



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ingeniería Química



Maestría en Ingeniería Química

**“Mineralización fotocatalítica de azul de metileno y su optimización
por la metodología de superficie de respuesta”**

Tesis que para obtener el título de:

Maestría en Ingeniería Química

Presenta:

Balderas Flores Gabriel Antonio

Asesor de tesis:

Dr. José Antonio Rivera Márquez

Co-asesor de tesis:

Dr. Ernesto Chigo Anota

Puebla, Pue., Noviembre 2016

AGRADECIMIENTOS

A través de estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que con su apoyo han colaborado en la realización de este trabajo de investigación.

En primer lugar a las instituciones que han hecho posible el presente trabajo por la ayuda económica brindada, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), así como a la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP por recibirme en este posgrado y apoyarme durante mi estancia. Finalmente al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP (CUVyTT) por facilitarnos sus instalaciones y equipo necesarios para culminar este trabajo.

Al proyecto Viej-BUAP: CHAE-ING13-G por el apoyo brindado, para la correcta difusión de este trabajo.

Agradezco especialmente a mis asesores el Dr. José Antonio Rivera Márquez y el Dr. Ernesto Chigo Anota, por su acertada orientación, así como por su paciencia ya que sin ellos la culminación de este proyecto no habría sido posible.

A los miembros del jurado, Dr. Alejandro Escobedo Morales y Dr. José Francisco Sánchez Ramírez, por las valiosas contribuciones y por el tiempo que dedicaron a las revisiones a este trabajo, a pesar de las múltiples actividades que los ocupan.

Finalmente agradezco a mi familia por su comprensión, tiempo y apoyo.

Resumen

Existen muchos trabajos que reportan la degradación fotocatalítica de algún colorante, sin embargo, algunos subproductos nocivos que pueden persistir después de dicho tratamiento, motivo por el cual la medición del Carbono Orgánico Total (COT), es el parámetro más confiable, para determinar el porcentaje de mineralización total del contaminante. Por otro lado, existen numerosas investigaciones que se enfocan en el estudio de sólo un factor de degradación fotocatalítica. Con base en lo anterior, es que en esta tesis de maestría se presenta el estudio estadístico del efecto simultáneo de las variables: pH inicial de la solución; concentración de catalizador óxido de zinc (ZnO) y concentración de colorante azul de metileno (AM), en la mineralización fotocatalítica de una solución acuosa (degradación total en sus constituyentes y donde el carbono orgánico es oxidado hasta CO_2). La variable de respuesta fue el porcentaje COT, para determinar la degradación total del contaminante. El porcentaje de COT se determinó tras un tiempo de 3 horas. En el estudio y a condiciones de pH inicial de 9.4, concentración de ZnO de 1.5g l^{-1} y concentración de AM de 20 ppm, por medio de la metodología de superficie de respuesta, se determinó una mineralización máxima de 62%. Reflejando que el ZnO puede mineralizar al AM en un porcentaje óptimo si se trabaja a las condiciones adecuadas.

Contenido

Resumen.....	iii
CAPÍTULO I. Introducción.....	1
1.1. Contenido.....	2
1.2. Antecedentes.....	3
1.3. Planteamiento del problema.....	7
1.4. Justificación.....	8
1.5. Objetivos generales y específicos.....	9
1.6. Hipótesis.....	10
CAPÍTULO II. Marco teórico.....	11
2.1. Tecnologías para tratamiento de aguas.....	12
2.1.1. Oxidación química.....	12
2.1.2. Procesos de Oxidación Avanzada.....	13
2.2. Fotocatálisis.....	17
2.2.1. Proceso de mineralización.....	17
2.3. Catalizador.....	19
2.3.1. Materiales semiconductores.....	20
2.4. Colorantes.....	22
2.4.1. Azul de Metileno.....	22
2.5 Reactor que aprovecha mejor la energía luminosa.....	22
2.6 Difracción de Rayos X.....	24
2.6.1 Ley de Bragg.....	26
2.7 Diseño de experimentos.....	26
2.7.1 Metodología de superficie de respuesta.....	31
CAPÍTULO III. Metodología.....	43
3.1 Reactor de tubo concéntrico.....	44
3.2 Materiales.....	45
3.2.1 Vidrio Pyrex.....	45
3.2.2 Lámpara de luz negra.....	45
3.2.4 Sistema de flujo de aire.....	46
3.3 Reactivos.....	47

3.3.1 Azul de metileno.	47
3.3.2 Óxido de Zinc.....	48
3.4 Diseño de experimentos para degradar AM con el fotocatalizador ZnO.....	49
3.5 Proceso experimental de fotocátalisis	50
3.6 Solución de AM	52
3.6.1Espectroscopia UV-Vis de líquidos	52
3.6.2 Carbono Orgánico Total	53
CAPÍTULO IV. Resultados, Discusión y Conclusiones.....	55
4.1. Caracterización del material ZnO por difracción de Rayos X	56
4.2 Solución de AM	57
4.3 Fotodegradación de Azul de Metileno (AM).....	59
4.4 Metodología de superficie de respuesta.....	60
4.4.1 Diseño factorial 2^3 con dos puntos al centro y una repetición.	61
4.4.2 Diseño central compuesto	69
4.5 Conclusiones.....	77
Referencias.....	78

CAPÍTULO I. Introducción

1.1. Contenido

El desarrollo de este trabajo de tesis de maestría tiene por finalidad el optimizar un proceso de oxidación avanzada (POA), como lo es la fotocatalisis heterogénea asistida por luz ultra violeta (UV), en donde se utilizan diversas variables de proceso. Este trabajo se enfoca en tres de las posibles variables usando la metodología de superficie de respuesta (MSR). Las variables a optimizar son la concentración de catalizador óxido de zinc (ZnO), el pH inicial de la solución y concentración inicial de colorante azul de metileno (AM).

El contenido de este trabajo de investigación se divide en cinco capítulos divididos de la siguiente forma:

- El capítulo I, se refiere a los antecedentes e introducción que se desarrollaron en esta tesis.
- En el capítulo II, se describen diferentes métodos de tratamiento de aguas incluyendo la fotocatalisis y los factores la afectan. También teoría referente al diseño de experimentos y a la MSR.
- En el capítulo III, se describe la metodología del trabajo de investigación, así como las técnicas analíticas empleadas para el desarrollo de la MSR.
- En el capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos de la investigación, una discusión de los resultados, destacando lo más sobresalientes y las conclusiones obtenidas.

1.2. Antecedentes

Gran cantidad de artículos de investigación están enfocados al estudio de procesos de degradación fotocatalítica, y que mencionan como variable de interés al carbono orgánico total, dado que representa la forma más certera de garantizar la mineralización de algún contaminante orgánico, así como también se pueden encontrar estudios con análisis de una o más variables operativas analizadas de manera independiente.

Por otro lado existen pocos estudios que mencionan el uso del ZnO como fotocatalizador, en comparación al TiO₂, debido a los problemas de degradación que el ZnO presenta. En otros casos podremos encontrar diseños de experimentos con algún fotocatalizador, mismos que reflejan la importancia de optimizar este tipo de procesos.

Encontramos estudios como el de Hyoung Cho y colaborador, que en marzo de 2007, aplicaron un diseño experimental para encontrar las condiciones óptimas en la degradación fotocatalítica de un colorante azoico (Reactive Red 120). La reacción fotocatalítica dependió de parámetros tales como la dosis de TiO₂, concentración inicial de colorante y la intensidad de luz UV incidida, parámetros que optimizaron mediante el uso de la metodología de superficie de respuesta. Estos experimentos se llevaron a cabo usando un diseño compuesto central (CCD). Los resultados mostraron que la variable respuesta, porcentaje de decoloración en la fotocatalisis de este colorante, es significativamente afectada por el efecto de la intensidad UV. Para la variable respuesta, porcentaje de eliminación de COT, es afectada por la concentración de TiO₂ e intensidad UV, dando como resultado un máximo de decoloración de 100% mientras que el porcentaje COT fue de 67.27%. Los valores experimentales concordaban con los predichos, lo que indica la idónea aplicación de MSR [1].

En diciembre de 2012, Alba Nelly Ardila Arias y colaboradores reportaron la evaluación de la eficiencia fotocatalítica usando TiO₂ en la remoción de la materia orgánica presente en el efluente de una industria farmacéutica. Los resultados reflejaron que las variables investigadas (pH inicial del medio, cantidad de TiO₂ y concentración de H₂O₂), afectaron la eficiencia de remoción de la materia orgánica. Los mayores niveles de remoción de COT

(81.4%) se obtuvieron con 340 mg l^{-1} de catalizador y un pH inicial de 7, luego de 5 h de irradiación de luz artificial [2].

El estudio realizado por C. Shao y colaboradores, en donde evaluaron la degradación fotocatalítica de azul de metilo utilizando TiO_2 dopado con iones de plata, activados por irradiación UV. Estudio en el que variando concentración de catalizador, concentración inicial de colorante y el pH de la solución. El uso de los tres factores a tres niveles fue hecho en un diseño de Box-Behnken. Los resultados de los experimentos se ajustaron a dos modelos polinomio cuadrático desarrollado utilizando la MSR que representan a la decoloración y la mineralización. Los valores óptimos de los parámetros fueron: dosis de catalizador 0.99 g/L , concentración inicial de colorante 57.68 ppm y pH 7.76 . Bajo dicha condición óptima la velocidad de decoloración y la mineralización fueron de 95.97% y 80.33% , respectivamente [3].

En estudio realizado por F.A. Cataño y colaboradores, degradaron el colorante amarillo Cibacron utilizando a los fotocatalizadores: TiO_2 Degussa y ZnO . Un diseño factorial 3^2 utilizando como factores la concentración de fotocatalizador y el pH. En las condiciones óptimas la mayor eficiencia fotocatalítica fue presentada cuando se utilizó ZnO como catalizador. Sin embargo, la evolución total de zinc (Zn) en solución indicó una disminución significativa en la concentración de ZnO en las condiciones óptimas como consecuencia de su susceptibilidad a la disolución química y fotocorrosión. Debido a que la curva de solubilidad de ZnO , tiene un mínimo a un pH alrededor de 10 y su fotocorrosión no se produce a $\text{pH} > 10$, los experimentos de fotodegradación utilizando ZnO se realizaron con un control de pH cercano a 10, condición en la cual, la actividad fotocatalítica de ZnO es similar a la obtenida con TiO_2 [4].

En ese año encontramos también a Amit Dhir, quien en un estudio comparativo entre TiO_2 y ZnO llevó a cabo la degradación fotocatalítica de 4-clorocatecol (4-CC) que se encuentra típicamente en efluentes de las plantas de blanqueo. El efecto de los principales parámetros del proceso tales como dosis de catalizador, pH, concentración de oxidante, y fuente de la luz (UV/solar) sirvieron para evaluar la eficiencia de la degradación. La eficiencia de la degradación de 4-CC se evaluó en términos de absorbancia como función

del tiempo de irradiación. De los dos catalizadores seleccionados, el ZnO presentó mayor eficiencia que el catalizador TiO₂. La degradación máxima de 99.2 para ZnO y 91.6% para TiO₂ se obtuvo con 1.5 g l⁻¹ de ZnO, a pH 8, después de 2 h de irradiación. Mientras que con TiO₂ se obtuvieron resultados semejantes con 2.5 g l⁻¹ de catalizador, a pH 6.5, después de 6 h de irradiación [5].

En abril de 2013 Yu-Ju Chiang y colaboradores evaluaron la eficiencia del fotocatalizador ZnO/SnO₂ en la decoloración de AM en soluciones acuosas, estudiando los efectos de la adición de oxígeno, la dosis de catalizador, y el pH inicial sobre la eficiencia de decoloración del colorante. Los resultados mostraron que la adición de oxígeno aumentó la eficiencia en la decoloración de AM donde la concentración óptima de fotocatalizador fue 0.5 g l⁻¹. Además, un pH inicial 12 se asoció con una mayor eficiencia en la decoloración [6]

En 2014 Sepideh Rashidi y colaboradores, investigaron el uso de la irradiación UV para la degradación de AM en solución acuosa con TiO₂ como fotocatalizador y H₂O₂ como receptor de electrones. Para determinar las condiciones óptimas de la decoloración, los parámetros de estudio fueron concentración inicial de colorante, dosis de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno, pH de la solución e intensidad de luz UV. El método estadístico utilizado fue el método Taguchi [7] indicando que en comparación con los demás parámetros, la intensidad de luz UV afecta en un mayor medida a la degradación del colorante, con porcentajes de decoloración y mineralización de 95.48% y 95.52% respectivamente. [8].

Estudios como el publicado en diciembre de 2015 donde Moutusi Das y colaboradores realizaron mineralización de AM en solución acuosa, esta se trató utilizando MnO₂ como catalizador. La mineralización del colorante es posible a temperatura ambiente y el proceso se optimiza con respecto al tiempo de interacción, concentración de colorante, dosis del catalizador, pH del medio y temperatura. La reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) indica que la oxidación del colorante para compuestos orgánicos alcanza la mineralización. El análisis de los productos intermedios de la oxidación es una

herramienta con la que se propusieron vías potenciales para la conversión oxidativa de AM [9].

La Gran Cantidad de artículos publicados relacionados al uso del TiO_2 indica que este es el semiconductor más reconocido y usado con fines de fotocatalisis. Sin embargo, la remoción del TiO_2 del medio de reacción es difícil en comparación al ZnO [10], esto convierte al ZnO en un excelente candidato para procesos fotocatalíticos.

Por otro lado, existen reportes que muestran la efectividad y la mayor eficiencia fotocatalítica del ZnO en comparación al TiO_2 al eliminar contaminantes orgánicos en medio acuoso [11-12]. De tal manera que el ZnO ha demostrado ser más eficiente que el TiO_2 al degradar colorantes azo irradiados por luz UV [13]. Una ventaja del ZnO es la capacidad de activarse en una mayor parte del espectro UV en comparación al TiO_2 [14]. Sin embargo, la susceptibilidad del ZnO a degradarse [15] y la fácil fotocorrosión a bajo o alto valor de pH disminuye su eficiencia fotocatalítica [16-17], provocando su bajo estudio aún cuando existen reportes de mínima fotocorrosión a pH óptimo [18].

No obstante, poco se ha estudiado acerca de las variables operativas y la interacción de éstas en la eficiencia de la decoloración de aguas residuales usando ZnO, pues la no consideración de las interacciones provee un valor óptimo poco realista de las condiciones operativas para la decoloración fotocatalítica [19-20].

Estudios como los mencionados demuestran entre otras cosas que aplicar un diseño de experimentos a diferentes variables de proceso, independientemente del tipo de catalizador o contaminante, puede resultar en la optimización del proceso de fotocatalisis. Sin embargo, cabe destacar que, a pesar de que el catalizador más utilizado para fines fotocatalíticos es el TiO_2 , bajo ciertas condiciones operativas, el ZnO ha mostrado una mayor eficiencia en la degradación de algunos contaminantes.

Una alternativa para encontrar las condiciones operativas en que el ZnO trabaja no solo más eficientemente que el TiO_2 , sino también lejos del pH que lo fotocorroe, es el aplicar la metodología de superficie de respuesta a la mineralización fotocatalítica de AM mediante ZnO con luz ultravioleta.

1.3. Planteamiento del problema

Dentro de los procesos fotoquímicos más usados se encuentran los que trabajan con semiconductores, tales como TiO_2 y ZnO , debido a su alto poder oxidante.

Los óxidos metálicos mencionados son semiconductores que se activan con luz ultravioleta, los cuales generan radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que en medios acuosos reaccionan con compuestos orgánicos más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (O_3) [21].

De lo anterior se puede inferir que el proceso de fotocátalisis es un proceso importante, por lo que su optimización resulta de interés. Para llevar a cabo la optimización es necesario el estudio y efecto de cada variable que influye en la oxidación catalítica, lo que en caso de realizarse un estudio con una sola variable implica un desperdicio de tiempo y recursos. Una manera de optimizar el proceso de fotocátalisis es mediante la implementación de la metodología de superficie de respuesta con la finalidad de que sea posible reflejar el efecto de las variables que puedan ser de interés simultáneamente, permitiendo así que se pueda obtener el mejor rendimiento.

Es importante mencionar que para el proceso de fotocátalisis heterogénea activado por luz UV se utilizará como catalizador al ZnO , material que ha demostrado mayor eficiencia catalítica que el TiO_2 cuando se trabaja a las condiciones adecuadas.

1.4. Justificación

Se ha comprobado que la mineralización de contaminantes orgánicos, bajo el proceso de oxidación fotocatalítica aumenta al optimizar sus factores. Para obtener esta información de forma veraz, una herramienta estadística es imprescindible, ya que permite la optimización, evaluación y análisis de los resultados experimentales.

1.5. Objetivos generales y específicos

Objetivo general:

Determinar las condiciones operativas óptimas para la mineralización del colorante AM vía ZnO/UV, mediante la metodología de superficie de respuesta.

Objetivos específicos:

- Definir las variables y sus valores basados en la literatura para proponer un diseño experimental.
- Realizar la fotodegradación de AM con base en un diseño experimental.
- Analizar el contenido de carbono orgánico total presente en la muestra al terminar el proceso de fotocatalisis.
- Realizar el análisis estadístico mediante la metodología de superficie de respuesta, para determinar la combinación de los factores: concentración de catalizador (ZnO), pH inicial y concentración de colorante (AM), bajo la cuales se obtiene la mayor mineralización.

1.6. Hipótesis

La determinación de la combinación óptima de los factores pH inicial, concentración de catalizador ZnO y concentración de colorante AM, para obtener la mayor mineralización de AM por el método de fotocatalisis ZnO/UV, es viable utilizando el método de superficie de respuesta.

CAPÍTULO II. Marco teórico

2.1. Tecnologías para tratamiento de aguas

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes de aguas, deben garantizar la eliminación o recuperación de compuestos orgánicos, para asegurar el nivel máximo admisible del contaminante presente después del tratamiento. Esto puede conseguirse mediante el uso de diversas técnicas.

La condición oxidable de la materia orgánica hace que la conversión en compuestos no tóxicos consista, en aunque no necesariamente en la mineralización. Si la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables.

Determinadas técnicas, como los tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada. A continuación se presentan de forma breve algunos tratamientos de oxidación química.

2.1.1. Oxidación química

- **Incineración:** Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gaseosa y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes que son oxidables.
- **Oxidación húmeda no-catalítica:** La oxidación húmeda es un proceso clásico de tratamiento que se aplica desde hace más de cincuenta años, y en el cual la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida utilizando oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno.
- **Oxidación húmeda catalítica:** En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. La oxidación húmeda catalítica es capaz de mineralizar en su totalidad a los contaminantes orgánicos junto con compuestos inorgánicos tales como cianuros y amoníaco y, como la oxidación húmeda, puede utilizar aire u oxígeno como agente oxidante.

- **Oxidación húmeda supercrítica:** En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y residuos resultantes del proceso de oxidación pueden degradarse con eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650°C con tiempos de residencia cortos (30-90 s). Además, el proceso permite tratar efluentes con contaminantes muy diversos, incluyendo metales, que son transformados en sus óxidos.

2.1.2. Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA), se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales $\bullet\text{OH}$ y que se diferencian entre sí en la forma en que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV y fotocatalisis.

Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, proveyéndolos así de una ventaja deseable en la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Los POA, se clasifican en:

Procesos homogéneos:

Sin aporte externo de energía o con aporte externo de energía.

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$)
- Peróxido de hidrógeno y catalizador ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Con aporte externo de energía

Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)

- Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
- Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
- Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)
- Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

Energía procedente de ultrasonidos (US)

- Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)
- Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H_2O_2/US)

Electroquímica

- Oxidación electroquímica
- Oxidación anódica
- Electro-Fenton

Procesos heterogéneos:

- Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$)
- Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)
- Fotocatálisis heterogénea (H_2O_2/TiO_2 o ZnO/UV)

Cuando las concentraciones de demanda química de oxígeno superan los 5 g/l, las técnicas de oxidación más recomendadas son las de oxidación húmeda. Sin embargo, cuando el valor de oxígeno se encuentra por debajo de este valor los POA presentan buenos resultados. A continuación se describe de manera breve algunos POA.

- **Ozonización en medio alcalino:** El ozono es inestable en agua tiende a descomponerse en una secuencia de reacciones químicas que generan radicales, entre los que se encuentra el radical hidroxilo. A valores de pH básicos, la velocidad de autodescomposición de ozono en agua se incrementa, y con ella la velocidad de generación de radicales. En estas condiciones, la oxidación de los compuestos orgánicos contenidos en el efluente se produce por la combinación de

dos mecanismos: la vía directa, que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes.

- **Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$):** La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone. La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radicales libres.
- **Métodos ozono-ultravioleta O_3/UV , H_2O_2/UV y $O_3/H_2O_2/UV$:** La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio.
- **Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}):** La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente $FeSO_4$, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida Fe (II).
- **Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$):** El proceso Foto-Fenton es un tratamiento homogéneo fotocatalítico basado en la producción de radicales hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$). La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos con sistemas Fenton resulta notablemente acelerada por la irradiación con luz Ultravioleta-Visible (longitudes de onda mayores de 300 nm).
- **Oxidación avanzada con ultrasonidos (O_3/US y H_2O_2/US):** Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. [22]. Los ultrasonidos generan burbujas

de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual transforman la energía en calor.

- **Métodos electroquímicos:** Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Estos se clasifican como procesos avanzados de oxidación porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo. Aunque la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos está favorecida termodinámicamente con respecto a la oxidación del agua, ésta es mucho más rápida debido a su mayor concentración. La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución.
- **Ozonización catalítica (O₃/Cat.):** La catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada ofrece con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos (como el proceso Fenton) la ventaja de la facilidad de separación del producto. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición (MnO₂, TiO₂, Al₂O₃), metales u óxidos soportados (Cu/Al₂O₃, TiO₂/Al₂O₃), carbón activado granular (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos. La actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el papel de los catalizadores sólidos es complejo y los resultados experimentales sugieren la coexistencia de diferentes mecanismos de ozonización. La eficacia de la ozonización depende en esencia de las propiedades físicas y químicas de la superficie catalítica y de su interacción con las especies presentes en la disolución, que en buena medida son función del pH del medio. Las propiedades físicas fundamentales son la superficie específica, la distribución del tamaño de poros y las propiedades mecánicas, generalmente determinadas por el soporte del catalizador.

- **Procesos fotocatalíticos (O_3/TiO_2 o ZnO/UV y H_2O_2/TiO_2 o ZnO/UV):** La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, generalmente en la zona del ultravioleta cercano. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos electrónicos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica.

Los principales fotocatalizadores son el TiO_2 , tanto en forma de rutilo como de anatasa y el ZnO . La mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocátalisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizados hasta CO_2 y HCl [23].

2.2. Fotocatálisis

La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta cercano. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos electrónicos caracterizados por un potencial de oxidación elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica.

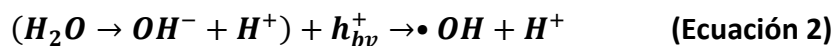
2.2.1. Proceso de mineralización

La mineralización con óxido de zinc ha sido explicada de acuerdo al siguiente esquema de reacción. Cuando el ZnO es incidido por fotones UV, cuya energía sea mayor que su energía de banda prohibida (E_g), generando la promoción de un electrón de la banda de

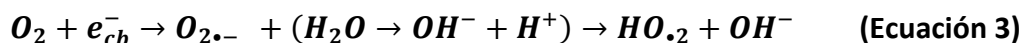
valencia (bv) a la de conducción (bc), formando en consecuencia un hueco en la banda de valencia (ecuación 1).



Cuando un hueco (h_{bv}^+) interacciona con un anión hidroxilo (OH^-), se neutraliza el anión y se forma un radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), ecuación 2.



Los huecos (h_{bv}^+) y electrones (e_{bc}^-) pueden reaccionar con otras especies adsorbidas. Por ejemplo, en la ecuación 3, los e_{cb}^- pueden reaccionar con un O_2 (aceptor) disuelto, que en consecuencia se transforma en un anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) el cual se neutraliza cuando interacciona con un ion hidronio (H^+) generando un radical hidroperoxil ($\text{HO}\bullet_2$).



La reducción del reactivo orgánico (colorante), se da por medio de ataques sucesivos vía radicales ($\bullet\text{OH}$) representada por la ecuación 4.



Tomando en cuenta que, en la solución se tiene una abundancia de h^+ y $\bullet\text{OH}$ se puede considerar una oxidación continua, finalizando en los siguiente productos: CO_2 , H_2O , NH_4^+ , SO_4^{2-} [24].

La degradación de la molécula de AM ha sido explicada, y responde al mecanismo de reaccion de la **Figura 2.1**, misma donde podemos observar que es posible la mineralización hasta sus constituyentes básicos, también podemos observar algunos de los posibles productos al llevar a cabo dicha mineralización. Para maximizar el rendimiento de esta reacción y descomponer la molécula de AM hasta su forma más básica se utilizó la metodología de superficie de respuesta, un método que encontraremos dentro del diseño de experimento.

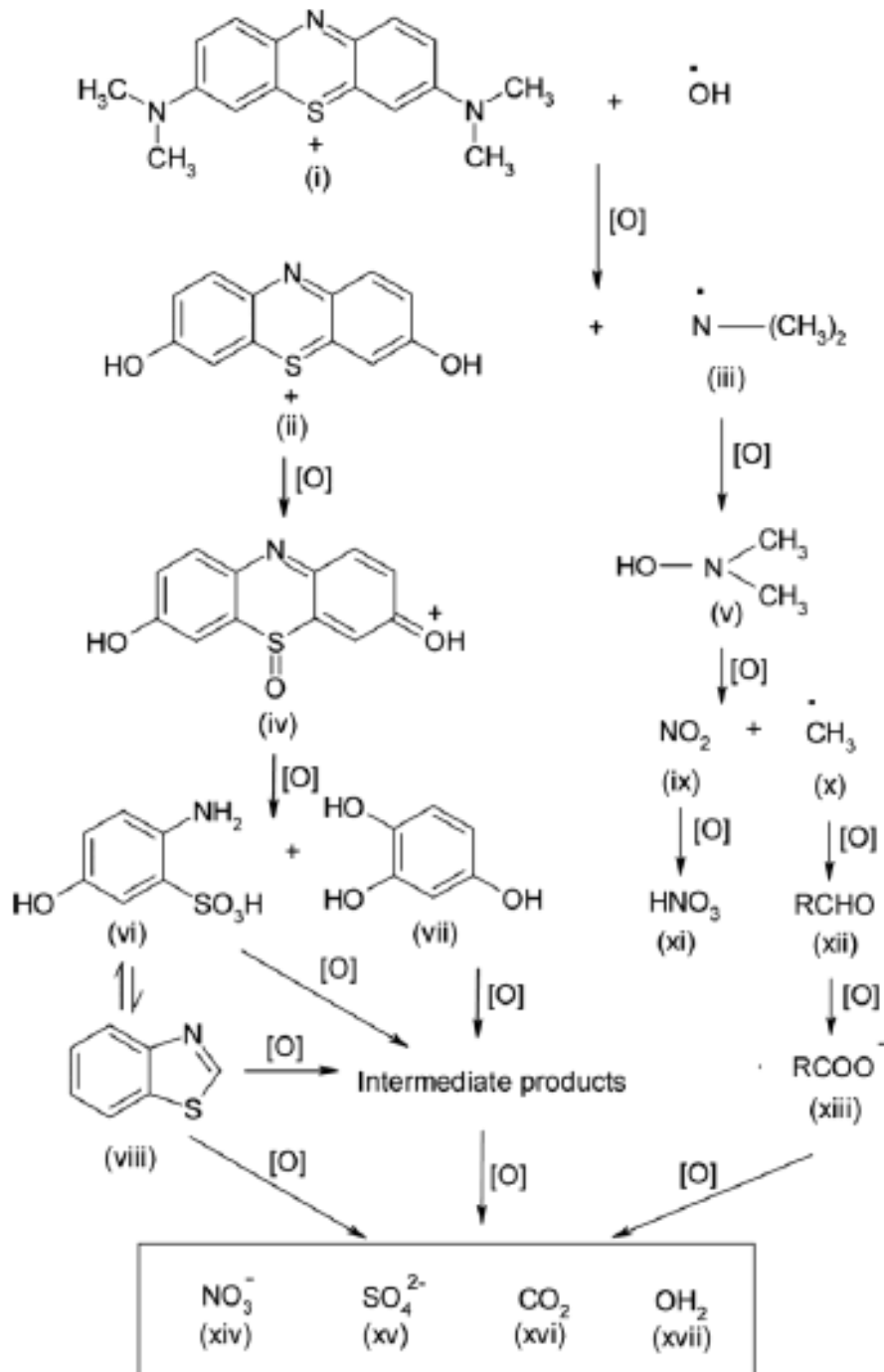


Figura 2.1 Mecanismo de reacción de la mineralización del AM.

2.3. Catalizador

Varios tipos de semiconductores son conocidos por ser fotosensibles, lo que permite la activación por fotones de luz. Las moléculas fotoactivadas pueden iniciar o influir en la

velocidad de reacción química. Dichas moléculas se conocen como fotocatalizadores, y forman la columna vertebral de la fotocatalisis heterogénea [25].

2.3.1. Materiales semiconductores

A partir de un enfoque eléctrico, los materiales semiconductores se clasifican en tres categorías, de acuerdo a su conductividad: conductores, semiconductores y aislantes. En la **Figura 2.2** se han ordenado algunos materiales típicos según el valor de su conductividad. Se puede observar que la escala de conductividad tiene un rango amplio desde 10^{-18} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ para los mejores aislantes hasta un valor mayor de 10^{26} ohm^{-1} para los materiales superconductores a temperaturas por debajo de la temperatura crítica de transición.

Los valores que se muestran en la **Figura 2.2** se deben de tomar de una manera aproximada, debido a que la conductividad es una magnitud sujeta a la influencia de factores, tales como el estado de agregación del material, estructura cristalina, y temperatura, entre otros.

Los semiconductores forman un grupo de materiales que presentan un comportamiento intermedio entre los conductores y los aislantes. Los semiconductores en estado puro y temperaturas bajas presentan una conductividad relativamente baja por la que sus propiedades son similares a la de los aislantes. Sin embargo, la conductividad de estos materiales es una función creciente con la temperatura, de forma que a temperatura ambiente gran parte de los semiconductores presentan una conductividad apreciable [26].

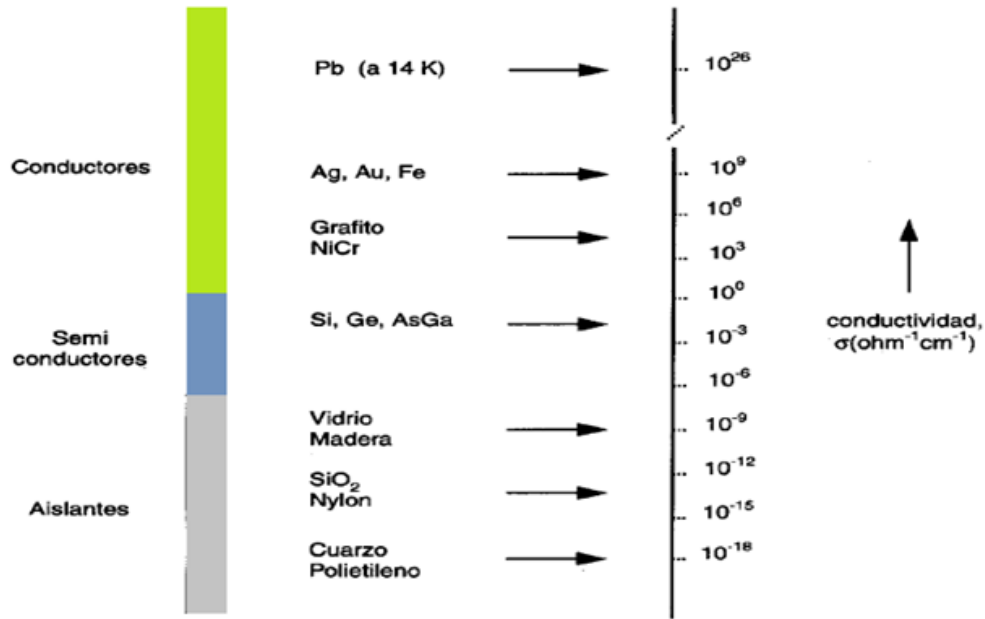


Figura 2.2 Valores de conductividad de algunos materiales típicos.

2.3.1.1. Óxido de Zinc

El ZnO es conocido desde hace décadas por ser un material semiconductor con diversas aplicaciones. Una de las principales es en el campo de la fotocatalisis debido, entre otros motivos, a que posee una gran absorción en el rango espectral UV [27].

El ZnO es un material semiconductor con una energía de banda prohibida $E_g=3.37$ eV, que posee una estructura cristalina estable. En condiciones ambientales normales (T y P) su estructura más estable es la llamada “wurtzita” que se puede apreciar en la **Figura 2.3** [28].

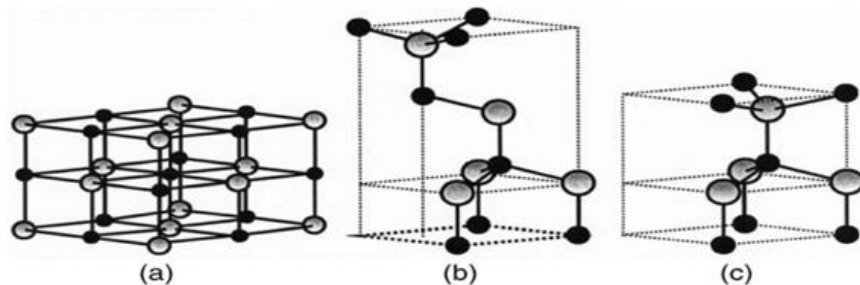


Figura 2.3. Estructuras cristalinas de ZnO: (a) sal de roca, (b) blenda de zinc y (c) wurtzita. Las esferas representan átomos, en gris ZnO y negro O.

2.4. Colorantes

El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua, y la descarga de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causa daño a los cuerpos de agua, por lo cual es necesario un tratamiento antes de ser vertidos. Los principales colorantes utilizados en el ámbito mundial en la industria son de tipo azo, de los que existen aproximadamente 3000 tipos [29].

2.4.1. Azul de Metileno

El AM es un compuesto químico aromático heterocíclico de tipo azo (-N=N-) y es uno de los colorantes más utilizados en la industria textil. Es un compuesto altamente perjudicial a la salud, y es por ello que se busca su mineralización mediante procesos de oxidación avanzada [30]. En la **Figura 2.4** se muestra la estructura química del AM.

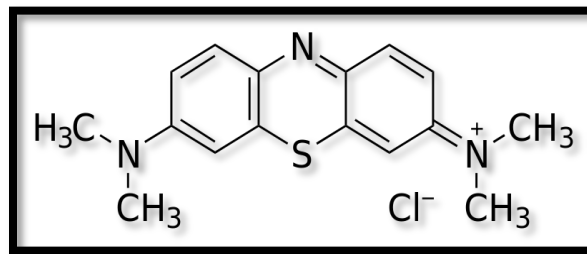


Figura 2.4. Estructura del colorante Azul de Metileno.

2.5 Reactor que aprovecha mejor la energía luminosa.

Para realizar el proceso de fotocatalisis fue necesario implementar un equipo adecuado para llevar a cabo la reacción. Los diseños en general dependen en gran medida de la fuente de energía luminosa y de las variables que se deseen manipular **Figura 2.5**.

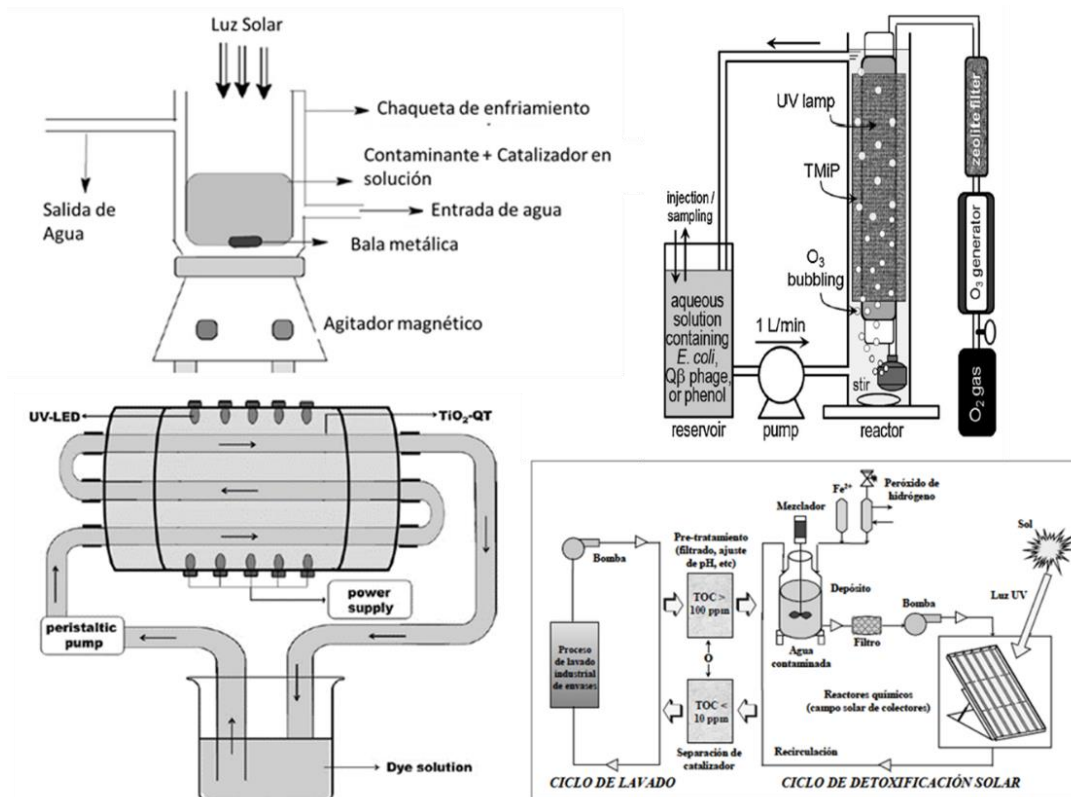


Figura 2.5 Algunos diseños de reactores para fotocatalisis reportados [31-34].

Dentro de los reactores que se utilizan podemos encontrar tres diferentes diseños principales, que podríamos clasificar según la fuente de energía luminosa de la que hacen uso: luz solar o artificial (Figura 2.6) [35-36].

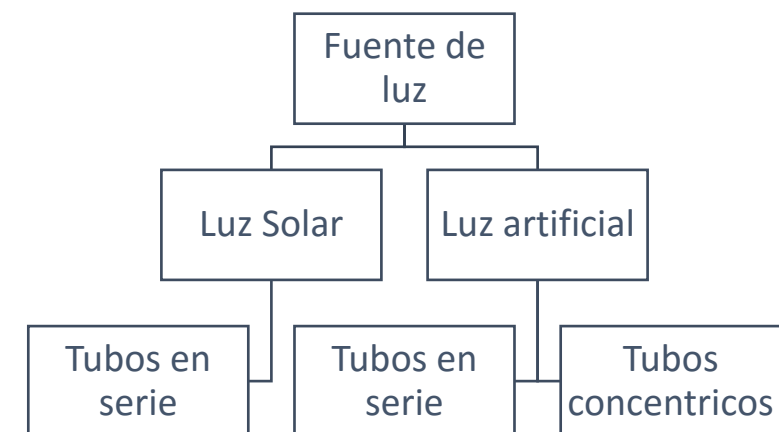


Figura 2.6 Clasificación de diseños de reactores según su fuente de energía luminosa.

Al utilizar luz solar generalmente se diseña un reactor con tubos en serie para aprovechar la cantidad de luz que la fuente nos provee, razón por la que se recomienda una mayor área de exposición.

En caso de utilizar luz UV o luz artificial, se limitará el tamaño y potencia de la lámpara de la que dispongamos como fuente de energía. En casos como este se ha comprobado que el reactor a tubos concéntricos presenta una mayor eficiencia debido a que aprovecha toda la energía que provee la fuente de energía.

Ya sea en tubos en serie o tubos concéntricos el propósito es aprovechar de mejor forma la energía luminosa de la fuente. De ser a tubos en serie, estos rodearan a la lámpara a una distancia y espesor adecuados, que permitan la exposición adecuada a la mayor cantidad de solución contaminante-catalizador. Mientras que de ser a tubos concéntricos se irradialuz desde el centro del reactor de manera uniforme a la solución.

2.6 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es la técnica más usada para identificación de la estructura cristalina de materiales, debido a que la incidencia de los rayos X incididos sobre las muestras permite una reflexión de los planos cristalinos característicos de cada material el cual genera un patrón de difracción característico del material analizado. Dicho patrón de difracción puede ser comparado con datos experimentales para la identificación de todo tipo de materiales cristalinos y para la determinación de su estructura cristalina.

Su utilidad es múltiple, no sólo permite conocer la estructura de un sólido, sino que además permite conocer todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace, ángulos entre átomos y la distribución electrónica en la molécula, además de permitir determinar el tamaño aproximado de los cristalitas/dominios de difracción. La difracción de rayos X de polvos es un método no destructivo que requiere una mínima cantidad de muestra para su uso.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los sólidos

debemos utilizar radiación cuyas longitudes de onda sean cercanas a la distancia entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (\AA), de ahí que tengamos que utilizar rayos X para estudiar los materiales. La longitud de onda de los rayos X utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 \AA [37].

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente por una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la **Figura 2.7**. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en (por) planos adyacentes es $2d\sin\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

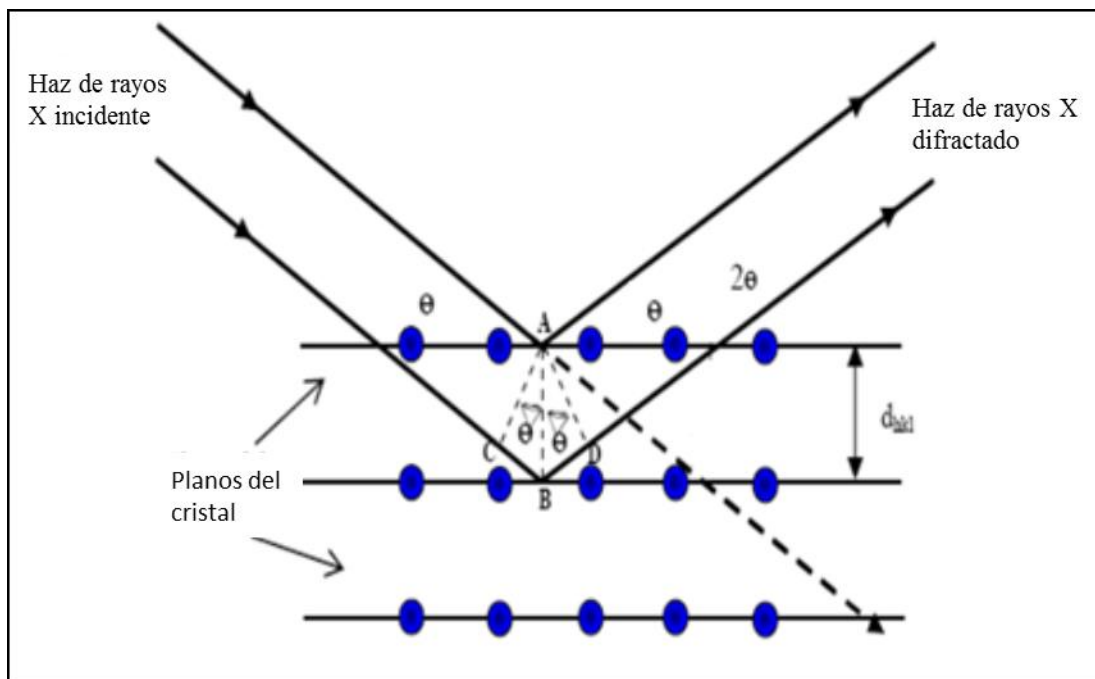


Figura 2.7 Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

2.6.1 Ley de Bragg

Para los haces que interfieran constructivamente, la diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, condición conocida como la Ley de Bragg (ecuación 5)

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión [38].

En los experimentos de difracción de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción del haz con la muestra. La posición y la intensidad de los máximos de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material que forman el plano reflector [39].

2.7 Diseño de experimentos

El objetivo de la experimentación es obtener información de calidad. Información que permita desarrollar nuevos productos y procesos, comprender mejor un sistema, un proceso industrial, un procedimiento analítico, tomar decisiones sobre como optimizarlo, mejorar su calidad y comprobar hipótesis científicas.

La planificación debe considerar dos aspectos importantes relacionados con toda experimentación.

1. La experimentación es normalmente costosa. La capacidad de experimentar está limitada por el costo en tiempo y en recursos (personal, productos de partida, etc.). Por tanto, una organización óptima de la experimentación, deberá contemplar el menor número de experimentos que permita obtener la información buscada.

2. El resultado observado de un experimento (y) tiene incertidumbre como se aprecia en la ecuación 6:

$$y = h + \varepsilon \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde h es el resultado “verdadero” (desconocido) del experimento y ε es una contribución aleatoria, que varía cada vez que se repite el experimento.

Por ello, la estadística, disciplina que proporciona las herramientas para trabajar en ambientes de incertidumbre, desempeña un papel fundamental en el diseño de los experimentos y en la evaluación de los resultados experimentales.

Las situaciones en las que se puede aplicar el diseño de experimentos, son numerosas. De forma general, este se aplica a sistemas como el mostrado en la **Figura 2.8**, en los cuales se observan una o más variables experimentales, dependientes o respuestas (y) cuyo valor depende de los valores de una o más variables independientes (x) controlables, llamadas factores.

Las respuestas además pueden estar influidas por otras variables, que no son controladas por el experimentador. La relación entre (y) y (x) no tiene porqué ser conocida.

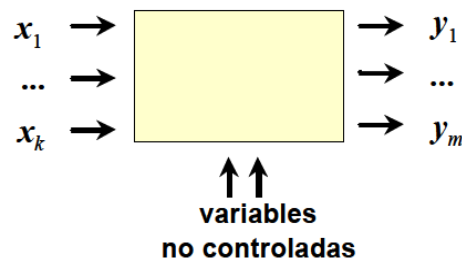


Figura 2.8 Representación de un sistema de estudio: Factores (x) y Respuestas (y).

Una vez que se han identificado los factores más importantes, el siguiente paso suele ser el estudio cuantitativo de su efecto sobre la respuesta y sus interacciones.

Para este propósito se pueden utilizar los diseños factoriales compuestos a dos niveles: 2^k con punto al centro, donde k es el número de factores a estudiar y el número 2, los niveles de cada factor.

Por ejemplo, en un diseño factorial 2^3 , se estudian tres factores a 2 niveles cada uno generando 8 combinaciones diferentes, representándose geoméricamente como se muestra en la **Figura 2.9**.

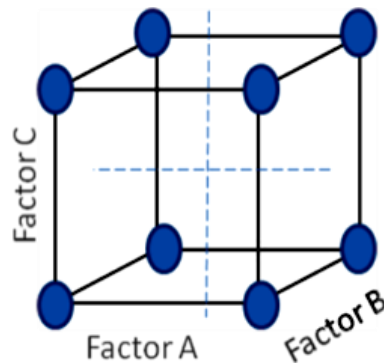


Figura 2.9 Representación geométrica para un diseño factorial 2^3 .

La matriz de diseño se construye alternando signos $-$ y $+$ en la primera columna, dos signos menos y dos más en la segunda columna, 4 menos y 4 más en la tercera columna y los signos de las interacciones se obtienen de multiplicar las columnas que intervienen en la interacción, resultando un diseño en el orden estándar o de Yates. Con este diseño se pueden estudiar 3 efectos principales A, B, C y tres interacciones dobles AB, AC y BC, así como una interacción triple ABC. Estas columnas combinadas con la de YATES permiten calcular los efectos a partir de los contrastes (ver **Tabla 2.1**).

Tabla 2.1 Arreglo Experimental de Yates.

TOTALES O DE YATES	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
A	+	-	-	-	-	+	+
B	-	+	-	-	+	-	+
AB	+	+	-	+	-	-	-
C	-	-	+	+	-	-	+
AC	+	-	+	-	+	+	-
BC	-	+	+	-	-	+	-
ABC	+	+	+	+	+	+	+

Los contrastes se obtienen de multiplicar las columnas de signos por las columnas de totales representada por la notación de YATES. Así, por ejemplo, para el contraste A, se multiplica la columna de signos A con la de totales, para obtener la ecuación 7:

$$\text{Contraste A} = a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Si se hacen n réplicas del tratamiento, se tiene la siguiente ecuación 8:

$$\text{Efecto A} = \frac{\text{Contraste A}}{(n2^{k-1})} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

El efecto de un factor se da con el cambio observado en la variable respuesta con el cambio de nivel del factor.

El efecto de un factor corresponde a la diferencia entre la respuesta media observada cuando el factor está en su nivel alto y la respuesta observada cuando está en su nivel bajo. Por otra parte, los factores interactúan cuando el efecto de un factor depende del nivel en el que se encuentre el otro.

El efecto de la interacción se calcula como la diferencia entre la respuesta media, cuando ambos factores se encuentran en el mismo nivel (alto, alto), (bajo, bajo) y la respuesta

media cuando los factores se encuentran en niveles opuestos (bajo, alto), (alto, bajo). Los valores absolutos de los efectos principales y el efecto de interacción, son una medida de su efecto sobre la variable respuesta. Así, entre más grande sea el valor absoluto, mayor influencia tiene sobre la variable respuesta. No obstante, para saber si los efectos son estadísticamente significativos se requiere el Análisis de Varianza ANOVA. Las sumas de cuadrados, SC, que componen la tabla ANOVA se calculan a partir de los contrastes como se aprecia en la ecuación 9.

$$SC_{EFECTO} = \frac{(\text{Contraste}_{EFECTO})^2}{(n2^k)} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Esto conduce a la **Tabla 2.2** del Análisis de Varianza (ANOVA), donde los cuadrados medios de los efectos ($CM_{EFECTOS}$) y del error (CM_E), así como, el estadístico de prueba (F_0) están dados por las ecuaciones 10, 11 y 12, respectivamente.

$$CM_{EFECTOS} = \frac{SC_{EFECTOS}}{(k-1)} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

$$CM_E = \frac{SC_E}{(N-k)} \quad \text{(Ecuación 11)}$$

$$F_0 = \frac{CM_{TRAT}}{CM_E} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Tabla 2.2 Tabla de Análisis de Varianza (ANOVA).

<i>FV</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	<i>F₀</i>	<i>Valor-p</i>
<i>A</i>	SC_A	1	CM_A	CM_A / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>B</i>	SC_B	1	CM_B	CM_A / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>C</i>	SC_C	1	CM_C	CM_B / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>AB</i>	SC_{AB}	1	CM_{AB}	CM_C / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>AC</i>	SC_{AC}	1	CM_{AC}	CM_{AB} / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>BC</i>	SC_{BC}	1	CM_{BC}	CM_{AC} / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>ABC</i>	SC_{ABC}	1	CM_{ABC}	CM_{BC} / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>Error</i>	SC_E	$2^3(n-1)$	CM_E	CM_{ABC} / CM_E	$P(F > F_0)$
<i>Total</i>	SC_T	$n2^3-1$			

Si el Valor-p = $P(F > F_0)$ es menor que 0.05, entonces el efecto correspondiente se considera significativo a un nivel de confianza del 95%, el valor-p suele utilizarse en las pruebas de hipótesis, donde se rechaza o no una hipótesis nula.

2.7.1 Metodología de superficie de respuesta

En algunos experimentos no se obtienen las respuestas buscadas o el nivel de mejoras logrado no es suficiente, por lo que es necesario experimentar de manera secuencial hasta encontrar el nivel de mejoras deseado. Después de una primera etapa experimental quizás sea necesario desplazar la región experimental en una dirección adecuada, o bien, explorar en forma más detallada la región experimental inicial, este proceso forma parte de lo que se conoce como la metodología de superficie de respuesta.

La metodología de superficie de respuesta, es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables, y donde el objetivo es optimizar esta respuesta. Por ejemplo, suponga que un ingeniero quiere encontrar los niveles de temperatura (x_1) y presión (x_2) que maximicen el rendimiento (y) de un proceso. El rendimiento del proceso es una función de los niveles de la temperatura y la presión y sería posible obtener mediante una ecuación semejante a la ecuación 13:

$$y = f(x_1; x_2) + \varepsilon \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde ε representa el ruido o error observado en la respuesta y . Si la respuesta esperada se denota por la ecuación 14.

$$E(y) = f(x_1; x_2) = \eta \quad (\text{Ecuación 14})$$

Entonces a la superficie, representada por la ecuación 15, se le llama superficie de respuesta.

$$\eta = f(x_1; x_2) \quad (\text{Ecuación 15})$$

Por lo general la superficie de respuesta se representa gráficamente como en la **Figura 2.10**, donde η se grafica contra los niveles de x_1 y x_2 . Para ayudar a visualizar la forma de una superficie de respuesta, con frecuencia se grafican los contornos de la superficie de respuesta, como se muestra en la **Figura 2.11**. En la gráfica de contorno se trazan las líneas de respuesta constante en el plano $x_1; x_2$. Cada contorno corresponde a una altura particular de la superficie de respuesta.

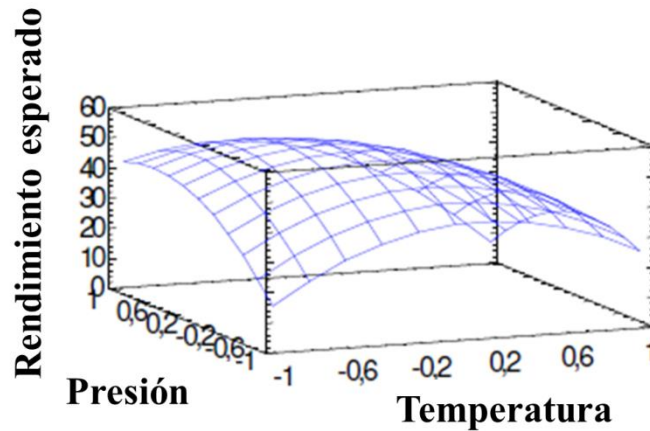


Figura 2.10 Superficie de respuesta estimada.

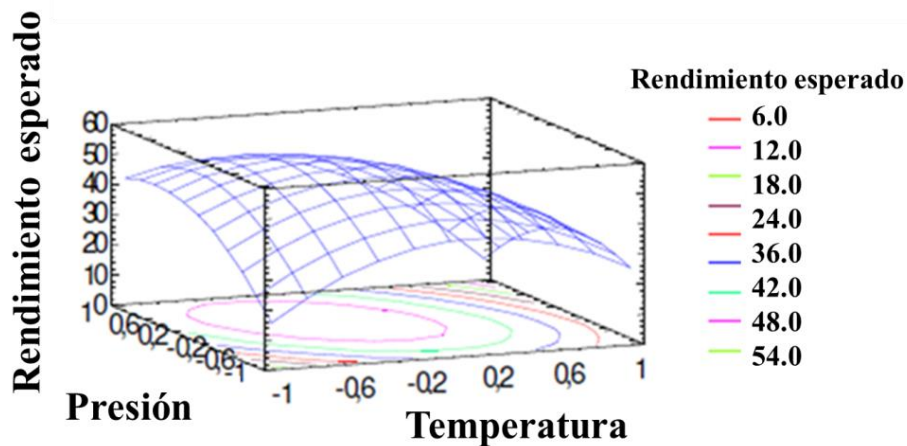


Figura 2.11 Superficie de respuesta estimada y contorno de superficie, para el rendimiento estimado.

En la mayoría de los problemas de MSR, la forma de la relación entre la respuesta y las variables independientes es desconocida. Un primer paso de la MSR es encontrar una aproximación adecuada de la verdadera relación funcional entre el conjunto de variables

independientes, por lo general, se emplea un polinomio de orden inferior en alguna región de las variables independientes. Si la respuesta está bien modelada por una función lineal de las variables independientes, entonces, la función de aproximación es el modelo de primer orden presentado de forma general por la ecuación 16.

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k + \varepsilon \quad (\text{Ecuación 16})$$

Cuando el experimentador se encuentra relativamente cerca del óptimo, por lo general se requiere un modelo que incorpore la curvatura para aproximar la respuesta. En la mayoría de los casos, debe usarse un polinomio de orden superior, tal como el modelo de segundo orden representado mediante la ecuación 17.

$$y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i + \sum_{i=1}^k B_{ii} x_{ii} + \sum_{i < j} B_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Ecuación 17})$$

- El método de mínimos cuadrados, se usa para estimar los parámetros de los polinomios de aproximación para posteriormente realizar el análisis de la superficie de respuesta utilizando la superficie ajustada.
- La MSR es un procedimiento secuencial. Cuando se está en un punto de la superficie de respuesta que está apartado del óptimo, como en el caso de las condiciones de operación actuales, el sistema presenta una curvatura moderada, se dice que el modelo de primer orden es apropiado. El objetivo en este caso es llevar al experimentador de manera rápida y eficiente por la trayectoria del mejoramiento hasta la vecindad general del óptimo. Una vez que se ha encontrado la región del óptimo, puede emplearse un modelo más elaborado, como el de segundo orden, y llevarse a cabo un análisis para localizar el óptimo. El análisis de una superficie de respuesta puede considerarse como el ascenso a una colina, donde la cima de ésta representa el punto de la respuesta máxima. Si el verdadero óptimo es un punto de respuesta mínima, entonces la situación puede considerarse como el descenso a un valle (**Figura 2.12**).

- El objetivo último de la MSR es determinar las condiciones de operación óptimas del sistema o determinar una región del espacio de los factores en la que se satisfagan los requerimientos de operación.

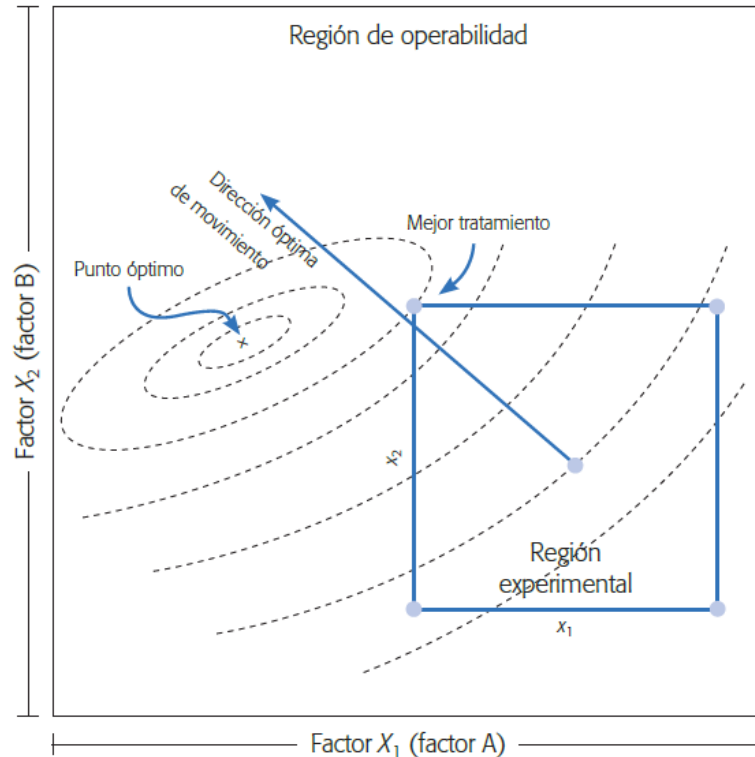


Figura 2.12 Metodología de superficie de respuesta.

2.7.1.1. Esquema de los elementos de la metodología de superficie de respuesta en su contexto amplio

La metodología de superficie de respuesta requiere de tres aspectos: diseño, modelo y técnica de optimización. El diseño y modelo se plantean de manera simultánea, y dependen del comportamiento esperado de la variable de respuesta. De manera específica, se puede utilizar un modelo de primer o segundo orden para un comportamiento plano o con curvatura respectivamente. De esta forma el diseño utilizado y método de optimización se clasifican, como de primer o segundo orden, según sea el caso.

El diseño implica, para optimizar la aplicación de un diseño de experimentos, en particular aquellos que sirven para ajustar un modelo de regresión lineal múltiple.

Finalmente, la optimización requiere de algunas técnicas matemáticas, que sirven para que, dado un modelo ajustado explorarlo con la finalidad de obtener información del punto óptimo [40].

A continuación se presenta un esquema de la metodología de superficie de respuesta, donde se distinguen las tres etapas en la búsqueda del punto óptimo, que son: cribado, búsqueda I de primer orden y búsqueda II de segundo orden. (Ver **Figura 2.13**).

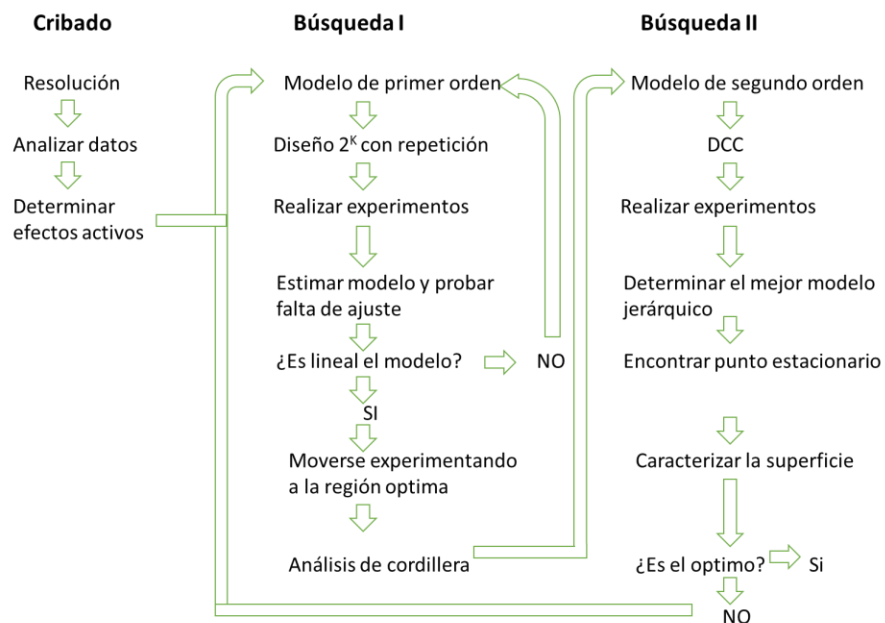


Figura 2.13 Esquema de la metodología de superficie de respuesta.

A continuación se describe brevemente cada una de estas etapas.

1. **Cribado.** La optimización de un proceso se inicia con esta etapa, cuando se tienen varios factores (más de 6 u 8) que influyen en la variable de interés. Por ejemplo, pensemos en una máquina que se puede manipular en 10 parámetros diferentes y en la cual no se tiene una idea clara de cómo influye cada uno de ellos. En primer lugar, es preciso realizar un experimento para identificar los factores que tienen mayor influencia.
2. **Búsqueda I o de primer orden.** Esta etapa se aplica cuando se tienen pocos factores ($k \leq 5$), y se sabe que todos ellos influyen en la variable de respuesta. En

esta etapa se corre un diseño de primer orden que permita caracterizar en forma preliminar el tipo de superficie de respuesta y detectar la presencia de curvatura. Por lo general, se utiliza un diseño factorial completo o fraccionado con repeticiones al centro.

3. **Búsqueda II o de segundo orden.** En el momento en que se detecta la presencia de curvatura, o bien, que la superficie es más complicada que un hiperplano, se corre o se completa un diseño de segundo orden para caracterizar la superficie y modelar la curvatura, y finalmente, con el modelo ajustado se determinan las condiciones óptimas de operación del proceso.

Por lo que iniciaremos con un diseño de experimentos de primer orden, para ser más concretos un diseño 2^k con punto al centro.

2.7.1.2. Diseño de experimentos 2^3

Este diseño es el más sencillo de entre los diseños factoriales. En la notación 2^3 , el exponente indica el número de factores: 3; mientras que la base indica los niveles de cada factor: 2. El diseño consta de tres factores: A, B y C. Todos los factores tienen dos niveles: uno bajo (-) y uno alto (+). Si el factor es cuantitativo, el nivel (+) representa al nivel superior y el (-) al inferior.

Si el factor es del tipo presencia/ausencia de cierto atributo, el nivel (+) representa la presencia del atributo y el nivel (-) la ausencia. En cualquier otro caso, la asignación del nivel (+) o (-) es arbitraria. El diseño consta, entonces de 8 experimentos según las ocho combinaciones de los signos de los factores (factor A, factor B, Factor C).

Sea “y” la variable respuesta. Se suele denominar con la letra o el valor de y correspondiente 0 a la combinación (-,-,-); con “a” a la combinación (+,-,-), con “b” a la combinación (-,+,-), con “ab” a la combinación (+,+,-), con “c” a la combinación (-,-,+), con “ac” a la combinación (+,-,+), con “bc” a la combinación (-,+,+), y con “abc” a la combinación (+,+,+). El diseño se puede resumir en la siguiente **Tabla 2.3**, donde cada fila es un experimento distinto.

Tabla 2.3 Matriz de Diseño de Experimentos 2^3 .

<i>Factor A</i>	<i>Factor B</i>	<i>Factor C</i>	<i>Respuesta y</i>
-1	-1	-1	$y_{111} (0)$
+1	-1	-1	$y_{211} (a)$
-1	+1	-1	$y_{121} (b)$
+1	+1	-1	$y_{221} (ab)$
-1	-1	+1	$y_{112} (c)$
+1	-1	+1	$y_{212} (ac)$
-1	+1	+1	$y_{122} (bc)$
+1	+1	+1	$y_{222} (abc)$

Cuando la secuencia de signos es como aparece en la **Tabla 2.3**, recibe el nombre de configuración o tabla estándar.

El factor A alterna los signos comenzando con el (-), mientras que el B cambia cada dos experimentos y comienza por el (-), y para C se cambia el signo cada cuatro experimentos y comienza por el (-). El subíndice de y es 1 si el factor está en el nivel (-), y 2 si está en el (+). A continuación se muestra un ejemplo de ANOVA para un diseño 2^3 (**Tabla 2.4**), mientras que la representación gráfica se muestra en la **Figura 2.14**. Seguidamente, y de ser necesario, se aplicará un método de ascenso o análisis de cordillera.

Tabla 2.4 Tabla de Análisis de Varianza (ANOVA) para un diseño 2^3 .

<i>F.V.</i>	<i>S.C.</i>	<i>G.L.</i>	<i>C.M.</i>	<i>F_{exp}</i>
<i>A</i>	SC_A	a-1	CM_A	CM_A/CM_R
<i>B</i>	SC_B	b-1	CM_B	CM_B/CM_R
<i>C</i>	SC_C	C-1	CM_C	CM_C/CM_R
<i>AB</i>	$SC_{(AB)}$	(a-1) (b-1)	$CM_{(AB)}$	$CM_{(AB)}/CM_R$
<i>AC</i>	$SC_{(AC)}$	(a-1) (c-1)	$CM_{(AC)}$	$CM_{(AC)}/CM_R$
<i>BC</i>	$SC_{(BC)}$	(b-1) (c-1)	$CM_{(BC)}$	$CM_{(BC)}/CM_R$
<i>ABC</i>	$SC_{(ABC)}$	(a-1) (b-1)(c-1)	$CM_{(ABC)}$	$CM_{(ABC)}/CM_R$
<i>Residual</i>	SC_R	abc (r-1)	CM_R	
<i>Total</i>	SC_T	abcr-1	CM_T	

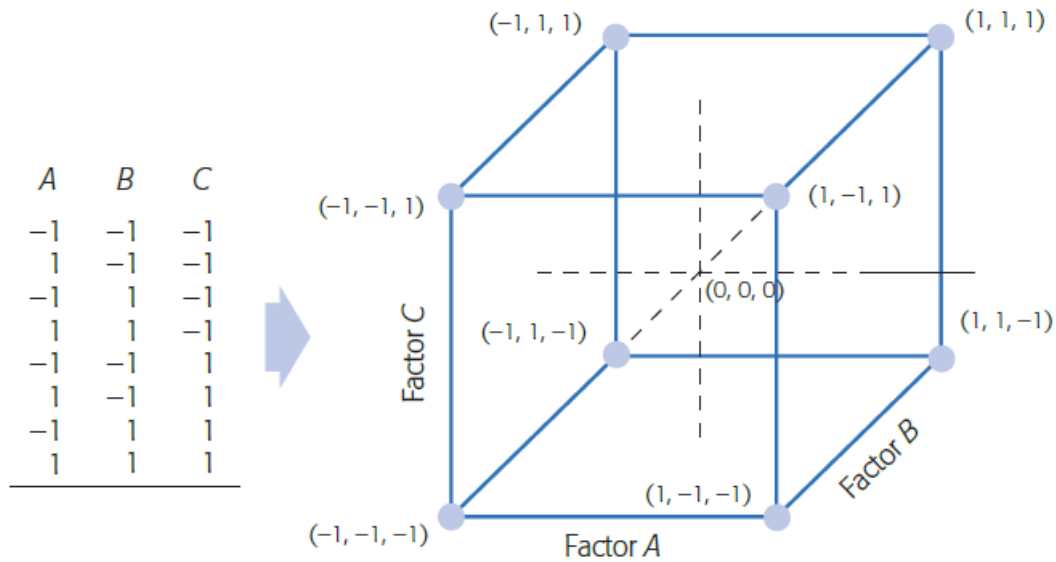


Figura 2.14. Representación gráfica de un Diseño de Experimentos 2^3 .

2.5.1.3. Método del ascenso más pronunciado

Cuando la estimación inicial de las condiciones de operación óptimas del sistema está alejada del óptimo real, el objetivo del experimentador es pasar a la vecindad general del óptimo. Cuando se está muy lejos del óptimo, por lo general se supone que un modelo de primer orden es una aproximación adecuada de la verdadera superficie en una región pequeña de las x .

El método del ascenso más pronunciado es un procedimiento para moverse secuencialmente sobre la trayectoria del ascenso más pronunciado, es decir, en la dirección del incremento máximo de la respuesta (**Figura 2.15**). Desde luego, si lo que se pretende es una minimización, entonces esta técnica se llama método del descenso más pronunciado. El modelo ajustado de primer orden es descrito por la ecuación 18:

$$\hat{y} = \widehat{B}_0 + \sum_{i=1}^j \widehat{B}_i x_i \quad (\text{Ecuación 18})$$

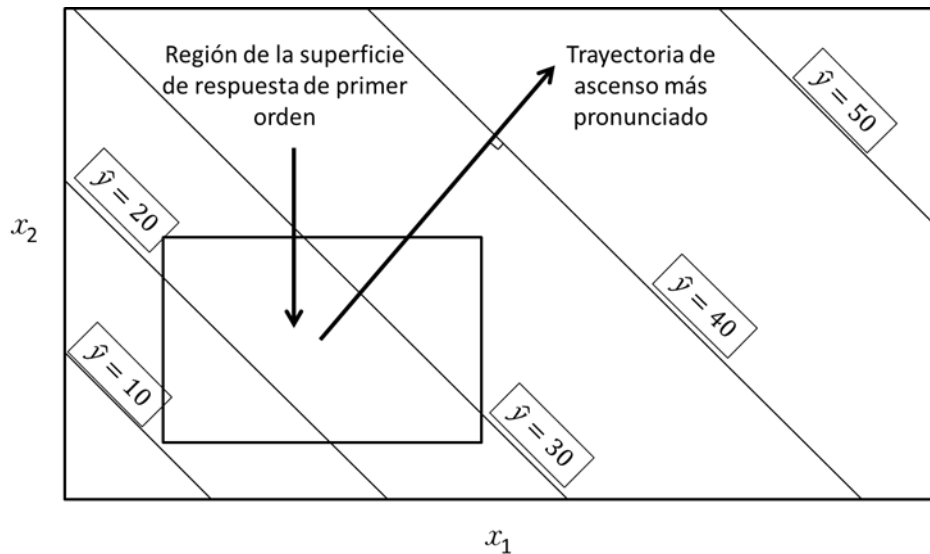


Figura 2.15 Método de ascenso más pronunciado.

Y la superficie de respuesta de primer orden, es decir, los contornos de \hat{y} , son una serie de líneas paralelas como las que se muestran en la **Figura 2.15**. La dirección del ascenso más pronunciado es aquella en la que \hat{y} se incrementa con mayor rapidez. Esta dirección es paralela a la normal de la superficie de respuesta ajustada. Por lo general, se toma como la trayectoria del ascenso más pronunciado a la recta que pasa por el centro de la región de interés y que es normal a la superficie ajustada. Por lo tanto, los pasos sobre la trayectoria son proporcionales a los coeficientes de regresión $\{\hat{B}_i\}$, mientras que el tamaño real del paso es determinado por el experimentador con base en el conocimiento del proceso o de otras consideraciones prácticas.

Se conducen experimentos sobre la trayectoria del ascenso más pronunciado hasta que deja de observarse un incremento adicional en la respuesta, luego, puede ajustarse un nuevo modelo de primer orden, determinarse una nueva trayectoria del ascenso más pronunciado y el procedimiento continúa. En última instancia, el experimentador llegará a la vecindad del óptimo. En general, la falta de ajuste del modelo de primer orden indica que se ha llegado a ella. En este momento se realizan experimentos adicionales para obtener una estimación más precisa del óptimo.

Como ejemplo ilustrativo se observa que la trayectoria del ascenso más pronunciado es proporcional a los signos y magnitudes de los coeficientes de regresión del modelo ajustado de primer orden $y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i$. Es sencillo dar un algoritmo general para determinar las coordenadas de un punto sobre la trayectoria del ascenso más pronunciado. Suponga que el punto $x_1 = x_2 = \dots = x_k = 0$ es la base o punto de origen. Entonces es posible elegir el tamaño del paso en una de las variables del proceso. En general, se seleccionaría la variable de la que se tenga mayor información, o se seleccionaría la variable que tiene el coeficiente de regresión absoluto más grande. El tamaño del paso de las otras variables es calculable mediante la ecuación 19

$$\Delta x_i = \frac{\widehat{B}_i}{B_j / \Delta x_j}, i = 1, 2, \dots, k, i \neq j \quad (\text{Ecuación 19})$$

en donde se convierten las Δx_i de variables codificadas a variables naturales. En términos de las variables codificadas, éste es $\Delta x_i = 1$. Entonces se plantea una serie de experimentos que se detendrá hasta encontrar un punto estacionario para seguir con la etapa final de la metodología. Dichas pruebas seguirán el siguiente orden (**Tabla 2.5**):

Tabla 2.5 Experimentos del ascenso más pronunciado.

<i>Pasos</i>	x_1	x_2
<i>Origen</i>	0	0
Δ	Δx_1	Δx_2
<i>Origen + Δ</i>	$x_1 + \Delta x_1$	$x_2 + \Delta x_2$
<i>Origen + 2Δ</i>	$x_1 + 2\Delta x_1$	$x_2 + 2\Delta x_2$

2.7.1.4. Diseño central compuesto

Es la clase más popular de diseños usados para ajustar modelos estadísticos. En general, el Diseño central compuesto (DCC) consta de un factorial 2^k (o de un factorial fraccionado

de resolución V) con n_F número final de corridas, 2^k corridas axiales o estrella y n_C corridas centrales. El despliegue práctico de un DCC surge con frecuencia a través de la experimentación secuencial. Es decir se usa un diseño 2^k para ajustar un modelo de primer orden y después se agregan las corridas axiales para permitir la incorporación de los términos cuadráticos en el modelo. El DCC es un diseño muy eficiente para ajustar el modelo de segundo orden. Hay dos parámetros en el diseño que deben especificarse: la distancia de las corridas axiales al centro del diseño y el número de puntos centrales, n_C . A continuación se analiza la elección de estos dos parámetros. Los experimentos necesarios para este método son semejantes a los de un diseño 2^k con punto al centro, sin embargo, incluirán a los puntos axiales y centrales como se muestra en la **Tabla 2.6** la secuencia de experimentos y en la **Figura. 2.16**.

Tabla 2.6 Diseño central compuesto centrado en las caras.

<i>Factor A</i>	<i>Factor B</i>	<i>Factor C</i>
-1	-1	-1
+1	-1	-1
-1	+1	-1
+1	+1	-1
-1	-1	+1
+1	-1	+1
-1	+1	+1
+1	+1	+1
0	0	0
0	0	-1
0	-1	0
-1	0	0
0	0	+1
0	+1	0
+1	0	0
0	0	0

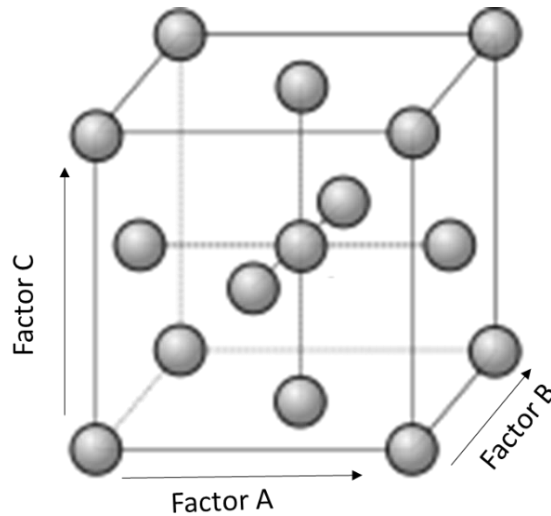


Figura 2.16 Diseño central compuesto centrado en las caras.

En la **Figura 2.17** se muestra la gráfica de la superficie de respuesta tridimensional y la gráfica contorno para la respuesta rendimiento en términos de las variables del proceso, tiempo y temperatura. Es relativamente sencillo ver por el examen de esta figura al óptimo que se encuentra en la combinación de coordenadas que representa a la respuesta máxima posible [41].

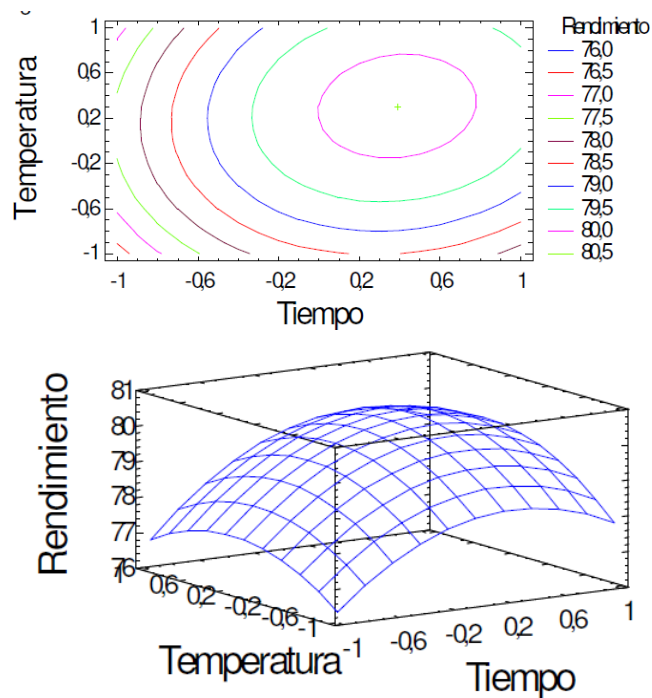


Figura 2.17 Contorno y superficie de respuesta estimada.

CAPÍTULO III. Metodología

3.1 Reactor de tubo concéntrico.

El reactor que se utilizó es a tubos concéntricos, consta de los siguientes elementos y se representa en la **Figura 3.1**.

- A. Un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex (capacidad de 1.3 L) donde estará contenida la solución de AM y ZnO. El foto-reactor está forrado con papel aluminio para impedir el paso de luz externa.
- B. Un agitador magnético para mantener al ZnO en dispersión homogénea y suspendido.
- C. Una bomba de aire que proveerá de aire a la torre de lavado de gases.
- D. Un difusor de aire que inyectará oxígeno de forma uniforme a la solución.
- E. Una lámpara de luz negra con potencia de 8 Watts cuyo rango de emisión va de 300 a 900 nm.
- F. Torre de lavado de gases, que impedirá el paso del CO₂ presente en el aire.

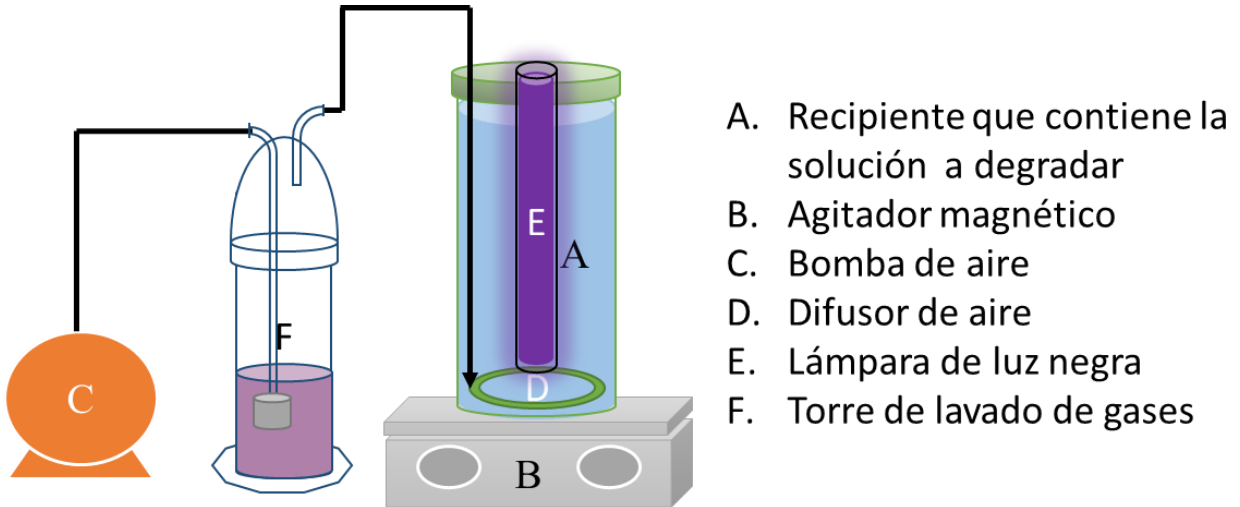


Figura 3.1 Foto reactor a tubos concéntricos.

Los materiales y reactivos utilizados para la construcción de nuestro reactor se enumeran a continuación.

3.2 Materiales.

3.2.1 Vidrio Pyrex.

Con la finalidad de conseguir la mayor eficiencia fotocatalítica y se construyó el foto reactor con tubo de vidrio Pyrex debido a que su transmisividad en el UV es mayor a la de otros materiales encontrándose en el rango de los 300 a los 400 nm como se muestra en la **Figura 3.2** [42].

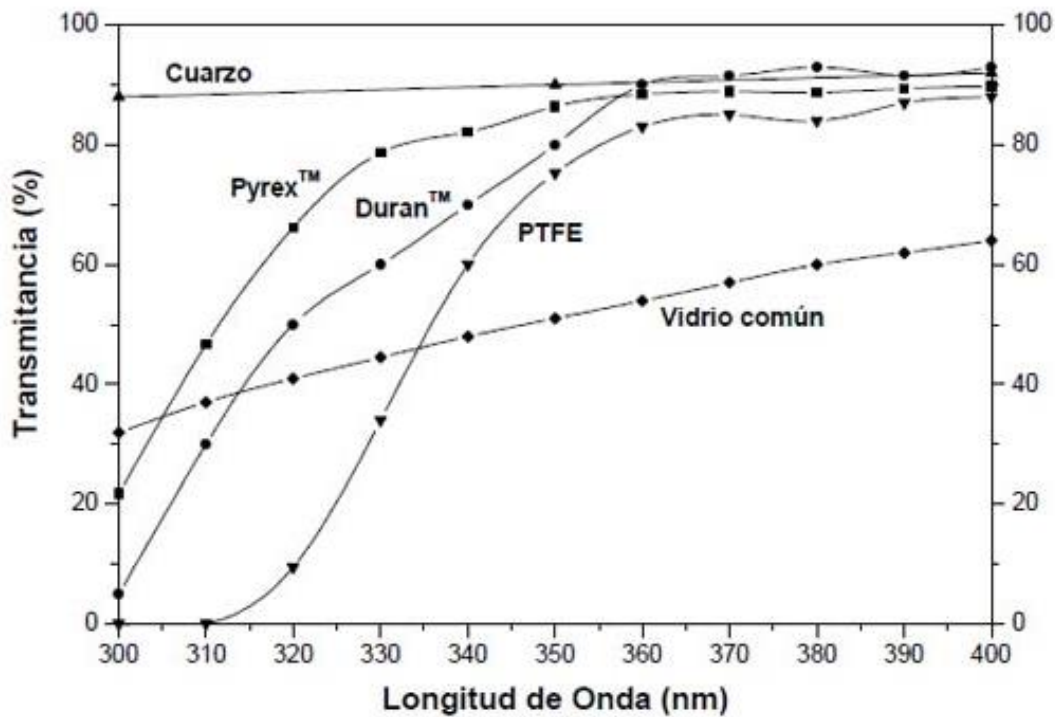


Figura 3.2 Transmittancia óptica de diferentes materiales útiles para la elaboración de reactores fotocatalíticos.

3.2.2 Lámpara de luz negra.

La lámpara de luz negra sin filtro tiene una intensidad de 8 watts (ver **Figura 3.3**).



Figura 3.3 Lámpara de luz negra.

3.2.3 pH-metro.

El pH de la solución fue monitoreado con un pH metro digital CONDUCTRONIC, como el que se muestra en la **Figura 3.4**.



Figura 3.4 pH metro.

3.2.4 Sistema de flujo de aire.

Los artículos relacionados con la degradación de contaminantes, mediante el proceso de oxidación avanzada, establecen que la aplicación de oxígeno o aire mejora la capacidad del proceso de degradación, por lo que se consideró utilizar un sistema de bombeo de oxígeno en el reactor para la degradación de AM.

Para ello se usó una bomba de aire acoplada a una torre de lavado de gases para capturar el CO_2 en el aire, la torre de lavado de gases contiene una solución 0.75 M de KOH con una gota de fenolftaleína como indicador (ver **Figura 3.5**).



Figura 3.5 Sistema de flujo de aire.

La bomba de aire tiene una capacidad de 1200 ml min^{-1} medida con un fluxómetro (ver **Figura 3.6**).



Figura 3.6 Fluxómetro.

3.3 Reactivos.

3.3.1 Azul de metileno.

La solución de AM fue obtenida utilizando AM en forma de polvo de la marca Alyt (**Figura 3.7**) y se presentan sus especificaciones en la **Tabla 3.1**. Para poder llevar a cabo el análisis se realizaron pruebas preliminares con la finalidad de que al terminó de las pruebas fotocatalíticas los equipos fueran capaces de detectar los cambios en la solución. Las curvas de calibración se hicieron utilizando un espectrofotómetro UV-vis con un rango de análisis de 300 a 700 nm, el cual cubre la banda de absorción característica del AM de 664 nm.



Figura 3.7 Colorante azul de metileno marca Alyt.

Tabla 3.1 Especificaciones de AM marca Alyt.

AM Alyt N° Cas	7220-79-3
Formula	$C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$
Peso molecular	373.9 g mol ⁻¹
Pureza	98 – 103 %
Composición	arsénico: 0.0008% cobre: <= 0.01% Zinc: <= 0.001% plomo: <= 0.001%

3.3.2 Óxido de Zinc

El fotocatalizador ZnO fue fabricado por J.T. BAKER, como se muestra en la **Figura 3.8** se presentan datos de este material en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2 Especificaciones de ZNO J.T.Baker

ZnO Baker N° Cas	1314-13-2
Formula	ZnO
Peso molecular	81.39 g mol ⁻¹
Grado de pureza	BAKER ANALYZED™ ACS Reagent (99%)
Densidad específica	1L = 5.61kg
Tamaño de partícula	< 45µm
Composición	Nitrato (NO ₃) <= 0.003 % Compuestos de azufre (como SO ₄) <= 0.005 % Calcio (Ca) <= 0.005 % Plomo (Pb) <= 0.005 % Magnesio (Mg) <= 0.005 % Potasio (K) <= 0.01 % Sodio (Na) <= 0.05 % Cloro (Cl) <= 5 ppm Trazas o impurezas de hierro (Fe) <= 5 ppm Trazas o impurezas de manganeso (Mn) <= 5.0 ppm



Figura 3.8 Fotocatalizador Óxido de Zinc.

3.4 Diseño de experimentos para degradar AM con el fotocatalizador ZnO

Se eligieron los factores más importantes y los niveles para la degradación de AM: Concentración de ZnO, pH inicial y concentración del colorante AM.

Los experimentos se realizaron de acuerdo con la siguiente matriz de variables y sus respectivos niveles operativos (**Tabla 3.3**).

Tabla 3.3 Relación de variables y niveles para el diseño 2^3 .

VARIABLE CODIFICADA	VARIABLE REAL	NIVEL BAJO (-1)	PUNTO AL CENTRO (0)	NIVEL ALTO (+)
A	pH	8	9	10
B	Concentración de ZnO (g/L)	0.8	1.4	2.0
C	Concentración de AM (ppm)	10	15	20

Este diseño sentó la base de las etapas posteriores de la superficie de respuesta. Para realizar las pruebas o tratamientos fue necesario utilizar el programa STATGRAPHICS

Centurion XV.I, donde se generó una lista al azar del orden de los tratamientos y las condiciones operacionales de cada una. En este mismo software se analizaron los resultados obtenidos.

3.5 Proceso experimental de fotocatalisis

Para comenzar el proceso de mineralización correspondiente a cada combinación posible indicadas por el diseño experimental, se prepararon 1.2 l de solución de AM a la concentración deseada y se modificó su pH inicial con solución de hidróxido de potasio (KOH) al 0.75 M **Figura 3.9** a las condiciones especificadas de pH en el diseño de experimentos.



Figura 3.9 Solución AM con pH ajustado.

Dicha solución fue introducida en el reactor a utilizarse y posteriormente se agregó la cantidad específica de catalizador agitando durante 10 minutos con el fin homogenizar y mantener suspendido al ZnO, tiempo tras el cual, se encendió la lámpara del reactor y comenzó la prueba de fotocatalisis (**Figura 3.10**). La degradación fue monitoreada durante 3 horas utilizando un espectrofotómetro UV-vis, tomando para ello alícuotas cada 20 min. Aunado a ello, se tomaron muestras de 20 mL para la determinación de porcentaje de COT al término de tres horas. Todo esto con el fin de cuantificar la mineralización obtenida al final de cada experimento.



Figura 3.10 Reactor fotocatalítico.

Para poder cuantificar el avance de la reacción a través del tiempo fue necesario separar al catalizador de la solución acuosa de AM. Esto representaba una importante fase de proceso dado que los métodos de medición como son espectrofotometría UV-vis y porcentaje de COT requieren que la muestra a medir no incluya al catalizador, mismo que puede ocasionar que los resultados no sean representativos. El método que se utilizó para separar ambas fases fue la filtración.

3.5.1 Filtración

Para filtrar la solución de AM-ZnO, se usaron filtros con tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$ (**Fig. 3.11**), el cual fue el filtro de menor tamaño de poro que permitió el filtrado de la solución de AM sin obstruirse.



Figura 3.11 Filtro de tamaño de poro de $0.2 \mu\text{m}$.

3.6 Solución de AM

Para investigar el comportamiento de la solución de AM a diferentes concentraciones, se realizó una curva de calibración, la cual fue utilizada para medir la degradación del colorante.

Para verificar la estabilidad de la solución de AM se llevaron a cabo tres pruebas con solución del colorante a concentración de 20 ppm en ausencia de catalizador y se mantuvo la temperatura a 23°C.

- 1) Se irradia la solución de AM con luz negra, sin la presencia de catalizador y sin flujo de aire. De dicha solución se obtuvo un espectro de absorción cada 20 minutos durante un periodo de 120 minutos, en el intervalo de 300-700 nm.
- 2) A solución de 20 ppm en ausencia de luz negra, se adiciono flujo de aire a razón de 1.2 l min⁻¹. Para cuantificar el efecto del flujo de aire sobre la solución de colorante, se monitoreo durante 120 minutos mediante espectroscopia UV-vis.
- 3) Se irradia luz negra y adiciono flujo de aire a 1.2 l min⁻¹, se obtuvo un espectro de absorción cada 20 minutos durante 120 minutos.

Se espera un efecto nulo o mínimo para cada una de las pruebas, que indicara que de manera individual o combinada ninguna de estas variables afecta a la degradación del colorante.

3.6.1 Espectroscopia UV-Vis de líquidos

La espectroscopia UV-vis permite, por un lado, identificar grupos funcionales presentes en las moléculas y, por el otro, estimar la concentración de una sustancia. La intensidad de absorción óptica de una sustancia es directamente proporcional a la concentración de esa sustancia y sigue la Ley de Lambert-Beer [43].

Para obtener información respecto a la degradación del colorante (Azul de Metileno), se usó un sistema integrado por un espectrofotómetro UV-Vis, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo GENESYS 10, como se muestra en la **Figura 3.12**. Mediante este, se recolectaron los datos en una computadora de escritorio con un Software Visionlite Scan, con el fin de

crear un conjunto de datos que serán estudiados y analizados, para dar respuesta a los cuestionamientos hechos en esta tesis.



Figura 3.12 Espectrofotómetro UV-Vis, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo GENESYS.

3.6.2 Carbono Orgánico Total

El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico. Esto para asegurar que tanto el contaminante, como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable, si el producto final es un producto inocuo. El carbono orgánico total (COT) mide la cantidad de dióxido de carbono (CO_2) producida en la mineralización total de una muestra. El COT se determina, inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante, en donde el agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 . El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona, la cantidad de carbón total, por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero, son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia o que tengan mayor toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado de avance de

la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

El análisis de COT se llevó a cabo en un equipo TELEDYNE TEKMAR Apollo 9000 Combustion TOC Analyzer (ver **Figura 3.13**). El equipo es operado mediante el software TOKTALK/Apollo 9000, que es un equipo detector en el infrarrojo cercano.

El método en el que se rige es el Método 9060-A de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), el cual habla del alcance, aplicaciones y el método para medir el Carbono Orgánico Total [44].



Figura 3.13 TELEDYNE TEKMAR Apollo 9000 Combustion TOC Analyzer.--

CAPÍTULO IV. Resultados, Discusión y Conclusiones

4.1. Caracterización del material ZnO por difracción de Rayos X

En la **Figura 4.1** se presenta el espectro de difracción correspondiente a el catalizador ZnO de la marca Baker, donde podemos observar la aparición de los picos característicos para este material en su fase Wurtzita. La comparación entre estos se observa en la **Tabla 4.1** [45].

Tabla 4.1 Comparación ficha JCPDS con el ZnO Baker

ZnO JCPDS 36-1451			ZnO Baker	
Índices de Miller	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
100	31.76	57	31.79	57
002	34.42	44	34.45	44
101	36.25	100	36.28	100
102	47.53	23	47.58	23
110	56.6	32	56.65	32
103	62.86	29	62.92	29
200	66.37	4	66.44	4
112	67.96	23	68.02	23
201	69.09	11	69.16	11

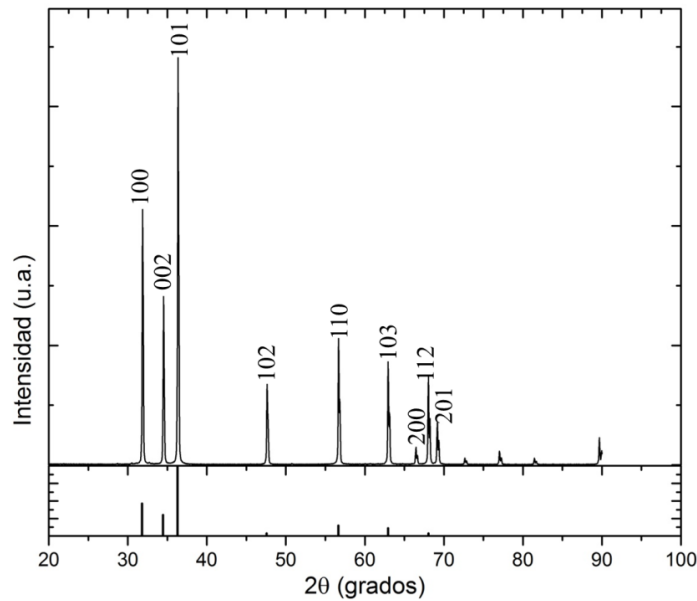


Figura 4.1 Difractograma del ZnO

4.2 Solución de AM

La curva de calibración, esta se obtuvo del graficar absorbancia vs concentración de solución de AM a concentraciones de 25, 20, 10, 5, 2.5 y 1.25 ppm (**Figura 4.2**).

La curva de calibración nos proporciona la concentración de AM en ppm después de su degradación por efecto del ZnO, esto se realizó mediante la interpolación de la concentración de AM para el valor de la absorbancia correspondiente.

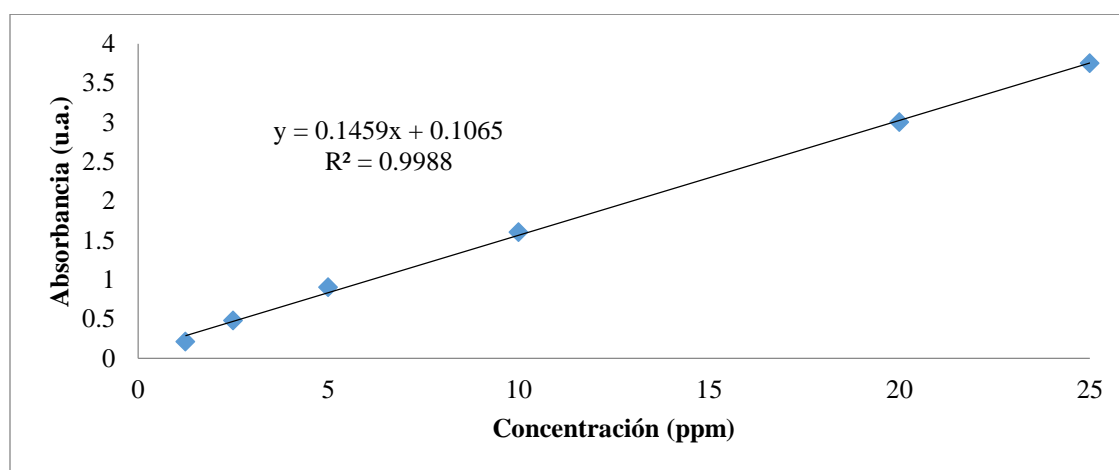


Figura 4.2 Curva de calibración de AM

Posterior a observar el comportamiento de la solución de AM se realizaron las tres pruebas antes mencionadas, en la gráfica de la **Figura 4.3**, se presentan los espectros de absorbancia correspondientes a la 1ª prueba realizada en presencia de luz negra y ausencia de catalizador y flujo de aire. La prueba refleja que durante los primeros 20 minutos la concentración inicial de la solución sólo disminuye 1.15%, y posterior a este tiempo no se registran cambios en la concentración de la solución mayores a 2.00%. Este comportamiento muestra que la solución de AM es estable y no sufre cambios significativos que sean evidencia de degradación por efecto de la luz negra.

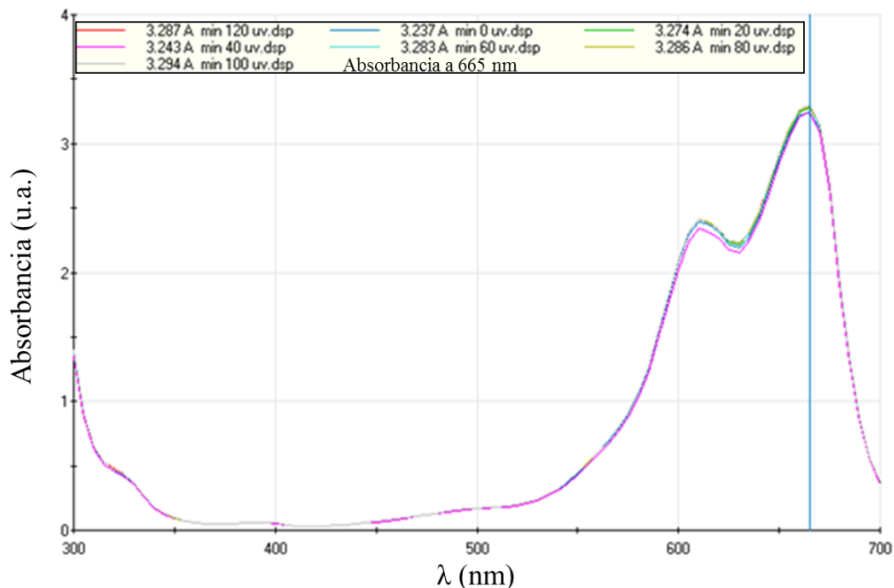


Figura 4.3 Espectros de absorción de la solución de AM en la 1^a prueba.

Para la 2^{da} prueba el análisis mostró que durante los primeros 20 minutos se presenta una disminución de la concentración inicial del 1.75%, para después mantenerse constante por el resto del tiempo (ver **Figura 4.4**). Con este resultado se puede concluir que la sola presencia de oxígeno del aire en la solución, no es una condición suficiente para que se presente un proceso de oxidación del colorante y por lo tanto un proceso de degradación de la solución.

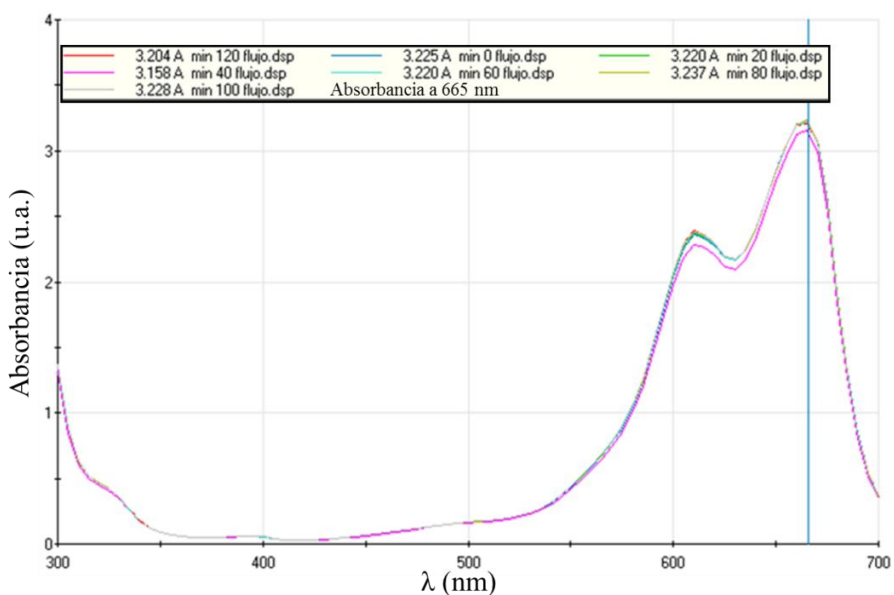


Figura 4.4 Espectros de absorción de la solución de AM en la 2^{da} prueba.

El análisis de la 3ª prueba de manera semejante a las pruebas anteriores, no es apreciable un efecto significativo sobre la degradación de la solución con el paso del tiempo, como se muestra en la **Figura 4.5** por lo que puede concluirse que la solución de AM es estable y que el tiempo de exposición a la radiación con luz negra y/o la presencia de oxígeno en la solución, no son condiciones suficientes para que se lleve a cabo un proceso de oxidación de la solución.

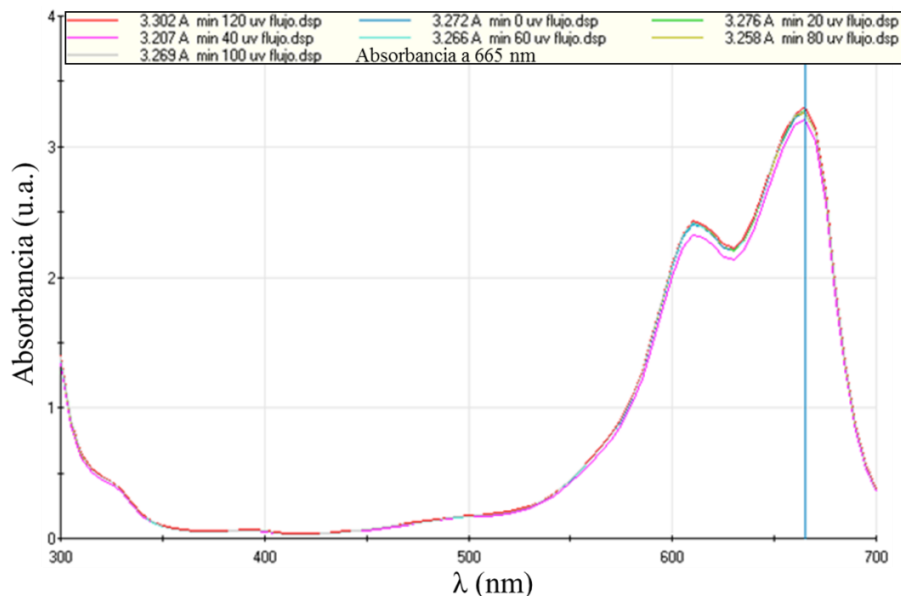


Figura 4.5 Espectros de absorción de la solución de AM de la 3ª prueba.

4.3 Fotodegradación de Azul de Metileno (AM)

En la **Figura 4.6** se observa la evolución del espectro de absorción del AM en función del tiempo de exposición al catalizador ZnO en una muestra representativa. Las condiciones fueron a pH de 10, concentración de ZnO de 0.8 g l^{-1} y 20 ppm para la concentración de AM.

Se aprecia de manera general que al aumentar el tiempo de exposición del AM, la intensidad de los espectros de absorción es menor, siendo así evidente la degradación de AM. La absorbancia va de 3.017 a 0.133, teniendo un porcentaje de decoloración de 95.6% después de 3 horas de irradiación.

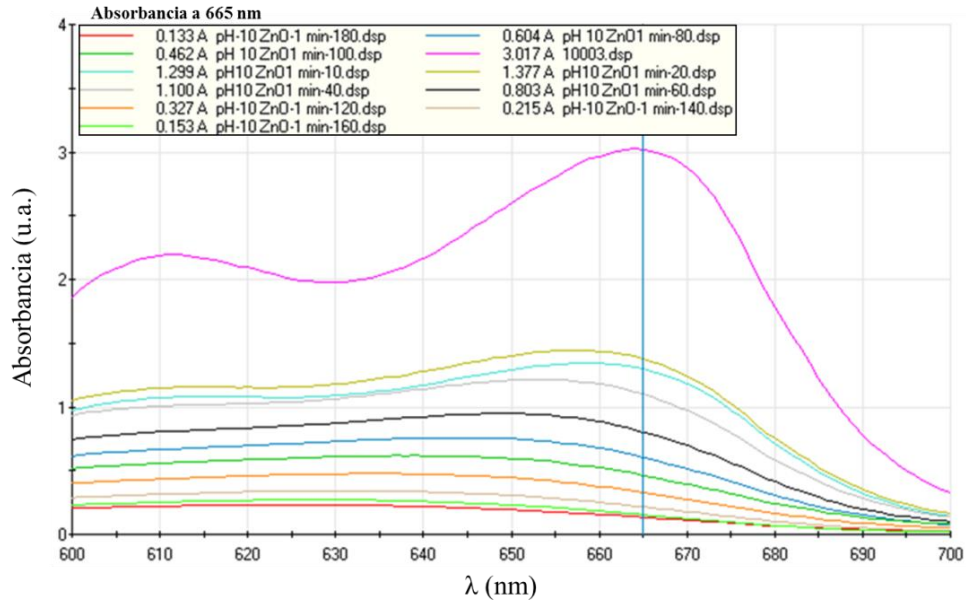


Figura 4.6 Espectros de absorbancia del AM con ZnO variando el tiempo de iluminación.

En la **Figura 4.7** se puede apreciar la disminución de color de AM en las distintas muestras a diferentes tiempos, tomando muestras durante 3 horas cada 20 minutos. Para una muestra de 10 ppm de AM, pH inicial de 8 y concentración de 0.8 g l^{-1} , es evidente la disminución de color hasta la aparente desaparición del colorante.

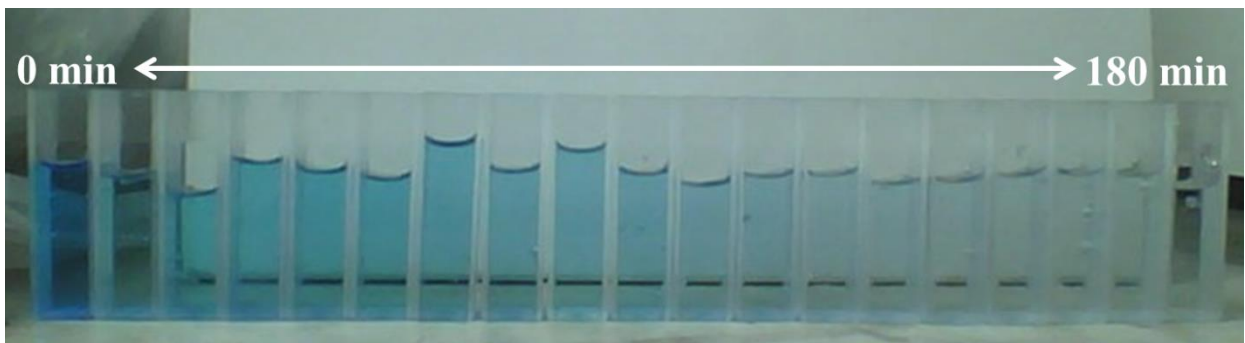


Figura 4.7 Disminución de concentración de AM a diferentes tiempos.

4.4 Metodología de superficie de respuesta

En un trabajo previo realizado por nuestro grupo de trabajo [46], se estudió de forma simultánea el efecto de cuatro variables operativas para la decoloración fotocatalítica AM

en medio acuoso, tales parámetros fueron: concentración de AM, concentración de ZnO, pH y flujo de aire, mediante un diseño experimental 2^4 , siendo la variable de respuesta el porcentaje de decoloración de AM.

Los niveles para la decoloración se escogieron de acuerdo a la bibliografía. Así, el pH se eligió de valores en el rango de 4 y 10 debido a que ha sido reportado que la estabilidad del AM se encuentra en el rango de 3.5-10, fuera de este rango se puede derivar en una posible hidrólisis alcalina y protonación o hidrólisis ácida [47]. Por otro lado, se agregó oxígeno de aire debido a que se ha reportado a que un incremento en el suministro de oxígeno incrementa la velocidad de reacción [48]. Ya se ha reportado que cuando se incrementa la concentración de contaminante, resulta en una reducción de la luz radiada sobre las partículas del fotocatalizador, por lo cual se eligieron los valores 10 y 20 ppm para dicho análisis.

Como resultado de este diseño de experimentos se seleccionaron sólo a tres de las cuatro variables para el trabajo de esta tesis: pH, concentración de AM y ZnO, razón por la que se plantearon nuevos rangos para cada una de ellas y se fijó, el flujo de aire en 60 mL/s. Los valores para cada variable se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2 Factores y niveles designados para el desarrollo del diseño experimental de la eliminación de AM por fotocátalisis mediante ZnO.

	Factor	Nivel bajo (-)	Nivel medio (0)	Nivel alto (+)
A	pH	8.0	9.0	10.0
B	Azul de metileno (ppm)	10.0	15.0	20.0
C	ZnO (g l^{-1})	0.8	1.4	2.0

4.4.1 Diseño factorial 2^3 con dos puntos al centro y una repetición.

Para llevar a cabo la eliminación por fotocátalisis de AM vía ZnO fue necesario realizar la fase experimental en un foto reactor con la finalidad de aprovechar el la mayor cantidad

de energía luminosa radiada a la solución de AM. Para ello se realizaron los tratamientos de esta fase en un reactor de tubos concéntricos. La primera fase de la metodología de superficie de respuesta plantea así un diseño de primer orden, con un diseño 2^3 con dos puntos al centro y una repetición, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3 Resultados para el diseño experimental 2^3 con dos puntos al centro y una repetición.

Codificado			Real			% Degradación COT minuto 180		% Decoloración minuto 20		pH minuto 180	
pH	ZnO	AM	pH	ZnO g l ⁻¹	AM (ppm)	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2
-1	1	-1	8	2	10	0.83	2.52	93.83	92.68	8	8
0	0	0	9	1.4	15	36.42	37.93	70.85	75.67	8.1	7.8
1	-1	1	10	0.8	20	52.90	56.00	89.90	86.74	8.7	9
-1	-1	1	8	0.8	20	39.40	41.82	66.71	69.23	7.8	7.9
1	1	1	10	2	20	57.22	61.55	85.77	84.16	8.8	8.5
-1	1	1	8	2	20	44.88	47.74	84.13	88.84	7.1	7
1	1	-1	10	2	10	7.82	7.44	90.45	92.75	8.7	9
-1	-1	-1	8	0.8	10	9.69	9.44	93.78	93.37	8	8
0	0	0	9	1.4	15	37.59	39.75	75.05	76.76	8	7.8
1	-1	-1	10	0.8	10	12.98	10.68	90.59	92.44	9.7	9.2

De los datos observados, en la **Tabla 4.3** fue posible determinar dos cosas. La primera es que a partir de este punto era imposible realizar el análisis con un diseño experimental si se tomaba como variable de salida el porcentaje de decoloración. La razón de esto es que, el resultado de la mayoría de los tratamientos y sus respectivas repeticiones fueron muy similares, tanto que, al minuto 20 casi todas muestras superan el 90 % de decoloración haciendo imposible diferenciarlos entre sí.

La segunda es que a pesar de que la decoloración era casi total para todos los casos al cabo de 180 minutos, el porcentaje degradado sí presenta diferencias significativas y comprueba que la medición de COT es la mejor prueba para medir el avance de la fotocatalisis. El porcentaje de degradación de COT se realizó con al estandarizar la comparación de la concentración inicial y la concentración final de CO₂ presente en la muestra y se presentan en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4 Valores obtenidos de COT

<i>pH</i>	<i>Real</i>		<i>Valor</i>	<i>COT min 180</i>	
	<i>ZnO</i> <i>(g l⁻¹)</i>	<i>AM</i> <i>(ppm)</i>	<i>inicial</i> <i>COT</i> <i>min 00</i>	<i>Corrida 1</i>	<i>Corrida 2</i>
8	2	10	4.6565	4.6179	4.5392
9	1.4	15	7.0601	4.4888	4.382
10	0.8	20	10.6473	5.0146	4.6845
8	0.8	20	10.6473	6.4518	6.1945
10	2	20	10.6473	4.5547	4.0936
8	2	20	10.6473	5.8689	5.5648
10	2	10	4.6565	4.2922	4.31
8	0.8	10	4.6565	4.205	4.217
9	1.4	15	7.0601	4.4063	4.2537
10	0.8	10	4.6565	4.0521	4.1593

Para comenzar con el análisis de la región experimental correspondiente al diseño 2³ se muestran los valores de los efectos en la **Tabla 4.5**. Los valores negativos/positivos en la tabla indican que la degradación de AM disminuye/aumenta cuando se va de un nivel bajo a un nivel alto del factor correspondiente.

Tabla 4.5 Efecto estimado para % Degradación COT.

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estándar</i>
<i>Efecto Promedio</i>	40.358	2.19134
<i>A:pH</i>	11.521	2.9274
<i>B:ZnO</i>	-4.433	2.9274
<i>C:AM</i>	38.277	2.9274
<i>AA</i>	-19.3566	5.70136
<i>AB</i>	0.79625	3.27293
<i>AC</i>	4.73875	3.27293
<i>BB</i>	-5.96655	5.70136
<i>BC</i>	5.61625	3.27293
<i>CC</i>	3.01345	5.70136
<i>Block</i>	0.41125	2.31431

Los efectos estimados en valor absoluto se pueden representar gráficamente en un diagrama de Pareto estandarizado como se observa en la **Figura 4.8**, donde el valor cero en el gráfico representa el valor promedio del efecto de los factores, es decir, 40.358. En el diagrama de Pareto estandarizado, se usa la prueba “t-student” como estadístico de prueba. Así, si un efecto sobrepasa la línea vertical esto significa que dicha variable o interacción afecta la variable respuesta a un nivel de confianza de 90%. Cada factor se representa por una barra y el efecto de cada factor es directamente proporcional a la magnitud de ésta.

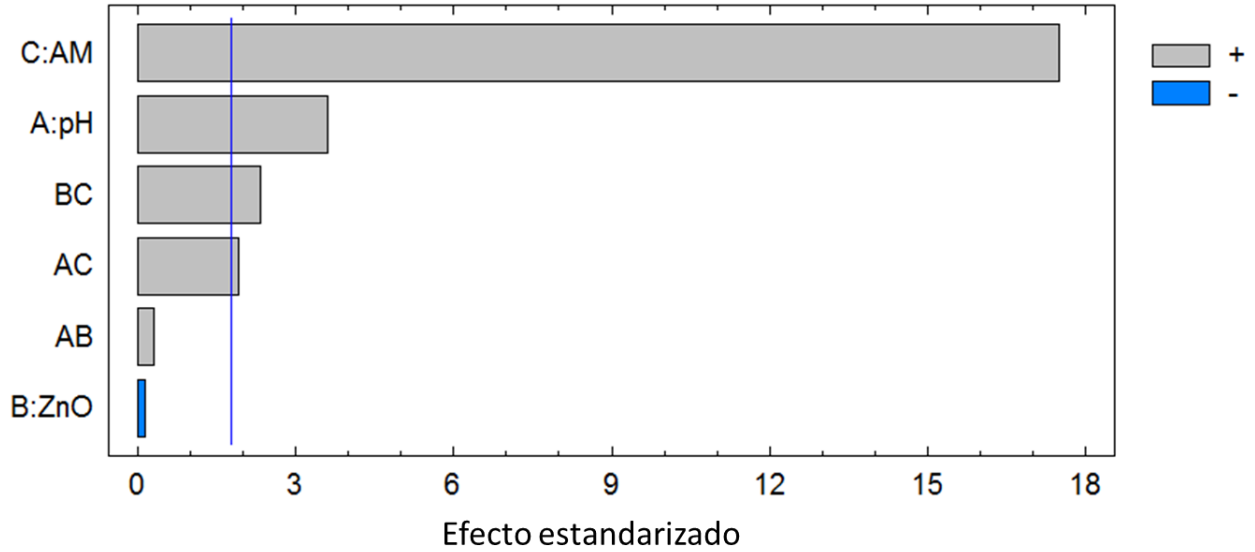


Figura 4.8 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados para degradación de COT.

Lo anterior es apreciado también en el gráfico de efectos, **Figura 4.9**, en el cual se aprecia la poca contribución a la mineralización de la concentración de ZnO.

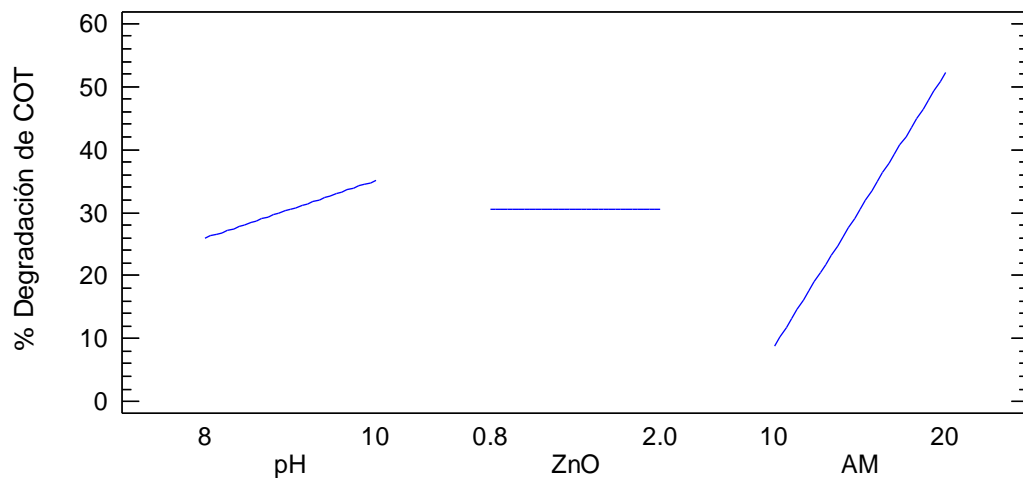


Figura 4.9 Gráfico de efectos principales para determinación de COT.

Para una mayor validez de los resultados se realizó un Análisis de Varianza ANOVA, **Tabla 4.6**. En este caso el efecto A (pH), C (concentración de AM) y la interacción BC

(concentración de ZnO- concentración de AM) tienen un valor de P inferior a 0.1, lo que indica que afectan la variable respuesta a un nivel de confianza superior a 90%.

El valor de R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 96.48% de la variabilidad en el porcentaje de determinación de COT presente, mientras que el estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para comparar el modelo con los diferentes números de variables independientes, es de 94.85%.

Tabla 4.6 ANOVA para la degradación de COT.

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Valor-P</i>
<i>A:pH</i>	308.617	308.617	0.0035
<i>B:ZnO</i>	0.529256	0.529256	0.8835
<i>C:AM</i>	7229.68	7229.68	0.0000
<i>AB</i>	2.13891	2.13891	0.7685
<i>AC</i>	87.3758	87.3758	0.0784
<i>BC</i>	129.106	129.106	0.0375

R² = 96.4824 %

R² Ajustada = 94.8589 %

Error Estándar = 4.85835

Error absoluto medio = 4.30182

El siguiente paso fue obtener el modelo ajustado sobre la región experimental representado por la siguiente ecuación:

% degradación de COT =

$$18.515 - 3.47187(pH) - 19.9906(ZnO) - 1.28062(AM) + 0.609375(pH)(ZnO) + 0.467375(pH)(AM) + 0.946875(AM)(ZnO) \quad (\text{Ecuación 20})$$

Debido a que el efecto de la interacción de dos o más factores tiene prioridad sobre el efecto cada factor de manera individual, sólo se interpretan las interacciones, AC y BC.

Estas interacciones se visualizan mediante una superficie de respuesta en la región experimental que es la representación gráfica del modelo de ajuste.

Según lo observado en el diagrama de Pareto se requiere un análisis de dos interacciones correspondientes a ZnO-AM y pH-AM, comenzando por la de mayor relevancia, en donde se analizó la superficie de respuesta correspondiente a la interacción más significativa mostrada en la **Figura 4.10** corresponde a la interacción ZnO-AM.

Se observa en la superficie de respuesta una tendencia a aumentar el porcentaje de degradación COT, mientras aumenta la concentración de AM y ZnO, presentando un valor más a los niveles altos de ambas concentraciones y fijando la tercera variable a un valor de pH inicial de 9.

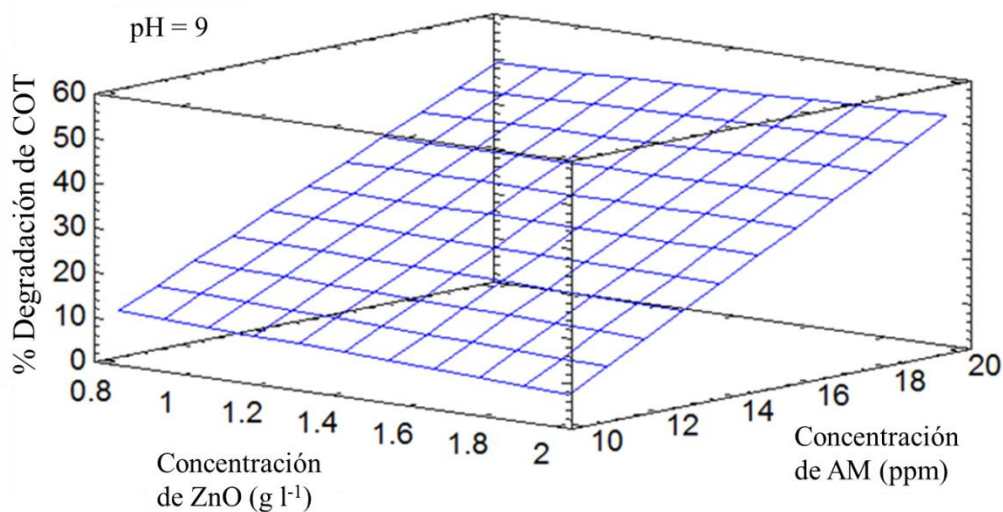


Figura 4.10 Superficie de respuesta interacción BC (concentración ZnO-AM).

A continuación se analizó la superficie que corresponde a la interacción de pH inicial con la concentración de AM que se presenta en la **Figura 4.11** en donde se observa en la superficie de respuesta que el porcentaje más alto de la degradación de COT presente se da a pH alto y AM Alto (pH 10 y concentración de AM 20ppm).

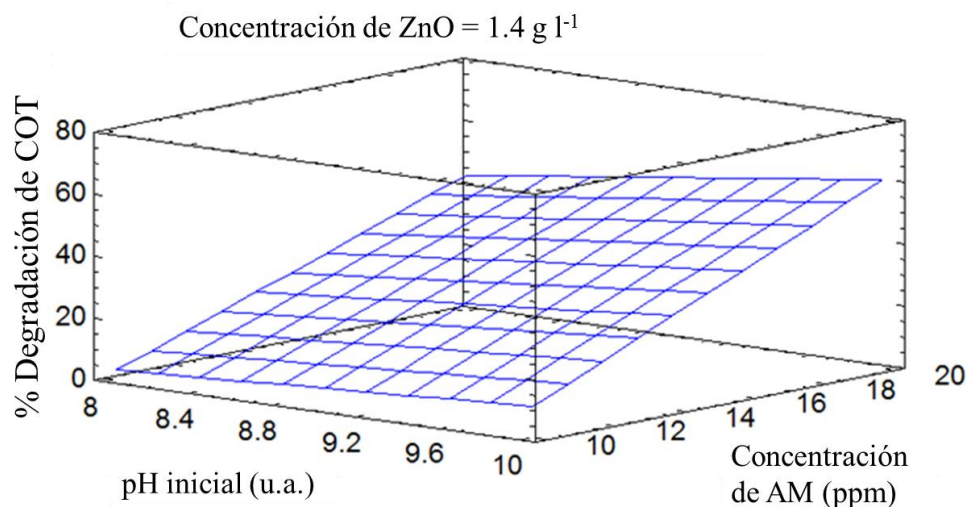


Figura 4.11 Superficie de respuesta de la interacción AC (pH-AM).

Posterior a ello se verifico si el modelo representaba adecuadamente a la superficie obtenida o si esta superficie presentaba curvatura, para a partir de este diseño, plantear un diseño de segundo orden sin la necesidad de realizar la trayectoria de ascenso más pronunciada. Esta verificación de curvatura se puede observar en la **Tabla 4.7** que incluye a la falta de ajuste. Si el valor-P es inferior o muy cercano a 0.05 se puede decir que dentro del área de trabajo seleccionada se presenta curvatura.

Tabla 4.7 ANOVA para la degradación de COT.

<i>Factor</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Valor-P</i>
<i>A:pH</i>	308.617	308.617	0.0038
<i>B:ZnO</i>	0.529256	0.529256	0.5706
<i>C:AM</i>	7229.68	7229.68	0.0002
<i>AB</i>	2.13891	2.13891	0.3090
<i>AC</i>	87.3758	87.3758	0.0131
<i>BC</i>	129.106	129.106	0.0089
<i>Falta de Ajuste</i>	280.902	28.0902	0.0406

R² = 96.4824 %

R² Ajustada = 94.8589 %

Error Estándar = 1.08182

Error absoluto medio = 2.877

Con base en el hecho de que la superficie analizada presenta curvatura adecuada se propuso un diseño central compuesto centrado en las caras, a partir de este, siendo necesarios sólo seis puntos más con sus respectivas repeticiones.

4.4.2 Diseño central compuesto

Con base en lo anterior se plantearon los puntos necesarios para completar el diseño central compuesto, los experimentos agregados aparecen en negritas en la **Tabla 4.8**, así como sus resultados.

Tabla 4.8 Diseño central compuesto.

Codificado			Real			% Degradación COT min 180		% Decoloración min 20		pH min 180	
pH	ZnO	AM	pH	ZnO g l ⁻¹	AM ppm	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 1	Corrida 2
-1	1	-1	8	2	10	0.83	2.52	93.83	92.68	8	8
0	0	-1	9	1.4	10	31.90	32.68	95.99	94.19	8	7.9
0	0	0	9	1.4	15	35.42	37.93	70.85	75.67	8.1	7.8
1	0	0	10	1.4	15	44.81	41.20	98.11	85.88	9.4	8.8
1	-1	1	10	0.8	20	52.90	56.00	89.90	86.74	8.7	9
-1	-1	1	8	0.8	20	39.40	43.82	66.71	69.23	7.8	7.9
1	1	1	10	2	20	57.22	61.55	85.77	84.16	8.8	8.5
-1	0	0	8	1.4	15	22.14	19.44	87.81	72.34	7.8	7.2
-1	1	1	8	2	20	44.88	47.74	84.13	88.84	7.1	7
1	1	-1	10	2	10	7.82	7.44	90.45	92.75	8.78	9
-1	-1	-1	8	0.8	10	4.69	9.44	57.83	93.37	8	8
0	0	1	9	1.4	20	53.90	53.85	59.58	53.74	7.6	7.5
0	0	0	9	1.4	15	37.59	39.75	75.05	76.76	8	7.8
0	-1	0	9	0.8	15	48.99	48.64	76.63	72.38	8	7.6
1	-1	-1	10	0.8	10	12.98	10.68	90.59	92.44	9.7	9.2
0	1	0	8	2	15	29.40	35.63	88.16	81.63	7.9	7.6

4.4.2.1 Análisis del diseño central compuesto para Carbono Orgánico Total

Los valores de los efectos se muestran en la **Tabla 4.9**. Los valores negativos/positivos en la tabla indican que la mineralización de AM disminuye/aumenta cuando se va de un nivel bajo a un nivel alto del factor correspondiente.

Tabla 4.9 Efectos estimados para el porcentaje de determinación de COT presente.

Efecto estimado de % degradado COT.

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estándar</i>
<i>Efecto Promedio</i>	40.358	2.19134
<i>A:pH</i>	11.521	2.9274
<i>B:ZnO</i>	-4.433	2.9274
<i>C:AM</i>	38.277	2.9274
<i>AA</i>	-19.3566	5.70136
<i>AB</i>	0.79625	3.27293
<i>AC</i>	4.73875	3.27293
<i>BB</i>	-5.96655	5.70136
<i>BC</i>	5.61625	3.27293
<i>CC</i>	3.01345	5.70136
<i>block</i>	0.41125	2.31431

Los efectos estimados en valor absoluto se pueden representar gráficamente en un diagrama de Pareto estandarizado como, se observa en la **Figura 4.12**, donde el valor cero en el gráfico representa el valor promedio del efecto de los factores, esto es, 40.358. En el diagrama de Pareto estandarizado, se usa la prueba t-student como estadístico de prueba. Si un efecto sobrepasa la línea vertical azul significa que dicha variable o interacción afecta la variable respuesta con un nivel de confianza de 90%. Cada factor se representa por una barra y el efecto de cada factor es directamente proporcional al tamaño de ésta.

Como se puede observar, la concentración de AM, pH y la interacción BC correspondiente a la interacción concentración de ZnO-concentración de AM afectan la degradación del colorante a un nivel de confianza del 90%. Sin embargo, la combinación pH-concentración de AM ésta cerca de la línea vertical por lo que vale la pena considerarla en el estudio. Los demás factores que se encuentran por debajo la línea azul no influyen estadísticamente en la variable respuesta. Las barras indican que el COT disminuye/aumenta cuando se va de un nivel bajo a un nivel alto del factor correspondiente.

Los efectos estimados son representados gráficamente en el diagrama de Pareto estandarizado como se observa en la **Figura 4.12**.

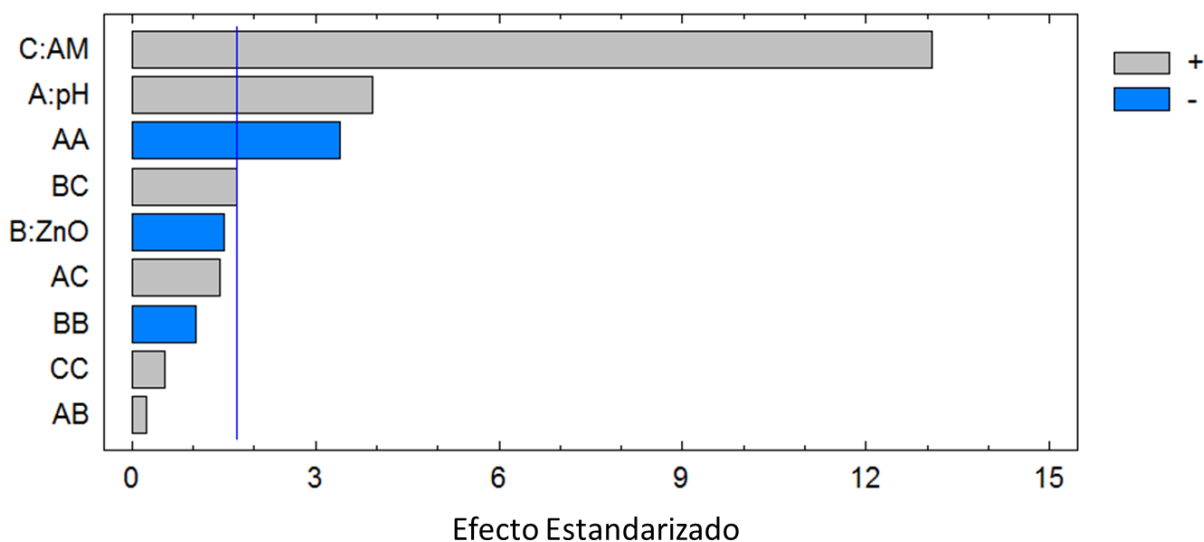


Fig. 4.12 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados para degradación de COT.

Lo anterior es apreciado también en el gráfico de efectos (**Figura 4.13**), en el cual se aprecia la contribución a la mineralización de cada variable.

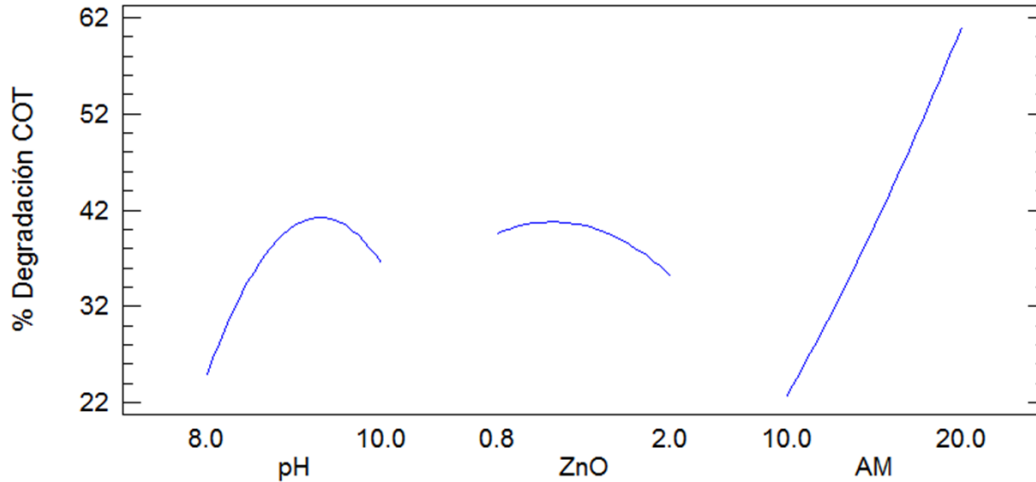


Figura 4.13 Gráfico de efectos principales para determinación de COT.

El modelo ajustado sobre la región experimental es representado por la siguiente ecuación 21:

$$\begin{aligned}
 \% \text{ Degradado } COT = & \\
 & -752.362 + 171.932(pH) - 0.50341(ZnO) - 3.5557(AM) - 9.67828(pH^2) + \\
 & 0.66542(pH)(ZnO) + 0.473875(pH)(AM) - 8.28688(ZnO^2) + \\
 & 0.936042(ZnO)(AM) - 0.060269(AM^2) \qquad \qquad \qquad \text{(Ecuación 21)}
 \end{aligned}$$

Para validar la adecuación del modelo de análisis de varianza se verificó que los residuos se distribuyan normales, independientes y con varianza constante. La **Figura 4.14** muestra como los puntos tienden a alinearse a la línea recta, por lo cual se concluye que no hay violaciones al supuesto de normalidad. En la **Figura 4.15** se capturaron los residuos con respecto a orden de corrida o tiempo. Al no observarse tendencia en los puntos se concluye que no existe problema de dependencia. De la **Figura 4.16** hay cierta evidencia de que el supuesto de varianza constante no se cumple, sin embargo, esta situación no es grave para valores de p menores a 0.05.

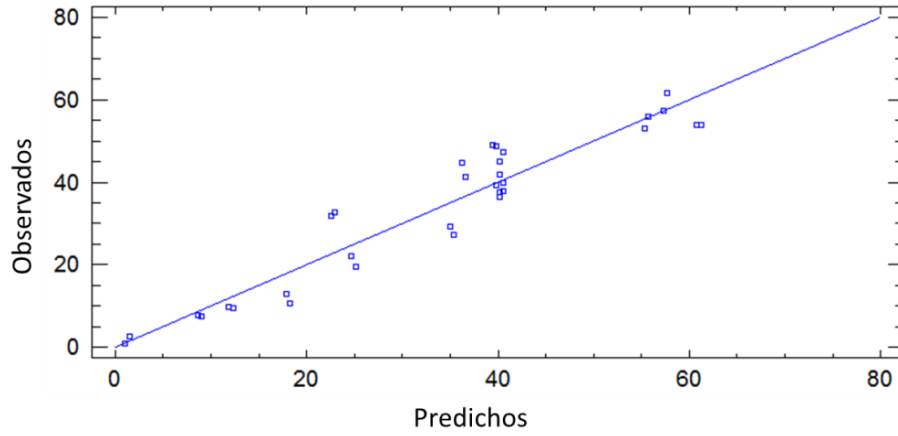


Figura 4.14 Gráfica de probabilidad normal de residuos.

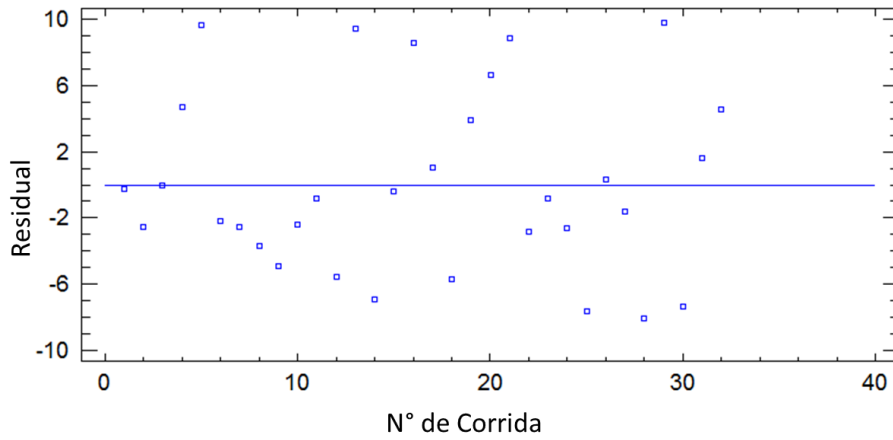


Figura 4.15 Gráfica de residuos contra orden de corrida.

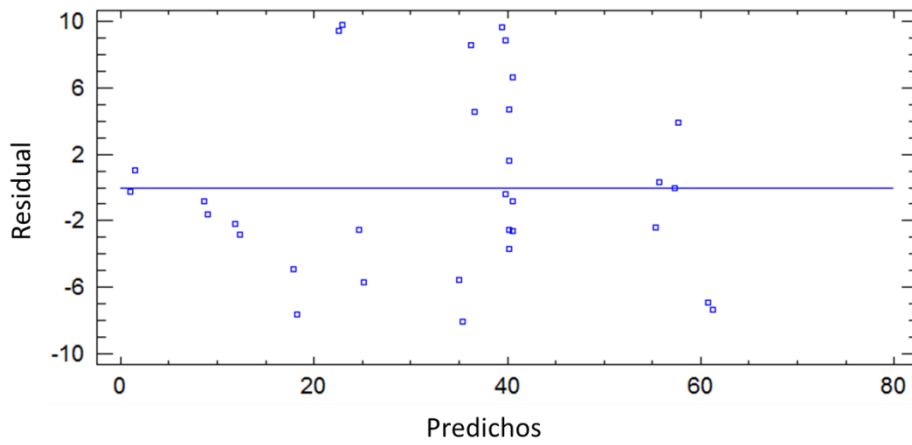


Figura 4.16 Gráfica de residuos contra predichos.

Para una mayor validez de los resultados se realizó un Análisis de Varianza ANOVA, **Tabla 4.10**. En este caso el efecto A, C y la interacción concentración de ZnO-AM tienen un valor de P inferior a 0.10, lo que indica que afectan la variable respuesta a un nivel de confianza de 90%. Sin embargo, también encontramos que la interacción AC (pH inicial-concentración de AM) tiene un valor cercano a 0.10 y si disminuimos el % de confianza a un 80% se podrá decir que afecta y se tomara en cuenta.

El valor de R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 96.48% de la variabilidad en el porcentaje de determinación de COT presente. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para comparar el modelo con los diferentes números de variables independientes es de 94.85%.

Tabla 4.10 ANOVA para el porcentaje de determinación de COT presente.

<i>Factor</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Valor-P</i>
<i>A:pH</i>	<i>663.667</i>	<i>663.667</i>	<i>0.0008</i>
<i>B:ZnO</i>	<i>98.2574</i>	<i>98.2574</i>	<i>0.1449</i>
<i>C:AM</i>	<i>7325.64</i>	<i>7325.64</i>	<i>0.0000</i>
<i>AA</i>	<i>493.891</i>	<i>493.891</i>	<i>0.0027</i>
<i>AB</i>	<i>2.53606</i>	<i>2.53606</i>	<i>0.8101</i>
<i>AC</i>	<i>89.823</i>	<i>89.823</i>	<i>0.1624</i>
<i>BB</i>	<i>46.9269</i>	<i>46.9269</i>	<i>0.3072</i>
<i>BC</i>	<i>126.169</i>	<i>126.169</i>	<i>0.1009</i>
<i>CC</i>	<i>11.9702</i>	<i>11.9702</i>	<i>0.6027</i>

R² = 91.0574 % R² Ajustada= 87.3991 %
 Error Estándar = 6.54586 Error Absoluto Medio = 4.30182

Las interacciones tienen prioridad sobre la respuesta de cada factor, entonces sólo se interpretan, AC y BC. Estas interacciones se visualizan mediante una superficie de respuesta en la región experimental. La superficie de respuesta es la representación gráfica del modelo de ajuste.

Como podemos observar en el diagrama de Pareto sólo fue necesario analizar las interacciones concentración de ZnO con la concentración de AM y el pH con la concentración de AM, dado que son las variables que presentan un mayor efecto en el proceso fotocatalítico. Estas interacciones así como su contorno de superficie se presentan en las **Figura 4.17** y **Figura 4.18**, respectivamente.

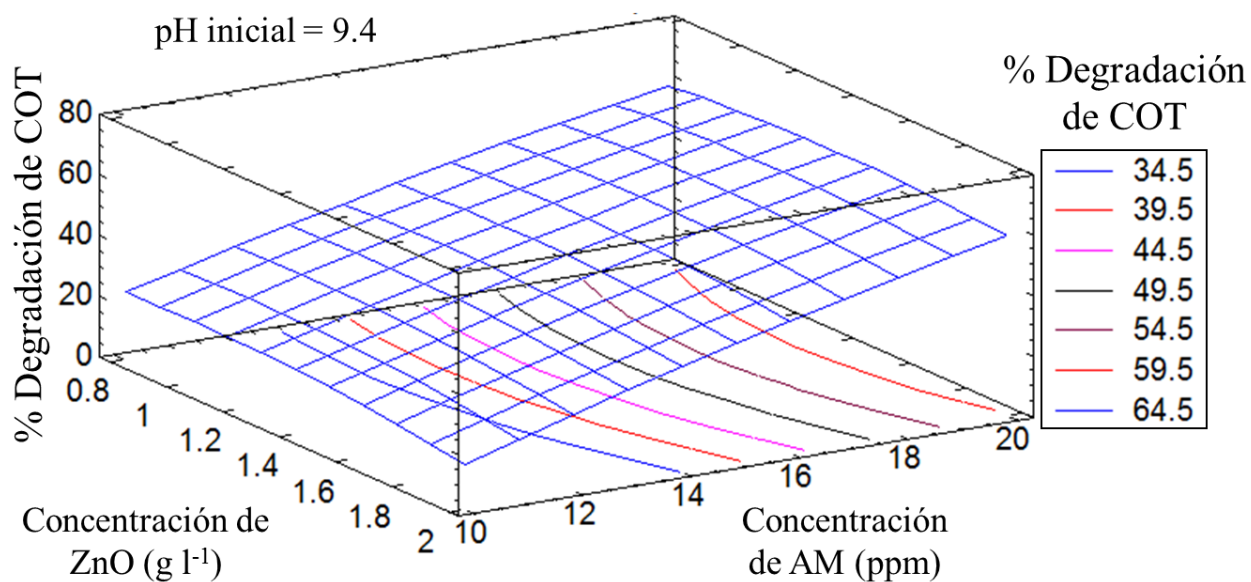


Figura 4.17 Superficie de respuesta y Contorno de superficie para la interacción ZnO-AM.

En la **Fig. 4.17** podemos observar que para la interacción ZnO-AM se presenta curvatura teniendo su punto más álgido en un valor alrededor de 1.4 g/L de ZnO y 20 ppm de AM.

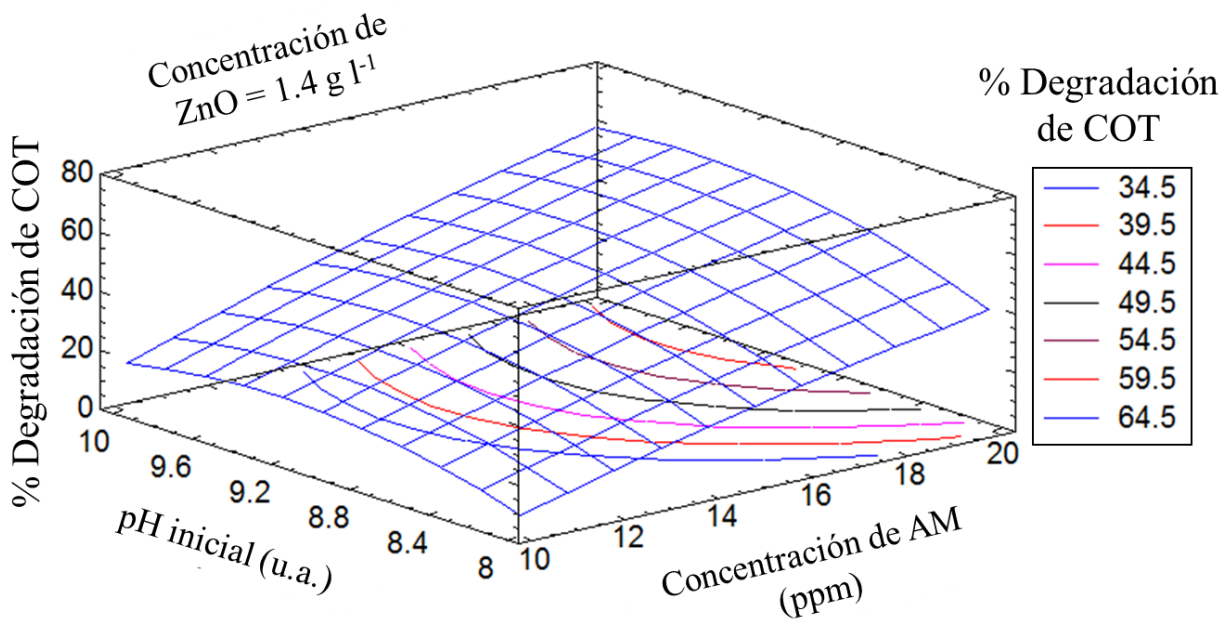


Fig. 4.18 Superficie de respuesta y Contorno de superficie para la interacción pH-AM

En **Fig. 4.18** podemos observar una curvatura que presenta su mejor resultado en un valor de pH 9.4. Sin embargo, para la concentración de AM no es posible garantizar un óptimo como se aprecia en la **Fig. 4.13**.

Tanto de las ecuaciones como de las superficies, podremos obtener la combinación óptima de las variables seleccionadas así como el mejor resultado posible de la reacción para un tiempo de 3 horas (**Tabla 4.11**).

Tabla 4.11 Valores óptimos para cada factor o variable.

Valor Optimo = 62.7589			
<i>Factor</i>	<i>Nivel Bajo</i>	<i>Nivel Alto</i>	<i>Óptimo</i>
<i>pH</i>	8.0	10.0	9.42
<i>ZnO (g l⁻¹)</i>	0.8	2.0	1.47
<i>AM (ppm)</i>	10.0	20.0	20.00

4.5 Conclusiones

1. El estudio demuestra que es posible degradar al colorante AM mediante fotocátalisis vía ZnO/UV, haciendo al ZnO una opción relevante para la degradación de moléculas orgánicas.
2. Al trabajar a pH de 9.4 el ZnO presenta eficiencia fotocatalítica y al mantenerse alejado de pH inferior a 4 o superior a 10, tanto al inicio como al final del proceso de fotocátalisis, se reduce el riesgo de degradación del catalizador.
3. Un aumento en la concentración de catalizador (ZnO) hasta un valor de 1.47 g/L afecta de manera positiva la degradación del colorante AM cuando su concentración es 20 ppm, cuantificado a través del COT. Esto se atribuye a un aumento de la producción de radicales hidroxilo, mismos que se encargan de degradar al contaminante.
4. Es posible optimizar este tipo de procesos conociendo las variables que lo afectan. Mediante la metodología de superficie de respuesta es posible la búsqueda y número de experimentos necesarios para la encontrar mejor combinación posible de dichas variables, resultando además en datos confiables dada la naturaleza de este diseño.

Referencias

1. Cho, I. H., & Zoh, K. D. «Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design.» *Dyes and Pigments*, 2007: 75(3), 533-543.
2. Arias, A. N. A., Calle, J. R., & Fuentes, G. A. «Evaluación de la actividad de los catalizadores 5% Pd/TiO₂ Y 5% Pd/TiO₂-5% Na en la reacción de hidrodechloración de cloroformo.» *Revista Politecnica ISSN*, 2012: 6 (11), 112-120.
3. Sahoo, C., Gupta, A. K., & Sasidharan Pillai, I. M. «Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO₂ and its application to the degradation of real textile wastewater.» *Journal of Environmental Science and Health*, 2012: 47(10), 1428-1438.
4. Catano, F.A., Valencia, S.H., Hincapie, E.A., Restrepo, G.M., Marin, J.M. «A comparative study between TiO₂ and ZnO photocatalysis: photocatalytic degradation of cibacron yellow FN-2R dye.» *Latin American Applied Research*, 2012: 44, 33
5. Dhir, A., Prakash, N. T., & Sud, D. «Comparative studies on TiO₂/ZnO photocatalyzed degradation of 4-chlorocatechol and bleach mill effluents.» *Desalination and Water Treatment*, 2012: 46(1-3), 196-204.
6. Chiang, Yu-Ju, Lin, Chia-Chang. «Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts.» *Powder technology*, 2013: 246, 137-143.
7. Yacuzzi, E., Martín, F., Quiñones, H., & Popovsky, « El diseño experimental y los métodos de Taguchi: Conceptos y aplicaciones en la industria farmacéutica.» *Serie documentos de trabajo Universidad del CEMA*, 2004: 1-30.
8. Rashidi, S., Nikazar, M., Yazdi, A. V., & Fazaeli, R. «Optimized photocatalytic degradation of reactive blue 2 by TiO₂/UV process.» *Journal of Environmental Science and Health*, 2014: 49(4), 452-462.
9. Das, M., & Bhattacharyya, K. G. «Use of Raw and Acid-Treated MnO₂ as Catalysts for Oxidation of Dyes in Water: A Case Study with Aqueous Methylene Blue.» *Chemical Engineering Communications*, 2015: 202(12), 1657-1667.
10. N. Uma Sangari, P. Velusamy. «Photocatalytic decoloration efficiencies of ZnO and TiO₂: A comparative study.» *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 2016: 1, 42-45.

11. Oda, A.M., Salih, A., Hadi, S., Jawad, A., Sadoon, A., Fahim, Y., Fadhil, A. «Photocatalytic decolorization of methylene blue dye by zinc oxide powder.» *Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences*, 2014: No.(9)/ Vol.(22), 2508-2515.
12. Chantes, P., Jarusutthirak, C., Danwittayakul, S. «A Comparison Study of Photocatalytic Activity of TiO₂ and ZnO on the Degradation of Real Batik Wastewater.» *International Conference on Biological, Environment and Food Engineering*, 2015: May 15-16, 8-12.
13. Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., Bee Abd Hamid, S. «Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes.» *The Scientific World Journal Volume 2014*, 2014: 1-25.
14. Revanasiddappa, H.D. «Photocatalytic degradation of acid yellow 36 using zinc oxide photocatalyst in aqueous media.» *Journal of Catalysts Volume 2013*, 2013: 1-6.
15. Muslim, M., Habib, M.A., Mahmood, A.J., Islam, T.S.A., Ismail, I.M.I. «Zinc oxide-mediated photocatalytic decolorization of Ponceau S in aqueous suspension by visible light.» *International Nano Letters*, 2012: 2, 1-9.
16. Chou, T.P., Zhang, Q., Cao, G. «Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO₂ dye-sensitized solar cells.» *The Journal of Physical Chemistry C 111*, 2007: 18804–18811.
17. Daneshvar, N., S. A. «Preration and investigation of Photocatalytic Properties of ZnO Nanocrystals: Effect of Operation Parameters and Kinetic Study.» *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2007: 267-272.
18. Li, Y., Xie, W., Hu, X., Shen, G., Zhou, X., Xiang, Y. & Fang, P. «Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with light-to-electricity conversion over TiO₂ and ZnO.» *Langmuir*, 2010: 26(1), 591–597.
19. Asl, S.K., Sadrnezaad, S.K., Keyanpour-Rad, M., Üner, D. «Comparative photodecolorization of red dye by anatase, rutile (TiO₂), and wurtzite (ZnO) using response surface methodology.» *Turkish Journal of Chemistry*, 2012: 36, 12-135.
20. Sakkas, V.A., Islam, M.A., Stalikas, C., Albanis, T.A. «Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation.» *Journal of Hazardous Materials*, 2010: 175, 33-44.
21. Gerrity, D. W. Photocatalytic Disinfection with Titanium Dioxide and Low-pressure UV Light. 2008.
22. Isariebel, Q. P., de la Matière Végétale, C. I., Julcour-Lebigue, C., Delmas, H., & Ulises-Javier, J. H. «El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales.» *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 2010: 41, 1-11.

23. Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz, J. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. España: Informe de vigilancia tecnológica de la Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), 2006.
24. Yu, Z., & Chuang, S. S. «Probing methylene blue photocatalytic degradation by adsorbed ethanol with in situ IR.» *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007: 111(37), 13813-13820.
25. Gaya, U. Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. Springer Science & Business Media, 2013.
26. Albella, J. M., & Martínez-Duart, J. M. fundamentos de electrónica física y microelectrónica. 1996.
27. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoc, H. «A comprehensive review of ZnO materials and devices.» 2005, 2005: 98(4), 041301.
28. Klingshirn, C. F., Waag, A., Hoffmann, A., & Geurts, J. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications (Vol. 120). Springer Science & Business Media, 2010.
29. Moeller Chávez, G., Sandoval Yoval, L., & Mijaylova Nacheva. «Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil.» IMTA. *Coordinación de Tratamiento y Calidad del Agua*, 2013.
30. Cenens, J., & Schoonheydt, R. A. «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension.» *Clays and Clay Minerals*, 1988: 36(3), 214-224.
31. Patsios, S. I., Sarasidis, V. C., & Karabelas, A. J. «A hybrid photocatalysis–ultrafiltration continuous process for humic acids degradation.» *Separation and Purification Technology*, 2013: 104, 333-341.
32. Rubio, D., Casanueva, J. F., & Nebot, E. «Improving UV seawater disinfection with immobilized TiO₂: study of the viability of photocatalysis (UV 254/TiO₂) as seawater disinfection technology.» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013: 271, 16-23.
33. Teoh, W. Y., Scott, J. A., & Amal, R. «Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors.» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012: 3(5), 629-639.
34. Tomašić, V., Jović, F., & Gomzi, Z. «Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: modelling an annular photocatalytic reactor.» *Catalysis Today*, 2008: 137(2), 350-356.

35. Alrousan, D. M. A., Polo-López, M. I., Dunlop, P. S. M., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. «Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in recirculating flow CPC reactors.» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012: 128, 126-134.
36. Gupta, V. K., Pathania, D., Agarwal, S., & Singh, P. «Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin–CuS nanocomposite under solar light.» *Journal of hazardous materials*, 2012: 243, 179-186.
37. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. Principios de análisis instrumental. 5ta Edición. Ed. McGraw Hill, 1998.
38. Kumar, S. A., Lo, P. H., & Chen, S. M. «Electrochemical synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and their use as a platform for flavin adenine dinucleotide immobilization and efficient electrocatalysis.» *Nanotechnology*, 2008: 19(25), 255501.
39. Kittel, C. Introducción a la física del estado sólido. Reverté, 1995.
40. Hurtado Márquez J., Gómez Fernández R. Diseño Experimental. 2008.
41. Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. Análisis y diseño de experimentos. Mexico: McGraw-Hill, 2004.
42. Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Peral, J., Sánchez, B., & Cardona, A. I. «Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones.» *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, 2001: 7 143-163.
43. Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. S. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. IBEROARSEN, CYTED, 2009.
44. Weinrich, L. A., Jjemba, P. K., Giraldo, E., & LeChevallier, M. W. «Implications of organic carbon in the deterioration of water quality in reclaimed water distribution systems.» *Water research*, 2010: 44(18), 5367-5375
45. Sieber, I., Wanderka, N., Urban, I., Dörfel, I., Schierhorn, E., Fenske, F., & Fuhs, W. «Electron microscopic characterization of reactively sputtered ZnO films with different Al-doping levels.» *Thin Solid Films*, 1998: 330(2), 108-113.
46. Balderas, G. Estudio estadístico de las condiciones operativas de la degradación de azul de metileno mediante ZnO y TiO₂ en un reactor fotocatalítico. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013.
47. Ali R, Ooi BS. «Photodegradation of New Methylene Blue N in Aqueous Solution Using Zinc Oxide and Titanium Dioxide as Catalyst.» *Jurnal Teknologi*, 2006: 45, 31-42.

48. Islam, M.A., Siddiquey, I.A., Khan, R., Azizur, M., Alam, M., Islam, S.S., Hasnat, M.A., others. «Adsorption and UV-Visible Light Induced Degradation of Methylene Blue over ZnO Nano-Particles.» *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2011: 9, 1-20.