



BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

**EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE La^{3+} / TiO_2 -3-550 EN LA DEGRADACIÓN
DEL AZUL NOVASOL**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

PRESENTA

pQ. SINTIA DÍAZ GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:

Ph.D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRÍGUEZ.

ASESORES DE TESIS:

MC. JOSÉ GENARO CARMONA GUTIÉRREZ.

DR. ALFONSO DANIEL DÍAZ FONSECA.

Agosto 2015

INDICE

I.	ANTECEDENTES.....	2
II.	INTRODUCCIÓN.....	3
	2.1 Colorantes del tipo Azoicos.....	3
	2.2 Propiedades Físicas.....	4
	2.3 Química orgánica de los compuestos azo.....	4
	2.3.1 Aril compuestos.....	4
	2.3.2 Alquil compuestos.....	5
	2.4 Regulación europea.....	5
	2.5 Toxicología.....	5
	2.6 Proceso de reducción del grupo azo.	6
	2.7 Estructura Cristalina del TiO ₂	6
	2.8 Propiedades electrónicas del TiO ₂	8
	2.9 Nanotecnología.....	10
	3.0 Importancia de la escala.....	11
III.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	11
IV.	JUSTIFICACIÓN.....	12
V.	HIPÓTESIS.....	12
VI.	OBJETIVOS.....	12
	6.1 Objetivo General.....	12
	6.2 Objetivo Particulares.....	12
VII.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	13
	7.1 Nanocatalizadores de TiO ₂ (referencia).....	14
	7.2 Nanocatalizadores de La ³⁺ /TiO ₂ -1-70 y La ³⁺ /TiO ₂ -3-70.....	14
	7.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	15
VIII.	Fotodegradación Catalítica de los Nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C.	16
	8.1 Curva de Calibración del Colorante Azul Novasol.....	17
	8.2 Descripción del Proceso de Fotodegradación Nanocatalítica...18	
	8.3 Espectros de absorción de la actividad fotocatalítica.....	22
	8.4 Comparación de la efectividad de la fotodegradación entre los diferentes arreglos.	26
	8.4.1 Por concentración.....	26
	8.4.2 Por porcentaje de degradación acumulada.....	28
	8.4.3 Por porcentaje de degradación por intervalos.....	30
IX.	CONCLUSIONES.....	35
X.	PROPUESTAS.....	36
XI.	BIBLIOGRAFÍA.....	37

I. ANTECEDENTES.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy variado, por la gran variedad de materias primas, reactivos y de métodos de producción.

En general, las corrientes de agua de descarga provienen principalmente del desgomado (20%), descrude y macerado (35%) y del blanqueo, teñido y lavado (45 %). La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable dependiendo del proceso específico y del equipamiento de la planta. En promedio se han reportado entre 180 y 250 litros de agua por kilogramo de producto (USEPA, 2010). Una fracción importante de los contaminantes liberados al ambiente en los efluentes de este giro industrial son los residuos de colorantes. Por lo regular los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento clásicos no son útiles en su remoción debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos.

Una gran proporción de los colorantes no son tóxicos a los organismos vivos. Sin embargo, la fuerte coloración que imparte a los cuerpos de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en corrientes de agua, por lo que su presencia debe ser controlada. En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina. Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de estos compuestos.

Para la degradación de los colorantes se han utilizado hasta la fecha diferentes procesos avanzados de oxidación: O_3/UV , H_2O_2/UV y fotocátalisis heterogénea así como tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica. En muchos de los casos, la aplicación de algunas de estas metodologías ha resultado en la exitosa disminución de la concentración de colorante en los efluentes tratados ¹.

La Directiva 2002/61/CE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifica la Directiva 76/769/CEE, y limita la comercialización y el uso de

determinadas sustancias y preparados peligrosos (colorantes azoicos) en textiles. La citada Directiva prohíbe el uso de colorantes azoicos peligrosos y la comercialización de algunos artículos textiles y de cuero cuya coloración se haya hecho a base de estas sustancias. Antes del 11 de septiembre del 2003, los Estados miembros deben adoptar y publicar las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para dar cumplimiento a esta Directiva. En España, el Ministerio de Sanidad y Consumo ya está trabajando para la adopción de estos criterios para poder cumplir con las fechas estipuladas ².

II. INTRODUCCIÓN.

2.1 Colorantes del tipo Azoicos.

Los colorantes azoicos forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos; es decir, llevan el grupo funcional $RN = N-R'$, en la que R y R' pueden ser un arilo o alquilo. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La IUPAC define compuestos azo como: "derivados de diazeno (diimida), $HN = NH$, en el que ambos hidrógenos están sustituidos por grupos hidrocarbilo, por ejemplo, $PhN = NPh$ azobenceno o diphenyldiazeno³.

Los derivados más estables contienen dos grupos arilo. La mayoría de los colores de artículos textiles y de cuero son tratados con colorantes azoicos y pigmentos ⁴.

La fabricación de los colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la diazotación, se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito sódico en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. Esta se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción denominada de "acoplamiento" o "copulación", se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes.

Como consecuencia de n-deslocalización, los compuestos azoicos arilo tienen colores vivos, especialmente los rojos, naranjas y amarillos. Por lo tanto, se utilizan como colorantes y se conocen comúnmente como colorantes azoicos, un ejemplo lo constituye el Naranja disperso 1. Algunos compuestos azo, por ejemplo, Naranja de metilo, se utilizan como indicadores ácido-base debido a los diferentes colores de la forma ácida y de la sal. La mayor parte de DVD-R/+ algunos discos CD-R y R usan tinte azo azul para la capa de grabación. El

desarrollo de colorantes azoicos, fue un paso importante en el progreso de la industria química.

2.2 Propiedades Físicas.

Los pigmentos azoicos son partículas incoloras (típicamente tierras o arcillas), que se han coloreado mediante un compuesto azo. Éstos colorantes azoicos son importantes en una variedad de pinturas incluyendo las utilizadas en el arte. Tienen excelentes propiedades colorantes, debido principalmente a la gama que va del amarillo al rojo, así como la resistencia a la luz. Esta propiedad sólo depende de las características del compuesto azo orgánico y de la forma en que han sido absorbidos en el soporte del pigmento.

Muchos pigmentos azo no son tóxicos, aunque algunos, como dinitroanilina naranja, orto-nitroanilina, pigmento naranja 1, 2 y 5 se ha encontrado que resulta ser mutagénico⁵. Del mismo modo, varios estudios de casos han vinculado pigmentos azo con el carcinoma de células basales ⁶.

2.3 Química orgánica de los compuestos azo.

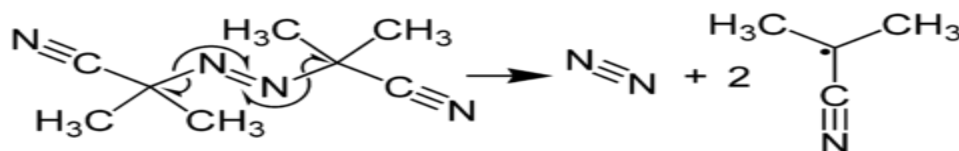
2.3.1 Aril compuestos.

Los compuestos azoicos arilo son generalmente especies estables, de estructura cristalina. El azobenceno es el compuesto azo aromático prototípico. Éstos se pueden sintetizar mediante una reacción de acoplamiento azoico, que implica una reacción de sustitución electrófila donde un catión diazonio arilo es atacado por otro anillo arilo, especialmente los sustituidos con grupos donantes de electrones ⁷.

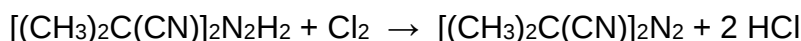
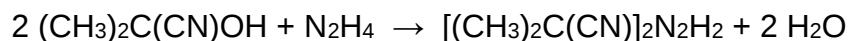
Dado que las sales de diazonio son a menudo inestables a temperatura ambiente, las reacciones de acoplamiento azo se realizan cerca de la temperatura 0°C. La oxidación de hidrazinas (R-NH-NH-R') también da compuestos azo ⁸. Los colorantes azoicos derivados de la bencidina son carcinógenos y la exposición a ellos clásicamente se ha asociado con el cáncer de vejiga ⁹. En consecuencia, la producción de colorantes azoicos bencidina se interrumpió en la década de 1980 en los países occidentales industrializados ¹⁰.

2.3.2 Alquil compuestos.

Los colorantes azoicos alifáticos (R y/o R'= alifático) son menos comunes que los compuestos azoicos arilo. Un ejemplo es dietildiazeno. A temperaturas elevadas o tras la irradiación, el carbono-nitrógeno (CN) en ciertos compuestos azoicos alquilo escinden con la pérdida de gas de nitrógeno para generar radicales. Debido a este proceso, algunos compuestos azoicos alifáticos se utilizan como iniciadores de radicales. Debido a su inestabilidad, las sustancias azoicas alifáticas presentan riesgo de explosión.



Estos radicales pueden iniciar la polimerización por radicales libres y otras reacciones de radicales inducida. Por ejemplo, una mezcla de estireno y anhídrido maleico de tolueno va a reaccionar en caso de calentamiento, formando el copolímero mediante la conversión de acetona cianhidrina a hidrazina derivado, seguido por oxidación ¹¹.



2.4 Regulación europea.

Ciertos colorantes azoicos pueden romperse bajo condiciones reductoras para liberar grupos de aminas aromáticas definidas. Algunos productos de consumo que las contienen, procedentes de colorantes azoicos, fueron prohibidos en lo referente a su fabricación y venta en países de la Unión Europea en septiembre de 2003. Puesto que sólo una limitada cantidad de colorantes contiene un número pequeño de aminas, relativamente pocos productos se vieron afectados ¹².

2.5 Toxicología.

El grupo azo característico de los colorantes azoicos, es susceptible de reducirse, dando lugar a la formación de aminas aromáticas. Algunas de estas arilaminas

aromáticas, tienen un potencial cancerígeno. Además de dañar gravemente los bioecosistemas.

2.6 Proceso de reducción del grupo azo.

En el caso de producirse la penetración de estos colorantes en nuestro organismo, supongamos a través de la saliva o el sudor humano, la reducción a aminas aromáticas, puede tener lugar en el interior del mismo (en la microflora intestinal y en las enzimas hepáticas) por acción de algunos de nuestros enzimas.

De este modo se podría afirmar que aquellos colorantes azo utilizados en la tintura de artículos textiles que contienen en su estructura una amina cancerígena, susceptible de ser liberada, poseen por sí mismos potencial cancerígeno ¹³.

2.7 Estructura Cristalina del TiO_2 .

De las tres fases polimórficas que presenta naturalmente el óxido de titanio (rutilo, broquita y anatasa), la anatasa es la fase más activa entre un intervalo de temperatura de 400°C y 600°C , disminuyendo su actividad fisicoquímica por encima de los 600°C . Mientras que el rutilo es la fase más estable mientras que la anatasa y broquita son metaestables con respecto a la temperatura ¹⁴⁻¹⁸. La figura 1, muestra las fases naturales del TiO_2 .

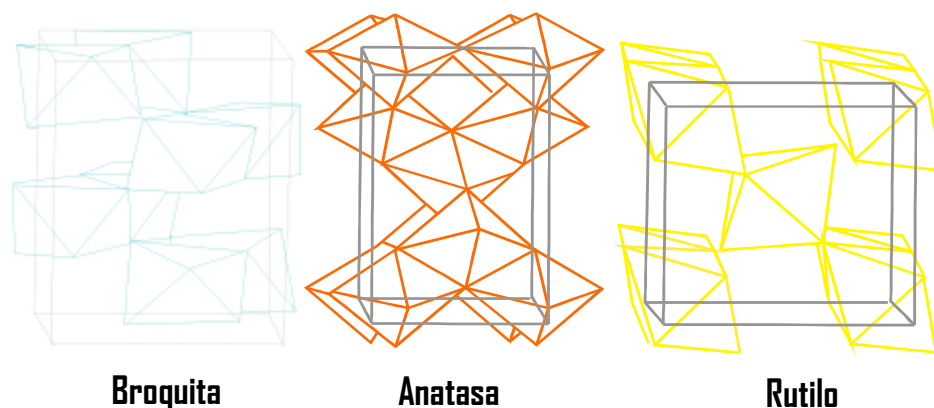
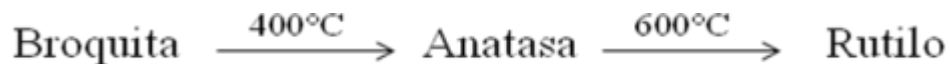


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO_2

El esquema 1, muestra los cambios de fase que presenta el TiO_2 en función de la temperatura.



Esquema 1. Fases cristalinas del TiO_2 en función de la temperatura.

La anatasa ha sido utilizada en un gran número de procesos de degradación de sustancias altamente contaminantes (líquidos y gaseosos) arrojando óptimos resultados. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400°C y 1000°C ¹⁹, ésta depende de la microestructura de los polvos de anatasa, del contenido de impurezas ^{20,21}, desviaciones de la estequiometría, área superficial ¹⁹, tamaño de partícula ²², entre otros factores.

Las tres estructuras cristalinas son birrefringentes, además de que presentan alto índice de refracción y valores de la constante dieléctrica grandes. Las estructuras de la anatasa y del rutilo son octaédricas, mientras que la broquita es ortorrómbica (de la cual no se tiene la estructura de la celda unitaria). En el rutilo, los octaedros están ordenados en cadenas paralelas al eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena. Los ángulos de enlace -O-Ti-O- son de 90° (por simetría), 80.8° y 99.2°, figura 2.

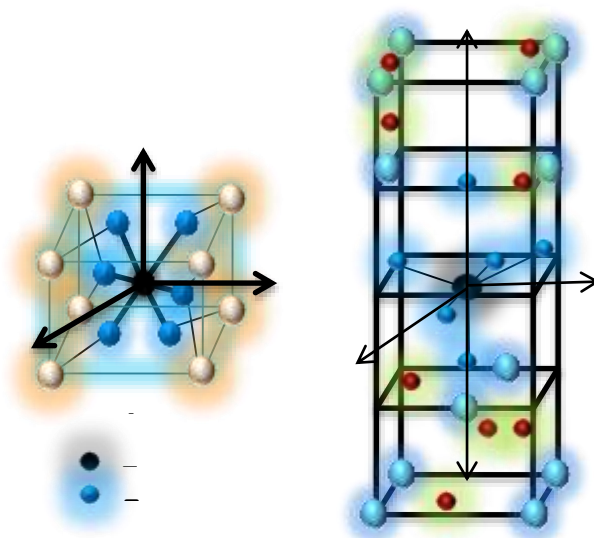


Figura 2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.

Estudios realizados ²³, han identificado siete fases cristalinas que contienen entre 63.6% y 65.5% de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del Ti_nO_{2n-1} (donde $n > 10$) y a medida que aumenta n , la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del TiO_2 .

La estructura del rutilo ²⁴, tiene una celda unitaria tetragonal en donde los átomos de O ocupan las posiciones de las esquinas y el titanio se encuentra en el centro, figura 3.

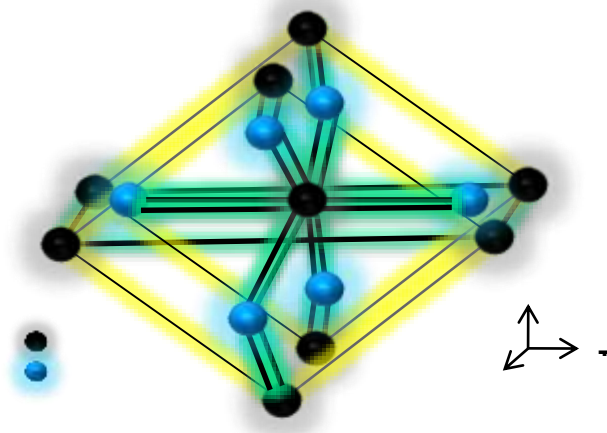
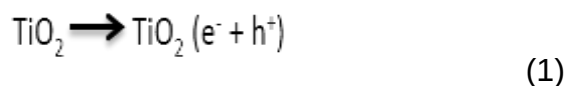


Figura 3. Celda unitaria del dióxido de titanio en fase rutilo.

Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de O vecinos, situados en los vértices de un octaedro distorsionado; dos enlaces Ti-O se encuentran a lo largo de la dirección [110] y cuatro enlaces Ti-O (ecuatoriales) situados en el plano (110), éstos últimos son de menor longitud que los primeros. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, con los tres enlaces Ti-O sobre un plano. En este material los cationes en la red presentan un estado de oxidación +4. La mitad de los sitios octaédricos que están rodeados por iones O^{2-} están vacíos; esto origina la presencia de “canales” abiertos paralelos al eje [110]. Los canales facilitan la difusión de H, Li y otros átomos pequeños, en dirección paralela a dicho eje ²⁵.

2.8 Propiedades electrónicas del TiO_2 .

Al TiO_2 se le considera como un semiconductor, la irradiación con luz (principalmente UV) causa que los electrones de la banda de valencia suban a la banda de conducción. Ecuación 1.



Los agujeros h^+ formados en la banda de valencia originando un potencial de oxidación, como se muestra en la figura 4.

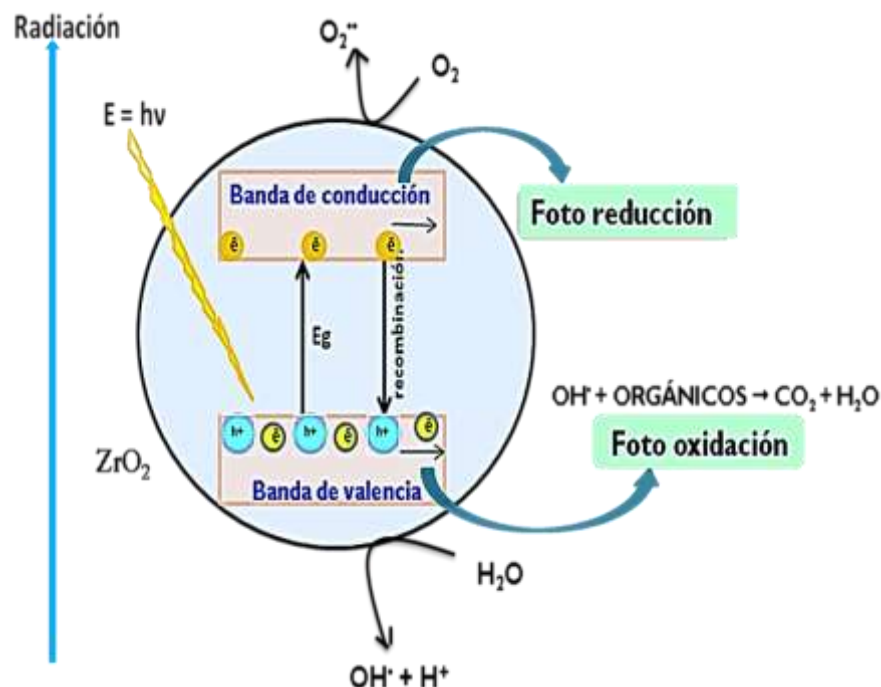


Figura 4. Esquema de los procesos químicos en una partícula de TiO_2 cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

En estas condiciones, se crean pares de electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante y el reductor (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

Durante este proceso, se han observado dos reacciones:

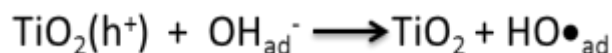
1. La transferencia del electrón del sustrato adsorbido al TiO_2 . Ecuación 2.



2. La transferencia del electrón de las moléculas de agua y aniones hidróxilo adsorbidos al TiO_2 . Ecuaciones 3.



(3)



El mecanismo de la segunda etapa es el de mayor importancia y el más probable debido a las altas concentraciones de H_2O y OH^- adsorbidas en la superficie del fotocatalizador ^{26,27}.

2.9 Nanotecnología.

La nanotecnología es la comprensión y control de la materia en dimensiones de 1 a 100 nm, donde fenómenos únicos conducen a nuevas aplicaciones. Un nanómetro es la billonésima parte del metro; es decir 1×10^{-9} m. La palabra “nano” viene del griego *enano* y significa pequeño. La escala que define al prefijo nano es aproximadamente cuatro veces el tamaño de un átomo. A modo comparativo un glóbulo rojo humano mide aproximadamente 10 000 nm; una célula de *E. Coli* (la bacteria presente en la materia fecal) 1 000 nm, una célula viral 100 nm y un ovillo o cadena enrollada de un polímero de 40 nm, como se muestra en la figura 5.

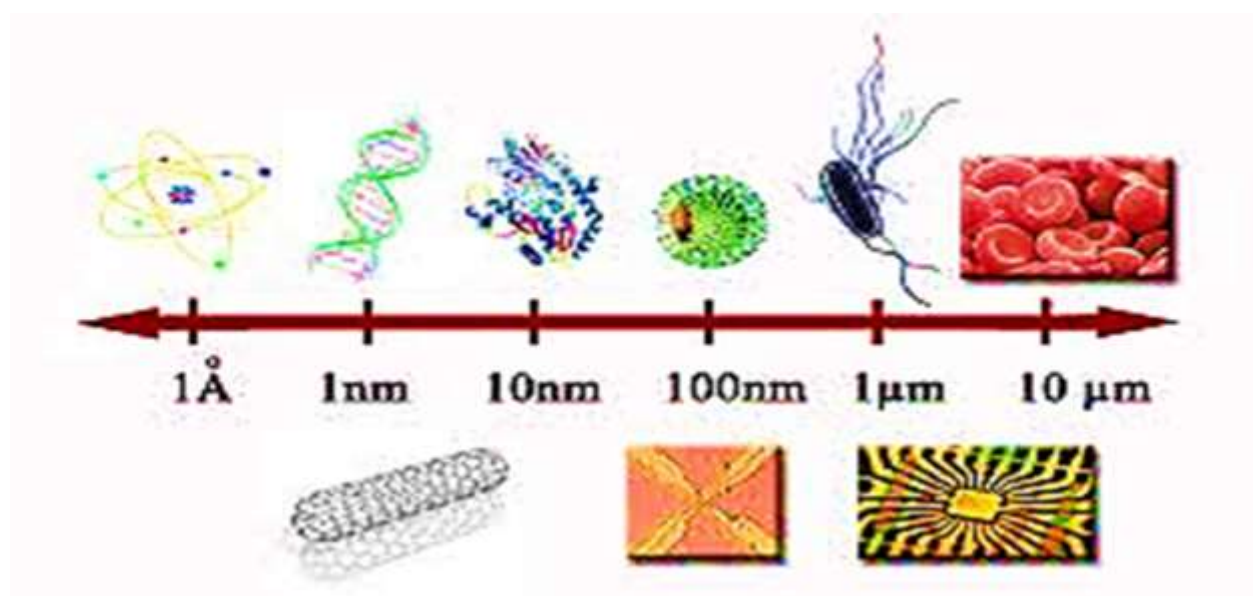


Figura 5. Escala comparativa del nanómetro.

La nanotecnología involucra la obtención de imágenes, medidas, modelado y manipuleo de la materia a esta escala de longitud. A esta escala las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales difieren de las correspondientes a átomos o moléculas y de la materia a granel.

El estudio de las propiedades de los objetos y fenómenos a escala nanométrica se denomina nanociencia. Ésta y la nanotecnología pueden englobarse en la nanotecnociencia, aunque en general el término de nanotecnología, es más empleado que el de nanociencia. Actualmente comúnmente se habla de nanoingeniería, nanobiotecnología, nanoelectrónica, nanomateriales, nanofases, etc. En todas estas áreas, los principales protagonistas son los nanomateriales

3.0 Importancia de la escala.

Las propiedades ondulatorias de los electrones dentro de la materia y las interacciones atómicas están regidas por una rama de la física denominada mecánica cuántica y están influenciadas por cambios en el material en la escala del nanómetro. Creando estructuras a la escala del nanómetro, es posible controlar propiedades fundamentales de los materiales, tales como punto de fusión, propiedades magnéticas, capacidad de carga eléctrica, incluyendo cambios del color y sin cambiar la composición química del material. Haciendo uso de este potencial es que se han desarrollado y se desarrollan productos de altas prestaciones no disponibles con tecnologías anteriores ^{28 - 33}.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los 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 Na₂SO₄ (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 quinoides. 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.

De acuerdo al planteamiento del problema y como el colorante Azul Novasol pertenece a la familia del colorante azul 19, se sintetizaron nanocatalizadores de TiO_2 con iones de La^{3+} por el método sol-gel para degradar este tipo de colorante en sustancias químicas como dióxido de carbono, ácido mineral y agua en concentraciones de partes por millón (ppm) que son menos nocivas al bioecosistema.

V. HIPÓTESIS

El nanocatalizador TiO_2 al ser dopado con iones La^{3+} se incrementa la degradación del colorante Azul Novasol.

VI. OBJETIVOS.

6.1 Objetivo General.

Degradar fotocatalíticamente el colorante Azul Novasol con nanocatalizadores de TiO_2 dopados con iones Lantano (III), con una concentración del 1% y 3% en peso.

6.2 Objetivo Particulares.

1. Sintetizar nanomateriales de dióxido de titanio (TiO_2 -70) y óxido de titanio dopados con iones La^{3+} al 1% (La^{3+}/TiO_2 -1-70) y al 3% (La^{3+}/TiO_2 -3-70) en peso del metal por el proceso sol-gel.

2. Remover el contaminante Azul de Novasol a niveles aceptables por las diferentes Normas Nacionales e Internacionales.
3. Estudiar la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de TiO_2 -70, $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-70, y $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-70 y los tratados térmicamente a 550°C , en la degradación del Azul Novasol.
4. Evaluar el rendimiento de los nanocatalizadores obtenidos en la degradación del Azul Novasol a través de procesos fotocatalíticos.

VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se realizaron tres síntesis por separado de nanocatalizadores a 70°C por el método sol-gel: el nanocatalizador de óxido de titanio que se utilizó como referencia (TiO_2 -70) y los nanocatalizadores de TiO_2 dopados con iones La^{3+} al 1% y 3% en peso, a partir de nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

La síntesis de los nanocatalizadores se realizó en un sistema de reflujo a 70°C y con agitación constante como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Representación del equipo de síntesis de los nanocatalizadores obtenidos.

Todos los nanocatalizadores se sintetizaron en las mismas condiciones en forma separada, manteniendo constante temperatura de reflujo (70°C), volumen de agua, de alcohol, volumen de isopropóxido de titanio, masa de polivinilpirrolidona (PVP= 40 000 g/mol), agitación y reflujo. La única variable de la síntesis de los nanocatalizadores es la adición de 0.156 g. y 0.468 g de los iones La^{3+} (para obtener un porcentaje de dopaje del 1% y 3% en peso respectivamente) en la solución antes preparada, como se describe en el punto 7.2

7.1 Nanocatalizadores de TiO_2 (referencia).

Se preparó una solución que contenía 150 mL de isopropanol ($\geq 99.5\%$, FCC, Sigma-Aldrich), 6 mL de agua desionizada y 0.5 g de polivinilpirrolidona (PVP 40 000, Sigma-Aldrich). La solución se adicionó al reactor de vidrio (matraz) de tres vías, ubicado en una parrilla con manta de calentamiento integrada y agitación constante. El sistema a reflujo fue sometido a 70°C. Posteriormente, se agregaron 19.0 mL de isopropóxido de titanio (97% de Sigma-Aldrich), gota a gota por 4 h. La solución final con propiedades de gel, se sumergió en un recipiente con agua y hielo a 3°C por 30 min. El solvente se eliminó con la ayuda de un rotavapor (40RP de ESEVET) a presión reducida, figura 7. Los nanocatalizadores obtenidos en forma de polvo de TiO_2 se etiquetaron como TiO_2 -70.



Figura 7. Extracción del solvente.

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

Se procedió de forma similar respecto a la síntesis del nanocatalizador de TiO_2 -70. Se preparó por separado la solución como se describió en el punto 7.1. En dos procedimientos por separado, a esta solución se le agregaron 0.156 g y 0.468 g de

nitrate de lantano hexahidratado (99.9% de Sigma-Aldrich), equivalente al 1% y 3% en peso. Se realizó el mismo procedimiento mencionado anteriormente en el punto 7.1 Los nanocatalizadores obtenidos se etiquetaron como: $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-70}$ y $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-7}$ respectivamente.

7.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.

Los nanocatalizadores sintetizados se colocan en diferentes eventos por separado en un reactor de cuarzo, como se muestra en la figura 8.



Figura 8. Reactor de cuarzo conteniendo cada nanocatalizador

El tratamiento térmico se realizó en el horno TECNOLAB, los tres nanocatalizadores se sometieron a 550°C durante 13 horas. El horno cuenta con la capacidad de suministrar un flujo constante de aire para renovar el oxígeno al interior, se configuró un flujo moderado de aire para evitar pérdidas de material por arrastre de las partículas más ligeras. El reactor de cuarzo se colocó dentro del horno de alta temperatura y se cubrió de material aislante, se acoplaron a los extremos del reactor de cuarzo las mangueras de hule, una de ellas de la toma de aire a la parte inferior del reactor y la otra, de la parte superior del reactor a un medidor de flujo, el flujo de aire fue de 3ml/min (Figura 9).



Figura 9. Calcinación con el Horno de Alta Temperatura, flujo de aire y controlador

Este procedimiento se repitió para cada uno de los 3 nanocatalizadores sintetizados.

VIII. Fotodegradación Catalítica de los Nanocatalizadores tratados térmicamente a 550°C.

El método de fotodegradación consistió en someter el colorante Azul Novasol a la acción de tres variables: luz UV proveniente una la lámpara, solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y un flujo de ozono (O_3), en forma separada y posteriormente juntando las tres variables.

La evaluación de la fotoactividad catalítica de los nanocatalizadores obtenidos a 70°C y tratados térmicamente a 550°C, consistió en degradar el colorante Azul Novasol, proponiendo los siguientes sistemas:

1. Sistema: UV/ O_3 / H_2O_2 .
2. Sistema: UV/ O_3 / H_2O_2 / TiO_2 -550).
3. Sistema: UV/ O_3 / H_2O_2 / La^{3+} / TiO_2 -1-550).
4. Sistema: UV/ O_3 / H_2O_2 / La^{3+} / TiO_2 -3-550).

8.1 Curva de Calibración del Colorante Azul Novasol.

La curva de calibración de la solución del Azul Novasol relaciona las absorbancias de las muestras del proceso de degradación, obtenidas con un espectrofotómetro UV-VIS, modelo LAMBDA 20 marca PERKIN ELMER, con la concentración del colorante en dichas muestras. La concentración inicial del colorante se fijó en 50 ppm. Se pesaron muestras de 10, 20, 30, 40 y 50 mg de Azul Novasol cada una de las cuales fueron mezcladas con agua desionizada en un matraz aforado de 100 mL con tapón y se agitaron vigorosamente. Se tomó una alícuota de cada matraz y se dispuso en una celda PLASTIBRAND de 5.0 mL para colocarla en el espectrofotómetro y obtener el barrido de longitudes de onda entre 200.0 y 800.0 nm. Se recabaron las curvas de absorbancia para las 5 diferentes concentraciones de Azul Novasol (10, 20, 30, 40 y 50 ppm) en el espectrómetro UV-VIS.

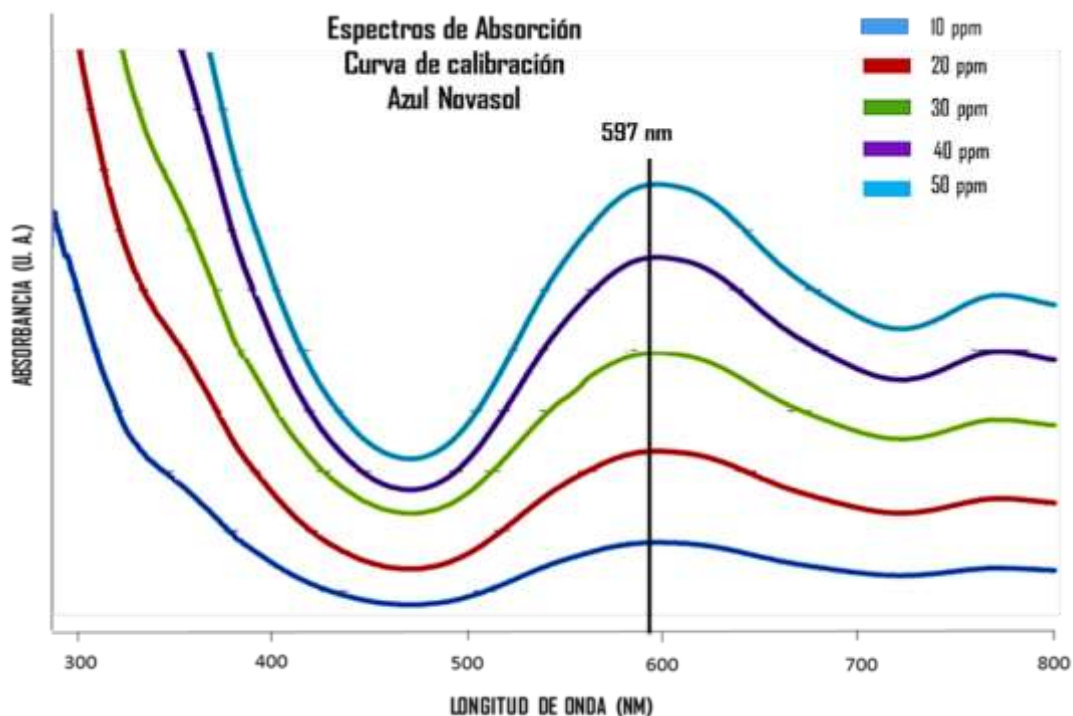


Figura 10. Espectros de UV-VIS de la curva de calibración del Azul Novasol.

El valor máximo de absorbancia mostrado en el espectro de UV-VIS para los 5 eventos fue a 597 nm.

Fijando la longitud de onda a 597 nm se obtuvieron 5 pares de datos ordenados de concentración y absorbancia (Tabla 1) los cuales se analizaron con el

programa de computo llamado Polymath y se obtuvo la curva de ajuste y un modelo donde interpolar.

Tabla 1. 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 11.

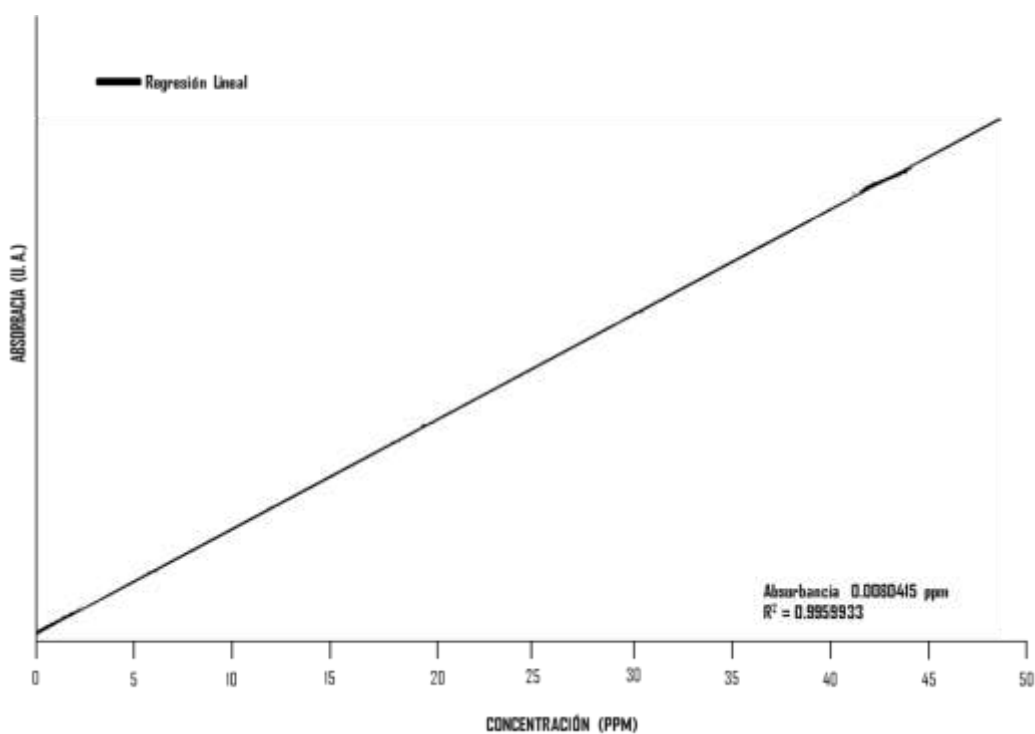


Figura 11. Gráfica que representa la curva de calibración del Azul Novasol.

8.2 Descripción del Proceso de Fotodegradación Nanocatalítica.

Se preparó 1 L de solución con 0.05 g del colorante Azul Novasol, para obtener una solución al 50 ppm, como se muestra la figura 12.



Figura 12. Solución de Azul Novasol 50 ppm, en agua desionizada.

De esta solución, se toma una alícuota de 5 mL para su análisis en el espectrofotómetro de UV-VIS. La gráfica del espectro de UV-VIS del Azul Novasol se tomó como patrón.

Posteriormente, se agregaron 850 mL de solución de Azul Novasol al 50 ppm con 0.05 mL de peróxido de hidrógeno al 50% al fotorreactor que consiste en un recipiente de cuarzo transparente con tres vías (entradas) En la entrada de diámetro mayor se colocó la lámpara de luz UV de 110 mm de longitud de onda, 1000 Watios, tensión, 145 Voltios y corriente de 7.5 Amperes, contenida dentro de una capucha de enfriamiento con agua de cuarzo marca ESEVE. El fotorreactor se colocó sobre la parrilla con agitación integrada y se conectó a un compresor de aire Elite, figura 13.



Figura 13. Fotorreactor de degradación.

Se introdujo al fotoreactor la manguera de alimentación de ozono con el difusor en la punta, del otro extremo la manguera estaba conectada al generador de ozono HIDROZON K 40. Se pesaron 20.0 mg de nanocatalizador para cada evento (TiO_2 -550, $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550) y se añaden al fotorreactor para cada combinación diferente, según fuera el caso, a excepción de la corrida sin catalizador.

Para agregar el nanocatalizador y evitar pérdidas del mismo en la transferencia, se vertió el polvo dentro del embudo y con el volumen restante de solución de colorante se enjuagó el embudo, arrastrando así todo el nanocatalizador dentro del fotorreactor. Se activó el generador de ozono, flujo de O_3 3ml/min y se comprobó que estuviera siendo alimentado al interior del reactor al ver burbujeo salir del difusor. Se activa el sistema de enfriamiento ESEVE y se comprobó que la recirculación funcionaba correctamente. Se activó la agitación magnética de la parrilla pero no así el calentamiento, (figuras 14).



Figura 14. Fotoreactor de degradación

Se tuvo así dentro del fotorreactor la solución del colorante a degradar, el peróxido de hidrógeno, el ozono, la turbulencia proporcionada por el flujo de aire y por la agitación, solo faltaba la luz UV, para esto se colocó la coraza protectora alrededor del fotorreactor para evitar una exposición directa de la piel a los rayos UV, se conectó el sistema interruptor de la lámpara, se tuvo a la mano el cronómetro, se encendió la lámpara dando así comienzo la fotodegradación e inmediatamente se inició el cronómetro. (Figura 15).

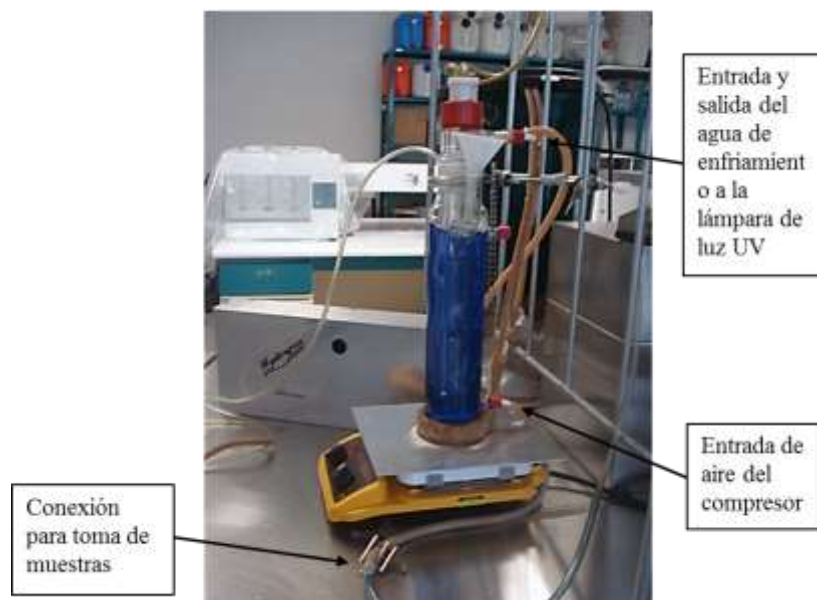


Figura 15. Fotoreactor de degradación

Cuando el cronómetro marcó 8 min, se tomó una muestra del interior del reactor, para esto se separó la conexión entre el compresor de aire y la manguera de la salida del fondo del fotoreactor, usando un vaso de precipitados de 50 mL se extrajo una muestra de 5.0 mL. A los 13 min, se tomó la segunda muestra usando otro vaso de precipitados y se repitió el mismo procedimiento hasta los 18 min. Se cargaron 0.02 mL de peróxido de hidrógeno en la jeringa HAMILTON, al llegar a la marca de los 20 min, éstos se introdujeron al reactor por la misma vía por donde se tomaron los muestras. Se siguieron tomando muestras cuando el cronómetro marcó 23, 28 y 33 minutos, así se tuvieron 7 muestras en total, la inicial y 6 más durante el experimento. (Figura 16).



Figura 16. Muestras del proceso de fotodegradación catalítica respecto al tiempo

Las muestras se analizaron en el espectrofotómetro UV-VIS modelo LAMBDA 20 marca PERKIN ELMER (Figura 17), para esto se usaron cada una de las 7 muestras de los vasos de precipitados (la inicial más las 6 del proceso de

fotodegradación catalítica) para llenar igual número de celdas de plástico desechables marca PLASTIBRAND cuya capacidad volumétrica es de 5 mL, también se llenó una celda con agua desionizada que fue utilizada como blanco.



Figura 17. Espectrofotómetro de UV-VIS

Las celdas con las respectivas muestras se introdujeron en el espectrofotómetro UV-VIS, una por una, para su respectivo análisis y se realizaron los barridos correspondientes a la región UV–VIS en las longitudes de onda entre 200 nm y 800 nm. Los datos de absorbancia obtenidos por el equipo se transfirieron a archivos del block de notas de Microsoft y se copiaron en archivos de Excel para poder ser graficados.

8.3 Espectros de absorción de la actividad fotocatalítica.

La actividad catalítica que presenta el nanocatalizador TiO_2 en la degradación del Azul Novasol se presenta en la figura 18.

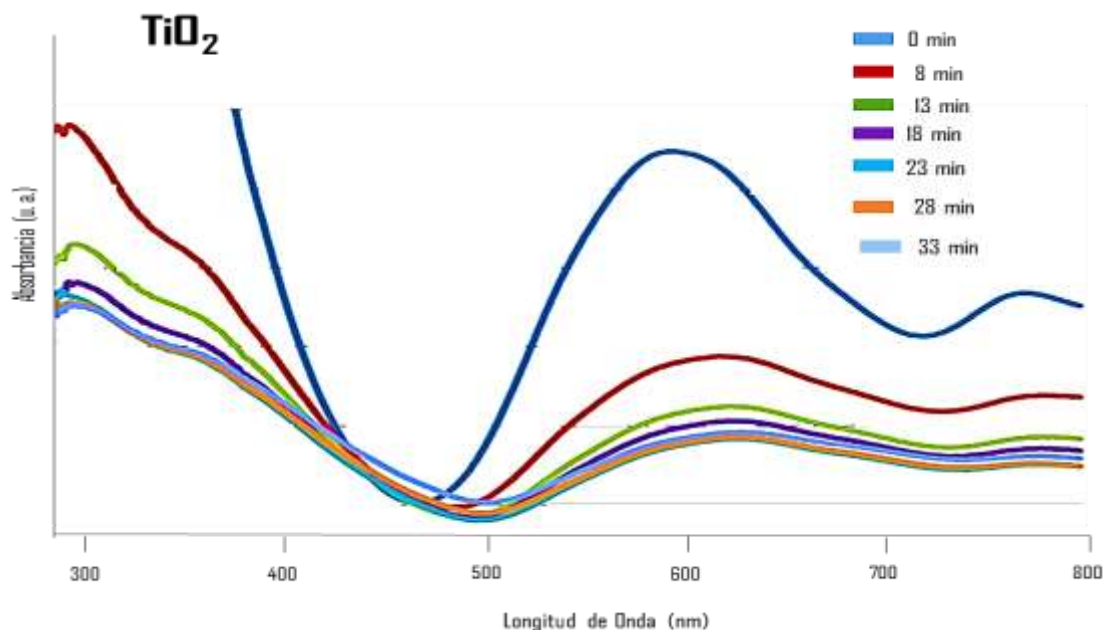


Figura 18. Espectros de UV-VIS. Degradación del Azul Novasol con TiO_2 -550.

La absorbancia que presenta el nanocatalizador TiO_2 -550 a los 33 min es de $A = 0.191$ u.a; correspondiendo a una concentración residual del Azul Novasol de 23.0692 ppm por el método de interpolación, dando un porcentaje en la degradación del colorante del 51.6% como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Datos de la concentración del Azul Novasol con TiO_2 -550

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	0.3741	46.5	47.7
8	0.2401	29.8	29.0
13	0.2074	25.8	25.1
18	0.1984	24.7	24.0
23	0.1869	23.2	22.5
28	0.1883	23.4	22.7
33	0.191	23.7	23.1

Los espectros de la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 se presentan en la figura 19.

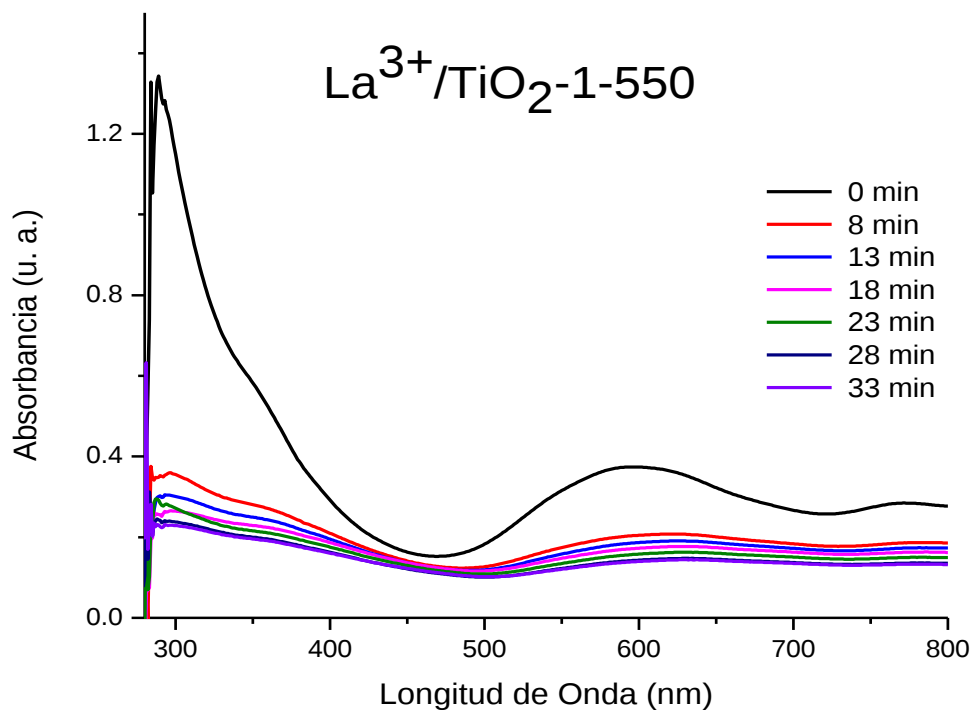


Figura 19. Espectros de UV-VIS. Degradación del Azul Novasol con $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$.

La absorbancia que presenta el nanocatalizador $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$ a los 33 min es de $A = 0.1391$ u. a.; correspondiendo a una concentración del Azul Novasol de 16.4220 ppm por el método de interpolación, dando un porcentaje en la degradación del colorante del 66.6% como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Datos de la concentración del Azul Novasol con $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$.

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	0.3742	46.5	47.7
8	0.2039	25.3	24.6
13	0.1858	23.1	22.4
18	0.1718	21.4	20.7
23	0.1572	19.5	18.8
28	0.1424	17.7	16.8
33	0.1391	17.3	16.4

Los espectros de la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 se presentan en la figura 20.

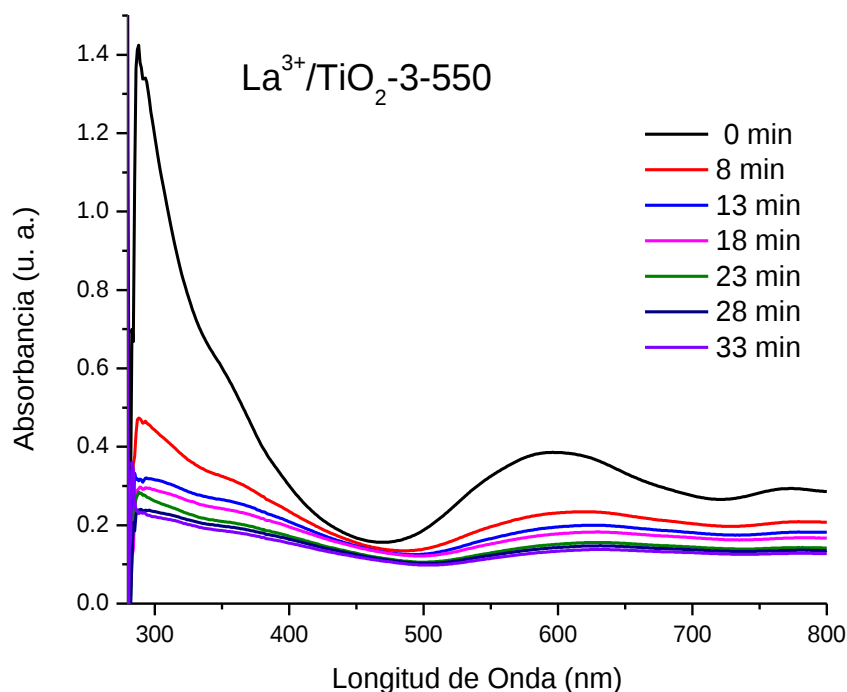


Figura 20. Espectros de UV-VIS. Degradación del Azul Novasol con $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.

El nanocatalizador de TiO_2 dopado con un 3% en peso de iones La^{3+} ($\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550), a los 33 min, presenta una $A = 0.133$ u. a.; correspondiendo a una concentración del Azul Novasol de 15.6152 ppm por el método de interpolación, dando un porcentaje de degradación aproximado del 68.5% como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Datos de la concentración del Azul Novasol con $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550

Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Por Regresión Lineal Concentración (ppm)	Por Interpolación Concentración (ppm)
0.0	0.3855	47.9	49.6
8.0	0.2304	28.6	27.8
13.0	0.1945	24.2	23.5
18.0	0.1772	22.0	21.3

23.0	0.1506	18.7	17.9
28.0	0.1423	17.7	16.8
33.0	0.133	16.5	15.6

Respecto al sistema de la degradación del Azul Novasol sin catalizador solo con (UV-H₂O₂-O₃), a los 33 min se observa un valor de la absorbancia de 0.1403 u. a.; correspondiendo a una concentración del Azul Novasol de 16.5803 ppm por el método de interpolación, dando un porcentaje de degradación del 65.2% como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Datos de degradación del Azul Novasol sistema UV/O₃/H₂O₂

		Por Regresión Lineal	Por Interpolación
Tiempo (min)	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	0.3868	48.1	49.8
8	0.2954	36.7	35.6
13	0.2048	25.5	24.8
18	0.1653	20.5	19.8
23	0.16	19.9	19.1
28	0.1491	18.5	17.7
33	0.1403	17.4	16.6

En base a lo anterior, se usaron los datos obtenidos por el método de Interpolación para hacer las comparaciones entre los diferentes arreglos.

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 del cálculo de las concentraciones del colorante a lo largo del proceso de fotodegradación del colorante Azul Novasol usando el método integral (Tabla 6).

Tabla 6. Datos de concentración del Azul Novasol por el método integral

Tiempo (min)	La ³⁺ /TiO ₂ -1-550	La ³⁺ /TiO ₂ -3-550	TiO ₂ -550	UV/O ₃ /H ₂ O ₂
0	47.7	49.6	47.7	49.8
8	24.6	27.8	30.1	35.6
13	22.4	23.5	25.1	24.8

18	20.7	21.3	24.0	19.8
23	18.8	17.9	22.6	19.1
28	16.8	16.8	22.7	17.7
33	16.4	15.6	23.1	16.6

El gráfico de los resultados de la tabla 9 cada arreglo se presenta en la figura 21.

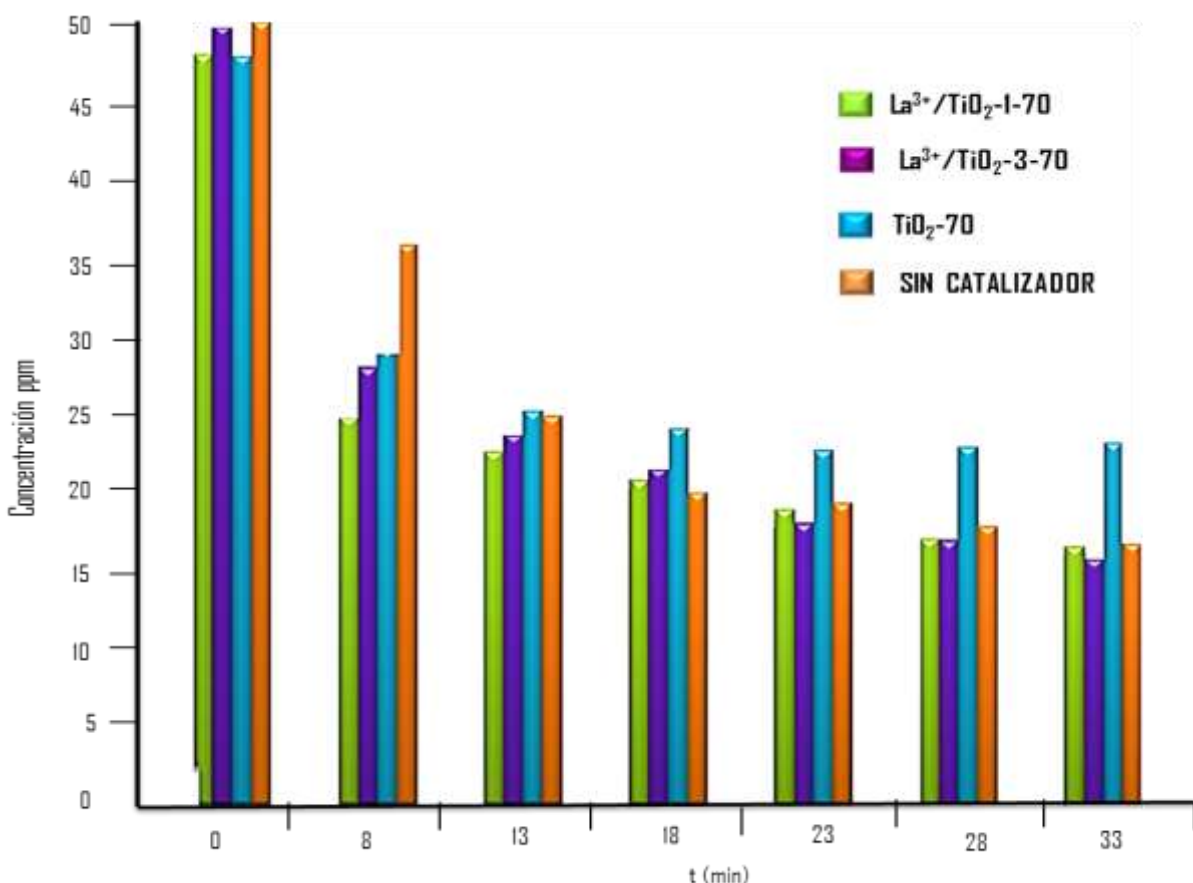


Figura 21. Fotodegradación del Azul Novasol por concentración del colorante.

De modo general, el arreglo en el que se consiguió una menor concentración de colorante a los 33 minutos de reacción fue en el que se usó como catalizador TiO_2 dopado con La al 3 % en peso y la mayor concentración de Azul Novasol se presentó en el arreglo con el catalizador de TiO_2 sin dopar muy por encima del resto.

De acuerdo a la figura 21, se puede observar que la diferencia entre la mayor y menor concentración del colorante al final del experimento fue de 7.4539 ppm y entre el primer y el quinto mejor resultado fue de 0.9650 ppm. Por lo que se puede concluir que el nanocatalizador que presenta los mejores resultados en la

degradación del Azul Novasol después de 33 min, es el nanocatalizador $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-550}$, seguido del $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-550}$, posteriormente el sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ (sin catalizador) y en último lugar el nanocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-550}$.

Así también se establece que el sistema que contiene al TiO_2 , extraída a los 8 minutos arrojó un resultado mejor que el sistema $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$, pero conforme avanzó el experimento fue empeorando de manera tal que las muestras obtenidas a los 28 y 33 minutos dieron concentraciones de colorante mayores que las extraídas anteriormente, finalizando como el arreglo que menor degradación alcanzó. Este fenómeno puede indicar que después del minuto 23 el proceso de degradación finalizó.

8.4.2 Por porcentaje de degradación acumulada.

Debido a que las muestras iniciales tuvieron concentraciones diferentes de colorante Azul Novasol, para comparar de manera adecuada la efectividad de la fotodegradación se calculó el porcentaje de colorante degradado.

Se usaron los datos de la tabla 2 (datos de degradación del Azul Novasol con $\text{TiO}_2\text{-550}$), donde las concentraciones de las muestras iniciales representan el 100% del colorante a degradar, las concentraciones de las muestras extraídas a los 8 minutos representan la cantidad de Azul Novasol sin degradar, por lo tanto la diferencia entre ambos valores es igual a la cantidad de colorante degradado. Siguiendo ese razonamiento la diferencia entre las concentraciones a los 18 minutos y las iniciales representan la cantidad de colorante que se degradó hasta ese momento y así sucesivamente hasta llegar a los datos correspondientes a la marca de los 33 minutos. Dichas cantidades de Azul Novasol degradado se convirtieron a porcentajes para facilitar su manejo y se representan en tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de Degradación Acumulada.

Tiempo (min)	$\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-1-500}$	$\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2\text{-3-500}$	$\text{TiO}_2\text{-500}$	$\text{UV/O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
8	48.3	43.8	39.2	28.4
13	53.0	52.6	47.4	50.3
18	56.7	56.9	49.7	60.2
23	60.5	63.8	52.7	61.5
28	64.6	66.0	52.3	64.4
33	65.6	68.5	51.6	66.7

Con los datos de la tabla 7 se construyó la gráfica de porcentaje degradado con respecto al tiempo. Figura 22.

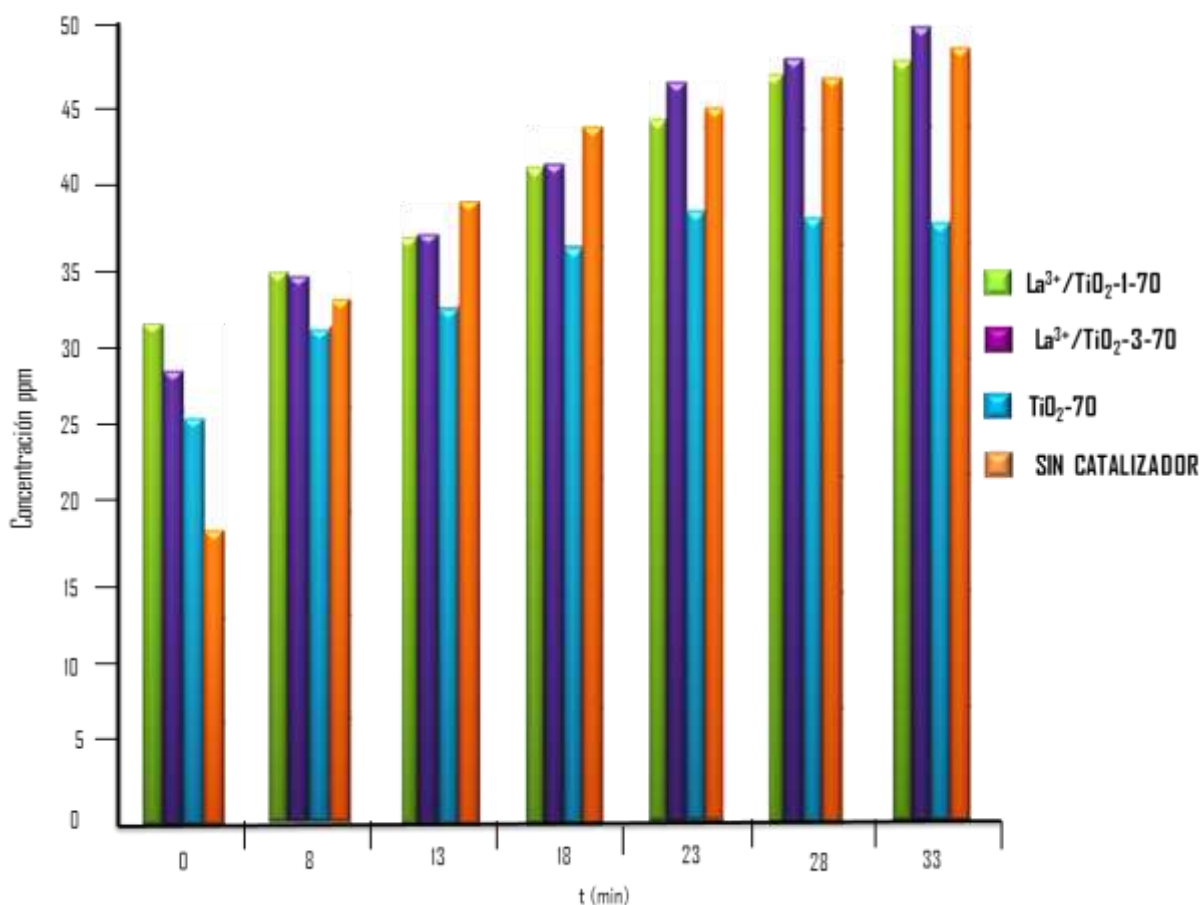


Figura 22. Fotodegradación del Azul Novasol por degradación acumulada.

En la figura 22, se puede ver que hay concordancia en los resultados, dando mayor porcentaje de colorante degradado el arreglo con el nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 3% y el que menor porcentaje de colorante degradó fue el arreglo con TiO_2 sin dopar, habiendo una diferencia de 16.9 puntos porcentuales entre ellos. Se puede notar que el resultado de la muestra final con TiO_2 sin dopar está muy por debajo de los porcentajes de degradación alcanzados por sus similares y que el porcentaje de Azul Novasol degradado fue menor que el obtenido en las muestras extraídas a los 23 y 28 minutos. La diferencia entre el arreglo que más porcentaje de colorante degradó y el quinto mejor fue de 2.94 puntos porcentuales.

También coincide en que en el primer muestreo, el arreglo con el nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 1% en peso obtuvo un mayor porcentaje de degradación y el arreglo sin catalizador arrojó el resultado más bajo.

Sin embargo también se pueden percibir ciertos cambios al comparar las figuras 21 y 22 o las tablas 6 y 7, por ejemplo: aunque al final del experimento (minuto 33), el arreglo con TiO_2 dopado con La al 1% tuvo una concentración de colorante menor que el arreglo sin catalizador, éste último alcanzó un porcentaje de colorante degradado mayor que el primero. Esto puede deberse a que la muestra inicial del arreglo sin catalizador tenía una concentración de colorante 2 ppm mayor que la muestra con nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 1%, de haber tenido la misma concentración de colorante inicial, hubiera terminado en mejor posición en cuanto a la concentración final de colorante.

Lo mismo ocurrió en la primera extracción entre las muestras con TiO_2 dopado con La al 3%, donde el primer arreglo degradó menor porcentaje de colorante pero tuvo menor concentración del mismo pasados 8 minutos del experimento y había una diferencia de 1.87 ppm entre sus concentraciones iniciales de Azul Novasol.

Este efecto se repite varias veces a lo largo del experimento, y aunque las variaciones en las concentraciones iniciales de Azul Novasol parecen afectar los resultados intermedios, al final, el arreglo con nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 3% obtuvo una menor concentración final del colorante y degradó el mayor porcentaje del mismo, a pesar de ser uno de los dos arreglos con una concentración inicial mayor.

El arreglo con nanocatalizador de TiO_2 sin dopar fue el que menor cantidad inicial de colorante tuvo y sin embargo degradó el menor porcentaje de colorante y terminó con más Azul Novasol que el resto de los arreglos.

8.4.3 Por porcentaje de degradación por intervalos.

Otro factor a considerar fue las diferencias de velocidad de degradación entre los diferentes sistemas. Para comparar dicho factor se calculó el porcentaje de colorante degradado entre un intervalo y otro; es decir, la concentración de las muestras a los 8 minutos se restaron de las iniciales (que se consideran como 100%) y se calculó el porcentaje de colorante degradado desde el inicio hasta transcurridos los 8 minutos, a continuación las concentraciones de las muestras a los 13 minutos se restaron de las concentraciones de las muestras a los 8 minutos (que se tomaron como un nuevo 100%) y se calculó el porcentaje de colorante degradado únicamente entre los 8 y los 13 minutos de iniciado el experimento y así sucesivamente. Todo esto con el fin de evaluar la velocidad a la que se degradó el colorante entre cada extracción de muestras. La tabla 8 muestra el cálculo de la velocidad de degradación por intervalos y su correspondiente gráfica se presenta en la figura 2

Tabla 8. Porcentaje de colorante degradado por cada 5 min de reacción.

Sistema	(0-8) min	(8-13) min	(13-18) min	(18-23) min	(23-28) min	(28-33) min
La ³⁺ /TiO ₂ -1-550	48.3	9.0	7.8	9.0	10.3	2.6
La ³⁺ /TiO ₂ -3-550	43.8	15.5	9.2	17.0	6.1	7.3
TiO ₂ -550	39.2	13.5	4.4	5.9	0.8	-1.5
UV-H ₂ O ₂ -O ₃	28.4	30.6	19.9	3.4	7.4	6.5

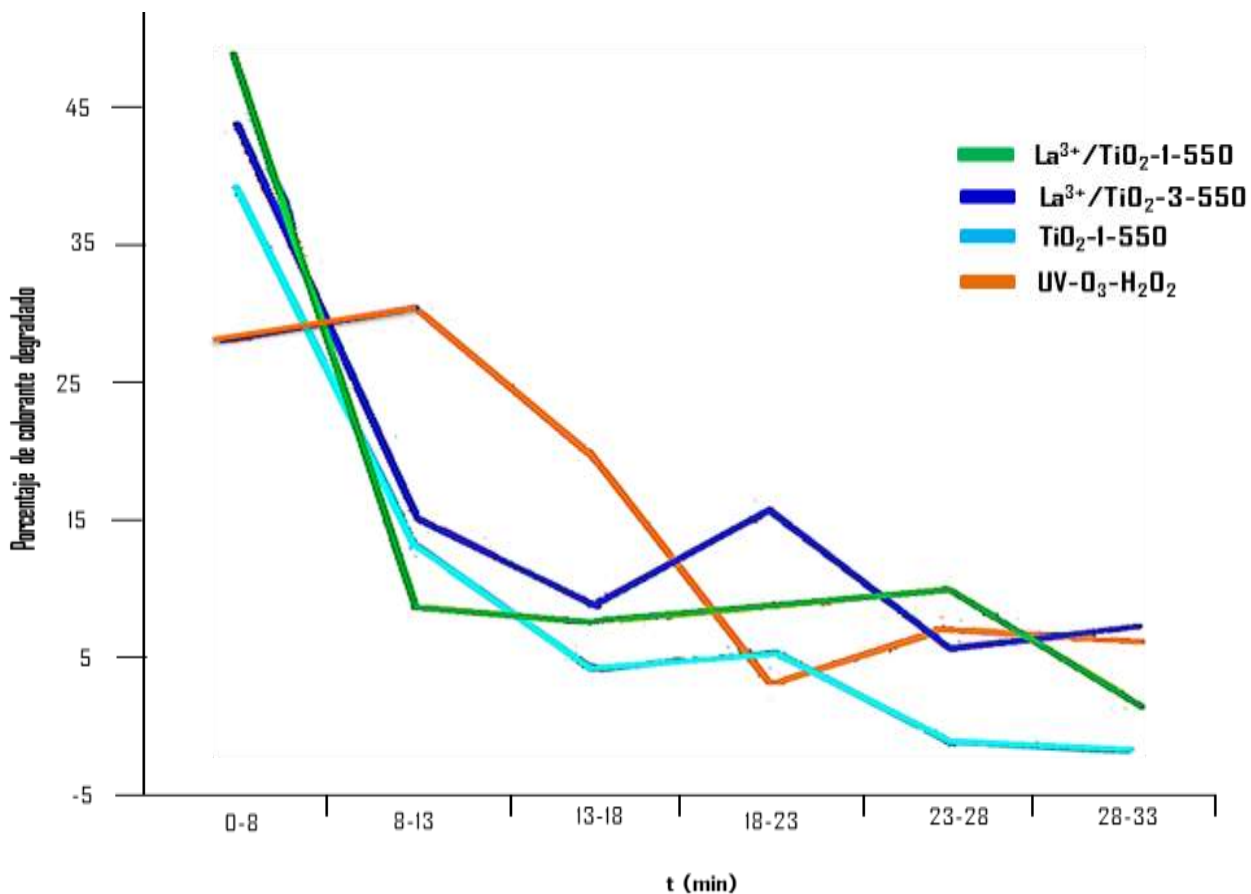


Figura 23. Gráfica de velocidad de degradación del Azul Novasol por intervalos.

Al analizar la gráfica 23 se puede notar que durante todo el experimento el mayor porcentaje de colorante se degradó durante los 8 minutos iniciales a la fotodegradación, durante el resto del experimento nunca se llegó a degradar tanto colorante, a excepción del sistema UV-H₂O₂-O₃, el cual degradó mayor porcentaje de Azul Novasol en el segundo intervalo (de 8 a 13 minutos) que en el primero. Lo anterior se puede deber a que durante el primer intervalo el sistema UV-H₂O₂-O₃, tuvo un porcentaje de Azul Novasol degradado por debajo de lo alcanzado por los otros arreglos, se puede pensar que tuvo una reacción de degradación retardada y

por eso en la segunda extracción el porcentaje de colorante degradado por la sistema UV-H₂O₂-O₃, no sólo fue mayor que en la extracción anterior sino también fue mayor que el resto de los porcentajes de degradación de las otras muestras en el mismo intervalo. Sin embargo dicho porcentaje no llegó a ser mayor que el alcanzado por los otros arreglos dentro de los primeros 8 minutos de iniciada la prueba.

El porcentaje de colorante degradado decayó rápidamente en el segundo intervalo (entre 8 y 13 minutos), esto quiere decir que aunque seguía habiendo degradación, el proceso se volvió más lento.

La disminución más dramática del porcentaje de degradación se dio en el arreglo con nanocatalizador de TiO₂ dopado con La al 1%, que de degradar 48.3% del colorante que contenía durante los primeros 8 minutos pasó a degradar 9.03 % de Azul Novasol los siguientes 5 minutos, lo que significa reducir 5.3 veces su capacidad de degradación.

El arreglo en el que decayó menos el porcentaje de degradación entre el primer y segundo intervalo (excluyendo la muestra sin catalizador que de hecho aumentó) fue el que contiene al nanocatalizador de TiO₂ dopado con La al 3%, pasando de 42.2% a 23.04%, disminuyendo 1.8 veces.

Para el tercer intervalo todos los arreglos redujeron su porcentaje de degradación.

Como era de esperarse, el arreglo sin catalizador fue el que degradó mayor porcentaje de colorante entre los 13 y 18 minutos, esto debido posiblemente a su reacción de degradación diferida.

Basado en la pendiente de las líneas entre los puntos del segundo y tercer intervalo, el arreglo con el nanocatalizador de TiO₂ dopado con La al 3% fue el que tuvo una reducción más pronunciada en cuanto al porcentaje de colorante degradado entre estos intervalos y el arreglo con nanocatalizador de TiO₂ dopado con La al 1% fue el que se redujo en menor magnitud, lo anterior llama la atención por lo mostrado entre el primer y segundo intervalo donde los mismos arreglos tuvieron resultados completamente opuestos, es decir, el que en el segundo intervalo redujo más que cualquier otro su capacidad de degradación para el intervalo siguiente fue el que la redujo menos.

La muestra con TiO₂ sin dopar tuvo el menor porcentaje de Azul Novasol degradado en el tercer intervalo.

En la extracción correspondiente al cuarto intervalo (entre los 18 y 23 minutos) se puede apreciar un aumento en los porcentajes de colorante degradado en cuatro de los seis arreglos, debido probablemente al suministro de los 0.02 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) pasados 20 minutos de iniciada la prueba, esto quiere decir que en dichos arreglos la degradación se aceleró en lugar de seguir reduciéndose, éste efecto se acentuó más en los arreglos con nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 3% y se dio en menor proporción en los arreglos con nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 1% y con TiO_2 sin dopar.

En el caso particular del arreglo con nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 3%, el porcentaje de colorante degradado en el intervalo entre los 18 y 23 minutos superó el alcanzado en el segundo intervalo. Lo anterior ayudó a que dicho arreglo obtuviera el mejor resultado respecto a la degradación al finalizar la prueba.

Los 2 arreglos restantes que no aumentaron sus porcentajes de colorante degradado durante el cuarto intervalo fueron el que no contenía catalizador y el del nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 1%. Éste último aunque no se comportó como el resto de los arreglos, su disminución en la efectividad de la degradación fue, comparada con las anteriores, bastante menor, lo que permite inferir que agregar el peróxido de hidrógeno en el minuto 20 no bastó para revertir la tendencia de reducir su capacidad de degradación pero sí ayudó a que dicha tendencia fuera más lenta.

Para el caso de la muestra sin catalizador, en el cuarto intervalo sufrió su peor caída en cuanto a porcentaje de colorante degradado, lo que la llevó a tener el resultado más bajo en dicha extracción, esto quiere decir que el impulso a reducir su capacidad de degradación fue mayor que el impulso contrario proveniente del peróxido de hidrógeno.

En el quinto intervalo (entre 23 y 28 minutos), el arreglo sin catalizador y el de TiO_2 dopado con La al 1% mejoraron su capacidad de degradación probablemente debido al efecto retardado de la adición del H_2O_2 , lo mismo que con el arreglo de TiO_2 dopado con La al 1%.

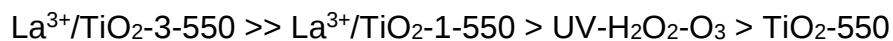
El resto de los arreglos volvió a disminuir el porcentaje de Azul Novasol degradado. De estos, el arreglo con nanocatalizador de TiO_2 sin dopar arrojó un resultado negativo debido a que la muestra recolectada en el minuto 28 resultó tener una concentración de colorante mayor que la muestra de la extracción anterior. (Ver tabla 7)

En el sexto y último intervalo la muestra con el nanocatalizador de TiO_2 sin dopar mostró un resultado más negativo que el anterior, coincidiendo con la suposición que el proceso de degradación estaba revirtiéndose.

La capacidad de incremento de degradación de colorante se observa para el nanocatalizador de TiO_2 dopado con La al 3%.

IX. CONCLUSIONES.

1. Se obtuvieron por el método sol-gel los nanocatalizadores de TiO_2 -550, $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550.
2. Se estudió la actividad fotocatalítica de los nanocatalizadores de TiO_2 -550, $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550, respecto al sistema de $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$.
3. Se degradó el colorante Azul Novasol por los sistemas propuestos ($\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-TiO}_2$ -550, $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 y $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3\text{-La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 y $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$).
4. El nanocatalizador que mejor degradó al colorante Azul de Novasol fue el $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -3-550 con un porcentaje de 67.0%, es decir, este catalizador presentó mayor actividad fotocatalítica.
5. Los nanocatalizadores que tuvieron menos eficiencia en la degradación del Azul Novasol fueron los $\text{La}^{3+}/\text{TiO}_2$ -1-550 con un porcentaje de degradación del 66.8% y el TiO_2 -550 con un porcentaje del 51.6%
6. El sistema que presentó mejor actividad de degradación del Azul Novasol respecto al nanocatalizador TiO_2 -550 es $\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ con un 65.2% Posiblemente por que dicho sistema presente un ligero medio ácido que el TiO_2 -550.
7. Por lo tanto, la efectividad de degradación del Azul Novasol en los sistemas que se propusieron se enumeran en orden descendente de acuerdo a su efectividad de degradación.



8. De acuerdo a la hipótesis planteada y con los resultados obtenidos podemos decir que la hipótesis fue cierta o verdadera.

X. PROPUESTAS.

1. Se propone seguir estudiando la degradación del Azul Novasol con nanocatalizadores que presenten un carácter mayor de acidez, porque el TiO_2 el carácter de acidez de acuerdo a las propiedades periódicas es muy débil.
2. Dopar al nanocatalizador de TiO_2 con iones metálicos del bloque p que presenten mayor acidez de acuerdo a las propiedades periódicas como el azufre.
3. Sintetizar nanocatalizadores superácidos de TiO_2 , para obtener mejores resultados en la degradación del Azul Novasol.

XI. BIBLIOGRAFÍA

1. Mary Harlow and Marie Louise Nosch, Greek and Roman Textiles and Dress, An interdisciplinary anthology, Ed. OXBOW BOOKS, United Kingdom, 1-399, 2014.
2. Informe del Ministerio de Ciencia y Tecnología, Spain. Ministerio de Ciencia y Tecnología, 2002.
3. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada "azo compounds", Compendium of Chemical Terminology, versión en línea, 2009.
4. A. Püntener and C. Page, "European Ban on Certain Azo Dyes, Quality and Environment", TFL, 2008.
5. Tucson University, "Health & Safety in the Arts, A Searchable Database of Health & Safety Information for Artists", Tucson University Studies, 2010.
6. Eva Engel, Heidi Ulrich, Rudolf Vasold, Burkhard König, Michael Landthaler, Rudolf Süttinger, Wolfgang Bäuml, "Azo Pigments and a Basal Cell Carcinoma at the Thumb", *Dermatology*, 216 (1), 76–80, 2008.
7. H. T. Clarke and W. R. Kirner, "Methyl Red", *Org. Synth.; Coll*, 1, 374, 1941.
8. March, J. "Advanced Organic Chemistry" 5th Ed. J. Wiley and Sons, New York, 1992.
9. Golka K, Kopps S, Myslak ZW, "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability" *Toxicology Letters*, 151 (1), 203–10, 2004.
10. Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Enge, "Azo Dyes" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
11. Ohme, R.; Preuschhof, H.; Heyne, H.-U, "Azoethane", *Org. Synth. Coll*, 6, 78, 1988.
12. Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq "Hydrazine" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
13. Laboratorio Químico de AITEX; AITEX Review, 2003; quimico@aitex.es
14. Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Akira Fujishima, *JSAP International*, 44 (12), 8269-8285, 2005
15. J. H. Carey, J. Lawrence, H. M Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 16, 697-701, 1976.
16. V. E. Henrich, R. L. Kurtz, *Phys. Rev.*, B, 23, 6280, 1981.
17. N. Rüdiger, C. Robert, D. Ulrike, S. Frédéric, T. François, K. Marke, L. Pertii, S. Oleg, R. Maja, Z. Marko, H. Peter, B-H. Irene, L. Sarah, L. Wolfgang, M. Norbert, Z. Axel, "Industrial Application of nanomaterials- chances and risks", Ed. Wolfgang Luther (2004).
18. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25 (9), p 1523-1529.
19. Alpert, D. J.; Sprung, J. L.; Pacheco, J. E.; Prairie, M. R.; Reilly, H.E. Sandia National Laboratories Work in Solar Detoxification of Hazardous

- Wastes. 5th IEA Symposium on Solar High Temperature Technologies, Davos, 1990.
20. Matthews, R. W. Water Res. 1991, 25 (10), p 1169-1176.
 21. Photocatalysis, Fundamentals and Applications, N. Serpone and E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, (1989).
 22. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi eds., Elsevier, Amsterdam, (1993).
 23. O. Legrini, E. Oliveros y A. Braun, Chem. Rev., 93, 671, (1993).
 24. J. M. Herrmann, Catal. Today, 17 (1999).
 25. D. W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat y N. Serpone, en Aquatic Surface Photochemistry, R.G. Zepp. G.R. Helz y D.G. Crosby (Eds), F.L. Lewis Publishers, Boca Raton, 261, (1994).
 26. Gracia, F., Holgado, J. P., Caballero, A., Gonzalez-Elipé, A. R., J. Phys. Chem. B, 108 (45) 17466-17476 (2004).
 27. Vianey Ramos Barragan, "Fotodegradación de Fenol con nanocatalizadores de WO₃/TiO₂", Tesis de Licenciatura de Químico Farmacobiólogo, Facultad de Ciencias Químicas. BUAP, 2013.
 28. Ivonne López Luna, "Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Nanomateriales de Ce³⁺/TiO₂ en la Degradación del Azul Novasol" Tesis de Licenciatura de Químico Farmacobiólogo, Facultad de Ciencias Químicas. BUAP, 2015.
 29. Carlos Briones Llorente, Elena Casero Junquera, José Ángel Martín Gago, Pedro Amelio Serena Domingo, "Nanociencia y Nanotecnología: entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro", Ed. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, 1-247, 2005.
 30. Mathias Schulenburg, Cologne, "La nanotecnología Innovaciones para el mundo del mañana", Ed. Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF, Berlin, Comisión Europea, DG Investigación, (EUR 21151ES), 1-56, 2004.
 31. Antonio Correia, "Nanociencia y Nanotecnología I", MIOD, 34, 2006.
 32. Red Internacional de Autoridades en materia de Inocuidad de los Alimentos (INFOSAN), Organización Mundial de la Salud, INFOSAN, 1/2008-Nanotecnología, 2008.
 33. Víctor G. Marroquín, "Aplicaciones industriales de la nanotecnología", Proyecto NANO-SME, Fundación ITMA, Tresalia Comunicación, 1-92. 2001.