



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES EN NANOPARTÍCULAS DE COBRE EN ZnO

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN MATERIALES

Presenta

CARLOS ALBERTO CHÁVEZ SÁNCHEZ

HERMOSILLO, SONORA

SEPTIEMBRE 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Dedicatoria

A mis padres, ustedes que siempre me apoyaron incondicionalmente a lo largo de mi vida, les agradezco por su tiempo, cariño, paciencia y sobre todo por sus consejos que me hicieron la persona que hoy en día soy. Muchos años después, sus enseñanzas no terminan, y este nuevo logro es gracias a ustedes.

A mi familia, agradezco a dios por dame una maravillosa familia, la cual me ha demostrado su cariño, su amor, y su gran compañía cuando más lo necesito. Por ustedes hago mi esfuerzo para que estén orgullosos de mis metas.

A Leslie, quien me ha apoyado en el trayecto de mi carrera, impulsándome a lograr nuevas metas. A ti que me brindaste tu cariño a lo largo de mi vida.

Agradecimientos

Agradezco al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por el apoyo en el transcurso de mi carrera, así mismo por darme la preparación y conocimiento.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) por brindarme apoyo y darme la confianza de utilizar los equipos.

A mi directora de tesis, Dra. Diana Vargas Hernández por darme la oportunidad de realizar esta investigación, por sus enseñanzas a lo largo del desarrollo de mi tesis y por su paciencia, gracias.

A la Dra. Judith Celina Tánori Córdova por permitirme realizar este trabajo de investigación en las instalaciones del laboratorio de Nanomateriales.

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 mi compañero de laboratorio Alan German Acedo Mendoza por asesorarme con la parte experimental de mi investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Título	Página
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
RESUMEN.....	X
I. Introducción y Objetivos.....	3
I.1 Introducción.....	3
I.2 Objetivo General	6
I.2.1 Objetivos particulares.....	6
II. Antecedentes	7
II.1 Fotocatálisis Heterogénea	11
II.2 Mecanismo de degradación del naranja de metilo y azul de metileno	13
II.3 Modelo de pseudo primer orden.....	15
III. Metodología experimental.....	16
III.1 Reactivos	16
III.2 Preparación de fotocatalizadores.....	16
III.3 Pruebas Fotocatalíticas.....	17
IV. Resultados y Discusión	18
IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores.....	18
IV.1.1 Adsorción de N ₂ a 77 K.....	18
IV.1. 2 Difracción de Rayos X.....	19
IV.1.3 Reflectancia Difusa.....	21
IV.2 Estudios Fotocatalíticos	22
IV.2.1 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 25 °C.....	22
IV.2.2 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 35 °C.....	25
IV.2.3 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 45 °C.....	28
IV.2.4 Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno a 25 °C.....	31
IV.2.5 Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno a 35 °C.....	34
IV.2.6 Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno a 45 °C.....	37
V. Conclusiones y Recomendaciones.....	40

V.1 Conclusiones.....	40
V.2 Recomendaciones	41
Bibliografía.....	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
I.1	Catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.	4
II.1	Moléculas de colorantes utilizados a) naranja de metilo b) azul de metileno.	7
II.2	Proceso de degradación de una molécula mediante Fotocatálisis Heterogénea.	11
II.3	Mecanismo de degradación de naranja de metilo en ZnO.	13
III.4	Mecanismo de degradación de naranja de metilo en TiO ₂ .	14
III.1	a) Catalizadores a) sin calcinar Cu/ZnO y b) calcinado Cu/ZnO.	17
III.2	Reactor para realizar la fotocatalisis de colorantes.	17
IV.1	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores.	18
IV.2	Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.	20
IV.3	Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los fotocatalizadores.	21
IV.4	Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.	22
IV.5	Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores 25 °C	23
IV.6	Ln (C ₀ /C _t) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 25 °C.	24
IV.7	Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.	25
IV.8	Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores 35 °C	26

IV.9	Ln (C_0/C_t) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 35 °C.	26
IV.10	Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.	28
IV.11	Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores 45 °C	29
IV.12	Ln (C_0/C_t) contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 45 °C.	30
IV.13	Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.	31
IV.14	Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.	32
IV.15	Ln (C_0/C_t) contra tiempo para la fotodegradación de azul de metileno a 25 °C.	33
IV.16	Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.	34
IV.17	Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.	35
IV.18	Ln (C_0/C_t) contra tiempo para la fotodegradación de azul metileno a 35 °C.	35
IV.19	Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.	37
IV.20	Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.	38
IV.21	Ln (C_0/C_t) contra tiempo para la fotodegradación de azul de metileno o a 45 °C.	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
II.1	Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.	8
II.2	Potenciales Redox de agentes oxidantes.	9
II.3	Velocidad de reacción del radical hidroxilo en comparación al ozono con distintos compuestos orgánicos.	9
II.4	Procesos de oxidación avanzada.	10
III.1	Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores.	16
III.2	Reactivos utilizados para la degradación en el reactor	16
IV.1	Superficie específica de los fotocatalizadores.	19
IV.2	Tamaño de cristal por la ecuación Scherrer.	20
IV.3	Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 25 °C.	24
IV.4	Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 35 °C.	27
IV.5	Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 45 °C.	30
IV.6	Constante de pseudo primer orden en la degradación de azul de metileno a 25 °C.	33
IV.7	Constante de pseudo primer orden en la degradación de azul de metileno a 35 °C.	36
IV.8	Constante de pseudo primer orden en la degradación de azul de metileno a 45 °C.	39

RESUMEN

La contaminación de fuentes de agua por la actividad industrial representa un gran problema en la salud humana y organismos vivos. Con el paso del tiempo las industrias han utilizado materiales muy variados en sus características físicas y químicas, aumentando el grado de riesgo al entorno ecológico.

Para enfrentar este problema se han desarrollado distintos métodos de tratamiento tales como adsorción, coagulación y filtración por membranas, sin embargo, estos métodos requieren de otra etapa para eliminar colorantes y detergentes antes de ser reutilizada.

Por lo cual se han implementado nuevas alternativas que utilizan el poder disociativo de la luz sobre diversas moléculas para producir especies altamente oxidantes. A estos métodos se les conoce como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) y son muy eficientes para degradar moléculas orgánicas presentes en el agua. 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 heterogéneos para acelerar la reacción.

Los fotocatalizadores empleados en esta investigación fueron tres diferentes porcentajes de cobre (2.5, 5 y 7.5 %) soportados en óxido de zinc (ZnO), obtenidos por el método de impregnación a volumen incipiente.

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores se realizó por adsorción de N₂ a 77 K, difracción de rayos X y reflectancia difusa.

Los resultados de la caracterización indicaron presencia de nanopartículas de óxido de cobre en ZnO.

Los estudios de degradación fotocatalítica de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo en catalizadores de cobre en ZnO a 25, 35 y 45 °C mostraron eficacia en la degradación de estas moléculas. Se observó un 98 % de degradación de azul de metileno en 30 minutos en 5Cu/ZnO, mientras que un 98 % para el naranja de metilo a 90 minutos en 5Cu/ZnO.

En los catalizadores del 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO se observó un menor porcentaje de degradación en las moléculas orgánicas azul de metileno y naranja de metilo.

I. Introducción y Objetivos

I.1 Introducción

Los efluentes de la industria textil presentan un gran impacto sobre el medio ambiente, debido a la gran cantidad de agua residual generada por el alto contenido de materia orgánica y una fuerte coloración.

En la industria convencional se utiliza principalmente agua y productos químicos en sus procesos, en México pocas son las industrias que se encargan de tratar sus aguas residuales ya que estas se vierten directamente a ríos, provocando contaminación en el agua, la mayoría de los compuestos químicos no son capaces de degradarse por sí mismo. Estos son colorantes que permanecen en el agua e impiden que esta sea reutilizada [1].

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 [2], [3].

En general, las moléculas de los colorantes presentan estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, principalmente muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables [2].

Alrededor del 60 % de los colorantes usados en la industria textil son colorantes reactivos, los cuales se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, provocando tener mayor duración del color en el tejido, además de presentar en su estructura grupos azo, antraquinona o ftalocianina [4], [10].

Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos

compuestos, por lo que una alternativa más promisoría sería la oxidación química parcial o total [4], [5].

Los procesos de Oxidación Avanzada (POA) emplean el poder disociativo de luz sobre moléculas para producir especies con alto poder oxidante como el radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$. Estos métodos son capaces de producir la degradación de ciertos contaminantes presentes en efluentes industriales [2], [6].

Dentro de los POA se encuentra la oxidación fotocatalítica, el cual consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta (UV) y fotocatalizadores, habitualmente un semiconductor de banda ancha, debido a que absorbe la energía radiante y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, produciendo las reacciones de degradación y/o de eliminación de los contaminantes.

Además, se sabe que los orbitales moleculares de los semiconductores tienen una estructura de banda. En la fotocatalisis las bandas de interés son, la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB), que a su vez son separadas entre sí por una energía denominada “distancia energética entre bandas” (banda prohibida; E_g). Cuando iluminamos el semiconductor con luz ($h\nu$) de mayor energía que la distancia energética entre bandas, un electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia, como se esquematiza en la Figura I.1 y en el siguiente mecanismo (Ecuación 1-3) [7], [8], [9].

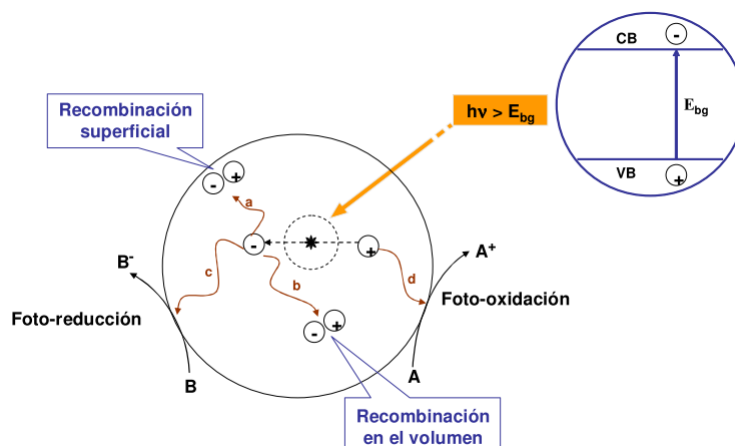
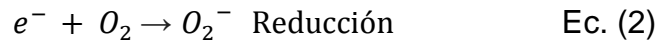
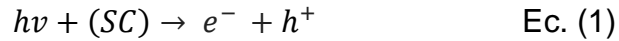


Figura I.1 Catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.



Los pares electrón-hueco creados, tienen una vida media de nanosegundos, en ese lapso de tiempo se separan y generan portadores de carga eléctrica que migran a la superficie del sólido donde reaccionan con agua y oxígeno adsorbidos (procesos c y d, de la figura I.1) para producir diversos tipos de radicales libres (O_2^{-} , $OH\bullet$), los cuales son altamente oxidantes y efectivos para descomponer completamente especies orgánicas o iones metálicos adsorbidos [7], [10], [11].

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie.

Muchos materiales pueden actuar como fotocatalizadores, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc; se excitan absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$).

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 eV) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 eV). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO_2 y ZnO , económico y estable biológica y químicamente. Es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($\lambda < 387 \text{ nm}$) [7].

I.2 Objetivo General

Estudiar la degradación fotocatalítica de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno en diferentes catalizadores de cobre soportados en ZnO.

I.2.1 Objetivos particulares

- Sintetizar diferentes fotocatalizadores de cobre soportado en ZnO 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.

II. Antecedentes

La producción mundial de colorantes sintéticos para las industrias textiles, alimenticias y farmacéuticas es del orden de 90 millones de kg al año, donde principalmente el colorante más utilizado es el naranja de metilo, el cual es de tipo azo que en su estructura molecular tiene uno o más grupos (-N=N-), que es la parte de la molécula que produce color, además están en asociación con uno o más sistemas aromáticos, el cual es utilizado para cubrir la demanda de fabricación de algodón con colores brillantes (Figura II.1 a). Otro colorante utilizado es el azul de metileno que pertenece al grupo tiazóicos (Figura II.1 b), son considerados como intermedios para la fabricación de otros colorantes, ya que por sí solo el tiazol no es una sustancia coloreada, sin embargo, el color se presenta cuando se combina con uno o más grupos bencénicos [6], [1], [12].

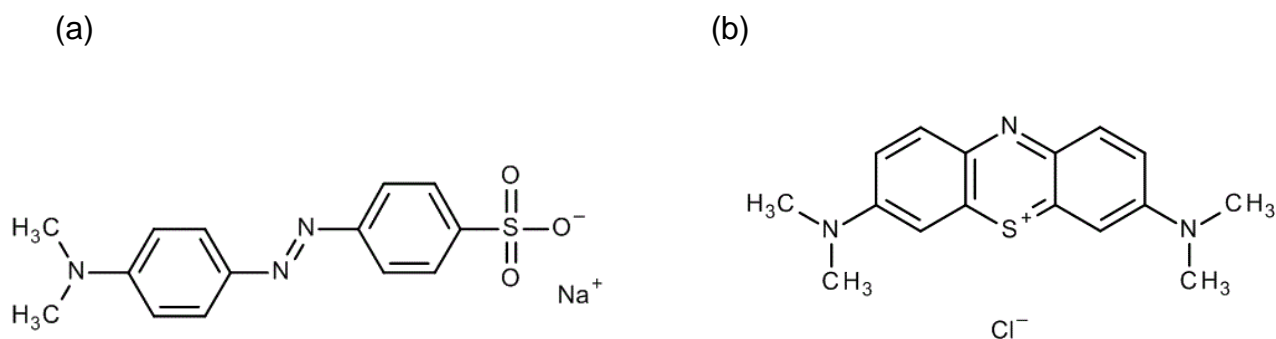


Figura II.1 Moléculas de colorantes (a) naranja de metilo y (b) azul de metileno.

Se ha demostrado que estos colorantes sintéticos no son biodegradables cuando están presentes en el agua debido a su solubilidad, es decir, para el naranja de metilo y para el azul de metileno es 5 y 50 g/L, respectivamente, es por ello por lo que se han utilizado distintas técnicas para su degradación, las cuales se dividen en físicos, químicos y biológicos de acuerdo a la Tabla II.1 [13], [14].

Tabla II.1. Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.

Tratamientos físicos	Tratamientos químicos	Tratamientos biológicos
Arrastre con aire	Catálisis	Lodos activados
Adsorción 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		

La aplicación de estos métodos no siempre produce una remoción del 100 % del contaminante, es por ello que se ocupa hacer un post tratamiento para una completa remoción, en el cual se utiliza un tratamiento biológico, que básicamente tiene en común la utilización de microorganismos para llevar a cabo la eliminación de componentes solubles en el agua [15].

Sin embargo, el tratamiento químico mediante ozonólisis, catalogado como un proceso de oxidación, permite la eliminación de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos mediante la generación de moléculas de ozono (O_3), que es una especie oxidante. Las reacciones con ozono se pueden producir mediante descargas eléctricas, que consiste en pasar oxígeno en forma gaseosa a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y un hueco de descargas. Se aplica un voltaje a los electrodos, causando que un electrón fluya a través del hueco de descargas. Esos electrones suministran la energía para disociar las moléculas de oxígeno, produciéndose así la formación de ozono [16].

Por otro lado, el coste inicial del equipamiento es alto y los generadores requieren mucha energía, además de que el ozono en el sistema de distribución es de 25 minutos a temperatura ambiente.

Ante esta situación, se han investigado en los últimos años nuevas técnicas de oxidación, denominadas Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [15].

Los POA son aquellos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH• ya que presenta un gran poder oxidante debido a su elevado potencial Redox de 2.80 V (Tabla II.2).

Tabla II.2 Potenciales Redox de agentes oxidantes [17].

Especie	Fórmula	E° (V,25°C)
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	OH•	2.80
Oxígeno atómico	O ₂	2.42
Ozono	O ₃	2.07
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	1.78
Radical perhidroxilo	HO	1.70
Permanganato	MnO ₄	1.68
Dióxido de cloro	ClO ₂	1.57
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Bromo	Br	1.09

La eficiencia de esta técnica se debe en gran medida a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidad de oxidación superior, que otros métodos de oxidación (ozonólisis) como lo muestra la Tabla II.3 [7].

Tabla II.3 Velocidad de reacción del radical hidroxilo en comparación al ozono con distintos compuestos orgánicos [7].

Compuesto	OH•	O₃
Alquenos clorados	10 ⁹ - 10 ¹¹	10 ⁻¹ - 10 ³
Fenoles	10 ⁹ - 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1 - 10 ²
Cetonas	10 ⁹ - 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ - 10 ⁹	10 ⁻² - 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Los POA se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. El proceso fotoquímico se basa en función de radiación luminosa para la generación de radicales, mientras que el proceso no fotoquímico 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 [17].

Algunas de las ventajas de utilizar estas nuevas tecnologías, para el tratamiento de aguas residuales industriales son:

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.
- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción [17].

En la Tabla II.4 se indican alguno de los procesos más utilizados actualmente.

Tabla II.4 Procesos de oxidación avanzada [7].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización con H_2O_2/O_3 • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiolisis y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica y ultrasonidos • Oxidación en agua sub y supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta de vacío • UV/H_2O_2 • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea: <ul style="list-style-type: none"> - Con semiconductores - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición

II.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un método usado para descontaminación o desinfección de aguas, en la actualidad se considera como una de las nuevas Tecnologías de Oxidación Avanzada para los tratamientos de purificación de aire y agua [18], [8].

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido-catalítico, por lo general un semiconductor el cual absorbe energía radiante (visible o ultravioleta) y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, se producen las reacciones de degradación y/o eliminación de los contaminantes.

Cuando un catalizador semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros metálicos) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de su banda prohibida (E_g), ocurre una absorción de fotones provocando la excitación de los electrones que se encuentran en la banda de valencia, en la cual el electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia, como se muestra en la figura II.2 [9].

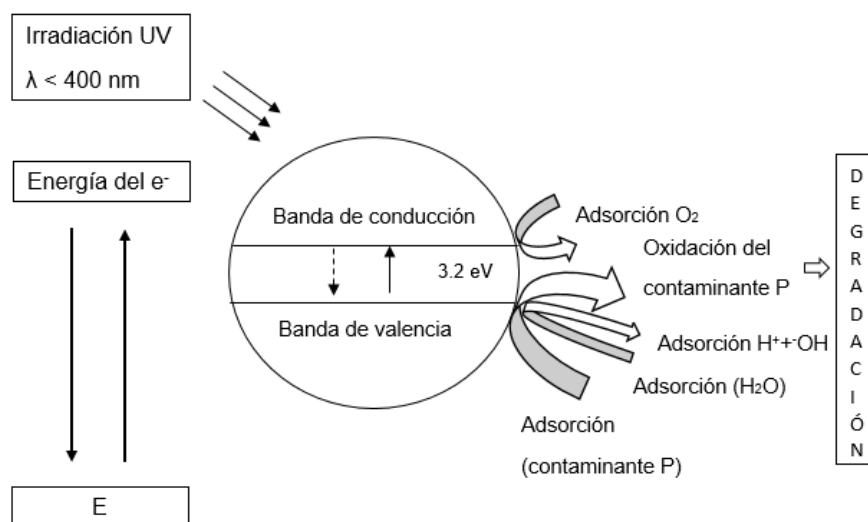


Figura II.2 Proceso de degradación de una molécula mediante Fotocatálisis Heterogénea.

Dentro de los catalizadores utilizados son nanopartículas de óxidos metálicos que están soportados en la superficie de un óxido (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO y CeO_2). Los pretratamientos que se hacen a los catalizadores, tales como la calcinación y reducción, son un factor importante ya que afectan a la actividad catalítica final y/o a la estabilidad del catalizador [19].

II.2 Mecanismo de degradación del naranja de metilo y azul de metileno

Las posibles vías de degradación para del naranja de metilo se presentan en la figura II.3. Los esquemas ilustran los dos mecanismos de degradación basados en el ataque fotolítico al grupo dimetil-amino y por el ataque de radicales hidroxilo a los anillos aromáticos [20].

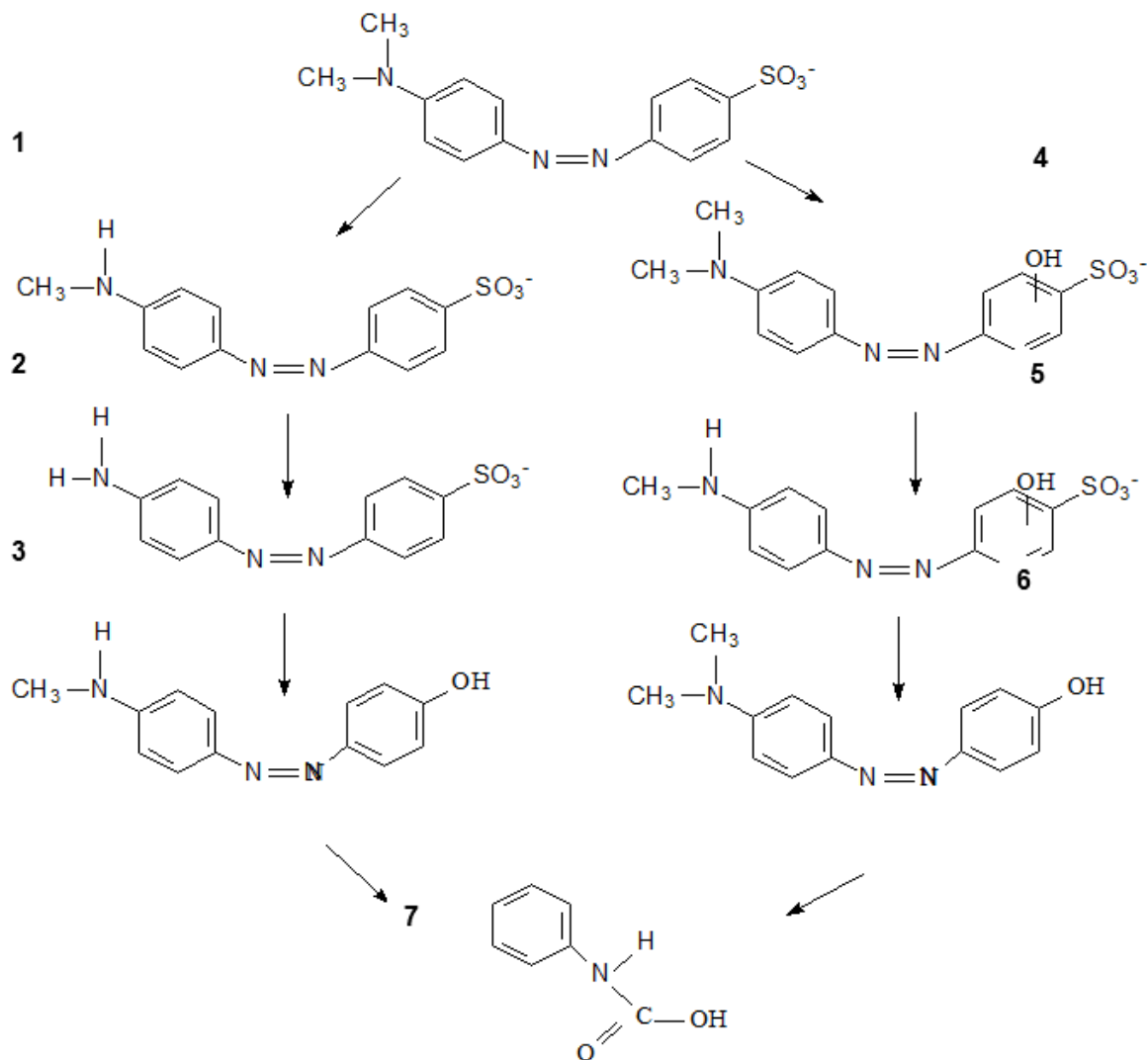


Figura II.3 Mecanismo de degradación de naranja de metilo en ZnO.

El mecanismo de la degradación fotocatalítica en azul de metileno en TiO_2 bajo irradiación UV del azul fue descrito por Houas y colaboradores (Figura II.4) [21], donde la molécula del colorante se oxida hasta una mineralización casi completa de carbono y de heteroátomos de nitrógeno y azufre (CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2+}).

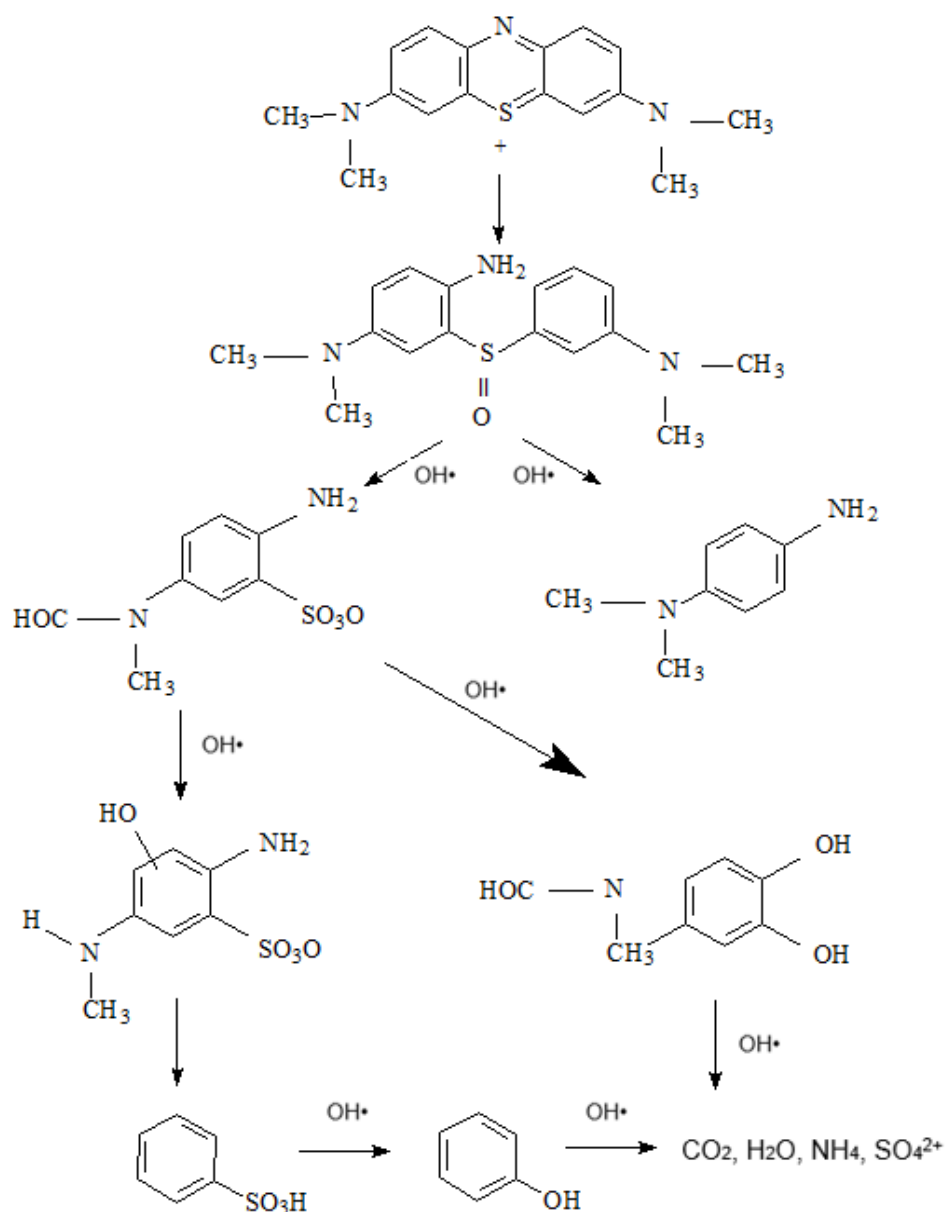


Figura II.4 Mecanismo de degradación de azul de metileno en TiO_2 .

II.3 Modelo de pseudo primer orden

La expresión cinética para los procesos catalíticos heterogéneos más usada es el modelo de pseudo primer orden (Ec.4), que describe el comportamiento cinético de la constante de velocidad de la reacción de degradación del colorante.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} t \quad \text{Ec. (4)}$$

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

Cuando la concentración química C_0 es muy pequeña la ecuación anterior se puede simplificar a una ecuación de primer orden:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} t \quad \text{Ec. (5)}$$

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 de velocidad [22].

III. Metodología experimental

III.1 Reactivos

Para la preparación de los precursores de los catalizadores se han utilizado los siguientes reactivos (Tabla III.1).

Tabla III.1 Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Sumistrador
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	99.9%	Sigma-Aldrich
Óxido de Zinc	ZnO	99.9%	Sigma-Aldrich

Para el estudio de la actividad fotocatalítica, los reactivos utilizados para su degradación son los siguientes (Tabla III.2).

Tabla III.2 Reactivos utilizados para la degradación en el reactor.

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

III.2 Preparación de fotocatalizadores

Los fotocatalizadores se obtuvieron por el método de impregnación a volumen incipiente. Previamente se determinó el volumen requerido de agua en un gramo de óxido de zinc. Una vez conocido el volumen (450 μL) se preparó una disolución de sal cobre, la cual se añadió lentamente sobre el soporte.

Una vez finalizado el proceso de impregnación, la mezcla se deja secar durante 8 horas a una temperatura de 45 °C (Figura III.2 a) y después se calcina a una temperatura de 450 °C durante 6 horas (Figura III.2 b).

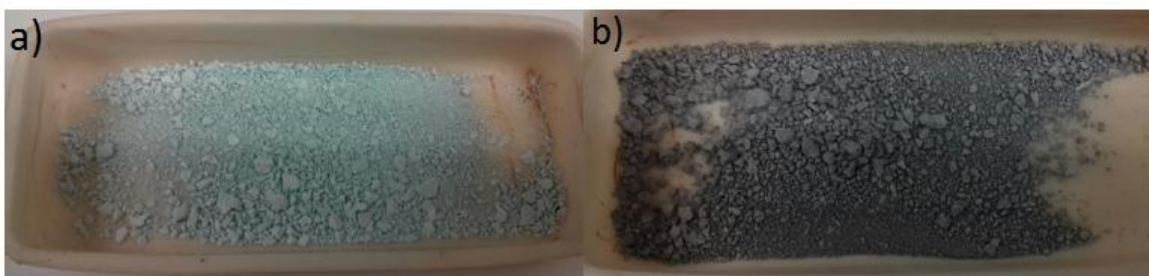


Figura III.1 Catalizadores a) sin calcinar Cu/ZnO y b) calcinado Cu/ZnO.

III.3 Pruebas Fotocatalíticas

Los experimentos de degradación de colorantes se realizaron bajo condiciones aeróbicas en un reactor construido en vidrio Pyrex (Figura III.2). El reactor se llena con 450 mL de una solución acuosa de colorante y en esta solución se dispersa el catalizador. La reacción se deja en obscuridad durante 30 minutos y en constante agitación, una vez transcurrido este tiempo, se enciende la lámpara UV de mercurio a 125 W (50 mW/cm^2) y periódicamente se retiran alícuotas de la mezcla de reacción.

Para analizar la concentración del colorante se determina mediante un espectrofotómetro UV-Vis, midiendo el máximo de absorbancia en la longitud de onda de 291 y 463 nm para el azul de metileno y naranja de metilo, respectivamente.



Figura III.2 Reactor para realizar la fotocatalisis de colorantes.

IV. Resultados y Discusión

IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores

IV.1.1 Adsorción de N₂ a 77 K

En la Figura IV.1 se observan los resultados del análisis textural por isothermas de adsorción-desorción de N₂ de ZnO y los catalizadores de cobre soportados en ZnO. Las isothermas N₂ de los catalizadores son de tipo IV según la clasificación BDDT típica de los adsorbentes mesoporosos como lo es el ZnO, con un ciclo de histéresis tipo H3 la cual es asociada a materiales formados por agregados de partículas planas, con poros en forma de plato.

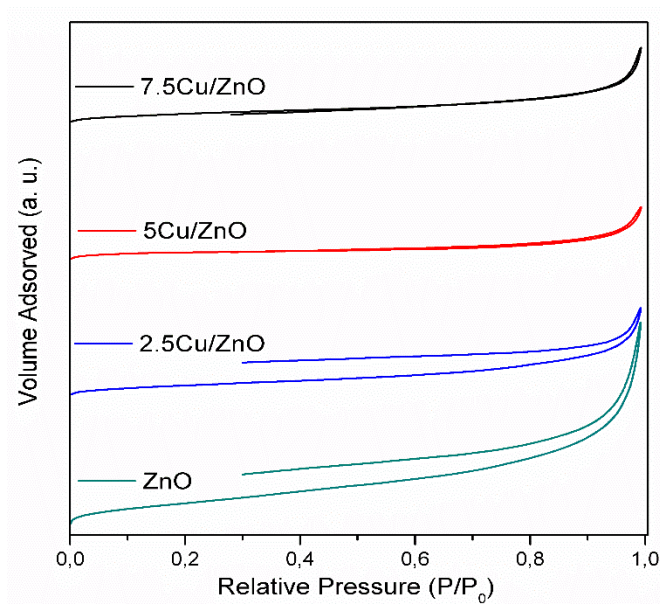


Figura IV.1 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los fotocatalizadores.

En la Tabla IV.1 se observan los parámetros texturales de las muestras, es decir, la superficie específica BET (Braunauer, Emmett y Teller), puede observarse que la incorporación de cobre en ZnO, provoca una disminución en la superficie específica del ZnO con el incremento de cobre soportado en él, además se observa el diámetro del poro (dp) y su volumen (Vp).

Tabla IV.1 Superficie específica de los fotocatalizadores.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	dp (nm)	Vp (cm ³ /g)
ZnO	5.71	6.63	0.0094
2.5Cu/ZnO	2.41	6.75	0.0040
5Cu/ZnO	1.66	5.47	0.0022
7.5Cu/ZnO	2.09	6.05	0.0031

IV.1. 2 Difracción de Rayos X

En la figura IV.2 se muestran los patrones de difracción del ZnO, 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO lo cual se muestran los siguientes cambios: los picos que se encuentran en el $2\theta = 31.785^\circ$, 34.405° , 47.496° , 56.540° , 62.919° , 66.382° , 67.943° , 69.165° , 72.628° y 77.041° que corresponden a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), y (202) respectivamente son los presentando en la fase cristalina hexagonal [JCPDS No. 01-080-0074] típica del ZnO en la fase wurtzita, y los picos presentes en el $2\theta = 35.519^\circ$, 38.688° , 48.686° , 53.494° , 58.254° , 61.499° , 66.375° , 67.938° y 72.533° que corresponden a los planos (002), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (113) y (311) respectivamente son los presentes en la fase cristalina monoclinica [JCPDS No. 00-045-0937] correspondiente al CuO tenorita.

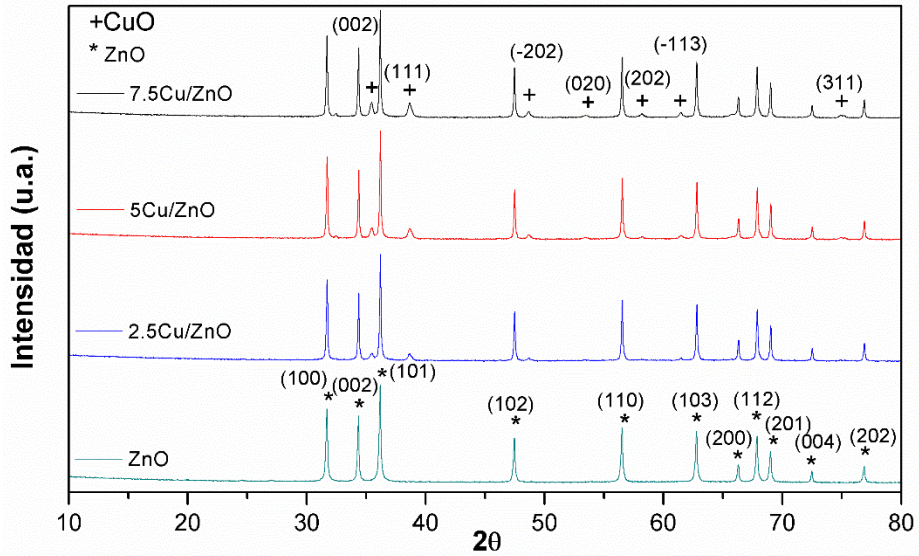


Figura IV.2. Difracción de rayos X de los fotocatalizadores.

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.

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

Dónde τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), K es un factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la línea que se amplía a la mitad de la intensidad máxima, y θ es el ángulo de Bragg.

Tabla IV.2 Tamaño de cristal por la ecuación Scherrer.

Fotocatalizador	Tamaño de cristal (nm)
ZnO	142.77
2.5Cu/ZnO	134.62
5.0Cu/ZnO	70.88
7.5Cu/ZnO	75.00

IV.1.3 Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) de los fotocatalizadores de xCu/ZnO se presentan en la figura IV.3 para obtener los valores de la energía de banda prohibida (E_g). El E_g 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_g para 2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO son 1.39, 1.35 y 1.31 eV, respectivamente.

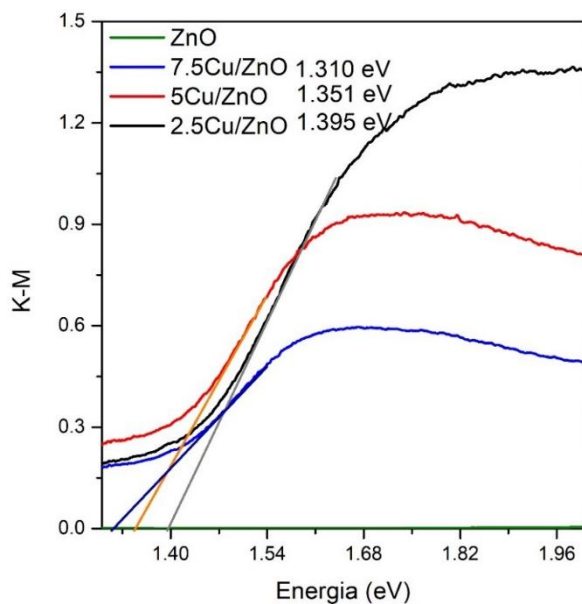


Figura IV.3 Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los fotocatalizadores.

IV.2 Estudios Fotocatalíticos

IV.2.1 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 25 °C

Se estudió el efecto de la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo con respecto al tiempo a temperaturas distintas (25, 35 y 45 °C) durante un periodo de 90 minutos empleando fotocatalizadores de diferentes porcentajes de óxido de cobre en ZnO (2.5Cu/ZnO, 5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO).

En la Figura IV.4 se observa la degradación del 98 % en el naranja de metilo a 25 °C a 60 minutos en el fotocatalizador del 5Cu/ZnO, esto puede ser debido al tamaño menor de cristalito de las nanopartículas de cobre en ZnO (Tabla IV.2) y posiblemente debido a una mejor dispersión en el soporte. Mientras que para los fotocatalizadores a 2.5 y 7.5 % en cobre, se logra el mismo porcentaje de degradación a un tiempo mayor de 90 minutos.

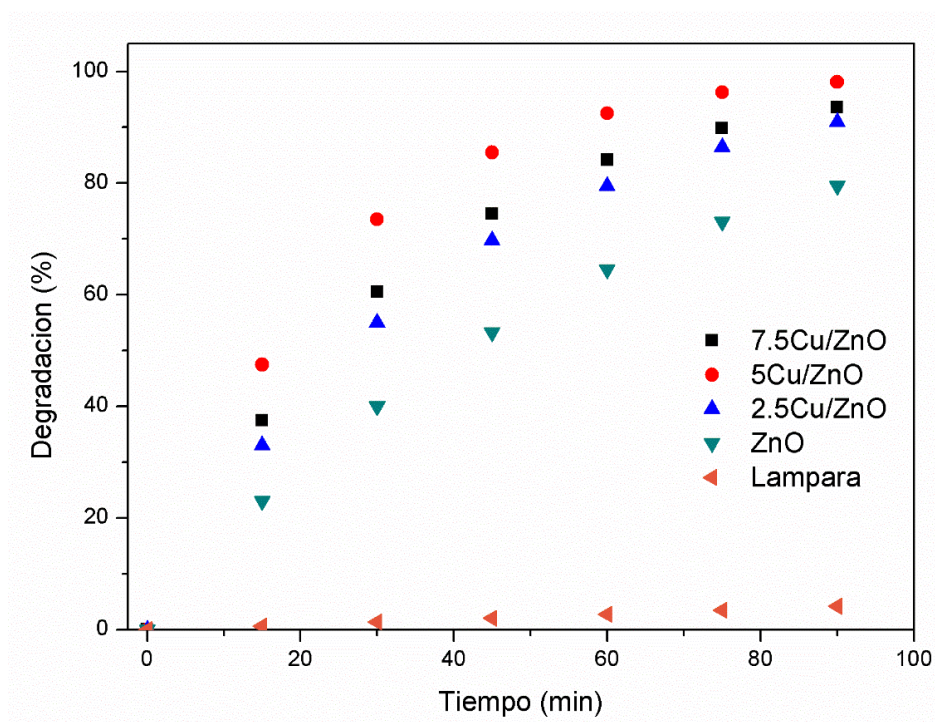


Figura IV.4 Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.

En la Figura IV.5 se muestra la relación entre la concentración del colorante y el tiempo de reacción, se observa que hay una mayor disminución del colorante con el incremento de la carga de cobre en el ZnO hasta el 5 % de metal mientras que con un aumento de cobre no hay una degradación mayor del colorante (7.5Cu/ZnO) puede ser debido a la falta de centros catalíticos por la obstrucción de los poros por las nanopartículas de cobre.

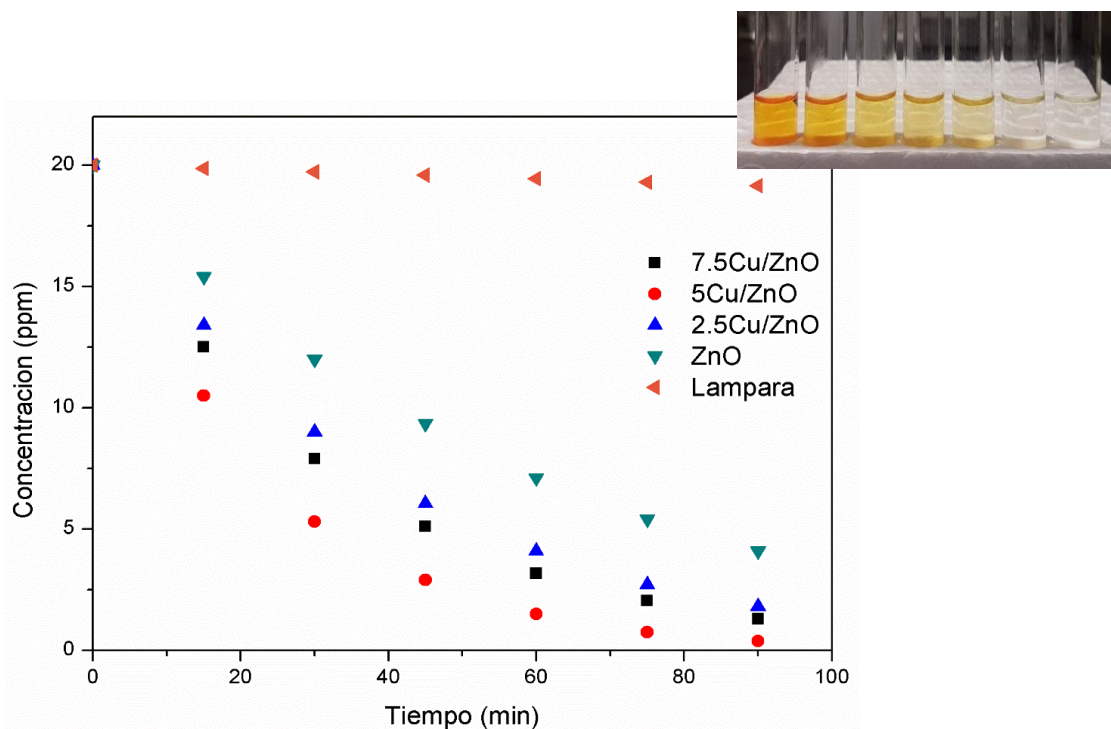


Figura IV.5 Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.

En la Figura IV.6 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo para determinar la constante de velocidad (K_{app}) a partir de la pendiente de la recta obtenida.

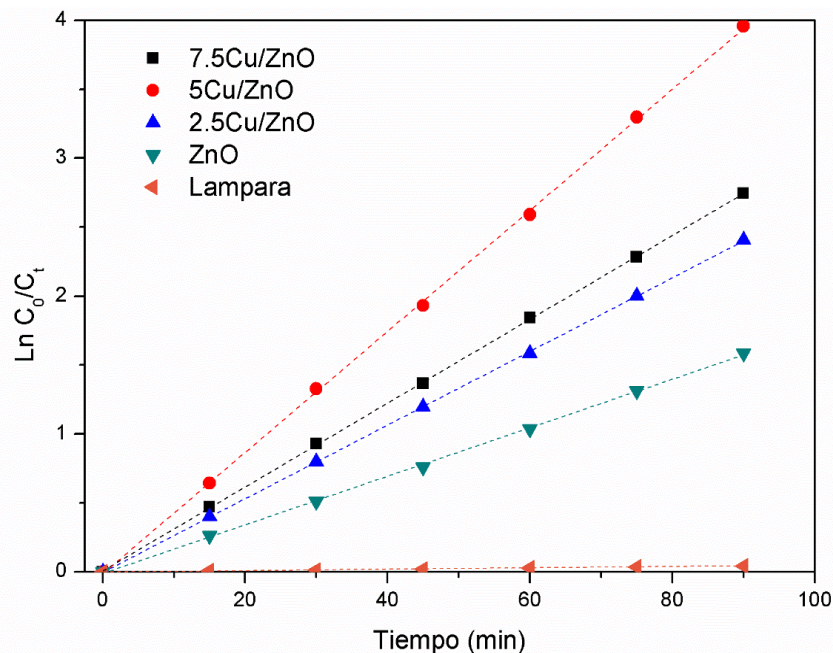


Figura IV.6 $\ln (C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 25 °C.

En la tabla IV.3 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo obtenido del ajuste cinético del modelo (Figura IV.6), observándose una mayor constante de velocidad de 0.0439 min^{-1} en 5Cu/ZnO en comparación con los demás fotocatalizadores. Este resultado es mejor a lo observado por Gupta y colaboradores en la degradación de naranja de metilo en nanopartículas de platino donde la constante de velocidad es 0.0029 min^{-1} [23].

Tabla IV.3 Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 25 °C.

Muestra	$K_{app} (\text{min}^{-1})$
Lámpara	0.005
ZnO	0.0176
2.5Cu/ZnO	0.0267
5Cu/ZnO	0.0439
7.5Cu/ZnO	0.0304

IV.2.2 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 35 °C

En la Figura IV.7 se observa la degradación fotocatalítica del naranja de metilo a 35 °C, al igual que el estudio realizado a 25 °C se observa que la muestra del 5Cu/ZnO presenta una degradación del colorante a un tiempo de 60 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.

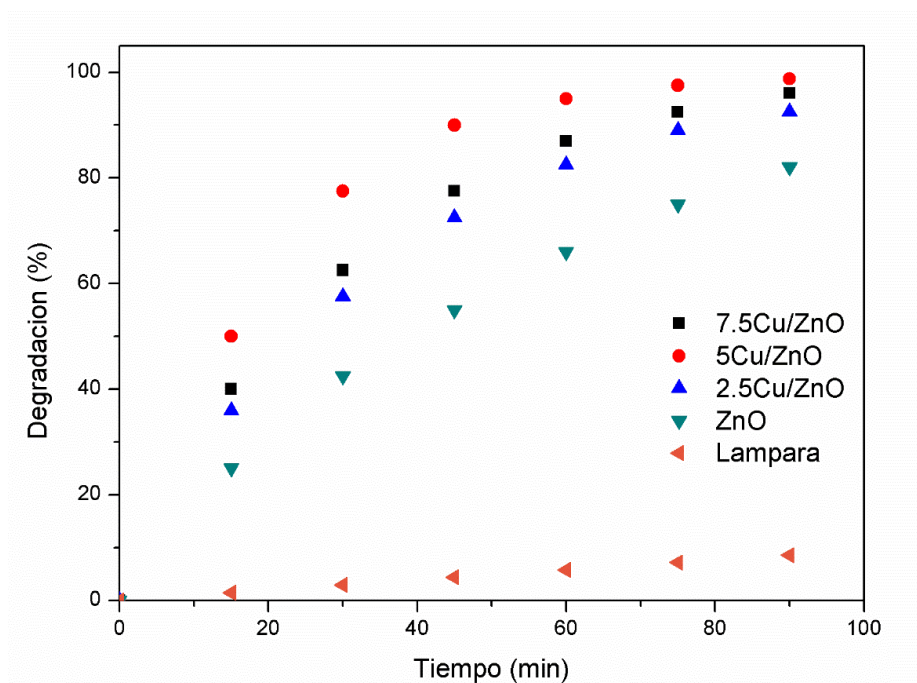


Figura IV.7 Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.

En la Figura IV.8 se muestra cómo va disminuyendo la concentración del colorante con respecto al tiempo siendo mayor en el fotocatalizador de 5Cu/ZnO, resultado similar a lo observado (Figura IV.5).

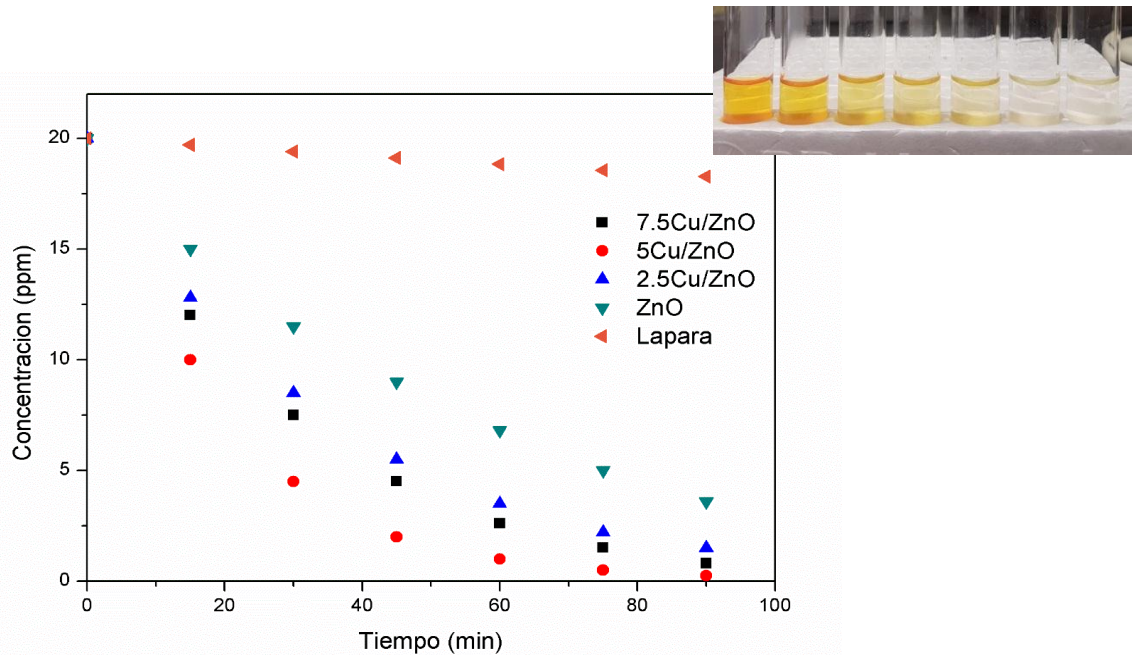


Figura IV.8 Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores 35 °C.

En la Figura IV.9 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 35 °C para determinar K_{app} a partir de la pendiente de la recta obtenida.

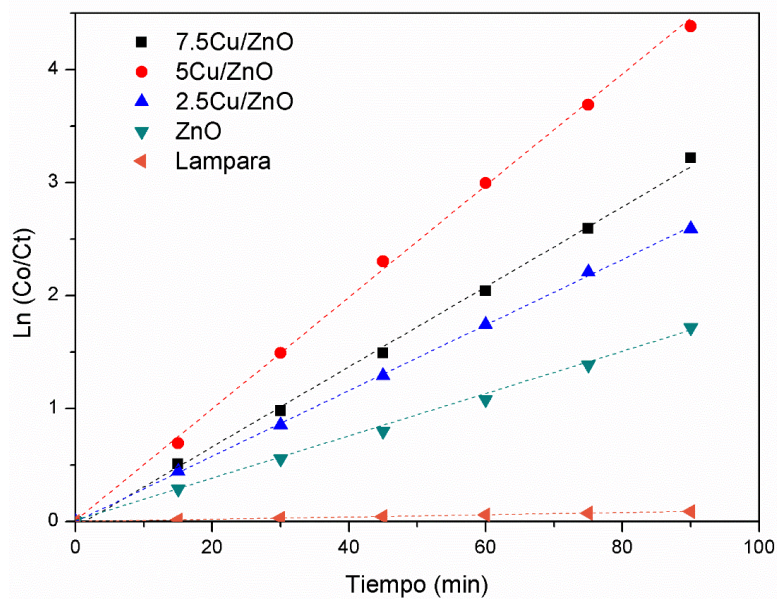


Figura IV.9 $\ln(C_o/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 35 °C.

En la Tabla IV.4 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del colorante a 35 °C. La constante de velocidad para 5Cu/ZnO es 0.0494 min⁻¹ mayor en comparación con los demás fotocatalizadores (ZnO, 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO). Este resultado es mejor a lo observado por Gupta y colaboradores en la degradación de naranja de metilo en nanopartículas de oro donde la constante de velocidad es 0.0049 min⁻¹ [23].

Tabla IV.4 Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 35 °C.

Muestra	K_{app} (min⁻¹)
Lámpara	0.001
ZnO	0.0187
2.5Cu/ZnO	0.0290
5Cu/ZnO	0.0494
7.5Cu/ZnO	0.0354

IV.2.3 Degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo a 45 °C

En figura IV.10 se presenta la degradación del naranja de metilo 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 98 % del colorante obteniendo a 60 minutos a esta temperatura para el caso del fotocatalizador del 5Cu/ZnO.

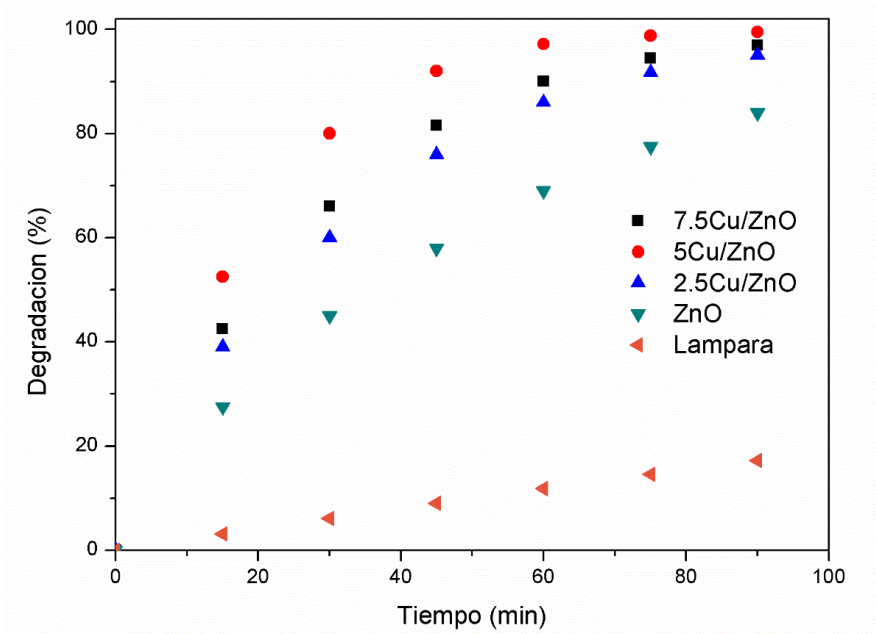


Figura IV.10 Porcentaje de degradación de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.

En la Figura IV.11 se muestra la disminución de la concentración del colorante con respecto al tiempo, se observa que la concentración del colorante disminuye mayormente en el 5Cu/ZnO, resultado similar a lo observado en la temperatura de 25 y 35 °C.

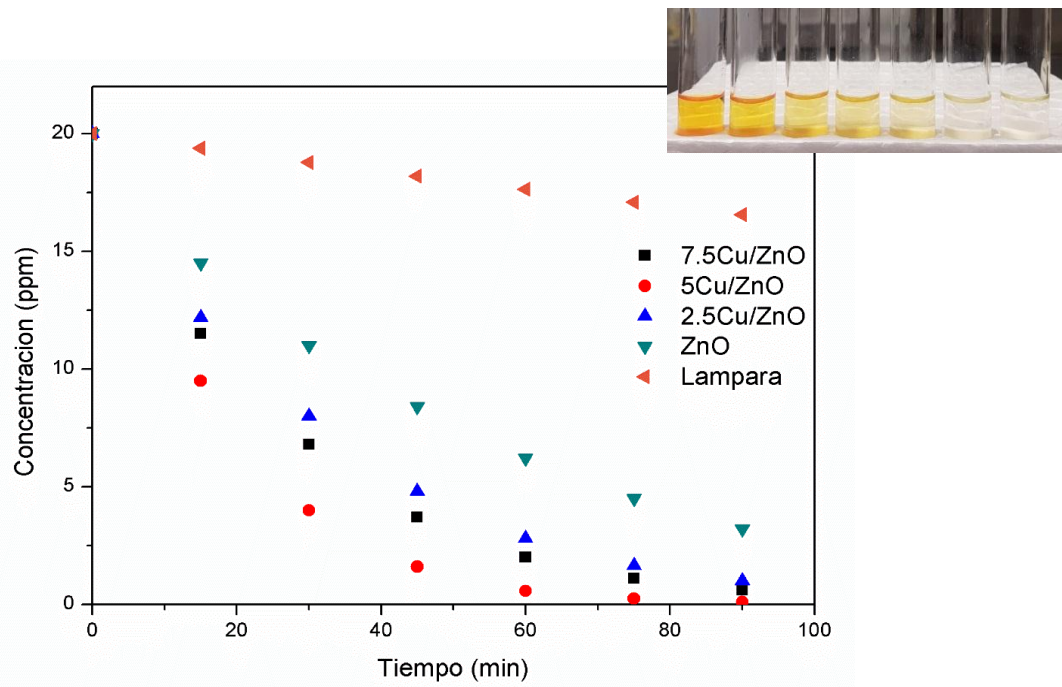


Figura IV.11 Porcentaje de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.

En la Figura IV.12 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a 45 °C para determinar K_{app} a partir de la pendiente de la recta obtenida.

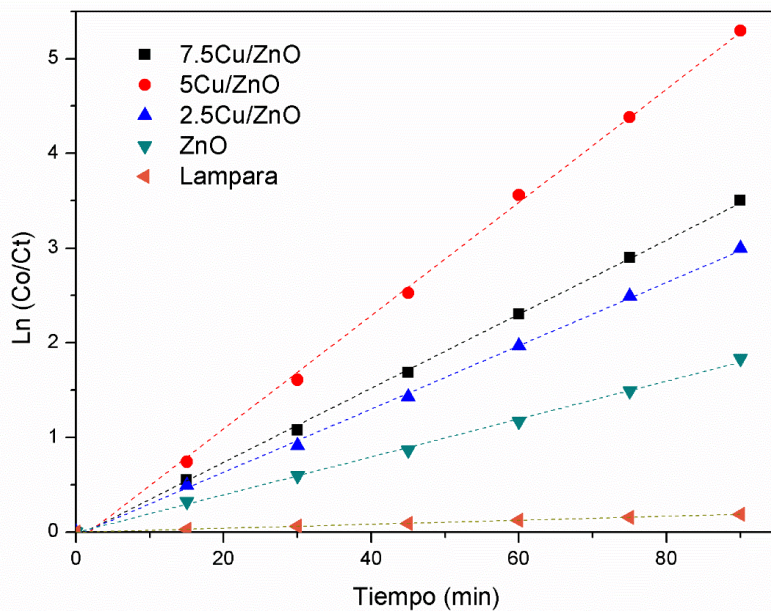


Figura IV.12 $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo a 45 °C.

En la Tabla IV.5 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del colorante a 45 °C. La constante de velocidad para 5Cu/ZnO es 0.0598 min⁻¹ es mayor en comparación con los demás fotocatalizadores (ZnO, 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO) y con las demás temperaturas estudiadas. Esto puede ser debido a que si aumentamos la temperatura, las moléculas poseerán mayor energía cinética y, consecuentemente, se moverán más rápido. Así, la posibilidad de chocar con otra molécula aumenta notablemente. Por lo tanto, podemos establecer que un aumento de la temperatura produce, necesariamente, un aumento de la velocidad de la reacción.

Tabla IV.5 Constante de pseudo primer orden en la degradación de naranja de metilo a 45 °C.

Muestra	K_{app} (min⁻¹)
Lámpara	0.0021
ZnO	0.02
2.5Cu/ZnO	0.0334
5Cu/ZnO	0.0598
7.5Cu/ZnO	0.0391

IV.2.4 Degradación fotocatalítica de Azul de Metileno a 25 °C

Se realizó el estudio de degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno con los mismos fotocatalizadores empleados en el estudio de la degradación del colorante naranja de metilo para conocer su comportamiento de degradación a las temperaturas de 25, 35 y 45 °C.

En la Figura IV.13 se presenta la degradación del azul de metileno a 25 °C, se observa que aun tiempo de 30 minutos después de iniciar el experimento la molécula fue degradada completamente en el 5Cu/ZnO, mientras que la molécula del naranja de metilo fue a un tiempo de 90 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.

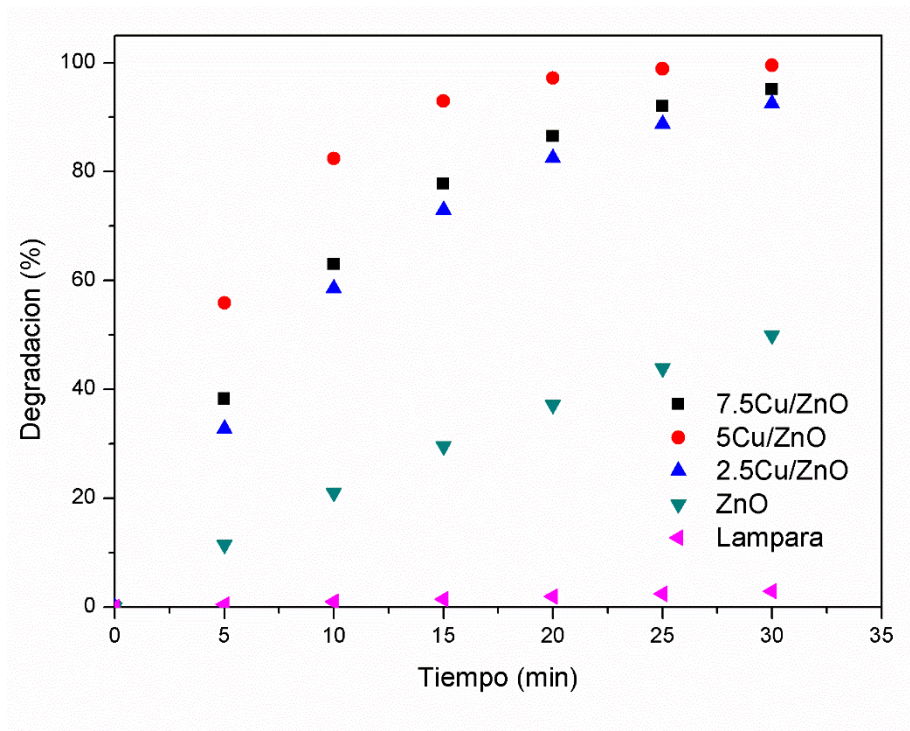


Figura IV.13 Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.

En la Figura IV.14 se muestra la relación entre la concentración del colorante y el tiempo de reacción, se observa que hay una mayor disminución del colorante con el incremento de la carga de cobre en el ZnO hasta el 5 % de metal mientras que con un aumento de cobre no hay una degradación mayor del colorante (7.5Cu/ZnO) puede ser debido a la falta de centros catalíticos por la obstrucción de los poros por las nanopartículas de cobre.

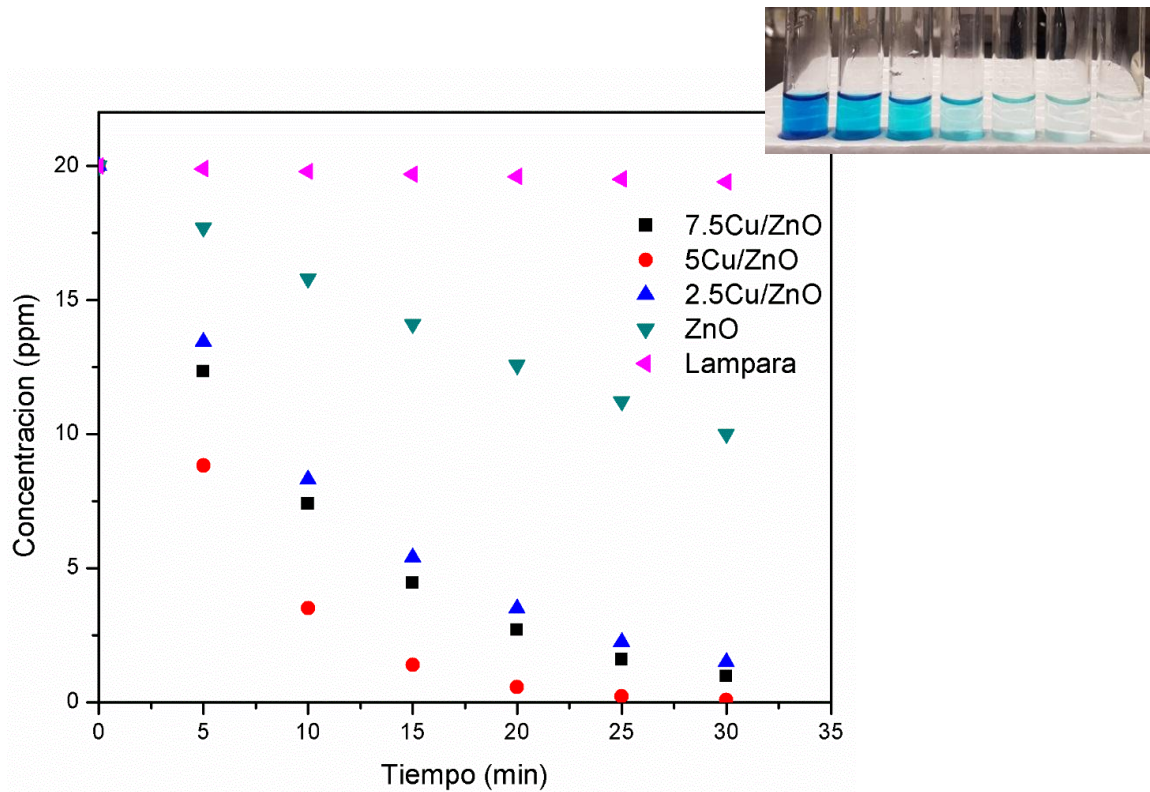


Figura IV.14 Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 25 °C.

En la Figura IV.15 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de azul de metileno para (K_{app}) a partir de la pendiente de la recta obtenida

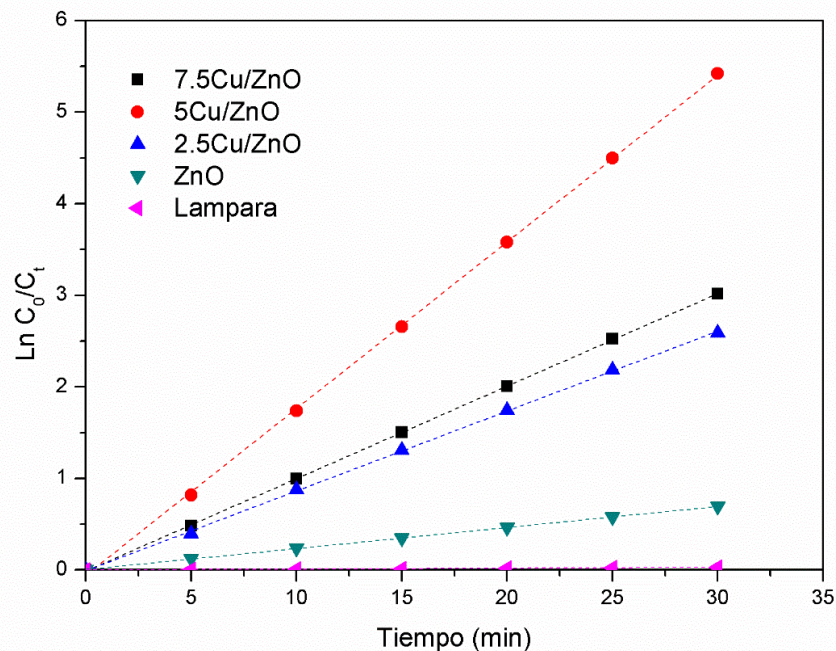


Figura IV.15 $\ln (C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de azul de metileno a 25 °C.

En la Tabla IV.6 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del colorante a 25 °C. La constante de velocidad para 5Cu/ZnO es 0.1819 min^{-1} es mayor en comparación con los demás fotocatalizadores (ZnO, 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO).

Tabla IV.6 Constante de pseudo primer orden en la degradación azul de metileno a 25 °C.

Muestra	$K_{app} (\text{min}^{-1})$
Lámpara	0.001
ZnO	0.023
2.5Cu/ZnO	0.0872
5Cu/ZnO	0.1819
7.5Cu/ZnO	0.101

IV.2.5 Degradación 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/ZnO presenta una degradación del colorante a un tiempo de 25 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 similar en el estudio del colorante de naranja de metilo.

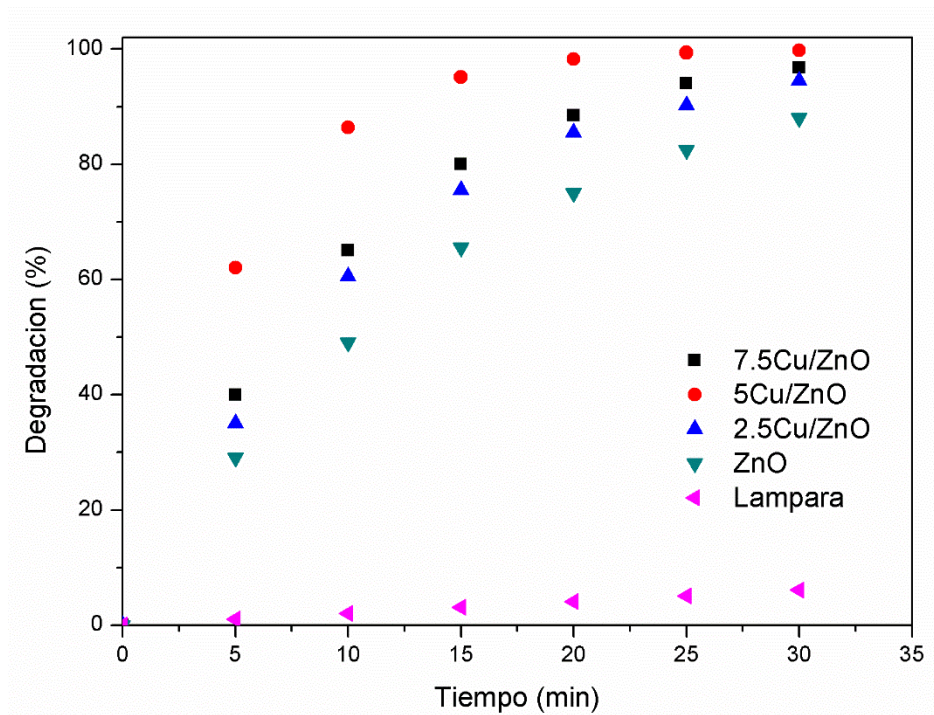


Figura IV.16 Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.

En la Figura IV.17 se muestra cómo va disminuyendo la concentración del colorante con respecto al tiempo siendo mayor en el fotocatalizador de 5Cu/ZnO.

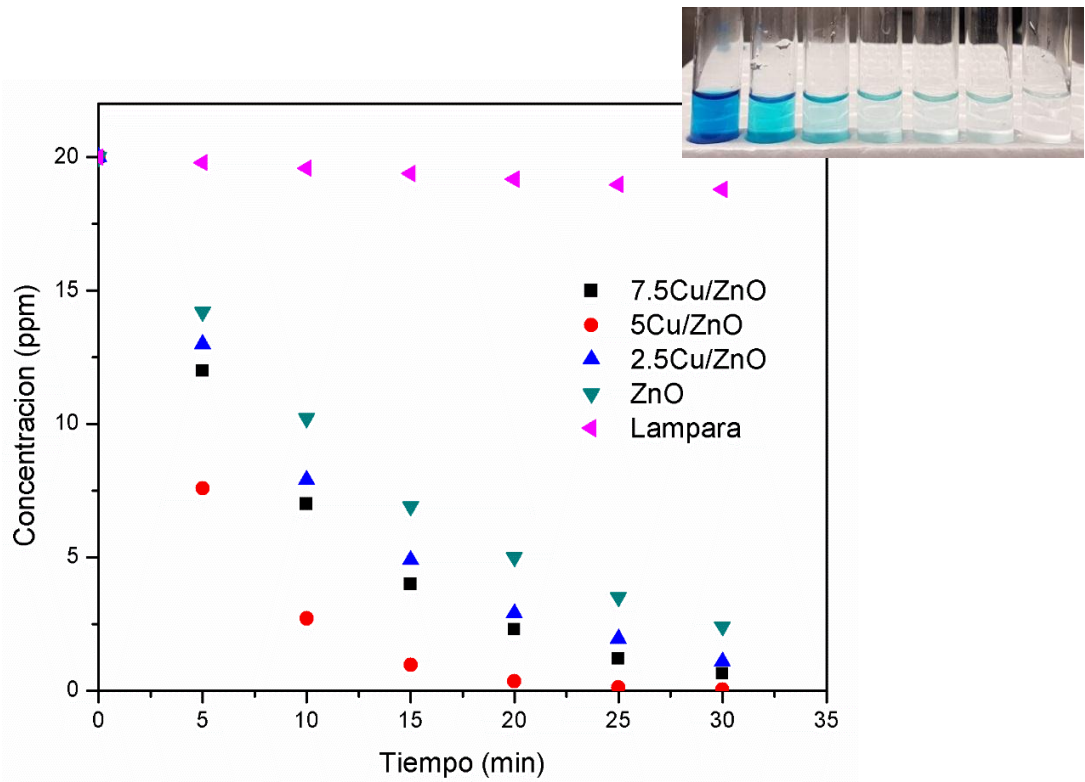


Figura IV.17 Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 35 °C.

En la Figura IV.18 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de azul de metileno a 35°C para determinar K_{app} .

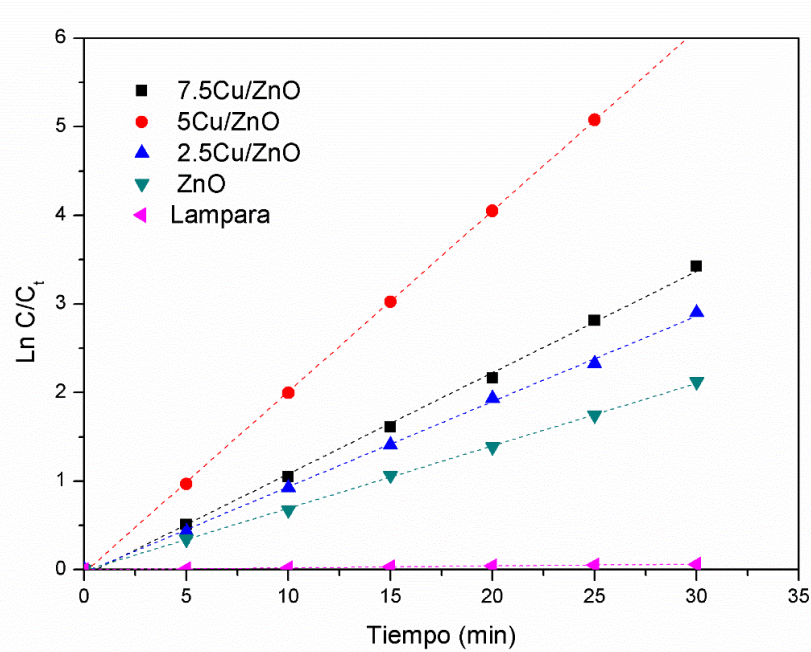


Figura IV.18 $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de azul metileno a 35 °C.

En la Tabla IV.7 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del colorante a 35 °C. La constante de velocidad para 5Cu/ZnO es 0.2042 min⁻¹ es mayor en comparación con los demás fotocatalizadores (ZnO, 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO).

Tabla IV.7 Constante de pseudo primer orden en la degradación de azul de metileno a 35 °C.

Muestra	K_{app} (min⁻¹)
Lámpara	0.0021
ZnO	0.0705
2.5Cu/ZnO	0.0964
5Cu/ZnO	0.2042
7.5Cu/ZnO	0.1143

IV.2.6 Degradación 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 98 % del colorante obteniendo a un tiempo de 30 minutos a esta temperatura.

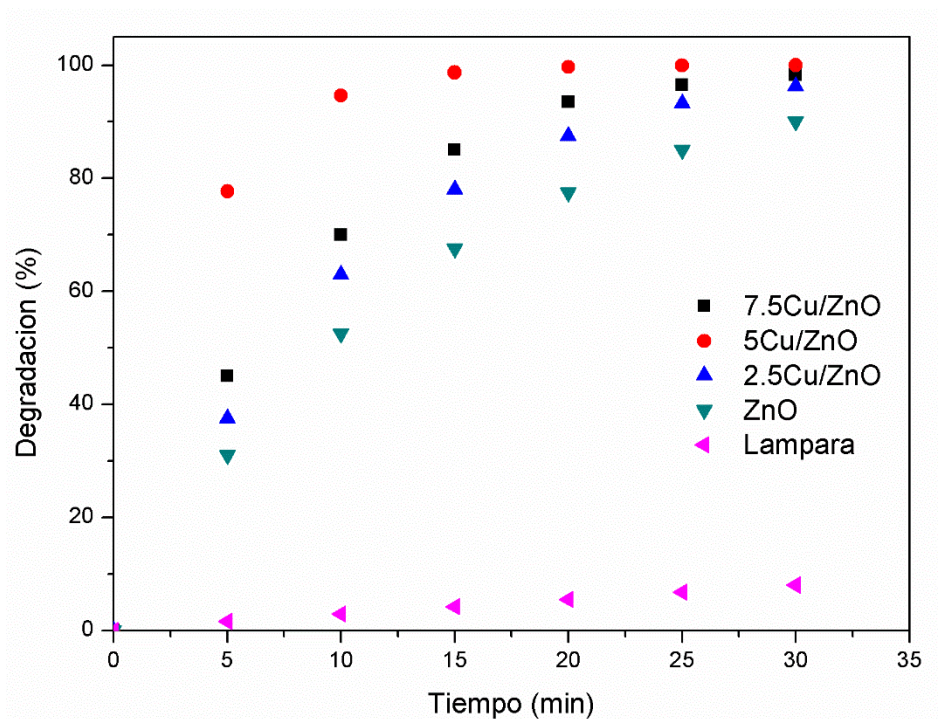


Figura IV.19 Porcentaje de degradación de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.

En la Figura IV.20 se muestra la disminución de la concentración del colorante con respecto al tiempo, se observa que la concentración del colorante disminuye mayormente en el 5Cu/ZnO, resultado similar a lo observado en la temperatura de 25 y 35 °C.

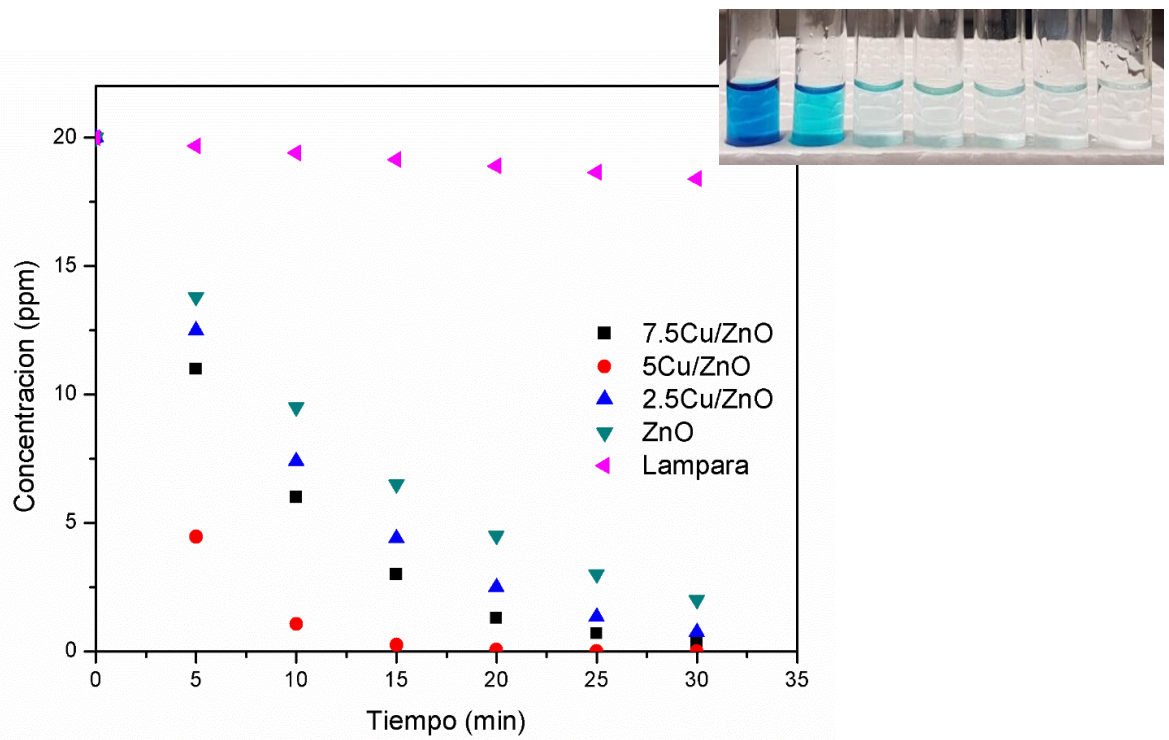


Figura IV.20 Porcentaje de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en los fotocatalizadores a 45 °C.

En la Figura IV.21 se describe por el modelo cinético de pseudo primer orden para la degradación fotocatalítica de azul de metileno a 45°C para determinar K_{app} .

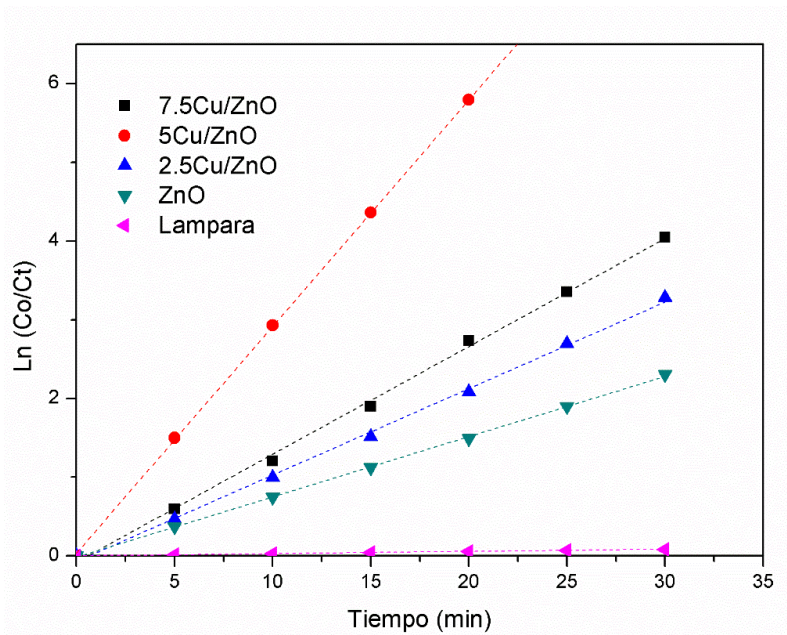


Figura IV.21 $\ln(C_0/C_t)$ contra tiempo para la fotodegradación de azul de metileno o a 45 °C.

En la Tabla IV.8 se observan los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica del colorante a 45 °C. La constante de velocidad para 5Cu/ZnO es 0.2878 min⁻¹ es mayor en comparación con los demás fotocatalizadores (ZnO, 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO) y con las demás temperaturas estudiadas. Este resultado es mayor a lo observado por Kumar y colaboradores [24], donde la constante de velocidad es de 0.22279 min⁻¹ en β-ciclodextrina con nanopartículas Au.

Tabla IV.8 Constante de pseudo primer orden en la degradación de azul de metileno a 45 °C.

Muestra	K_{app} (min⁻¹)
Lámpara	0.0028
ZnO	0.0765
2.5Cu/ZnO	0.1099
5Cu/ZnO	0.2878
7.5Cu/ZnO	0.137

V. Conclusiones y Recomendaciones

V.1 Conclusiones

1. La caracterización por difracción de rayos X demuestra la presencia de óxido de cobre soportado en ZnO, sin embargo, en el fotocatalizador con el 5Cu/ZnO presenta un menor tamaño de cristal de 70.88 nm.
2. Los resultados obtenidos muestran que el uso del proceso de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de degradación de naranja de metilo y azul de metileno en xCu/ZnO son efectivos para su remoción.
3. El fotocatalizador del 5Cu/ZnO presenta una mayor degradación en ambos colorantes en comparación con los de 2.5Cu/ZnO y 7.5Cu/ZnO esto puede ser debido a una mayor dispersión de las nanopartículas de óxido de cobre en el soporte permitiendo más centros catalíticos para la degradación de las moléculas.
4. La degradación fotocatalítica en el azul de metileno fue más rápida que en comparación con el naranja metilo en 5Cu/ZnO debido a que la molécula del azul de metileno es catiónica y por lo tanto hay una mayor atracción con la superficie del fotocatalizador.

V.2 Recomendaciones

1. Realizar la degradación de fotocatalítica de colorantes de efluentes de la industria textil en los materiales sintetizados.
2. Realizar la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas a nivel laboratorio con nuestros materiales.
3. Realizar la degradación fotocatalítica de colorantes con radiación solar.

Bibliografía

- [1] Y. Damar, A. Ates, and R. Ileri, "Treatment of Textile Industry Wastewater by Sequencing Batch Reactor (SBR), Modelling and Simulation of Biokinetic Parameters," *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 302–318, 2012.
- [2] M. R. A. Da Silva, M. C. De Oliveira, and R. F. P. Nogueira, "Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas," *Eclet. Quim.*, vol. 29, no. 2, pp. 19–25, 2004.
- [3] Shreve, Randolph Norris, 1885-1975 Industrias de procesos quimicos / R. Norris Shreve, Joseph A. Brink Jr. ; Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.
- [4] J. A. Garcés Giraldo, Luis Fernando; Hernández Ángel, Marta Lucía; Peñuela Mesa, Gustavo Antonio; Rodríguez Restrepo, Alejandra; Salazar Palacio, "Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 2, no. 1, 2004.
- [5] L. Fernando, G. Giraldo, M. Lucía, H. Ángel, G. Antonio, and P. Mesa, "Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV," *Prod. + limpia*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2006.
- [6] F. I. Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, and F. I. Hai, "Hybrid treatment systems for dye wastewater Hybrid treatment systems for dye wastewater Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 4, pp. 315–377, 2007.
- [7] J. Pey Clemente, "Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles," 2008.
- [8] J. M. Herrmann, "Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea," *Sol. Safe Water*, pp. 153–170, 1918.

- [9] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995.
- [10] C. J. Bodson *et al.*, "P-Doped Titania Xerogels as Efficient UV-Visible Photocatalysts," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 02, no. 08, pp. 17–32, 2014.
- [11] J. J. Pignatello, D. Liu, and P. Huston, "Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 11, pp. 1832–1839, Jun. 1999.
- [12] A. H. Gemeay, I. A. Mansour, R. G. El-Sharkawy, and A. B. Zaki, "Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 193, no. 1–2, pp. 109–120, 2003.
- [13] J. Miguel, C. Fidel, and L. Alberto, "Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie," *Sci. Tech.*, vol. 13, pp. 435–440, 2007.
- [14] J. M. Chacón, M. Teresa Leal, M. Sánchez, and E. R. Bandala, "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process," *Dye. Pigment.*, vol. 69, no. 3, pp. 144–150, Jan. 2006.
- [15] A. Con *et al.*, "Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (tio₂) y óxido de zinc (zno) inmovilizados en soportes poliméricos," no. march, 2016.
- [16] T. Para, O. Al, G. D. E. Magister, E. N. Ciencias, and F. G. Caroca, "Desinfección con ozono" 2016.

- [17] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, no. August 2016, pp. 3–26, 2001.
- [18] L. F. G. Giraldo, E. A. M. Franco, and J. J. S. Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2004.
- [19] F. O. Robles, J. C. T. Rojo, and M. S. Bas, "Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales," p. 216, 2011.
- [20] R. Comparelli, D. Cozzoli, M. Curri, A. Agostiano, G. Mascolo, and G. Lovecchio, *Photocatalytic degradation of methyl-red by immobilised nanoparticles of TiO₂ and ZnO*, vol. 49. 2004.
- [21] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2001.
- [22] K. M. Lee and S. B. Abd Hamid, "Simple response surface methodology: Investigation on advance photocatalytic oxidation of 4-chlorophenoxyacetic acid using UV-active ZnO photocatalyst," *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 1, pp. 339–354, 2015.
- [23] N. Gupta, S. HP, and S. RK, "Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: An electron relay effect," *J. Mol. Catal. A-Chemical*, vol. 335, no. 1–2, pp. 248–252, 2011.
- [24] A. K. Sinha, M. Basu, S. Sarkar, M. Pradhan, and T. Pal, "Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 398, pp. 13–21, 2013.