



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS
“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD
FOTOCATALÍTICA DE
NANOMATERIALES DE $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ EN LA
DEGRADACIÓN DEL AZUL NOVASOL”

PRESENTA

RAFAEL VARGAS MEDINA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

DIRECTOR DE TESIS
Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ
Depto. de Quím. Gral. FCQ, BUAP

CODIRECTOR DE TESIS
Dra. LILIÁN AURORA MORENO RODRÍGUEZ
Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas, BUAP

Marzo 2026

Contenido

I INTRODUCCIÓN.....	5
II ANTECEDENTES.....	6
2.0 Efluentes de la Industria Textil.....	6
2.1 Colorantes Textiles.....	6
2.2 Impacto Ambiental de los Colorantes Textiles.....	7
2.3 Legislación.....	8
2.4 Normatividad.....	8
2.5 Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales.....	10
2.6 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).....	10
2.6.0 Ventajas de los PAOs.....	11
2.7 Tipos de PAOs.....	12
2.7.1 Radiación Ultravioleta (UV).....	12
2.7.2 Oxidación por Ozono (Ozonización, O ₃).....	12
2.7.3 Combinaciones de sustancias con poder oxidante.....	13
2.8 Fotocatálisis Heterogénea (UV/TiO ₂).....	16
2.9 Mecanismos de Degradación de Contaminantes Orgánicos.....	17
2.10 Ventajas.....	18
2.11 Desventajas.....	19
2.12 Herramientas de Control en la Fotocatálisis Heterogénea.....	19
2.13 Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	20
2.14 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).....	20
2.15 Carbono Orgánico Total (COT).....	20
2.16 Determinación de Productos Inorgánicos.....	21
2.17 Toxicidad.....	22
2.18 Costos Energéticos.....	23
2.19 Nanocatalizadores.....	24
2.20 Nanotecnología y Nanocatalizadores.....	24
2.21 El TiO ₂ como Catalizador.....	25
2.22 Propiedades del TiO ₂	25
2.23 Obtención del TiO ₂	26

2.24 Método de Preparación por la Técnica Sol-Gel.	26
2.25 Preparación del Sol.....	28
2.26. Gelación del Sol.....	28
2.27 Remoción del Disolvente.	29
2.28 Factores que afectan a la Hidrólisis y la Condensación.....	29
2.29 Catalizadores Dopados.....	29
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	30
IV. JUSTIFICACIÓN.....	31
V. HIPÓTESIS	31
VI. OBJETIVOS.....	31
6.1 Objetivo General.	31
6.2 Objetivo Particulares.....	31
VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
7.1 Nanoreservorios de TiO ₂ (referencia).	32
VIII FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE LOS NANOCATALIZADORES TRATADOS TÉRMICAMENTE A 550°C.....	34
8.1 Curva de Calibración del Colorante Azul Novasol.	35
8.2 Descripción del Proceso de Fotodegradación Nanocatalítica.....	37
8.3 Espectros de absorción de la actividad fotocatalítica.....	40
8.4 Comparación de la efectividad de la fotodegradación entre los diferentes arreglos.....	43
8.4.1 Por concentración.....	43
8.4.2 Por porcentaje de degradación acumulada.	44
8.4.3 Por porcentaje de degradación por intervalos.	46
IX. CONCLUSIONES.....	49
X. PROPUESTAS.	49
XI. BIBLIOGRAFÍA.....	50

Índice de figuras

Figura 1: Estructuras Químicas de los colorantes textiles.....	6
Figura 2: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito en presencia de luz UV.	17
Figura 3: Representación del equipo de síntesis de los nanoreservorios obtenidos	32
Figura 4: Reactor de cuarzo conteniendo cada nanocatalizador.....	33
Figura 5: Calcinación con el Horno de Alta Temperatura, flujo de aire y controlador.....	34
Figura 6: Espectros de UV-VIS de la curva de calibración del azul novasol.....	35
Figura 7: Gráfica que representa la curva de calibración del Azul Novasol	36
Figura 8: Solución de Azul Novasol 50 ppm, en agua desmineralizada	37
Figura 9: Fotorreactor de degradación.	38
Figura 10: Fotorreactor de degradación.....	38
Figura 11: Fotorreactor de degradación.....	39
Figura 12: Muestras del proceso de fotodegradación catalítica respecto al tiempo	39
Figura 13: Espectrofotómetro de UV-VIS	40
Figura 14: Espectros de UV-VIS. Degradación del azul novasol con TiO_2 -550	40
Figura 15: Espectros de UV-VIS. Degradación del azul novasol	41
Figura 16: Fotodegradación del azul novasol por concentración del colorante	43
Figura 17: Fotodegradación del azul novasol por degradación acumulada.....	45
Figura 18: Gráfica de velocidad de degradación del azul novasol por intervalos.....	47

Índice de tablas

Tabla 1: Radicales alcoxi.....	28
Tabla 2. Valores máximos de Absorbancia del azul novasol	35
Tabla 3: Datos de concentración y absorbancia para el azul novasol	36
Tabla 4: Valores de concentración real y relación Absorbancia constante	37
Tabla 5: Datos de la concentración del azul novasol con TiO_2 -550.....	41
Tabla 6: Datos de la concentración del azul novasol con $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550.....	41
Tabla 7: Datos de la concentración del azul novasol con $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550	42
Tabla 8: Datos de degradación del azul novasol sin catalizador	42
Tabla 9: Datos de concentración del azul novasol por el método integral	43
Tabla 10: Porcentaje de Degradación Acumulada.	44
Tabla 11: Porcentaje de colorante degradado por cada 5 min de reacción.....	46

“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NANOMATERIALES DE $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ EN LA DEGRADACIÓN DEL AZUL NOVASOL”

I INTRODUCCIÓN.

Aunque las industrias benefician a la humanidad, la gestión inadecuada de sus residuos genera graves problemas de contaminación ambiental. Un caso crítico es la industria textil, que consume enormes volúmenes de agua (recurso indispensable para la supervivencia), en procesos como la coloración de prendas. Esto resulta en aguas residuales contaminadas con tintes de difícil degradación natural.

Para abordar esta problemática, se han propuesto diversas técnicas, destacando los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOX). Estos métodos emplean la fotocatálisis heterogénea para desarrollar reacciones REDOX que generan radicales libres. Esto resulta crucial para la industria textil, caracterizada por un uso intensivo de agua y la generación de efluentes líquidos con alta carga orgánica, color y, en ocasiones, elevada toxicidad.

Los efluentes textiles contienen una mezcla compleja de sales, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes y metales, derivados de diversas etapas productivas. Aunque la industria no libera grandes volúmenes de metales, incluso bajas concentraciones provocan la bioacumulación en los tejidos de animales acuáticos.

Los efectos de la contaminación suelen observarse a largo plazo y su tratamiento es complejo y costoso. Asimismo, las aguas residuales de la industria textil, ricas en nitrógeno, estimulan el crecimiento excesivo de algas y peces, lo que a largo plazo agota el oxígeno disuelto en los cuerpos receptores. A esto se suma la contaminación directa por los colorantes contenidos en los efluentes [1].

Este proyecto de investigación busca optimizar la degradación fotoquímica de colorantes textiles altamente inertes, específicamente el azul novasol a una concentración de 50 ppm. Para ello, se emplearán nanocatalizadores de dióxido de titanio (TiO_2) dopados con iones Ce^{3+} al 1% y 3% en peso. El proceso se basa en la fotocatálisis heterogénea mediante la exposición del contaminante a luz ultravioleta (UV) en presencia de agentes oxidantes como ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

II ANTECEDENTES.

2.0 Efluentes de la Industria Textil.

La industria textil utiliza intensivamente agua y genera efluentes con alta carga orgánica, color y, frecuentemente, elevada toxicidad [1]. Estas aguas residuales contienen una mezcla de sales, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes y metales [1]. Aunque la liberación de metales no es masiva, pequeñas concentraciones pueden bioacumularse en los tejidos de animales acuáticos [1]. Además, estas descargas aumentan la eutrofización (población de peces y algas) y, a largo plazo, agotan el oxígeno disuelto en el agua [1]. Generalmente, el tratamiento de estos efluentes es complejo y costoso [1]. Otro de los problemas asociados con las aguas residuales de la industria textil son los colorantes que contienen, los cuales llegan a contaminar los cuerpos receptores.

2.1 Colorantes Textiles.

Los colorantes imparten color a los materiales al absorber longitudes de onda específicas dentro de la región visible (400 nm a 800 nm) de la luz incidente, reflejando el color complementario. Aunque la mayoría de los compuestos orgánicos absorben radiación, solo aquellos con grupos cromóforos (como nitro, nitroso, azo o quinonoides) poseen bandas de absorción dentro del espectro visible para el ojo humano, [2-20] (Figura 1).

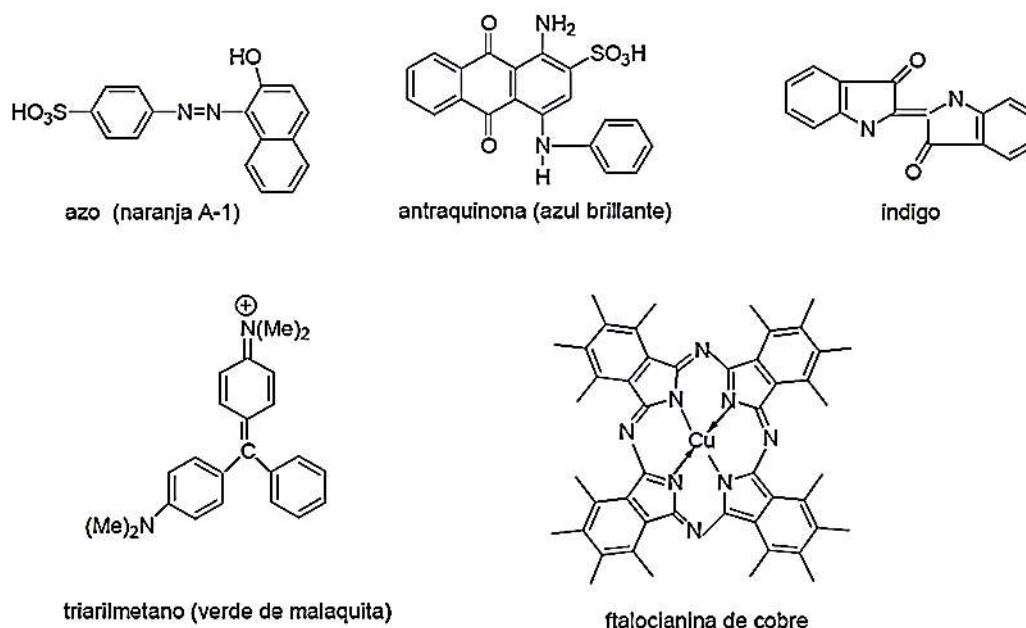


Figura 1: Estructuras Químicas de los colorantes textiles.

Los colorantes textiles utilizados hoy en día destacan por sus estructuras complejas y variadas, siendo mayoritariamente sintéticos, muy solubles en agua y resistentes a agentes químicos, además de presentar escasa biodegradabilidad [1]. Los colorantes reactivos representan alrededor del 60% de los usados en la industria, caracterizándose por fijarse a la fibra mediante un enlace éter que proporciona mayor duración al color. Estos compuestos, a menudo azo, antraquinona o ftalocianina (Figura 1), son difíciles de remover mediante métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción debido a su alta estabilidad [1].

2.2 Impacto Ambiental de los Colorantes Textiles.

Debido a su alta persistencia ambiental, los colorantes textiles son difíciles de eliminar con métodos convencionales, ya que sus procesos de oxidación o reducción parcial pueden generar subproductos altamente tóxicos. Aunque gran parte de estos colorantes no son tóxicos por sí mismos, su fuerte coloración en las descargas reduce la penetración de la luz solar y aumenta la turbidez, afectando la fotosíntesis en los cuerpos de agua, por lo que su control es indispensable [1].

Los efluentes de la industria textil son altamente contaminantes, ya que del 10% al 20% de los colorantes sintéticos empleados se desechan en el agua durante el teñido [21]. Debido a su compleja estructura, estos colorantes son resistentes a la degradación natural y a los tratamientos convencionales de lodos activos [22], además de ser persistentes en el medio ambiente y formar aminas aromáticas tóxicas [23].

Aunque los efluentes industriales presenten baja toxicidad aguda, pueden contener sustancias nocivas a largo plazo con efectos genotóxicos, patógenos y bioacumulativos [24]. Su impacto tóxico final depende de la biodisponibilidad y persistencia del contaminante, así como de la capacidad de los organismos para acumularlo o excretarlo [25, 26].

La variabilidad en la composición de las aguas residuales de la industria textil (colorantes, sales orgánicas, pH, temperatura y alta DQO/DBO) constituye un reto de gestión ambiental. La inadaptación de los tratamientos convencionales exige ajustar las soluciones tecnológicas a cada efluente. Con el fin de mitigar el riesgo directo sobre los ecosistemas y la seguridad alimentaria, se ha establecido un marco legal de límites permisibles de contaminantes.

El tratamiento de efluentes textiles requiere no solo la degradación del colorante, sino también la mineralización del carbono orgánico a CO₂. Asimismo, es necesario monitorear los valores de DQO, DBO y toxicidad, cumpliendo con la legislación vigente.

2.3 Legislación.

En México, la gestión de aguas residuales involucra distintas autoridades según su jurisdicción. A nivel federal, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) establece la normativa (leyes, reglamentos y NOMs) y vigila su cumplimiento, apoyada por organismos como la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) y el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). A nivel local, la responsabilidad corresponde a la Secretaría de Sustentabilidad Ambiental y Ordenamiento Territorial (SSAOT) en el estado de Puebla, y a la Secretaría de Medio Ambiente y Servicios Públicos en el municipio de Puebla.

El marco jurídico actual en materia de agua incluye, entre otros instrumentos, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley de Aguas Nacionales y la Ley Federal de Derechos.

2.4 Normatividad.

En México existen dos tipos principales de normas técnicas: las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que son de cumplimiento obligatorio, y las Normas Mexicanas (NMX), que son de aplicación voluntaria, fundamentadas ambas en la legislación nacional para garantizar la calidad y seguridad en procesos y productos. Una NOM se define como la regulación técnica expedida por dependencias competentes, conforme al artículo 40 de la ley aplicable, que establece reglas, especificaciones, atributos, directrices y características obligatorias aplicables a productos, procesos, instalaciones, servicios o métodos de producción.

La Norma Mexicana (NMX) es un documento técnico elaborado por un Organismo Nacional de Normalización o la Secretaría de Economía. Establece reglas, métodos de prueba, especificaciones o características comunes y repetidas para productos, procesos, servicios o métodos de producción. A diferencia de las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), que son obligatorias, las NMX son de carácter voluntario, a menos que una NOM las referencie expresamente.

Las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) se publican íntegramente en el Diario Oficial de la Federación (DOF) y medios electrónicos, garantizando su acceso

público y libre distribución siempre que no sean alteradas; no obstante, para fines de referencia legal, prevalece la versión del DOF. Por su parte, las Normas Mexicanas (NMX) establecen recomendaciones voluntarias de parámetros o procedimientos, cuya observancia se vuelve obligatoria únicamente cuando una NOM las incorpora como referencia exigible [28].

El marco normativo actual en aguas residuales en México está fundamentado en las normas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 [29, 30]. Como antecedente, en 1993 se emitió la NOM-CCA-014-ECOL/1993, la cual regulaba los límites máximos permisibles de contaminantes (pH, materia orgánica, sólidos, grasas y aceites, cromo, sulfuros y fenoles) en efluentes de la industria textil [31]. El apartado 5.3 de dicha norma, titulado 'Condiciones especiales de descarga', facultaba a la Comisión Nacional del Agua para imponer límites más estrictos —o parámetros adicionales como color, fósforo, toxicidad, entre otros— en caso de efectos negativos en el cuerpo receptor [31].

En 1996 se expidió la NOM-001-ECOL-1996 (actualmente NOM-001-SEMARNAT-1996), la cual establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales a cuerpos receptores nacionales. Su apartado 9.3 abrogó la norma NOM-CCA-014-ECOL/1993, entre otras.

Conforme a la NOM-001-ECOL-1996, los parámetros considerados contaminantes básicos son: grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno total (suma de nitrógeno Kjeldahl, nitritos y nitratos), fósforo total, temperatura y pH. Adicionalmente, se establecen límites para coliformes fecales (patógenos) y huevos de helminto (parasitarios). Los metales pesados y cianuros regulados comprenden arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. Cabe señalar que la norma carece de referencias sobre límites de color en descargas [32], el cual es indicativo de materia orgánica no degradable.

Para la determinación de color en aguas naturales, residuales y tratadas, existen dos normas mexicanas vigentes [33-35]: la NMX-AA-017-1980, basada en pruebas espectrofotométricas, y la NMX-AA-045-SCFI-2001, que utiliza la comparación visual con la escala estandarizada de platino-cobalto.

En México existen tres normas mexicanas (NMX-AA-087-1995-SCFI, NMX-AA-110-1995-SCFI y NMX-AA-112-1995-SCFI) para evaluar la toxicidad aguda en cuerpos de agua dulce, así como en efluentes industriales, agrícolas y municipales [33].

Con el fin de acatar los límites legales, existe una amplia gama de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales industriales.

2.5 Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales.

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es ajustar las características fisicoquímicas del efluente (pH, DQO, DBO, temperatura, toxicidad) a la normativa local o internacional. Aunque los métodos fisicoquímicos no siempre son definitivos, su uso combinado logra altas eficiencias en la reducción de contaminantes. En la industria textil, estos procesos suelen combinarse con tratamientos biológicos aeróbicos y anaeróbicos, precedidos por etapas primarias como sedimentación, tamizado, neutralización o tecnologías avanzadas como la adsorción sobre carbón activado y ultrafiltración [1].

El tratamiento secundario convencional de aguas residuales incluye procesos biológicos, coagulación-floculación química, oxidación por ozono, extracción y tecnologías de membranas como la microfiltración con ósmosis inversa [36-40, 24].

2.6 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

Ante la insuficiencia de los métodos convencionales para alcanzar la pureza exigida por ley o para la reutilización del efluente, los países industrializados recurren cada vez más a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Sin embargo, su aplicación y difusión son limitadas en economías emergentes, como las de América Latina. Los PAOs, aplicables a pequeña o mediana escala, permiten la remediación y destoxificación de aguas especiales, pudiendo utilizarse solos, combinados entre sí o con métodos convencionales, e incluso para contaminantes de aire y suelos, facilitando la desinfección mediante la inactivación de bacterias y virus [41].

Los PAOs se fundamentan en procesos fisicoquímicos que generan cambios estructurales profundos en los contaminantes. Definidos inicialmente por la producción de especies transitorias poderosas, se centran en la generación in situ del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) mediante luz solar u otras energías, efectivo para la degradación de materia orgánica. Adicionalmente, técnicas como la fotocatalisis heterogénea y la radiólisis incorporan reductores químicos para degradar contaminantes recalcitrantes (compuestos halogenados o iones metálicos) poco susceptibles a la oxidación convencional [42, 43, 2, 41].

2.6.0 Ventajas de los PAOs.

La aplicación de PAOs destaca en dos etapas: como pretratamiento para degradar compuestos refractarios (preparando el agua para la biodegradación) o como pulido final (postratamiento) antes de la descarga final [11, 2] (Scott et al. 1995).

Los sistemas de tratamiento propuestos presentan las siguientes ventajas respecto a los métodos convencionales [41]:

1. Transforma químicamente al contaminante.
2. Generalmente se consigue la mineralización completa (degradación del contaminante hasta CO_2). En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
3. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento o disposición.
4. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
5. Sirven para contaminantes en muy baja concentración (ppb).
6. No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
7. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por tratamientos alternativos como la desinfección.
8. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
9. En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
10. Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
11. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los PAOs presentan una alta factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación superior debido a la generación de radicales libres, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Esta especie oxida prácticamente todos los compuestos orgánicos y actúa con mayor rapidez que oxidantes convencionales como el ozono. Esto se debe a su elevado potencial redox ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$, a 25°C), superior al del ozono ($E^\circ = 2.07 \text{ V}$) y al del peróxido de hidrógeno ($E^\circ = 1.78 \text{ V}$), [42, 2].

Para garantizar su eficiencia, los PAOs deben generar altas concentraciones de radicales libres en estado estacionario. El desarrollo y comercialización de estos procesos es variado y evoluciona constantemente con la investigación científico-tecnológica. Actualmente, las técnicas de ozonización en medio alcalino

(UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂) se encuentran total o parcialmente comercializadas [44, 2].

2.7 Tipos de PAOs.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) se clasifican según su mecanismo de activación. Los no fotoquímicos incluyen la ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻), ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂), procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y oxidación electroquímica, entre otros. Por otro lado, los procesos fotoquímicos, que utilizan radiación UV solar o artificial, comprenden la fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV), UV/H₂O₂, UV/O₃, Foto-Fenton, fotocátalisis heterogénea (UV/TiO₂) y la oxidación en agua sub/supercrítica [45].

2.7.1 Radiación Ultravioleta (UV).

El uso de la radiación ultravioleta es un método ampliamente difundido para la potabilización del agua. Además de su eficacia desinfectante, facilita la descomposición fotoquímica de compuestos orgánicos clorados: trihalometanos (THM), fenoles y otros contaminantes sensibles a la irradiación de 254 nm, una aplicación que se encuentra bien documentada en la literatura sobre efluentes industriales.

La eficiencia en la destrucción fotoquímica de contaminantes depende del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica), lo que afecta el consumo energético y los costos operativos al prescindir de la luz solar. Por otra parte, los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) mediados por luz no son adecuados para mezclas con alta absortividad o elevados sólidos en suspensión, ya que la eficiencia cuántica disminuye debido a la pérdida de luz por dispersión y/o absorción competitiva [41].

2.7.2 Oxidación por Ozono (Ozonización, O₃).

El ozono (O₃) es un gas inestable y altamente oxidante compuesto por tres átomos de oxígeno, efectivo tanto en medios alcalinos como neutros. A nivel industrial, se utiliza como un potente agente en la degradación de compuestos orgánicos complejos, rompiendo enlaces químicos y eliminando contaminantes y microorganismos sin dejar residuos tóxicos, gracias a su alta selectividad. Asimismo, es un excelente agente decolorante para caolín y pulpa de celulosa, y destaca en el tratamiento de efluentes acuosos altamente contaminados.

El ozono se utiliza también como bactericida para desinfectar agua de uso potable, mejorando sus propiedades organolépticas (gusto y color) y químico-biológicas, tales como la filtración y la biodegradabilidad.

Mediante procesos de ozonólisis, la materia orgánica recalcitrante se oxida a productos de menor peso molecular, incrementando su biodegradabilidad. La integración de la ozonólisis con sistemas biológicos optimiza la mineralización final del agua. A diferencia de la cloración, este tratamiento no solo exhibe una menor toxicidad residual, sino que reduce notablemente la producción de trihalometanos (THM) y subproductos halogenados [41].

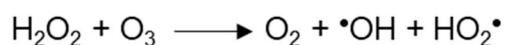
A pesar de su elevada eficiencia en el tratamiento de aguas, la ozonización industrial se ve limitada por sus altos costos capitales (CAPEX) y operativos (OPEX). La implementación de infraestructura avanzada: difusores, mezcladores en línea, torres de contacto, es necesaria para maximizar la transferencia de masa. No obstante, para asegurar la degradación completa de compuestos recalcitrantes, se exigen relaciones molares O_3 /contaminante superiores a 5:1. Limitaciones adicionales incluyen la ausencia de mineralización completa, el riesgo de volatilización a altas temperaturas y la obligatoriedad de sistemas de desgasificación para el ozono residual, lo cual eleva la complejidad y el costo operativo [41].

2.7.3 Combinaciones de sustancias con poder oxidante.

Si bien la combinación de dos o más sustancias oxidantes en procesos de ozonización potencia los efectos sinérgicos, logrando una mineralización más efectiva de los compuestos orgánicos contaminantes, su implementación industrial es limitada. Esto se debe a la dificultad para prever su rendimiento, lo que obliga a validar la eficiencia de las mezclas mediante ensayos de laboratorio [41].

2.7.3.1 Sistema H_2O_2/O_3

A nivel de laboratorio, la combinación de ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) es uno de los procesos de oxidación avanzada (POA) más utilizados. Este sistema sinérgico aprovecha la oxidación directa y selectiva del ozono junto con la reacción rápida y no selectiva de los radicales hidroxilos ($\bullet OH$), generados por la descomposición del O_3 inducida por el H_2O_2 , optimizando así la degradación de compuestos orgánicos contaminantes.



Aunque la ozonización combinada con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) es costosa, ofrece la ventaja de una mayor rapidez en la degradación de contaminantes orgánicos a bajas concentraciones (ppb). Este proceso opera eficientemente en medios cercanos a la neutralidad (pH 7 a 8) con una relación molar O_3/H_2O_2 de 2:1.

Esta implementación de oxidación química es altamente efectiva para degradar solventes clorados tóxicos, tales como el percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), trans-1,2-dicloroetileno (DCE) y tetracloruro de carbono (CTC). Recientemente, la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (EPA) prohibió o restringió severamente el uso de PCE y TCE al determinar que representan un riesgo irrazonable para la salud humana debido a su carcinogenicidad.

El uso de agentes oxidantes combinados constituye una alternativa excelente para el postratamiento de aguas desinfectadas con cloro o dióxido de cloro, la degradación de plaguicidas solubles y la decoloración de efluentes papeleros. No obstante, este proceso puede generar concentraciones de residuos orgánicos contaminantes y subproductos hidroxilados residuales [41].

2.7.3.2 Sistema H_2O_2 /UV.

El sistema de oxidación avanzada que combina peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta (H_2O_2 /UV), con antecedentes a nivel laboratorio desde principios de 1900, ofrece notables ventajas en la degradación de contaminantes orgánicos. Esta tecnología se caracteriza por la alta solubilidad del H_2O_2 en agua, lo que elimina los problemas de transferencia de masa asociados a los gases. Su mecanismo se basa en la fotólisis del H_2O_2 para generar radicales hidroxilos ($\bullet OH$) altamente reactivos, haciendo el proceso más eficiente, seguro y sencillo de operar en comparación con otros métodos de oxidación.

Los PAOs se han utilizado en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos y aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas.

Las lámparas de vapor de mercurio (baja o media presión) utilizadas en este sistema fotocatalítico presentan inconvenientes significativos de seguridad, eficiencia operativa y riesgos ambientales. Particularmente, las lámparas de media presión emiten radiación UV intensa que causa quemaduras en piel y ojos (queratitis), además de generar ozono, lo que exige medidas de seguridad adicionales en espacios cerrados. Asimismo, estas lámparas limitan la flexibilidad de diseño de los reactores frente a la tecnología LED, la cual permite una mejor

distribución de la luz. Aunque más costosas, las lámparas Xe/Hg resultan preferibles por su emisión activa en el rango de 210 nm a 240 nm. Adicionalmente, se requiere operar bajo flujo turbulento para asegurar la renovación constante de la solución en la zona de irradiación.

Debido a la baja sección eficaz de absorción del H_2O_2 a 254 nm, las lámparas de mercurio requieren altas concentraciones de este oxidante para el proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Este sistema no es recomendable para la degradación de alcanos clorados o fluorados, ya que estos compuestos no son degradados eficientemente por los radicales $\bullet\text{OH}$. Además, el método no es idóneo para aguas residuales con elevadas cargas de contaminantes, dado que requiere la transmisión de radiación UV a $\lambda > 300$ nm. Finalmente, un exceso de peróxido de hidrógeno genera reacciones competitivas con los radicales $\bullet\text{OH}$, provocando un efecto inhibitorio en la degradación [41].

2.7.3.3 Sistema UV/O₃.

La irradiación UV de muestras de aguas residuales altamente contaminadas, en presencia de ozono, origina altas concentraciones de H_2O_2 . Este último se fotoliza generando radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), los cuales reaccionan con el exceso de ozono para producir concentraciones elevadas de radicales libres. Aunque este sistema implica un alto costo de operación en la generación de H_2O_2 y radicales $\bullet\text{OH}$, presenta la ventaja de que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el peróxido de hidrógeno, haciéndolo más eficaz en aguas con alto fondo de absorción UV. De esta forma, alcanza una eficiencia superior al 60% respecto a los sistemas de O_3 o luz UV directa. Además, el reactor utilizado en este sistema UV/O₂ no requiere cuarzo, ya que se puede emplear una lámpara de mercurio con luz UV-B (280-330 nm).

Este sistema se utiliza en la potabilización y en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, incluyendo procesos de desinfección, decoloración de efluentes de la industria papelera y degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados). Además, representa el método más eficaz para el tratamiento de bifenilos policlorados (PCBs).

Como se ha mencionado, la ozonización implica altos costos de capital, la necesidad de equipos para destruir el ozono residual y riesgos de seguridad. Además, su baja solubilidad en agua limita la transferencia de masa y el burbujeo del reactivo genera el riesgo de emisiones de COV (VOCs) a la atmósfera [41].

2.7.3.4 Sistema UV/H₂O₂/O₃

La combinación de radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno y ozono (UV/H₂O₂/O₃) se ha implementado en plantas piloto para la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos recalcitrantes. Este proceso de oxidación avanzada se basa en la generación de radicales hidroxilos (•OH) mediante la reacción redox entre el H₂O₂ y el O₃, potenciada por la fotólisis UV, lo que aumenta la eficiencia del sistema. Al igual que otras tecnologías basadas en UV/Ozonización (UV/H₂O₂, UV/O₃), ha demostrado ser efectiva en la remediación de suelos y el tratamiento de aguas subterráneas [41].

La fotocátalisis heterogénea, un proceso avanzado de oxidación ampliamente estudiado, destaca en la degradación de sustancias altamente contaminantes sin generar subproductos tóxicos que requieran tratamiento adicional. Esta técnica se aplica con éxito en la depuración de aguas residuales industriales.

2.8 Fotocatálisis Heterogénea (UV/TiO₂).

La fotocátalisis heterogénea es un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO) considerado una tecnología verde y avanzada. Esta técnica se aplica en el tratamiento de aguas residuales y aire con altos índices de contaminación, permitiendo la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos complejos mediante un fotocatalizador sólido (semiconductor) activado por radiación solar o UV.

Un catalizador heterogéneo es una sustancia sólida, generalmente inerte, que aumenta la velocidad de reacción al reducir la energía de activación, ofreciendo alta selectividad y fácil separación. El proceso ocurre en su superficie mediante la adsorción de los reactivos (fase fluida), donde los sitios activos interactúan con átomos, iones o moléculas. Para una alta eficiencia, el catalizador debe presentar una elevada área superficial, porosidad adecuada y estabilidad térmica [47]. "Estudiada desde 1976, la fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de energía radiante (luz visible o UV, de ahí lo de "foto") por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [41].

Con el fin de viabilizar el tratamiento fotocatalítico, se debe aislar la corriente del efluente que presenta mayor resistencia al tratamiento secundario convencional.

El tratamiento individualizado de esta carga tóxica permite manejar volúmenes de agua idóneos para el proceso [48].

2.9 Mecanismos de Degradación de Contaminantes Orgánicos.

Aunque la degradación fotocatalítica involucra múltiples mecanismos complejos, el proceso principal se resume en la Figura 2.

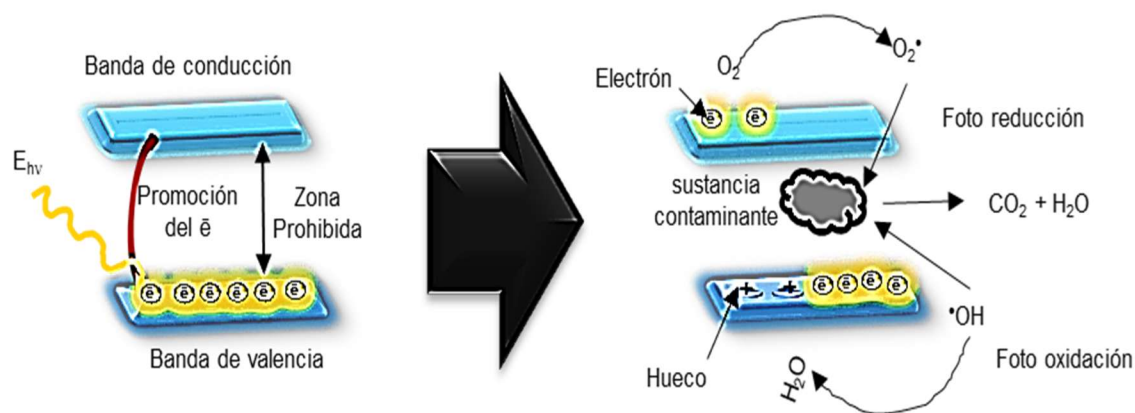


Figura 2: Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito en presencia de luz UV.

La Figura 2 esquematiza los procesos químicos en una partícula semiconductor dentro de una solución electrolítica, la cual es irradiada con luz de energía suficiente ($h\nu$). Al ser excitado, un electrón ($\bar{e}$) de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), creando un par electrón-hueco ($\bar{e} + h^+$) con una vida media en el rango de los nanosegundos [41, 49].

Los pares electrón-hueco ($\bar{e} + h^+$) que no logran separarse para reaccionar con especies superficiales se recombinan, disipando energía. Esta recombinación ocurre tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). Minimizar la recombinación incrementa la eficiencia de degradación, potenciando la catálisis redox entre el oxidante B y el reductor A (O_2 y materia orgánica). Las especies fotogeneradas participan en reacciones redox, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor.

La fotogeneración de huecos (h^+) en la superficie del catalizador promueve la oxidación de H_2O o OH^- a radicales hidroxilos ($\bullet OH$). Como agentes oxidantes fuertes, los $\bullet OH$ degradan los compuestos orgánicos a través de mecanismos de adición o abstracción de hidrógeno. La degradación se completa mediante

reacciones con oxígeno disuelto, alcanzando la mineralización final (producción de CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos) [49].

Simultáneamente, los electrones de la banda de conducción, ya sean libres o atrapados en la superficie reducen el O_2 adsorbido para formar radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), el cual puede reaccionar con diversas especies o generar radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) [49].

La oxidación de compuestos orgánicos mediante radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) o por acción de huecos (h^+) con posterior hidrólisis procede por abstracción de hidrógeno o por adición. La abstracción ocurre principalmente en compuestos alifáticos saturados o sustituyentes alifáticos de aromáticos, formando radicales orgánicos que, en presencia de oxígeno molecular (O_2), generan radicales peroxilo ($\text{RO}_2\bullet$). Esto desencadena una secuencia compleja de reacciones (formación de peróxidos, radicales alcoxilo, etc.) que conduce a la fragmentación molecular y a la oxidación progresiva de los compuestos [49].

La mineralización completa de diversos compuestos orgánicos está ampliamente documentada. Sin embargo, al aumentar la complejidad del sustrato, la elucidación del mecanismo se dificulta, ya que los primeros productos de degradación pueden acumularse o degradarse vía procesos oscuros, compitiendo con el sustrato inicial por los sitios activos y radicales hidroxilo [49].

2.10 Ventajas.

La fotocatalisis heterogénea permite la degradación de contaminantes en efluentes industriales para su posterior reutilización o vertido seguro, minimizando el consumo hídrico. El objetivo es lograr una tecnología viable basada en métodos sencillos, de bajo requerimiento operativo y alta eficiencia.

La remoción fotocatalítica (RFC) ofrece diversas ventajas: idealmente se alimenta con energía solar, logra la mineralización total de contaminantes orgánicos eliminando residuos post-tratamiento y emplea dióxido de titanio (TiO_2), un biocatalizador económico, no tóxico y biocompatible. Además, a diferencia de otros procesos fotoquímicos, la fotocatalisis heterogénea es aplicable a mezclas complejas y compuestos no biodegradables, otorgando un alto valor medioambiental [50].

La combinación de tecnologías —por ejemplo, RFC con tratamientos microbiológicos ofrece una enorme potencialidad cuando cada una presenta limitaciones insalvables por separado [13].

2.11 Desventajas.

A estas potencialidades se contraponen ciertas limitaciones: es un procedimiento lento con luz solar y considerablemente más caro cuando se utiliza lámpara ultravioleta [13].

Una limitación crítica en la fotocátalisis heterogénea es su reducida eficiencia bajo radiación visible. Con el fin de mejorar el rendimiento del proceso, se han desarrollado diversas aproximaciones, destacando la modificación superficial mediante deposición metálica y el dopaje del semiconductor con impurezas de metales de transición [41]. Se profundizará en el estudio de estos catalizadores dopados en secciones posteriores.

A pesar de los buenos resultados obtenidos con semiconductores en suspensión, esta metodología requiere una etapa posterior de separación del catalizador. Para evitar la filtración, se ha intentado anclar el catalizador sobre un soporte inerte [48].

Para aumentar la eficiencia del semiconductor, se busca incorporar especies metálicas que minimicen la recombinación de cargas, utilizar agentes oxidantes como aceptores de electrones y diseñar reactores que maximicen el aprovechamiento de la luz [48]. No obstante, las PAOs mediadas por luz no son adecuadas para mezclas de alta absortividad o con altos tenores de sólidos, debido a la disminución de la eficiencia cuántica por dispersión o absorción competitiva [41].

2.12 Herramientas de Control en la Fotocatálisis Heterogénea.

Un aspecto fundamental para entender los procesos de degradación de contaminantes es que, aun cuando el compuesto inicial sea eliminado rápidamente, pueden generarse productos intermediarios o residuales. Estos últimos suelen requerir tiempos de tratamiento más prolongados para asegurar la eliminación total de compuestos indeseables, lo que puede incrementar los costos y reducir la eficiencia del proceso.

El control riguroso de la fotooxidación hasta CO_2 requiere técnicas analíticas como la espectrometría de masas o la cromatografía de gases y líquidos para elucidar

su mecanismo. Más allá de la degradación de contaminantes, el proceso debe asegurar la conversión eficiente del carbono orgánico en carbono inorgánico (CO_2).

Por consiguiente, para el seguimiento adecuado del proceso fotocatalítico se emplea una amplia variedad de mediciones químicas, de las cuales las más relevantes se describen a continuación [50].

2.13 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) mide la cantidad de oxígeno equivalente a la cantidad de dicromato de potasio consumido por la materia orgánica (biodegradable y no biodegradable) y compuestos inorgánicos susceptibles de oxidación en el agua. La diferencia entre el dicromato inicial y el final determina la cantidad de oxígeno necesario, generalmente expresada en mg/L de O_2 [50].

2.14 Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

La DBO, determinada mediante incubación y medición de oxígeno disuelto inicial y final, representa la cantidad de oxígeno requerida por microorganismos aerobios para estabilizar la materia orgánica biodegradable contenida en una muestra. Aunque la DBO_5 (5 días a 20°C) es el estándar técnico por excelencia, existe la DBO última (DBO_u), que refleja la degradación total y se alcanza en periodos prolongados (hasta 30-90 días). Esta prueba permite evaluar la carga orgánica contaminante y la eficiencia de los procesos de tratamiento [50].

2.15 Carbono Orgánico Total (COT).

La medición de contaminación orgánica (natural o sintética) en agua potable, residual, o procesos farmacéuticos, también se realiza por la determinación de Carbono Orgánico Total (COT). Ésta consiste en una técnica analítica que mide la cantidad total de carbono ligado a compuestos orgánicos en una muestra, principalmente agua, sirviendo como indicador clave de contaminación y pureza. El proceso consiste en oxidar la materia orgánica a dióxido de carbono (CO_2), detectarlo y calcular la concentración, generalmente restando el carbono inorgánico (CI) del carbono total (CT).

Los resultados obtenidos respecto del DQO, son totalmente independientes del estado de oxidación de los compuestos inocuos presentes en el sistema acuoso; es decir, para diferentes compuestos contaminantes disueltos en agua (CH_4 , CH_3OH o CH_2O), que presenten la misma concentración, la determinación de COT

será igual para todos. El mecanismo en la determinación de COT consiste inyectando una cierta cantidad de muestra problema contaminado en la cámara de reacción que se encuentra a una alta temperatura. Ésta se encuentra aislada con un catalizador oxidante. La temperatura evapora las moléculas de agua y el y la sustancia se carboniza. El carbón orgánico restante se oxida hasta CO_2 y agua. El gas de CO_2 producido es acarreado por el gas portador (generalmente nitrógeno) hasta que es detectado y cuantificado en un analizador infrarrojo no-dispersivo.

De esta forma se obtiene la medición de carbón total y la medición de carbón inorgánico se determina separadamente. El COT obtenido se determina por la diferencia de cantidades de carbón inorgánico y carbón total.

Los valores de COT que tiende a cero o cercanos a cero son los resultados que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

Por lo tanto, la determinación de COT es indispensable para asegurar la calidad y seguridad en la producción de agua para inyección (WFI) y en el tratamiento de aguas residuales, ayudando a prevenir la proliferación bacteriana y la formación de subproductos de desinfección.[50].

Los procesos de mediación de parámetros por DBO, DQO y COT son totalmente independientes y diferentes, sin embargo, son procesos complementarios.

Los resultados por DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables al comparar los resultados obtenidos con los resultados del proceso COT, permite identificar y proponer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatálisis. De forma similar, la diferencia de concentración de la DQO durante un periodo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad a la oxidación química del compuesto orgánico presente en el proceso de tratamiento; mientras el COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y del grado de mineralización de ésta al final del proceso de fotocatálisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad del compuesto orgánico y para determinar cuáles son las fracciones del COT que se oxidan de forma química o bioquímicamente se deben de medirse por DQO y DBO [50].

2.16 Determinación de Productos Inorgánicos.

El proceso de fotocatálisis se realizarse de manera indirecta sobre productos inorgánicos mediante la medición del pH de las soluciones salinas contaminantes en agua o midiendo las concentraciones de los iones finales (cloruro, nitrato,

nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros) como producto de la fotocátalisis respecto a tiempo, esta técnica es simple y barata en el control adecuado del proceso de oxidación de sustancias contaminantes de tipo inorgánico disueltas en agua de llevar a cabo el control del proceso. Actualmente se utilizan varias metodologías para la determinación de compuestos inorgánicos contaminantes solubles en agua, desde los procesos rápidos y precisos que requieren una infraestructura adecuada y costosa hasta los métodos más simples de valoraciones volumétricas [50].

2.17 Toxicidad.

La toxicidad evalúa los efectos adversos (generalmente mortalidad o inmovilidad) que ocurren en organismos acuáticos tras una exposición a corto plazo a una sustancia tóxica o efluente. Las técnicas más empleadas para la determinación de toxicidad aguda en sistemas acuáticos son:

- a) Sistema Microtox® (Bacterias-*Aliivibrio fischeri*): determina la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria al entrar en contacto con una muestra tóxica. Es una prueba rápida de toxicidad aguda que evalúa la inhibición metabólica (CE50).
- b) Mortalidad/Inmovilidad de *Daphnia magna* (Invertebrados): Es una técnica-prueba estandarizada (ISO 6341, OECD 202) que determina la concentración a la que el 50% de los crustáceos se inmovilizan o mueren en 24 o 48 horas.
- c) Mortalidad de Peces (Vertebrados-*Pimephales promelas*): Determina la letalidad (CL50) en peces, generalmente expuestos durante 96 horas, para determinar la toxicidad aguda a corto plazo.

La toxicidad crónica se determina por medio técnicas-pruebas de crecimiento de *Ceriodaphnia dubia* y *Arbacia punctulata* (para invertebrados) e inhibición de crecimiento de *Selenastrum capricornutum* (algas).

Los resultados de toxicidad (total o crónica) de los mantos acuíferos por cualquier técnica mencionada anteriormente, indica una buena calidad del tratamiento del proceso fotocatalítica en el proceso de oxidación nocivo de sustancias contaminantes y dañinas al ser humano y su ecosistema. No existe una técnica definitiva y contundente único de prueba de toxicidad, que realmente cumpla con satisfacción la norma de conservación y protección ambiental, por tal motivo las técnicas anteriormente mencionadas se utilizan en conjunto para tener un óptimo resultado de descontaminación [50].

2.18 Costos Energéticos.

Los costos de tratamientos de colorantes mediante oxidación avanzada (POA) para aguas residuales son variables, dependen de la utilización de varios conceptos como con opciones como radiación ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ozono (O_3); éstos se pueden utilizar por separado, par parejas o todos juntos. los costos de aproximación son de 65 dólares por cada mil galones [51].

El costo de la técnica por consumo energético (kWh) está en función del volumen fijo de colorante (m^3) a tratar, de la reducción del COT y de la concentración inicial del colorante. Este valor ha sido definido en la literatura como EE/O (en inglés, electric energy per order, kWh/m^3).

Arslan y colaboradores determinaron los valores de EE/O en la decoloración de un efluente artificial, preparado a partir de la mezcla de colorantes y reactivos que se encuentran comúnmente en un efluente real [52].

En diluciones de 1/20 del efluente, por hora, se obtuvieron valores de consumo energético de $0.217 \text{ kWh}/\text{m}^3$ (con O_3), $0.721 \text{ kWh}/\text{m}^3$ (con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y $4.848 \text{ kWh}/\text{m}^3$ (con $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). En las técnicas de fotocátalisis se observó la eliminación total de toxicidad sobre la fotobacteria *Vibrio fischeri*, en un tiempo de 15 minutos de tratamiento y al tratar el colorante reactivo azul-19 con $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ /catalizador la EE/O fue de $50 \text{ kWh}/\text{m}^3$.

Lizama y colaboradores demostraron la eficiencia de dos sistemas fotocatalíticos de acuerdo con la decoloración de cuatro colorantes (anaranjado-16, rojo-2, amarillo-2 y azul-19). Utilizaron una radiación de longitud de onda igual a 254 nm con el catalizador de TiO_2 en suspensión, los resultados obtenidos van desde $41 \text{ kWh}/\text{m}^3$ a $104 \text{ kWh}/\text{m}^3$, para los cuatro colorantes y cuando el TiO_2 está soportado en anillos de vidrio, los resultados fueron de 85 y $139 \text{ kWh}/\text{m}^3$ [53].

El concepto de EE/O permite la evaluación económica respecto a la técnica utilizada y compara diversos tratamientos entre sí, porque establece el costo energético. Con este fin, Lizama y colaboradores evaluaron el rendimiento de los semiconductores TiO_2 y ZnO en la fotodegradación de azul reactivo-19, de acuerdo con la metodología de análisis multivariado. Después de evaluar el conjunto de combinaciones de pH y cantidad de catalizador en la eliminación total del contaminante (colorante) en un menor tiempo posible, los resultados obtenidos de EE/O fueron de 8 y 21 kWh para los tratamientos con ZnO y TiO_2 , respectivamente.

En el tratamiento de efluentes de la industria de celulosa y de la industria textil, existe una información escasa respecto a la evaluación económica del proceso fotocatalítico. Este es un aspecto que debe ser considerado en futuros estudios para determinar la viabilidad de estos procesos [48].

2.19 Nanocatalizadores.

Aunque ya se ha hablado anteriormente de la función del catalizador, de los catalizadores heterogéneos, de los mecanismos de reacción que se dan en sus áreas superficiales y de las bondades del TiO_2 es necesario ahondar más en el tema de los catalizadores. Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones foto sensibilizadas como, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). [41].

La efectividad de un catalizador tiende a ser proporcional al área superficial específica total por unidad de volumen accesible para la interacción química. Una forma de incrementar esa área superficial consiste en disminuir el tamaño de la partícula o también llenar el material de huecos o espacios vacíos. Debido a lo anterior el uso de la nanotecnología y las nanopartículas (que poseen áreas superficiales elevadas o poros de tamaño nanométrico), ofrecen la posibilidad de funcionar como catalizadores eficientes. Generalmente, el área superficial específica de un catalizador se da en unidades de metros cuadrados por gramo, se usa el símbolo S y los valores típicos de los catalizadores comerciales se encuentran en el intervalo de 100 a 400 m^2/g [47].

2.20 Nanotecnología y Nanocatalizadores.

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas, dedicado al control y manipulación de la materia a una escala microscópica, es decir, a nivel de átomos y moléculas. Dicha manipulación se produce en un rango de entre uno y cien

nanómetros. Es una dimensión que indica 10^{-9} metros, es decir la mil millonésima parte de un metro. Se ha observado que la estructura electrónica, la conductividad, la reactividad, la temperatura de fusión y las propiedades mecánicas varían cuando las partículas alcanzan tamaños inferiores a cierto valor crítico. La dependencia del comportamiento con el tamaño de la partícula permite diseñar sus propiedades [47]. La nanotecnología es multidisciplinaria y tiene aplicaciones en rubros tan distintos como computación, astronomía, alimentos, medicina, farmacéutica, cosmetología, etc. Por ejemplo, los productos que actualmente usan nanotecnología son los chips, recubrimientos para espejos de telescopios espaciales, contenedores para liberación prolongada de algún fármaco y protectores solares entre otros [51].

El uso de nano materiales ha sido ampliamente estudiado debido a los prometedores beneficios para el ser humano, uno de ellos es siendo usados como catalizadores en procesos de control de contaminación ambiental [51].

2.21 El TiO_2 como Catalizador.

Dentro de la gran cantidad de catalizadores, el dióxido de titanio (TiO_2), es el más común y más ampliamente usado ya que es un compuesto con propiedades semiconductoras y se ha utilizado en la degradación de una gran variedad de compuestos orgánicos. Los catalizadores compuestos por TiO_2 se empezaron a aplicar en la década de los setenta, en el control de contaminación ambiental y en la reducción catalítica selectiva.

2.22 Propiedades del TiO_2 .

El TiO_2 presenta un alto índice de refracción en la región visible del espectro electromagnético, el cual es mayor que el índice de refracción del diamante, debido a esto, los cristales grandes de TiO_2 son transparentes y no refractan, mientras que las partículas finas, dispersan fuertemente la luz. El dióxido de titanio en general se usaba muy poco como soporte de catalizadores metálicos, debido a su pequeña área específica, sin embargo, se encontró que puede alcanzar áreas mayores por hidratación y un tratamiento térmico adecuado. De acuerdo a las propiedades semiconductoras del TiO_2 , puede ser utilizado como foto catalizador, principalmente en la aplicación de foto descomposición de contaminantes orgánicos en agua, como el cloro y nitrofenoles. La actividad como foto catalizador depende del área superficial, porosidad y propiedades ácido-bases, del tamaño de cristal y de la abundancia relativa de las fases cristalográficas (anatasa/rutilo), las cuales modifican la energía de banda prohibida del TiO_2 [51].

2.23 Obtención del TiO_2 .

A nivel industrial el método más usado para obtener TiO_2 como catalizador es el método de oxidación en llama, que es un método en fase vapor; sin embargo, a nivel laboratorio se pueden usar métodos en fase líquida (solución). En la mayoría de los casos se busca la obtención de partículas submicrométricas, con una estrecha dispersión de tamaño, capaces de producir polvos de gran área superficial. Independientemente de las buenas características que puede tener el material obtenido por esta vía, el costo es elevado y no compete con la producción de partículas por el método de oxidación en llama. Por ese motivo, estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales muy bien caracterizados, para estudios fundamentales de laboratorio. Los precursores usuales son TiCl_4 o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente en exceso de agua y producen las partículas primarias del óxido hidratado [52].

Uno de los métodos de preparación para obtener catalizadores nanométricos con TiO_2 en solución es la técnica sol-gel.

2.24 Método de Preparación por la Técnica Sol-Gel.

Las propiedades que presentan los catalizadores dependen en gran medida del método de síntesis, condiciones y de los precursores metálicos utilizados, así como de las condiciones ácido-base y de la concentración de iones metálicos adicionados al soporte, por lo que han surgido una gran variedad de métodos de obtención de materiales y catalizadores para mejorar las propiedades fisicoquímicas de los mismos. De los métodos de síntesis que se han utilizado en elaboración de materiales, el más adecuado y utilizado por sus propiedades “bondadosas” en la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas altamente reconocidas, es el proceso sol-gel [51].

Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida.

El método sol-gel, en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos, ha sido estudiado desde la década de 1980 y continúa siendo de especial interés debido a la facilidad y “bajo costo” (para nivel laboratorio) de los productos que se obtienen, porque en un solo paso se preparan nanosopores, nanocatalizadores y nanomateriales libres o dopados con ciertos metales activos para diversos fines científicos, industriales, ecológicos y del sector salud [53]. La preparación de

óxidos por el método sol-gel es un proceso alternativo en la preparación de catalizadores, estos catalizadores presentan propiedades mejores que los tradicionales obtenidos por intercambio iónico o métodos de impregnación. También presentan mayor homogeneidad y pureza de los materiales, mejor control microestructural de las partículas metálicas, áreas específicas BET altas, mejor estabilidad térmica de los metales soportados, distribución de tamaño de poro bien definido y es posible incorporar iones metálicos dentro del gel durante la etapa de gelación [51].

El método sol-gel también se puede usar en la preparación de soportes puros. Estos soportes determinan la dispersión y estabilización del metal activo, presentan un área específica, la cual puede regularse, si se controla el tamaño de la partícula y la porosidad, en la primera etapa de reacción [51].

El tamaño y la densidad de las partículas obtenidas están estrechamente relacionados con la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Eliminando por diálisis el exceso de reactivos y los subproductos de reacción, se obtienen partículas “esponjosas” muy poco cristalinas de alta área superficial. Por evaporación o desestabilización, pueden producir geles que, a su vez, se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa, aunque los precursores dializados a pH muy bajo pueden conducir a rutilo). [52].

El proceso de formación involucra los siguientes pasos:

- a) Hidrólisis del precursor con formación de grupos OH^- terminales.
- b) Condensación por formación de uniones $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ con pérdida de agua.
- c) Condensación cruzada con formación de polímeros o partículas submicrométricas.
- d) Gelificación con formación de una estructura tridimensional.
- e) Deshidratación y densificación por calentamiento.

Existen dos alternativas para el proceso de hidrólisis:

- a) Hidrólisis controlada en medio alcohólico con cantidades estequiométricas o sub-estequiométricas de agua, que da lugar a la formación de polímeros inorgánicos.
- b) Hidrólisis con un exceso de agua seguida de peptización en medio ácido o básico, que da lugar a partículas submicrométricas [52].

Los compuestos iniciales o precursores en la técnica de sol-gel consisten en elementos metálicos o semimetálicos rodeados de varios enlaces, estos enlaces generalmente son grupos alcoxi provenientes de compuestos orgánicos como los alcoholes, cetonas y ácidos orgánicos. Estos compuestos pueden ser inorgánicos (TiCl_4) u orgánicos ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$). Este último llamado alcóxido es la clase de compuestos más usados en la investigación con el sol-gel. Los alcóxidos metálicos son precursores comunes porque reaccionan con facilidad con el agua por medio de reacciones de hidrólisis [51, 53].

La tabla 1, presenta algunos de los radicales alcoxis más comúnmente empleados.

Tabla 1: Radicales alcoxi

	Alquilo		Alcoxi
Metil	$-\text{CH}_3$	Metoxi	$-\text{OCH}_3$
Etil	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Etoxi	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
n-propil	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	n-propoxi	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
Iso-propil	$\text{CH}_3(-\text{C})\text{HCH}_3$	Iso-propoxi	$\text{CH}_3(-\text{O})\text{CHCH}_3$
n-butil	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	n-butoxi	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Sec-butil	$\text{CH}_3(-\text{C})\text{HCH}_2\text{CH}_3$	Sec-butoxi	$\text{CH}_3(-\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
Iso-butil	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Iso.butoxi	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Ter-butil	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Ter-butoxi	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

2.25 Preparación del Sol.

En la hidrólisis, un ion hidroxilo se une al átomo metálico y el metal libera ya sea un átomo de H o un radical alquilo. Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presentes, la reacción de hidrólisis puede continuar hasta que todos los grupos que rodean al metal sean reemplazados por radicales OH^- . Posteriormente, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de policondensación, originando agua o alcohol. Esta reacción puede continuar y formar moléculas cada vez más largas que contienen al metal en un proceso de polimerización, iniciando así la formación del gel [53].

2.26. Gelación del Sol.

Cuando los agregados moleculares producto de la condensación alcanzan una escala macroscópica, se dice que la sustancia es un gel. Las moléculas formadas en el gel pueden estar unidas mediante enlaces covalentes (gel polimérico), enroscamiento de moléculas (gelatinosos) o fuerzas de van der Waals (gel de partículas). Las condiciones de reacción que limitan la formación de agregados

moleculares, permiten la obtención de un gel de partículas y controlando el crecimiento de éstas es posible producirlas en escala nanométrica. La formación de enlaces no se detiene con la aparición del gel. Existe un sol dentro de la red de polímeros o partículas y el sólido disperso en este sol continúa agregándose a la red del gel, cambiando sus propiedades. Algunos geles presentan una contracción espontánea denominada sinéresis, provocada por la atracción de partículas y dando lugar a la expulsión de líquido [53].

2.27 Remoción del Disolvente.

El secado mediante evaporación bajo condiciones normales provoca un aumento en la presión capilar y la contracción de la red del gel, resultando en un xerogel, que posee la mitad del volumen del gel húmedo original. Con lo anterior se logra la eliminación de la mayor cantidad del agua de síntesis y la evaporación del solvente, así como la supresión de residuos orgánicos. La mayoría de los geles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan mediante tratamiento térmico (procesos de calcinación del gel), como es el caso del TiO_2 . Cuando el objetivo es producir materiales libres de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente elevada para lograr el sinterizado, proceso definido en el colapso de moléculas impulsado por energía superficial [53].

El producto del sol-gel es un catalizador con el metal disperso sobre el soporte, además una parte pequeña de este metal se incorpora en la red del soporte modificando sus propiedades físicas, químicas y catalíticas

2.28 Factores que afectan a la Hidrólisis y la Condensación.

1. Tipo de alcóxido.
2. Concentración de los reactantes.
3. Presencia de moléculas orgánicas “neutras”.
4. Temperatura de reacción.
5. Mezcla.
6. Temperatura de reflujo.
7. pH.
8. Concentración de agua.
9. Características del solvente.

2.29 Catalizadores Dopados.

En un intento por mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 se han producido los catalizadores dopados, lo que significa agregar a la estructura de la red del cristal partículas de un metal, en casos favorables, disminuye el ancho de la banda prohibida, lo que permite un mejor aprovechamiento de la luz visible [52]. Los catalizadores dopados son ampliamente utilizados en la industria petroquímica como los llamados catalizadores súper ácidos y últimamente se han usado en el control de contaminación ambiental, en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos (metales pesados) tóxicos presentes en los mantos acuíferos y en la atmósfera como los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos automotrices [51].

Choi y colaboradores, analizaron el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotorreactividad. Se pudo correlacionar los efectos observados con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotorreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante. Se ha informado el uso de Pt-TiO_2 en fotocatálisis, e incluso el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 , por dopado con platino; sin embargo, los mecanismos que rigen dicho comportamiento aún no se han dilucidado completamente [52].

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La industria textil es una de las industrias más importantes de nuestro país y al mismo tiempo es una de las industrias con mayor consumo de agua y de las más contaminantes que existen, debido al uso y mal tratamiento de los desechos que origina al utilizar en sus procesos industriales colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales. La alta toxicidad que presentan los desechos de industrias textiles son las sales como NaCl y Na_2SO_4 (provenientes del teñido), agentes surfactantes como fenoles, metales pesados que están presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados (provenientes del lavado y la limpieza de máquinas), biocidas como el pentaclorofenol (proveniente de fibra de lana contaminada) y aniones tóxicos como el sulfuro (presente en algunos colorantes), entre otros. Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2% al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como

contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de aguas, debido a su origen y las estructuras complejas que presentan. Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo ($-N=N-$), carbonilo ($C=O$), metilo ($-CH_3$), nitro y grupos quinoídes. Se ha reportado que el tiempo de vida media del colorante azul 19 es de 46 años a $25^{\circ}C$ y pH 7.0 aun como desecho natural.

IV. JUSTIFICACIÓN.

Los contaminantes textiles son los más peligrosos para los ecosistemas y altamente tóxicos para el ser humano en los influentes acuáticos, porque pueden estar presentes en concentraciones consideradas en el agua potable, como lo es el colorante Azul Novasol que pertenece a la familia del colorante azul 19. En este trabajo de investigación se pretende degradar dicho colorante utilizando nanocatalizadores de TiO_2 con iones de Ce^{3+} por el método sol-gel en sustancias químicas menos nocivas como dióxido de carbono, ácido mineral y agua.

V. HIPÓTESIS

Con el incremento de la concentración de los iones Ce^{3+} , en la malla del TiO_2 , el Azul de Novasol se degradará en un menor tiempo de reacción.

VI. OBJETIVOS.

6.1 Objetivo General.

Degradación fotocatalítica del colorante Azul Novasol con nanocatalizadores de TiO_2 dopados con iones Ce^{3+} , al 1% y 3% en peso respectivamente.

6.2 Objetivo Particulares.

1. Sintetizar nanomateriales de dióxido de titanio (TiO_2-70) y óxido de titanio dopados con iones Ce^{3+} al 1% (Ce^{3+}/TiO_2-1-70) y al 3% (Ce^{3+}/TiO_2-3-70) en peso del metal por el proceso sol-gel.
2. Activar térmicamente los nanocatalizadores sintetizados a $550^{\circ}C$.
3. Remover el contaminante Azul de Novasol a niveles aceptables por las diferentes Normas Nacionales e Internacionales.

4. Estudiar la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de TiO_2 -70, $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-70, y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y los tratados térmicamente a 550°C , en la degradación del Azul Novasol.
5. Evaluar el rendimiento de los nanocatalizadores obtenidos en la degradación del Azul Novasol a través de procesos fotocatalíticos.

VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Mediante el método sol-gel y utilizando un sistema de reflujo a 70°C con agitación constante (figura 3), se sintetizaron tres nanoreservorios por separado: uno de óxido de titanio puro como referencia (TiO_2 -70) y dos dopados con iones Ce^{3+} al 1% y 3% en peso ($\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-70 y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70, respectivamente), empleando nitrato de cerio hexahidratado como precursor.

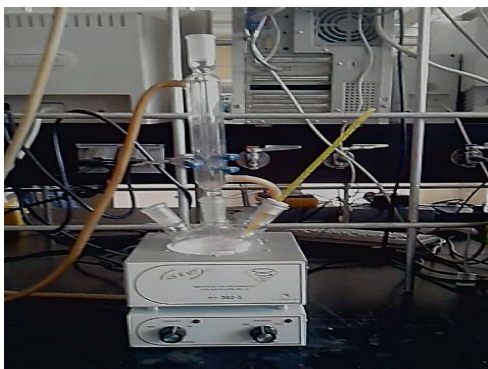


Figura 3: Representación del equipo de síntesis de los nanoreservorios obtenidos

Los nanoreservorios se sintetizaron individualmente bajo condiciones idénticas: temperatura de reflujo a 70°C , agitación constante y proporciones fijas de agua, alcohol, isopropóxido de titanio y polivinilpirrolidona (PVP, 50,000 g/mol). La única variable experimental fue la incorporación de iones Ce^{3+} (1% y 3% en peso) en la solución precursora, según se detalla en el punto 7.2.

7.1 Nanoreservorios de TiO_2 (referencia).

Se preparó una solución mezclando 150 mL de isopropanol (99.5% FCC, Sigma-Aldrich), 6 mL de agua desionizada y 0.5 g de polivinilpirrolidona (PVP, PM 40,000, Sigma-Aldrich). La mezcla se transfirió a un matraz de tres bocas con agitación constante y se calentó a 70°C . Posteriormente, se adicionaron gota a gota 19.0 mL de isopropóxido de titanio (97%, Sigma-Aldrich) durante 4 h. El gel resultante se sumergió en un baño de hielo a 3°C por 30 min. Finalmente, el solvente se eliminó a presión reducida mediante un rotavapor (ESEVET 40RP); el polvo de TiO_2 obtenido se denominó TiO_2 -70.

7.2 Nanoreservorios de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-70}$ y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$.

La síntesis de los nanoreservorios de $\text{TiO}_2\text{-70}$ se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el punto 7.1. Se prepararon dos soluciones por separado, a las cuales se añadieron 0.1547 g y 0.4641 g de nitrato de cerio hexahidratado (Sigma-Aldrich), equivalentes a una carga del 1% y 3% en peso, respectivamente. Tras finalizar el proceso, los nanocatalizadores obtenidos se etiquetaron como $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-70}$ y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-70}$.

7.3 Tratamiento Térmico.

Los nanocatalizadores sintetizados se colocan en ensayos independientes dentro de un reactor de cuarzo, como se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Reactor de cuarzo conteniendo cada nanocatalizador

El tratamiento térmico de los tres nanocatalizadores se llevó a cabo en un horno TECNOLAB a 550°C durante 13 horas. Para asegurar la renovación del oxígeno y evitar la pérdida de material ligero por arrastre, se configuró un flujo de aire moderado y constante. El montaje, mostrado en la figura 5, consistió en colocar el reactor de cuarzo dentro del horno, recubierto con material aislante, conectando mangueras de hule: una para la entrada de aire en la parte inferior y otra para la salida hacia el medidor de flujo en la parte superior.

Este procedimiento se aplicó a cada uno de los tres nanocatalizadores sintetizados.



Figura 5: Calcinación con el Horno de Alta Temperatura, flujo de aire y controlador

VIII. FOTODEGRADACIÓN CATALÍTICA DE LOS NANOCATALIZADORES TRATADOS TÉRMICAMENTE A 550°C.

La fotodegradación del colorante azul novasol se evaluó mediante un proceso de oxidación avanzada que integra tres variables: radiación UV, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y ozono (O_3). La metodología contempla la aplicación de estos agentes tanto de forma individual como combinada. El proceso se repitió varias veces.

La actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores (sintetizados a 70°C y tratados térmicamente a 550°C) se evaluó mediante la degradación del azul de Novasol, bajo las tres variables de estudio. Para ello, se llevaron a cabo diversas combinaciones experimentales.

1. Sistema UV-Ozono (O_3)–Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)–Nanocatalizador de TiO_2 dopado con Cerio al 1 % en peso. (UV- $O_3/H_2O_2/Ce/TiO_2$ -1-550).
2. Sistema UV-Ozono (O_3)–Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)–Nanocatalizador de TiO_2 dopado con Cerio al 3 % en peso. (UV- $O_3/H_2O_2/Ce/TiO_2$ -3-550).
3. Sistema UV-Ozono (O_3)–Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)–Nanocatalizador de TiO_2 sin dopar. (UV- $O_3/H_2O_2/TiO_2$ -550).
4. Sistema UV-Ozono (O_3)–Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)–Sin Nanocatalizador. (UV- O_3/H_2O_2).

8.1 Curva de Calibración del Colorante Azul Novasol.

Para cuantificar la degradación del azul novasol, se construyó una curva de calibración relacionando la absorbancia obtenida por espectrofotometría UV-VIS con la concentración del colorante. Se prepararon estándares de calibración con concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm, pesando la cantidad correspondiente de azul novasol y aforando con agua desmineralizada en matraces de 100 mL, agitándolos vigorosamente hasta su homogeneización. Posteriormente, se tomaron alícuotas de cada estándar y se transfirieron a celdas PLASTIBRAND de 5 mL para realizar un barrido espectral entre 200 y 800 nm, obteniendo así las curvas de absorbancia para cada concentración, figura 6.

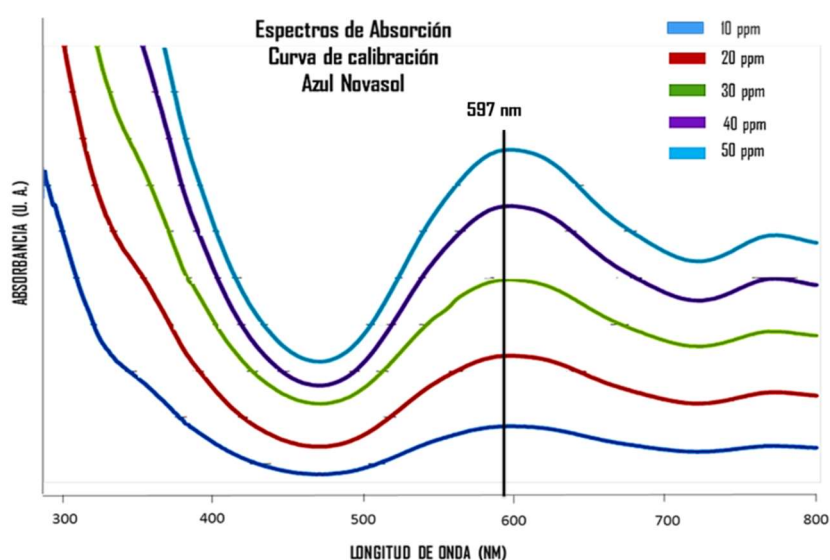


Figura 6: Espectros de UV-VIS de la curva de calibración del azul novasol.

El valor máximo de absorbancia en el espectro UV-VIS fue de 597 nm para los cinco eventos. Los valores de absorbancia y longitud de onda correspondientes se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores máximos de Absorbancia del azul novasol

Valores Máximos de Absorbancia (A)					
Longitud (nm)	10 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm
595	0.0905	0.1666	0.2488	0.3280	0.3879
596	0.0904	0.1666	0.2488	0.3281	0.3880
597	0.0906	0.1666	0.2487	0.3281	0.3881
598	0.0905	0.1666	0.2487	0.3281	0.3880

Al fijar la longitud de onda en 597 nm, se obtuvieron cinco pares de datos de concentración-absorbancia (Tabla 3). Estos se analizaron mediante el software Polymath para obtener la curva de ajuste y el modelo de interpolación correspondiente.

Tabla 3: Datos de concentración y absorbancia para el azul novasol

Concentración (ppm)	Absorbancia (A)
0	0
10	0.0906
20	0.1666
30	0.2487
40	0.3281
50	0.3881

El ajuste lineal del procesamiento de los datos se presenta en la figura 7

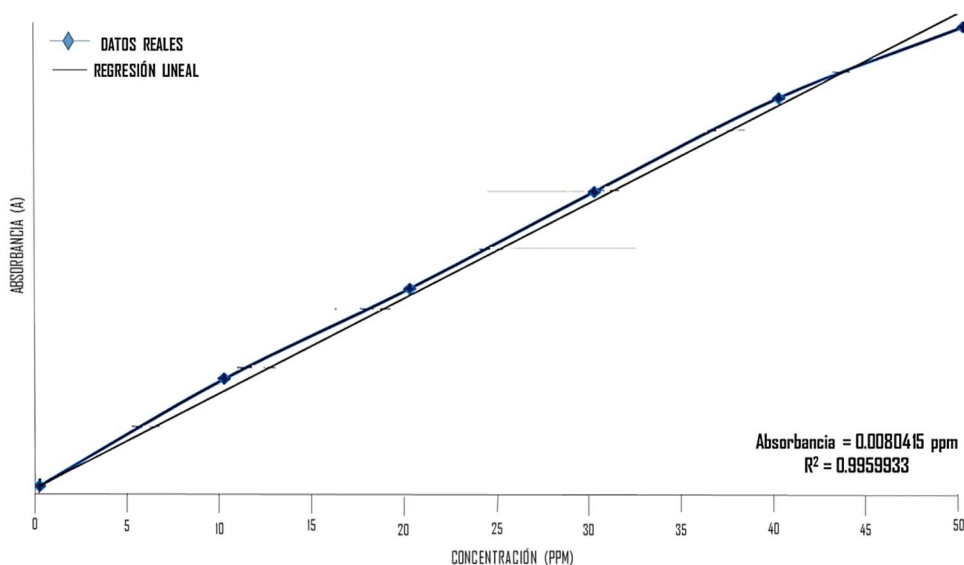


Figura 7: Gráfica que representa la curva de calibración del Azul Novasol

Se evidencia que la regresión lineal presenta un pobre ajuste, tocando únicamente el punto del blanco (0 ppm). La curva subestima los valores reales antes de 40 ppm y los sobreestima a 50 ppm, indicando una falta de correspondencia entre las concentraciones calculadas y las reales (tabla 4). Lo anterior puede atribuirse a errores sistemáticos en la preparación de los patrones o a la incapacidad del modelo lineal (mínimos cuadrados) para describir la relación absorbancia-concentración.

Tabla 4: Valores de concentración real y relación Absorbancia constante

Absorbancia (A)	Concentración Real (ppm)	Concentración = Absorbancia/0.0080415
0	0	0
0.0906	10	11.2665
0.1666	20	20.7175
0.2487	30	30.9270
0.3281	40	40.8008
0.3881	50	48.2621

Aunque el ajuste por regresión lineal posee validez estadística, se utilizó el método de interpolación mediante Polymath para calcular las concentraciones del colorante a lo largo del proceso de fotodegradación, garantizando así un mejor ajuste a la curva de calibración.

8.2 Descripción del Proceso de Fotodegradación Nanocatalítica.

Se preparó 1 L de solución con 0.05 g de colorante azul novasol para obtener una concentración de 50 ppm, como se muestra en la figura 8.



Figura 8: Solución de Azul Novasol 50 ppm, en agua desmineralizada

De la solución preparada, se transfirió una alícuota de 5 mL para su caracterización por espectrofotometría UV-VIS. El espectro resultante se empleó como estándar para el azul de novasol.

Se añadieron al fotorreactor 850 mL de una solución de azul Novasol a 50 ppm y 0.05 mL de peróxido de hidrógeno al 50%. El dispositivo consiste en un recipiente de cuarzo transparente con tres vías de entrada; en la de mayor diámetro, se colocó una lámpara de luz UV marca ESEVE, protegida por una camisa de

enfriamiento de cuarzo con flujo de agua. Finalmente, el equipo se montó sobre una parrilla con agitación integrada y se conectó a un compresor de aire Elite (figura 9).



Figura 9: Fotorreactor de degradación.

Se introdujo al fotorreactor la manguera de alimentación con el difusor en su extremo, mientras que el otro extremo se conectó al generador de ozono HIDROZON K 40. Para cada ensayo, se pesaron 20 mg de nanocatalizador (TiO_2 -550, $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 o $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550) y se añadieron al reactor, exceptuando la corrida de control. Para evitar pérdidas en la transferencia, el polvo se vertió en un embudo y se arrastró hacia el interior del equipo enjuagándolo con el volumen restante de la solución de colorante. Posteriormente, se encendió el generador de ozono, verificando el flujo mediante el burbujeo en el difusor. Finalmente, se activaron el sistema de enfriamiento ESEVE y la agitación magnética, comprobando la correcta recirculación del líquido y manteniendo el calentamiento apagado (figura 10).

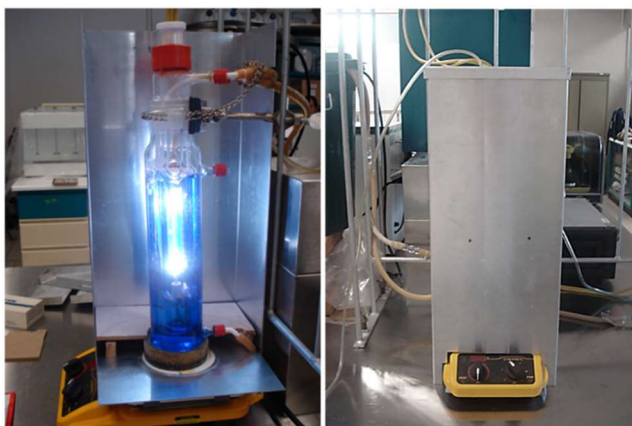


Figura 10: Fotorreactor de degradación

Una vez preparada la mezcla dentro del fotorreactor —constituida por la solución del colorante, peróxido de hidrógeno, ozono y la turbulencia generada por el flujo de aire y agitación— se procedió a colocar la coraza protectora para evitar la exposición directa a la radiación UV. Posteriormente, se activó el interruptor de la lámpara y, de manera simultánea, se inició el cronómetro para dar comienzo a la fotodegradación (figura 11).

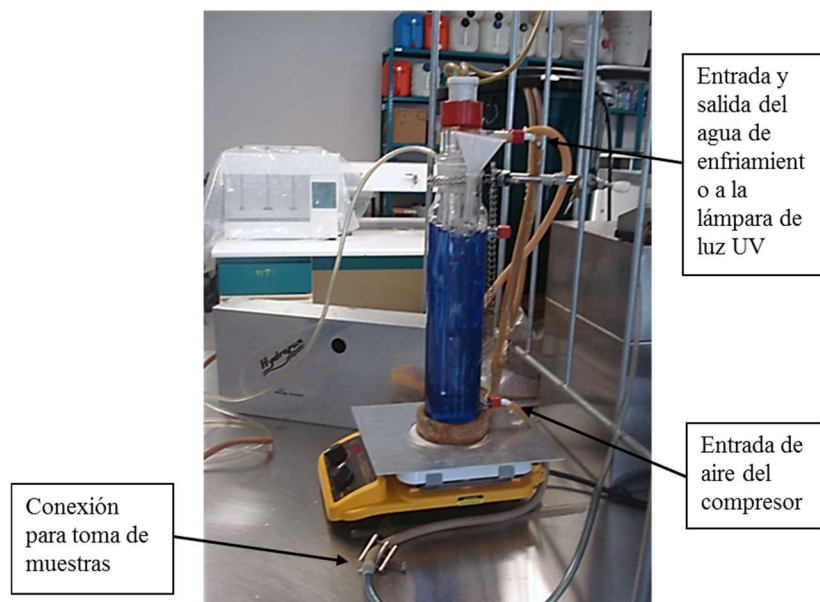


Figura 11: Fotorreactor de degradación

Al cumplirse los 8 min, se tomó la primera muestra de 5.0 mL retirando la conexión entre el compresor y la salida del fotorreactor. Este procedimiento se repitió a los 13 y 18 min utilizando vasos de precipitados de 50 mL. A los 20 min, se inyectaron 0.02 mL de peróxido de hidrógeno mediante una jeringa Hamilton a través de la misma vía de muestreo. Finalmente, se recolectaron muestras adicionales a los 23, 28 y 33 min, completando un total de 7 tomas (figura 12).



Figura 12: Muestras del proceso de fotodegradación catalítica respecto al tiempo

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro PERKIN ELMER (figura 13). Se utilizaron 7 muestras (una inicial y seis del proceso de fotodegradación) para llenar celdas de plástico desechables marca PLASTIBRAND con capacidad de 5 mL. Asimismo, se utilizó una celda con agua desmineralizada como blanco.



Figura 13: Espectrofotómetro de UV-VIS

Las muestras se introdujeron individualmente en el espectrofotómetro UV-VIS para su análisis, realizando un barrido en el intervalo de 200 nm a 800 nm. Los datos de absorbancia obtenidos se exportaron a archivos de texto y posteriormente a Excel para su procesamiento y graficación.

8.3 Espectros de absorción de la actividad fotocatalítica.

La Figura 14 muestra la actividad fotocatalítica del nanocatalizador de TiO_2 en la degradación del azul Novasol.

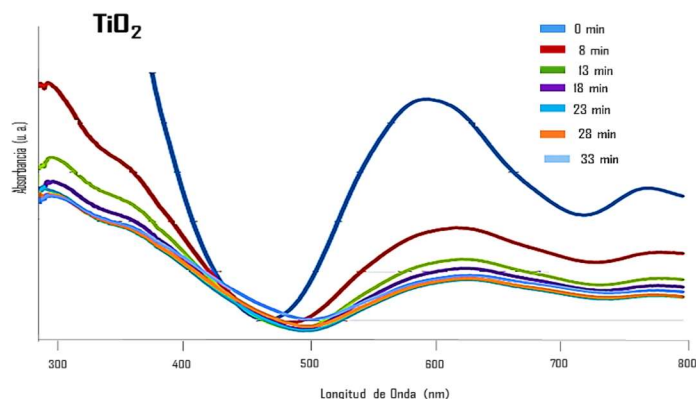


Figura 14: Espectros de UV-VIS. Degradación del azul novasol con TiO_2 -550

A los 33 min, el nanocatalizador TiO_2 -550 presentó una absorbancia de $A = 0.191$ u.a. Mediante el método de interpolación, se determinó una concentración residual de azul novasol de 23.0692 ppm, lo que representa una degradación del colorante del 51.6% (Tabla 5).

Tabla 5: Datos de la concentración del azul novasol con TiO₂-550

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0 mi	0.3741	46.5212	47.6667
8 min	0.2401	29.8576	28.9815
13 min	0.2074	25.7912	25.0755
18 min	0.1984	24.6720	23.9796
23 min	0.1869	23.2419	22.5608
28 min	0.1883	23.4160	22.7347
33 min	0.191	23.7518	23.0692

En la Figura 15 se presentan los espectros de actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de Ce³⁺/TiO₂-1-550.

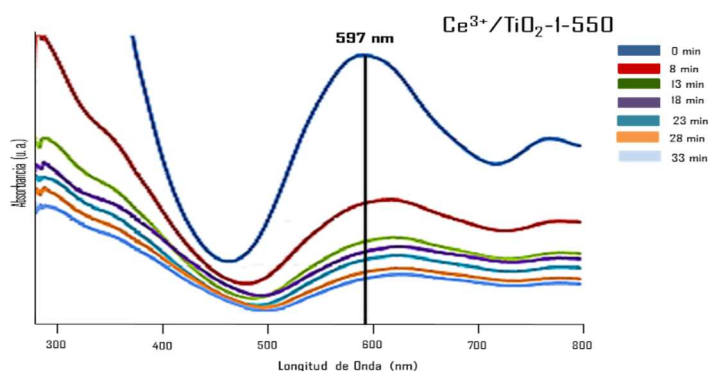


Figura 15: Espectros de UV-VIS. Degradación del azul novasol

A los 33 min, el nanocatalizador Ce³⁺/TiO₂-1-550 presentó una absorbancia de 0.1365 u.a. Mediante el método de interpolación, se determinó una concentración residual de azul novasol de 16.0785 ppm, equivalente a una degradación del 66.8% (Tabla 6).

Tabla 6: Datos de la concentración del azul novasol con Ce³⁺/TiO₂-1-550.

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0.0	0.3789	47.1181	48.4667
8.0	0.2182	27.1342	26.3761
13.0	0.177	22.0108	21.3211
18.0	0.1657	20.6056	19.8848
23.0	0.1571	19.5362	18.7769

28.0	0.1436	17.8574	17.0147
33.0	0.1365	16.9744	16.0785

El nanocatalizador de TiO_2 dopado con 3% en peso de iones Ce^{3+} (calcinado a 550°C) presentó, a los 33 minutos, una absorbancia de 0.1342 u.a. Mediante el método de interpolación, este valor corresponde a una concentración de azul novasol de 15.7742 ppm, alcanzando así un porcentaje de degradación aproximado del 67.0 %, como se detalla en la tabla 7.

Tabla 7: Datos de la concentración del azul novasol con $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0.0	0.3743	46.5460	47.7000
8.0	0.2281	28.3654	27.5577
13.0	0.1761	21.8989	21.2075
18.0	0.1668	20.7424	20.0256
23.0	0.1484	18.4543	17.6442
28.0	0.1441	17.9195	17.0804
33.0	0.1342	16.6884	15.7742

En el sistema de degradación de azul novasol sin catalizador ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), se registró una absorbancia de 0.1403 u.a. a los 33 min. Mediante el método de interpolación, este valor equivale a una concentración de 16.5803 ppm, lo que representa un porcentaje de degradación del 65.2% (Tabla 8).

Tabla 8: Datos de degradación del azul novasol sin catalizador

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0.0	0.3868	48.1005	49.7833
8.0	0.2954	36.7344	35.6579
13.0	0.2048	25.4679	24.7601
18.0	0.1653	20.5559	19.8335
23.0	0.16	19.8968	19.1518
28.0	0.1491	18.5413	17.7357
33.0	0.1403	17.4470	16.5803

8.4 Comparación de la efectividad de la fotodegradación entre los diferentes arreglos.

8.4.1 Por concentración.

A continuación, se presentan los resultados condensados de la concentración de azul novasol a lo largo del proceso de fotodegradación, calculados mediante el método integral (tabla 9).

Tabla 9: Datos de concentración del azul novasol por el método integral

Tiempo (min)	Ce ³⁺ /TiO ₂ -1-550	Ce ³⁺ /TiO ₂ -3-550	TiO ₂ -550	Sin Catalizador
0.0	48.4667	47.7000	47.6667	49.7833
8.0	26.3761	27.5577	28.9815	35.6579
13.0	21.3211	21.2075	25.0755	24.7601
18.0	19.8848	20.0256	23.9796	19.8335
23.0	18.7769	17.6442	22.5608	19.1518
28.0	17.0147	17.0804	22.7347	17.7357
33.0	16.0785	15.7742	23.0692	16.5803

En la Figura 16 se comparan gráficamente los resultados de la Tabla 9, incluyendo los sistemas catalíticos y el blanco (sin catalizador).

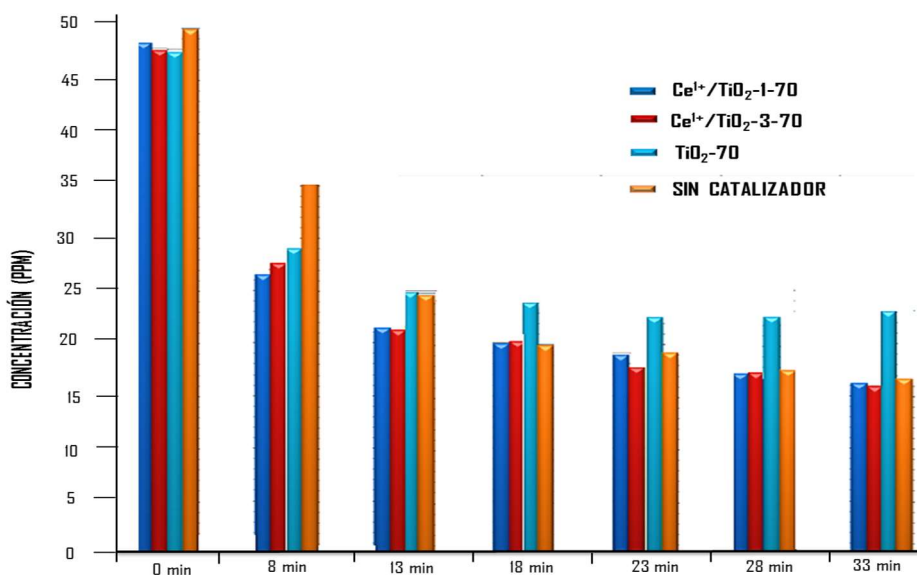


Figura 16: Fotodegradación del azul novasol por concentración del colorante

Como muestra la Figura 16, la diferencia entre la mayor y menor concentración de colorante al finalizar el experimento fue de 7.4539 ppm, mientras que entre el primer y el quinto mejor resultado fue de 0.9650 ppm. Estos datos permiten

concluir que el nanocatalizador con mayor eficiencia en la degradación de azul novasol tras 33 minutos es el $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$, seguido del $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$, el sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ (sin catalizador) y, finalmente, el $\text{TiO}_2\text{-550}$.

El sistema basado en TiO_2 presentó una mayor tasa de degradación inicial que el $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$. No obstante, se observó una pérdida de actividad fotocatalítica avanzada la reacción, evidenciada por un aumento en la concentración residual del colorante a los 28-33 minutos, logrando el menor porcentaje de degradación total. Se infiere que el proceso alcanzó un estado de equilibrio o reversión posterior al minuto 23.

8.4.2 Por porcentaje de degradación acumulada.

Debido a las diferencias en las concentraciones iniciales del colorante azul Novasol, se calculó el porcentaje de degradación para evaluar la efectividad de la fotodegradación de manera comparativa.

A partir de los datos de la Tabla 5 (degradación de azul Novasol con $\text{TiO}_2\text{-550}$), se determinó el porcentaje de colorante degradado. Se tomó la concentración inicial como el 100% y se calculó la diferencia respecto a las concentraciones medidas en cada intervalo de tiempo (8, 18,... hasta 33 minutos) para determinar la cantidad remanente. Estos valores, convertidos a porcentaje de degradación, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Porcentaje de Degradación Acumulada.

Tiempo (min)	$\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-500}$	$\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-500}$	$\text{TiO}_2\text{-500}$	Sin Catalizador
8.0	45.5789	42.2271	39.1997	28.3737
13.0	56.0088	55.5398	47.3941	50.2643
18.0	58.9723	58.0176	49.6931	60.1603
23.0	61.2582	63.0101	52.6697	61.5296
28.0	64.8941	64.1921	52.3048	64.3742
33.0	66.8256	66.9304	51.6031	66.6952

A partir de los datos de la tabla 10, se elaboró la gráfica del porcentaje de degradación en función del tiempo (figura 17).

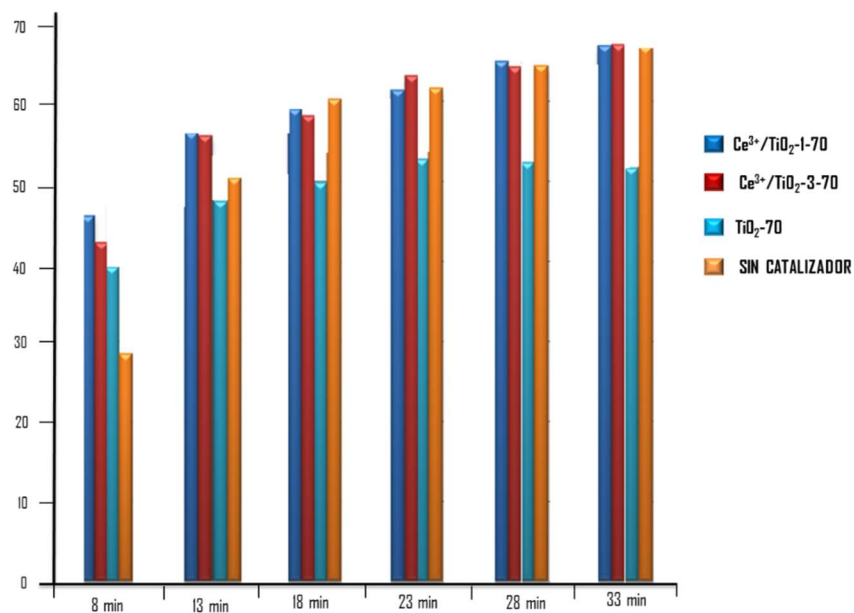


Figura 17: Fotodegradación del azul novasol por degradación acumulada

La Figura 17 muestra concordancia con los resultados anteriores. El nanocatalizador de TiO₂ dopado con Ce³⁺ (Ce³⁺/TiO₂-3-550) presentó el mayor porcentaje de degradación, mientras que el TiO₂ sin dopar (TiO₂-550) mostró el menor, con una diferencia de 16.9 puntos porcentuales entre ambos. Destaca que la muestra con TiO₂ sin dopar exhibió un desempeño notablemente inferior a sus similares, incluso degradando menos azul novasol que las muestras extraídas a los 23 y 28 minutos. Finalmente, se observó una diferencia de 2.94 puntos porcentuales entre el mejor catalizador y el quinto mejor.

Coincidentemente, los resultados del primer muestreo indicaron que el arreglo de TiO₂ dopado con 1% en peso de Ce maximizó la degradación, contrastando con el arreglo sin catalizador, el cual arrojó la mínima eficiencia; No obstante, el análisis de las figuras 16-17 y tablas 5-8 revela un comportamiento distinto entre los arreglos. A pesar de que el sistema Ce³⁺/TiO₂-1-550 reportó una concentración residual menor al minuto 33, el arreglo sin catalizador mostró una mayor degradación porcentual. Esta discrepancia se atribuye a que la muestra sin catalizador tenía una concentración inicial 2 ppm superior, lo que indica que, bajo condiciones de igualdad en la carga inicial, el arreglo sin catalizador habría alcanzado una mejor posición final. Similar comportamiento se observó en la primera extracción de las muestras con Ce³⁺/TiO₂-3-550. Aunque el primer arreglo degradó un menor porcentaje de colorante, presentó una concentración final menor pasados los 8 minutos, a pesar de tener una diferencia inicial de 1.87 ppm en el azul novasol.

Este efecto se repitió de forma recurrente durante el experimento. Aunque las variaciones en las concentraciones iniciales de Azul Novasol parecieron influir en los resultados intermedios, el arreglo con nanocatalizador de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$ obtuvo la menor concentración final y el mayor porcentaje de degradación, a pesar de haber iniciado con una de las concentraciones más altas.

A pesar de tener la menor cantidad inicial de colorante, el arreglo con nanocatalizador de TiO_2 sin dopar degradó el menor porcentaje y presentó la mayor concentración final de azul novasol respecto a los demás arreglos.

8.4.3 Por porcentaje de degradación por intervalos.

Otro factor analizado fue la diferencia en la velocidad de degradación entre los sistemas. Para ello, se calculó el porcentaje de colorante degradado por intervalos de tiempo. Inicialmente, se restó la concentración a los 8 minutos de la inicial (considerada 100%). Posteriormente, para los intervalos siguientes (por ejemplo, de 8 a 13 minutos), la concentración al inicio del intervalo se tomó como el nuevo 100%, calculando así la degradación relativa únicamente en ese lapso. Este procedimiento permitió evaluar la velocidad de degradación entre cada extracción. Los resultados se presentan en la Tabla 11 y la Figura 18.

Tabla 11: Porcentaje de colorante degradado por cada 5 min de reacción

	(0-8) min	(8-13) min	(13-18) min	(18-23) min	(23-28) min	(28-33) min
$\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-500}$	45.5789	19.1652	6.7365	5.5716	9.3850	5.5019
$\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-500}$	42.2271	23.0432	5.5732	11.8919	3.1953	7.6472
$\text{TiO}_2\text{-500}$	39.1997	13.4776	4.3702	5.9169	0.7709	-1.4712
$\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$	28.3737	30.5622	19.8972	3.4370	7.3942	6.5149

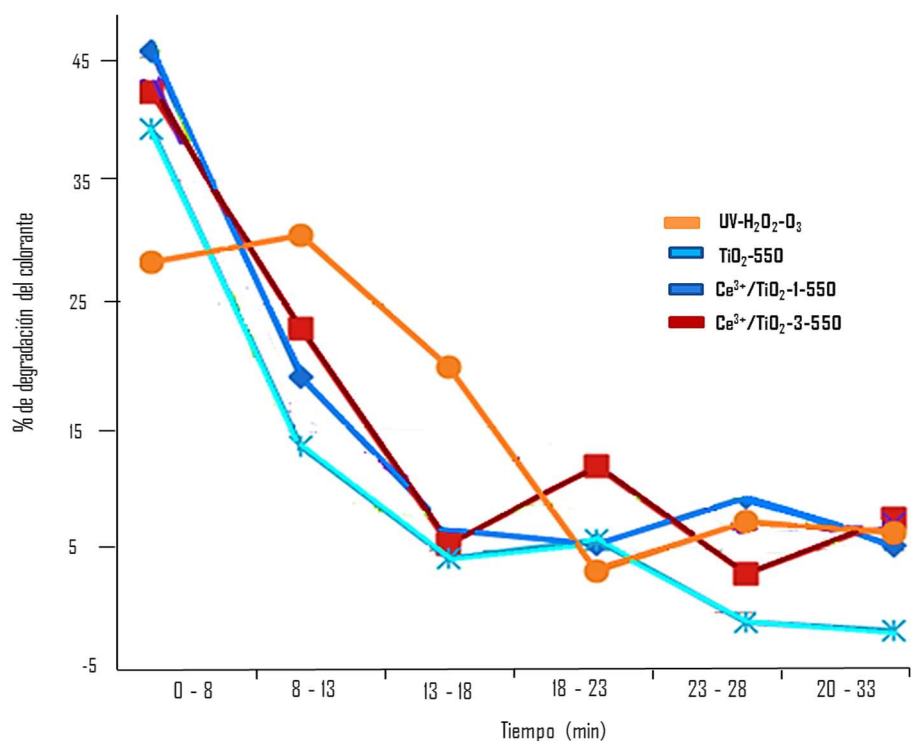


Figura 18: Gráfica de velocidad de degradación del azul novasol por intervalos

Al analizar la Figura 17, se observa que la mayor degradación del colorante ocurrió durante los primeros 8 minutos de fotodegradación. Tras este intervalo, la eficiencia disminuyó para la mayoría de los casos, con excepción del sistema UV/H₂O₂/O₃. Este sistema mostró una cinética de degradación retardada, logrando un porcentaje de azul novasol degradado mayor en el segundo intervalo (8-13 min) que en el primero, superando incluso la eficiencia de los otros arreglos en dicha etapa. Sin embargo, este alto porcentaje final no superó la degradación acumulada por los otros sistemas dentro de los primeros 8 minutos del experimento.

La velocidad de degradación del colorante disminuyó en el segundo intervalo (8-13 min), indicando una menor eficiencia del proceso a pesar de la continuidad en la reacción.

La mayor caída en el porcentaje de degradación se observó con el nanocatalizador Ce³⁺/TiO₂-3-550. Tras degradar el 48.3% del azul Novasol en los primeros 8 minutos, la capacidad del sistema disminuyó a 9.03% en los siguientes 5 minutos, lo que representa una reducción de 5.3 veces en su eficiencia degradativa.

Excluyendo la muestra sin catalizador, cuyo porcentaje de degradación aumentó, el menor descenso entre el primer y segundo intervalo se observó en el nanocatalizador de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$. En este caso, el valor pasó de 42.2% a 23.04%, lo que representa una disminución de 1.8 veces.

Durante el tercer intervalo, todos los arreglos experimentaron una reducción en su porcentaje de degradación. Como se esperaba, el arreglo sin catalizador mostró la mayor degradación de colorante entre los 13 y 18 minutos, posiblemente debido a una reacción diferida.

Basado en la pendiente entre el segundo y tercer intervalo, el TiO_2 dopado con Ce al 3% mostró la mayor reducción en la degradación de colorante, mientras que el arreglo al 1% presentó la menor. Resulta notable que, comparado con el primer y segundo intervalo, estos resultados fueron opuestos, evidenciando un comportamiento invertido en la capacidad de degradación de los arreglos.

La muestra de TiO_2 sin dopar presentó la menor tasa de fotodegradación de azul novasol durante el tercer intervalo."

En la extracción del cuarto intervalo (18-23 min), se observó un incremento en el porcentaje de degradación del colorante en cuatro de los seis arreglos, atribuido posiblemente a la adición de 0.02 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a los 20 min de iniciada la prueba. Esto indica una aceleración de la degradación en dichos arreglos en lugar de la tendencia decreciente esperada. Este efecto fue más pronunciado en los arreglos con nanocatalizador de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$, seguido por los arreglos con $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$ y TiO_2 sin dopar.

Para el nanocatalizador de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$, el porcentaje de degradación de colorante entre los 18 y 23 minutos superó al del segundo intervalo. Este comportamiento permitió que dicho arreglo alcanzara la mayor eficiencia de degradación al finalizar la prueba.

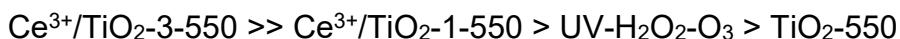
Los procesos sin catalizador y con $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$ registraron un estancamiento en el porcentaje de degradación durante el cuarto intervalo. En el caso del nanocatalizador, la pérdida de eficiencia fue considerablemente menor a la de los otros casos, sugiriendo que la adición de H_2O_2 al minuto 20 no revirtió la inhibición de la actividad fotocatalítica, pero ayudó a mitigar la disminución de su capacidad de degradación.

En la muestra sin catalizador, el cuarto intervalo mostró la menor degradación de colorante, resultando en el rendimiento más bajo de la extracción. Esto indica que

la tasa de descomposición ineficiente del peróxido de hidrógeno superó a su capacidad oxidante.

IX. CONCLUSIONES.

1. Los nanocatalizadores TiO_2 -550, $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 se sintetizaron mediante el método sol-gel
2. Se evaluó la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores TiO_2 -550, $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 en el sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$.
3. Se evaluó la degradación del colorante azul novasol mediante los sistemas fotocatalíticos $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-TiO}_2$ -550, $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550, $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 y $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$.
4. El nanocatalizador que presentó la mayor eficiencia en la degradación del colorante azul novasol fue el $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 con un porcentaje de remoción del 67.0%.
5. La menor actividad fotocatalítica para la degradación del azul novasol se observó en los materiales $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y TiO_2 -550, con valores de degradación del 66.8% y 51.6%, respectivamente.
6. El sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ presentó la mayor actividad de degradación del azul novasol (65.2%), superando al nanocatalizador TiO_2 -550. Esta mayor eficiencia se atribuye, posiblemente, a que dicho sistema opera en un medio ligeramente más ácido que el TiO_2 -550.
7. Por lo tanto, los sistemas propuestos se enumeran en orden descendente de efectividad en la degradación del azul novasol.



X. PROPUESTAS.

1. Realizar más caracterizaciones al nanomaterial de $\text{Ce}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.
2. Se propone continuar con el estudio de la degradación del azul novasol utilizando nanocatalizadores con mayor carácter ácido, ya que, basándose en las propiedades periódicas, el TiO_2 presenta una acidez muy débil.

3. Dopar el nanocatalizador de TiO_2 con cationes metálicos del bloque d que presenten una elevada acidez de Lewis, con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica.
4. Sintetizar nanocatalizadores superácidos de TiO_2 para la degradación eficiente del azul novasol.

XI. BIBLIOGRAFÍA

1. Héctor D. Mansilla, Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez "Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil", Ed. Beutlebum, capítulo 13, 2011.
2. Juárez Rosete Manuel Eloy, "Tratamiento de efluentes generados por la industria textil, aplicando sistemas biotecnológicos, químicos y electroquímicos". Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada. Centro de Investigación en Biotecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional, Junio 2008.
3. Christie R, "Colour Chemistry", Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 70-127, 2001.
4. Bonfatti F.; Ferro S.; Lavezzo, "Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Sustrate I. Role of the Electrode Material", Journal of the Electrochemical Society, 146, (6), 2175-2179, 1999.
5. Frank McCallion John, "Manual del Agua", Nalco Chemical Company, volumen 1. Ed. Kremmer N, 1989.
6. Huang C.; Dong Ch.; Tangz Z, "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potencial Future in Hazardous Waste Treatment", Waste Management, 13, (5-7), 361-377, 1993.
7. Kulkarni U.; Dixit S, "Purification by Catalyzers Wastewater", Industrial and Engineering Chemistry Research, 30, 1916-1920, 1991.
8. Lee J.; Choi S.; Thiruvengkatachari R.; Shim W.; Moon H, "Submerged microfiltration Membrane Coupled With alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes", Water Research, 40a, (3), 435-444, 2006.

9. Meric S.; Kaptan D.; Olmez T, "Color and COD removal from Wastewater Containing Reactive Black using Fenton's Oxidation Process", *Chemosphere.*, 54, (3), 435-441, 2004.
10. Meric S.; Selcuk H.; Belgiorno V, "Acute Toxicity Removal in Textile Finishing Wastewater by Fenton's Oxidation, azone and Coagulation–Flocculation Processes", *Water Research*, 39, (6), 1147-1153, 2005.
11. Scott J.; Ollis D, "Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment", *Review and Recommendations. Environmental Progress*, 14, (2), 88-103, 1995.
12. Sharp E.; Parson S.; Jefferson B, "The Impact of Seasonal Variation in DOC arising from a Moorland Peat Catchment on Coagulation with Iron and Aluminum Salts", *Environmental Pollution*, 140 (3), 436-443, 2006.
13. Susumu K.; Ryo T, "Conversion of wastewater to Methanol with Use of Enzymes as Bicatalysts", *Chemistry Letters*, 1613-1634, 1993.
14. Treimer S.; Jianren F, "Photo assisted Electrochemical Incineration of Selected Organic Compounds", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (7), 321-325, 2001.
15. Unyayar A.; Mazmanci M.; Atacag H.; Erkur E.; Coral G, "A drimaren blue X3LR dye decolorizing enzyme from *Funalia troglis*: one step isolation and identification", *Enzyme and Microbial Technology*, 36 (1), 10-16, 2005.
16. US/EPA; *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*. EPA/625/R-98/004, 1998.
17. Zhu B.; Clifford D.; Chellam S, "Comparison of Electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes", *Water Research*, 39 (13), 3098-3108, 2005.
18. Zille A.; Górnacka B.; Rehorek A.; Cavaco-Paulo A, "Degradation of Azo Dyes by *Trametes villosa* Laccase over Long Periods of Oxidative Conditions", *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (11), 6711-6718, 2005.
19. Zille A.; Ramalho P.; Tzanko T.; Millward R.; Aires V.; Cardoso M.; Ramalho M.; Gubitza G.; Cavaco-Paulo A, "Predicting dye biodegradation from redox potentials. *Biotechnology Progress*", 20, 1588-1592, 2004.

20. Bandala Erick R.; Matías Chacón Juan; Leal Ma. Teresa; Sánchez Manuel, "Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar". XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, Octubre, 2002.
21. Dogan Dogan; Haluk Turkdemir, "Electrochemical Oxidation of Textile dye Indigo", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80 (8), 916-923, 2005.
22. Wong Y.; Yu J, "Laccase–Catalyzed decolorization of synthetic dyes", Water Research, 33 (16), 3512-3520, 1999.
23. Cañizares P.; Gadri A.; Lobato J.; Nasr B.; Rodrigo M.; Saez C, "Electrochemical Oxidation of Azoic dyes with conductive-diamond anodes", Industrial and Engineering Chemistry Research, 45b (10), 3468-3473, 2006.
24. Cañizares P; Martínez F; Jiménez C; Lobato J; Rodrigo M, "Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with dyes". Environmental Science and Technology, 40a (20), 6418-6424, 2006.
25. Dizer H.; Wittekind E.; Fischer B.; Hansen P, "The Cytotoxic and Genotoxic Potential of Surface Water and Wastewater Effluents as Determined by Bioluminescence, umu-assays and selected biomarkers", Chemosphere. 46 (2), 225-233, 2002
26. Pessala P.; Schultz E.; Nakari T.; Joutti A.; Herve S, "Evaluation of Wastewater Effluents by Small-Scale bio tests and a Fractionation Procedure". Ecotoxicology and Environmental Safety, 59, (2), 263-272, 2004.
27. Sitio Web Oficial de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Sección Conócenos.
<http://www.semarnat.gob.mx/conocenos/Paginas/quehacemos.aspx>.
28. Sitio Web de Wikipedia la Enciclopedia Libre. Tema Normatividad Mexicana
http://es.wikipedia.org/wiki/Normatividad_Mexicana.
29. Versión electrónica del folleto de Normas Mexicanas Vigentes.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Documents/comitetecnico/FOLL ETO%20DE%20NORMAS%20MEXICANAS%20VIGENTES%202012.pdf>

30. Sitio Web Oficial de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Sección Leyes y Normas. Sub sección Normas Oficiales Mexicanas. División en materia de aguas residuales.
http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/nom_aguas_residuales.aspx
31. Gaceta Ecológica. Secretaría de Desarrollo Social. Volumen V2. Número 24, 1994. Origen del Vínculo: Sitio Web Oficial de la Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial del D.F. Sección Centro Documental, 1994.
32. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Fecha de publicación en el Diario Oficial de la Federación el 06 de Enero de 1997.
33. Folleto de Normas Mexicanas (NMX) Vigentes 2012. SEMARNAT. Subsecretaría de Fomento y Normatividad Ambiental. Dirección General Adjunta de Política y Regulación Ambiental.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Pages/comite.aspx>
34. Norma Mexicana NMX-AA-017-1980
<http://200.77.231.100/work/normas/nmx/1980/nmx-aa-017-1980.pdf>
35. Norma Mexicana NMX-AA-045-SCFI-2001
<http://www.economia-nmx.gob.mx/normasmx/index.nmx>
36. Castillo H; Jiménez A.; Rivera A.; Rodríguez C, "Tratamiento y Reutilización de aguas residuales representativas de la industria textil". Tesis de Licenciatura, ESIT-IPN, 1993.
37. Sheng H.; Cheng L, "Kinetic: Characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbón beds", Water Research, 34 (3), 763-772, 2000.
38. Ciorba G.; Radovan C.; Vlaicu I.; Iovi A, "Colour Removal from Simulated dye wastewater by electrochemical treatment", Electrochem. Soc. Proc, 23, 35-44. 2001.

39. Kim Y.; Cho N.; Eom T.; Shin W, "Purification and Characterization of a Lacasse from *Cerrena unicolor* and its reactivity in lignin degradation", Bulletin of the Korean Chemical Society, 23 (7), 985-989, 2002.
40. Zemaitaitiene R.; Zliobaite E.; Klimaviciute R.; Zemaitaitis A, "The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. Colloids and Surfaces A". Physicochemical and Engineering Aspects, 214 (1-3), 37-47, 2003
41. Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminante", Capítulo 1, 2003.
42. Legrini O.; Oliveros E.; Braun A, "Photochemical Processes for water treatment", Chemical Reviews, 93, (2), 671-698, 1993.
43. Huang C.; Dong Ch.; Tangz Z, "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potencial Future in Hazardous Waste Treatment", Waste Management, 13, (5-7), 361-377, 1993.
44. Teel A.; Warberg C.; Atkinson D.; Watts R, "Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton`s Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene", Water Research, 35 (4), 977-984, 2001.
45. Sitio Web Oficial de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Sección Leyes y Normas. Sub sección Normas Oficiales Mexicanas. División en materia de aguas residuales.
46. http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Pages/nom_aguas_residuales.a spx
47. Poole Charles P. Jr.; Owens Frank J.: Introducción a la Nanotecnología. Versión Española por Profesor Dr. Roberto Cao Vázquez. Barcelona: Editorial Reverté, 2007. ISBN: 978-84-291-7971-2.
48. Héctor D. Mansilla, Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez "Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil", Ed. Beetlebum, capítulo 13, 2011.
49. María Alejandra Grela, Bárbara Loeb, Gloria M. Restrepo, María Gabriela Lagorio y Enrique San Román, "Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos". Capítulo 5, 2002.

50. Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal, "Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte", Capítulo 3, 2001.
51. Naresh N. Mahamuni, Yusuf G. Adewuyi, "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", Ultrasonics Sonochemistry, Volume 17, Issue 6, August 2010, Pages 990-1003.
52. Idil Arslan Alaton, Isil Akmehmet Balcioglu, Detlef W. Bahnemann, "Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes", Water Research, Volume 36, Issue 5, March 2002, Pages 1143-1154
53. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., & Mansilla, H. D. (2002). Optimized photodegradation of reactive dyes with TiO₂ and H₂O₂. Catalysis Today, 76(2-4), 235-242.
54. Wonyong Choi, Andreas Termin and Michael R. Hoffman, "The role of the metal ion dopants in quantum-sized TiO₂ correlation between photoreactivity and charge Carrier recombination dynamics", J. Phys. Chem., 98, 1994, 13669-13679.