

**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**

---

**LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEGRADACIÓN DE COLORANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON  
DIÓXIDO DE TITANIO Y DIODOS EMISORES DE LUZ**

**TESIS**

**Para obtener el título de  
Licenciada en Ciencias Químicas**

**Presenta**

**Dulce Concepción Hernández Octavo**

**Directora**

**Dra. Nelda Xanath Martínez Galero**

**Universidad del Papaloapan**

**San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México 2020**

## ÍNDICE

Contenido	Pág.
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	vi
ABREVIATURAS .....	vii
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES .....	4
2.1 Contaminación por industria textil.....	4
2.1.1 Colorantes en aguas residuales .....	4
2.1.2 Métodos para mitigar la contaminación de la industria textil .....	5
2.2 Procesos de oxidación avanzada.....	7
2.2.1 Procesos de fotooxidación .....	8
2.2.2 Fotocatálisis homogénea.....	9
2.2.3 Fotocatálisis heterogénea.....	10
2.2.4 Desinfección de agua por fotocatalisis heterogénea.....	13
2.2.5 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con $\text{TiO}_2$ .....	13
2.3 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica.....	14
2.4 Mecanismos y cinética de degradación en procesos de oxidación avanzada.....	15
2.5 Modelo de Langmuir-Hinshelwood y cálculo de $k_{appAM}$ .....	18
2.5.1 Mecanismo de las reacciones de superficie .....	19
2.5.2 Reacción unimolecular .....	20
3. JUSTIFICACIÓN.....	22
4. HIPÓTESIS .....	23
5. OBJETIVOS.....	24
Objetivo general .....	24
Objetivos específicos .....	24
6. METODOLOGÍA.....	25
6.1 Reactivos y equipo.....	25
6.2 Fotorreactor y fuente de luz .....	27
6.3 Degradación de los diez colorantes sintéticos .....	28
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	30
7.1 Curva de calibración del cloruro de metiltionina.....	30
7.2 Procedimiento general de la degradación del cloruro de metiltionina .....	31
7.3 Fotólisis en la degradación del cloruro de metiltionina .....	32
7.4 Efecto del $\text{TiO}_2$ sobre la degradación del cloruro de metiltionina .....	33

7.5 Efecto del $H_2O_2$ en la degradación del cloruro de metiltionina .....	34
7.6 Efecto del pH en la degradación del cloruro de metiltionina .....	39
7.7 Cálculo de las constantes de velocidad aparentes y eficiencia de degradación.....	40
7.8 Degradación de nueve colorantes mediante $TiO_2$ y UV-LED .....	43
8. CONCLUSIONES .....	45
9. BIBLIOGRAFÍA .....	46
10. ANEXOS .....	49
A.I Curva de calibración del cloruro de metiltionina (azul de metileno, AM).....	49
A.II Experimentos 1-5 a pH 7, variables: fuente de luz y concentración de $TiO_2$ .....	50
A.III Experimentos 6-17 a pH 7, variables: concentración de $TiO_2$ y $H_2O_2$ .....	51
A.IV Experimentos 17-29 a pH 4, variables: concentración de $TiO_2$ y $H_2O_2$ .....	56
A.V Experimentos 30-40 a pH 10, variables: concentración de $TiO_2$ y $H_2O_2$ .....	61

## LISTA DE FIGURAS

No.		Pág.
<b>Figura 1</b>	Estructura química del colorante Azul-19, un derivado de antraquinona [4].	2
<b>Figura 2</b>	Estructura química del cloruro de metiltionina [7].	3
<b>Figura 3</b>	Distribución de electrones para un semiconductor a 0 K (izquierda) y a >0 K (derecha) en estructura de bandas (BV y BC). El área sombreada corresponde al HOMO y $E_F$ es la energía de Fermi del semiconductor [17].	11
<b>Figura 4</b>	Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea [21].	12
<b>Figura 5</b>	Estructura del cibacron navy H-2G [29].	15
<b>Figura 6</b>	Ruta de la degradación fotocatalítica del cloruro de metiltionina (AM) con $TiO_2$ [30].	16
<b>Figura 7</b>	Reacción del anillo aromático sobre la superficie del $TiO_2$ . Reacción electrofílica propiciada por los fotohuecos ( $h_{BV}^+$ ) y ruptura homolítica de la sección saturada del anillo alifático por reacción con los radicales hidroxilo ( $HO\bullet$ ) [31].	17
<b>Figura 8</b>	Ruptura del anillo alifático por reacción con los radicales hidroxilo ( $HO\bullet$ ).	17
<b>Figura 9</b>	Interfaz semiconductor-disolvente seccionada en la zona de carga, capa de Helmholtz y de Gouy Chapman [19].	18
<b>Figura 10</b>	Modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular del AM en la superficie del $TiO_2$ .	20
<b>Figura 11</b>	Fracción de superficie cubierta por moléculas del AM $\theta_A$ y la fracción de superficie libre del AM ( $1 - \theta_A$ )	21
<b>Figura 12</b>	Reactor batch enchaquetado.	27
<b>Figura 13</b>	Espectros de absorción del cloruro de metiltionina (AM) a diversas concentraciones.	30
<b>Figura 14</b>	Curva de calibración del AM en $\mu g/mL$ (ppm).	31

<b>Figura 15</b>	a) Espectros de absorción y gráfica del comportamiento cinético del experimento 6 a 0 ppm de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . b) Espectros de absorción y gráfica del comportamiento cinético del experimento 9 a 4.2 ppm de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	34
<b>Figura 16</b>	Efecto del TiO <sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	36
<b>Figura 17</b>	Efecto del TiO <sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de orden cero y los valores de r <sup>2</sup> .	36
<b>Figura 18</b>	Efecto del TiO <sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de primer orden y los valores de r <sup>2</sup> .	37
<b>Figura 19</b>	Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7.	38
<b>Figura 20</b>	Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7. Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de primer orden y los valores de r <sup>2</sup> .	39
<b>Figura 21</b>	Cinética de la degradación del AM a pH 4, 7 y 10 a TiO <sub>2</sub> constante (12.52, μM) y luz LED UV como fuente de irradiación.	40
<b>Figura 22</b>	Cinética de la degradación de AM. Constantes: [TiO <sub>2</sub> ]=12.52 μM, [AM]=31.26 μM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=4.1 ppm	41
<b>Figura 23</b>	Cinética de degradación del AM.	49

## LISTA DE TABLAS

<b>No.</b>		<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1</b>	Cantidad de agua contaminada generada por algunas industrias [2].	1
<b>Tabla 2</b>	Potencial de oxidación de distintas especies oxidantes [15].	8
<b>Tabla 3</b>	Tiempos de degradación del cloruro de metiltionina mediante fotocátalisis heterogénea [31-39].	17
<b>Tabla 4</b>	Colorantes sintéticos y sus características químicas.	25
<b>Tabla 5</b>	Características de las diferentes fuentes de luz.	28
<b>Tabla 6</b>	Constantes y variables dependientes e independientes de la reacción de degradación.	28
<b>Tabla 7</b>	Curva patrón del cloruro de metiltionina (AM).	31
<b>Tabla 8</b>	Variables experimentales en las reacciones <b>1-40</b> . Constantes: $[AM]_0$ y T.	31
<b>Tabla 9</b>	Efecto de tres fuentes de energía y $TiO_2$ suspendido en la degradación de AM a pH 7. Constantes: $[AM]_0$ y T ( $22.0 \pm 1.7$ °C).	33
<b>Tabla 10</b>	Efecto del $TiO_2$ suspendido y del $H_2O_2$ en la degradación de AM a pH 7. Constantes: $[AM]_0$ y T.	35
<b>Tabla 11</b>	Efecto del pH, $TiO_2$ y $H_2O_2$ en la degradación de AM. Constantes: $[AM]_0$ y T.	39
<b>Tabla 12</b>	Efecto del pH y $TiO_2$ suspendido en la degradación de AM. Constantes: $[AM]_0$ y T.	40
<b>Tabla 13</b>	Tabla 13. Valores de las $k_{app}$ a pH 7 y luz LED UVA de la degradación de AM	41
<b>Tabla 14</b>	Efecto de la fuente de luz, el $TiO_2$ , pH y $H_2O_2$ en la degradación de AM. Constantes: $[AM]_0$ y T.	42
<b>Tabla 15</b>	Tiempo y eficiencia de degradación de los diez colorantes sintéticos a concentración inicial igual a $[AM]_0$ , pH 4 y T=20.5-23.6 °C.	43

## ABREVIATURAS

<b>AA</b>	Azul de anilina
<b>AM</b>	Cloruro de metiltionina (azul de metileno)
<b>AT</b>	Azul de toluidina
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BP</b>	Banda prohibida ( <i>gap</i> )
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>DQO</b>	Demanda química de oxígeno
<b>ERD</b>	Eficiencia de la reacción de degradación
$E_f$	Energía de Fermi
<b>eV</b>	Electronvoltio
$K_L$	Constante de sorción
$k$	Constante de velocidad de reacción
$k_{app}$	Constante de velocidad de reacción aparente
$\lambda$	Longitud de onda
<b>LED</b>	Diodos emisores de luz ( <i>light-emitting diode</i> )
<b>MO</b>	Molécula orgánica
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>NE</b>	Negro de eriocromo
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>ppM</b>	Partes por mil
<b>pH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>POA</b>	Procesos de oxidación avanzada
<b>PNUMA</b>	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
$r$	Velocidad de reacción
<b>RB</b>	Rosa de bengala
<b>RF</b>	Rojo fenol
<b>RM</b>	Rojo de metilo
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titanio
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta visible
<b>VG</b>	Violeta de genciana
<b>VMa</b>	Verde malaquita
<b>VMe</b>	Verde de metilo
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu\text{M}$	Concentración micromolar
$\nu$	Frecuencia
$\theta_A$	Superficie del catalizador quimiadsorbida por el contaminante A

## 1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, cerca del 80 por ciento de las aguas residuales resultantes de las actividades humanas se descargan en cuerpos de agua sin eliminar la contaminación. Al paso del tiempo, las concentraciones de distintos tipos de contaminantes se han ido incrementando, entre ellos, productos farmacéuticos, pesticidas, ascareles, microplásticos y colorantes. Por ello, mantener el agua limpia es una de las mayores preocupaciones de la sociedad. Una de las metas establecidas en 2015 por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) sugiere que, para 2030, se espera mejorar la calidad del agua al reducir la contaminación, minimizar la liberación de productos químicos y materiales peligrosos, reducir la proporción de aguas residuales no tratadas y aumentar sustancialmente el reciclaje y la reutilización de agua residual tratada [1]. Las aguas residuales, se generan en residencias, instituciones e industrias y pueden tratarse en el sitio donde se generan o bien, mediante una red de tuberías, ser llevadas a una planta de tratamiento de aguas residuales. El tratamiento consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua efluente.

Para el caso de los colorantes y pigmentos, hay más de diez mil compuestos sintéticos utilizados o producidos en industrias como la alimentaria, textil, papelera, cosmética y farmacéutica. En estas actividades industriales se liberan al ambiente y sin tratar, grandes cantidades de efluentes acuosos contaminados. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil en donde los valores típicos de la concentración de colorantes se encuentran alrededor de 200 m<sup>3</sup> de efluentes líquidos residuales generados por tonelada de producto. La tabla 1 muestra la cantidad de agua contaminada por tonelada de producto que generan algunas industrias procesadoras en México. [2].

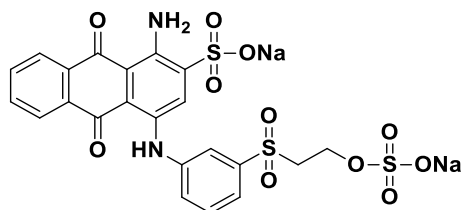
Los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes dependen de la normatividad en cada país. En el Reino Unido es de 1 ppm como concentración límite permisible en ríos. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994 establece como concentración máxima 360 ppm (360 mg O<sub>2</sub>/L) en la demanda química de oxígeno (DQO). La DQO es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos y que se encuentran disueltas o en suspensión en una muestra líquida. Es un método aplicable en aguas continentales (ríos, lagos o acuíferos), aguas negras, aguas pluviales o aguas de cualquier otra procedencia que puedan contener una cantidad considerable de materia orgánica. Este ensayo es muy útil para la apreciación del funcionamiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales y se utiliza para medir el grado de contaminación [3].

**Tabla 1.** Cantidad de residuos acuosos contaminados generados por algunas industrias en México [2]

Industria	m <sup>3</sup> de residuos/Ton de producto	Unidades Hazen
Cervecería*	0.25	200-300
Azucarera*	0.4	150-200
Alcoholera*	12	200-300
Curtido	28	400-500
Papelera*	175	100-600
Textil	200	1500-1800

\*Actividad industrial la región de la Cuenca del Papaloapan.

La composición química del agua residual de la industria textil dependerá de las sustancias que se utilicen durante el proceso. Debido a la débil fijación de los colorantes sobre las telas, se pueden encontrar concentraciones superiores a 1500 mg/L en la descarga como aguas residuales. Se estima que, dependiendo del tipo de colorante, del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en cuerpos de agua y se consideran contaminantes xenobióticos persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan. Por ejemplo, el tiempo de vida media del colorante Azul-19 (Figura 1) es de 46 años a pH 7.0 y temperatura de 25 °C [4].



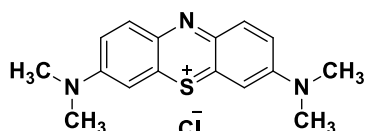
**Figura 1.** Estructura química del colorante Azul-19, un derivado de antraquinona [4]

Por ello, más del 90% de los colorantes persisten después del tratamiento biológico con lodos activados y son recalcitrantes a la acción de depuración mediante este tipo de tratamiento. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos. Las aminas aromáticas que se generan de la ruptura del enlace azo son comúnmente conocidas por su potencial carcinógeno [5].

Existen varias tecnologías disponibles para el tratamiento de efluentes con colorantes, entre las que se tienen algunos métodos físicos y químicos como adsorción, coagulación-floculación, filtración en membranas y procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios sustanciales en la estructura química de los contaminantes, transformándolos parcial o completamente y convirtiéndolos en productos inocuos o biodegradables a un amplio espectro de compuestos orgánicos. La característica principal de los POA es que involucran la generación y uso de especies transitorias con gran capacidad oxidante, fundamentalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, incluida la luz solar, o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [6].

El cloruro de metilitionina (AM) pertenece a una serie de colorantes utilizados en grandes cantidades en la industria textil, es un compuesto orgánico aromático heterocíclico de fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , conocido comúnmente como azul de metileno. A temperatura ambiente aparece como un polvo sólido azul oscuro, que en disolución acuosa da un color azul intenso, su estructura se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura química del cloruro de metiltionina (AM).

El presente trabajo propone la degradación de diez colorantes mediante combinación de POA como la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tres fuentes de luz como fuente de energía de bajo costo. En la primera parte, se obtuvieron las condiciones de POA para establecer cuál de ellos presenta una mayor velocidad de degradación del cloruro de metiltionina (AM). Con la información obtenida, se obtuvieron las velocidades de reacción y las constantes de velocidad de degradación aparentes del AM. En la tercera parte se degradaron nueve colorantes sintéticos a partir de la mejor condición de degradación para AM.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Contaminación por industria textil

En México, la industria textil ha sido un contribuyente significativo para la economía nacional. Desde principios del siglo XIX, esta industria ha representado a un porcentaje importante del sector secundario, alcanzando su máximo posicionamiento a nivel internacional debido a la calidad en sus productos durante el período de 1930 hasta 1950. En los años de posguerra, la competitividad de diversos países ha impedido el crecimiento de la industria textil en nuestro país, a pesar del bajo costo por mano de obra y lo asequible de las materias primas [7].

La fabricación de textiles se caracteriza por un alto consumo de recursos hídricos y energéticos, así como una variedad de productos químicos naturales o sintéticos en una secuencia de procesos que generan una cantidad significativa de residuos. Las prácticas comunes de baja eficiencia de los procesos de blanqueado, macerado, entintado, impresión y acabado, resultan en un desperdicio sustancial de recursos y un daño severo al medio ambiente.

Los principales problemas ambientales asociados con la industria textil son típicamente aquellos asociados con la contaminación de cuerpos de agua causada por la descarga de efluentes no tratados (Tabla 1) que son dañinos para la biota. Por ejemplo, las aguas residuales provenientes de la industria del teñido de algodón están contaminadas debido a la presencia de colorantes reactivos que no son susceptibles a los tratamientos convencionales. Alrededor del 10-15% de los tintes sintéticos se pierden durante los diferentes procesos en la industria textil. Otros problemas ambientales y de igual importancia son las emisiones al aire, especialmente los compuestos orgánicos volátiles, el ruido u olor excesivo.

Hay más de 10,000 colorantes utilizados en la fabricación de textiles, casi el 70% son colorantes azoicos de estructura compleja y naturaleza sintética [8]. La turbidez a causa de los colorantes impide el paso de la luz, la cual es esencial para el desarrollo de los organismos acuáticos. Como resultado, conduce a un desequilibrio en el medio ambiente. Para reducir el costo del tratamiento del agua potable, no debe tener ningún color ni compuestos tóxicos. Por ello, antes de la descarga de aguas residuales en cuerpos de agua, se deben implementar tecnologías que incluyan procesos de tratamiento físico, químico, biológico o híbrido y tratar los efluentes de manera económica y eficiente.

#### 2.1.1 Colorantes en aguas residuales

La industria de fabricación de colorantes representa una parte relativamente pequeña de las industrias químicas en general. En el mundo, su producción es de casi 700,000 toneladas por año [9]. Además de la industria textil, los colorantes sintéticos son valiosos en otras industrias, como es el caso de la industria alimentaria, la farmacéutica, la cosmética, la tenería y la impresión, entre las más importantes. La generación de agua residual en una instalación de teñido para la coloración se encuentra en el orden de los 200 L kg<sup>-1</sup> de colorante. La principal fuente de agua residual es el baño de tinte y el agua de lavado, los cuales contienen subproductos (colorante hidrolizado), algo de tinte intacto y sustancias químicas auxiliares. En el proceso de elaboración de productos textiles se presenta un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas que utilizan diversas materias primas, como algodón, lana, fibras sintéticas, o mezclas de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy variado, dada la diversidad de materias primas y reactivos utilizados según los métodos de producción. En general, las

moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso de la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina [6-10].

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color relativamente permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo. En general, los colorantes son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. Un pigmento, por el contrario, es una sustancia insoluble que se dispersa en un medio adecuado para su uso. Se emplean principalmente para colorear plásticos y para pinturas de imprenta.

El color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado, el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como  $-C=C-$ ,  $-N=N-$  (grupo azo) y anillos aromáticos con electrones deslocalizados en orbitales  $n$  o  $\pi$  que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos más importantes son: los cromóforos etilénicos:  $Ar-(CH=CH)_n-Ar$ ; cromóforos azo:  $-R-N=N-R$ ; Cromóforos aromáticos: derivados del trifenilmetano:  $[Ar_3CH]$ ; derivados de la antraquinona, ftalocianinas y derivados heteroaromáticos. Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes [11]. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo, de color azul, los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre de color turquesa muy resistente a la luz, y los derivados de triarilmetano. El principal representante de esta serie es el verde de malaquita.

## **2.1.2 Métodos para mitigar la contaminación de la industria textil**

### **2.1.2.1 Métodos físicos**

Los métodos físicos basados en coagulación y floculación son útiles para la decoloración de aguas residuales que contienen colorantes dispersos. También tienen baja eficiencia de decoloración para las aguas residuales que tienen colorantes reactivos. Estas técnicas también limitan su uso debido a la baja eficiencia de decoloración y a la gran generación de lodo resultante. Los enfoques de adsorción son atractivos debido a su mayor eficiencia de decoloración para aguas residuales que contienen una variedad de colorantes. La alta afinidad, la capacidad de los compuestos y la capacidad de regeneración del adsorbente son las características principales que deben considerarse durante la selección de un adsorbente para la eliminación del color. El carbón activado es un adsorbente efectivo para una amplia gama de colorantes, pero, por su precio y dificultad en su regeneración, limitan la solicitud de decoloración. Para la aplicación económicamente practicable del método de adsorción, algunos investigadores utilizaron un material adsorbente de bajo costo, como turba, arcilla de bentonita, cenizas volantes y resinas poliméricas. Algunos científicos también probaron muchos recursos bióticos como residuos de trigo, desperdicio de jengibre tratado, carbón de cáscara de nuez molida, dátiles y desechos

de plantas de papa para la decoloración de las aguas residuales textiles. Sin embargo, la aplicación de estos adsorbentes se ha visto restringida por varios problemas, como su regeneración y generación de lodos y el alto precio del adsorbente. Por ende, los adsorbentes deben utilizarse en el caso de procesos que tienen bajas concentraciones de contaminantes o cuando el adsorbente tiene un bajo costo y puede regenerarse fácilmente [6]

Se han utilizado técnicas de filtración como ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa para recuperar y reutilizar efluentes. Para la elección del filtro y su permeabilidad, es necesario considerar el contenido y la temperatura de las aguas residuales. En la industria textil, el uso de membranas ofrece un potencial para el reciclaje de colorantes reactivos hidrolizados y auxiliares utilizados durante el teñido. Entre las desventajas del uso de membranas se encuentran: el costo de inversión inicial, ensuciamiento de la membrana y la generación de otros residuos con colorantes insolubles en agua.

#### **2.1.2.2 Métodos biológicos**

Los procesos biológicos eliminan solo la materia disuelta en las aguas residuales textiles. La eficiencia de eliminación está influenciada por la relación de carga orgánica/colorante y la biomasa de microorganismos, la temperatura y concentración de oxígeno en el sistema. Sobre la base del requerimiento de oxígeno, los métodos biológicos se pueden clasificar en aeróbicos, anaeróbicos y anóxicos o facultativos o una combinación de estos. Los métodos aeróbicos usan microbios para el tratamiento de las aguas residuales textiles en presencia de oxígeno, mientras que los métodos anaeróbicos usan microbios para tratarlos en ausencia de oxígeno. La combinación del método anaeróbico y aeróbico se implementa típicamente en la práctica real que utiliza un proceso anaeróbico para tratar las aguas residuales textiles. En los métodos biológicos, los microorganismos se adaptan a los colorantes y otros residuos de la industria textil y las nuevas cepas resistentes crecen naturalmente convirtiendo a los colorantes en compuestos químicos menos peligrosos. El mecanismo de biodegradación para los colorantes recalcitrantes se basa en el uso de enzimas. Los métodos biológicos para la degradación completa de las aguas residuales tienen beneficios ecológicos, bajos costos, menos producción de lodo, dando metabolitos no peligrosos o mineralización total y menos consumo de agua en comparación con los métodos físicos o de oxidación [12]. La enorme desventaja que presentan estos métodos biológicos, son los tiempos de degradación que se encuentran en la mayor parte de los trabajos publicados en el orden de días a semanas. Existe una diversidad de bacterias y hongos que pueden degradar una gran cantidad de colorantes, pero el costo de operación es muy alto ya que se requiere control de pH, temperatura, fuentes de carbono y nitrógeno, así como la combinación con métodos químicos como los procesos de oxidación avanzada.

#### **2.1.2.3 Métodos químicos**

Los métodos químicos son los métodos de degradación de colorantes más utilizados debido a su facilidad de aplicación. Estas tecnologías de oxidación son conocidas como oxidación química y procesos de oxidación avanzada (POA). Estos procesos tienen la capacidad de degradar la sustancia tóxica inicial y sus productos químicos, parcial o completamente en condiciones ambientales. Estas tecnologías de oxidación se pueden utilizar individualmente, así como en sinergia entre sí. Esta sinergia se denomina tecnologías híbridas de proceso de oxidación avanzada.

Los métodos de oxidación química utilizan agentes oxidantes como  $O_3$  y  $H_2O_2$ . El ozono y el peróxido de hidrógeno forman el radical hidroxilo, especie altamente reactiva y no selectiva a valores altos de

pH. Estos radicales, debido a su alto potencial de oxidación, pueden romper eficazmente los dobles enlaces conjugados de los cromóforos de una gran cantidad de estructuras de colorantes, así como otros grupos funcionales, como los anillos aromáticos complejos, esto es, sistemas aromáticos altamente sustituidos de los colorantes. La formación posterior de moléculas más pequeñas y sin grupos cromóforos en su estructura, disminuye drásticamente el color de los efluentes. Estos métodos son útiles para colorantes azoicos y arilmetanos. El uso de ozono tiene una gran desventaja: el costo de operación, ya que el tiempo de vida media de este oxidante es de 10 minutos en agua a pH 7. Este tiempo puede reducirse todavía más debido a que la estabilidad del ozono también se ve afectada por la presencia de sales, el pH y la temperatura. La descomposición del ozono es más rápida en condiciones alcalinas de  $\text{pH} > 8.5$ . Por lo tanto, se requiere el monitoreo continuo del pH del efluente textil.

La degradación de colorantes también es posible mediante el tratamiento combinado de la luz UV y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a la producción de altas concentraciones de radicales hidroxilo. Este método combinado de luz UV y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es ventajoso para el efluente textil que contiene colorante debido a la ausencia de producción de lodos y la reducción de los malos olores. En este proceso, la luz UV se usa para activar la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales hidroxilo. Una vez formados, los radicales hidroxilo causan la oxidación química del material orgánico, mineralizándolo a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Parámetros como la intensidad de la radiación UV, el pH y la estructura de la molécula del colorante, deben optimizarse para obtener una mayor eficiencia de la reacción de degradación. Además, los radicales libres también pueden ser producidos por la acción del  $\text{O}_3$  o del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de rayos UV, la luz solar o el ultrasonido.

Los POA son los procesos que producen radicales hidroxilo en cantidades suficientes para degradar compuestos orgánicos ya que son poderosos agentes oxidantes. Estos agentes oxidantes muestran velocidades más rápidas de oxidación en comparación con oxidantes convencionales como el  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o el  $\text{KMnO}_4$ . Los radicales hidroxilo pueden oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos complejos presentes en el agua del efluente textil. Estas técnicas híbridas tienen menores tiempos de tratamiento en relación con cualquiera de los métodos individuales, pero también están asociadas con un mayor costo de energía [13].

## 2.2 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos de tratamiento de agua a presión y temperatura cercanas a las ambientales que implican la generación de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\bullet$ ) en el medio de reacción acuoso en cantidades suficientes para oxidar a los compuestos orgánicos hasta la mineralización total y, por ende, purificar el agua. Los POA son los procesos de oxidación química mediante diferentes agentes oxidantes ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) que, en combinación con catalizadores y radiación promotora de la fotólisis, han ganado un gran interés en los últimos años para la eliminación de compuestos xenobióticos, recalcitrantes, refractarios, y de elevada toxicidad tanto en aguas urbanas como industriales [13, 14]. La tabla 2 presenta los potenciales de oxidación de distintas especies químicas y muestra que el poder de oxidación del radical  $\text{OH}^\bullet$  es únicamente superado por el del flúor molecular y el anión fluoruro. Los POA implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) con potencial de oxidación de 2.8 V, más grande que el de otros oxidantes tradicionales como ozono (2.07 V), peróxido de hidrógeno (1.78 V), y cloro (1.36 V).

Los radicales hidroxilo son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales libres ( $R^\bullet$ ) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un radical peroxi ( $ROO^\bullet$ ), propiciado una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la mineralización completa de los contaminantes [15]. El inconveniente de estos procesos es su elevado costo: energético debido al uso de lámparas UV de Hg y en reactivos como en el caso del uso del  $O_3$ .

**Tabla 2.** Potencial de oxidación de distintas especies oxidantes [15]

Num.	Especies oxidantes	Potencial de Oxidación $E^\circ$ (V, 25 °C)
1	$F^\bullet$	+3.03
2	$F_2(g)$	+2.90
3	$OH^\bullet$	+2.80
4	$O^\bullet$	+2.42
5	$O_3$	+2.07
6	$H_2O_2$	+1.78
7	$HO_2^\bullet$	+1.70
8	HClO	+1.49
9	$MnO_4^-$	1.51
10	$Cl_2$	+1.36
11	$O_2$	+1.23
12	$H_2O$	-0.83

\*Condiciones normales o estándar, 25 °C, 100 kPa y 1 M

En presencia de microorganismos, estos radicales reaccionan en la capa lipídica que conforma la pared externa de las células generando reacciones de peroxidación letales para el microorganismo [16].

### 2.2.1 Procesos de fotooxidación

La fotoquímica estudia la interacción entre la materia y la energía de alguna radiación del espectro electromagnético, así como los cambios que induce esta interacción. Al considerar procesos fotoquímicos es necesario tener en cuenta fenómenos físicos que no necesariamente implican cambios químicos, como, por ejemplo, la absorción y emisión de luz, los procesos de transferencia electrónica, y los efectos de la temperatura y la presión.

Los cambios químicos involucrados en los procesos fotoquímicos, implican necesariamente la ruptura y formación de enlaces. Cuando una molécula absorbe un cuanto de luz, se promueve un electrón de de un estado fundamental a un estado excitado, generalmente una promoción de electrones desde orbitales moleculares  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ó  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ; o bien a un estado disociativo, donde es posible que los enlaces en la molécula puedan dividirse, este proceso es conocido como fotólisis.

El uso de la fotólisis en el tratamiento de agua contaminada se basa en la irradiación del efluente con energía a longitudes de onda entre 170 a 230 nm, la cual corresponde a la región del ultravioleta del espectro electromagnético. De tal forma que los compuestos químicos, al ser irradiados, absorban energía, ocurran cambios en sus estados electrónicos, y, derivado de este proceso, la fotólisis. Cuanto

más baja sea la longitud de onda de la radiación, mayor energía se absorbe y mayor es la eficiencia en la degradación de los contaminantes.

### 2.2.2 Fotocatálisis homogénea

La oxidación fotocatalítica promueve la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación ultravioleta. La principal variación viene dada por la utilización de catalizadores con el propósito de incrementar la formación de radicales hidroxilo, los cuales posteriormente oxidarán los contaminantes químicos. Los catalizadores pueden ser sales de hierro, generalmente cloruros, fluoruros y bromuros, o bien, en el caso de la fotocatalisis heterogénea, óxidos semiconductores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.

Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesaria la activación del catalizador mediante radiación ultravioleta a longitudes de onda ( $\lambda$ ) específicas. De esta forma, por cada fotón con una energía determinada que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Así, se generan oxidantes en medio acuoso, como el radical  $\text{OH}^\bullet$ , que reacciona en diversas fases de oxidación de la materia orgánica hasta simplificarlos a  $\text{CO}_2$  y algunos iones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Estos procesos son conocidos como procesos de mineralización total [16-17].

Además, se genera un proceso de desinfección con efectividad superior al 99.9 % en eliminación de bacterias, virus y todo tipo de organismos patógenos sin utilizar ningún agente químico. Por otra parte, no produce ningún tipo de corrosión ni deterioro de las instalaciones ya que el sistema no emplea el uso de agentes químicos al tratarse de un sistema de tratamiento físico que no modifica las propiedades organolépticas del agua. El tratamiento de fotocatalisis es, por tanto adecuado para desinfección de agua potable, residual o de proceso industrial y, además, debido a su carácter oxidante y la facilidad para romper enlaces complejos, puede usarse como pretratamiento a otro tipo de oxidación con el objetivo de reducir la DQO en aguas poco biodegradables y con dificultad para ser oxidadas con métodos convencionales. Las reacciones mediante fotocatalisis se pueden realizar en medio homogéneo o heterogéneo dependiendo si la reacción sucede en una o dos fases [17].

Un ejemplo de catálisis homogénea, es la reacción de Fenton, llamada así por su descubridor en 1894, Henry J. H. Fenton. En esta reacción de oxidación la carga contaminante se trata a presión atmosférica y a temperatura entre 20 y 40 °C, con una combinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) conocido como reactivo de Fenton. En este POA se puede alcanzar una degradación significativa de los contaminantes orgánicos. Además de degradar la materia orgánica, los procesos Fenton se utilizan también para: reducir la DQO, reducir la toxicidad de la muestra a tratar y aumentar su biodegradabilidad.

De las reacciones de Fenton se han derivado otros tipos de reacciones similares: tipo Fenton y foto-Fenton. La característica principal de las reacciones tipo Fenton es que ésta se inicia con iones  $\text{Fe}^{3+}$ , en lugar de  $\text{Fe}^{2+}$ . Las reacciones foto-Fenton consisten en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir de un catalizador como es el  $\text{Fe}^{2+}$ , donde a partir de la radiación luminosa se consigue mineralizar el contaminante en la mayoría de los casos y con menor tiempo comparado con el proceso Fenton. En estas condiciones, la fotólisis de compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ , permiten la regeneración de la forma reducida del

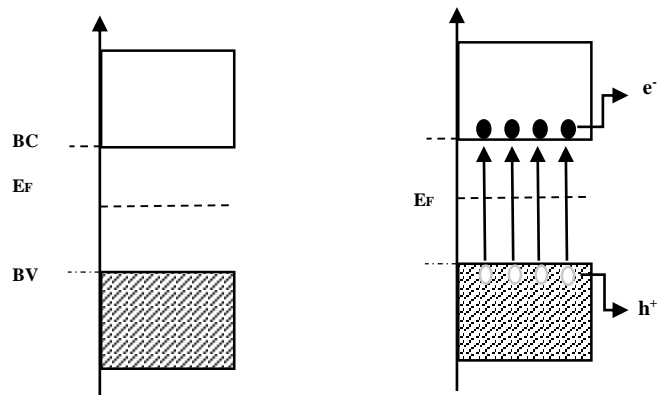
catalizador favoreciendo el ciclo catalítico. La energía lumínica necesaria para tener buenos resultados en la reacción de foto-Fenton es de UV de alta energía (UVA), longitudes de onda entre 100 y 280 nm [18].

### 2.2.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea está relacionada a los POA debido a la capacidad que tiene un óxido semiconductor para adsorber fotones y especies químicas reactivas simultáneamente y generar radicales hidroxilos.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de electrones, también llamada transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor bajo una fuente de luz y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor [17].

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos metálicos, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El traslape de los orbitales atómicos se extiende por toda la red, resultando entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre estas bandas de energía, existe una zona límite en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina banda *gap*, banda prohibida o ancho de banda óptico. Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado material dieléctrico o aislante, y si es cercana o igual a cero, el material tiene características de un metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor. En la fotocatalisis, como en la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el intervalo de energía de la banda prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía (Figura 3). Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, HOMO, y *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) [17].



**Figura 3.** Distribución de electrones para un semiconductor a 0 K (izquierda) y a  $>0$  K (derecha) en estructura de bandas (BV y BC). El área sombreada corresponde al HOMO y  $E_F$  es la energía de Fermi del semiconductor [17].

La posición de la energía de Fermi ( $E_F$ ), con respecto a las BV y BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales,  $E_F$  se encuentra dentro de la BC mientras que, para semiconductores y aislantes, la energía  $E_F$  cae en la región de banda prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda prohibida o energía del *gap* (BP). Para los semiconductores, la BP es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar ya sea térmicamente, con luz o con descargas eléctricas, los electrones de la BV a la BC [17]. Al aumentar la temperatura, algunos electrones son excitados de la BV a la BC produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de electrones en la BC y de huecos en la BV (Figura 3).

### 2.2.3.1 Dióxido de titanio

En la naturaleza existe en varias formas del  $TiO_2$ . La brookita, que tiene un arreglo cristalino ortorrómbico; la anatasa, que tiene arreglo cristalino tetragonal; y el rutilo cuyo arreglo es octaédrico. Tanto el rutilo como la anatasa son producidos a gran escala de forma industrial y se utilizan como catalizadores [19].

El  $TiO_2$  es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante, económico y además posee un *gap* de energía de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de longitud de onda  $\lambda$  de 387 nm, la cual puede ser aportada por la luz solar. El rutilo y anatasa, son las formas cristalinas más efectivas en tratamientos de aguas residuales. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Las energías de la banda prohibida son de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, no obstante, los procesos oxidativos son similares. Con el fin de que los resultados obtenidos en diferentes investigaciones sean reproducibles muchos investigadores han seleccionado una fuente particular de  $TiO_2$ , como el Degussa P-25 el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica [20].

### 2.2.3.2 Mecanismo fotocatalítico

El  $TiO_2$  en medio acuoso y en presencia de radiación ultravioleta es capaz de excitarse, de forma que los electrones de la banda de valencia (BV) migren a la banda de conducción (BC), dejando su

correspondiente hueco en la BV. La fotoexcitación, que es la absorción de fotones de energía mayor que la banda prohibida (BP), promueve electrones de la BV a la BC y por cada electrón promovido a la BC se produce un hueco en la BV. Los pares electrón-hueco ( $e_{BC}^- - h_{BV}^+$ ) fotogenerados son portadores libres de cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente en tiempos del orden de los 30 nanosegundos. De esta manera se libera el exceso de energía principalmente como calor, llamada recombinación no radiativa, y en algunos casos, con emisión de fotones, conocida como recombinación radiativa. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Sobre esta base se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogénea [20, 21].

La energía necesaria para excitar el  $TiO_2$  es de 3.2V y en consecuencia sólo es capaz de absorber luz en la región del ultravioleta ( $\lambda < 385$  nm). Los pares electrón-hueco pueden recombinarse (y así anularse) o bien desplazarse a la superficie de catalizador. Para que no se recombinen los pares  $e^- - h^+$  es importante que exista un oxidante que actúe como aceptor de electrones. Generalmente este papel lo desempeña el oxígeno molecular, produciéndose el ion superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Por otro lado, en los huecos se adsorben moléculas de agua, y reaccionan produciéndose radicales hidroxilo. De la misma manera, se puede producir la oxidación de una molécula orgánica (MO) cuando entra en contacto con la superficie del  $TiO_2$ , tiene lugar la quimisorción de la MO, con la subsecuente oxidación en la región del hueco de la BV o bien una reducción en la región de la BC (Figura 4) [21].

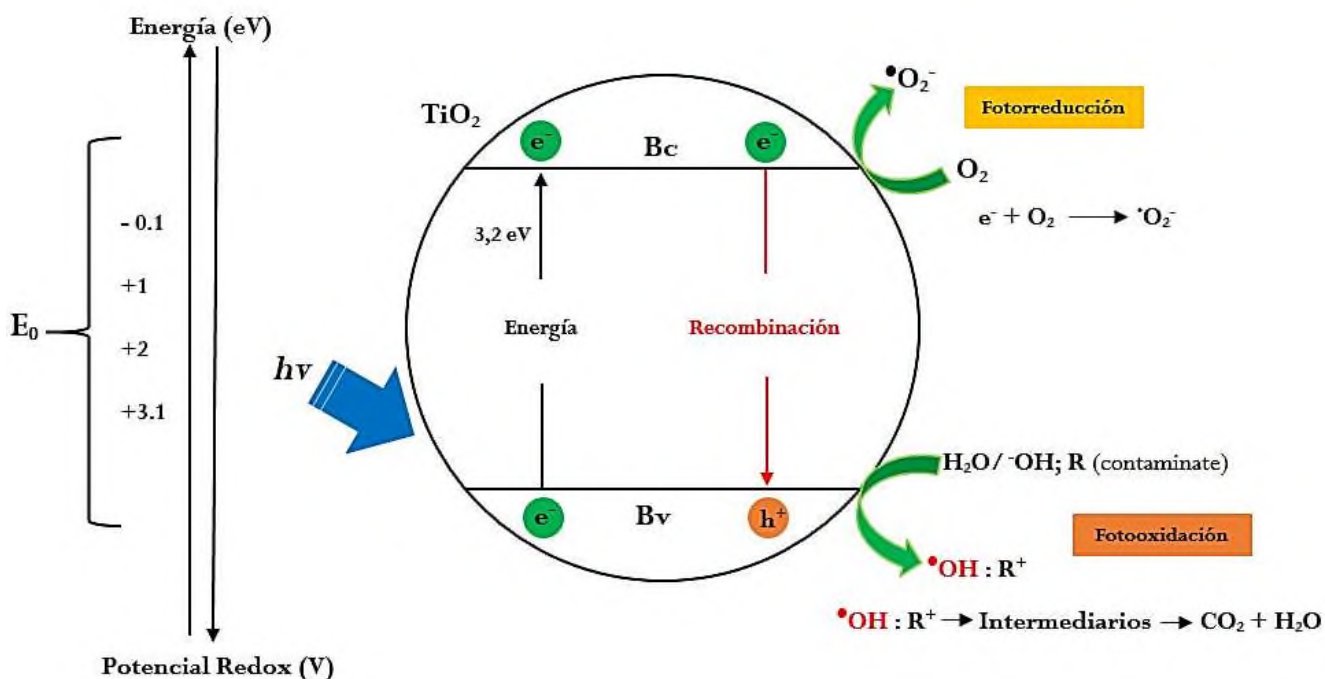


Figura 4. Mecanismo indirecto de la fotocatalisis heterogénea [21].

#### **2.2.4 Desinfección de agua por fotocátalisis heterogénea**

En la actualidad la fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  parece ser una alternativa eficaz a la cloración en la descontaminación de aguas por ser barata, limpia y permitir el uso de luz solar para llevar a cabo el proceso [20]. La aparición de nuevas líneas de investigación basadas en la incorporación de iluminación LED en el diseño de reactores fotocatalíticos, mejoraría la eficiencia del proceso, impulsando la aplicación comercial de estos procesos de descontaminación fotocatalítica.

La técnica convencional de tratamiento de agua contaminada por cloración presenta algunos inconvenientes en su aplicación debido a la generación de subproductos de degradación de naturaleza cancerígena [22]. Por este motivo, en la actualidad se están dedicando importantes esfuerzos al desarrollo de los denominados Procesos de Oxidación Avanzados (POA). Entre estas técnicas, destaca la fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  por ser una tecnología limpia que se realiza en condiciones de operación suaves, presión atmosférica y temperatura ambiente, sin necesidad de añadir ningún compuesto químico oxidante aparte de aire. Permite además la utilización de luz solar como fuente energética del proceso [23]. Cuando el  $\text{TiO}_2$ , se encuentra en suspensión en una disolución acuosa y es irradiado con luz UVA, se producen reacciones de oxidación a partir del agua, generando radicales hidroxilo así como otras especies oxidantes responsables de la oxidación de los contaminantes. Alternativamente, el  $\text{TiO}_2$  puede inmovilizarse en un soporte sólido eliminando la necesidad de su separación. A pesar de que en este caso hay que tener en cuenta que el proceso ofrece eficiencias menores debido a una menor área superficial de catalizador expuesta a la luz y a las moléculas a eliminar, así como a las limitaciones en la transferencia de materia [24], es a lo que se debe a tender para hacer este proceso comercial.

#### **2.2.5 Parámetros que influyen en el proceso de fotocátalisis con $\text{TiO}_2$**

Algunos parámetros influyen cualitativa y cuantitativamente en la fotocátalisis heterogénea [25]:

##### **Concentración del $\text{TiO}_2$**

El  $\text{TiO}_2$  se utiliza a menudo como suspensión y la velocidad de fotomineralización aumenta con la concentración de catalizador. La concentración del catalizador también depende de la geometría y condiciones de trabajo del fotorreactor dado que deberá estar diseñado para que todas las partículas de  $\text{TiO}_2$ , es decir, toda la superficie expuesta, estén totalmente iluminadas.

Cuando la concentración de catalizador es muy alta, la turbidez impide la penetración de luz en el reactor. Debe encontrarse una masa de catalizador óptima para evitar el exceso de catalizador y asegurar la absorción de fotones.

##### **Potencial de hidrógeno**

El pH de la solución acuosa afecta significativamente la actividad del  $\text{TiO}_2$ . El punto de carga cero o punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  se encuentra alrededor de pH 7. Por encima o por debajo de este valor, el catalizador se carga positiva o negativamente. Valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación. Un análisis detallado del pH óptimo no solo incluye su incidencia sobre la MO contaminante a degradar inicial sino también la incidencia que tiene la misma MO sobre el resto de los compuestos intermediarios generados en la reacción de degradación.

## Temperatura

El proceso fotocatalítico con TiO<sub>2</sub> funciona muy bien a temperatura ambiente. La energía de activación requiere unos cuantos kJ/mol proporcionados por el medio de reacción. El intervalo de temperatura óptimo es entre 8 y 40 °C. Sin embargo, a temperaturas por debajo de 8 °C, la energía de activación aparente aumenta, limitando la adsorción del producto al catalizador. Por otro lado, cuando la temperatura aumenta por encima de 80 °C y acercándose al punto de ebullición del agua se vuelve desfavorable la adsorción de los reactivos y dificultando la actividad catalítica y la energía de activación aparente se vuelve negativa.

## Oxígeno disuelto

El oxígeno es necesario para la mineralización completa del contaminante y no debe competir con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador. El oxígeno disminuye la recombinación del electrón–hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo O<sub>2</sub>•. La concentración de oxígeno afecta directamente velocidad de reacción la cual aumenta con la presión parcial del oxígeno en el agua.

## Concentración del contaminante

En la fotodegradación de contaminantes orgánicos sensibilizados por TiO<sub>2</sub>, se ha establecido que la variación de la concentración del contaminante A ([A]), se ajusta a un modelo Langmuir – Hinshelwood, donde la velocidad de reacción  $r$ , es la variación de [A] con respecto al tiempo y es proporcional al producto de la constante de velocidad de reacción  $k$  y  $\theta_A$ , que es la superficie sorbida por el sustrato A [26].

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = k\theta_A \quad (1)$$

## Fuente de energía

En la fotocatálisis, la fuente de energía debe producir los fotones necesarios para generar el par electrón–hueco, proporcionando a los electrones de la banda de valencia BV, energía de la banda prohibida BP para alcanzar la banda de conducción BC. La radiación para la fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> requiere longitudes de onda inferiores a los 400 nm, este tipo de radiaciones se encuentran ampliamente disponibles en el mercado a escala de laboratorio con lámparas artificiales.

## 2.3 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica

Los procesos industriales generan una gran cantidad de compuestos orgánicos que se descargan en cuerpos de agua naturales o en los drenajes que llegan a plantas de tratamiento de aguas residuales. Tal es el caso de la manufactura de fármacos, plaguicidas, fibras sintéticas, aceites lubricantes, adhesivos de industria maderera y zapatera, abrasivos revestidos y barnices aislantes de conductores. La fabricación de un gran número de estos compuestos tiene como precursor base el fenol. Este compuesto y sus derivados también han sido detectados en efluentes de la ciudad de México. En la industria química, el fenol es utilizado como bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante. En la industria farmacéutica se usa en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y medicamentos para aliviar el dolor de garganta.

El fenol es un compuesto difícil de degradar en las plantas de tratamiento convencional, por lo que se utiliza como compuesto modelo en los POA particularmente en la fotocatalisis heterogénea [27]. Existen otros compuestos modelo como compuestos organoclorados (tricloroetano pentaclorofenol), fármacos (ácido acetilsalicílico, amikacina), colorantes (rojo de metilo, azul-19, rosa de bengala o azul de metileno).

El azul de metileno (AM) es un colorante que tiene un amplio uso en la industria, como tintes para el cabello, forma parte de colorantes para papel, algodones, lanas y pieles de animales. De este colorante, se ha determinado que en materia sanitaria la exposición a elevadas concentraciones causa aumento del ritmo cardiaco, vómitos, mareos, la cianosis y la necrosis de tejido expuesto, además la mayor parte de los colorantes son mutágenos o cancerígenos lo que convierte a este tipo de compuestos en un problema de salud pública, en este sentido, se utiliza como molécula modelo al cloruro de metiltionina comúnmente conocida como azul de metileno, el estudio de esta molécula puede extenderse en buena medida a compuestos que contienen grupos azo, como fertilizantes y plaguicidas, ya que es este grupo el que genera el mayor grado de toxicidad. La coloración que presentan las aguas residuales es un indicador de la contaminación de la misma a causa de azocompuestos tales como las tintas (azul de metileno, rojo Congo, naranja de metilo, etc), la coloración es notoria incluso con una concentración de 0.5 ppm en el medio acuoso, por lo que la descarga de estas aguas residuales en el ecosistema es una fuente dramática de contaminación y perturbación de la vida acuática impidiendo el paso de luz para que se realicen los procesos microbiológicos necesarios para el equilibrio del ecosistema [28].

#### 2.4 Mecanismos y cinética de degradación en procesos de oxidación avanzada

El colorante azul cibacron navy H-2G (Figura 5), forma parte de la gama de colorantes reactivos utilizados en la industria textil. La degradación biótica y abiótica de este colorante produce contaminantes como azo compuestos, anilina, dibromopropionilo y monoclorotriazina [29]. Los tiempos de fotodegradación de navy empleando sólo radiación UV, fue casi nula en ausencia del catalizador. Mediante fotocatalisis utilizando  $\text{TiO}_2$ , a pH 10 el tiempo de reacción fue de 120 minutos y de 40 minutos a pH 4.

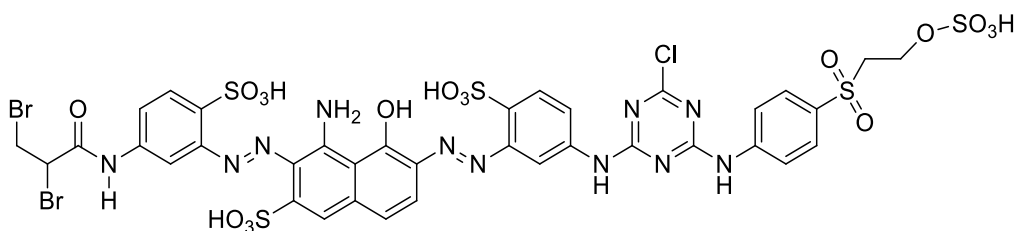


Figura 5. Estructura del cibacron navy H-2G [29]

### 2.4.1 Mecanismo de la degradación del cloruro de metiltionina

Existen diversas publicaciones sobre la degradación del AM mediante fotocátalisis utilizando  $\text{TiO}_2$  en suspensión. El mecanismo propuesto para la degradación del AM se muestra en la figura 6. Este mecanismo implica, como un primer paso de reacción, la ruptura del enlace C-N del anillo heterocíclico aromático central, la reducción del átomo de nitrógeno y la oxidación del átomo de azufre. En un siguiente paso de reacción se propone la formación de dos productos: la 4-amino-N,N-dimetilanilina (4-ADMA) y el ácido 2-amino-5-(N-formil-N-metil)bencensulfónico. El 4-ADMA es inestable y se degrada rápidamente, especialmente en presencia de luz, incluso con agentes oxidantes débiles como el oxígeno. Por su parte, el ácido 2-amino-5-(N-formil-N-metil)bencensulfónico se degrada hasta el ácido bencensulfónico y éste, si continúan las condiciones de oxidación, hasta la formación de fenol.

Las condiciones de degradación fueron: concentración inicial del AM,  $72 \mu\text{M}$  y  $2.5 \text{ g/L}$  de carga del  $\text{TiO}_2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura a pH 3, 7 y 9. Los mejores tiempos de degradación se lograron a pH 3 y en esas condiciones fueron de 120 minutos con longitudes de onda de  $340 \text{ nm}$  y de 90 minutos a longitudes de onda de  $290 \text{ nm}$  con una lámpara UV de mercurio [30].

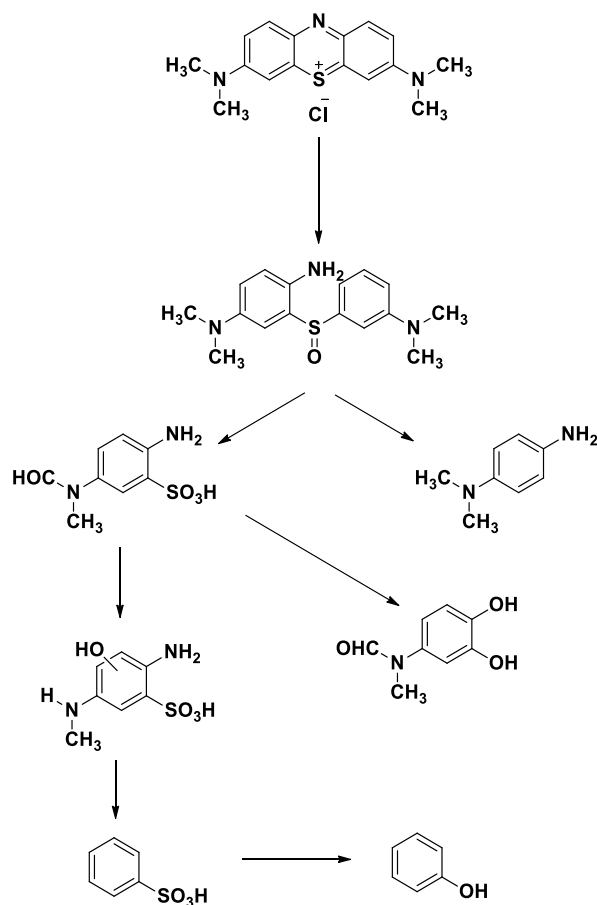
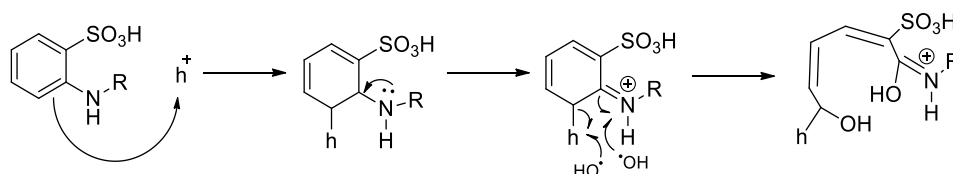


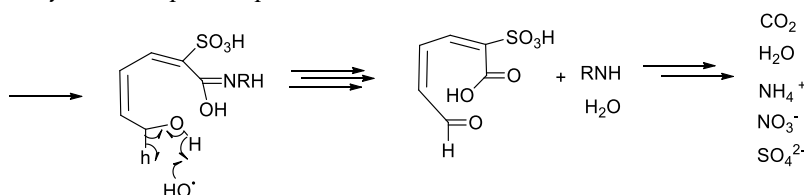
Figura 6. Ruta de la degradación fotocatalítica del cloruro de metiltionina (AM) con  $\text{TiO}_2$  [30].

La propuesta de degradación del ácido o-aminobencensulfónico (Figura 7), requiere la adsorción del anillo aromático sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , para posteriormente realizar una reacción electrofílica entre el hueco ( $h^+$ ) y los electrones del anillo aromático, seguido de la ruptura homolítica de la sección saturada del anillo alifático por reacción con los radicales  $\text{HO}\bullet$ , perdiendo de manera irreversible la aromaticidad observada en los espectros de absorción de UV-Vis [31].



**Figura 7.** Reacción del anillo aromático sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Reacción electrofílica iniciada por los fotohuecos ( $h^+$ ) y ruptura homolítica de la sección saturada del anillo alifático por reacción con los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ ) [31].

El siguiente paso propuesto (Figura 8) es la hidrólisis del grupo imino y la formación del grupo aldehído, seguido de la fragmentación de la cadena insaturada. Además de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  es posible la formación de aniones como  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , especies químicas menos dañinas en las esferas ambientales [30, 31].



**Figura 8.** Ruptura del anillo alifático por reacción con los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\bullet$ )

Modificando la fuente de irradiación, esto es, utilizando una lámpara de luz UV LED la degradación del de  $3.12 \times 10^{-5} \text{ M}$  de AM en disolución acuosa a pH 8.8 fue del 100% en 6 horas. La carga óptima del catalizador fué  $1.2 \text{ gL}^{-1}$ . Estos resultados demostraron que los LED UV pueden ser una buena fuente de luz alternativa para la degradación de los colorantes y pueden utilizarse en diferentes geometrías de reactores fotocatalíticos, ya que son pequeños, por lo que no requieren ninguna disposición de enfriamiento. Un resumen de las condiciones de reacción publicadas se presenta en la tabla 3.

**Tabla 3.** Tiempos de degradación del cloruro de metiltionina mediante fotocatalisis heterogénea [31-39].

Num	Fuente de luz	$[\text{TiO}_2]$ g/L	pH	$[\text{AM}]$ mg/L	$t_{\text{Degradación}}$ min	Referencia
1	Láser	4.3	-	3.19	2	Oliveira, 2019 [34]
2	UV	0.4	-	20	40	Xu, 2014 [36]
3	UV LED	1.2	8.84	10.0	360	Tayade, 2009 [31]
4	UV	0.1	-	4.45	15 (20 °C)	Srinivasan, 2007 [37]
5	UV	0.54	<3.0	1.0	30 (35 °C)	Hsing, 2006 [38]
6	UV	0.5 PrO <sub>2</sub> -MgO	2.2	40	50	Priya, 2020 [33]
7	UV	0.10 Ag/ZnO	-	10	60	Rafaie, 2017 [35]
8	UV	4 mL/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	10 20 30	30 80 150	Banat, 2005 [39] (fotocatalisis homogénea)

## 2.5 Modelo de Langmuir-Hinshelwood y cálculo de $k_{appAM}$

El contacto entre el catalizador y un analito en una disolución induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la disolución acuosa como del sólido. Un modelo aceptado para representar la interfaz catalizador-disolución es el modelo de tres capas esquematizado en la figura 9. Sobre el catalizador se forma una capa conocida como capa de Helmholtz ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en disolución. El intervalo de distancia de la región de Helmholtz depende principalmente de la composición de la disolución y sus límites abarcan entre el catalizador y el plano externo de Helmholtz, que es la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie. Las cargas opuestas en el catalizador (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz, sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del catalizador. En el catalizador la carga se distribuye en la denominada capa de carga espacial que se extiende dentro del catalizador y su extensión dependerá tanto del par redox en disolución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. La extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del analito [19].

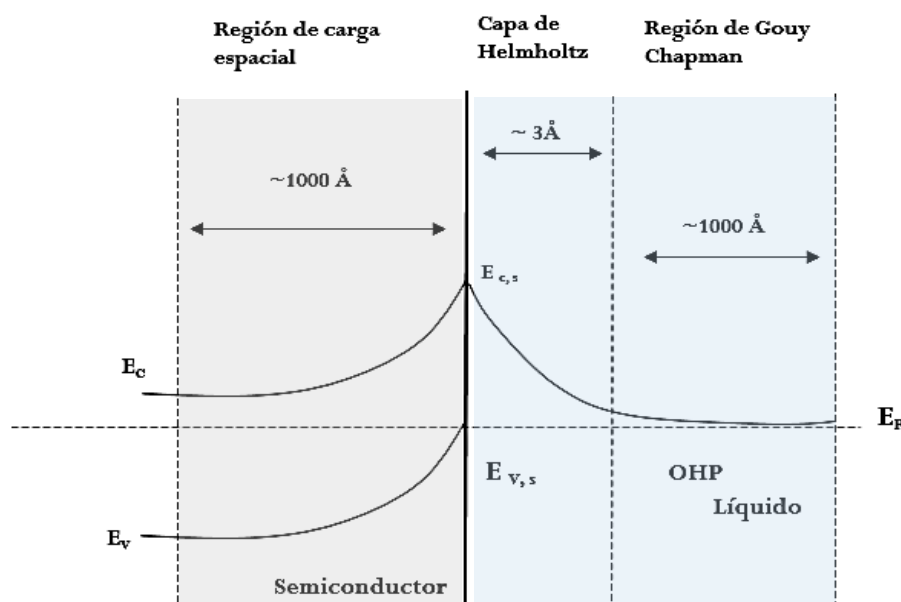
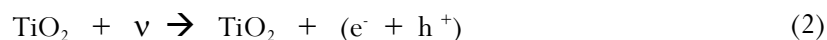


Figura 9. Interfaz semiconductor-disolvente seccionada en la zona de carga, capa de Helmholtz y de Gouy Chapman [19].

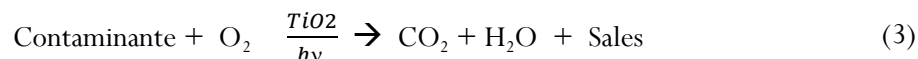
En contacto con aguas contaminadas, la interferencia más importante que la adsorción de las moléculas neutras, es la adsorción de iones disueltos ya que serían, por su carga, los primeros en interactuar con

los sitios hidroxilados del TiO<sub>2</sub> mediante quimisorción disociativa con agua en las regiones de clivaje del catalizador.

La energía del fotón es absorbida por el fotocatalizador y como consecuencia se generan los pares hueco-electrón (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>), electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. El TiO<sub>2</sub> absorbe radiación en el UV cercano ( $\lambda < 380$  nm) generando pares electrón- hueco, como se indica en la ecuación 2.



Esponáneamente y de forma simultánea ocurre la adsorción de los reactivos que de acuerdo a su potencial redox, se produce la transferencia de fotón-hueco hacia la molécula donadora (corresponde a transferencia de electrones desde la molécula donadora de e<sup>-</sup> hacia el semiconductor) o electrones hacia la molécula aceptora. Luego cada ion reacciona para formar productos intermediarios hasta los productos finales o mineralización, la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie en la interface líquido-sólido o gas-sólido. La degradación y mineralización de los compuestos orgánicos contaminantes ocurre según la reacción global (ecuación 3):



El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando A. Fujishima y K. Honda descubrieron que, al exponer este óxido a luz visible, podía producir la disociación fotocatalítica del agua. El interés en el tema ha crecido de forma considerable, lo que se evidencia en el gran número de investigaciones en fotocatalisis y en la cantidad de citas del trabajo pionero de Honda.

La influencia de la concentración inicial de un contaminante en la velocidad de reacción de degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este ha sido modificado para adecuarse a reacciones que ocurren en interfaces sólido-líquido.

Este modelo cinético, descrito en la ecuación 3, es uno de los modelos más utilizados para obtener la dependencia entre la concentración del colorante sintético y la fotooxidación con TiO<sub>2</sub>.

### 2.5.1 Mecanismo de las reacciones de superficie

El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es el modelo principal para explicar las reacciones que suceden en la superficie del catalizador [17]. Se considera que una reacción de superficie ocurre en cinco etapas consecutivas:

- a. Difusión de las moléculas de reactivo a la superficie
- b. Adsorción sobre la superficie
- c. Reacción sobre la superficie (formación de productos)
- d. Desorción de los productos
- e. Difusión de los productos no adsorbidos lejos de la superficie.

### 2.5.2 Reacción unimolecular

El modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular está descrito por el mecanismo esquematizado en la figura 10.

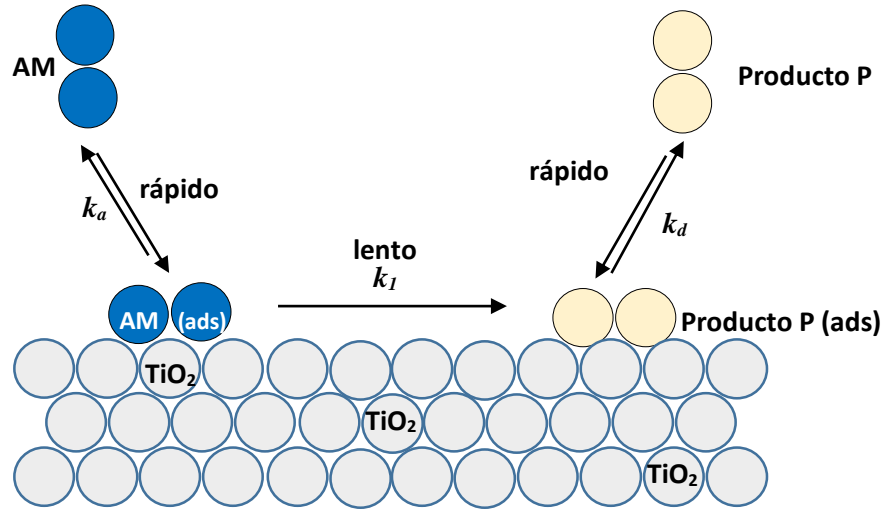
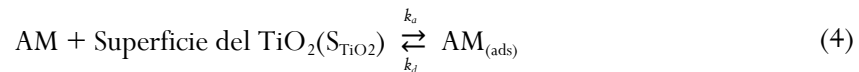


Figura 10. Modelos de Langmuir-Hinshelwood para una reacción unimolecular del AM en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

El proceso de adsorción y desorción del cloruro del metiltionina (AM) en la superficie del catalizador queda descrito por la ecuación 4:



Donde  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente. Este proceso es el paso rápido de la catálisis heterogénea. Posteriormente, una vez adsorbido el AM en el  $\text{TiO}_2$ , reacciona AM para ser transformado en el producto P adsorbido (ecuación 5).



Donde  $k_l$  es la constante de velocidad intrínseca de la reacción catalizada y corresponde al paso lento de la reacción. Una vez transformado el AM en el producto P (ecuación 6), el nuevo compuesto formado se desorbe para ser liberado en la capa de Helmholtz y luego en la región de Gouy Chapman. Este paso también corresponde a una etapa rápida de la reacción.

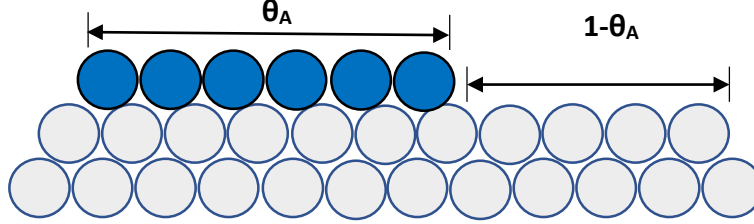


Una vez realizado esta reacción, el producto orgánico P, nuevamente recorre el mismo proceso hasta alcanzar la mineralización total al formar  $\text{CO}_2$ , agua y otros compuestos.

Para una velocidad de reacción de primer orden, la ecuación de velocidad de reacción queda como sigue (ecuación 7):

$$\text{Velocidad de reacción del } \text{AM}_{(\text{ads})} = -r_{\text{AM}_{(\text{ads})}} = k_l [\text{AM}_{(\text{ads})}] \quad (7)$$

Donde  $k_l$  es la velocidad de reacción del AM con los fotohuecos ( $h_{BV}^+$ ),  $\theta_A$  es la fracción de superficie cubierta por moléculas del AM y  $(1-\theta_A)$  es la fracción de superficie libre del AM y  $[S]$  la concentración de sitios superficiales del  $TiO_2$  libres, tal como se muestra en el esquema siguiente:



**Figura 11.** Fracción de superficie cubierta por moléculas del AM  $\theta_A$  y la fracción de superficie libre del AM  $(1-\theta_A)$

Por ello, la concentración de AM adsorbida,  $[AM_{(ads)}]$ , es proporcional a los sitios de superficie libres  $[S]$  y la ecuación de velocidad puede expresarse como (ecuaciones 8 y 9):

$$[AM_{(ads)}] = [S]\theta_A \quad (8)$$

$$\text{Velocidad de reacción del } AM_{(ads)} = -r_{AM(ads)} = k_l [AM_{(ads)}] = k_l [S] \theta_A \quad (9)$$

En el equilibrio (ecuación 10 y 11):

$$\frac{k_a}{k_d} = K_L \quad (10)$$

$$k_a[AM][S](1-\theta_A) = k_d [S] \theta_A \quad (11)$$

Donde  $K_L$  es la constante de sorción del colorante AM,  $k_a$  es la constante de velocidad de adsorción y  $k_d$  la constante de velocidad de desorción. Reordenando términos tenemos la ecuación 12 y 13:

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = \frac{k_a}{k_d} [AM] = K_L [AM] \quad (12)$$

$$\theta_A = \frac{K_L [AM]}{1+K_L [AM]} \quad (13)$$

La ecuación 13 es conocida como isoterma de Langmuir, quedando la expresión de velocidad de primer orden (ecuación 14 y 15):

$$\text{Velocidad de reacción del colorante } AM_{(ads)} = -r_{AM(ads)} = k_l [S] \theta_A \quad (14)$$

$$-r_{AM(ads)} = \frac{k_l [S] K_L [AM]}{1+K_L [AM]} \quad (15)$$

La cual puede ser obtenida a partir de las constantes de velocidad observadas  $k_{app}$  de la ecuación general de reacción de primer orden:

$$-r_{AM} = k_l K_L [AM] = k_{app} [AM] \quad (16)$$

### 3. JUSTIFICACIÓN

La mayoría de las sustancias contaminantes de aguas residuales poseen tiempos de vida media superiores a 2000 horas debido al efecto biótico (efecto de bacterias, hongos, enzimas) y abiótico (efecto del oxígeno del aire, agua, pH, temperatura, energía lumínica) del medio ambiente. Sin embargo, las aguas residuales contaminadas por la industria textil, alimentaria, farmacéutica y hospitalaria, contienen múltiples sustancias xenobióticas recalcitrantes, lo cual significa que los tiempos de degradación de estas sustancias en el medio ambiente son superiores a un año, por lo que su descarga directa sobre los ecosistemas es una fuente de contaminación de alto impacto ambiental.

La implementación de los procesos de oxidación avanzada, entre ellos la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  a colorantes, fármacos, fenoles, pesticidas y compuestos organoclorados, ha mostrado resultados promisorios, en los que el contaminante es transformado hasta la mineralización total, es decir hasta la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Este proceso aprovecha especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) para eliminar contaminantes orgánicos.

El cloruro de metiltionina es un colorante orgánico sintético producido en grandes cantidades a nivel industrial debido a su aplicación en la industria textil, acuicultura y laboratorios de análisis clínico. Grandes cantidades de residuos de diversos colorantes son desechados en medios acuáticos incrementando la contaminación. Hasta el momento hay pocos estudios que realicen la degradación de colorantes orgánicos sintéticos utilizando fotocatalisis heterogénea combinando luz ultravioleta, peróxido de hidrógeno y dióxido de titanio para llegar a la mineralización total de los colorantes. Por ello, es importante implementar procesos de oxidación que reduzcan los tiempos de degradación de estos contaminantes. Además, es necesario tener información del comportamiento cinético bajo condiciones de reacción controladas ya que también es fundamental la caracterización de los procesos de tratamiento de aguas residuales, sea escala laboratorio, escala piloto o escala industrial.

#### **4. HIPÓTESIS**

Los procesos de oxidación avanzada utilizando dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y diodos emisores de luz como fuente de energía, son una alternativa ecológica y capaz de reducir los tiempos de la degradación de diez colorantes orgánicos sintéticos.

## 5. OBJETIVOS

### Objetivo general

Determinar los intervalos de operación de los procesos de oxidación avanzada de la degradación del cloruro de metiltionina mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  suspendido y su aplicación a nueve colorantes orgánicos sintéticos como una posible alternativa de química verde.

### Objetivos específicos

- a) Evaluar la influencia del tipo de luz para la fotoactivación del catalizador en la degradación del cloruro de metiltionina (AM).
- b) Evaluar la influencia del  $\text{TiO}_2$  sobre la velocidad de degradación del AM.
- c) Evaluar la influencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la velocidad de degradación del AM.
- d) Evaluar la influencia del pH sobre la velocidad de degradación del AM.
- e) Obtener las constantes de velocidad de reacción aparentes  $k_{\text{appAM}}$  para el cloruro de metiltionina bajo las diferentes condiciones de reacción.
- f) Degradar nueve colorantes orgánicos sintéticos por el proceso de oxidación avanzada  $\text{TiO}_2/\text{LED-UVA}/\text{H}_2\text{O}_2$  de mejor tiempo de degradación para AM.
- g) Calcular la eficiencia de degradación para cada colorante ante el proceso de oxidación avanzada seleccionado.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1 Reactivos y equipo

Las estructuras y masa molar de los colorantes orgánicos sintéticos utilizados se muestran en la tabla 4. Todos los colorantes utilizados fueron de la marca Química Meyer, grado industrial y la concentración inicial de cada uno de ellos fue de 31.26  $\mu\text{M}$ .

Tabla 4. Colorantes sintéticos y sus características químicas.

Núm.	Clave	Nombre (común)	Estructura	Formula mínima	Masa molar (g/mol)
1	AM	Cloruro de metiltionina (azul de metileno)		$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	319.85
2	AT	Cloruro de 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazationio (azul de toluidina)		$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClS}$	305.83
3	NE	1-[1-hidroxinaftilazo]-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sodio (negro de eriocromo)		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$	461.38
4	RM	Ácido dimetilamino-4-fenilazo-2 benzoico (rojo de metilo)		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}$	269.30
5	VMa	Cloruro de 4-[4-(dimetilamino)fenil](fenil)metiliden]-N,N-dimetilciclohexa-2,5 dien-1-iminio (verde malaquita)		$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	364.91
6	RF	Fenolsulfonftaleína (rojo de fenol)		$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$	354.38

Continuación de tabla 4

Núm.	Clave	Nombre (común)	Estructura	Formula mínima	Masa molar (g/mol)
7	VG	Cloruro de tris(4-(dimetilamino)fenil) de metilium (violeta de genciana)		C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> Cl	407.98
8	RB	4,5,6,7-tetracloro-2', 4', 5', 7'-tetraiodofluorescencia (rosa de bengala)		C <sub>20</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> I <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	973.67
9	VMe	Bromuro, cloruro de 4-[[4-(dimetilamino)fenil][4-(dimetiliminio)ciclohexa-2,5-dien-1-iliden]metil]-N-etil-N,N-dimetilanilinio, cloruro de zinc (verde de metilo)		C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> BrClN <sub>3</sub>	653.23
10	AA	Aminometil[[4-[(sulfonatofenil)amino]fenil][4-[(sulfonatofenil)imino]ciclohexa-2,5-dien-1-ilidene]metil]bencen disodio hidrógeno (Azul de anilina)		C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	737.73

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) utilizado fue Degussa P-25, el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales [20]. El producto es una mezcla de las fases cristalinas anatasa:rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza. Posee un área superficial específica de 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g y un diámetro promedio de 21 nm. En disolución acuosa se encuentra típicamente en agregados primarios de 0.1 μm de diámetro. Las posiciones de la banda de valencia BV y de la banda de conducción BC han sido calculadas en +2.9 y -0.3 eV, respectivamente, a pH 0 [17]. Con la absorción de un fotón de longitud de energía mayor que la energía de la banda prohibida BP (3.2 eV) un electrón de la BV es promovido a la BC, generándose un hueco en la primera. Tanto el electrón promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas debido a que el hueco es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor.

El peróxido de hidrógeno  $H_2O_2$  utilizado fue una disolución al 30% v/v marca J. T. Baker. Los reactivos utilizados en las soluciones amortiguadoras  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  y  $Na_2HPO_4$  fueron grado analítico marca Aldrich.

Para todas las disoluciones amortiguadoras, suspensiones y medios de reacción, se utilizó agua destilada, desionizada y hervida. Para ello se utilizó una destiladora marca Felisa modelo FE-393 y una desionizadora con un sistema de dos cartuchos marca Barnstead modelo B-pure con resistividad de  $1.0 M\Omega/cm$ , COT menor a 5 ppb y libre de partículas con diámetro menor a  $0.22 \mu m$ .

La temperatura se midió con un termómetro bimetálico digital con intervalo de temperatura entre  $-40$  y  $250 \pm 0.1 \text{ }^\circ C$ . El pH se ajustó con un potenciómetro de mesa marca Oakton modelo 510, equipado con un electrodo de vidrio y calibrado con soluciones tampón estándar comerciales de pH 4, 7 y 10. El seguimiento de las reacciones y las curvas de calibración se realizaron en un espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible, modelo Lambda, marca Perkin-Elmer.

## 6.2 Fotorreactor y fuente de luz

Todos los experimentos se realizaron en un reactor por lotes enchaquetado de vidrio Pyrex de 200 mL marca Aldrich. El reactor tiene 80 mm de altura y es de forma cilíndrica de 65 mm de diámetro interno con boca ancha abierta a la atmósfera por la parte superior (Figura 11). El área expuesta de la suspensión queda a 80 mm de la fuente de luz. El control de temperatura se realizó mediante un baño de etilenglicol recirculado marca PolyScience. La reacción se mantuvo en agitación constante mediante un agitador magnético de 4 mm de largo y 3 mm de ancho.

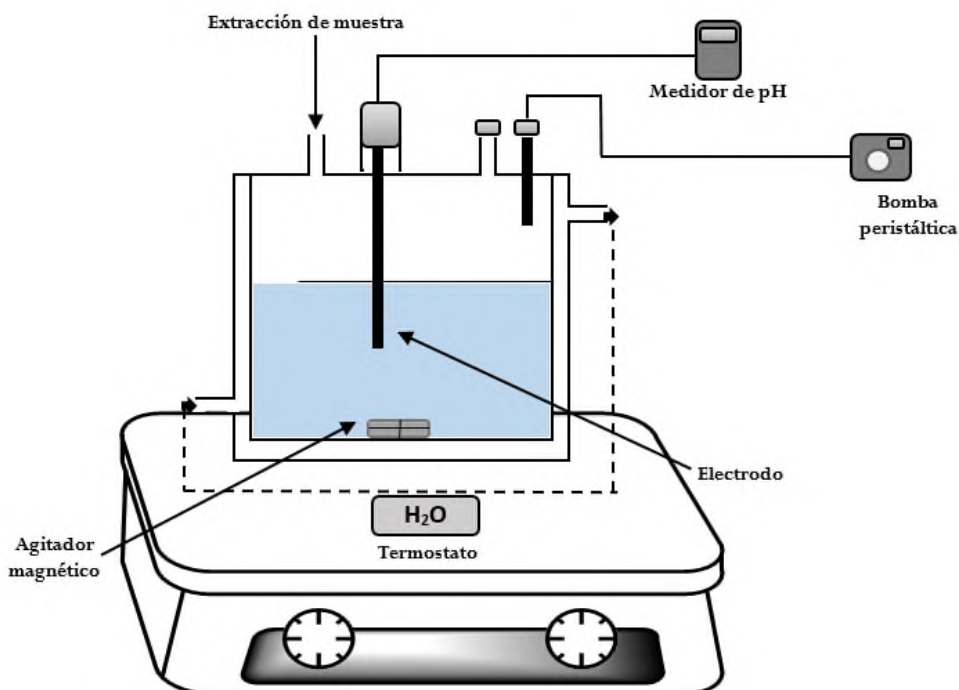


Figura 12. Reactor batch enchaquetado

El área expuesta de la suspensión fue irradiada por tres fuentes de luz: blanca-fluorescente, LED-blanca y LED-UV (Tabla 5). La intensidad de la irradiación de cada lámpara fue medida por un luxómetro marca Control Company.

**Tabla 5.** Características de las diferentes fuentes de luz.

Núm.	Tipo de lámpara	Watts	Lumens	Pie candela
1	Fluorescente	250	4100	880
2	LED blanca 38 diodos	18	1500	1190
3	LED UVA 42 diodos	80	750	418

### 6.3 Degradación de los diez colorantes sintéticos

Todos los experimentos fueron realizados mediante el siguiente procedimiento: Un volumen de 500  $\mu\text{L}$  de disolución madre de AM de concentración 6 mM, fueron mezclados con 50 mL de una suspensión de  $\text{TiO}_2$  de concentración de 20 mM en el reactor. La mezcla permaneció en agitación y en ausencia de luz durante 60 minutos como período de adsorción del AM en el  $\text{TiO}_2$ . Esta mezcla se aforó a 100 mL de volumen final con agua. Posteriormente, se expuso la suspensión a una fuente de luz (Tabla 5) para iniciar la reacción.

La reacción de degradación del AM fue realizada considerando como variables independientes: tres fuentes de luz, cuatro concentraciones de  $\text{TiO}_2$ , tres concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tres valores de pH. La concentración inicial del AM y la temperatura se mantuvieron constantes en todos los experimentos (31.26  $\mu\text{M}$  y  $22.0 \pm 1.0$  °C). Las variables dependientes o variables respuesta fueron: el tiempo de reacción ( $t$ ), constante de velocidad aparente ( $k_{app}$ ) y la eficiencia de la reacción de degradación (ERD). Todos los valores implicados en la reacción se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Constantes y variables dependientes e independientes de la reacción de degradación

Variables independientes				Variables dependientes	Constantes
Fuente de energía	[ $\text{TiO}_2$ ] mM	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] ppm	pH	1. Tiempo de degradación ( $t$ ) 2. Constante de velocidad aparente ( $k_{app}$ ) 3. Eficiencia de la reacción de degradación (ERD)	1. Concentración inicial $[\text{AM}]_0 = 31.26 \mu\text{M}$ 2. Temperatura ( $22.0 \pm 1.0$ °C)
Fluorescente	12.52	4.2	4		
LED blanca	9.39	2.8	7		
LED UVA	6.26	1.4	10		

A intervalos de tiempo constantes, se extrajeron 2 alícuotas de 2 mL en viales Eppendorf. Las muestras se centrifugaron durante 5 minutos a 10 000 rpm y se tomaron 1.5 mL de sobrenadante de cada vial y se juntaron las muestras para analizarlas (3 mL) en el espectrofotómetro de UV-Vis en celdas de cuarzo para obtener las absorbancias y determinar las concentraciones a los diferentes tiempos de reacción a partir de las curvas de calibración. Las curvas de calibración se presentan en el Anexo I. Para

la degradación del resto de colorantes, se utilizó el POA que menor tiempo de degradación resultó para AM.

La eficiencia de la reacción de degradación (ERD) en el sistema fotocatalítico se determinó de la siguiente manera:

$$ERD = \left[ \frac{[AM]_0 - [AM]_t}{[AM]_0} \right] \times 100 \quad (17)$$

Donde  $[AM]_0$  es la concentración inicial del cloruro del metiltionina (AM) al tiempo  $t = 0$  y  $[AM]_t$  es la concentración del AM al tiempo  $t$ .

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Curva de calibración del cloruro de metiltionina

La concentración máxima del cloruro de metiltionina (AM) a degradar se determinó considerando las limitaciones de la Ley de Beer, ya que solo es aplicable a soluciones diluídas, esto es, concentraciones menores a  $1 \times 10^{-2}$  M. El intervalo de concentraciones para realizar la curva de calibración se seleccionó de tal manera que el valor de la absorbancia se encontrara entre 0.08 y 1.0. La figura 12, muestra los espectros de absorción del AM en un intervalo de concentraciones de 0.2 a 20  $\mu\text{g/mL}$  (ppm).

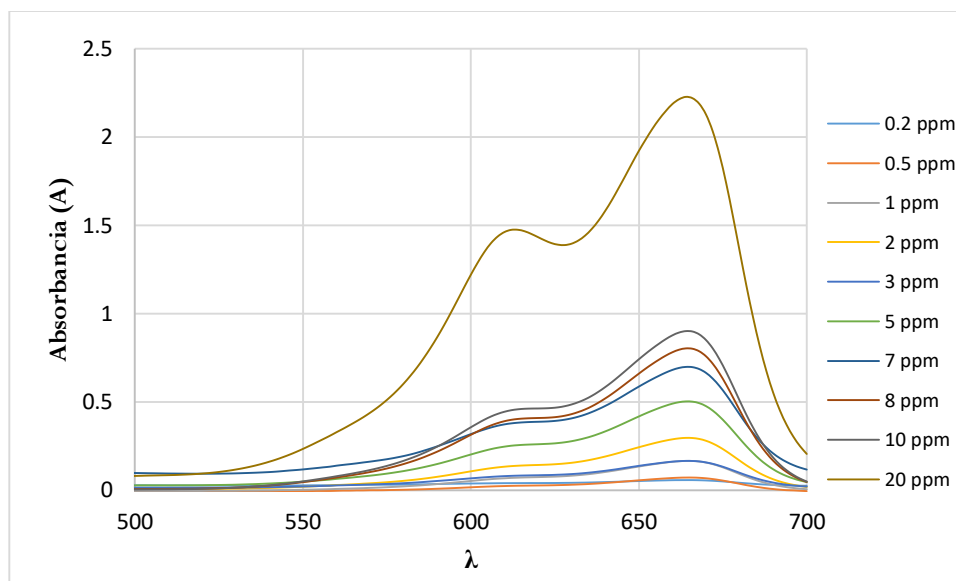
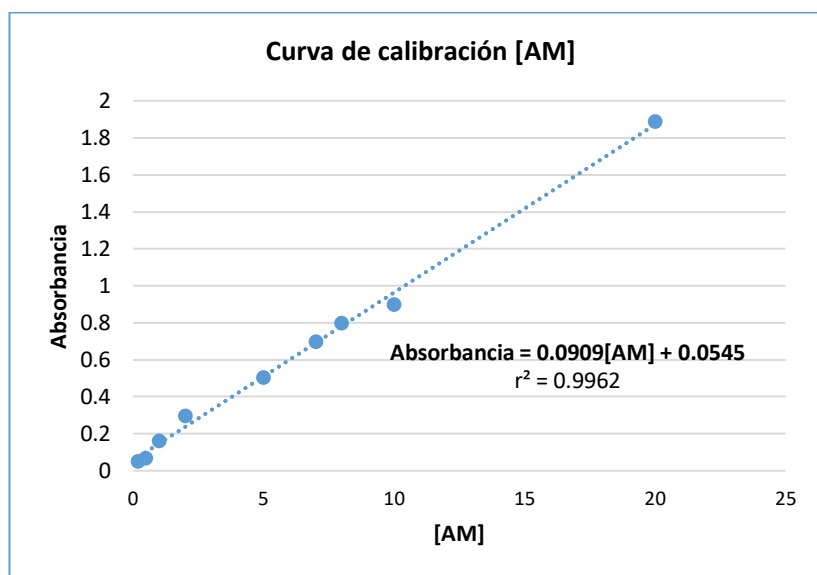


Figura 13. Espectros de absorción del cloruro de metiltionina (AM) a diversas concentraciones

Por ello, la concentración seleccionada como inicial en la degradación del cloruro de metiltionina  $[\text{AM}]_0$ , fue de  $31.26 \mu\text{M}$  (10 ppm). La curva patrón del cloruro de metiltionina (AM) se muestra en la figura 13, donde la absorbancia tuvo una respuesta lineal en función de la concentración del colorante. Se pesaron 0.002 g de AM y se diluyeron en 100 mL de agua destilada y desionizada. Esta disolución fue considerada la disolución madre o disolución patrón de la cual se obtuvieron las diluciones pertinentes para tener 10 puntos en la curva patrón (Figura 13, Tabla 7). El volumen total para cada punto fue de 25 mL. Las lecturas de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro UV-Visible con longitud variable de 100 a 1100 nm. La longitud de onda seleccionada fue de 663.1 nm correspondiente al máximo de absorbancia del color azul. El coeficiente de correlación lineal ( $r^2$ ) obtenido para esta curva fue de 0.9962, valor que da certeza a que se tiene una recta directamente proporcional y que permite la cuantificación del analito AM en ese intervalo de concentraciones. La ecuación de correlación lineal correspondiente es:

$$\text{Absorbancia} = 0.0909[\text{AM}] + 0.0545 \quad (18)$$



**Tabla 7.** Curva patrón de AM

Concentración (ppm)	Absorbancia
0.2	0.05448
0.5	0.0705
1	0.1640
2	0.2960
5	0.5035
7	0.6978
8	0.8007
10	0.8989
20	1.89

**Figura 14.** Curva de calibración del AM en  $\mu\text{g/mL}$  (ppm).

## 7.2 Procedimiento general de la degradación del cloruro de metiltionina

La reacción general de oxidación del AM hasta la mineralización total mediante POA variando la fuente de luz, la concentración de  $\text{TiO}_2$ , de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y pH se representa en la ecuación 19.



Se utilizó un reactor encaquetado cilíndrico de 200 mL marca Aldrich de 65 mm de diámetro interno y 80 mm de altura (Figura 11). El control de temperatura se realizó utilizando un baño recirculador de etilenglicol. La concentración de la suspensión madre de  $\text{TiO}_2$  fue de  $12.52 \mu\text{M}$  (2 g/L).

Los efectos de las variables de control (Tabla 8): fuente de luz, la concentración de peróxido de hidrógeno, del óxido de titanio y del potencial de hidrógeno en una disolución de AM, de concentración inicial  $31.26 \mu\text{M}$ , se observaron en 40 experimentos a temperatura constante, de los cuales 21 se presentan en esta sección, el resto se presenta en el Anexo I.

**Tabla 8.** Variables experimentales en las reacciones 1-40. Constantes  $[\text{AM}]_0$  y T.

Experimento	Variables de control			
	pH	Fuente de luz	$[\text{TiO}_2]$ $\mu\text{M}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ppm
1	7	Fluorescente	0	0
2	7	LED blanca	0	0
3	7	LED UVA	0	0
4	7	Fluorescente	12.52	0
5	7	LED blanca	12.52	0
6	7	LED UVA	12.52	0
7	7	LED UVA	12.52	1.4
8	7	LED UVA	12.52	2.8
9	7	LED UVA	12.52	4.2
10	7	----	12.52	4.2
11	7	LED UVA	9.391	1.4

Continuación de la tabla 8

Experimento	Variables de control			
	pH	Fuente de luz	[TiO <sub>2</sub> ] μM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] ppm
12	7	LED UVA	9.391	4.2
13	7	LED UVA	6.261	1.4
14	7	LED UVA	6.261	4.2
15	7	LED UVA	3.131	1.4
16	7	LED UVA	3.131	4.2
17	7	LED UVA	0	4.2
18	4	LED UVA	12.52	0
19	4	LED UVA	12.52	1.4
20	4	LED UVA	12.52	2.8
21	4	LED UVA	12.52	4.2
22	4	----	12.52	4.2
23	4	LED UVA	9.391	1.4
24	4	LED UVA	9.391	4.2
25	4	LED UVA	6.261	1.4
26	4	LED UVA	6.261	4.2
27	4	LED UVA	3.131	1.4
28	4	LED UVA	3.131	4.2
29	4	LED UVA	0	4.2
30	10	LED UVA	12.52	0
31	10	LED UVA	12.52	1.4
32	10	LED UVA	12.52	2.8
33	10	LED UVA	12.52	4.2
34	10	LED UVA	9.391	1.4
35	10	LED UVA	9.391	4.2
36	10	LED UVA	6.261	1.4
37	10	LED UVA	6.261	4.2
38	10	LED UVA	3.131	1.4
39	10	LED UVA	3.131	4.2
40	10	LED UVA	0	4.2

Una suspensión acuosa de TiO<sub>2</sub> de concentración molar 12.52 μM (1.0 g/L) fueron vertidos en el reactor, se añadió una disolución acuosa de AM de concentración de 31.26 μM. Otras concentraciones de TiO<sub>2</sub> utilizadas fueron 9.391, 6.261 y 3.131 μM. De acuerdo con trabajos previos, se sabe que la máxima velocidad de absorción de 10 ppm de AM en el TiO<sub>2</sub> (1.2 g/L) se alcanza cuando se deja un período de 60 minutos para la adsorción del colorante por el TiO<sub>2</sub> [29]. Bajo esas condiciones, el tiempo de degradación es de 360 minutos por irradiación con UV LED en un comportamiento tipo Langmuir y es independiente de la concentración del AM. Por ello, la suspensión se dejó en agitación durante 60 minutos antes de iniciar la irradiación.

El volumen de reacción total utilizado fue de 25 mL. El pH se midió con un potenciómetro y se ajustó por adición de NaOH a la disolución amortiguadora de fosfatos. Una vez ajustados los parámetros y previo al inicio de la reacción se adicionó 4.2 ppm del oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Otras concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas fueron 2.8 y 1.4 ppm.

### 7.3 Fotólisis en la degradación del cloruro de metiltionina

Para la fotólisis directa en una disolución de AM, se utilizaron tres fuentes de luz. Las especificaciones técnicas de las lámparas están descritas en la tabla 5: una lámpara de mercurio de luz fluorescente, una

lámpara con arreglo de 38 diodos emisores de luz blanca (LED blanca) y una lámpara con arreglo de 42 diodos emisores de luz ultravioleta de onda larga UVA (LED UVA). Se probaron estas tres fuentes de luz para considerar que la luz dispersada de cada una de esas lámparas se encontrara en el intervalo de luz ultravioleta. La longitud de onda de la luz UVA de la luz LED utilizada oscila entre 315 y 400 nm, que proporciona una energía por fotón entre 3.10 y 3.94 eV.

Para observar el efecto de la luz para promover la fotólisis directa en una disolución de AM de concentración inicial de 31.26  $\mu\text{M}$ , a pH 7 y temperatura  $22.0 \pm 1.7$  °C; se realizaron los experimentos 1-6 utilizando las fuentes de energía especificadas en la tabla 5. Después de 600 minutos de exposición, tanto con luz blanca fluorescente, luz LED blanca y luz LED UV, los espectros de UV-Vis del AM (Experimentos 1 y 2, Tabla 9) permanecieron sin cambios. El mismo efecto tuvo la luz LED UVA en la concentración de AM al someter la disolución durante 220 minutos a (Experimento 3, Tabla 9). Siendo entonces que la luz fluorescente, LED blanca y LED UV por si solas no inducen la degradación del AM mediante fotólisis.

**Tabla 9.** Efecto de tres fuentes de energía y  $\text{TiO}_2$  suspendido en la degradación de AM a pH 7. Constantes:  $[\text{AM}]_0$  y T.

Experimento	Variables de control				Variables de salida	
	pH	Fuente de luz	$[\text{TiO}_2]$ $\mu\text{M}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ppm	Tiempo de degradación (min)	EDR %
1	7	Fluorescente	0	0	NR*	0
2	7	LED blanca	0	0	NR*	0
3	7	LED UVA	0	0	NR**	0
4	7	Fluorescente	12.52	0	NR*	0
5	7	LED blanca	12.52	0	NR*	0
6	7	LED UVA	12.52	0	30	93.00

\* Después de 600 minutos \*\* Después de 220 min

#### 7.4 Efecto del $\text{TiO}_2$ sobre la degradación del cloruro de metiltionina

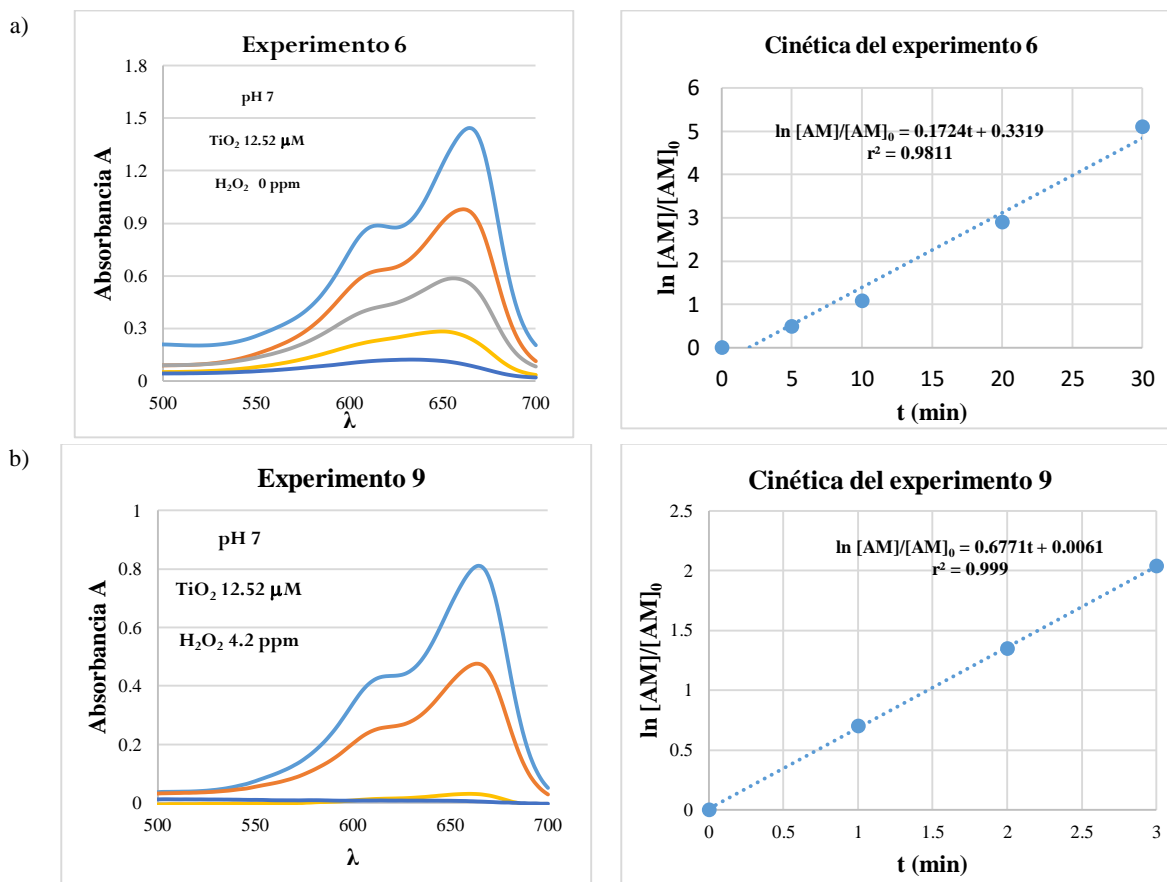
Los experimentos 4-6 se realizaron bajo efecto de las tres fuentes de luz a concentración constante de  $\text{TiO}_2$  (12.52  $\mu\text{M}$  o 1 g/L) a pH 7. Como resultado, los espectros de absorción UV-Vis de la suspensión AM- $\text{TiO}_2$  quedaron sin cambios en la absorbancia después de 600 minutos de reacción por efecto de la luz fluorescente y de la luz LED blanca (Experimentos 4 y 5, Tabla 9).

Al utilizar  $\text{TiO}_2$ , la degradación del AM ocurre a los 30 minutos de reacción en el experimento 6 (LED UVA, pH 7,  $\text{TiO}_2$  12.53  $\mu\text{M}$  y 0 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Tabla 9), confirmando los tiempos observados en la literatura [19-24], siendo entonces que el  $\text{TiO}_2$  activa significativamente la degradación del AM.

En la figura 14a muestra el seguimiento de la variación de la concentración de AM mediante los espectros de UV-Vis hasta valores de concentración detectables mediante esta técnica. Los espectros de absorción describen la cinética la degradación del AM a los tiempos 0, 5, 10, 20 y 30 minutos del experimento 6. La misma gráfica muestra que la variación de la concentración inicial con respecto al tiempo, sigue una cinética de reacción de primer orden (coeficientes de correlación lineal  $r^2=0.9811$ ).

$$\ln [\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.1724t + 0.3319 \quad (20)$$

Del valor de la pendiente de esta recta, se obtiene la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden  $k_{app6}=0.1724 \mu\text{Ms}^{-1}$ .



**Figura 15.** a) Espectros de absorción y gráfica del comportamiento cinético del experimento 6 a 0 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . b) Espectros de absorción y gráfica del comportamiento cinético del experimento 9 a 4.2 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 7.5 Efecto del $\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación del cloruro de metilitionina

El efecto del peróxido de hidrógeno en la degradación del AM (31.26  $\mu\text{M}$ ) a pH 7 en presencia de  $\text{TiO}_2$  y de luz LED UVA, se muestra en los experimentos 6 a 17 de la tabla 10. En esta tabla se muestra las condiciones de reacción en cada uno de los experimentos considerando las variables: pH, Fuente de luz, concentración del  $\text{TiO}_2$  y la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . También presenta las variables de respuesta: tiempo de degradación y el porcentaje de la eficiencia de la degradación (EDR). En el experimento 6, únicamente se utilizó una suspensión de  $\text{TiO}_2$  (12.52  $\mu\text{M}$ ) y el AM, degradándolo hasta los 30 minutos de reacción.

Al agregar diversas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4.2, 2.8 y 1.4 ppm) en los experimentos 7-9, el tiempo de reacción se redujo hasta 86.67 % al pasar de 30 a 4 minutos de reacción en el caso del experimento 9. Estos resultados implican que la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es inversamente proporcional al tiempo de

degradación. La misma tabla muestra que el tiempo de degradación del AM es el mismo e independiente de las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (experimentos 13-14 y 15- 16).

Al utilizar 4.2 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la degradación del AM ocurre a los 4 minutos de reacción en el experimento 9 (LED UVA, pH 7, TiO<sub>2</sub> 12.53 μM y 4.2 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Tabla 10). En la figura 14b se muestra el seguimiento de la variación de la concentración de AM mediante los espectros de absorción UV-Vis que describen la cinética la degradación del AM a los tiempos 0, 1, 2 y 3 minutos del experimento 9 (coeficiente de correlación lineal r<sup>2</sup>=0.9999). De la gráfica del comportamiento cinético de este experimento se deduce que corresponde a una reacción de primer orden (Ecuación 21).

$$\ln [AM]/[AM]_0 = 0.6771t + 0.0061 \quad (21)$$

Del valor de la pendiente de la ecuación anterior se obtiene la constante de velocidad de reacción aparente  $k_{app}=0.677 \mu Ms^{-1}$  (Figura 14b). Siendo entonces que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activa significativamente al TiO<sub>2</sub> en la degradación del AM.

**Tabla 10.** Efecto del TiO<sub>2</sub> suspendido y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de AM a pH 7. Constantes: [AM]<sub>0</sub> y T.

Experimento	Variables de control				Variables de salida	
	pH	Fuente de luz	[TiO <sub>2</sub> ] μM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] ppm	Tiempo de degradación (min)	EDR %
6	7	LED UVA	12.52	0	30	93.00
7	7	LED UVA	12.52	1.4	8	99.99
8	7	LED UVA	12.52	2.8	7	99.99
9	7	LED UVA	12.52	4.2	4	99.99
10	7	----	12.52	4.2	90	99.99
11	7	LED UVA	9.391	1.4	8	99.00
12	7	LED UVA	9.391	4.2	5	99.99
13	7	LED UVA	6.261	1.4	7	99.99
14	7	LED UVA	6.261	4.2	7	99.00
15	7	LED UVA	3.131	1.4	8	99.99
16	7	LED UVA	3.131	4.2	8	99.99
17	7	LED UVA	0	4.2	75	99.99

El comportamiento de la concentración relativa de AM con respecto al tiempo a pH 7 y 4.2 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y a las concentraciones de TiO<sub>2</sub> de 12.52, 9.39, 6.27 y 3.13 μM (Experimentos 9, 12, 14 y 16 respectivamente, se muestra en la figura 15. De esta gráfica se observa que la velocidad de degradación presenta un valor máximo a la mayor concentración del TiO<sub>2</sub> (12.52 μM, línea azul) y desciende proporcionalmente al descender la concentración de TiO<sub>2</sub>.

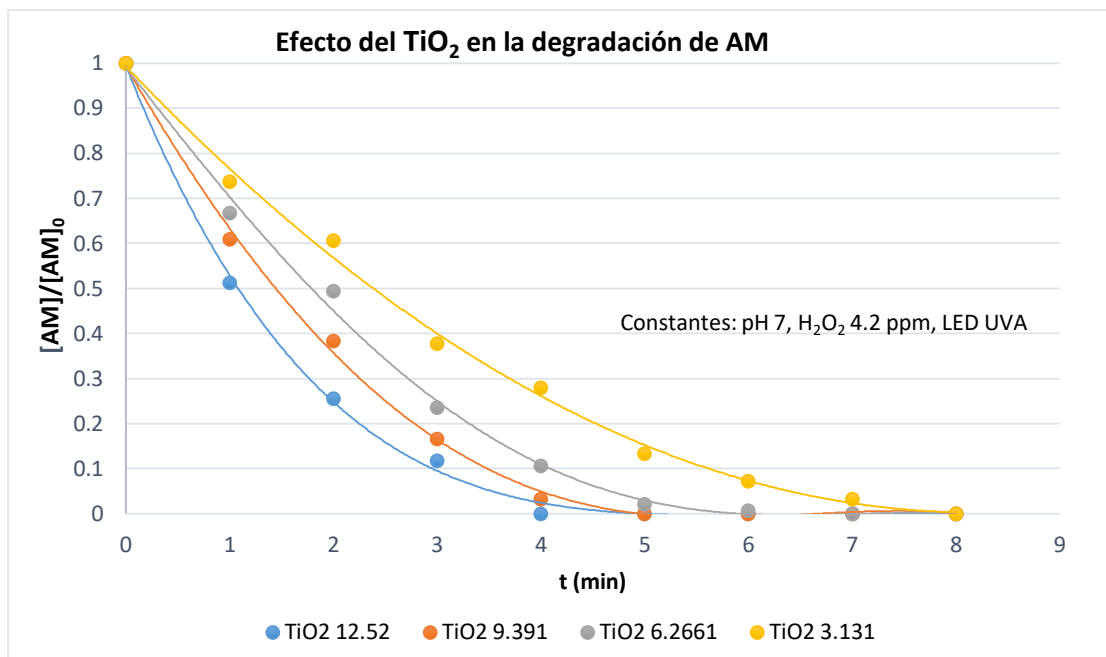


Figura 16. Efecto del TiO<sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Experimentos 9, 12, 14 y 16.

Para constatar que la relación del TiO<sub>2</sub> en la velocidad de reacción, se graficaron los comportamientos correspondientes a reacciones de orden cero (Figura 16) y de primer orden (Figura 17). Al graficar la ecuación de orden cero se observa que para todas las concentraciones de TiO<sub>2</sub>, los coeficientes de correlación lineal  $r^2$  son menores o iguales a 0.9772 (Figura 17).

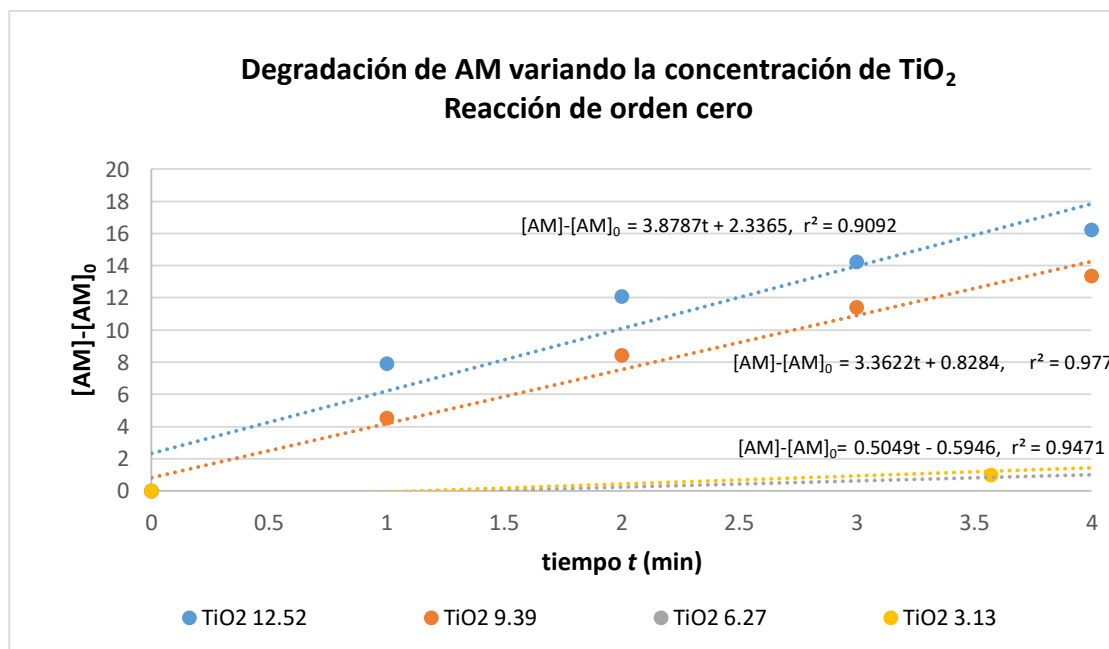


Figura 17. Efecto del TiO<sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de orden cero y los valores de  $r^2$ .

Del comportamiento cinético en la gráfica, se obtienen las ecuaciones para reacciones de orden cero:

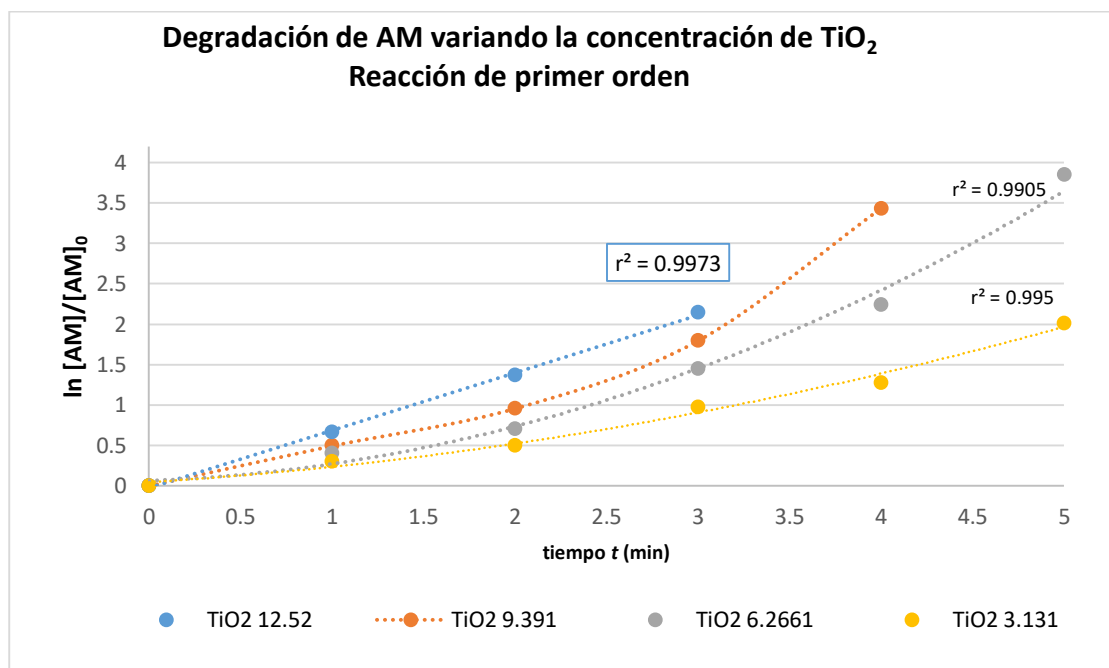
$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 12.52 \mu\text{M} \quad [\text{AM}] - [\text{AM}]_0 = 3.8787 t + 2.3365 \quad (22)$$

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 9.39 \mu\text{M} \quad [\text{AM}] - [\text{AM}]_0 = 3.3622 t + 0.8284 \quad (23)$$

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 6.27 \mu\text{M} \quad [\text{AM}] - [\text{AM}]_0 = 0.5049t - 0.5946 \quad (24)$$

De las ecuaciones 22-24 se obtienen las constantes de velocidad de reacción aparente  $k_{app9} = 3.88$ ,  $k_{app12} = 3.36$  y  $k_{app14} = k_{app16} = 0.50 \mu\text{M}$ .

Sin embargo, al graficar la ecuación de primer orden (Figura 17) se observa que a cualquier concentración de  $\text{TiO}_2$  la cinética presenta tendencia lineal con valores de  $r^2$  superiores 0.9905, siendo 0.9988 para la concentración de  $12.52 \mu\text{M}$  de  $\text{TiO}_2$ , indicando una reacción de primer orden para ese intervalo de concentraciones.



**Figura 18.** Efecto del  $\text{TiO}_2$  en la degradación del AM a pH 7 y 4.2 ppm  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de primer orden y los valores de  $r^2$ .

Del comportamiento cinético en la figura 17, se obtienen las ecuaciones para reacciones de primer orden:

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 12.52 \mu\text{M} \quad \ln[\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.7135 t - 0.0251 \quad (27)$$

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 9.39 \mu\text{M} \quad \ln[\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.1903t^2 + 0.0563t + 0.0831 \quad (28)$$

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 6.27 \mu\text{M} \quad \ln[\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.1271t^2 + 0.0808t + 0.0637 \quad (29)$$

$$\text{Para } [\text{TiO}_2] = 3.13 \mu\text{M} \quad \ln[\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.0486 t^2 + 0.1417t + 0.0446 \quad (30)$$

De las ecuaciones 25-28 se obtienen las constantes de velocidad de reacción aparente  $k_{app9}$  ( $0.7135 \mu\text{Ms}^{-1}$ ),  $k_{app12}$  ( $0.19 \mu\text{Ms}^{-1}$ ),  $k_{app14}$  ( $0.13 \mu\text{Ms}^{-1}$ ), y  $k_{app16}$  ( $0.05 \mu\text{Ms}^{-1}$ ).

La figura 18, muestra el comportamiento de la degradación del AM cuando se añaden diversas concentraciones de peróxido de hidrógeno (1.4, 2.8 y 4.2 ppm en los Experimentos 7, 8 y 9 respectivamente) a concentración de  $\text{TiO}_2$  constante ( $12.52 \mu\text{M}$ ). En el gráfico se observa que la velocidad de degradación aumenta al aumentar la concentración de peróxido, siendo la máxima concentración de peróxido la que presenta mayor velocidad de reacción.

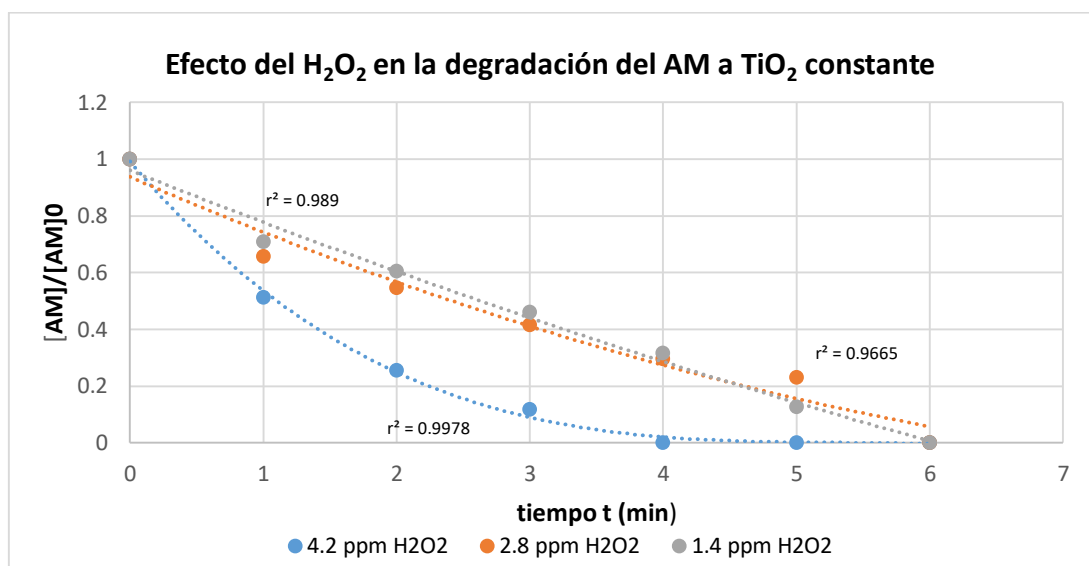


Figura 19. Efecto del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la degradación del AM a pH 7. Experimentos 7, 8 y 9.

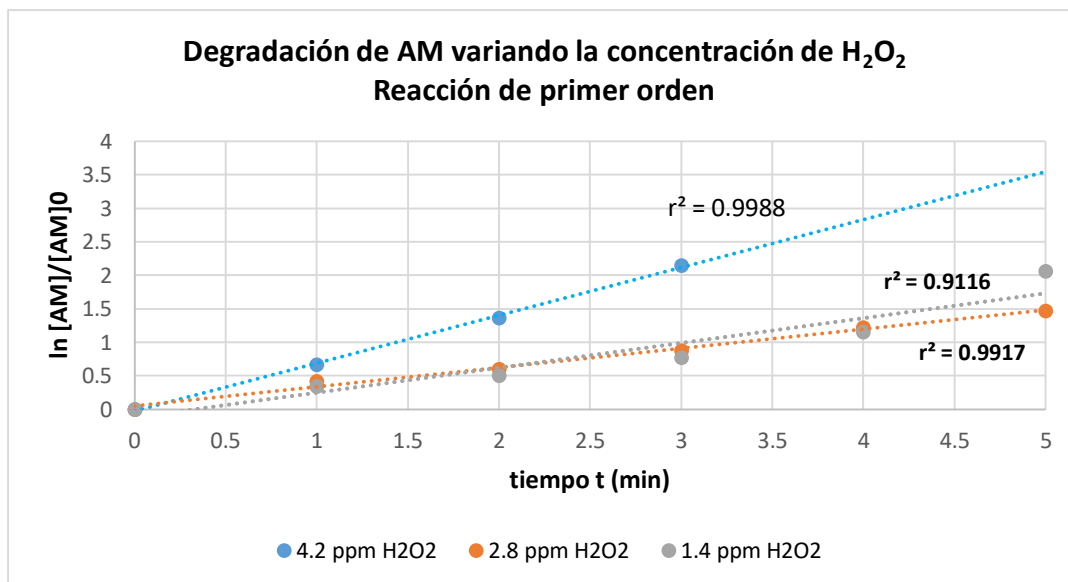
Al graficar los datos correspondientes a las concentraciones de 4.2 y 2.8 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  las líneas presentan una tendencia de  $r^2$  de 0.9978 y 0.9665 respectivamente. Del comportamiento cinético en la figura 18, se obtienen las ecuaciones para reacciones de primer orden (Figura 19):

$$\text{Para } [\text{H}_2\text{O}_2] = 4.2 \text{ ppm} \quad [\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.7136 t + 0.0251 \quad (29)$$

$$\text{Para } [\text{H}_2\text{O}_2] = 2.8 \text{ ppm} \quad [\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.3710 t - 0.1218 \quad (30)$$

$$\text{Para } [\text{H}_2\text{O}_2] = 1.4 \text{ ppm} \quad [\text{AM}]/[\text{AM}]_0 = 0.2860 t + 0.0496 \quad (31)$$

De las ecuaciones 29-31 se obtienen las constantes de velocidad de reacción aparente  $k_{app7}$  ( $0.286 \mu\text{Ms}^{-1}$ ),  $k_{app8}$  ( $0.371 \mu\text{Ms}^{-1}$ ) y se confirma el valor de la constante del experimento 9,  $k_{app9}$  ( $0.7136 \mu\text{Ms}^{-1}$ ) indicando que a esas concentraciones el orden de reacción es de primer orden (Figura 19).



**Figura 20.** Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación del AM a pH 7. Se muestra en línea punteada la línea de tendencia para una reacción de primer orden y los valores de r<sup>2</sup>.

### 7.6 Efecto del pH en la degradación del cloruro de metiltionina

El efecto del peróxido de hidrógeno en la degradación del AM (31.26 μM), se muestra en los experimentos 18 al 40 de la tabla 11. En ella se presentan las variables de salida (tiempo de degradación y % EDR), resultado de la degradación de AM bajo las distintas condiciones POA.

**Tabla 11.** Efecto del pH, TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de AM. Constantes: [AM]<sub>0</sub> y T.

Experimento	Variables de control				Variables de salida	
	pH	Fuente de luz	[TiO <sub>2</sub> ] μM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] ppm	Tiempo de degradación (min)	EDR %
18	4	LED UVA	12.52	0	75	99.99
19	4	LED UVA	12.52	1.4	15	99.99
20	4	LED UVA	12.52	2.8	10	99.00
21	4	LED UVA	12.52	4.2	8	99.99
22	4	----	12.52	4.2	60	99.99
23	4	LED UVA	9.391	1.4	25	95.00
24	4	LED UVA	9.391	4.2	13	99.99
25	4	LED UVA	6.261	1.4	45	99.00
26	4	LED UVA	6.261	4.2	25	99.99
27	4	LED UVA	3.131	1.4	65	99.00
28	4	LED UVA	3.131	4.2	35	99.99
29	4	LED UVA	0	4.2	100	99.99
30	10	LED UVA	12.52	0	140	72.00
31	10	LED UVA	12.52	1.4	30	99.99
32	10	LED UVA	12.52	2.8	10	99.00
33	10	LED UVA	12.52	4.2	25	99.99
34	10	LED UVA	9.391	1.4	90	99.99
35	10	LED UVA	9.391	4.2	15	99.99
36	10	LED UVA	6.261	1.4	50	99.99
37	10	LED UVA	6.261	4.2	30	99.99
38	10	LED UVA	3.131	1.4	30	99.00
39	10	LED UVA	3.131	4.2	60	99.99
40	10	LED UVA	0	4.2	60	86.00

A pH 7 y 12.52  $\mu\text{M}$  de concentración de  $\text{TiO}_2$ , y en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la degradación de AM se realizó en 30 minutos (Experimento 6, Tabla 10), mientras que a pH 4 (Experimento 18), la velocidad de reacción se redujo a la mitad, esto es, requirió 60 minutos para degradar el AM (Figura 20, Tabla 12). En el caso de la reacción a pH 10 (Experimento 30), la velocidad fue la más lenta de las tres, llevándose a cabo la degradación hasta los 140 minutos. Cabe señalar que a los primeros 50 minutos de esta última reacción, la degradación fue mayor que a pH 4, como lo muestra la figura 20.

Tabla 12. Efecto del pH y  $\text{TiO}_2$  suspendido en la degradación de AM. Constantes:  $[\text{AM}]_0$  y T.

Experimento	Variables de control			
	pH	Fuente de luz	$[\text{TiO}_2]$ $\mu\text{M}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ppm
6	7	LED UVA	12.52	0
18	4	LED UVA	12.52	0
30	10	LED UVA	12.52	0

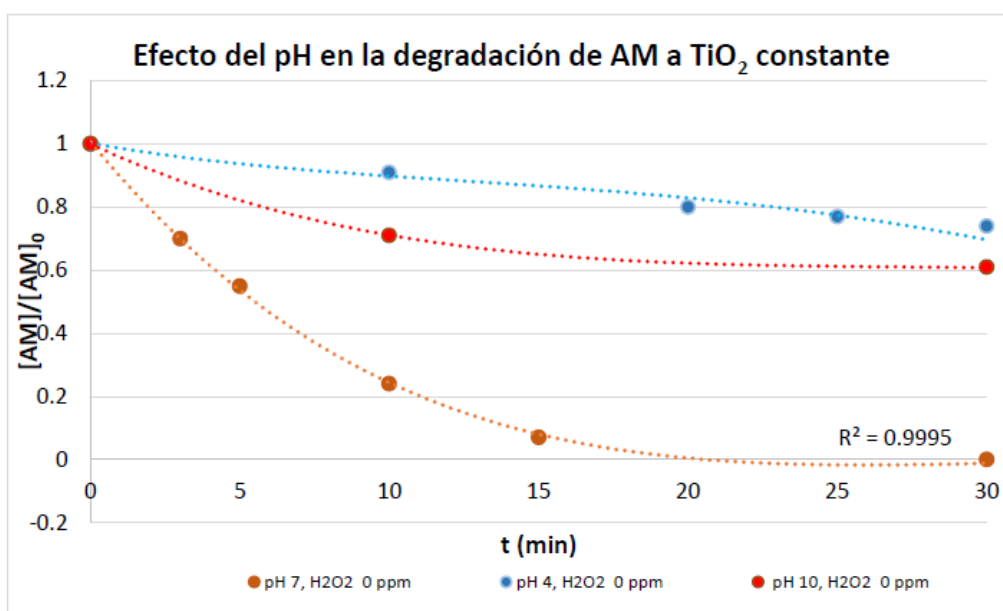


Figura 21. Cinética de la concentración relativa del cloruro de metilnina AM a pH 4, 7 y 10 a  $\text{TiO}_2$  constante (12.52,  $\mu\text{M}$ ) y luz LED UV como fuente de irradiación.

### 7.7 Cálculo de las constantes de velocidad aparentes y eficiencia de degradación

El valor de la constante de velocidad de reacción observada o “aparente”  $k_{\text{app}}$  se obtiene como sigue:

$$r = -\frac{d[\text{AM}]}{dt} = k[\text{AM}]$$

Integrando

$$\ln \frac{[\text{AM}]_t}{[\text{AM}]_0} = -kt$$

Despejando

$$k_{app} = \frac{-1}{t} \ln \frac{[AM]_t}{[AM]_0}$$

y de esta manera es posible encontrar los valores de  $k_{app}$  a distintos tiempos de reacción. Para confirmar, también se utilizó el método gráfico, donde  $k_{app}$  se obtiene de la ecuación de la recta “ $y=mx + c$ ”, como se muestra en la figura 21 en donde “ $y$ ” =  $\ln[AM]/[AM]_0$ , “ $x$ ” =  $t$  y el valor de la pendiente “ $m$ ” corresponde al valor de la constante de velocidad de reacción observada  $k_{app}$ .

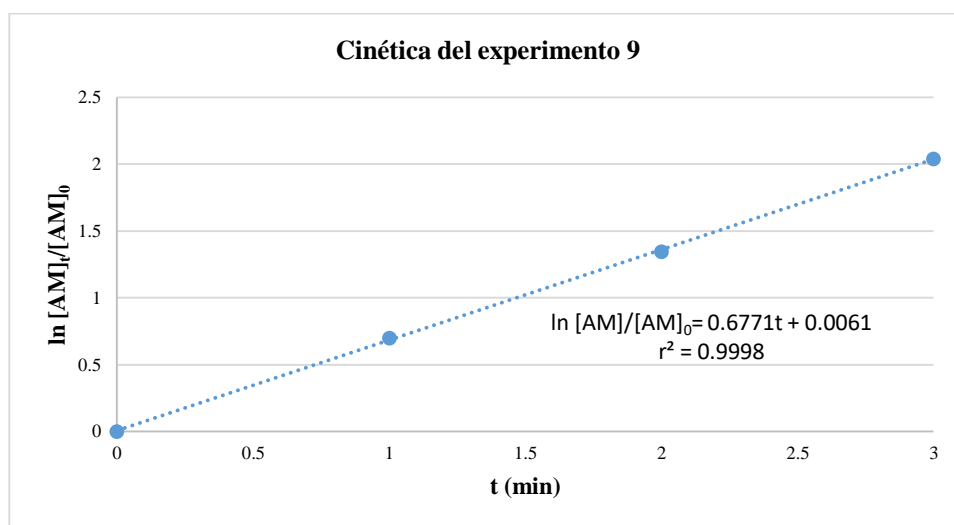


Figura 22. Cinética de la degradación de AM. Constantes:  $[TiO_2]=12.52 \mu M$ ,  $[AM]=31.26 \mu M$ ,  $[H_2O_2]=4.1 \text{ ppm}$

En el Apéndice I, se muestran todos los espectros de absorción de los 40 experimentos de degradación de AM, la tabla 13 presenta los valores de las  $k_{app}$  calculadas a pH 7 para orden cero y primer orden.

Tabla 13. Valores de las  $k_{app}$  a pH 7 y luz LED UVA.

Experimento	Variables de control		Tiempo de degradación (min)	Variables de salida		EDR %
	$[TiO_2]$ $\mu M$	$[H_2O_2]$ ppm		$k_{app}$ 1er orden	$k_{app}$ orden cero	
6	12.52	0	30	$k_{app6}=0.1724 \mu Ms^{-1}$		93.00
7	12.52	1.4	8	$k_{app7}=0.286 \mu Ms^{-1}$		99.99
8	12.52	2.8	7	$k_{app8}=0.371 \mu Ms^{-1}$		99.99
9	12.52	4.2	4	$k_{app9}=0.677 \mu Ms^{-1}$	$k_{app9}=3.88 \mu M$	99.99
12	9.391	4.2	5	$k_{app12}=0.1903$	$k_{app12}=3.36 \mu M$	99.99
14	6.261	4.2	7	$k_{app14}=0.1271$	$k_{app14}=0.50 \mu M$	99.00
16	3.131	4.2	8	$k_{app16}=0.0486$		99.99

**Calcular la eficiencia de degradación para cada colorante ante el proceso de oxidación avanzada seleccionado.**

La eficiencia de la reacción de degradación (ERD) del AM para estas condiciones de reacción se determinó de la siguiente manera:

$$ERD = ([AM]_0 - [AM]_t) / [AM]_0 \times 100 \quad (19)$$

Sustituyendo los valores iniciales y finales de AM, la ERD en los todos experimentos donde se utilizó POA mediante la fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y UV LED fue de 99.99%. La tabla 14 muestra los tiempos de degradación de los 40 experimentos y la ERD.

**Tabla 14.** Efecto de la fuente de luz, el TiO<sub>2</sub>, pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la degradación de AM. Constantes: [AM]<sub>0</sub> y T.

Experimento	Variables de control				Variables de salida	
	pH	Fuente de luz	[TiO <sub>2</sub> ] μM	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] ppm	Tiempo de degradación (min)	ERD %
1	7	Fluorescente	0	0	NR*	0
2	7	LED blanca	0	0	NR*	0
3	7	LED UVA	0	0	NR**a	0
4	7	Fluorescente	12.52	0	NR*	0
5	7	LED blanca	12.52	0	NR*	0
6	7	LED UVA	12.52	0	22	93.00
7	7	LED UVA	12.52	1.4	8	99.99
8	7	LED UVA	12.52	2.8	7	99.99
9	7	LED UVA	12.52	4.2	4	99.99
10	7	----	12.52	4.2	90	99.99
11	7	LED UVA	9.391	1.4	8	99.00
12	7	LED UVA	9.391	4.2	4	99.99
13	7	LED UVA	6.261	1.4	6	99.99
14	7	LED UVA	6.261	4.2	5	99.00
15	7	LED UVA	3.131	1.4	6	99.99
16	7	LED UVA	3.131	4.2	8	99.99
17	7	LED UVA	0	4.2	75	99.99
18	4	LED UVA	12.52	0	75	99.99
19	4	LED UVA	12.52	1.4	15	99.99
20	4	LED UVA	12.52	2.8	10	99.00
21	4	LED UVA	12.52	4.2	8	99.99
22	4	----	12.52	4.2	60	99.99
23	4	LED UVA	9.391	1.4	25	95.00
24	4	LED UVA	9.391	4.2	13	99.99
25	4	LED UVA	6.261	1.4	45	99.00
26	4	LED UVA	6.261	4.2	25	99.99
27	4	LED UVA	3.131	1.4	65	99.00
28	4	LED UVA	3.131	4.2	35	99.99
29	4	LED UVA	0	4.2	100	99.99
30	10	LED UVA	12.52	0	140	72.00
31	10	LED UVA	12.52	1.4	30	99.99
32	10	LED UVA	12.52	2.8	10	99.00
33	10	LED UVA	12.52	4.2	25	99.99
34	10	LED UVA	9.391	1.4	90	99.99
35	10	LED UVA	9.391	4.2	15	99.99
36	10	LED UVA	6.261	1.4	50	99.99
37	10	LED UVA	6.261	4.2	30	99.99
38	10	LED UVA	3.131	1.4	30	99.00
39	10	LED UVA	3.131	4.2	60	99.99
40	10	LED UVA	0	4.2	60	86.00

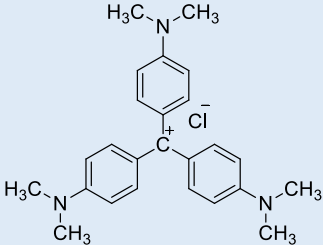
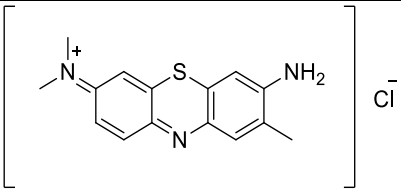
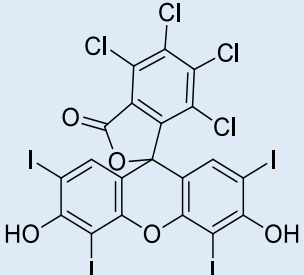
\* No se observa reacción después de 600 minutos. \*\* No se observa reacción después de 200 minutos.

## 7.8 Degradación de nueve colorantes mediante TiO<sub>2</sub> y UV-LED

Distintos colorantes fueron expuestos a un arreglo de 42 diodos LED UVA hasta alcanzar la degradación total. Todos los experimentos se realizarán en un reactor enchaquetado de vidrio Pyrex con agitación magnética, electrodos de pH con sensores de temperatura y un agente oxidante como auxiliar en el proceso oxidativo. El reactor se sumergió en un baño con temperatura controlada.

Los colorantes muestran similitudes con respecto a la estructura química con el AM por lo cual se sometieron a una cinética de degradación con las mismas concentraciones de materia prima, catalizador y agente oxidante a los cuales fue expuesto el AM. Durante la cinética de degradación se midió el potencial de hidrógeno al inicio y final de la reacción. La tabla 15 presenta los resultados de los tiempos de degradación, siendo el colorante violeta de genciana el compuesto que más rápido se degradó (0.67 minutos), y el rojo de fenol el que tardó más tiempo (6.2 minutos). No se encontró correlación de la estructura y los tiempos de degradación (arilmetanos, azocompuestos y derivados heterocíclicos del antraceno).

**Tabla 15.** Tiempo y eficiencia de degradación de colorantes sintéticos a concentración  $3.126 \times 10^{-5}$  M, pH 4 y T=20.5-23.6 °C.

Núm.	Clave/Nombre común/Nombre IUPAC	Estructura	Tiempo de degradación (min)	pH <sub>final</sub>	T (°C)	Eficiencia de degradación %
1	VG/Violeta de Genciana/ cloruro de tris(4-(dimetilamino)fenil)metilo		0.67	7	20.5	99.99
2	VMa/Verde de Malaquita/ Cloruro de 4-[4-(dimetilamino)fenil](fenil)metiliden]-N,N-dimetilciclohexa-2,5 dien-1-iminio		2.0	7	23.6	99.99
3	RB/Rosa de Bengala/ 4,5,6,7-tetracloro-2', 4', 5', 7'-tetraiodofluorescencia		2.0	7	20.3	99.99

Continuación de la tabla 15

4	VMe/Verde de Metilo/ Bromuro, cloruro de 4-[[4-(dimetilamino)fenil][4-(dimetiliminio)ciclohexa-2,5-dien-1-iliden]metil]-N-etil-N,N-dimetilanilinio, cloruro de zinc		2.3	7	20.5	99.99
5	NE/Negro de eriocromo/ 1-[1-hidroxinaftilazo]-6-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sodio		2.6	7	23.6	99.99
6	AT/Azul de toluidina/ 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazonio cloruro		2.8	7	23.5	99.99
7	AM/Azul de metileno/ Cloruro de metiltionina		4.0	7	21.4	99.99
8	RM/Rojo de metilo/ Ácido dimetilamino-4-fenilazo-2 benzoico		5.2	7	20.7	99.99
9	AA/Azul de anilina/ Sal de diamonio de azul de anilina		5.3	7	22.0	99.99
10	RF/Rojo de fenol/ Fenolsulfonftaleína		6.2	7	23.4	99.99

## 8. CONCLUSIONES

En este estudio se obtuvieron las condiciones del POA para la degradación de diez colorantes orgánicos sintéticos mediante fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  suspendido. Las mayores velocidades de degradación se obtuvieron a la concentración de  $\text{TiO}_2$  de  $12.52 \mu\text{M}$  y  $4.2 \text{ ppm}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{pH}=7$  y un arreglo de diodos de 42 LED UV A (365-405 nm), partiendo siempre de la misma concentración molar de los colorantes ( $31.26 \mu\text{M}$ ) y a temperatura constante. El tiempo de reacción más corto fue de 0.67 minutos en el caso del colorante violeta de genciana y el mayor tiempo de degradación fue de 6.2 minutos para rojo de fenol. La tabla 15 resume estos resultados: tiempo de degradación, ERD y condiciones POA para cada colorante y en mezcla.

Informamos el uso de un arreglo de 42 diodos LED-UV como fuente de irradiación para la degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando una configuración experimental simple. Además, el uso de UV-LED como fuente UV para la degradación fotocatalítica de colorantes en un medio de dispersión económico y se puede considerar no material peligroso. Es una fuente de luz ultravioleta a largo plazo para el desarrollo de una configuración experimental fotocatalítica miniaturizada.

De las pruebas de oxidación fotocatalítica del colorante cloruro de metiltionina (AM).

- Los grupos cromóforos del colorante AM pueden ser completamente eliminados por el proceso de oxidación avanzada  $\text{TiO}_2$  en suspensión con UV artificial.
- Las concentraciones iniciales del AM y del  $\text{TiO}_2$  afectan la cinética y el orden de la reacción.
- Las cinéticas de reacción de eliminación de color presentaron comportamientos de primer orden.
- Se alcanzaron niveles de degradación del AM del orden del 99.99%.
- Las cinéticas de degradación total del AM para las condiciones analizadas fueron de orden cero.
- El incremento en la concentración del catalizador disminuye los tiempos de reacción en forma exponencial.
- Existe una concentración del catalizador a partir de la cual no existen cambios apreciables en la velocidad de degradación.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] World Health Organization. Geneva. Guidelines for drinking-water quality. **2017**, 4a edición. Disponible en: [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en](https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/drinking-water-quality-guidelines-4-including-1st-addendum/en)
- [2] Samsamia S., Mohamadia M., Sarrafzadeha H. M., Reneb R. E., Firoozbahr M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*. **2020**.
- [3] Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes. **1995**. Disponible en: <http://dof.gob.mx/>
- [4] Weber J. E., Sturrock E. P., Camp R. S. Reactive dyes in the Aquatic Environment: A case study of reactive Blue-19. *Environmental Research Brief*. **1990**, 1-7.
- [5] Hassaan M. A., El Nemr A. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*. **2017**, 1 (3), 64-67.
- [6] Holkar Ch. R., Jadhav A. J., Pinjari D. V., Mahamuni N. M., Pandit A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 182: 351-366.
- [7] Haber S. Industry Underdevelopment: The Industrialization of Mexico, 1890-1940. **2004**, 1-12.
- [8] Bhatia C. S. Pollution Control in Textile Industry. Woodhead Publishing. India. **2017**, 1-30.
- [9] Talaiekhosani A., Mosayebi R. M., Fulazzaky A. M., Eskandari Z., Sanayee R. Combination of TiO<sub>2</sub> microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater. *Alexandria Engineering Journal*. **2020**, 59: 549-563.
- [10] Khan R., Patel V., Khan Z. Chapter 5 - Bioremediation of dyes from textile and dye manufacturing industry effluent. *Abatement of Environmental Pollutants*. **2020**, 107.125.
- [11] Gauglitz G., Moore S. D. Handbook of Spectroscopy. Wiley-VCH Verlag & Co. **2014**, 27-38.
- [12] Wazir B. M., Daud M., Ali F., Al-Harhi A. M. Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*. **2020**, 3-8.
- [13] Síma J., Hasal P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO<sub>2</sub>/UV System. *Chemical Engineering Transactions*. **2013**, 2-6.
- [14] Martínez S. A., Rosa M. T. M., Alcaláb M.I., Abellána L.C., Gabaldóna A.J., López G. M. V. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *Journal of Water Process Engineering*. **2020**, 1-5.

- [15] Tünay O., Kabdaşlı I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T. Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. IWA Publishing. **2010**, 1-25.
- [16] Pichat P. Photocatalysis and Water Purification. From Fundamentals to Recent Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2013**, 25-45.
- [17] Kaneko M., Okura I. Photocatalysis Science and Technology. Springer. **2003**.
- [18] Almomani, F., Bhosale, R., Kumar, A., Khraisheh, M. Potential Use of Solar Photocatalytic Oxidation in Removing Emerging Pharmaceuticals from Wastewater: A Pilot Plant Study. *Solar Energy*. **2018**, 172:128–140.
- [19] Li Z., Cong S., Xu Y. Brookite vs Anatase TiO<sub>2</sub> in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water. *American Chemical Society Catalysis*. **2014**, 3273–3280.
- [20] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*. **2001**:203, 82–86.
- [21] Sheng J., Li X., Xu Y. Generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and OH Radicals on Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for Phenol Degradation under Visible Light. *American Chemical Society Catalysis*. **2014**,732–737.
- [22] Agudelo Q. C. A., Terranova V. A. C., Alcantar S. P. J. Evaluación de un sistema de fotocátalisis heterogénea y pasteurización para desinfección de agua de lluvia. *Ciencia e ingeniería Neogranadina*. **2018**, 2-14.
- [23] Domènech X., Jardim F. W., Litter I. M. Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes. *CONICET*. **2004**, 3–26.
- [24] Saravan R. S., Muthukumar M., Mubashera M., Abinaya M., Prasath P. V., Parthiban R., Mohammad F., Oh W. C., Sagadevan S. Evaluation of the Photocatalytic Efficiency of Cobalt Oxide Nanoparticles towards the Degradation of Crystal Violet and Methylene Violet Dyes. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. **2020**, 164-228.
- [25] Akpan U. G., Hameed B. H. Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Review. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 520–529.
- [26] Nosaka Y., Nosaka A. Y. Langmuir-Hinshelwood and Light-Intensity Dependence Analyses of Photocatalytic Oxidation Rates by Two-Dimensional-Ladder Kinetic Simulation. *Journal of Physical Chemistry*. **2018**, 28748–28756
- [27] Suzuki H., Araki S., Yamamoto H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*. **2015**, 54-60.
- [28] Chanua A. L., Singha J. W., Singhb J. K., Devia N. K. Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Solution Using Manganese Doped ZnO Nanoparticles. *Results in Physics*. **2019**,1230–1237.

- [29] Martí D. E., Anaya O. A., Fajardo M. J. J. Evaluación experimental de la degradación fotocatalítica del colorante Cibacron Navy H-2G empleando nanopartículas industriales de TiO<sub>2</sub>. *Sociedad Química de Perú*. **2017**, 160-172.
- [30] Nogueira R. F., Jardim W. F. Photodegradation of Methylene Blue. *Journal Chemical Education*. **1993**, 861–862.
- [31] Tayade R. J., Natarajan, T. S., Bajaj H. C. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2009**, 10262–10267
- [32] Schmidt C. M., Buchbinder A. M., Weitz E., Geiger F. M. Photochemistry of the Indoor Air Pollutant Acetone on Degussa P25 TiO<sub>2</sub> Studied by Chemical Ionization Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry*. **2007**, 13023–13031.
- [33] Priya R., Stanly S., Kavitharani., Mohammad F., Sagadevan S. Highly Effective Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using PrO<sub>2</sub>–MgO Nanocomposites under UV Light. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. **2020**, 1-7.
- [34] Oliveira G. H., Galante M. T., Martins T. T., Santos L. F., Ely F., Longo C., Gonçalves R. V., Muniz S. R., Nome R. A. Real Time Single TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Monitoring of the Photodegradation of Methylene Blue. *Solar Energy*. **2019**, 239–245.
- [35] Rafeie H. A., Nor, R. M., Azmina M. S., Ramli N. I. T., Mohamed R. Decoration of ZnO Microstructures with Ag Nanoparticles Enhanced the Catalytic Photodegradation of Methylene Blue Dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**, 3963–3972.
- [36] Xu C., Rangaiah G. P., Zhao X. S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Titanium Dioxide: Experimental and Modeling Study. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **2014**, 14641–14649.
- [37] Mahata P., Aarthi T., Madras G., Natarajan S. Photocatalytic Degradation of Dyes and Organics with Nanosized GdCoO<sub>3</sub>. *Journal Physical Chemistry*. **2007**, 1665–1674.
- [38] Wu C. H., Chern J. M. Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue. *Industrial Engineering Chemistry Research*. **2006**, 6450–6457.
- [39] Banat F., Al-Asheh S., Al-Rawashdeh M., Nusair M. Photodegradation of Methylene Blue Dye by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Acetone Oxidation Processes. *Desalination*. **2005**, 225–232.

## 10. ANEXOS

### A.I Curva de calibración del cloruro de metiltionina (azul de metileno, AM)

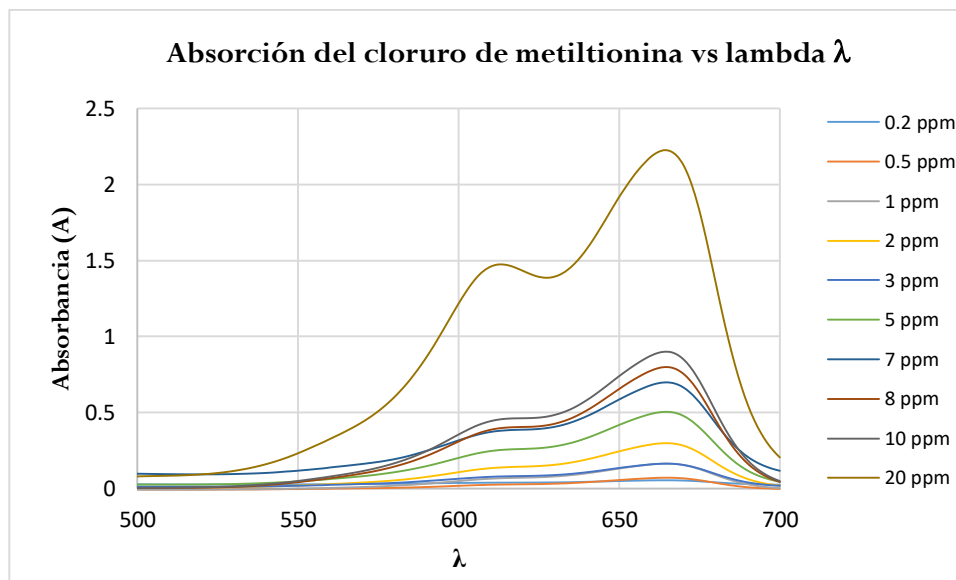


Figura 12. Espectros de absorción del cloruro de metiltionina de 0.2 a 20 ppm

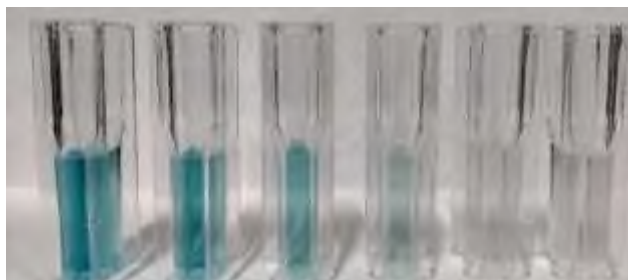
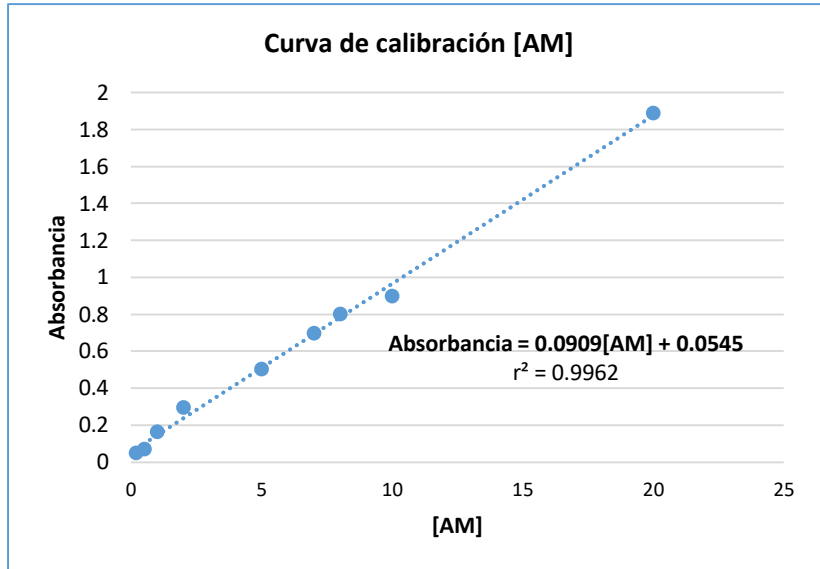


Figura 23. Cinética de la degradación del AM

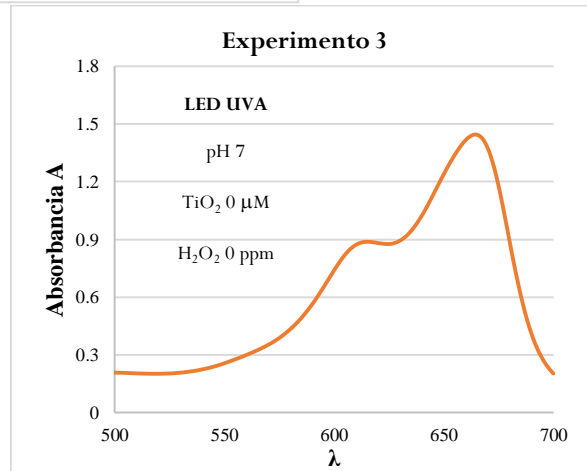
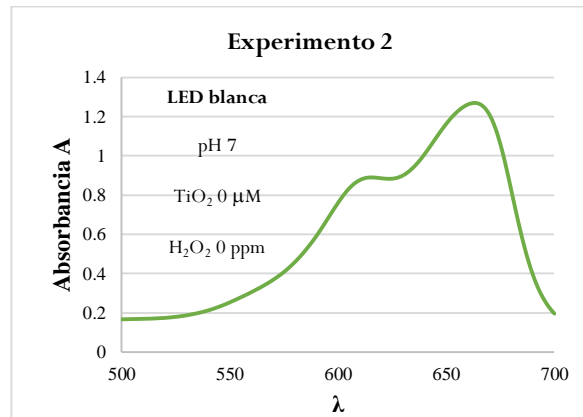
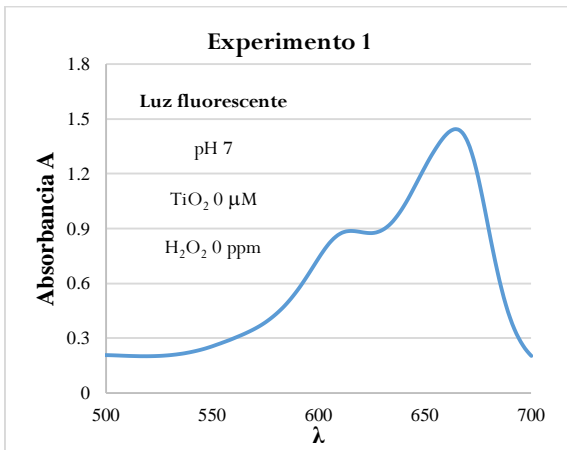
**Tabla 7.** Curva patrón del cloruro de metiltionina (AM)

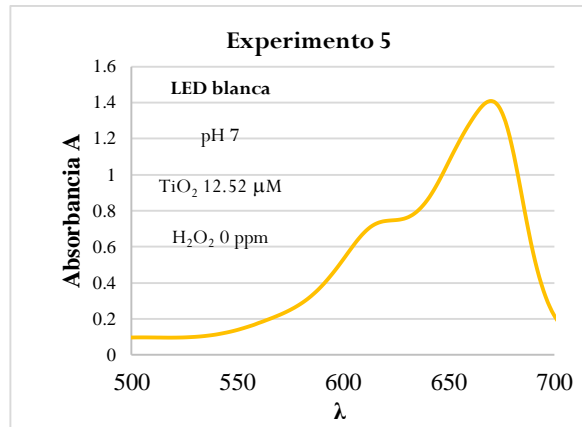
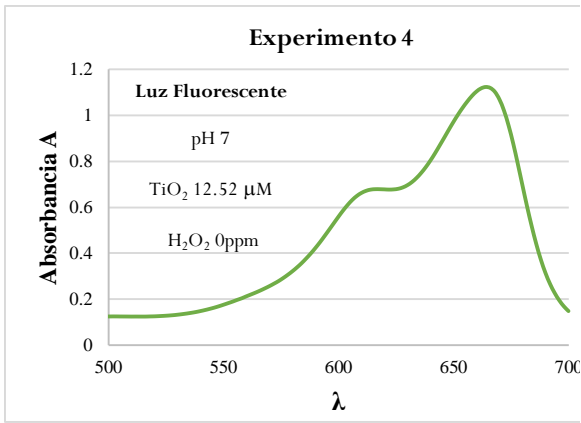
Concentración (ppm)	Absorbancia
0.2	0.05448
0.5	0.0705
1	0.1640
2	0.2960
5	0.5035
7	0.6978
8	0.8007
10	0.8989
20	1.89



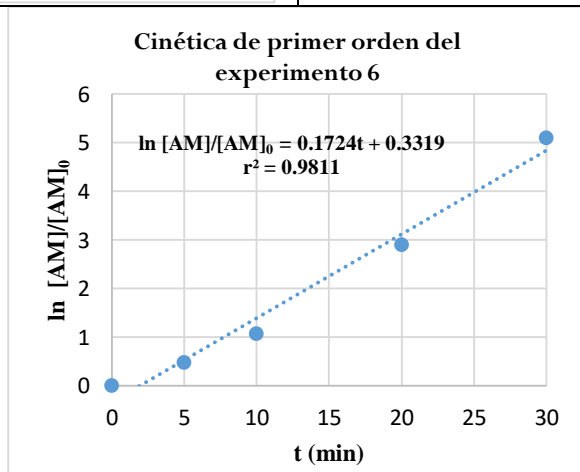
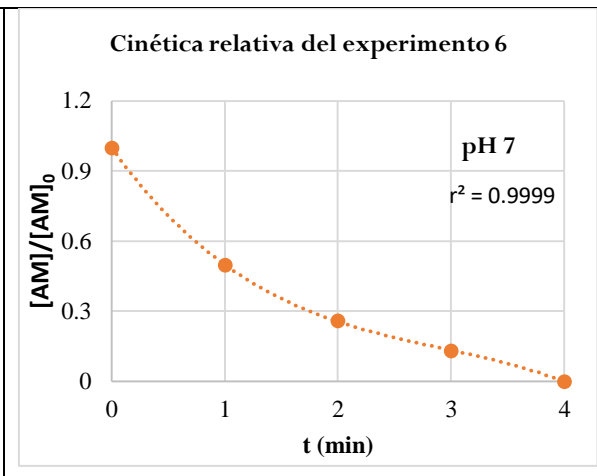
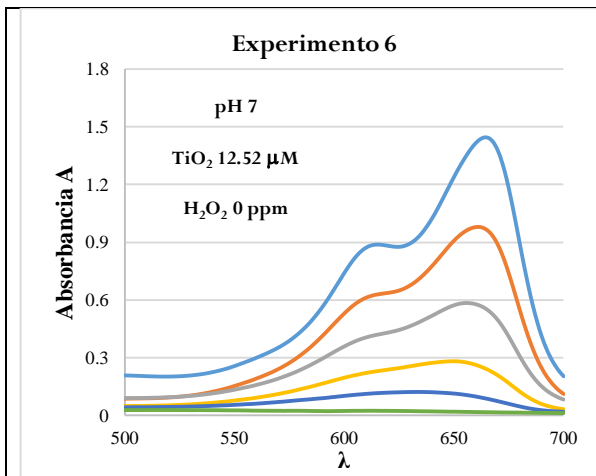
**Figura 53.** Curva de calibración del AM a las concentraciones 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 8.0, 10.0, 20.0 ppm.

**A.II Experimentos 1-5 a pH 7, variables: fuente de luz y concentración de TiO<sub>2</sub>**

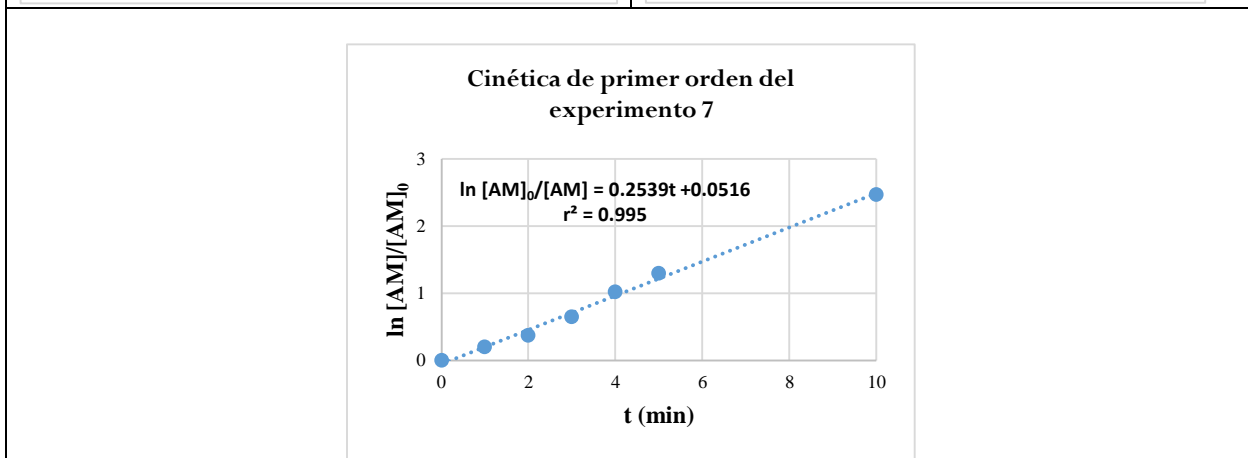
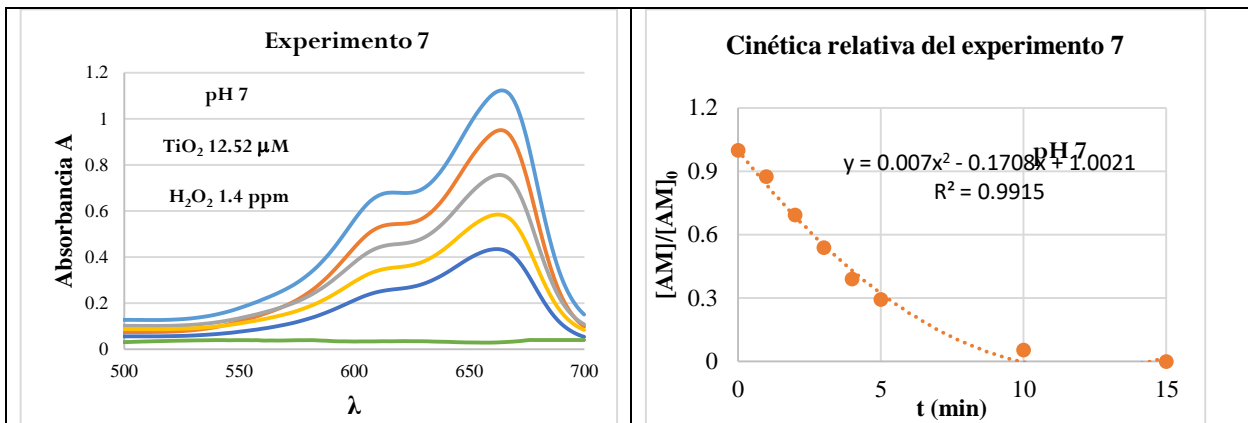




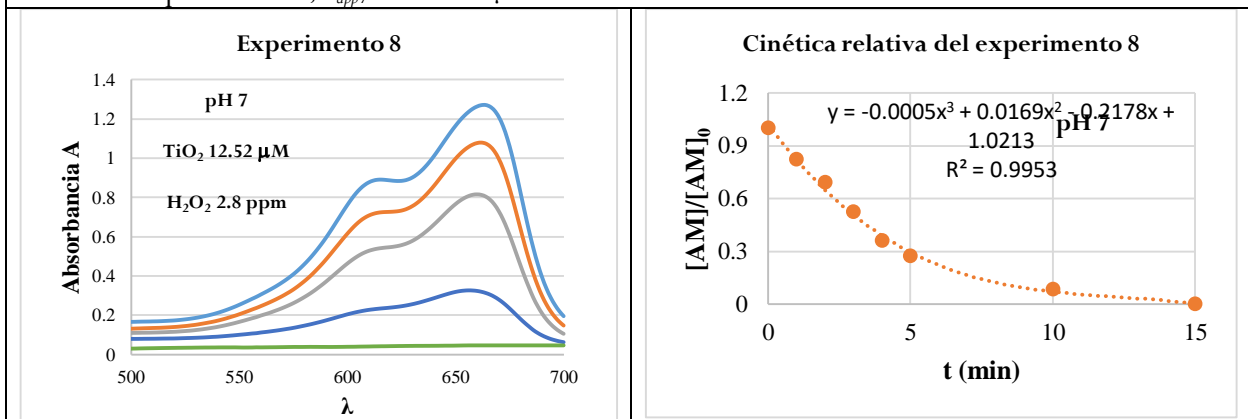
**A.III Experimentos 6-17 a pH 7, variables: concentración de TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

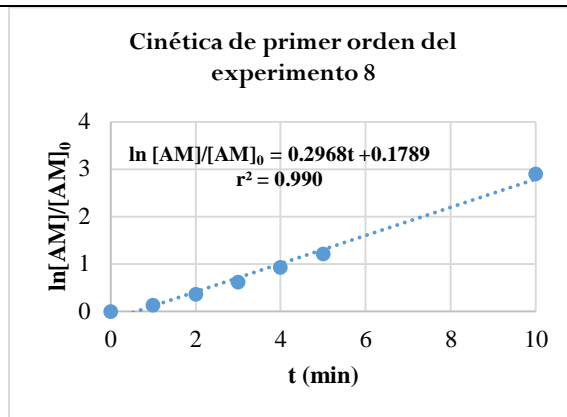


De la gráfica anterior se obtiene el valor de la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden del experimento 6,  $k_{app6} = 0.1724 \mu\text{Ms}^{-1}$

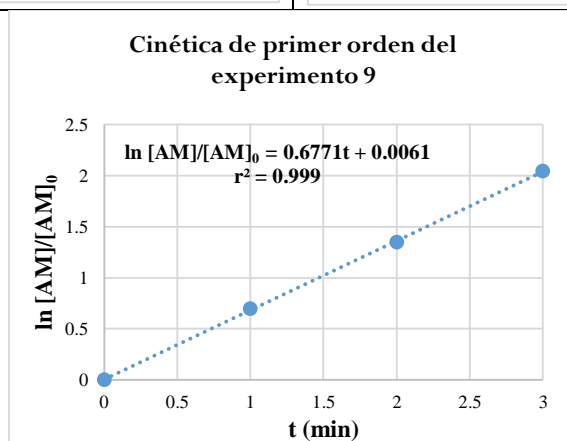
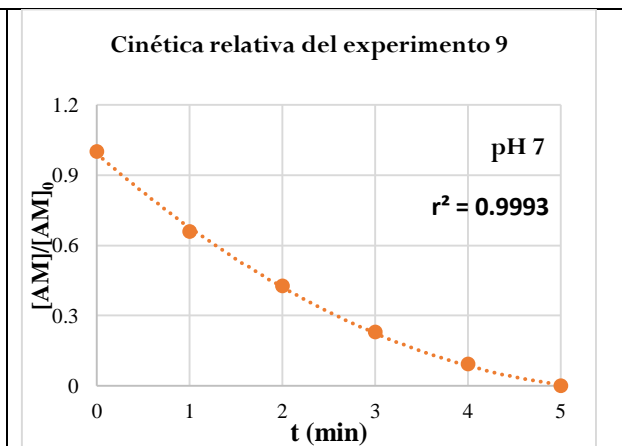
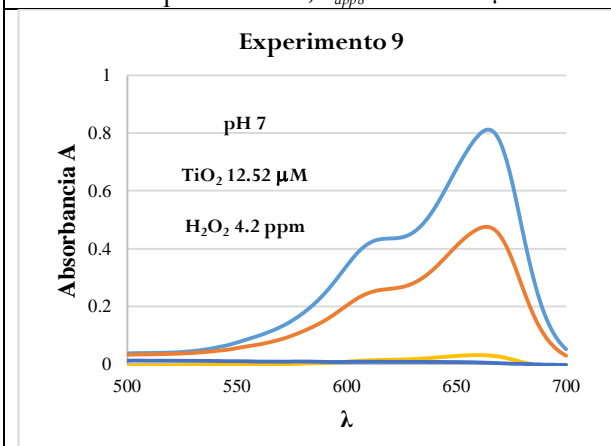


De la gráfica anterior se obtiene el valor de la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden del experimento 7,  $k_{app7} = 0.2539 \mu\text{Ms}^{-1}$

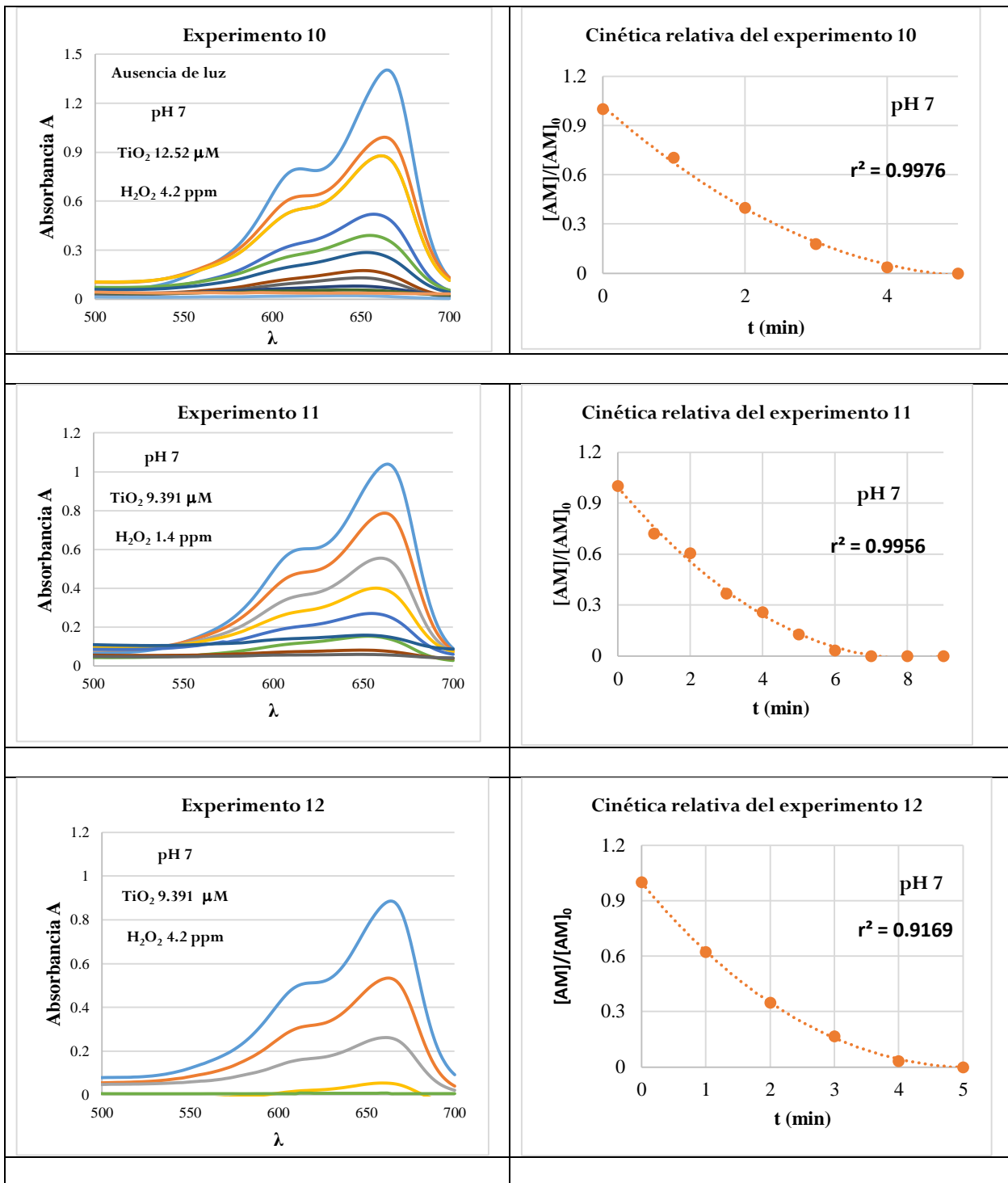


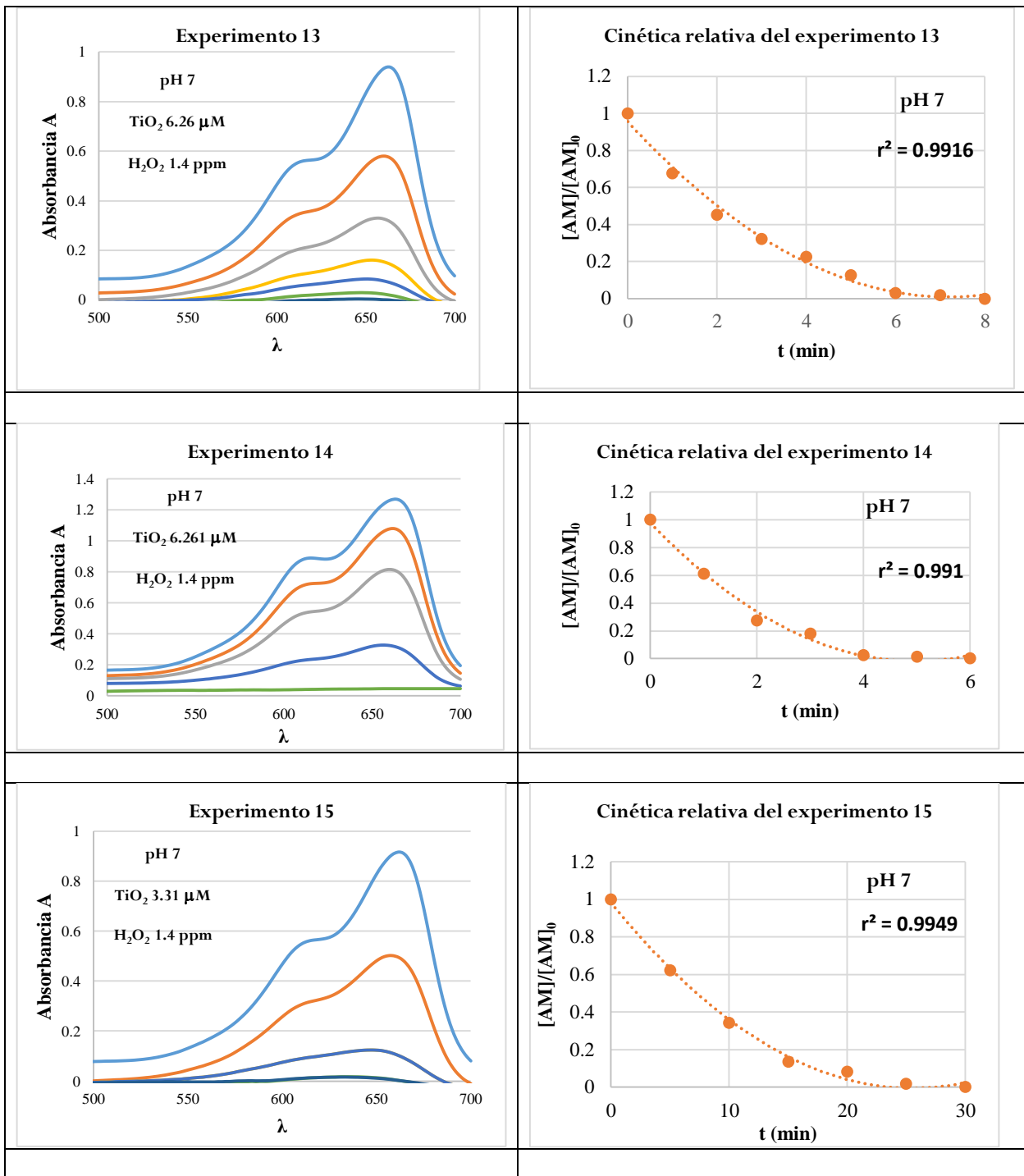


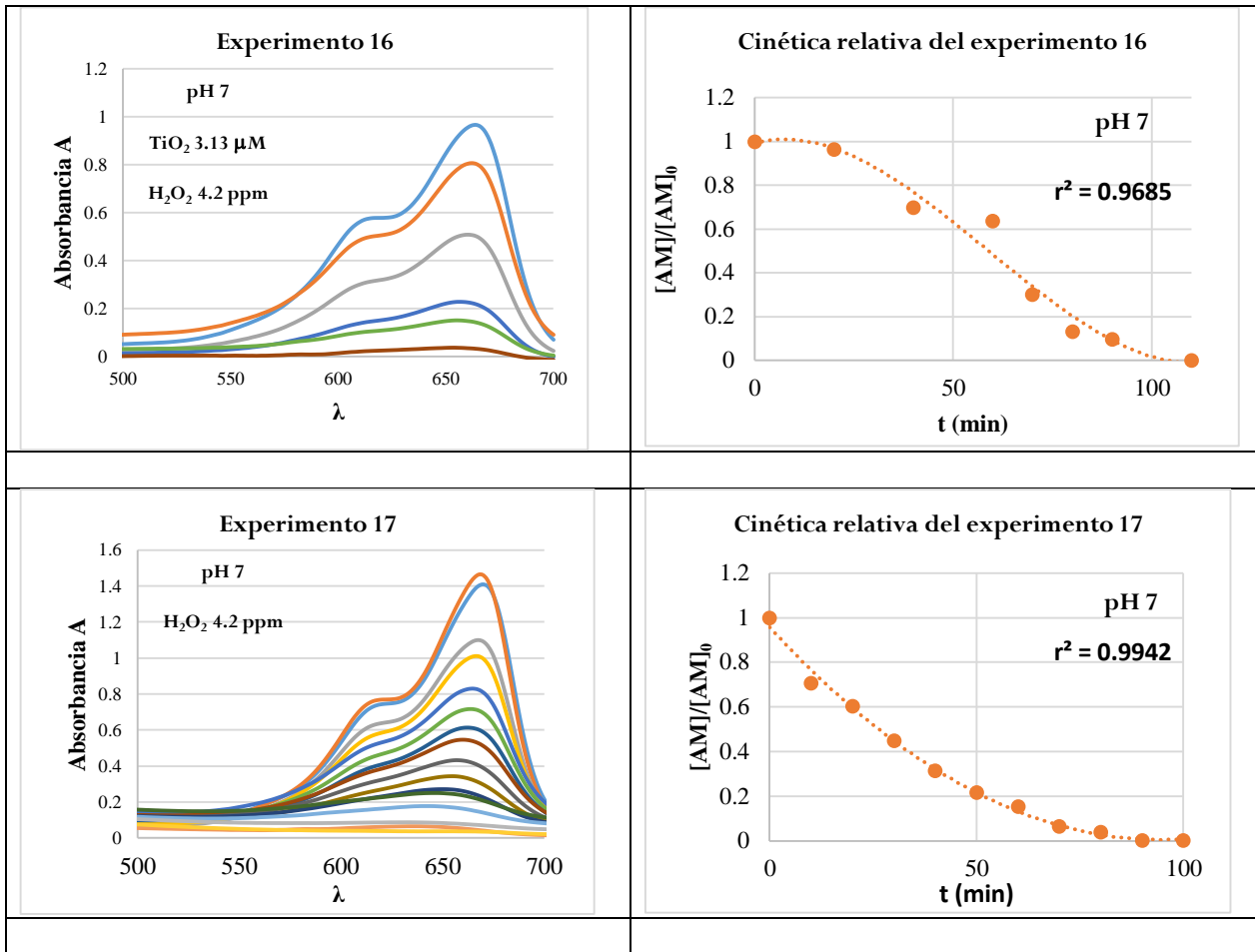
De la gráfica anterior se obtiene el valor de la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden del experimento 8,  $k_{app8} = 0.2968 \mu\text{Ms}^{-1}$



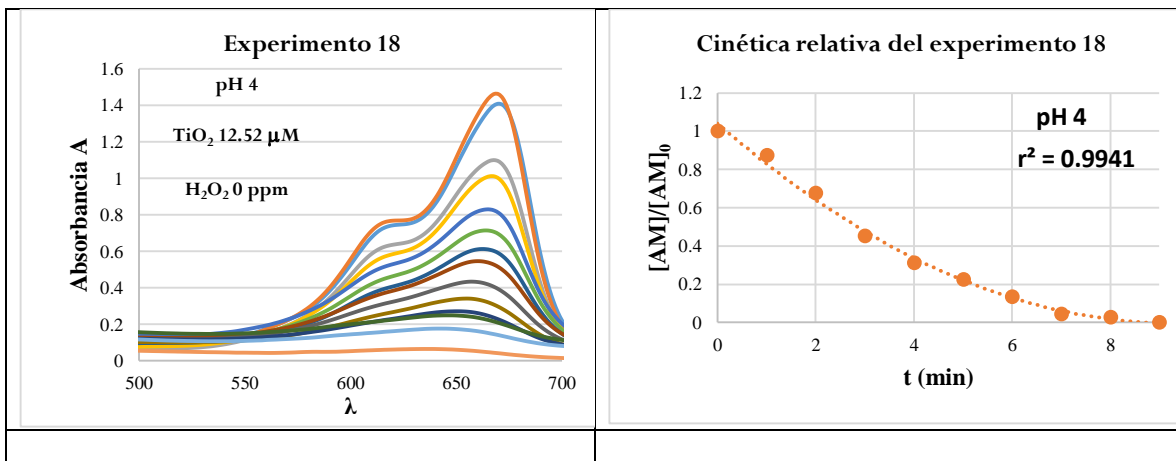
De la gráfica anterior se obtiene el valor de la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden del experimento 9,  $k_{app9} = 0.6771 \mu\text{Ms}^{-1}$

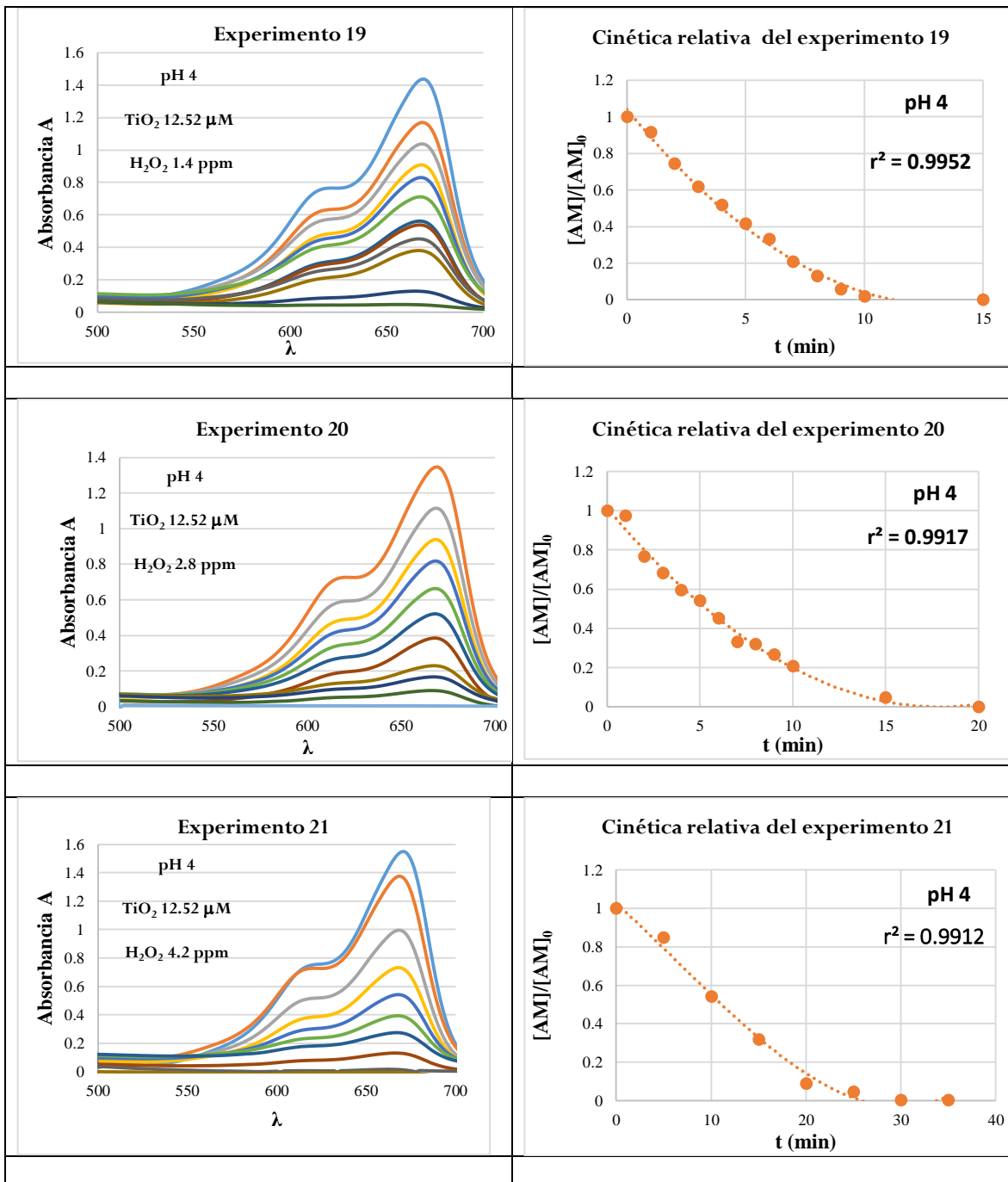


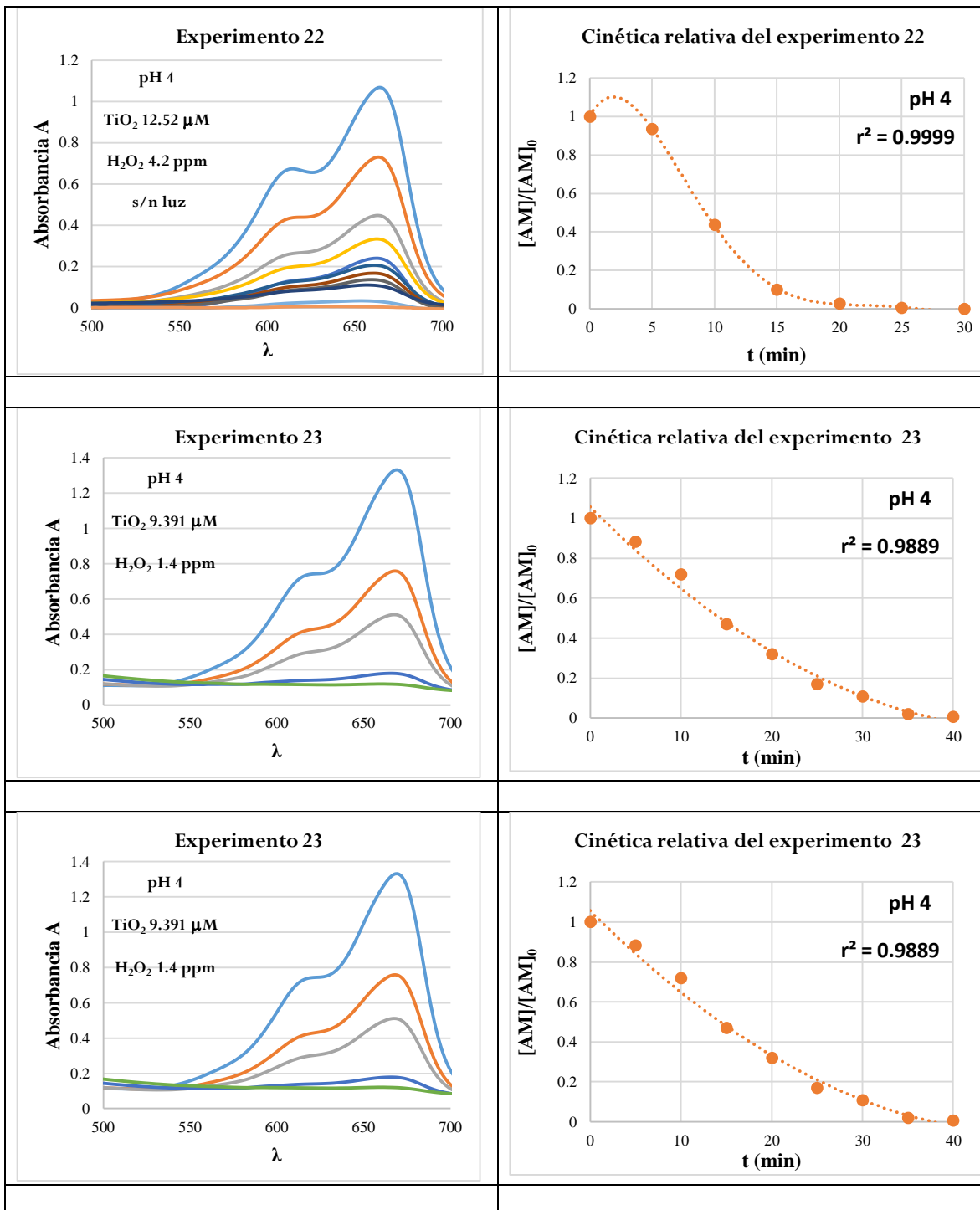


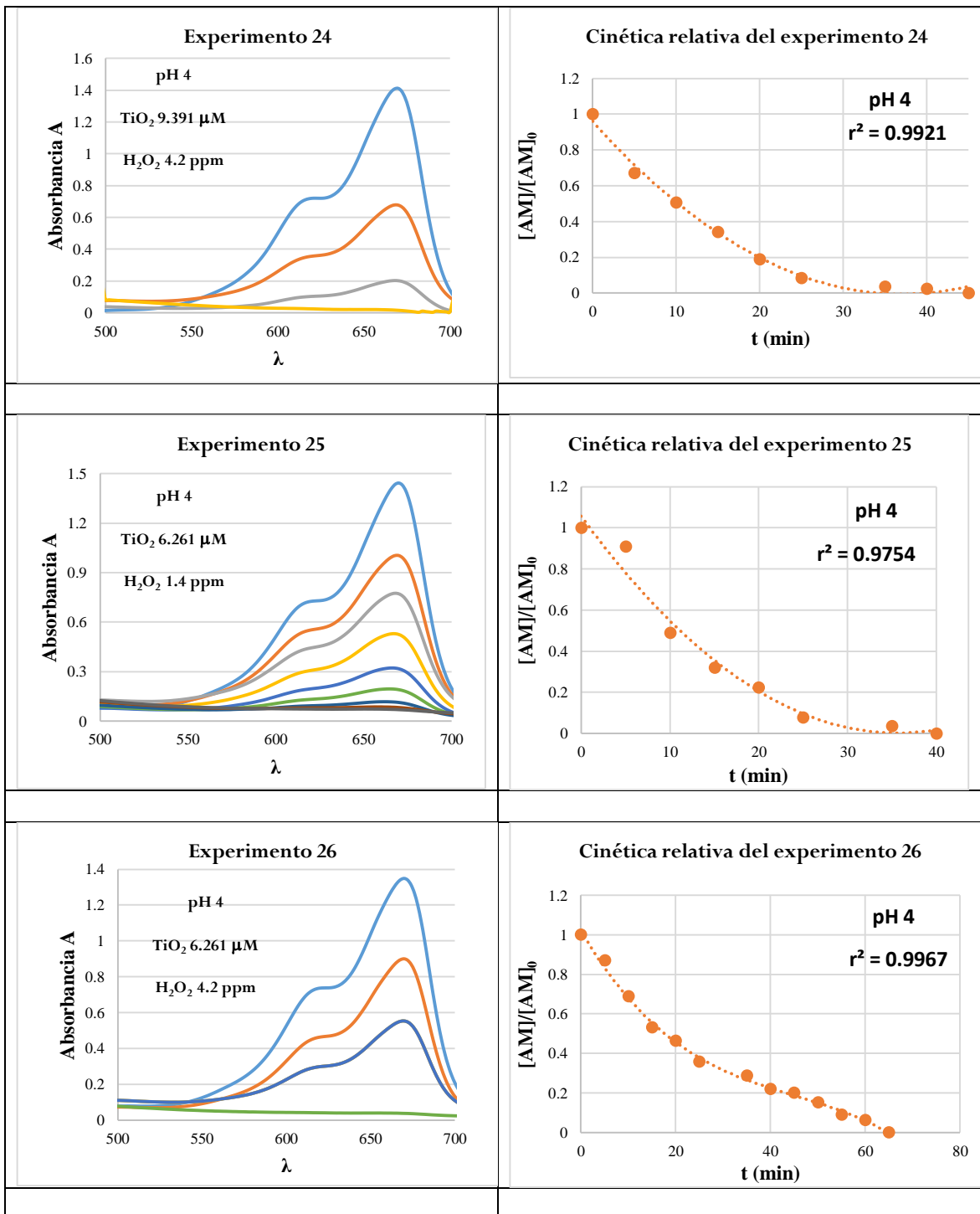


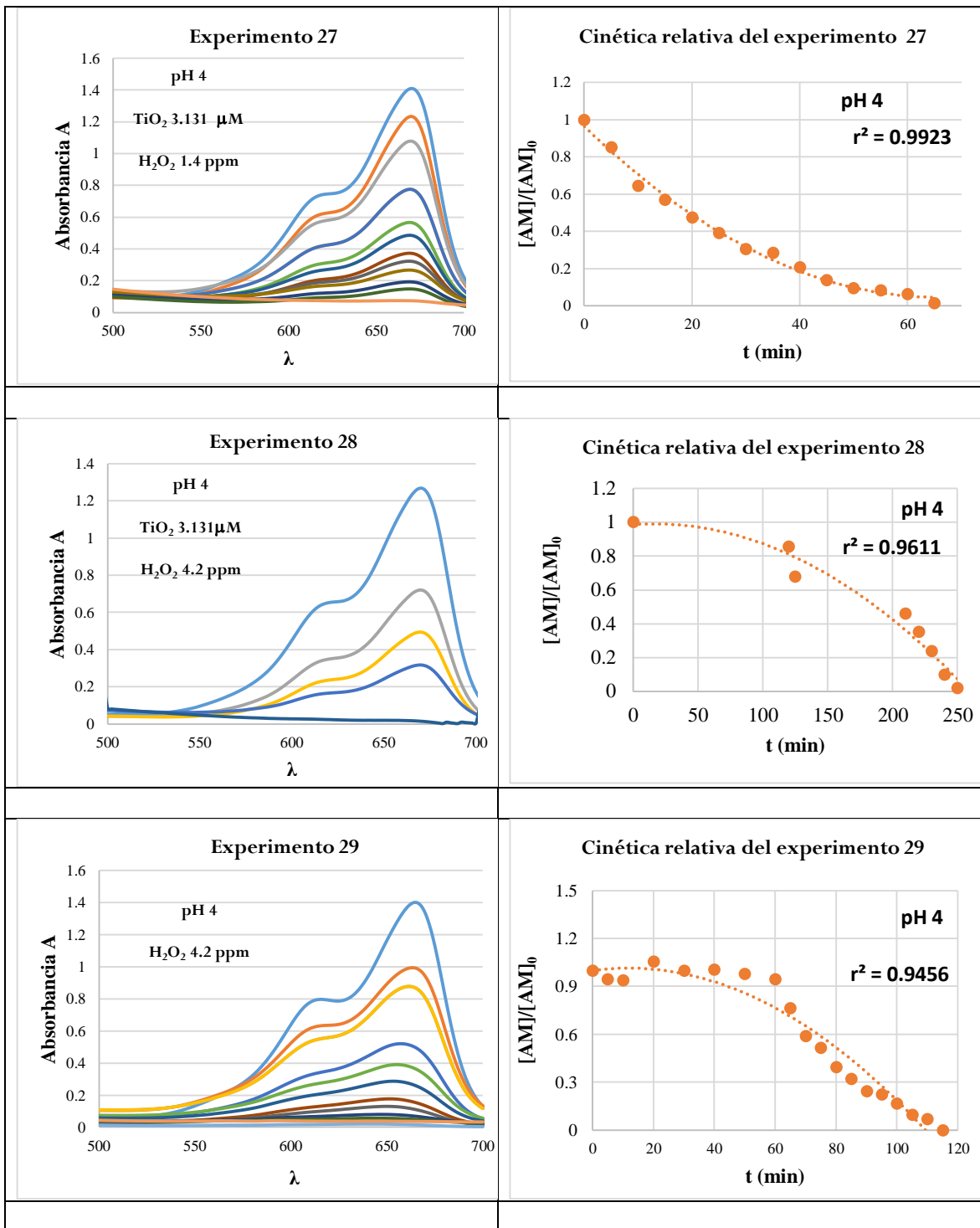
**A.IV Experimentos 17-29 a pH 4, variables: concentración de TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



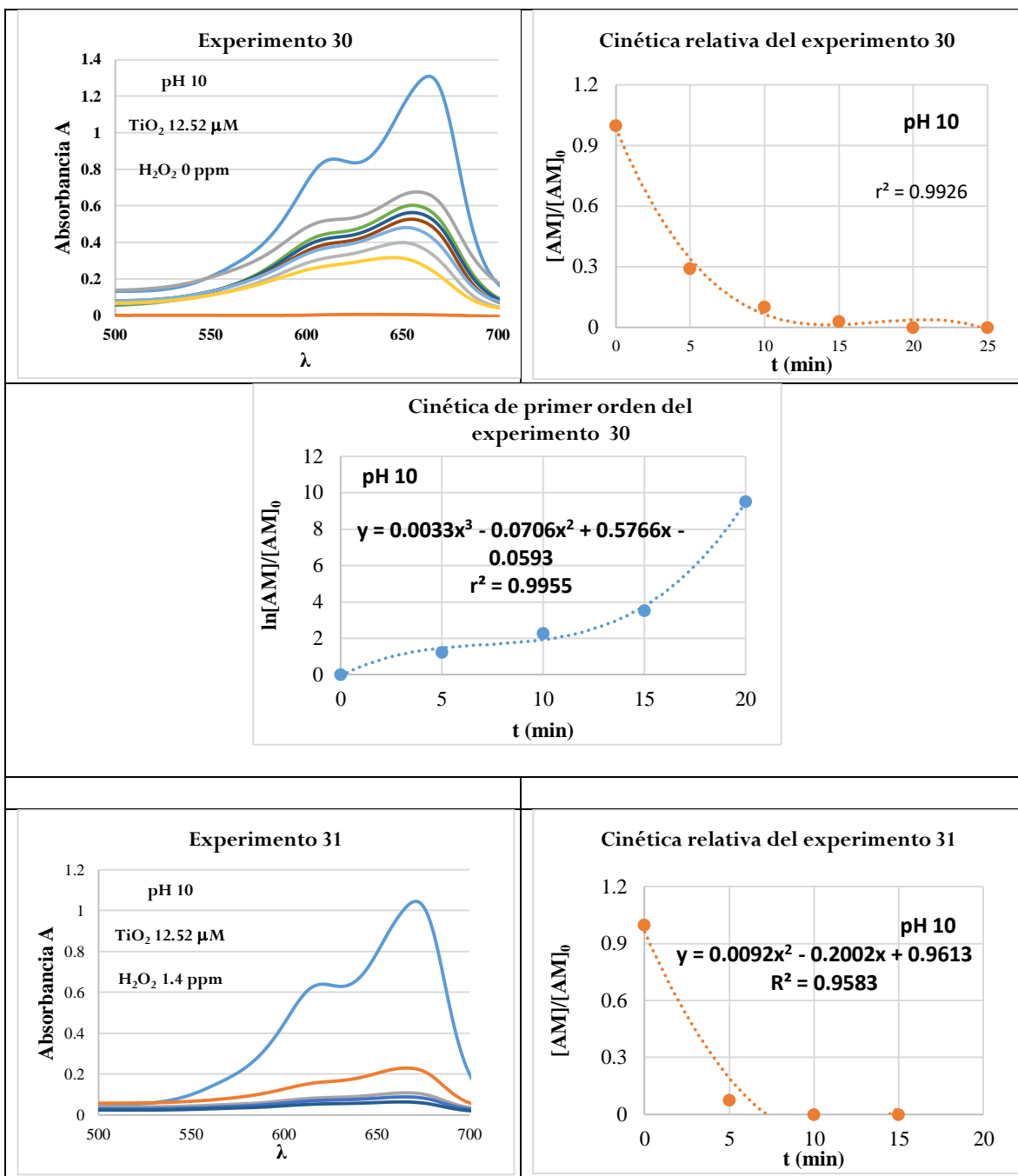




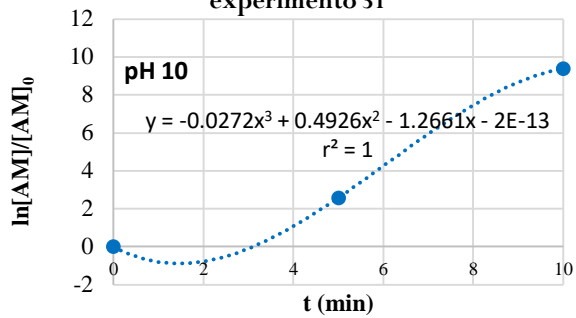




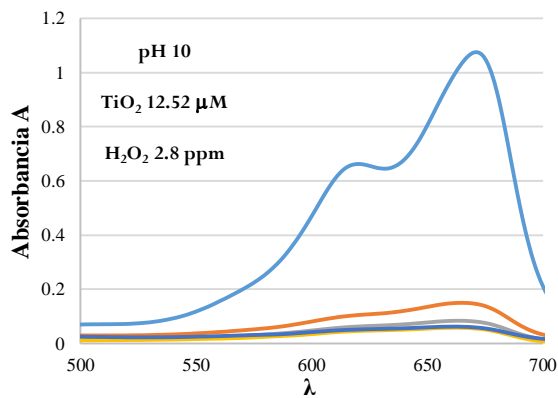
A.V Experimentos 30-40 a pH 10, variables: concentración de TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



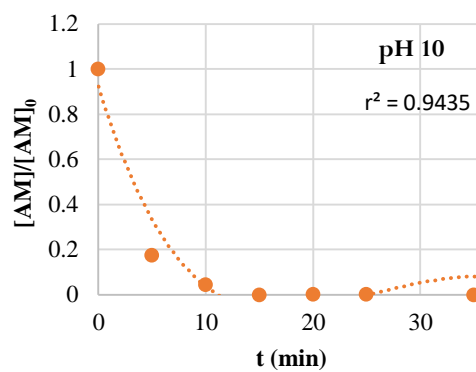
Cinética de primer orden del experimento 31



Experimento 32



Cinética relativa del experimento 32



Cinética de primer orden del experimento 32

