



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

---

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Y METALURGIA**

## **“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES POR CATALIZADORES DE Cu SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub>”**

**Tesis**

**Que para obtener el título de:**

**INGENIERO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**DAVID DURAZO FLORES**

**Hermosillo, Sonora**

**Octubre 2018**

## DEDICATORIA

**A Dios**, por haber forjado y acompañado todo mi camino, y darme fuerzas cuando no puedo continuar, al creador de mis padres y de las personas que más amo, con todo mi amor y gratitud.

**A mi padre**, por siempre confiar en mí desde el principio, por su cariño y sus sabios consejos, por su amabilidad y sus enseñanzas que me acompañarán a lo largo de mi vida personal y profesional.

**A mi madre**, por su apoyo en todo el transcurso de mi vida y mi carrera, por su amor, su compañía, sus consejos, correcciones, críticas que me fueron forjando hasta lo que ahora soy, por nunca dejarme sola y ser mi soporte en todo mi camino, muchas gracias.

**A mi hermano**, por siempre apoyarme en todo momento, por las lecciones que me dio, siempre cuidarme y aconsejarme.

**A mi familia**, por su amor incondicional, apoyo y compañía en todo momento, por el aprendizaje que me dejan cada día, por su ayuda, nunca dejaré de agradecerles por ser la mejor familia que podría tener.

**A mis compañeros y amigos**, por tantos momentos que hemos vivido, por las experiencias que nos han dejado tanto que aprender y que no nos dejan de sorprender, por su alegría que me levantó tantas veces, por su fidelidad y por confiar en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por darme la preparación y el conocimiento.

Al laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora por permitirme acceder a sus instalaciones para desarrollar la parte experimental.

A mi directora de tesis la Dra. Diana Vargas Hernández por haberme guiado en el desarrollo de mi tesis, Dios la bendiga.

Agradezco a los miembros del jurado de mi tesis: Dra. Diana Vargas Hernández, Dra. Ofelia Del Carmen Hernández Negrete, Dr. Paul Zavala Rivera y Dr. Víctor Vázquez Vázquez por darme sus atenciones y su valioso tiempo en las correcciones necesarias para la mejora de mi tesis.

A mis compañeros de Ingeniería de Materiales por apoyarme en todo lo que necesite durante nuestra formación.

A mis compañeros de Laboratorio de Nanomateriales por su apoyo en todo momento.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Tabla de contenidos	
INDICE DE TABLAS .....	9
RESUMEN .....	10
Capítulo I. Introducción y Objetivos.....	11
I.1 Introducción .....	11
I.2 Objetivos .....	17
I.2.1 Objetivo General .....	17
I.2.2 Objetivos particulares.....	17
Capítulo II. Antecedentes .....	18
II.1 Colorantes.....	18
II.1.1 Azul de Metileno.....	18
II.1.2 Naranja de metilo .....	19
II.2 Fotocatálisis Heterogénea .....	19
II.3 Modelo de pseudo primer orden .....	21
III. Metodología experimental .....	22
III.1 Reactivos .....	22
III.2 Preparación de fotocatalizadores.....	22
III.3 Pruebas fotocatalítica.....	23
IV. Resultados y Discusión.....	25
IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores .....	25
IV.1.1 Adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	25
IV.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	26
IV.1.3 Reflectancia difusa .....	27

IV.2 Estudio fotocatalítico.....	28
IV.2.1 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a 25 °C.....	28
IV.2.2 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a 35 °C.....	31
IV.2.3 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a 45 °C.....	33
IV.2.4 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 25 °C.....	36
IV.2.5 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 35 °C.....	38
IV.2.6 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 45 °C.....	40
V. Conclusiones .....	43
VI. Recomendaciones .....	44
VII. Bibliografía.....	45

# INDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>I.1</b>	Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO <sub>2</sub> .	16
<b>II.1</b>	Molécula de azul de metileno	18
<b>II.2</b>	Molécula de naranja de metilo.	19
<b>III.1.</b>	Dióxido de titanio soportado en cobre sin calcinación.	23
<b>III.2</b>	Dióxido de titanio soportado en cobre calcinado.	23
<b>III.3</b>	Reactor para realizar la degradación de colorantes.	24
<b>IV.1</b>	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores.	25
<b>IV.2</b>	Difractogramas de rayos X de los catalizadores.	26
<b>IV.3.</b>	Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores.	28
<b>IV.4.</b>	Porcentaje de degradación de naranja de metilo en catalizadores a 25°C.	29
<b>IV.5.</b>	Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 25°C.	29
<b>IV.6.</b>	Gráfica de Ln (C <sub>0</sub> /C <sub>t</sub> ) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 25°C.	30
<b>IV.7.</b>	Porcentaje de degradación de naranja de metilo en catalizadores a 35°C.	31
<b>IV.8.</b>	Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 35°C.	32

<b>IV.9.</b>	Gráfica de Ln (C0/Ct) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 35°C.	32
<b>IV.10.</b>	Porcentaje de degradación de naranja de metilo en catalizadores a 45°C.	33
<b>IV.11.</b>	Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 45°C.	34
<b>IV.12.</b>	Gráfica de Ln (C0/Ct) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 45°C.	34
<b>IV.13.</b>	Porcentaje de degradación del colorante en los fotocatalizadores a 25°C.	36
<b>IV.14.</b>	Degradación de azul de metileno en catalizadores a 25°C.	37
<b>IV.15.</b>	Gráfica de Ln (C0/Ct) vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 25°C.	37
<b>IV.16.</b>	Porcentaje de degradación del colorante en los fotocatalizadores a 35°C.	38
<b>IV.17.</b>	Degradación de azul de metileno en catalizadores a 35°C.	39
<b>IV.18.</b>	Gráfica de Ln (C0/Ct) vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 35°C.	39
<b>IV.19.</b>	Porcentaje de degradación del colorante en los fotocatalizadores a 45°C.	40
<b>IV.20.</b>	Degradación de azul de metileno en catalizadores a 45°C.	41
<b>IV.21</b>	Gráfica de Ln (C0/Ct) vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 45°C.	41

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>I.1</b>	Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.	12
<b>I.2</b>	Velocidad de reacción del radical hidroxilo en comparación al ozono con distintos compuestos orgánicos.	14
<b>I.3</b>	Potenciales RedOx de algunos agentes oxidantes.	14
<b>I.4</b>	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.	15
<b>III.1.</b>	Precusores de los catalizadores.	22
<b>III.2.</b>	Reactivos por degradar.	22
<b>IV.1.</b>	Superficie específica de los fotocatalizadores.	25
<b>IV.2</b>	Superficie específica de los fotocatalizadores.	27
<b>IV.3.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo a temperatura de 25°C.	30
<b>IV.4.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo a temperatura de 35°C.	33
<b>IV.5.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo a temperatura de 45°C.	35
<b>IV.6.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a temperatura de 25°C.	38
<b>IV.7.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a temperatura de 35°C.	40
<b>IV.8.</b>	Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a temperatura de 45°C.	42

## RESUMEN

A nivel global se encuentra un grave problema de contaminación en las fuentes de agua, debido a las grandes cantidades de desechos humanos y por actividades industriales que tiran sus residuos, las cuales repercuten en la salud de las personas y en otros organismos vivos [1]. Durante años se ha trabajado para hacerle frente a estos problemas y se han llegado a diversos métodos de tratamientos como la coagulación, adsorción y la filtración [2-5], aun con estos avances en la ciencia no se ha logrado eliminar contaminantes como colorantes y detergentes los cuales obstruyen el proceso biológico y que se puede reutilizar el agua. Para hacer frente a este tipo de contaminantes se han implementado nuevas alternativas que se basan en el uso de la luz por su poder disociativo sobre diversas moléculas para producir especies altamente oxidantes. A estos métodos se les conoce como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) y son eficientes para degradar ciertos contaminantes presentes en el agua [1,6,7]. Dentro de los POA se encuentra la oxidación fotocatalítica, la cual emplea luz ultravioleta como fuente de energía para lograr la oxidación de los contaminantes, así como fotocatalizadores semiconductores para acelerar la reacción [8-11]. En este trabajo de tesis se emplearon tres diferentes catalizadores de cobre soportados en dióxido de titanio ( $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ) obtenidos por impregnación a volumen incipiente.

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores se realizó por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, difracción de rayos X (DRX) y reflectancia difusa. Los resultados de la caracterización fisicoquímica indican presencia de nanopartículas de óxido de cobre en  $\text{TiO}_2$ .

Los estudios de degradación fotocatalítica de los colorantes demostraron la eficacia de los fotocatalizadores sintetizados a 25, 35 y 45 °C. Se observó una degradación del 100 % para el azul de metileno y naranja de metilo en la muestra  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ .

## Capítulo I. Introducción y Objetivos

### I.1 Introducción

Los colorantes tienen su origen desde tiempos prehistóricos, y en la actualidad, se siguen ocupando en diversos procesos de teñido, éstos generan residuos, que a su vez provocan graves problemas de contaminación ambiental [12]. La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos naturales [7]. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales industriales [13]. Debido a que las moléculas de los colorantes son estructuras muy variadas y complejas [14-17]. La mayoría de éstas son de orígenes sintéticos muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Por lo cual el proceso de teñido en una planta textil produce un alto grado de contaminación ambiental, tanto por los volúmenes de descarga como por su contenido tóxico [1]. Por otro lado, el uso extendido de colorantes azoicos R1-N=N-R2, en el proceso de teñido textil, ha puesto en evidencia que algunos de ellos y los productos derivados durante su aplicación pueden ser cancerígenos [18].

Ante esta situación, se han investigado en los últimos años nuevas técnicas que utilizan otros fundamentos físicos, el poder disociativo de la luz sobre algunas moléculas para producir especies intermedias con alto poder oxidante ( $E^{\circ}=2.8\text{ V}$ ). El elemento que se reduce es el que posee una capacidad oxidante mayor. La capacidad oxidante es lo que se conoce como potencial de oxidación (Eh), que cuanto más alto es, mayor es la capacidad oxidante del sistema y mayor es la concentración de la forma reducida. Estos métodos se conocen como POA y son capaces de producir la degradación de contaminantes de ciertos efluentes industriales [12]. Dentro de los POA se encuentra la Oxidación Fotocatalítica, Ozonización catalítica, Oxidación anódica, Fenton Heterogéneo, Electro-Fenton,

la cual consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta (UV) y fotocatalizadores heterogéneos de TiO<sub>2</sub> [19,20]. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie del fotocatalizador o semiconductor, empleando luz ultravioleta y/o luz solar como fuente de energía.

Existe una variedad de tratamientos y tecnologías disponibles para el tratamiento de agua contaminada. Los tratamientos que se utilizan se dividen en físicos, químicos y biológicos de acuerdo con la Tabla II.3.

*Tabla I.1. Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.*

<b>Tratamientos físicos</b>	<b>Tratamientos químicos</b>	<b>Tratamientos biológicos</b>
Arrastre con aire	Catálisis	Lodos activados
Absorción por carbón	Clorólisis	Lagunas aireadas
Centrifugación	Electrólisis	Digestión anaerobia
Destilación	Hidrólisis	Compostaje
Electrodialisis	Oxidación	Tratamiento enzimático
Evaporación	Ozonólisis	Filtros percoladores
Filtración	Fotólisis	Balsa de estabilización
Floculación	Precipitación	
Flotación	Reducción	
Sedimentación		

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de una mayor eficiencia y productividad de los procesos químicos, el tratamiento de los efluentes industriales conteniendo contaminantes orgánicos es todavía un serio problema que resolver. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento con agentes químicos que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua mediante procesos de oxidación. Cabe mencionar que los países industrializados como Estados Unidos de América, Japón, España y Canadá han recurrido al uso de las tecnologías o procesos avanzados de oxidación para la remediación y tratamiento de agua en efluentes de pequeña y mediana escala [34].

Los tratamientos biológicos de los efluentes líquidos de la industria textil son básicamente tratamientos aeróbicos y anaerobios, que pueden ser precedidos por una o más etapas de tratamiento primario. La eficiencia depende de la relación DBO/DQO [34].

En muchos casos los microorganismos son capaces de metabolizar un sustrato como única fuente de carbón y energía, pero pueden transformarlo si se les aporta un sustrato de crecimiento alternativo, al cual se le conoce como co-sustrato. A este fenómeno se le llama co-metabolismo y se realiza cuando un microorganismo transforma a un compuesto, pero sin que éste sea su fuente principal de carbono y energía.

En los últimos 30 años, han surgido los denominados procesos de oxidación avanzada (POA), que posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas, es decir, producen agua, dióxido de carbono e iones inorgánicos.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura del contaminante. Estos procesos involucran el uso de oxidantes químicos (radical hidroxilo  $\text{OH}^\bullet$ ) y frecuentemente catalizadores (sales u óxidos de hierro, manganeso o titanio) y pueden requerir irradiación con luz ultravioleta o luz visible.

El concepto fue inicialmente establecido como procesos que involucran generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) que reacciona rápidamente y de manera no selectiva con una gran cantidad de compuestos orgánicos pudiendo lograr incluso, la mineralización del colorante. Se pueden observar en la tabla I.2.

El radical hidroxilo posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica presente en el agua, y obtener una mineralización completa hasta  $\text{CO}_2$ , iones inorgánicos y agua [35].

Los procesos involucrados, poseen mayor factibilidad termodinámica y velocidad de oxidación que se incrementa gracias a la participación de radicales, principalmente el radical  $\text{OH}^\bullet$ . Esta especie posee propiedades adecuadas para

atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 106-1012 veces más rápido que oxidantes alternativos como el O<sub>3</sub>. En la tabla I.2 se muestra la velocidad de reacción del radical hidroxilo en comparación al ozono.

*Tabla I.2 Velocidad de reacción del radical hidroxilo en comparación al ozono con distintos compuestos orgánicos.*

Compuesto	OH•	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>	10 <sup>-1</sup> - 10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>	1 - 10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup> - 1
Alcanos	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

La Tabla I.3. muestra los potenciales de oxidación de distintas especies, en la cual se observa que después del Flúor, el OH•, es el oxidante más energético [35].

*Tabla I.3. Potenciales RedOx de algunos agentes oxidantes.*

Especie	Fórmula	E° (V,25°C)
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	OH•	2.80
Oxígeno atómico	O <sub>2</sub>	2.42
Ozono	O <sub>3</sub>	2.07
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
Permanganato	MnO <sub>4</sub>	1.68
Dióxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	1.57
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09
Yodo	I	0.54

El radical hidroxilo puede ser generado por diferentes medios que incluyen procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos fotoquímicos se basan en el empleo de radiación luminosa en rangos de luz UV y luz visible para la generación de radicales; los no fotoquímicos originan especies reactivas a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la radiación luminosa. En la Tabla I.4 se muestra la clasificación de los POA.

Tabla 1.4. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH$ )	Oxidación en aguas sub/ y súper crítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Fotólisis de agua en UV
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Plasma no térmico	UV/ $O_3$
Proceso Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionadas	Fotocatálisis homogénea (foto Fenton)
	Fotocatálisis heterogénea

El radical hidroxilo no es selectivo, lo cual es un atributo en el tratamiento de aguas residuales, pero también puede ser esperada la producción de un gran número de productos de transformación en el transcurso de la radiación antes de completar la mineralización. Algunos de estos productos de transformación pueden ser mucho más tóxico que los productos originales [35].

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos, las condiciones en las cuales los POA (fotoquímicos y no fotoquímicos) pueden resultar una variante a los procesos de tratamiento convencional o de tratamiento biológico.

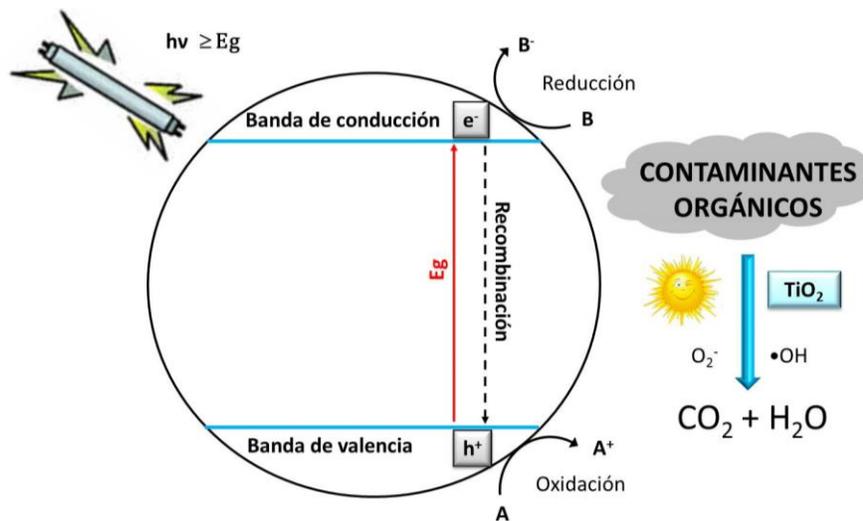
La principal ventaja de aplicar estas tecnologías con respecto a las convencionales se resume en:

- El contaminante sufre una transformación química y no solo un cambio de fase como ocurre con el carbón activado granular o el arrastre de aire.
- Reactividad no selectiva ante la mayoría de los compuestos orgánicos lo cual permite tratar agua con diferentes contaminantes.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante, hasta  $CO_2$ , iones inorgánicos y  $H_2O$ , en comparación con las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes sin alcanzar a oxidar completamente la materia orgánica.

- Baja generación de lodos.
- La activación de los centros fotocatalíticos puede realizarse empleando luz solar.
- Los POA son especialmente útiles como pretratamiento al contaminante, resistente a la biodegradación o como proceso de un post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Entre las desventajas se mencionan las siguientes:

- En general, los POA son más adecuados para tratar caudales pequeños.
- Su gran utilidad está centrada en el tratamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales (en especial en el tratamiento biológico).



*Figura 1.1. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea en una partícula de  $TiO_2$ .*

El mecanismo por el cual este fotocatalizador puede degradar contaminantes orgánicos comienza con la degradación de pares electrón-hueco cuando la banda de electrones se excita con luz UV [2,21-23]. Una vez producido el par electrón-hueco positivo, se separan y generan portadores de carga eléctrica que migran a

la superficie del sólido donde reaccionan con agua y oxígeno adsorbidos para producir diversos tipos de radicales libres ( $\cdot\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$ ), los cuales son altamente reactivos y efectivos para descomponer completamente especies orgánicas o iones metálicos adsorbidos [24].

Sin embargo, la eficiencia de los catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  depende directamente de su habilidad para generar pares electrón-hueco con velocidad de recombinación reducida [21]. Una forma de mejorar la eficiencia de estos fotocatalizadores es depositando o incorporando iones metálicos dopantes dentro de partículas de  $\text{TiO}_2$ , ya que esta medida afecta la transferencia interfacial de la carga electrónica entre los semiconductores y la dinámica de recombinación de los pares electrón-hueco. Se ha documentado que el dopado con iones metálicos del semiconductor  $\text{TiO}_2$  puede ser efectivo en el alargamiento de la vida media de los portadores de carga regenerados [25].

## **I.2 Objetivos**

### **I.2.1 Objetivo General**

Estudiar la eficiencia fotocatalítica de catalizadores de cobre soportados sobre el óxido de titanio para la degradación de naranja de metilo y azul de metileno.

### **I.2.2 Objetivos particulares**

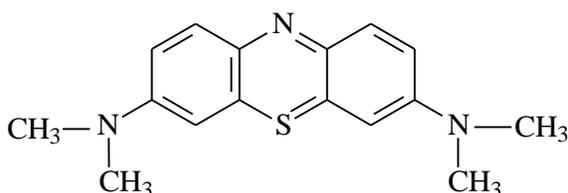
- Sintetizar diferentes fotocatalizadores de cobre soportado en  $\text{TiO}_2$  mediante el método de impregnación a volumen incipiente.
- Caracterizar física, química y estructuralmente los fotocatalizadores sintetizados.
- Determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los fotocatalizadores mediante reflectancia difusa.
- Estudiar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación de naranja de metilo y azul de metileno a diferentes temperaturas.

## Capítulo II. Antecedentes

### II.1 Colorantes

#### II.1.1 Azul de Metileno

El azul de metileno tiene una estructura compleja ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ), resistente a la decoloración por exposición a la luz y al agua. La estructura de este colorante es la siguiente:

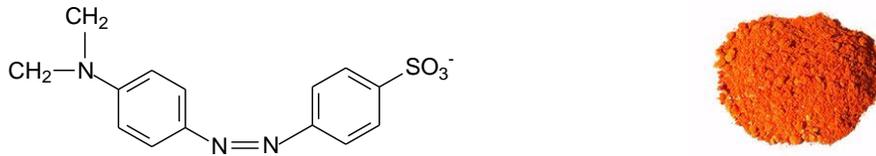


*Figura II.1 Molécula de azul de metileno.*

La estructura del colorante contiene un grupo amino secundario. La fracción aromática del azul de metileno contiene átomos de nitrógeno y azufre. Los grupos dimetilamino están unidas a la unidad aromática. La fracción aromática es plana y la molécula está cargada positivamente. Los colorantes básicos en general son empleados para colorear papel, poliacrilonitrilo, nylon modificados, poliéster modificado, y se usan en medicina para diversas aplicaciones. Originalmente se usaban para la seda, la lana y el algodón. Estos colorantes solubles en agua liberan cationes coloreados en la solución, razón por la cual reciben este nombre [14,26-28]. En el caso del azul de metileno, el colorante es empleado para ciertos usos médicos en grandes cantidades, y es ampliamente utilizado para coloración de papel, teñido de lanas y algodón, colorante temporal de cabello, y para la coloración de fibras textiles sintéticas [29,30].

### II.1.2 Naranja de metilo

El naranja de metilo es un colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4. El nombre del compuesto químico del indicador es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. La fórmula molecular de esta sal sódica es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ .



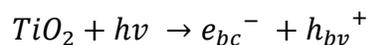
*Figura II.2. Molécula de naranja de metilo*

En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorante de teñido al 5%, determinación de pH y en la industria petrolera determinando la alcalinidad del fango.

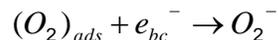
### II.2 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso catalítico que utiliza luz como fuente de energía con una longitud de onda de 380 nm, esta es capaz de excitar a los catalizadores (semiconductores) logrando que se comporte como un material conductor cuya superficie se generan reacciones RedOx. Se generan radicales libres ( $O_2^-$ ,  $OH^{\cdot}$ ) muy reactivos que atacaran a superficies a su alrededor rompiendo enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertirlas en especies más simples y a continuación se muestran las reacciones generadas.

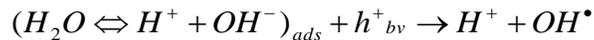
1. Absorción de fotones eficientes por  $TiO_2$ .



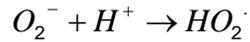
2. Primera etapa de reducción de oxígeno; el grado de oxidación del oxígeno pasa de 0 a  $-1/2$ ).



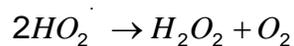
3. Neutralización de grupos OH<sup>-</sup> para producir radicales OH<sup>•</sup>.



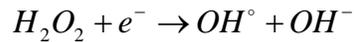
4. Neutralización de O<sub>2</sub><sup>•-</sup> por protones.



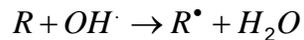
5. Formación de peróxido de hidrógeno transitorio y dismutación de oxígeno.



6. Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y segunda reducción del oxígeno.



7. Oxidación del reactivo orgánico a través de sucesivos ataques de los radicales OH<sup>•</sup>.



8. Oxidación directa por reacción con agujeros.



Se genera una reducción en el grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se trata. Existen varios factores que pueden ser favorables o desfavorables para la eficiencia del método respecto a la degradación orgánica [14,31]:

- La adsorción.
- La cinética de la reacción.
- La temperatura.

La fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> se basa en factores como:

- La activación de la superficie de un semiconductor.
- La generación del par electrón/hueco.
- La producción del radical hidroxilo.

La fotocatalisis se puede lograr en diferentes medios como las disoluciones acuosas, fases liquidas o fases gaseosas. La catálisis heterogénea clásica tiene un proceso de cinco pasos:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción del/de los producto/s.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

La catálisis convencional tiene una diferencia la cual es el método de activación del catalizador, la activación térmica se remplaza por la activación fotónica[24].

### II.3 Modelo de pseudo primer orden

El método de pseudo primer orden donde se usa en proceso catalítico heterogéneo, es la siguiente ecuación (Ec.1) [32]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = Ck \quad \text{Ec. (1)}$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción que cambia con el tiempo,  $C$  es la concentración de la sustancia reaccionante,  $t$  es el tiempo de iluminación y  $k$  constante de velocidad.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{Ec. (2)}$$

donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones del colorante en  $t=0$  y  $t=t$ , respectivamente. El término  $k_{app}$  es la constante aparente de velocidad de pseudo primer orden.

### III. Metodología experimental

#### III.1 Reactivos

Los precursores utilizados para la creación de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos que se encuentran en la tabla III.1:

*Tabla III.1 Precursores de los catalizadores.*

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	99.9%	Sigma-Aldrich
Dióxido de Titanio	$\text{TiO}_2$	99.9%	Sigma-Aldrich

Los reactivos estudiados se muestran en la Tabla III.2.

*Tabla III.2. Reactivos por degradar.*

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Naranja de metilo	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	85%	Sigma-aldrich
Azul de metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$	82%	Sigma-aldrich

#### III.2 Preparación de fotocatalizadores

Los catalizadores se obtuvieron por el método de impregnación a volumen incipiente. Por lo tanto, fue necesario conocer el volumen mínimo de impregnación, adicionando lentamente agua sobre una cantidad determinada de material hasta que éste quedo totalmente cubierto por el líquido. Se determinó que el volumen requerido para que 1 gr de óxido de titanio quede totalmente cubierto es de 450 $\mu\text{l}$ . Una vez conocido el volumen de impregnación, se disolvió la cantidad necesaria de nitrato cúprico en este volumen de agua para obtener una cantidad deseada y se procedió a la impregnación del soporte. Para ello, se adicionó la disolución precursora sobre el soporte en forma de polvo y se agitó con una espátula suavemente para conseguir una distribución lo más homogénea posible de la disolución sobre el soporte.



*Figura III.1. Dióxido de titanio soportado en cobre sin calcinación.*

Una vez finalizado el proceso de impregnación, se dejó secar el sólido se seca durante 10 h y después se calcinó a 630 °C.



*Figura III.2. Dióxido de titanio soportado en cobre calcinado.*

### III.3 Pruebas fotocatalítica

Los experimentos de degradación se realizaron bajo condiciones aeróbicas en un reactor construido en vidrio Pyrex (Figura III.3). El reactor se llena a un volumen de 450 mL con una solución acuosa de colorante en la que se dispersa el material. Se emplea una lámpara que emite radiación electromagnética en el rango UV a 380nm. Periódicamente se retiran muestras de la reacción, para analizar la concentración del colorante mediante un espectrofotómetro UV-Vis, midiendo el máximo de absorbancia en la longitud de onda característica de los colorantes.



*Figura III.3. Reactor para realizar la degradación de colorantes.*

## IV. Resultados y Discusión

### IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores

#### IV.1.1 Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K

En la figura IV.1 se observan los resultados del análisis textural por isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del TiO<sub>2</sub> y los catalizadores de cobre soportados en TiO<sub>2</sub>. Las isothermas N<sub>2</sub> de los catalizadores son de tipo IV según la clasificación BDDT típica de los adsorbentes mesoporosos como lo es el TiO<sub>2</sub>, con un ciclo de histéresis tipo H3 Indicando material formado por agregado de partículas planas.

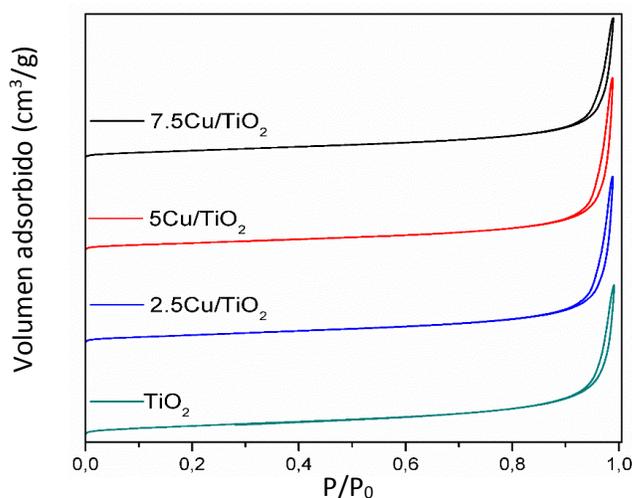


Figura IV.1 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores.

En la Tabla IV.1 se observan los parámetros texturales de las muestras, puede observarse que la incorporación de cobre en TiO<sub>2</sub>, provoca una disminución en la superficie específica del TiO<sub>2</sub> con el incremento de cobre soportado en él.

Tabla IV.1. Superficie específica de los fotocatalizadores.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	13.63	6.44	0.0219
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.97	6.91	0.0206
5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.36	6.96	0.0198
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	11.08	6.75	0.0187

### IV.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura IV.2 se muestran los patrones de difracción del  $\text{TiO}_2$ ,  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  lo cual se muestran los siguientes cambios: los picos que se encuentran en el  $2\theta = 25.418^\circ$ ,  $36.953^\circ$ ,  $37.792^\circ$ ,  $38.631^\circ$ ,  $48.138^\circ$ ,  $53.857^\circ$ ,  $55.041^\circ$ ,  $62.12^\circ$ ,  $62.749^\circ$ ,  $68.831^\circ$ ,  $70.299^\circ$ ,  $74.974^\circ$  y  $76.009^\circ$  que corresponden a los planos cristalinos (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121), (123), (024), (116), (220), (225) y (031) respectivamente son los presentando en la fase cristalina tetragonal [JCPDS No. 98-000-9853] típica del  $\text{TiO}_2$  anatasa, y los picos presentes en el  $2\theta = 35.532^\circ$ ,  $48.792^\circ$ ,  $58.165^\circ$ ,  $66.234^\circ$ ,  $67.942^\circ$  y  $75.054^\circ$  que corresponden a los planos (002), (-202), (202), (-311), (113) y (004) respectivamente son los presentes en la fase cristalina monoclinica [JCPDS No. 00-045-0937] correspondiente al  $\text{CuO}$  tenorita.

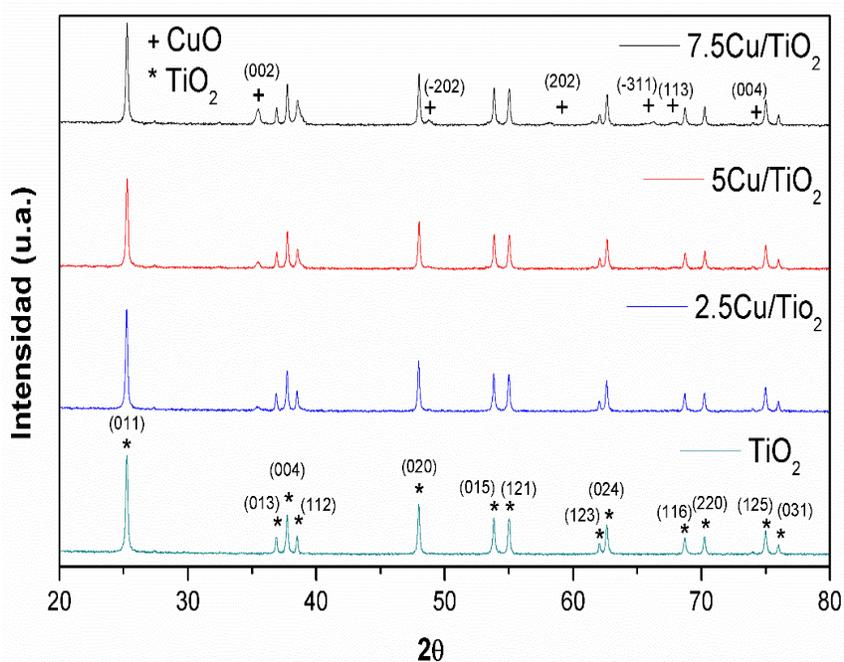


Figura IV.2 Difractogramas de rayos X de los catalizadores.

Mediante la ecuación de Scherrer, se puede relacionar el tamaño de las partículas o cristalitas, en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde  $\tau$  es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos),  $K$  es un factor de forma adimensional,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la línea que se amplía a la mitad de la intensidad máxima y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

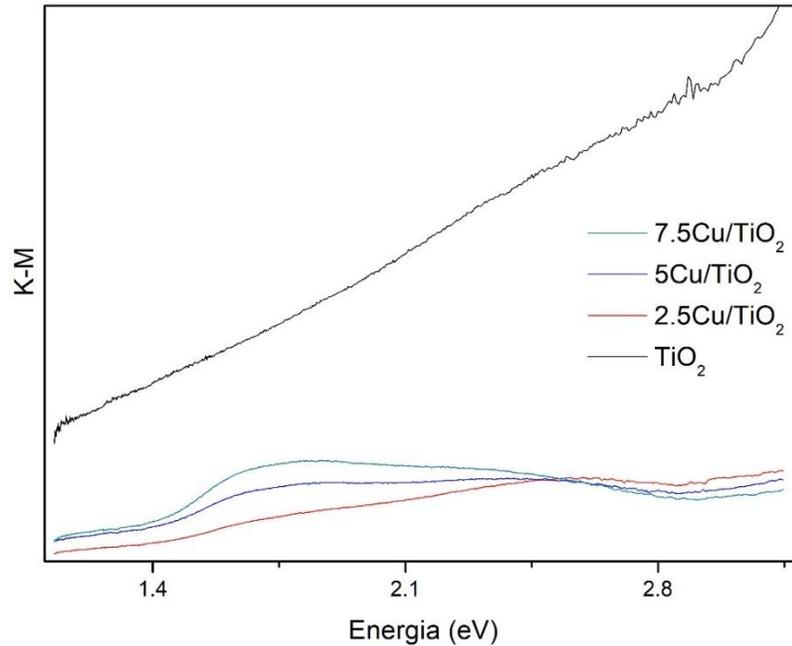
En la tabla IV.2 podemos observar el tamaño de cristal de cada uno de los cristallitos en los fotocatalizadores, para la muestra del 5Cu/TiO<sub>2</sub> el tamaño de partícula es menor en comparación con el resto de los catalizadores.

*Tabla IV.2. Superficie específica de los fotocatalizadores.*

Fotocatalizador	Tamaño de cristal (nm)
TiO <sub>2</sub>	102.67
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	96.84
5Cu/TiO <sub>2</sub>	93.42
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	99.75

#### **IV.1.3 Reflectancia difusa**

Los espectros de reflectancia difusa UV-Visible (DRS) de los catalizadores de xCu/TiO<sub>2</sub> se presentan en la figura IV.3. Para obtener los valores de la energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) se determinó como el punto de intersección entre el eje de energía (eV) y la línea extrapolada de la porción lineal del borde de absorción en una representación de la función de Kubelka-Mulk contra la energía. Función Kubelka-Mulk,  $F=(1-R)^2/2R$ , se convirtió a partir de los datos de reflectancia difusa, donde R es la reflectancia de una capa infinitamente gruesa en una longitud de onda dada. Los valores de E<sub>g</sub> para 2.5Cu/TiO<sub>2</sub>, 5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub> son 1.30, 1.20 y 1.25 eV, respectivamente.



*Figura IV.3. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores.*

## **IV.2 Estudio fotocatalítica**

Se estudió el efecto de la degradación fotocatalítica de los colorantes el naranja de metilo y el azul de metileno en  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  a 25, 35 y  $45^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 60 minutos.

### **IV.2.1 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a $25^\circ\text{C}$**

En la Figura IV.4 se observa la degradación de naranja en los fotocatalizadores sintetizados a  $25^\circ\text{C}$ , el fotocatalizador  $5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  se obtuvo una degradación del 95% mientras que los fotocatalizadores de  $2.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  y  $7.5\text{Cu}/\text{TiO}_2$  se obtuvo una degradación entre 79 y 82 %, respectivamente. Esto puede ser debido al tamaño menor de cristalito de las nanopartículas de cobre en  $\text{TiO}_2$  (Tabla IV.2) y posiblemente debido a una mejor dispersión en el soporte.

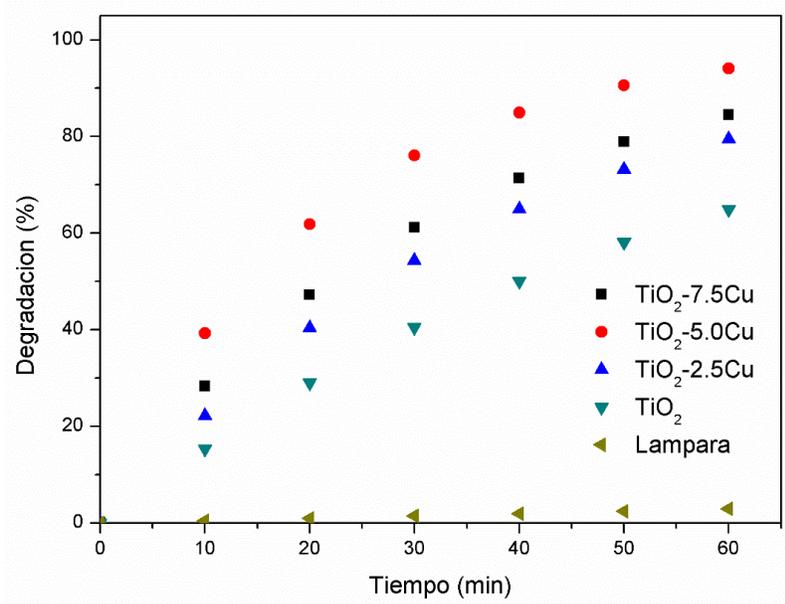


Figura IV.4 Porcentaje de degradación de naranja de metilo en catalizadores a 25°C.

En la Figura IV.5 se observa que la disminución de la concentración del colorante con el paso del tiempo es mayor en 5Cu/TiO<sub>2</sub> mientras y al aumentar hasta 7.5Cu/TiO<sub>2</sub> no se logra la disminución de colorante con la misma rapidez, esto puede ser a la obstrucción de los poros por las nanopartículas de cobre (Tabla IV.1).

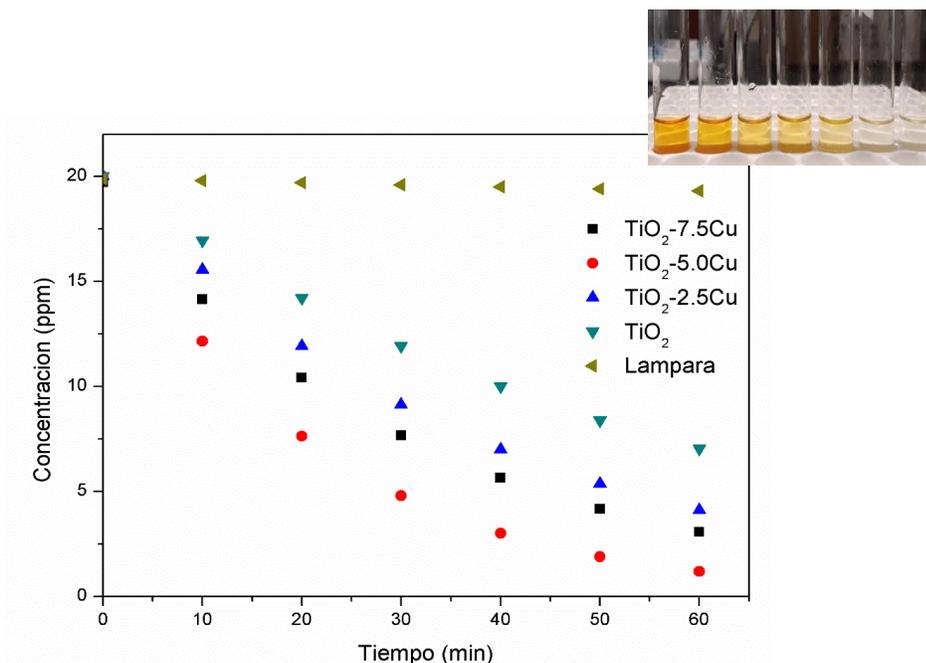


Figura IV.5. Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 25°C.

En la Figura IV.6 se describe el  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 25°C, los símbolos son los resultados experimentales y la línea punteada el ajuste teórico de pseudo primer orden, donde la constante de velocidad  $k_{app}$  puede determinarse a partir de la pendiente de la recta obtenida.

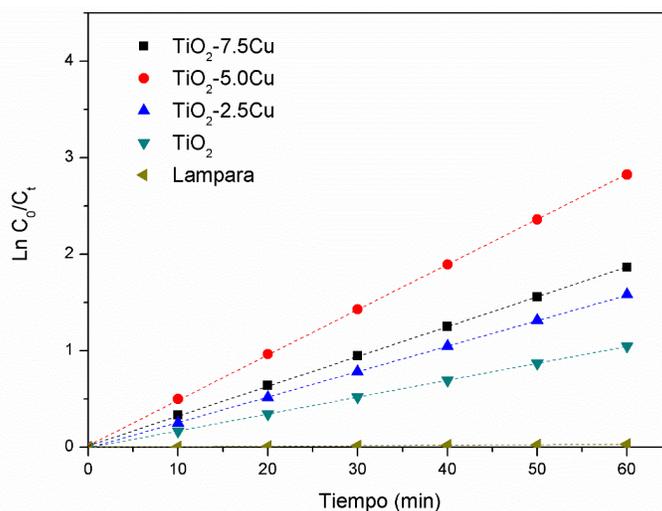


Figura IV.6 Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 25°C.

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 25°C con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.3, se observa que el valor mayor de la constante de velocidad es de  $0.0505 \text{ min}^{-1}$  para 5Cu/ TiO<sub>2</sub> en comparación con los demás fotocatalizadores.

Tabla IV.3 Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo temperatura de 25°C.

Muestra	Cinética de reacción	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	$R^2$
Lámpara	$\ln(C_0/C_t) = 0.0011x - 0.0012$	0.0011	0.9992
TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.023x + 0.0239$	0.023	0.9987
2.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0268x - 0.0147$	0.0268	0.9994
5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0505x + 0.0357$	0.0505	0.9993
7.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0465x + 0.0338$	0.0465	0.9993

## IV.2.2 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a 35 °C

En la Figura IV.7 se observa la degradación del naranja de metilo en los catalizadores a 35°C, al igual que el estudio de la degradación del colorante a 25°C nuevamente el fotocatalizador del 5Cu/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una mayor degradación del 100%, mientras que los fotocatalizadores de 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una degradación entre 82 y 85%, respectivamente.

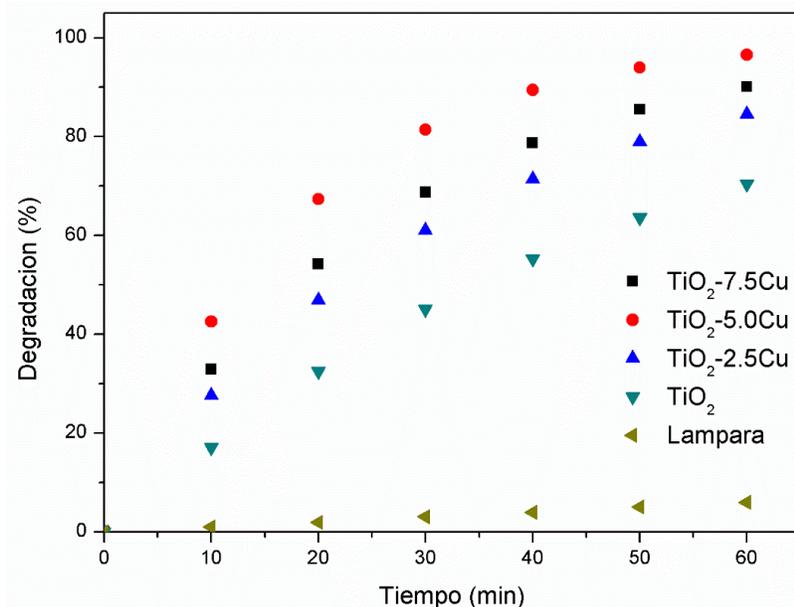


Figura IV.7 Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a temperatura de 35°C.

En la Figura IV.8 se observa la disminución de la concentración de los colorantes en los catalizadores, donde el colorante disminuye más rápidamente en 5Cu/TiO<sub>2</sub> en comparación del 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>.

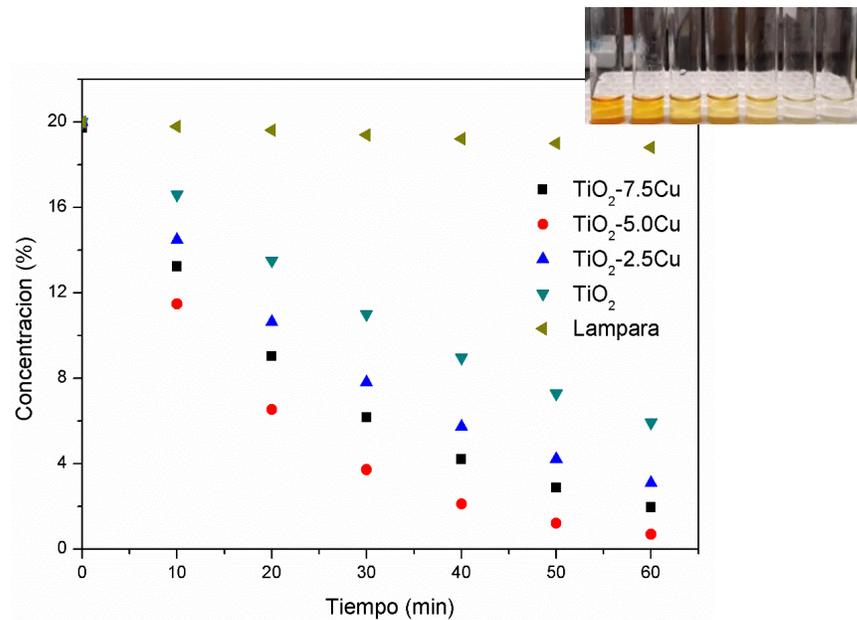


Figura IV.8 Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 35°C.

En la Figura IV.9 se observa el ajuste por el modelo de pseudo primer orden para obtener la  $k_{app}$ .

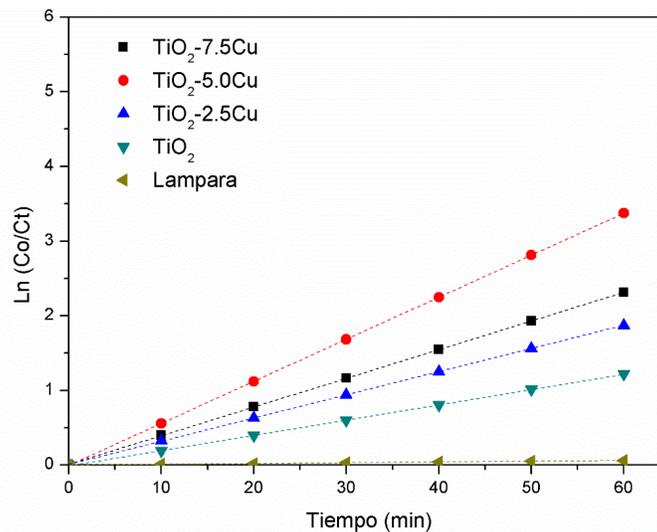


Figura IV.9 Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 35°C.

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.4. En la que se observa que la velocidad de degradación a 35°C para el 5Cu/TiO<sub>2</sub> es 0.0564 min<sup>-1</sup>, mayor a

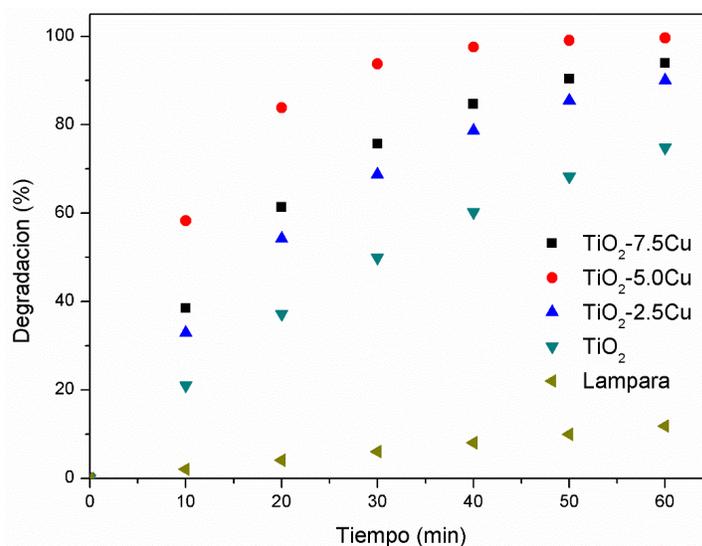
comparación del 0.0306 y 0.0490  $\text{min}^{-1}$  de los 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

*Tabla IV.4. Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo a temperatura de 35°C*

Muestra	Cinética de reacción	K <sub>app</sub> ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Lámpara	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0029x + 0.0057$	0.0029	0.9988
TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0206x - 0.0194$	0.0206	0.9988
2.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0306x + 0.0269$	0.0306	0.9991
5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0564x - 0.0087$	0.0564	0.9995
7.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.049x + 0.0245$	0.0490	0.9997

### IV.2.3 Estudio fotocatalítica de Naranja de Metilo a 45 °C

En la Figura IV. se observa la degradación del naranja de metilo a 45 °C, al igual que estudio a 25 y 35 °C, el catalizador del 5Cu/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una degradación del 100 % pero a 50 minutos, mientras que los fotocatalizadores de 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una degradación entre 85 y 90%, respectivamente, al transcurrir los 60 minutos.



*Figura IV.10 Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a temperatura de 45°C.*

En la Figura IV.11 Se observa la disminución de la concentración del colorante respecto al tiempo en los catalizadores, donde es más rápida la degradación del colorante en 5Cu/TiO<sub>2</sub> en comparación con 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>.

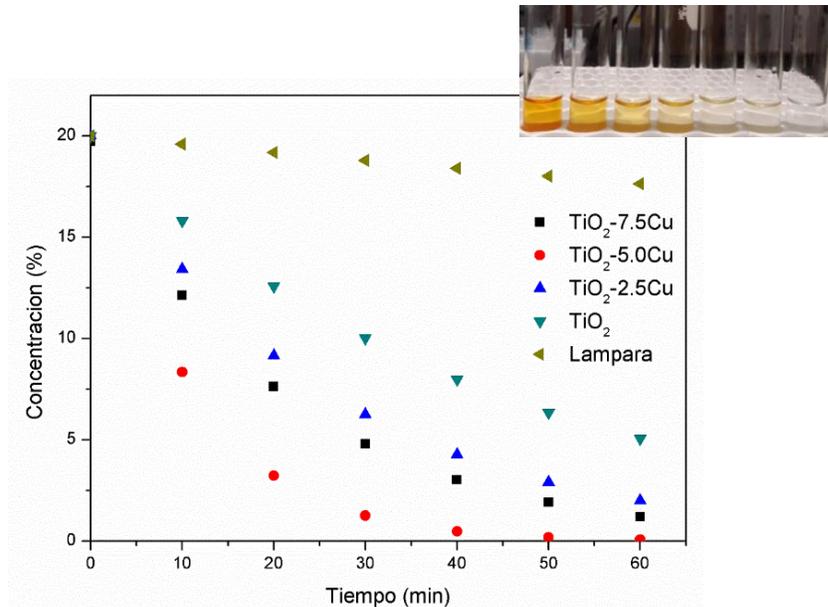


Figura IV.11 Degradación de naranja de metilo en los catalizadores a 45°C.

En la Figura IV.12 se describe el modelo de pseudo primer orden en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 45°C para conocer la  $k_{app}$ .

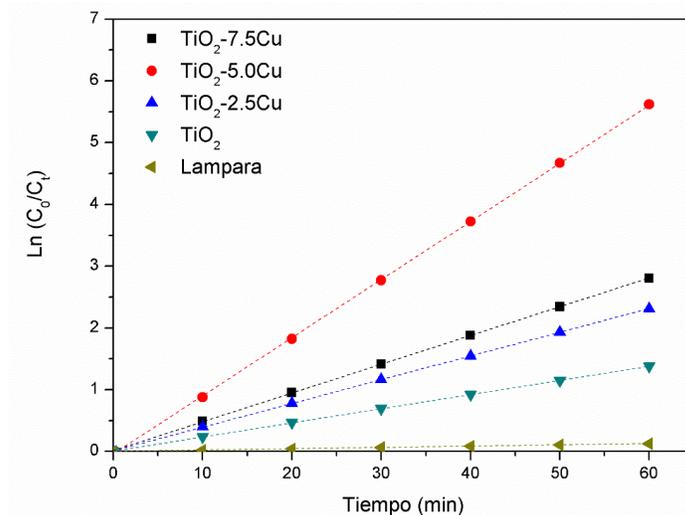


Figura IV.12 Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a temperatura de 45°C.

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.5, se observa que la mayor degradación se llevó a cabo en 5Cu/TiO<sub>2</sub>.

*Tabla IV.5 Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo a 45°C*

<b>Muestra</b>	<b>Cinética de reacción</b>	<b>K<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Lámpara	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0033x - 0.0011$	0.0033	0.9995
TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.024x - 0.0174$	0.0240	0.9994
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0344x + 0.0251$	0.0344	0.9993
5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.738x - 0.0354$	0.0738	0.9997
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0564x - 0.0087$	0.0564	0.9995

#### IV.2.4 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 25 °C

Se realizó el estudio la degradación fotocatalítica del colorante de azul de metileno en los fotocatalizadores sintetizados a 25, 35 y 45 °C. En la Figura IV.13 se presenta la degradación del azul de metileno en los catalizadores a 25 °C, se observa que aun tiempo de 50 minutos después de iniciar el experimento la molécula fue degradada completamente en el 5Cu/ TiO<sub>2</sub>, mientras que la molécula del naranja de metilo fue a un tiempo de 60 minutos estos puede ser debido a que la molécula de azul de metileno es catiónica y el naranja de metilo aniónica por lo cual los fotocatalizadores tendrán una mejor selectividad hacia el azul de metileno por tener carga superficial negativa.

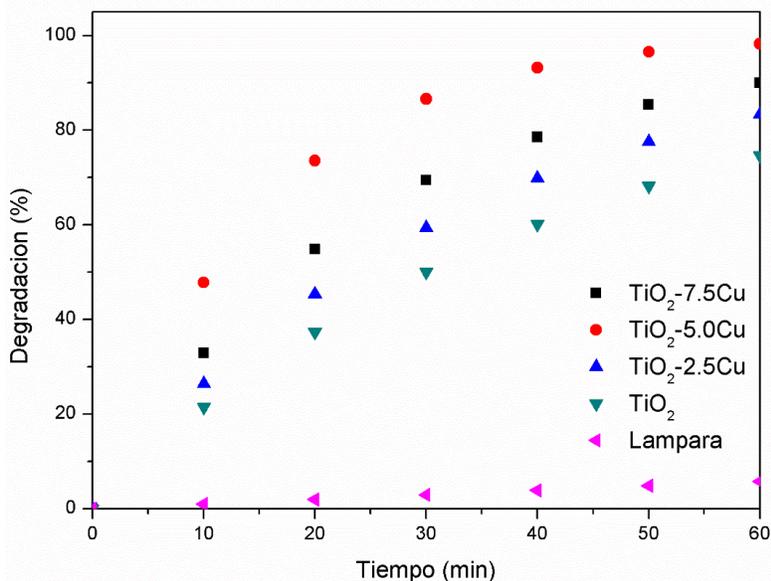


Figura IV.13 Porcentaje de degradación del colorante en los fotocatalizadores a 25°C.

En la Figura IV.14 se observa la disminución de la concentración de colorante en los catalizadores, sin embargo, en el 5Cu/TiO<sub>2</sub> disminuye más rápido en comparación con el 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>.

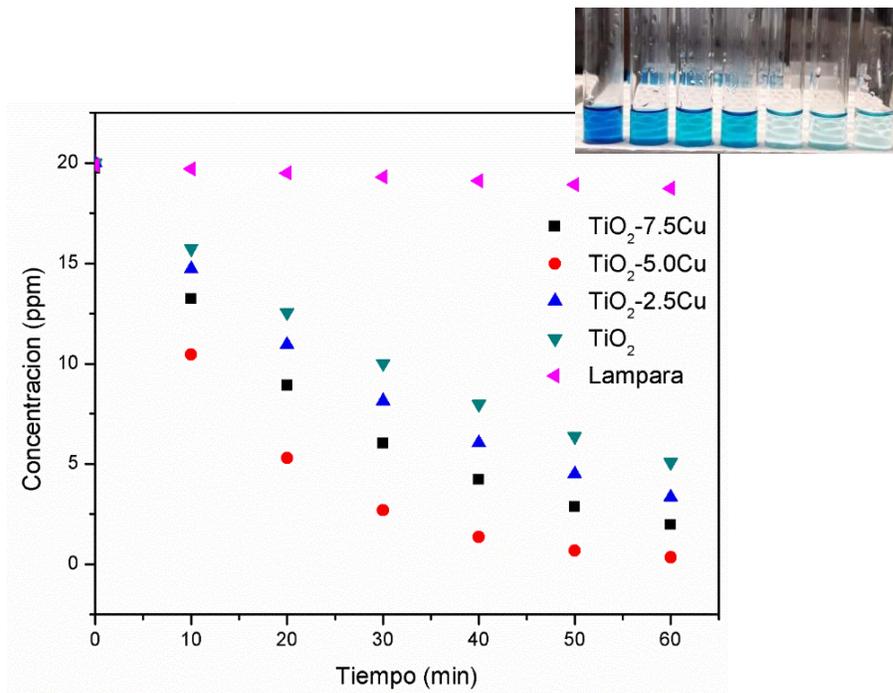


Figura IV.14. Degradación de azul de metileno en catalizadores a 25°C.

En la Figura IV.15 se describe el modelo de pseudo primer orden para la degradación de azul de metileno en los catalizadores a 25 °C para obtener la  $k_{app}$ .

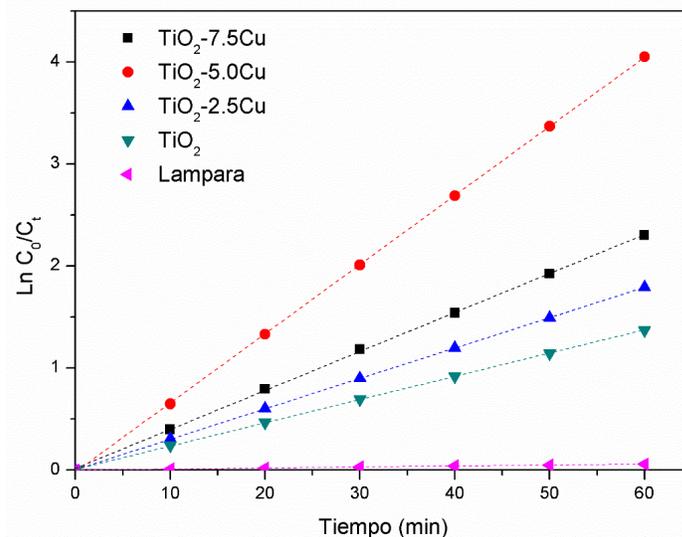


Figura IV.15. Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 25°C

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de azul de metileno con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.6. Se observa que la velocidad de degradación del colorante en 5Cu/TiO<sub>2</sub> es 0.068 min<sup>-1</sup>, mayor a

comparación del 0.0097 y 0.0224  $\text{min}^{-1}$  de los 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

Tabla IV.6. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a 25°C.

Muestra	Cinética de reacción	K <sub>app</sub> ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Lampara	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0022x - 0.0013$	0.0022	0.999
TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0144x + 0.0044$	0.0144	0.9993
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0097x + 0.0083$	0.0197	0.9991
5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.068x - 0.0301$	0.068	0.9997
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0224x + 0.0193$	0.0224	0.9991

#### IV.2.5 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 35 °C

En la Figura IV.16 se observa la degradación fotocatalítica del azul de metileno a 35°C, al igual que el estudio realizado a 25 °C se observa que la muestra del 5Cu/TiO<sub>2</sub> presenta una degradación del colorante a un tiempo de 50 minutos, sin embargo, esta es mayor en comparación a la del estudio a 25 °C. Esto puede ser debido a un incremento de la velocidad de reacción con el incremento de la temperatura.

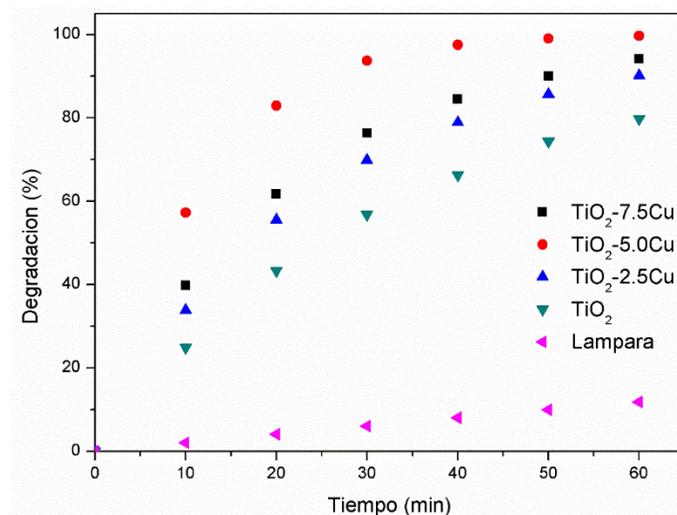


Figura IV.16. Porcentaje de degradación de azul de metileno a 35°C.

En la Figura IV.17 se observar la disminución de la concentración del colorante en los catalizadores a 35 °C, esta es más notoria cuando se utiliza el catalizador 5Cu/TiO<sub>2</sub>.

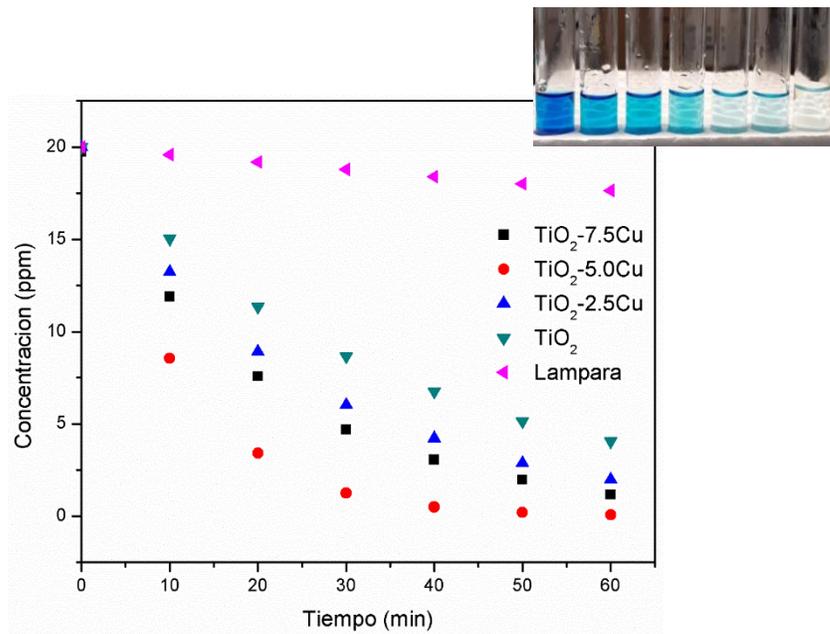


Figura IV.17. Degradación de azul de metileno en catalizadores a 35°C.

En la Figura IV.18 se describe el modelo de pseudo primer orden para conocer las constantes de velocidad de degradación del colorante a 35 °C.

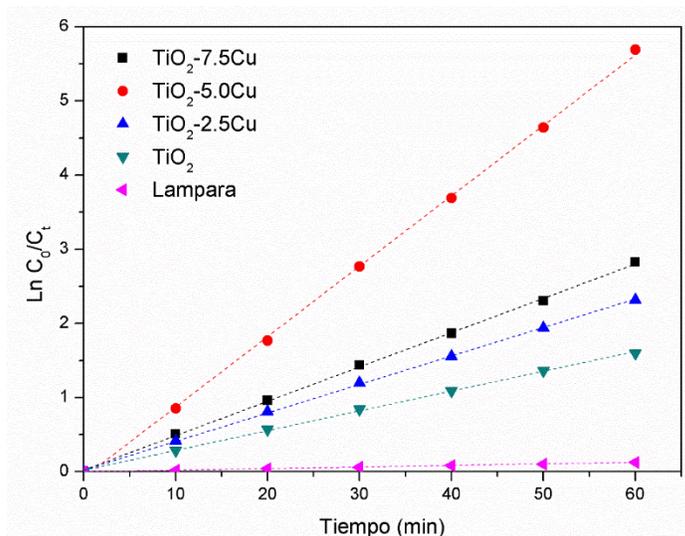


Figura IV.18 Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 35°C.

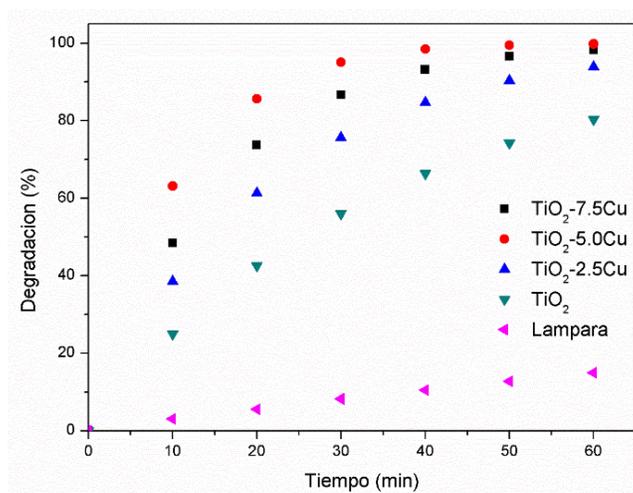
Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de azul de metileno a 35 °C con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.7 La velocidad de degradación para el 5Cu/TiO<sub>2</sub> es 0.0747 min<sup>-1</sup>, mayor a comparación del 0.0309 y 0.0696 min<sup>-1</sup> de los 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

*Tabla IV.7. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a temperatura de 35°C.*

Muestra	Cinética de reacción	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Lámpara	$\ln(C_0/C_t) = 0.0175x - 0.0033$	0.0175	0.9999
TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0177x + 0.0079$	0.0177	0.9995
2.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0309x + 0.0266$	0.0309	0.999
5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0747x + 0.0858$	0.0747	0.9982
7.5Cu/TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0696x + 0.0438$	0.0696	0.9994

#### IV.2.6 Estudio fotocatalítica de Azul de Metileno a 45 °C

En figura IV.19 se presenta la degradación del azul de metileno en los fotocatalizadores a 45 °C. Al igual que al realizar el estudio en las temperaturas del 25 y 35 °C se observa una degradación del 100 % del colorante obteniendo a un tiempo de 40 minutos es más rápido en comparación con las temperaturas del 25 y 35 °C.



*Figura IV.19 Porcentaje de degradación de azul de metileno a 45°C.*

En la Figura IV.20 se observa la disminución de concentración del colorante con el paso del tiempo, observamos que el colorante se degrada más rápidamente en la muestra del 5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub> en comparación con el 2.5Cu/TiO<sub>2</sub>.

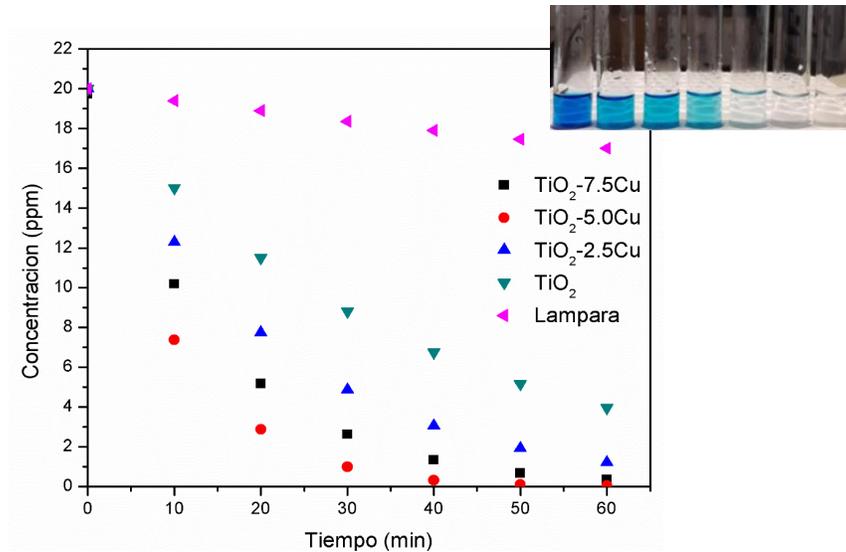


Figura IV.20. Degradación de azul de metileno en los catalizadores a 45°C.

En la Figura IV.21 se describe el modelo de pseudo primer orden en la degradación fotocatalítica de azul de metileno a una temperatura de 45°C, para conocer la constante de degradación.

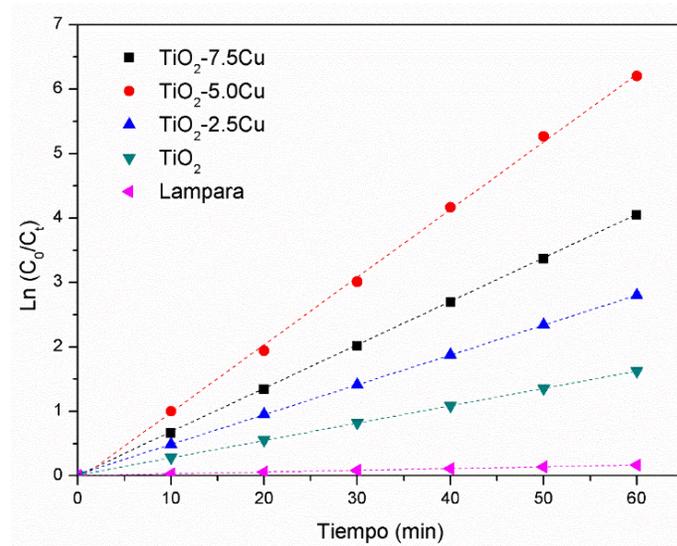


Figura IV.21. Gráfica de  $\ln(C_0/C_t)$  vs tiempo para la degradación de azul de metileno a 45°C.

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de azul de metileno a 45°C con el modelo de pseudo primer orden se muestran en la Tabla IV.8, se observa que la velocidad de degradación del colorante en 5Cu/TiO<sub>2</sub> es 0.0804 min<sup>-1</sup> mayor a comparación del 0.0182 y 0.0149 min<sup>-1</sup> de los 2.5Cu/TiO<sub>2</sub> y 7.5Cu/TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

*Tabla IV.8. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno a temperatura de 45°C.*

<b>Muestra</b>	<b>Cinética de reacción</b>	<b>K<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Lámpara	$\ln(C_0/C_t) = 0.018x + 0.0192$	0.018	0.9985
TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0204x - 0.0103$	0.0204	0.9989
2.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0182x + 0.0038$	0.0482	0.9994
5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0804x + 0.0595$	0.0804	0.9992
7.5Cu/ TiO <sub>2</sub>	$\ln(C_0/C_t) = 0.0149x + 0.0153$	0.0749	0.9988

## V. Conclusiones

1. Los resultados que se obtuvieron en el trabajo demuestran que el proceso de fotocátalisis heterogénea es efectivo para tratar soluciones con colorantes azoicos a nivel laboratorio. Lo que nos da un punto de partida para buscar soluciones a un nivel industrial para así poder combatir la contaminación causada por la industria textil.
2. Con este trabajo se logró comprobar que en cantidades altas o bajas de cobre en los fotocatalizadores. El proceso de degradación puede alcanzar un 100% de efectividad en las condiciones adecuadas ya que la experimentación mostro un 100% de eficacia en tan solo 60 minutos.
3. Al estudiar el efecto de la concentración, se comprobó que las concentraciones elevadas la degradación ocurrirá más rápidamente, pero si se excederse, ya que si se eleva demasiado el catalizador empieza a perder efecto. El mejor resultado obtenido fue con 5Cu/TiO<sub>2</sub> esto se pudo corroborar al repetir el experimento con azul de metileno ya que presento un comportamiento similar.
4. Se comprobó que a mayores temperaturas el fotocatalizador trabaja mejor, esto se comprobó al experimentar con temperaturas de 25, 35 y 45°C donde al subir las temperaturas se lograba tener una mayor degradación, esto sucedió de igual manera en las soluciones de naranja de metilo y azul de metileno.
5. Los resultados indican que el proceso de degradación fotocatalítica es una opción viable para el tratamiento de agua contaminada por colorantes como los utilizados en la industria textil, cumpliéndose el objetivo planteado al inicio.

## **VI. Recomendaciones**

1. Se recomienda dar una continuación a este trabajo para encontrar nuevos catalizadores con diferentes soportes que permitan una rápida degradación fotocatalítica de colorantes debido a que éste es un método viable.
2. Estudiar la degradación de soluciones en entornos reales de efluentes de la industria textil, sobre los catalizadores sintetizados.
3. Explorar nuevas síntesis de nanomateriales metálicos para obtener una mayor variedad de fotocatalizadores que puedan ser usadas en diferentes condiciones o con colorantes.
4. Usar como fuente de energía la irradiación de la luz solar lo que permitiría una disminución de los costos durante los tratamientos.

## VII. Bibliografía

- [1] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, A. Parsons Simon, I. Poullos, D. Mantzavinos, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008) 769.
- [2] V. Vaiano, G. Iervolino, D. Sannino, J.J. Murcia, M.C. Hidalgo, P. Ciambelli, J.A. Navío, *Applied Catalysis B: Environmental* 188 (2016) 134.
- [3] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999, p. 287.
- [4] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70.
- [5] R. Żyłła, J. Sójka-Ledakowicz, E. Stelmach, S. Ledakowicz, *Desalination* 198 (2006) 316.
- [6] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today* 53 (1999) 51.
- [7] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (2014) 2577.
- [8] L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, *Superlattices and Microstructures* 109 (2017) 511.
- [9] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1.
- [10] N. Chekir, O. Benhabiles, D. Tassalit, N.A. Laoufi, F. Bentahar, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 6141.
- [11] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 13563.
- [12] L. da Silva Leite, B. de Souza Maselli, G. de Aragão Umbuzeiro, R.F. Pupo Nogueira, *Chemosphere* 148 (2016) 511.
- [13] E.E. Ebrahiem, M.N. Al-Maghrabi, A.R. Mobarki, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1674.
- [14] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 158 (2003) 27.

- [15] Y.J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera, B. Pawelec, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 108.
- [16] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 25 (2015) 199.
- [17] Y. Zhiyong, D. Chaonan, Q. Ruiying, X. Lijin, Z. Aihua, *Journal of Colloid and Interface Science* 438 (2015) 323.
- [18] B. Khennaoui, M.A. Malouki, M.C. López, F. Zehani, N. Boutaoui, Z.R. Salah, A. Zertal, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 137 (2017) 6.
- [19] J.M. Hernández Enríquez, L.A. García Serrano, B.H. Zeifert Soares, R. García Alamilla, B.B. Zermeño Resendiz, T. Del Angel Sánchez, A. Cueto Hernández, *Superficies y vacío* 21 (2008) 1.
- [20] H.L. Wang, D.Y. Zhao, W.F. Jiang, *Desalination and Water Treatment* 51 (2013) 2826.
- [21] G. Fu, P.S. Vary, C.-T. Lin, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8889.
- [22] H. Bel Hadjltaief, M. Ben Zina, M.E. Galvez, P. Da Costa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 315 (2016) 25.
- [23] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10.
- [24] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1.
- [25] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669.
- [26] R. Saravanan, N. Karthikeyan, V.K. Gupta, E. Thirumal, P. Thangadurai, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Science and Engineering: C* 33 (2013) 2235.
- [27] O. Benhabiles, H. Mahmoudi, H. Lounici, M.F.A. Goosen, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 14067.
- [28] A. Mahmood, S.M. Ramay, Y.S. Al-Zaghayer, S. Atiq, S.H. Ansari, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 5183.

- [29] P.H. Sreeja, K.J. Sosamony, *Procedia Technology* 24 (2016) 217.
- [30] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.-i.-H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, *Journal of Molecular Liquids* 256 (2018) 395.
- [31] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreatti, *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017) 358.
- [32] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catalysis Communications* 9 (2008) 82.
- [33] Joan Amir Arroyave Rojas<sup>1</sup>, Luis Fernando Garcés Giraldo<sup>2</sup>, Andrés Felipe Cruz Castellanos. (17/08/2011). Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect. *NOVA*, 9, 33-37.
- [34] Da Silva M. R. A, De Oliveira M. C. and Nogueira R. F. P. (2004). Estudio de la aplicação do proceso foto-fenton solar na degradação de fluentes de industria de tintas. *Eclética química*, año/vol. 29, número 2. Universidad de Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, Brasil. 19-25.
- [35] Doménech X., Wilson F. y Litter M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". *CYTED*, La plata. 26. 8-15.