficiente de determinación de 0,9351.



Los resultados obtenidos por el método gráfico de esta prueba se resumen en la siguiente tabla:

Ecuación de la recta	Coefficiente de determinación (R <sup>2</sup> )	Orden de reacción
[AM] = -0,1447x + 4,8085	0,8134	Cero
Ln[AM] = -0,1137x + 1,84	0,9735	Uno
1/[AM] = 0,289x - 1,6857	0,8716	Dos
[VM] = -0,1588x + 4,2764	0,7184	Cero
Ln[VM] = -0,0862x + 1,5247	0,9680	Uno
1/[VM] = 0,0761x - 0,0465	0,9351	Dos

**Tabla 24. Resumen de las regresiones lineales de las graficas**

Como en los ensayos anteriores de degradación asistida por radiación solar vemos que las ilustraciones 52 y 53 presenta el mejor R<sup>2</sup> muy próximo a 1 en ambos casos por lo que se puede decir que la reacción de desaparición ambos colorantes obedece una cinética de orden uno: donde la pendiente de la ecuación corresponde a la constante de velocidad K=0,1137min<sup>-1</sup> para la reacción de desaparición del azul de metileno y K=0,0862 min<sup>-1</sup> para la reacción de degradación del verde de malaquita. Estos valores son constantes y solo son válidas a las condiciones estudiadas: [colorante]: 6mg/L, [catalizador]:0,6 g/L, pH:3 para el azul y pH:4 para el verde (80,81). Cualquier variación provocaría un cambio en dicha constante.

Las expresiones para la ley de velocidad r serían expresadas de la siguiente forma:

$$r = 0,1137 \text{ min}^{-1} [AM]$$

$$r = 0,0862 \text{ min}^{-1} [VM]$$

Como es una ecuación de primer orden respecto a la concentración de azul de metileno, la [AM] para determinado tiempo está dada por la siguiente expresión:

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-Kt}$$

$$[AM]_t = [AM]_0 e^{-0,1137t}$$

El mismo caso sucede con el verde de malaquita ya que su orden de reacción también es 1 por lo que la [VM] para un tiempo determinado esta dad por la siguiente expresión:

$$[VM]_t = [VM]_0 e^{-Kt}$$

$$[VM]_t = [VM]_0 e^{-0,0862t}$$

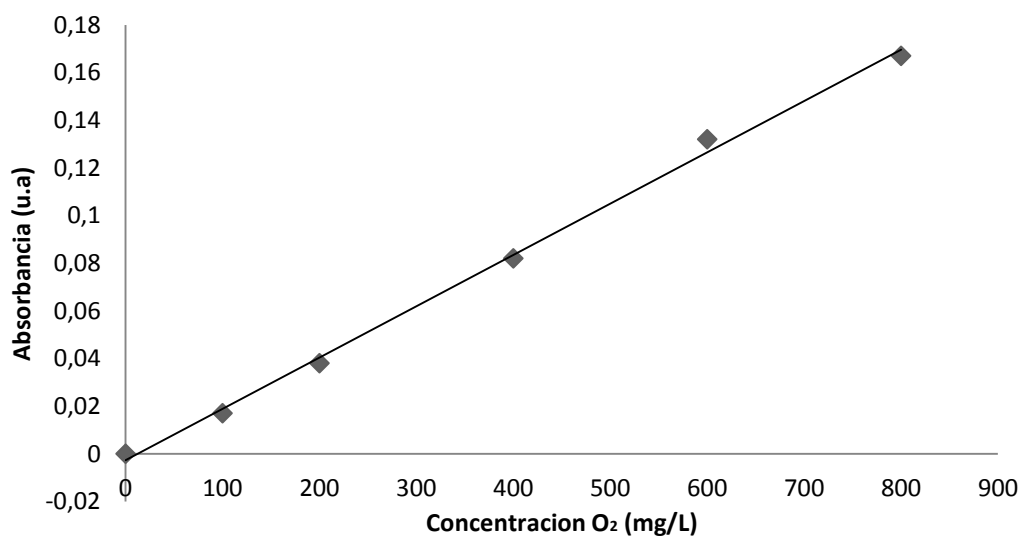
### 9.2.6. Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización del azul de metileno y verde de malaquita.

#### 9.2.6.1. Curva de calibración para la determinación de la demanda química de oxígeno.

Se prepararon patrones de concentración conocida de ftalato ácido de potasio según el procedimiento del numeral 8.3.1.1 y se midieron a una longitud de onda de 600 nm.

Concentración O <sub>2</sub> (mg/L)	Absorbancia
0	0
100	0,017
200	0,038
400	0,082
600	0,132
800	0,167

Tabla 25 . Patrones para la curva de calibración del Oxígeno para medición de la DQO.



### Ilustración 56. Curva de calibración del Oxígeno.

Los valores de la regresión lineal de la curva de calibración (ilustración 48) se presentaran a continuación:

Parámetro	Valor	Desviación estándar	Intervalo de confianza
Pendiente (a)	0,00022	$5,387 \times 10^{-6}$	$1,713 \times 10^{-5}$
Intercepto (b)	-0,00271	0,00242	$7,696 \times 10^{-3}$
Coeficiente de determinación ( $R^2$ )			
0,9975			
Ecuación de la recta : $y=ax+b$			

Tabla 26. Valores de la regresión lineal de la curva de calibración del oxígeno.

Con la información suministrada en la tabla 54 se obtuvo la ecuación para determinar la concentración de oxígeno consumido durante el proceso de degradación.

$$\text{concentracion oxigeno} = \frac{\text{absorbancia muestra} + 0,00271}{0,00022} \quad (7)$$

#### 9.2.6.2 Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización de los colorantes en el reactor artesanal asistido por lámpara.

Como una herramienta para realizar el proceso de mineralización del azul de metileno y el verde de malaquita en el reactor artesanal asistido por lámpara, se llevó a cabo el procedimiento descrito en el numeral 8.3.1 y 8.3.2 para el cálculo de la demanda química de oxígeno (DQO) y para el carbono orgánico total (COT).

Muestra	Absorbancia inicial	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) inicial	Absorbancia final	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) final	Porcentaje de oxígeno consumido %
1	0,072	346,905	0,036	179,749	48,185
2	0,046	226,181	0,020	105,458	53,374
3	0,050	244,754	0,021	110,101	55,016

**Tabla 27. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de azul de metileno en el reactor artesanal.**

Muestra	Absorbancia inicial	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) inicial	Absorbancia final	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) final	Porcentaje de oxígeno consumido %
1	0,046	226,181	0,025	128,674	43,110
2	0,048	235,468	0,024	124,031	47,326
3	0,043	212,252	0,018	96,171	54,690

**Tabla 28. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de verde de malaquita en el reactor artesanal.**

Muestra	Concentración C (mg/L) inicial	Concentración C (mg/L) final	Porcentaje de carbono transformado %
1	8,53	4,92	42,321
2	8,50	4,86	42,824
3	8,47	4,98	41,204

**Tabla 29. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno en el reactor artesanal.**

Muestra	Concentración C (mg/L) inicial	Concentración C (mg/L) final	Porcentaje de carbono transformado %
1	23,77	8,312	65,03
2	25,09	8,296	66,93
3	24,72	8,693	64,83

**Tabla 30. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de verde de malaquita en el reactor artesanal.**

### **9.2.6.3 Análisis químicos para el estudio del proceso de mineralización de los colorantes en el reactor artesanal asistido por radiación solar.**

Se realizaron ensayos por triplicado para asegurar la confiabilidad de los datos en el estudio de la mineralización de ambos colorantes degradados en el reactor artesanal solar.

Muestra	Absorbancia inicial	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) inicial	Absorbancia final	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) final	Porcentaje de oxígeno consumido %
1	0,070	337,618	0,050	244,754	27,506
2	0,075	360,834	0,053	258,684	28,309
3	0,076	365,477	0,060	291,186	20,327

**Tabla 31. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de azul de metileno en el reactor solar.**

Muestra	Absorbancia inicial	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) inicial	Absorbancia final	Concentración O <sub>2</sub> (mg/L) final	Porcentaje de oxígeno consumido %
1	0,073	351,548	0,058	281,900	19,811
2	0,069	332,975	0,059	286,543	13,945
3	0,070	337,618	0,052	254,040	24,755

**Tabla 32. Datos obtenidos para la medición de la DQO en la degradación de verde de malaquita en el reactor solar.**

Muestra	Concentración C (mg/L) inicial	Concentración C (mg/L) final	Porcentaje de mineralización %
1	16,08	7,779	51,62

**Tabla 33. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de azul de metileno en el reactor solar.**

Muestra	Concentración C (mg/L) inicial	Concentración C (mg/L) final	Porcentaje de mineralización %
1	10,09	6,764	32,96
2	9,377	6,337	32,42
3	9,843	5,853	40,54

**Tabla 34. Datos de la medición del carbono orgánico total (COT) en la degradación de verde de malaquita en el reactor solar.**

Las degradaciones conducen a la conversión de compuestos orgánicos presentes en las aguas en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y si el compuesto presenta heteroátomos tales como nitrógeno y azufre estos se convertirán en iones inorgánicos tales como nitratos amonio y sulfatos respectivamente (82,83).

El proceso de mineralización del carbono orgánico fue seguido por la desaparición del COT en cada uno de los ensayos mostrando que la fotocatalisis con el

catalizador dopado y luz visible produce decrecimiento en el carbono presente en la solución, con una conversión promedio del carbono orgánico en CO<sub>2</sub> del 42,12 % para el azul de metileno y del 65,60% para el verde de malaquita mientras que con la asistencia de la radiación solar en promedio de conversión fue del 51,62 % para el azul de metileno y del 35,31% para el verde de malaquita(84,85).

Simultáneamente el proceso de mineralización oxidativa fue seguido por la desaparición de la DQO mostrando que para la degradación asistida por lámpara da un decrecimiento de la DQO dando como resultado para el azul de metileno un 52,19% y para el verde de malaquita un 48.38% mayor que la degradación asistida por radiación solar dando resultados para el azul de metileno de 25,38 % y para el verde de malaquita del 19,50%. Esto puede deberse a que el reactor asistido con lámpara el proceso de degradación primaria se lleva a cabo de manera más controlada debido a que se trabajó con una iluminancia constante provocando que la apertura de los anillos aromáticos que componen ambos colorantes sea más lenta formando de manera transitoria ácidos carboxílicos y algunos intermediarios orgánicos que posteriormente se convertirán en CO<sub>2</sub> por la acción de los agentes oxidantes generados por la fotocatalisis (18,70). En la degradación asistida por radiación solar puede ocurrir que por la intensidad de la radiación se genere una ruptura de los anillos más rápido dejando intermediarios en solución que no pudieron oxidarse hasta llegar a la formación de dióxido de carbono (15,30).

## 10. CONCLUSIONES

- Las mejores condiciones de degradación primaria del azul de metileno por fotocatalisis heterogénea usando N-TiO<sub>2</sub> como catalizador son: pH 3, 6 mg/L de azul de metileno y 0,6 g/L de N-TiO<sub>2</sub>. Para el verde de malaquita son: pH 4, 6 mg/L de verde de malaquita y 0,6 g/L de N-TiO<sub>2</sub>.
- El porcentaje de degradación primaria del azul de metileno y verde de malaquita realizado en el reactor artesanal fue de 71,285 % y 90,508 % respectivamente.
- El análisis estadístico descriptivo y de comparación de medias permitió establecer que existe una diferencia significativa entre los porcentajes de degradación utilizando el dióxido de titanio dopado con nitrógeno y otros semiconductores relacionados empleando radiación visible. Se encontró actividad fotocatalítica por parte del catalizador dopado y poca actividad de esta en materiales no dopados y comerciales.
- La degradación en el reactor artesanal solar del azul de metileno bajo las condiciones de pH 3, 6 mg/L de azul de metileno y 0,6 g/L de N-TiO<sub>2</sub> y una radiación promedio de 537,67 W/m<sup>2</sup> presentó un porcentaje de 96,658 % en 60 minutos. Para el verde de malaquita bajo las condiciones de pH 4, 6 mg/L de verde de malaquita y 0,6 g/L de N-TiO<sub>2</sub> y una radiación promedio de 428,43 W/m<sup>2</sup> presento un porcentaje de 93,744 % en 30 minutos.
- La cinética de reacción de degradación del azul de metileno y del verde de malaquita tanto en el reactor artesanal como en el reactor solar es de primer orden. Esto indica que durante el proceso de degradación no se presentó una influencia significativa de otros parámetros durante dicho proceso.
- El proceso de mineralización realizado en el reactor artesanal del azul de metileno fue del 42,12% y del verde de malaquita fue del 65,60% es decir que un 57,88% del azul de metileno inicial y un 34,4% del verde de malaquita inicial quedaron como producto final de la degradación en forma de intermediarios los cuales son desconocidos, probablemente aumentando la toxicidad en el medio.
- El proceso de mineralización realizado en el reactor solar del azul de metileno fue del 51,62% y del verde de malaquita fue del 35,31% es decir que un 48,38% del azul de metileno inicial y un 64,69% del verde de malaquita inicial quedaron como producto final de la degradación en forma de intermediarios los cuales son desconocidos en su estructura y grado de toxicidad.

## 11. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar la síntesis del  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  con otras fuentes de nitrógeno diferente al nitrato de amonio con la finalidad de comparar y escoger el mejor precursor de nitrógeno dopante que presente un mejor resultado en la disminución de la banda prohibida (band gap) del  $\text{TiO}_2$ .
- Se recomienda la realización de estudios con N- $\text{TiO}_2$  inmovilizado sobre una superficie para evitar la filtración de dichos polvos cuando se trabaja con el catalizador en suspensión.
- Se recomienda realizar un análisis cromatográficas acoplado a masas para identificar los posibles compuestos intermediarios generados durante diferentes etapas del proceso de degradación tanto del azul de metileno como del verde de malaquita.
- Para efectos de una mejor remoción de contaminantes, se recomienda dejar más tiempo los procesos de degradación sometidos a radiación solar para que haya una mejor descomposición de los intermediarios en solución generados de la degradación primaria del colorante y así permitir una mineralización completa.



## 12. BIBLIOGRAFIA

1. Consejo Nacional del agua. Estadísticas del Agua en México. In: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT , Ciudad de Mexico - Gobierno Federal; 2010.
2. Herrmann J., Guillard C, Pichat P. Heterogeneous photocatalysis - an emerging technology for water-treatment. *Catal Today*. 1993;17(1-2):7–20.
3. Domènech X, Litter MI, Mansilla HD. Remoción de contaminantes metálicos. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. 2004. p. 163–87.
4. Nriagu J., Pacyna J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 1988;333:134–9.
5. Forero JE, Ortiz OP, Rios F. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de Fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnol y Futur*. 2005;(3).
6. Caceres Vázquez J. Evaluación Analítica y Optimización de Procesos de Oxidación Avanzada en Planta Piloto Solar. Universidad de Almería; 2002.
7. Bahnemann D, Hutzinger O, Boule P. Environmental Photochemistry: The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin; 1999. 285 p.
8. Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ Sci Technol*. 1991;25(9):1522–9.
9. Dvoranová D, Brezová V, Mazúr M, Malati MA. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. 2002;37:91–105.
10. Kuo WS, Ho PH. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*. 2001;45(1):77–83.
11. Diao Z, Li M, Zeng F, Song L, Qiu R. Degradation pathway of malachite green in a novel dual-tank photoelectrochemical catalytic reactor. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;260:585–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.037>
12. Chen CC, Lu CS, Chung YC, Jan JL. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. 2007;141:520–8.

13. Prado AGS, Costa LL. Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO<sub>2</sub> nanotubes. 2009;169:297–301.
14. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev.* 1993;1(93):341–57.
15. Zhang Z, Wang X, Long J, Gu Q, Ding Z, Fu X. Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers. *J Catal* [Internet]. Elsevier Inc.; 2010 Dec 15 [cited 2014 Nov 3];276(2):201–14. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951710003520>
16. Chainarong S, Sikong L, Pavasupree S, Niyomwas S. Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Photocatalytic Activities under Visible Light. *Energy Procedia.* 2011 Jan;9:418–27.
17. Yang MC, Yang TS, Wong MS. Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition. *Thin Solid Films* [Internet]. 2004 Dec [cited 2014 Nov 3];469-470(SPEC. ISS.):1–5. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004010223>
18. Zhang Z, Goodall JBM, Morgan DJ, Brown S, Clark RJH, Knowles JC, et al. Photocatalytic activities of N-doped nano-titanias and titanium nitride. *J Eur Ceram Soc.* 2009 Aug;29(11):2343–53.
19. Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys Rev B.* 2000;(61):7459.
20. Morales Mejía JC, Almanza Salgado R. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio. *Conferencia Latino Americana de Energía Solar- Simposio Peruano de Energía Solar.* 2010. p. 1–5.
21. Chen D, Ray AK. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Appl Catal B Environ.* Elsevier Science Publishers B.V.; 1999;23(2-3):143–57.
22. Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation.* *Ozone Sci Eng J Int Ozone Assoc.* 1987;9(9):335–52.
23. Asano T, Burton FL, Levere HL, Tsuchihashi R, Tchobanoglous G. *Water Reuse: issues, technologies, and applications.* New York: Ed. McGraw-Hill; 2007.

24. Crittenden JC, Trussell RR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. MWH's Water Treatment: Principles and Design. Wiley J& sons, editor. 2012.
25. Jaramillo Páez CA, Taborda Ocampo G. La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. Rev Univ Caldas. 2006;71–88.
26. S. J. Teichner. The origins of photocatalysis. Porous Mater. 2008;15(3):311–4.
27. Braslavsky SE, Houk KN. Glossary of Terms used in Photochemistry. 1988;60(7).
28. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. J Hazard Mater. 2009 Oct 30;170(2-3):520–9.
29. Blanco Galvez J, Malato Rodriguez S, Estrada Gasca CA, Bandala ER, Gelover S, Leal T. Purificación del agua por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. In: Blesa MA, Sanchez B, editors. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Madrid- España: Editorial CIEMAT; 2004. p. 62–8.
30. Utset B, García J, Casado J, Domènech X, Peral J. Replacement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by O<sub>2</sub> in fenton and photo-Fenton reactions. Chemosphere. 2000;41(8):1187–92.
31. Kaneko M, Okura I. Photocatalysis: Science and Technology. In: Kodansha, Springer, editors. 2002.
32. Sze SM, Ng KK. Physics of Semiconductor Devices. In: John Wiley & Sons I, editor. 3rd ed. 2007.
33. Hasnat M a., Siddiquey I a., Nuruddin a. Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye. Dye Pigment [Internet]. 2005 Sep [cited 2014 Nov 7];66(3):185–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720804002438>
34. Huheey JE, Keiter EA, Keiter RL. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. In: Oxford, editor. 4th ed. 2001.
35. Skinner DE, Colombo Jr D. P, Cavaleri JJ, Bowman JRM. Femtonsecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in TiO<sub>2</sub> nanoclusters. Chem Phys Lett. 1995;232(3):207–14.

36. V. Shapovalov, E. V. Stefanovich TNT. Nature of the excited states of the rutile TiO<sub>2</sub> (1 1 0) surface with adsorbed water. *Surf Sci.* 2002;498.
37. Streetman BG, Banerjee SK. Solid state electronic devices. In: Hall PP, editor. 6th ed. PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi; 2006.
38. Shalimova K V. Física de los semiconductores. MIR, editor.
39. Albella JM, Martinez Duart JM. Física de la unión p-n. In: Adison, Wesley, editors. Fundamentos de electrónica física y microelectrónica.
40. Tamaki Y, Hara K, Katoh R, Tachiya M, Furube A. Femtonsecond visible to IR spectroscopy of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films: Elucidation of the electron mobility before deep trapping. *Phys Chem C.* 2009;113(27):11741–6.
41. Riordan M, Hoddeson L. The origins of the pn junction. *IEEE Spectr.* 1997;34(6):46–51.
42. Monllor Satoca D. Foelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. Universidad de Alicante; 2010.
43. Koryta J, Dvorak J, Kavan L. Principles of electrochemistry. 2nd ed. 1993.
44. Serpone N, Pelizzetti E. Photocatalysis: fundamentals and applications. Wiley, New York; 1989. 603-634 p.
45. Schiavello M, Sclafani A. Photocatalysis: Fundamentals and applications. Serpone N, Pelizzetti E, editors. 1989.
46. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* 1972;(238):37–8.
47. Liao S, Donggen H, Yu D, Su Y, Yuan G. photocatalyst and their photocatalysis. 2004;168:7–13.
48. Karunakaran C, Senthilvelan S. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochem commun.* 2006;8(1):95–101.
49. Wang X, Wan F, Han K, Chai C, Jiang K. Large-scale synthesis well-dispersed ZnS microspheres and their photoluminescence , photocatalysis properties. *Mater Charact [Internet]. Elsevier Inc.;* 2008;59(12):1765–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.04.005>

50. Fujishima A, Rao TN, Tryk D a. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2000;1(1):1–21.
51. Franco LM. Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por la técnica de pulverización catódica. Universidad del Valle; 2012.
52. Sauthier G. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible. Universidad Autónoma de Barcelona; 2012.
53. Herrera J, Doña J, Viera A, Valdés C, Pérez J. Desinfección de aguas residuales mediante fotocátalisis. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Islas Canarias; 1999.
54. Paxton A., Thiên-Nga L. Electronic structure of reduced titanium dioxide. *Phys Rev B.* 1998;(57):1579.
55. Choi W, Termin A, Hoffmann MR. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J Phys Chem.* 1994;98(51):13669–79.
56. Napoli F, Chiesa M, Livraghi S, Giamello E, Agnoli S, Granozzi G, et al. The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. Nature and energy level of the species. *Chem Phys Lett [Internet]. Elsevier B.V.;* 2009 Jul [cited 2014 Nov 7];477(1-3):135–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261409007416>
57. Valentin C Di, Finazzi E, Pacchioni G, Selloni A, Livraghi S, Paganini MC, et al. N-doped TiO<sub>2</sub>: theory and experiment. *Chem Phys.* 2007;339(1):44–56.
58. López González QR. Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con metales de transición . Universidad Autónoma Metropolitana; 2011.
59. Ochoa Y, Ortegón Y, Vargas M, Páez JER. SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> , FASE ANATASA, POR EL MÉTODO PECHINI. *Rev Latinoam Metal y Mater.* 2009;1(3):931–7.
60. Mosquera A, Rodríguez Paez J. E. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO<sub>2</sub> utilizando el método de Pechini: estudio de la conformación de la resina. 2008;286(20):278–86.

61. Vargas MA, Franco Y, Ochoa Y, Ortegón Y, Rodríguez Paez JE. TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): estructura de la resina intermedia. *Ceram y Vidr.* 2011;50:267–71.
62. Grilli R, Di Camillo D, Lozzi L, Horovitz I, Mamane H, Avisar D, et al. Surface characterisation and photocatalytic performance of N-doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited onto 200 nm pore size alumina membranes by sol–gel methods. *Mater Chem Phys* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;159:25–37. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025405841500214X>
63. Lakshmi S, Renganathan R. Study on TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. 1995;88:163–7.
64. Liu Z, Wang Y, Chu W, Li Z, Ge C. Characteristics of doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of methylene blue waste water under visible light. *J Alloys Compd* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010 Jul [cited 2014 Nov 7];501(1):54–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810008182>
65. Kominami H, Kumamoto H, Kera Y, Ohtani B. Photocatalytic decolorization and mineralization of malachite green in an aqueous suspension of titanium ( IV ) oxide nano-particles under aerated conditions: correlation between some physical properties and their photocatalytic activity. 2003;160:99–104.
66. Arévalo AG. Evaluación de un método por espectroscopia UV-Vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua. Universidad de San Carlos de Guatemala; 2006.
67. Suaste Gómez E, Rodríguez Gumán MD. Acción del espectro electromagnético visible como elemento de diagnóstico médico. *CINVESTAV.* 2007;26.
68. Skoog DA, West DM, James Holler F. *Fundamentos de química analítica.* 8th ed. Reverte, editor. 2005.
69. Senthilnathan J, Philip L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO<sub>2</sub>. *Chem Eng J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010 Jul [cited 2014 Nov 7];161(1-2):83–92. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710003761>
70. Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl Catal B Environ.* 2002;39(1):75–90.

71. Mejía Abad DM, Pérez Machado LF. Obtención y caracterización de óxido de titanio dopado con nitrógeno como fotocatalizador por el método de Pechini para uso en reactor solar (CPC). 2014.
72. López A, Machuca F, Colina J. Decoloración fotocatalítica del azul de metileno en agua. *Vision integral en el mejoramiento de la calidad del agua*. 2010.
73. Correa Zapata JC, Aguirre Hernández CD. Obtención, Caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de úrea nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético. 2014.
74. Crespi M, Huertas J. A. Determinación simplificada de la demanda química de oxígeno por el método del dicromato. 1986;13:35–40.
75. Miller JN, Miller JC. *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4th ed. Prentise Hall; 2002.
76. Rauf M a., Meetani M a., Khaleel a., Ahmed A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chem Eng J* [Internet]. 2010 Mar 1 [cited 2014 Nov 7];157(2-3):373–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709007992>
77. Suarez-Vazquez SI, Nanko M. Photocatalytic activity of N-doped anatase grown in the grain boundaries of dense TiN<sub>1-X</sub> bulks by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014 Jul [cited 2014 Nov 7];307:401–6. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214008101>
78. Atkins P, De Paula J. *Química Física*. 8th ed. Ed Médica Panamericana; 2007.
79. Pereira UT de. *Red Hidroclimatologica* [Internet]. Available from: <http://www.redhidro.org>
80. Wawrzyniak B, Morawski a. Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO<sub>2</sub> photocatalyst containing nitrogen. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2006 Jan 10 [cited 2014 Nov 7];62(1-2):150–8. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337305002900>
81. Liu Y, Chen X, Li J, Burda C. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. *Chemosphere* [Internet]. 2005 Sep [cited

2014 Nov 7];61(1):11–8. Available from:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15878606>

82. Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. 2001;31:145–57.
83. Xiong L, Sun W, Yang Y, Chen C, Ni J. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2011 Apr 1 [cited 2014 Nov 7];356(1):211–6. Available from:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21288532>
84. Sun J, Qiao L, Sun S, Wang G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation. *J Hazard Mater* [Internet]. 2008 Jun 30 [cited 2014 Oct 28];155(1-2):312–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18164810>
85. Zhang Q, Li C, Li T. Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Chem Eng J* [Internet]. 2013 Feb [cited 2014 Nov 7];217:407–13. Available from:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712016002>



### 13. TABLA DE ANEXOS

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,157	5,894	1,167	5,946	1,129	5,749
20	1,154	5,879	1,160	5,910	1,101	5,603
40	1,094	5,567	1,054	5,359	0,947	4,803
60	1,093	5,562	1,016	5,162	0,908	4,601
80	0,89	4,507	0,996	5,058	0,851	4,304
100	0,837	4,232	0,942	4,777	0,824	4,164
120	0,799	4,034	0,896	4,538	0,786	3,967
140	0,719	3,619	0,823	4,159	0,726	3,655
160	0,693	3,483	0,785	3,962	0,695	3,494
180	0,679	3,411	0,719	3,619	0,674	3,385

**Anexo 1. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 1**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=12 mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,234	12,589	1,188	12,111	1,185	12,080
20	1,183	12,059	1,175	11,976	1,165	11,872
40	1,129	11,498	1,131	11,519	1,135	11,560
60	1,081	10,999	1,092	11,113	1,117	11,373
80	1,079	10,978	1,096	11,155	1,096	11,155
100	1,005	10,209	1,084	11,030	1,058	10,760
120	0,971	9,856	1,025	10,417	1,030	10,469
140	0,958	9,721	1,009	10,251	1,005	10,209
160	0,937	9,503	0,978	9,929	0,968	9,825
180	0,936	9,492	0,945	9,586	0,925	9,378

**Anexo 2. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 2**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,179	6,009	1,186	6,045	1,176	5,993
20	0,909	4,606	1,095	5,572	0,953	4,834

40	0,817	4,128	0,901	4,564	0,825	4,169
60	0,738	3,717	0,826	4,175	0,750	3,780
80	0,643	3,224	0,723	3,639	0,693	3,483
100	0,608	3,042	0,661	3,317	0,623	3,120
120	0,561	2,798	0,601	3,005	0,582	2,907
140	0,506	2,512	0,522	2,595	0,545	2,714
160	0,427	2,101	0,441	2,174	0,490	2,429
180	0,357	1,738	0,342	1,660	0,366	1,784

**Anexo 3. . Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 3**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=12 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,251	12,766	1,195	12,184	1,283	13,098
20	1,230	12,548	1,147	11,685	1,248	12,735
40	1,186	12,090	1,105	11,248	1,186	12,090
60	1,063	10,812	1,070	10,885	1,076	10,947
80	1,012	10,282	1,001	10,168	0,995	10,105
100	0,972	9,866	0,980	9,949	0,871	8,817
120	0,865	8,754	0,852	8,619	0,802	8,100
140	0,820	8,287	0,772	7,788	0,748	7,539
160	0,752	7,580	0,689	6,925	0,689	6,925
180	0,663	6,655	0,601	6,011	0,637	6,385

**Anexo 4. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 4**

Condiciones: pH=9 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,180	6,014	1,173	5,978	1,198	6,107
20	1,148	5,848	1,040	5,287	0,987	5,011
40	1,127	5,739	1,072	5,453	0,994	5,047
60	1,100	5,598	1,041	5,292	0,998	5,068
80	1,079	5,489	1,044	5,307	0,977	4,959
100	1,059	5,385	1,027	5,219	0,965	4,897
120	1,036	5,266	1,021	5,188	0,980	4,975
140	0,998	5,068	1,020	5,183	0,983	4,990
160	0,980	4,975	0,984	4,996	0,981	4,980
180	0,954	4,840	0,959	4,866	0,934	4,736

**Anexo 5. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 5**

Condiciones: pH=9 ; [AM]=12 mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,132	11,529	1,105	11,248	1,126	11,467
20	1,032	10,490	1,099	11,186	1,067	10,854
40	1,089	11,082	1,023	10,396	0,999	10,147
60	1,052	10,698	1,010	10,261	1,030	10,469
80	1,136	11,571	0,974	9,887	1,030	10,469
100	1,090	11,093	0,980	9,949	1,035	10,521
120	1,131	11,519	0,985	10,001	1,075	10,937
140	1,112	11,321	0,953	9,669	1,033	10,500
160	1,081	10,999	0,903	9,149	1,040	10,573
180	1,066	10,843	0,844	8,536	1,035	10,521

**Anexo 6. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 6**

Condiciones: pH=9 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,164	5,931	1,082	5,505	1,155	5,884
20	1,051	5,344	0,896	4,538	1,005	5,105
40	1,043	5,302	0,886	4,486	1,008	5,120
60	0,990	5,027	0,861	4,356	0,940	4,767
80	0,974	4,944	0,838	4,237	0,931	4,720
100	0,960	4,871	0,839	4,242	0,928	4,705
120	0,941	4,772	0,811	4,097	0,903	4,575
140	0,915	4,637	0,781	3,941	0,871	4,408
160	0,903	4,575	0,721	3,629	0,824	4,164
180	0,865	4,377	0,705	3,546	0,815	4,117

**Anexo 7. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 7**

Condiciones: pH=9 ; [AM]=12 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,151	11,727	1,126	11,467	1,136	11,571
20	1,063	10,812	1,027	10,438	1,087	11,061
40	1,022	10,386	0,999	10,147	1,079	10,978
60	1,054	10,719	0,987	10,022	1,065	10,833
80	0,934	9,471	0,963	9,773	1,063	10,812

100	1,005	10,209	0,936	9,492	1,042	10,594
120	1,003	10,189	0,921	9,336	1,040	10,573
140	1,003	10,189	0,922	9,347	1,035	10,521
160	0,951	9,648	0,853	8,630	0,999	10,147
180	0,923	9,357	0,843	8,526	0,951	9,648

**Anexo 8. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 8**

Condiciones: pH=6 ; [AM]=9 mg/L; [catalizador]=0,4 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,850	8,599	0,885	8,962	0,883	8,941
20	0,768	7,746	0,756	7,622	0,806	8,141
40	0,757	7,632	0,733	7,383	0,789	7,965
60	0,750	7,559	0,729	7,341	0,772	7,788
80	0,747	7,528	0,634	6,354	0,730	7,351
100	0,740	7,455	0,716	7,206	0,721	7,258
120	0,735	7,403	0,708	7,123	0,719	7,237
140	0,715	7,196	0,685	6,884	0,710	7,144
160	0,683	6,863	0,680	6,832	0,696	6,998
180	0,666	6,686	0,675	6,780	0,683	6,863

**Anexo 9. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo 9**

Condiciones: pH=4 ; [VM]=6 mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,541	6,160	0,567	6,444	0,559	6,357
20	0,296	3,480	0,378	4,377	0,393	4,541
40	0,292	3,436	0,338	3,939	0,299	3,513
60	0,304	3,567	0,286	3,371	0,298	3,502
80	0,276	3,261	0,300	3,524	0,305	3,578
100	0,258	3,064	0,284	3,349	0,306	3,589
120	0,234	2,802	0,255	3,032	0,297	3,491
140	0,244	2,911	0,280	3,305	0,286	3,371
160	0,233	2,791	0,289	3,403	0,268	3,174
180	0,22	2,649	0,255	3,032	0,27	3,196
200	0,213	2,572	0,250	2,977	0,257	3,053

**Anexo 10. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 1**

Condiciones: pH=4 ; [VM]=12mg/L; [catalizador]=0,2 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,096	12,230	1,066	11,902	1,086	12,121
20	0,994	11,114	0,738	8,314	0,976	10,917
40	0,991	11,082	0,696	7,855	0,976	10,917
60	0,986	11,027	0,710	8,008	0,988	11,049
80	0,948	10,611	0,725	8,172	0,990	11,071
100	0,914	10,239	0,750	8,446	1,010	11,289
120	0,889	9,966	0,739	8,325	1,015	11,344
140	0,895	10,032	0,740	8,336	0,980	10,961
160	0,892	9,999	0,732	8,249	0,985	11,016
180	0,891	9,988	0,727	8,194	0,968	10,830
200	0,881	9,878	0,720	8,117	0,965	10,797

**Anexo 11. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 2**

Condiciones: pH=4 ; [VM]=6mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,539	6,138	0,552	6,280	0,544	6,192
20	0,418	4,814	0,390	4,508	0,380	4,399
40	0,356	4,136	0,277	3,272	0,337	3,928
60	0,264	3,130	0,265	3,141	0,266	3,152
80	0,207	2,507	0,209	2,528	0,259	3,075
100	0,137	1,741	0,169	2,091	0,155	1,938
120	0,105	1,391	0,127	1,632	0,139	1,763
140	0,070	1,008	0,066	0,964	0,108	1,424
160	0,058	0,877	0,047	0,757	0,078	1,096
180	0,041	0,691	0,043	0,713	0,054	0,833
200	0,030	0,571	0,031	0,582	0,034	0,614

**Anexo 12. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 3**

Condiciones: pH=4 ; [VM]=6mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,105	12,328	1,114	12,427	1,109	12,372
20	1,013	11,322	1,020	11,399	0,995	11,125
40	0,953	10,666	1,070	11,946	0,943	10,557
60	0,921	10,316	0,937	10,491	0,911	10,207

80	0,837	9,397	0,841	9,441	0,874	9,802
100	0,725	8,172	0,713	8,041	0,851	9,550
120	0,513	5,853	0,650	7,352	0,690	7,789
140	0,445	5,110	0,509	5,810	0,646	7,308
160	0,377	4,366	0,428	4,924	0,413	4,760
180	0,297	3,491	0,332	3,874	0,246	2,933
200	0,157	1,960	0,202	2,452	0,142	1,796

**Anexo 13. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 4**

Condiciones: pH=7 ; [VM]=9mg/L; [catalizador]=0,4 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,819	9,200	0,843	9,463	0,835	9,375
20	0,785	8,828	0,794	8,927	0,798	8,971
40	0,721	8,128	0,732	8,249	0,711	8,019
60	0,698	7,877	0,689	7,778	0,683	7,713
80	0,643	7,275	0,651	7,363	0,636	7,199
100	0,602	6,827	0,595	6,750	0,591	6,707
120	0,574	6,521	0,558	6,346	0,562	6,389
140	0,526	5,996	0,517	5,897	0,510	5,821
160	0,505	5,766	0,496	5,667	0,476	5,449
180	0,474	5,427	0,470	5,383	0,425	4,891
200	0,432	4,967	0,442	5,077	0,396	4,574

**Anexo 14. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo 5**

ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%) 1	Porcentaje de degradación (%) 2	Porcentaje de degradación (%) 3	Promedio
	[AM] (mg/L)	[Catalizador] (g/L)	pH				
1	6	0,2	3	42,136	39,147	41,124	40,802
2	12	0,2	3	24,599	20,851	22,367	22,606
3	6	0,6	3	71,082	72,545	70,226	71,285
4	12	0,6	3	47,867	50,665	51,253	49,928
5	6	0,2	9	19,526	18,602	22,460	20,196
6	12	0,2	9	5,949	24,113	8,247	12,770
7	6	0,6	9	26,196	35,586	30,024	30,602
8	12	0,6	9	20,205	25,648	16,616	20,823
9	9	0,4	6	22,238	24,350	23,245	23,278

**Anexo 15. Porcentaje de degradación del azul de metileno de los ensayos realizados a diferentes condiciones.**

ensayo	Condiciones			Porcentaje de degradación (%) 1	Porcentaje de degradación (%) 2	Porcentaje de degradación (%) 3	Promedio
	[AM] (mg/L)	[Catalizador] (g/L)	pH				
1	6	0,2	4	58,242	53,805	51,964	54,670
2	12	0,2	4	19,228	31,797	10,919	20,648
3	6	0,6	4	90,704	90,740	90,079	90,508
4	12	0,6	4	84,105	80,270	85,487	83,287
5	9	0,4	7	46,008	46,349	51,215	47,857

**Anexo 16. Porcentaje de degradación del verde de malaquita de los ensayos realizados a diferentes condiciones.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,016	5,162	1,027	5,219	1,035	5,261
20	0,804	4,060	0,803	4,055	0,965	4,897
40	0,794	4,008	0,790	3,987	0,913	4,627
60	0,700	3,520	0,777	3,920	0,779	3,930
80	0,650	3,260	0,693	3,483	0,749	3,774
100	0,627	3,141	0,616	3,083	0,691	3,473
120	0,562	2,803	0,573	2,860	0,656	3,291
140	0,500	2,481	0,528	2,626	0,581	2,902
160	0,491	2,434	0,468	2,314	0,542	2,699
180	0,439	2,164	0,432	2,127	0,434	2,138

**Anexo 17. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo con catalizador sintetizado sin dopar.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L						
Tiempo (min)	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,563	6,400	0,541	6,160	0,536	6,105
20	0,411	4,738	0,412	4,749	0,461	5,285
40	0,294	3,458	0,390	4,508	0,405	4,672
60	0,289	3,403	0,384	4,442	0,402	4,639
80	0,248	2,955	0,391	4,519	0,354	4,114
100	0,149	1,872	0,340	3,961	0,345	4,016
120	0,148	1,861	0,287	3,382	0,283	3,338
140	0,130	1,664	0,208	2,517	0,224	2,692
160	0,090	1,227	0,183	2,244	0,155	1,938
180	0,088	1,205	0,153	1,916	0,125	1,610
200	0,077	1,085	0,080	1,117	0,060	0,899

**Anexo 18. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo con catalizador sintetizado sin dopar.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L		
Tiempo (min)	Ensayo	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,232	6,284
20	0,878	4,445
40	0,872	4,414
60	0,764	3,852
80	0,756	3,811
100	0,745	3,754
120	0,689	3,463
140	0,640	3,208
160	0,584	2,917
180	0,567	2,829

**Anexo 19. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo con TiO<sub>2</sub> comercial.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L		
Tiempo (min)	Ensayo	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,540	6,149
20	0,418	4,814
40	0,427	4,913
60	0,391	4,519
80	0,348	4,049
100	0,314	3,677
120	0,278	3,283
140	0,231	2,769
160	0,198	2,408
180	0,145	1,828
200	0,144	1,817

**Anexo 20. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo con TiO<sub>2</sub> comercial.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L		
Tiempo (min)	Ensayo	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	1,245	6,352
20	1,210	6,170
40	1,154	5,879
60	1,180	6,014
80	1,146	5,837
100	1,148	5,848
120	1,142	5,817



140	1,144	5,827
160	1,114	5,671
180	1,153	5,874

**Anexo 21. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante azul de metileno en el ensayo sin catalizador.**

Condiciones: pH=3 ; [AM]=6 mg/L; [catalizador]=0,6 g/L		
Tiempo (min)	Ensayo	
	Absorbancia	Concentración (mg/L)
0	0,505	5,766
20	0,500	5,711
40	0,461	5,285
60	0,454	5,208
80	0,461	5,285
100	0,462	5,296
120	0,452	5,186
140	0,454	5,208
160	0,438	5,033
180	0,430	4,946
200	0,442	5,077

**Anexo 22. Resultados obtenidos del proceso de degradación del colorante verde de malaquita en el ensayo sin catalizador.**

<i>Parámetros estadísticos</i>	<i>Catalizador dopado</i>	<i>Catalizador sin dopar</i>
Media	71,285	58,895
Desviación estándar	1,375	0,499
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	0,937	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	15,678	
Valor crítico de t (dos colas)	2,776	

**Anexo 23. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y catalizador sin dopar.**

<i>Parámetros estadísticos</i>	<i>Catalizador dopado</i>	<i>Catalizador sin dopar</i>
Media	90,508	83,397
Desviación estándar	0,138	3,013
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	1,575	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	6,938	
Valor crítico de t (dos colas)	2,776	

**Anexo 24. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del verde de malaquita entre catalizador dopado y catalizador sin dopar.**

<b>Parámetro estadístico</b>	<b>valores</b>
Media	71,285
Desviación estándar	1,375
Observaciones	3
$\mu$	54,985
Grados de libertad	2
Estadístico t	20,537
Valor crítico de t (dos colas)	4,30

**Anexo 25. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y TiO<sub>2</sub> comercial.**

<b>Parámetro estadístico</b>	<b>valores</b>
Media	90,508
Desviación estándar	0,138
Observaciones	3
$\mu$	70,442
Grados de libertad	2
Estadístico t	251,850
Valor crítico de t (dos colas)	4,30

**Anexo 26. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del verde de malaquita entre catalizador dopado y TiO<sub>2</sub> comercial.**

<b>Parámetro estadístico</b>	<b>valores</b>
Media	71,285
Desviación estándar	1,375
Observaciones	3
$\mu$	7,526
Grados de libertad	2
Estadístico t	80,315
Valor crítico de t (dos colas)	4,30

**Anexo 27. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del azul de metileno entre catalizador dopado y ensayo sin catalizador.**

<b>Parámetro estadístico</b>	<b>valores</b>
Media	90,508
Desviación estándar	0,138
Observaciones	3
$\mu$	11,951

Grados de libertad	2
Estadístico t	985,976
Valor crítico de t (dos colas)	4,30

**Anexo 28. Valores de la prueba t de los porcentajes de degradación del verde de malaquita entre catalizador dopado y ensayo sin catalizador.**