

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ESCUELA DE POSTGRADO

MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE



APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS OXIDATIVA CON ZnO Y LUZ SOLAR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES INDUSTRIALES

Tesis presentada por el Bachiller:

ORTIZ ROMERO, Derly David.

Para optar el Grado Académico de:
Maestro en Química del Medio
Ambiente.

Asesor:

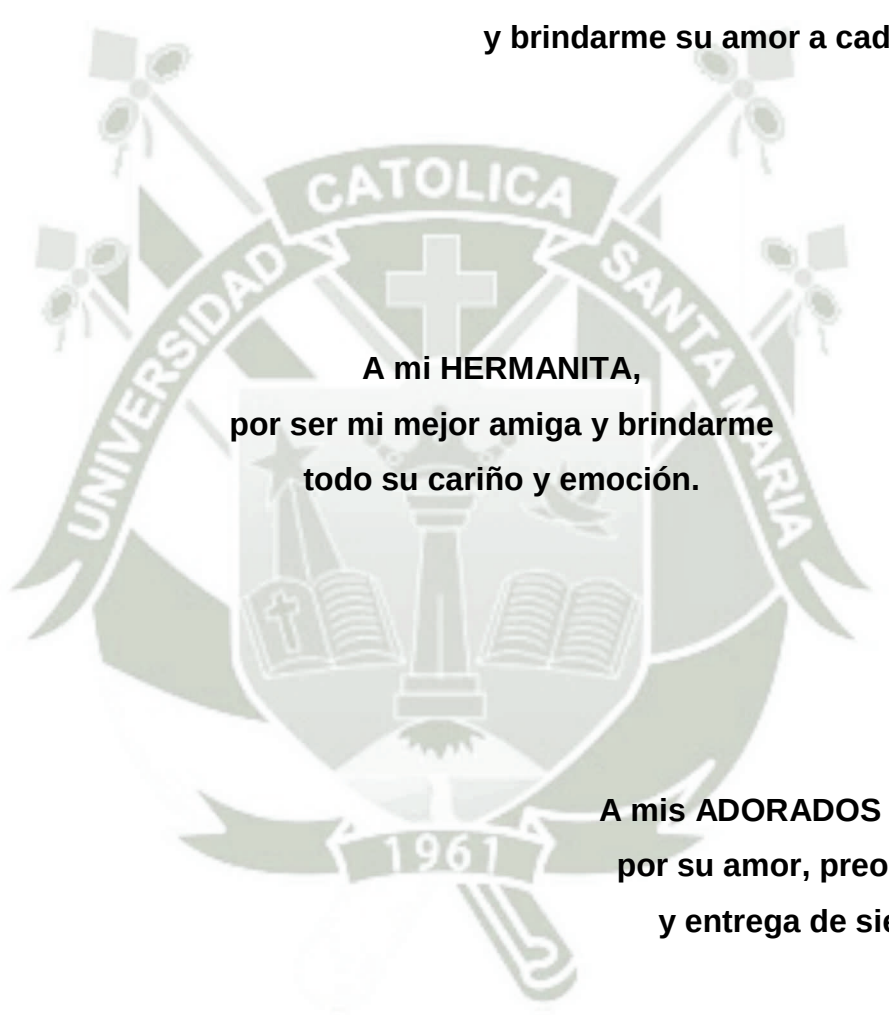
Jaime Dante Cárdenas García, Ph.D.

AREQUIPA – PERÚ

2016

**Al hacedor del tiempo y de
nuestras vidas: YAHVÉ.**

**A mis QUERIDOS PADRES,
por ser guías de mis primeros pasos
y brindarme su amor a cada instante.**



**A mi HERMANITA,
por ser mi mejor amiga y brindarme
todo su cariño y emoción.**

**A mis ADORADOS ABUELOS
por su amor, preocupación
y entrega de siempre.**

**A mi GRAN AMOR, por
haber compartido tantos
momentos conmigo.**

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por ser el principal artífice para la culminación de mis estudios a través del Convenio de Gestión N° 16–2013–FONDECYT, facilitando todos los recursos necesarios para el desarrollo y culminación del presente trabajo de investigación.

A Jaime Cárdenas García, Ph.D, destacado profesional, amigo, investigador y sobretodo maestro, por los consejos y sugerencias brindadas para desarrollar la presente investigación, y finalmente por ser uno de los principales responsables de mi pasión y gusto por la Química Orgánica.

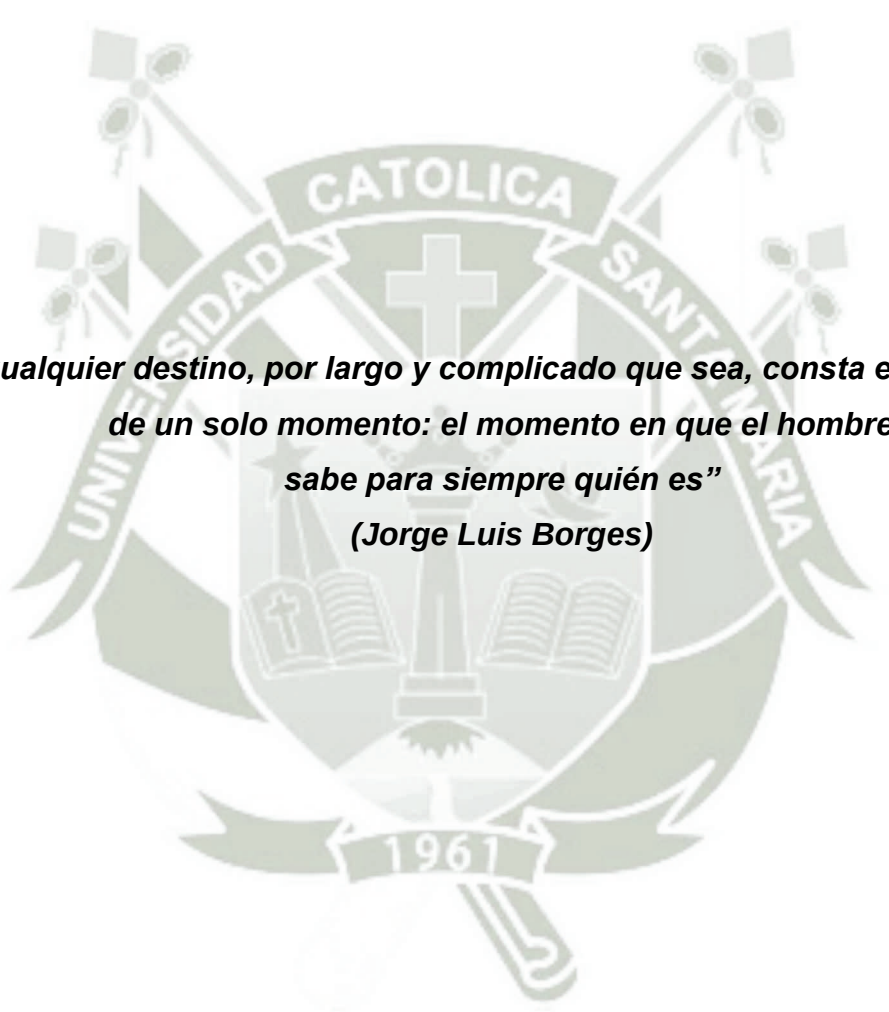
Al Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio que a través de José Villanueva Salas, Ph.D, maestro y amigo, nos brindó los ambientes adecuados y necesarios para nuestra formación académica.

Al Ing. Yuri Isasi Rosas, por haberme proporcionado la información necesaria, para el desarrollo efectivo y adecuado de los procesos fotocatalíticos, demostrando en todo momento su espíritu colaborador.

Al Dr. Badhin Gómez Valdez, excelente maestro y amigo por las enseñanzas y consejos impartidos en mi formación académica y personal.

Al Dr. Hugo Canahua Loza, por el apoyo constante y desinteresado para desarrollar la parte estadística de la investigación, compartiendo sus experiencias y enriqueciendo las mías.

A mis amigos del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la UCSM; Ricardo, Kukuli y especialmente Tiffany, por la ayuda prestada para que este trabajo sea posible y se realice de la mejor manera.



***“Cualquier destino, por largo y complicado que sea, consta en realidad
de un solo momento: el momento en que el hombre
sabe para siempre quién es”
(Jorge Luis Borges)***

ÍNDICE

	Páginas
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVOS	3
 CAPÍTULO I	
MARCO TEÓRICO	4
1. Catálisis.	4
1.1. Catálisis Homogénea.	5
1.2. Catálisis Heterogénea.	5
2. Fotoquímica.	6
2.1. Procesos fotoquímicos.	6
2.2. Rendimiento cuántico primario.	9
3. Fotocatálisis.	10
3.1. Actividad fotocatalítica.	10
3.2. Fundamento de la fotocatalisis.	11
3.3. Aplicaciones de la fotocatalisis.	13
4. Semiconductores.	13
4.1. Estructura electrónica de los semiconductores.	14
4.1.1. Fundamentos de la teoría de bandas.	14
4.1.2. Estructura de bandas.	18
4.1.3. Estados localizados por impurezas y vacancias.	21
4.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica.	23
4.2.1. Óxido de Zinc (ZnO).	24

5. La luz solar.	25
6. Colorantes industriales.	27
6.1. Colorantes tipo Azo.	27
6.2. Colorantes tipo Antraquinona.	28
6.3. Colorantes tipo Xanteno.	29
7. Cinética química.	30
 CAPÍTULO II	
MATERIAL Y MÉTODOS	31
1. Materiales, Reactivos y Equipos.	31
2. Metodología.	32
2.1. Adecuación de la granulometría del ZnO.	32
2.2. Caracterización fisicoquímica del ZnO.	33
2.3. Preparaciones de soluciones stock.	33
2.4. Preparación de las gráficas de calibración y determinación de longitud de onda de máxima absorción.	34
2.5. Validación de los métodos analíticos.	36
2.5.1. Linealidad.	36
2.5.2. Precisión.	39
2.5.3. Límite de detección.	40
2.5.4. Límite de cuantificación.	41
2.6. Estimación de la radiación solar.	41
2.7. Fotocatálisis solar.	41
2.8. Diseño Experimental para la optimización de la degradación de colorantes en solución acuosa.	42
2.9. Experimentos de fotocatálisis.	43
3. Métodos Cinéticos y Estadísticos.	46

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
1. Caracterización Físicoquímica del ZnO por Microscopía Electrónica de Barrido.	47
2. Determinación de la máxima longitud de onda para los colorantes	48
3. Validación de la metodología analítica.	50
3.1. Validación del método para la determinación de Drimarem Amarillo Oro K-2R por espectroscopia UV-V.	50
3.1.1. Linealidad.	50
3.1.2. Precisión.	53
3.1.3. Límite de detección.	54
3.1.4. Límite de cuantificación.	55
3.2. Validación del método para la determinación de Ácido Carmínico por espectroscopia UV-V.	56
3.2.1. Linealidad.	56
3.2.2. Precisión.	59
3.2.3. Límite de detección.	60
3.2.4. Límite de cuantificación.	61
3.3. Validación del método para la determinación de Rodamina B por espectroscopia UV-V.	61
3.3.1. Linealidad.	61
3.3.2. Precisión.	64
3.3.3. Límite de detección.	65
3.3.4. Límite de cuantificación.	66
4. Monitoreo de la intensidad de radiación solar.	66
5. Estudio cinético de la reacción fotocatalítica.	75
5.1. Drimarem Amarillo Oro K-2R.	75
5.2. Ácido Carmínico.	87
5.3. Rodamina B.	99

6. Análisis del Diseño Factorial.	111
6.1. Drimarem Amarillo Oro K-2R.	112
6.2. Ácido Carmínico.	118
6.3. Rodamina B.	124
7. Mecanismo de degradación fotocatalítica del ZnO.	130
CONCLUSIONES	134
SUGERENCIAS	135
BIBLIOGRAFÍA	136
ANEXOS	142



RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo aplicar la fotocátalisis oxidativa con ZnO como fotocatalizador y luz solar para el tratamiento de agua contaminada con colorantes industriales. Para este fin; se validaron las técnicas analíticas necesarias para efectuar la investigación en los colorantes Amarillo Oro K-2R, Ácido Carmínico y Rodamina B; los métodos mostraron respuesta lineal, sensible y precisa para los tres colorantes; asimismo se realizó monitorización de la intensidad de radiación UV-B en la ciudad de Arequipa entre las 6:00 y 17:00 horas de los días elegidos para el estudio; reportándose como índices UV-B, valores altos (5), muy altos (11) y extremos (16) entre las 12:00 y 13:00 horas. Se realizó un diseño factorial de 2^2 con triple replicado en el centro para efectuar los ensayos; exponiendo las soluciones de los colorantes con una concentración inicial de 60, 67 y 6 mgL^{-1} para el Amarillo Oro K-2R, Ácido Carmínico y Rodamina B, respectivamente; realizando un monitoreo de las soluciones cada 10 minutos durante una hora para el caso del Amarillo Oro K-2R; y cada cuatro minutos para los otros colorantes por un periodo de 24 minutos de reacción, se consiguió una degradación de 97,66%, 87,49% Y 97,46% para el Amarillo Oro K-2R, Ácido Carmínico y Rodamina B respectivamente; obteniéndose modelos matemáticos de tipo exponenciales, polinómicos de grado 5 y logísticos; producto del análisis factorial para maximizar el porcentaje de degradación se determinó que las condiciones experimentales óptimas para trabajar con los tres colorantes fueron un pH igual a 11 y una dosis de 0,3 g de ZnO para un volumen de 250 mL de colorante en solución.

Palabras clave: *Fotocatálisis, luz solar, Amarillo Oro K-2R, Ácido Carmínico Rodamina B, diseño factorial.*

ABSTRACT

The aimed of this study was to test the oxidative photocatalysis using ZnO as Photocatalyst and also the solar light in order to treat water contaminated with industrial dyes. For this purpose, several analytical techniques were validated to enable the work with the following dyes; Yellow Gold K-2R, Carminic Acid and Rhodamine B. All the methods that were tested showed a sensitive and accurate response with a linear behavior, for the three dyes. Also, the UV-B radiation in the city of Arequipa was insensibly monitored, between the 6:00 and 17:00 hours of the days chosen for the study. It was reported that the UV-B levels during those days were, high (5), very high (11) and extreme values (16) between the 12:00 and 13:00 hours. In the next step, a factorial design 2^2 with three replicates of the middle values was performed, by exposing the dye solutions with different initial concentration; 60 for the Yellow Gold K-2R, 67 for Carminic acid and 6 mgL^{-1} for Rhodamine B; monitoring the reactions every 10 minutes during one hour for the Yellow Gold K-2R; and every 4 minutes during a 24 minutes for the other two dyes used in this studies. With those results several values degradation were obtained; 97.66% for Yellow Gold K-2R, 87.49% for the Carminic Acid and 97.46% for Rhodamine B; obtaining an exponential, 5 degree polynomial and logistical-type mathematical models. Finally, a factorial analysis was used to maximize the degradation rate by determine the experimental optimal conditions to work with the three dyes which were the following: pH 11, 0.3 g dose of ZnO and a 250 mL volume of colored solution.

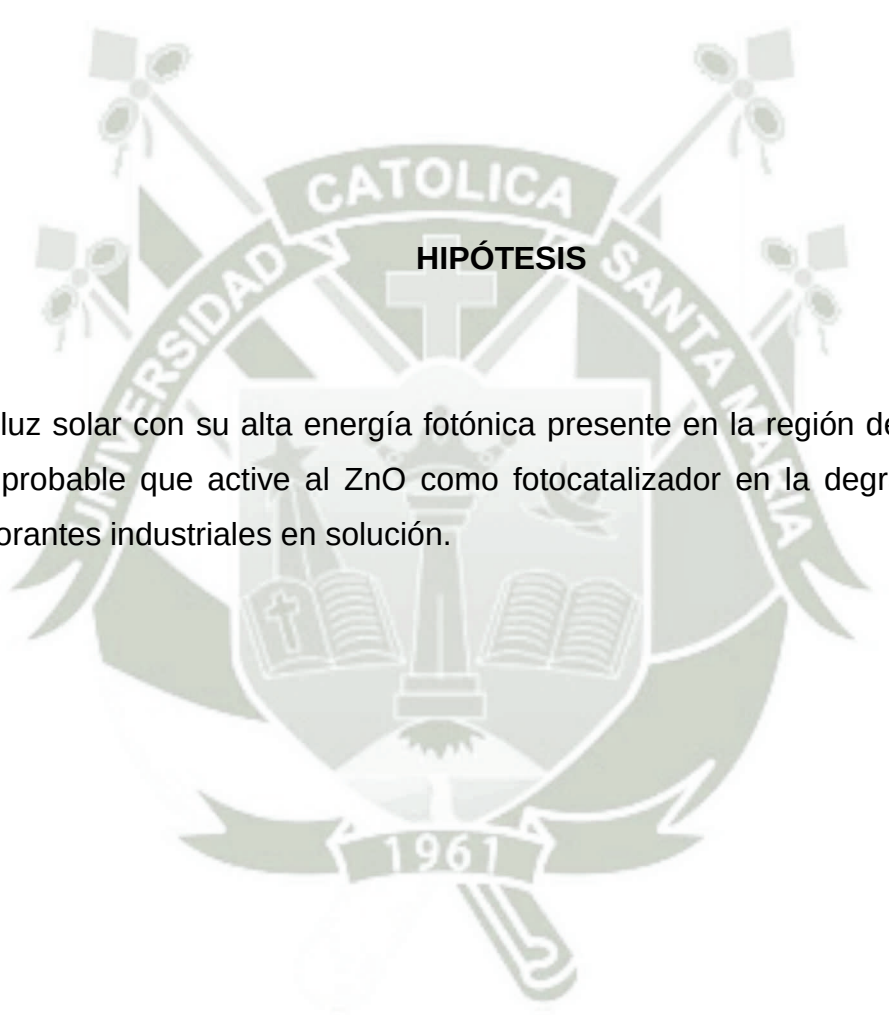
Key words: *Photocatalysis, solar light, Yellow Gold K-2R, Carminic Acid Rhodamine B, factorial design.*

INTRODUCCIÓN

El creciente desarrollo económico que viene experimentado nuestro país, particularmente en la región sur, trae consigo la apertura, desarrollo y potenciación de los distintos sectores industriales, como son la industria textilera, alimentaria y papelera. Este desarrollo, reflejado en la masificación de la producción, ocasiona el incremento de efluentes, en donde la fijación del color es una parte vital del proceso. Por lo tanto los efluentes conteniendo residuos de los colorantes empleados, constituyen un grave problema de contaminación ambiental.

La región de Arequipa, característica por la presencia de radiación solar durante todo el año, se convierte en un recurso favorable para realizar tratamientos que involucren los denominados procesos de oxidación avanzada, donde la fotocátalisis empleando óxidos metálicos, se convierte en un área de sumo interés, ya que, el Óxido de Zinc (ZnO), recurso abundante y de muy bajo costo, ofrece las condiciones necesarias para la degradación de colorantes en medio acuoso.

El color del agua, es un excelente indicador de la apariencia del agua contaminada; esta puede ser disminuida antes de que se escurra a sus aceptores finales como ríos lagos y lagunas; la presencia de colorantes; aún en pequeñas cantidades, se hacen claramente visibles y considerables en los efluentes del agua utilizada por las diferentes industrias; por lo general, el color del agua se modifica muy poco durante los tratamientos convencionales, razón por la que la aplicación de la fotocátalisis en nuestro medio, se convierte en una alternativa sumamente interesante, ya que, como se indicó anteriormente, la presencia de radiación solar durante todo el año, es una ventaja clave para conseguir la activación de fotocatalizadores como el Óxido de Zinc (ZnO) y el Dióxido de Titanio (TiO_2).



HIPÓTESIS

La luz solar con su alta energía fotónica presente en la región de Arequipa, es probable que active al ZnO como fotocatalizador en la degradación de colorantes industriales en solución.

OBJETIVOS

1. Realizar una adecuación granulométrica y caracterización fisicoquímica del ZnO a utilizar en los ensayos.
2. Validar las metodologías analíticas por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible para determinar los colorantes en estudio.
3. Desarrollar un Diseño Factorial para optimizar la influencia del pH y la cantidad de fotocatalizador.
4. Realizar una modelación matemática de las cinéticas de degradación de los colorantes en solución.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. Catálisis.

Un *catalizador* es una sustancia que participa en las reacciones químicas incrementando la velocidad de la reacción sin consumirse en el proceso.^{1,2} Una reacción en la que interviene un *catalizador* se denomina *reacción catalizada o catalítica* y al proceso se le llama *catálisis*.^{1,3}

Para comprender correctamente este proceso se deben tener en cuenta las siguientes características:

- i. Un catalizador disminuye la energía de activación de Gibbs, ya que proporciona un mecanismo diferente para ejecutar la reacción (Fig. 1.1); dicho mecanismo incrementa la velocidad y es aplicado a las direcciones de avance y de retroceso de la reacción, *al mismo tiempo*.^{2,4}
- ii. El catalizador forma un compuesto intermediario con el o los reactivos, en el paso inicial del mecanismo, siendo liberado en la formación de producto.² El catalizador no aparece en la reacción global.⁵
- iii. De manera muy independiente del mecanismo y de las energías en una reacción, un catalizador no puede afectar las entalpías ni las energías de Gibbs de los reactivos y productos; en consecuencia, los catalizadores incrementan la velocidad de acercamiento al equilibrio, pero no pueden alterar la constante de equilibrio termodinámico.^{2,3}

La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de procesos benignos con el medio ambiente, ya que empleando

catalizadores se puede lograr reacciones más eficientes y selectivas que permitan eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones tradicionales, pudiendo ser recuperados para su reutilización; así mismo se suma el hecho que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique.^{6,7}

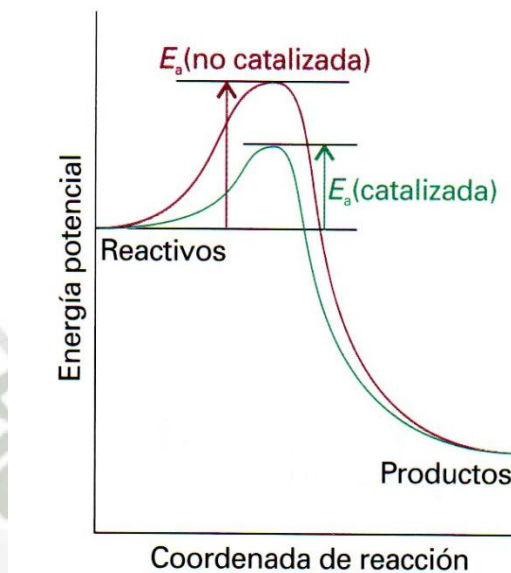


Fig.1.1.1. El catalizador proporciona una vía diferente con menor energía de activación. El resultado es un aumento en la velocidad de formación de los productos.³

1.1. Catálisis Homogénea.

En la catálisis homogénea los reactivos y el catalizador forman una sola fase, las individualidades intermediarias pueden ser conocidas más fácilmente, las velocidades de transformación son por lo general elevadas y los venenos inofensivos, adicionalmente existe un contacto íntimo entre el catalizador y las sustancias reaccionantes.^{2,3,8}

1.2. Catálisis Heterogénea.

El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción donde los reactivos y el catalizador están en fases diferentes.^{2,8}

El fenómeno de catálisis heterogénea incluye una serie de etapas como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el *contacto – reacción química* y el paso de productos a la fase líquida, la etapa más lenta impone su velocidad al conjunto de etapas.⁸

2. Fotoquímica.

Los procesos fotoquímicos implican la iniciación de una reacción química a través de la *absorción* de un fotón por un átomo o molécula.^{1,3} En estas reacciones, los fotones se pueden concebir como reactantes y el comienzo de la reacción sucede cuando se absorbe el fotón.^{1,4}

Las reacciones fotoquímicas son importantes en una gran variedad de áreas, el evento de mayor importancia de la visión implica la absorción de un fotón por el pigmento visual *rodopsina*.¹

La *fotosíntesis* implica la conversión de la energía lumínica en energía química por las plantas y bacterias; finalmente, en la atmósfera ocurren numerosas reacciones fotoquímicas que son cruciales para la vida en la Tierra.^{1,3}

2.1. Procesos fotoquímicos.

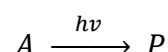
Cuando una molécula absorbe un fotón de luz, la energía contenida en el fotón se transfiere a la molécula.¹ La cantidad de energía contenida está dada por la ecuación (1) de Planck:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Dónde: h es la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s), c es la velocidad de la luz en el vacío ($3,00 \times 10^8$ m s⁻¹), ν es la frecuencia de la luz y λ es la longitud de onda correspondiente.¹

Un mol de fotones se denomina *Einstein* y la energía contenida en un Einstein de fotones es el número de Avogadro veces $E_{\text{fotón}}$. La intensidad de la luz se establece generalmente como energía por unidad de área por unidad de tiempo.^{1,9}

El proceso fotoquímico más sencillo es la absorción de un fotón por un reactante, dando como resultado la formación de un producto:^{1,9}



La velocidad de fotoexcitación del reactante estará dada por la ecuación (2):¹

$$\text{Velocidad} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{I_{\text{abs}} 1000}{l} \quad (2)$$

Dónde: I_{abs} es la intensidad de luz absorbida en unidades de Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, l es la longitud del camino en la muestra en cm y 1000 representa la conversión de cm^3 a L, de tal manera que la velocidad tenga las unidades apropiadas de M s^{-1} .¹

En la ecuación (3) se supone que el proceso de excitación del reactante ocurre a través de la absorción de un único fotón, conforme a la ley de Lambert – Beer, la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra (I_{trans}) está dada por:^{1,10}

$$I_{\text{trans}} = I_0 10^{-\varepsilon l[A]} \quad (3)$$

Dónde: I_0 es la intensidad de la radiación incidente, ε es el *coeficiente de absortividad molar* de la especie A, y $[A]$ es la concentración del reactante, así mismo se debe considerar que la absortividad molar varía con la longitud de onda de la excitación.^{1,9,10} Como $I_{\text{abs}} = I_0 - I_{\text{trans}}$,

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l[A]}) \quad (4)$$

El desarrollo en serie del término exponencial de la ecuación (4) es:

$$10^{-\varepsilon l[A]} = 1 - 2,303\varepsilon l[A] + \frac{(2,303\varepsilon l[A])^2}{2!} - \dots \quad (5)$$

Si la concentración del reactante se mantiene pequeña, solamente los dos primeros términos de la ecuación (5) son apreciables y la sustitución en la ecuación (4) da como resultado la ecuación (6):¹

$$I_{abs} = I_0(2,303)\varepsilon l[A] \quad (6)$$

La sustitución de la ecuación (6) es la expresión de la velocidad para la fotoexcitación de reactante de la ecuación (2), la integración da como resultado la ecuación (7) para [A]:^{1,4,10}

$$[A] = [A]_0 e^{-I_0(2,303)\varepsilon t} = [A]_0 e^{-kt} \quad (7)$$

La ecuación (7) presenta que la absorción de luz produce un decaimiento de la concentración de reactante consistente con un comportamiento cinético de primer orden.^{1,3,9}

La mayoría de las reacciones fotoquímicas son de primer orden en la concentración de reactante y por lo tanto siguen la ecuación (7).^{1,9} Algunas veces es más útil discutir los procesos fotoquímicos con respecto al número de moléculas como alternativa a la concentración.^{4,8} Precisamente el límite que se encuentra cuando se considera la *fotoquímica* de las moléculas individuales,¹ para este caso se dará la ecuación (8).

$$-\frac{dA}{dt} = I_0 \frac{2303\varepsilon}{N_A} A \quad (8)$$

Dónde: A representa el número de moléculas reactantes y N_A es el número de Avogadro; procediendo a integrar la ecuación (8),^{1,9} obtenemos la ecuación (9):

$$A = A_0 e^{-I_0(2,303\varepsilon/N_A)t} = A_0 e^{-I_0\sigma_A t} \quad (9)$$

Dónde: σ_A es conocida como *sección eficaz de absorción* y la constante de velocidad para la excitación, k_a , es igual a $I_0\sigma_A$ con I_0 en unidades de fotones por $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.^{1,9}

2.2. Rendimiento cuántico primario.

El rendimiento cuántico, ϕ , es definido como el número de eventos fotoquímicos que originan los productos primarios dividido el número de fotones absorbidos por la molécula en el mismo intervalo; es así, que se deduce, que el rendimiento cuántico primario es también la velocidad de los eventos primarios inducidos por radiación dividido la absorción del fotón.^{3,11}

Debido a que la velocidad de absorción del fotón es igual a la intensidad de la luz absorbida por la molécula, se da la ecuación (10).^{3,9,11}

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}}{\text{número de fotones absorbidos}} = \frac{\nu}{I_{abs}} \quad (10)$$

Una molécula que se encuentre en estado excitado, debe decaer hasta alcanzar el estado fundamental o bien formar un producto fotoquímico,³ es así, que el número total de moléculas desactivadas por medio de procesos radiantes y reacciones fotoquímicas debe ser igual al número de especies excitadas producidas por la absorción de la luz.^{3,12}

La sumatoria de los rendimientos cuánticos primarios, ϕ_i , para todos los eventos fotofísicos y fotoquímicos, i , deber ser igual a 1.³ Sin

considerar el número de reacciones que involucren al estado excitado,^{3,11} por lo tanto se deduce la ecuación (11):

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{abs}} = 1 \quad (11)$$

Se puede corroborar la relación entre las velocidades de reacción y el rendimiento cuántico primario ya establecido en las ecuaciones (10) y (11) respectivamente; si descartamos I_{abs} de la sumatoria de la ecuación (11) y la reordenamos obtenemos que $I_{abs} = \sum_i v_i$, luego de sustituir este resultado en la ecuación (11),^{3,9} se obtiene la ecuación (12):

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad (12)$$

Por lo tanto, el rendimiento cuántico primario se puede determinar a partir de las velocidades experimentales de *todos* los procesos fotofísicos y fotoquímicos que desactivan el estado excitado.³

3. Fotocatálisis.

La fotocatálisis es una reacción química inducida por la fotoabsorción de un material sólido denominado *fotocatalizador* que permanece sin sufrir cambios químicos durante y después de la reacción.¹³

3.1. Actividad fotocatalítica.

La actividad fotocatalítica se refiere a las propiedades catalíticas de los materiales en presencia de la luz, la fotocatálisis es la aceleración de la velocidad de una reacción química mediante la activación de un *catalizador* por luz ultravioleta o luz visible.¹³⁻¹⁵

En el área de la catálisis, la *actividad catalítica* suele estar asociada a un *sitio activo* para mostrar el desempeño del catalizador al convertir un sustrato en producto,¹³ tal como se presenta en la Fig. 1.2.

Teniendo en cuenta que el lado oscuro de un fotocatalizador o la suspensión generada, no están directamente implicadas en la reacción fotocatalítica; el uso del término *sitio activo* es inapropiado y por lo tanto no puede esperarse una relación entre la *actividad fotocatalítica* y los sitios activos.^{13,14}

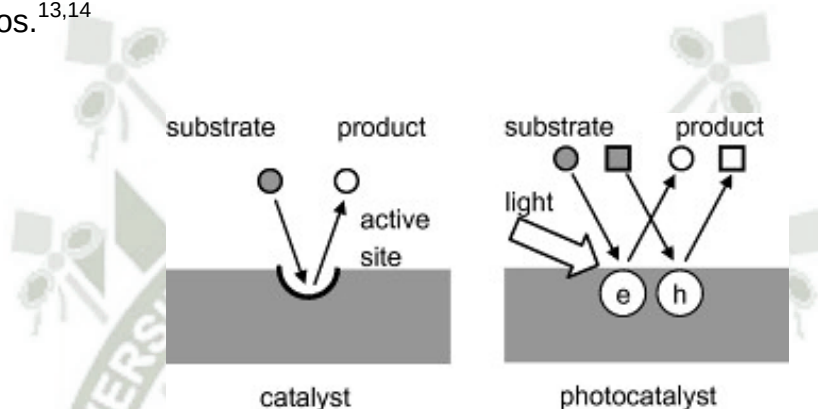


Fig. 1.2. Diferencia entre los conceptos de catalizador y fotocatalizador. Un catalizador contiene *sitios activos*, mientras que un fotocatalizador no.¹³

3.2. Fundamento de la fotocatálisis.

El principio de fotocatálisis es explicado mediante la Fig. 1.3 que es una representación esquemática de la estructura electrónica de los *semiconductores*.¹³ La absorción de fotones de energía mayor que la *banda de energía prohibida* o *gap*, promueve los electrones de la *banda de valencia* a la *banda de conducción*; por cada *electrón* (e^-) que es promovido se produce un *hueco* (h^+) en la banda de valencia.^{13,14}

Los pares de electrón–hueco (e^-h^+) fotogenerados, son portadores libres con cargas opuestas que, ante la ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns),

originando procesos de reducción y oxidación, respectivamente, de los compuestos adsorbidos a la superficie del fotocatalizador.^{16,17}

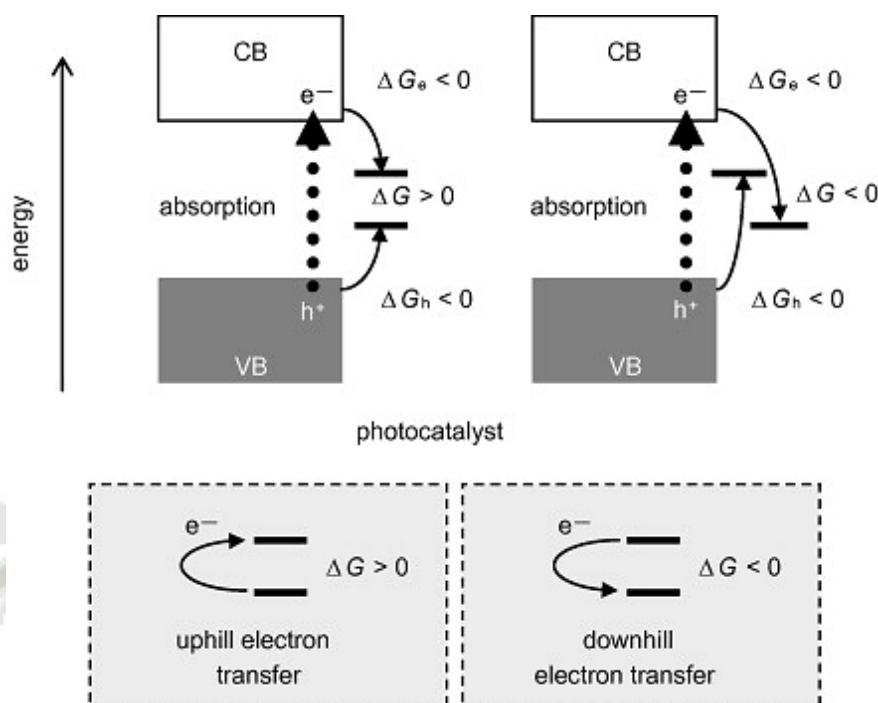


Fig. 1.3. Variación de la *energía de Gibbs* durante un proceso de fotocátalisis.¹³

La combinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico, que separa especialmente los electrones y los huecos, o también en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material.^{16,17}

Sólo los *estados superficiales* con energías dentro del *gap* influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material.¹⁶ Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor, de esta forma se sustentan los procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocátalisis heterogénea.¹⁵⁻¹⁷

3.3. Aplicaciones de la fotocatalisis.

La actividad fotocatalítica de los *semiconductores* puede utilizar la energía solar, convirtiéndola en una importante alternativa, como fuente de energía.¹⁴ Así mismo la fotocatalisis es utilizada para remediación ambiental, incluyendo la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, así como en el aire; realizándose a temperatura ambiente y sin presión.^{14,15}

Adicionalmente se han encontrado aplicaciones en los procesos de *desinfección* del agua, reduciendo considerablemente la presencia de microorganismos en agua.^{15,17,18}

La actividad fotocatalítica puede utilizarse para la producción de *Hidrógeno*, que además puede ser empleada en *pilas de combustible*.¹⁵

La posibilidad de disminuir el *dióxido de carbono* utilizando luz solar de manera similar a la que ocurre en las plantas, mejor conocida como fotosíntesis artificial, es otra importante aplicación de la fotocatalisis.^{15, 17}

4. Semiconductores.

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa; en esta interfaz existe una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, originando un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga.^{16,17}

La interfaz *semiconductor-solución acuosa* tiene como característica distintiva que la distribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la suspensión como del lado del semiconductor.¹⁶⁻¹⁸

4.1. Estructura electrónica de los semiconductores.

Los semiconductores conforman una amplia variedad de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales.^{3,16}

4.1.1. Fundamentos de la teoría de bandas.

Todo sólido está constituido por átomos, y en consecuencia por una gran conjunto de núcleos y electrones.^{2,3} En los sólidos cristalinos los átomos ocupan los nudos de un retículo cristalino, que se caracteriza por presentar una periodicidad tridimensional.^{16,19}

En los sólidos amorfos los átomos que los conforman ocupan posiciones aleatorias o a lo mucho presentan un orden de corto alcance.¹⁹ El estado estacionario de una partícula o de un conjunto de ellas se describe por medio de la ecuación de Schrödinger, presentada en la ecuación (13).

$$H\psi = E\psi \quad (13)$$

En la que H representa el operador hamiltoniano del conjunto de partículas que forman el cristal, ψ la función de onda propia del operador H , que depende de las coordenadas de los electrones y de los núcleos.¹⁹⁻²¹

La posición de electrones y núcleos se determina por medio de sus vectores de posición, que serían, $r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n$ para los núcleos.^{19,21} Por lo tanto se da la ecuación (14).

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n) \quad (14)$$

Si llamamos M_k a la masa del núcleo de un átomo k , y m a la masa de un electrón; el operador hamiltoniano de un conjunto de partículas

se puede definir reordenando que dicho operador está compuesto por un operador de energía cinética, K , y otro de energía potencial, U .^{19,21} La ecuación (15) presenta dicha afirmación:

$$H = K + U \quad (15)$$

El operador de energía cinética del sólido cristalino que se trata de describir viene dado por el operador de energía cinética de los electrones más el de los núcleos,^{20,21} tal como lo indica la ecuación (16):

$$K = - \left(\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \sum_k \frac{h^2}{8\pi^2 M_k} \Delta_k \right) \quad (16)$$

Dónde: Δ es el operador laplaciano, el cual, para el electrón i -ésimo y en el sistema de coordenadas ortogonales,¹⁹ se describe por medio de la ecuación (17).

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (17)$$

La energía potencial del sistema de núcleos y electrones que forman el cristal está conformada por tres términos:¹⁹

- i. La energía potencial de interacción de los electrones de dos en dos entre sí,^{19,21} la ecuación (18) presenta dicha afirmación.

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (18)$$

Dónde: ϵ es la constante dieléctrica del cristal y ϵ_0 la permisividad del vacío. Este término indica la suma de

todas las interacciones repulsivas colombianas que se ejercen los diferentes electrones tomados de dos en dos entre sí.¹⁹

- ii. La energía potencial de interacción entre los núcleos de dos en dos entre sí,¹⁹ la ecuación (19) presenta dicha afirmación.

$$\frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |R_k - R_l|} \quad (19)$$

Dónde: Z_k y Z_l representan los números atómicos, es decir, el número de protones en el núcleo de los átomos k y l , respectivamente.¹⁹

Este término expresa la energía de repulsión culombiana que se produce entre dos núcleos distintos de los átomos que conforman el retículo cristalino, la sumatoria se extiende de dos a dos, al conjunto de los núcleos de los átomos que conforman la red cristalina.^{19,20}

- iii. La energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos,²⁰ presentada en la ecuación (20)

$$-\frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - R_k|} \quad (20)$$

El término negativo es la expresión analítica de la energía de atracción culombiana entre electrones y núcleos.¹⁹⁻²¹

Sustituyendo las expresiones para las energías cinética y potencial del conjunto, se tiene la ecuación de Schrödinger descriptiva del sólido cristalino,^{19,21} la ecuación (21) muestra dicha afirmación.

$$\left[\begin{aligned} & - \left(\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + \sum_k \frac{h^2}{8\pi^2 M_k} \Delta_k \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |R_k - R_l|} \\ & - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{Z_k e_0^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |r_i - R_k|} \end{aligned} \right] \psi = E\psi \quad (21)$$

Dónde; como se indicó anteriormente, la función de onda, ψ , depende de las coordenadas de posición de todas las partículas, tal como lo señala la ecuación (14),²¹ dicha función de onda, para que cobre sentido físico, tiene que ser finita,²⁰ uniforme en todo el espacio y continua, esta afirmación no se cumple para cualquier valor de energía, sino para aquellos valores de E que son soluciones de la ecuación (13) de Schrödinger.¹⁹

Estos valores de E (valores propios), que resultan las soluciones de dicha ecuación, vienen a determinar los niveles de energía para los electrones en el cristal, también llamado *espectro energético del sólido*.¹⁹

Sin embargo, a la hora de intentar encontrar la solución de la ecuación (21), debemos tener en cuenta que el número de variables independientes de esta ecuación, es del mismo orden que el de partículas que conforman el cristal (es decir, del orden de 10^{23} cm^{-3}).¹⁹⁻²¹

Por esta razón, la resolución rigurosa de la ecuación (21) no ha podido ser llevada a cabo hasta el momento; por lo tanto, se recurre a buscar soluciones aproximadas, como las adiabáticas y de valencia y las monoeléctricas.^{20,21}

4.1.2. Estructura de bandas.

Los semiconductores de importancia en fotocátalisis son sólidos (por lo general óxidos), donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita.¹⁶ El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, llegando a extenderse por toda la red; entonces resulta una configuración de estados *deslocalizados* muy cercanos entre sí, que originan *bandas* de estados electrónicos permitidos.^{13,16}

La construcción de la configuración electrónica se representa en la Fig. 1.2, entre las bandas, existen intervalos de energía en los cuales no existen estados electrónicos *permitidos*; cada uno de estos intervalos es una *banda de energía prohibida* o simplemente *gap*.^{3,16}

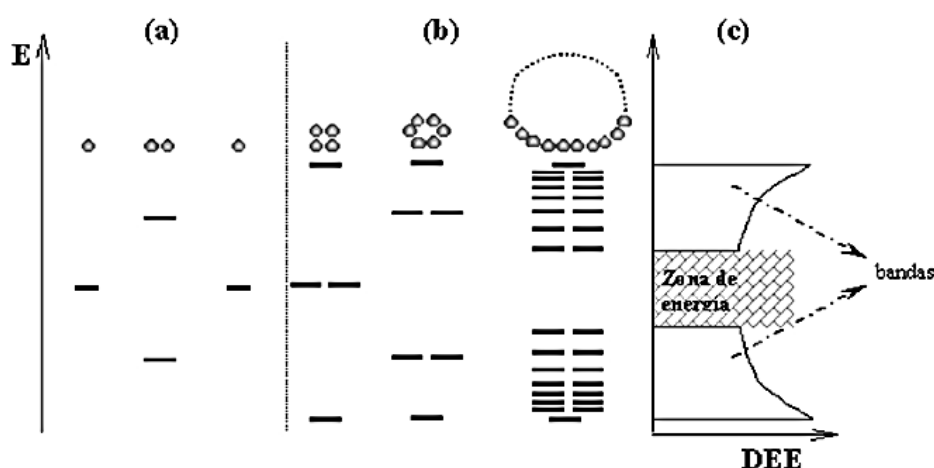


Fig. 1.2. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos.

(a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; **(b)** cadenas de 4, 6 y N átomos.

(c) densidad de los estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.¹⁶

Para los fines de la fotocátalisis, las bandas que limitan el *gap* de interés son la *banda de valencia* (BV), de menor energía y la *banda de conducción* (BC), de mayor energía.²¹ Ambas bandas surgen del

solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia, y dependiendo de su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos *HOMO* y los niveles desocupados más bajos *LUMO*.^{13,16}

Existen tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados. La función DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.¹⁶

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_f , quedando los estados con energía mayor que E_f desocupados, como se esquematiza en la Fig. 1.3.^{16,19}

La energía de Fermi, E_f , coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_f y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_f + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura).^{16,19,21}

La posición de la energía de Fermi, respecto a las bandas de valencia y de conducción, hace la distinción entre metales, semiconductores y aislantes; para los primeros, E_f cae dentro de la banda de conducción y para los semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida, denominada, E_g .^{3,16,19}

En el caso de los semiconductores E_g es lo suficientemente pequeño como para que sea posible excitar electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción.^{16,21,22}

La conductividad se encuentra directamente relacionada con la existencia de los portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, tal como se indica en la Fig. 1.3. (a); en el caso de los semiconductores, los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, tal como lo indica la Fig. 1.3. (d).

Los electrones (e^-) y huecos (h^+), poseen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de los (e^-) aumenta hacia arriba; por lo tanto, la energía de los (h^+) aumenta hacia abajo.

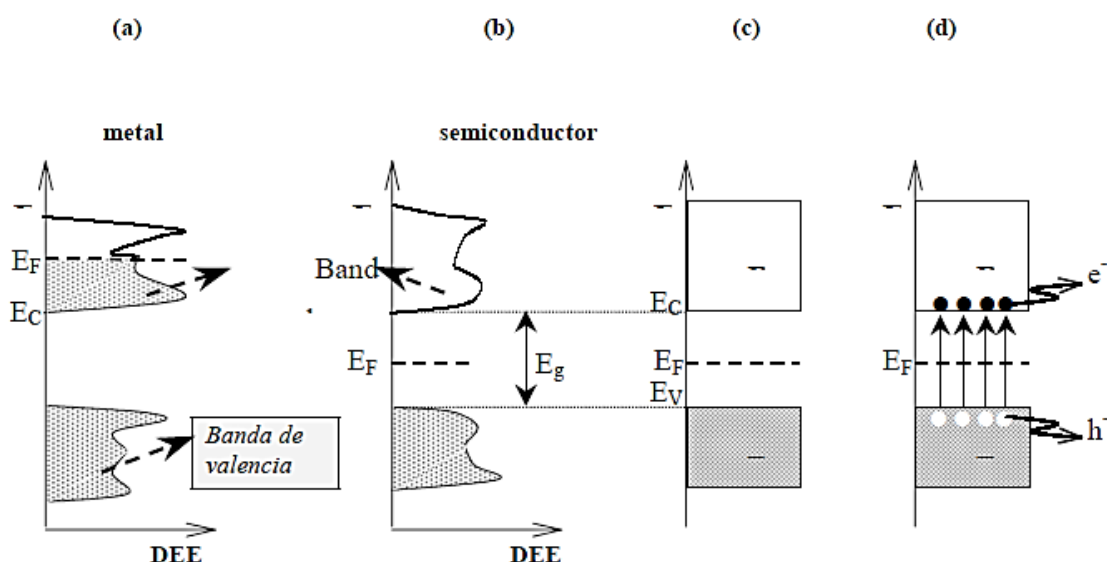


Fig. 1.3. Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K para un metal **(a)** y para un semiconductor intrínseco **(b)**. Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K **(c)** y a T 0 K. El grisado indica los estados ocupados por electrones; E_f es la energía de Fermi.¹⁶

4.1.3. Estados localizados por impurezas y vacancias.

La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo cada 10^9 átomos del huésped introduce niveles localizaos cuya energía cae dentro del *gap*,¹⁶ tal como lo indica la Fig. 1.4.

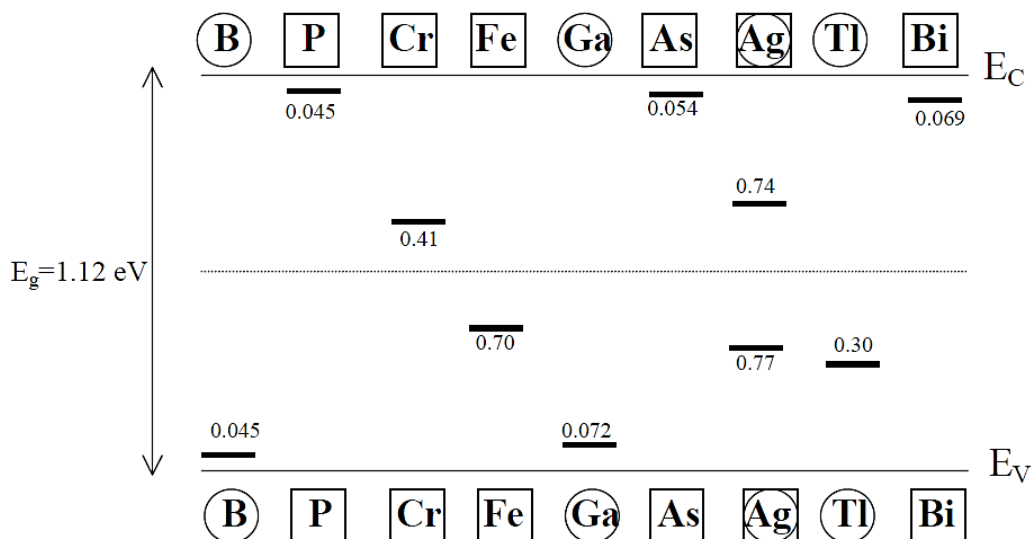


Fig. 1.4. Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1,12 \text{ eV}$). La línea punteada indica la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos insertos en círculos son aceptores y los recuadros son donadores.¹⁶

Los (e^-) en exceso de átomos donadores se encuentran en estados localizados con energía E_d , próxima al fondo de la banda de conducción; dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo (e^-) a la banda de conducción.¹³ La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de (e^-) en la banda de conducción ($n \gg n_i \gg p$).¹⁶

En los semiconductores de tipo n , los portadores de carga son mayoritariamente electrones; de forma similar, las impurezas aceptoras, carentes en (e^-),³ respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a , próxima a E_v .^{3,16}

Estos átomos pueden reducirse tomando (e^-) de la banda de valencia e incrementando la densidad de huecos (por lo tanto disminuye la concentración de (e^-)), en la banda de valencia ($p \gg p_i = n_i \gg n$); en los semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.^{3,16,19} La Fig. 1.5 presenta lo anteriormente descrito.

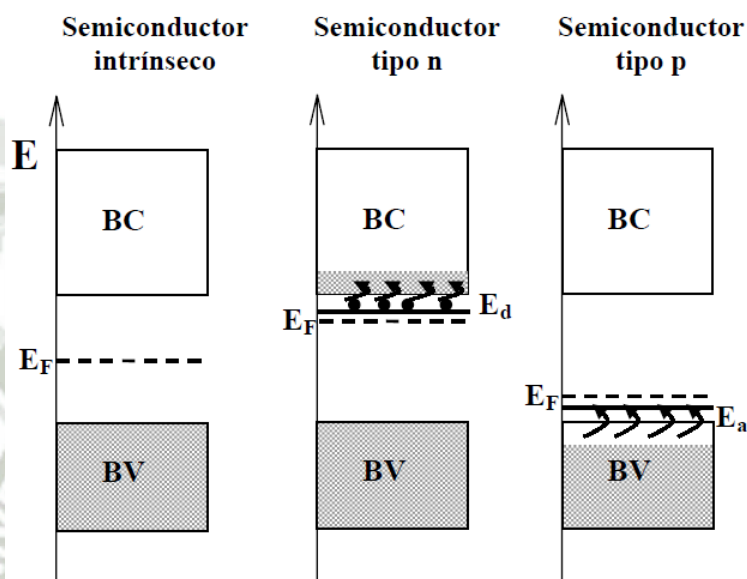


Fig. 1.5. Posición del nivel de Fermi y densidad de los estados ocupados para semiconductores de; tipo *intrínseco*, tipo *n* y tipo *p*.^{3,16}

La posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de (e^-) y (h^+), es decir, del dopaje del semiconductor.^{3,16,19}

La densidad típica de portadores para los semiconductores varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponden a niveles de Fermi, E_f , ubicados a 0,04 – 0,25 eV por encima (semiconductores tipo *p*) o por debajo (semiconductores tipo *n*) de la banda de energía más próxima.^{3,16, 19}

En un semiconductor de tipo n con todas las impurezas donadoras ionizadas, la concentración de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a las impurezas.^{3,16}

4.2. Semiconductores con actividad fotocatalítica.

La Fig. 1.6 presenta de forma esquemática el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores (considerando el tipo de dopado cuando corresponde), en contacto con una solución que contiene la cupla ($H^+ / \frac{1}{2} H_2$) en condiciones normales (ENH); asimismo se muestra los potenciales redox de algunas cuplas usuales en solución acuosa.^{16,24}

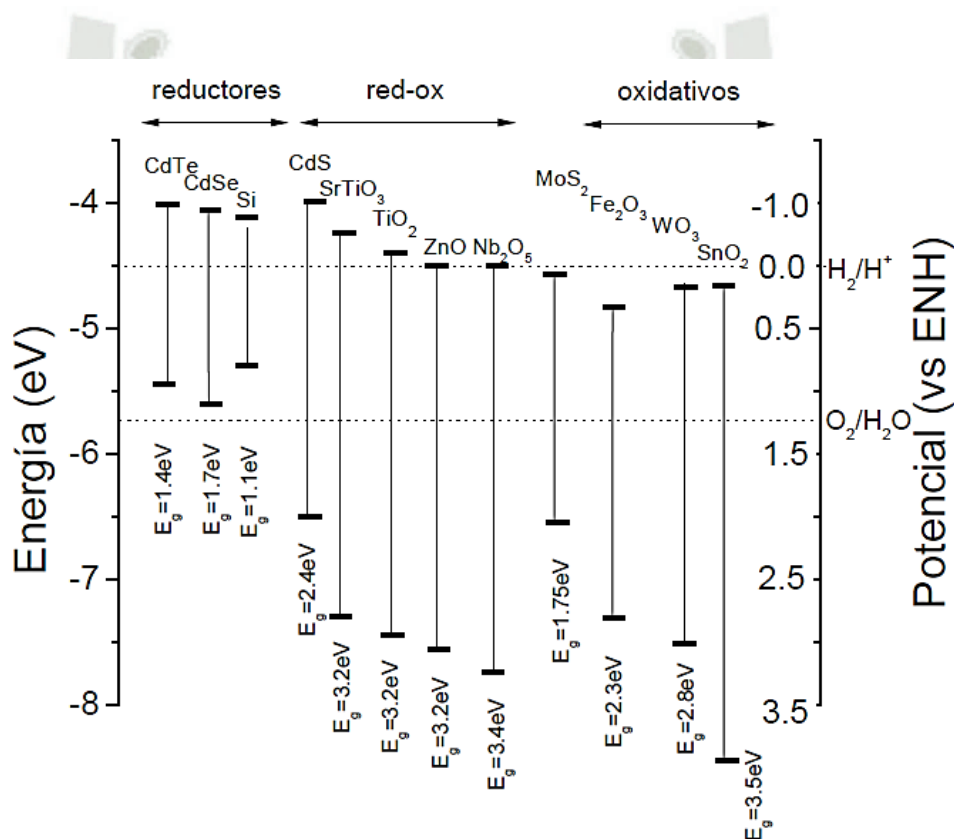


Fig. 1.6. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.²⁴

El potencial de reducción de los (h^+) generados en la *banda de valencia* de los semiconductores de banda prohibida ancha (ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃), es termodinámicamente adecuado para oxidar cualquier molécula orgánica; al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u otros oxidantes moderados.^{16,24}

Esta propiedad es la base fundamental de la fotocatálisis; por lo general, la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es muy lenta, a pesar de ser termodinámicamente factible. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semirreacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el (h^+) y la reducción del oxidante por el (e^-).^{16,22,23}

4.2.1. Óxido de Zinc (ZnO).

El ZnO, se ha considerado un semiconductor importante para realizar procesos de fotocatálisis, debido a su banda ancha *gap* (3,2 eV) y energía de enlace de gran excitación (60 meV), es así que el ZnO viene siendo ampliamente investigado para la remoción de contaminantes de agua, aire y desinfección microbiana.^{25,26}

Cuando el ZnO absorbe fotones con igual o mayor energía que su *gap*, se forman pares de (e^-) – (h^+) para inducir reacciones *redox* en su superficie.²⁶ Un radical *hidroxilo* ($\cdot OH$) es generado mediante un proceso oxidativo, cuando un (h^+) reacciona con una molécula de agua o iones hidróxido en la superficie de la partícula; un electrón puede reaccionar con oxígeno molecular para generar un radical superóxido ($O_2\cdot^-$) a través de un proceso reductivo; el oxígeno singlete se produce, sobretodo, indirectamente de la solución acuosa de los radicales superóxido.^{25,26}

Los radicales hidroxilo y el oxígeno singlete son oxidantes fuertes y no selectivos que pueden degradar cualquier tipo de molécula orgánica.²⁷ La Fig. 1.7 presenta el mecanismo de fotocatálisis del ZnO.²⁸

Dentro de las principales ventajas que presenta el ZnO como fotocatalizador, se encuentran; su bajo costo, alta fotosensibilidad y prácticamente nula toxicidad.²⁵

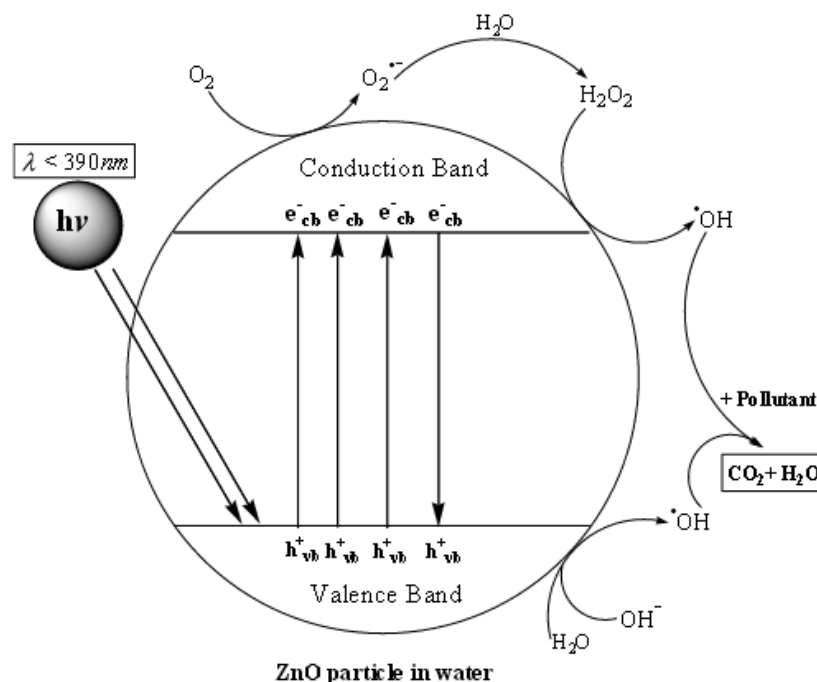


Fig. 1.7. Mecanismo general de la fotocatalisis del ZnO.²⁸

5. La luz solar.

La energía que recibe la Tierra procede del Sol; el hecho de que la temperatura del planeta permanezca constante indica que la Tierra recibe energía solar, pero, que a su vez, emite energía al espacio, estableciendo un *balance de energía* en el que la atmósfera juega un papel fundamental, debido a que controla la cantidad de radiación solar que llega a las superficie terrestre y la cantidad de radiación que la Tierra emite al espacio.^{29, 30}

El flujo energético que alcanza la atmósfera es de 1340 W m^{-2} ; prácticamente la mitad de la radiación solar que alcanza la atmósfera es absorbida por los gases atmosféricos o reflejada hacia el espacio antes de que alcance la superficie terrestre.²⁹ La radiación solar que finalmente llega a la corteza terrestre es en su mayor parte absorbida, y posteriormente emitida en forma de radiación infrarroja, lo que mantiene la temperatura del planeta.^{29,30}

La radiación solar está conformada por *fotones* de variada energía, es decir, abarca un rango de longitudes de onda (λ) muy amplio que se conoce como el *espectro electromagnético de la luz solar*.¹⁰ La energía (E) y la longitud de onda (λ) están relacionadas a través de la ecuación (1), por lo que las longitudes de onda más cortas son también las más energéticas.¹⁰

Como se indica en la Fig. 1.8, la radiación solar abarca todo el espectro electromagnético, aunque la mayor parte de la energía que alcanza la superficie terrestre se concentra en la región de 380 – 800 nm.^{29,30} Esta estrecha franja del espectro se denomina *región del visible*.^{10,29} Las radiaciones comprendidas entre 200 – 800 nm, es decir, la *región ultravioleta* (UVC, UVB, UVA) y la región visible; interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista medioambiental.^{29,30}

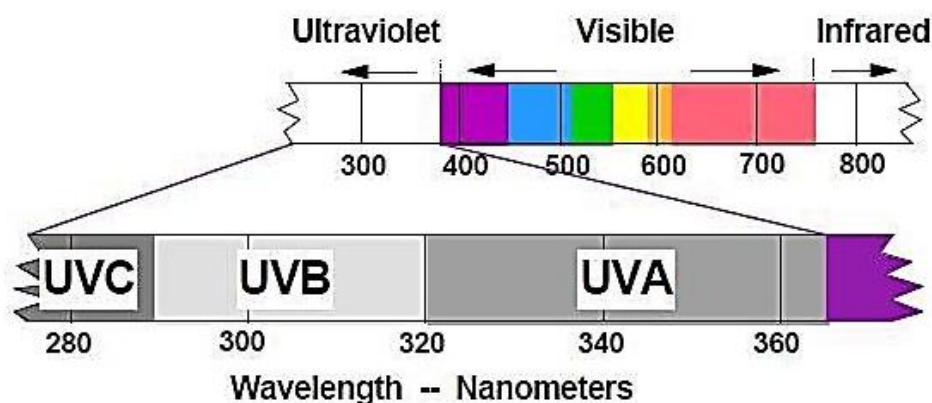


Fig. 1.8. Espectro electromagnético de la luz solar.

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y de costo cero que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos como los semiconductores para producir proceso de fotocatalisis; la interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde esta interactúa con un fotón generando moléculas en estado excitado,^{14,31} tal como se explicó en el apartado 2.1.

6. Colorantes industriales.

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso utilizadas para impartir, preservar o potenciar el color o el sombreado de un producto.³² Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales:³³

- i. El *cromóforo*, que es el grupo responsable de la absorción de la luz, confiriéndole la propiedad de color a cada molécula.³³
- ii. Los *auxocromos*, que le dan afinidad por la fibra y en algunas ocasiones intensifican el color.³³
- iii. El *solubilizador*, que le confiere afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones como: Na^+SO_3^- , NH_3^+Cl^- .³³

Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente, siendo muy utilizados en la industria textil, papelera, farmacéutica y alimentaria.^{33,34}

6.1. Colorantes tipo Azo.

Los colorantes azoicos son compuestos químicos que contienen el grupo funcional $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$; donde R y R' son grupos arilo. Debido a la deslocalización de los electrones a través del grupo $\text{N}=\text{N}$, estos compuestos adquieren colores vivos como rojo, naranja o amarillo.³⁵

El color es dependiente del *cromóforo* y del *grado de conjugación*; dependiendo del número de grupos azo en la molécula; los colorantes se clasifican en mono, di y triazo.³⁶

Los colorantes presentan un mayor consumo son los monoazo, debido a que son utilizados para teñir fibras naturales como algodón, lana y sintéticas como la poliamida (nylon).^{35,36}

La Fig. 1.9 presenta la estructura del colorante C.I. *Drimaren* Amarillo Oro K-2R que pertenece a la familia de los colorantes monoazo.³⁷

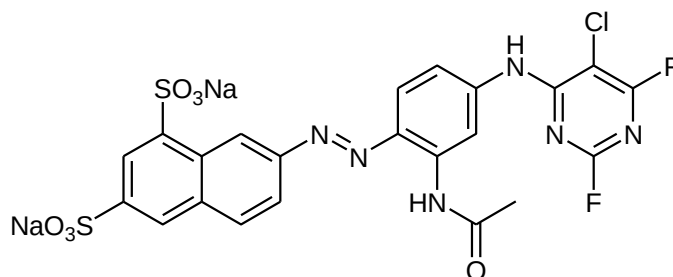


Fig. 1.9. Estructura del Amarillo Oro K-2R.³⁷

Los colorantes azoicos generalmente están unidos a las fibras textiles a través de enlaces secundarios;³⁵ los colorantes *reactivos* contienen grupos activos para unirse químicamente a los textiles; por ejemplo el cloro, sustituido en el anillo pirimidina, o los grupos sulfonato y sulfatoetil.^{35,36}

6.2. Colorantes tipo Antraquinona.

Los colorantes antraquinónicos son todos aquellos que contienen la siguiente estructura (Fig. 1.10).³⁸

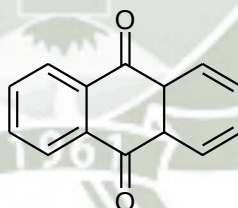


Fig. 1.10. Estructura del grupo *antraquinona*.

Dentro de los colorantes de mayor interés, se encuentran el extracto de cochinilla (*Dactylopius coccus*) y su colorante relacionado; el Ácido Carmínico.³⁹ La cochinilla seca contiene entre 17 y 24 % de Ácido Carmínico; durante el siglo pasado, el principal centro de producción fueron las Islas Canarias, pero actualmente se obtiene principalmente del Perú y de otros países americanos.⁴⁰

La estructura del Ácido Carmínico (Fig. 1.11) consiste en un cromóforo de antraquinona, un residuo de glucosa y un grupo carboxilo, de esta forma el Ácido Carmínico presenta una buena solubilidad en agua. Debido a su grupo carboxilo, es un ácido débil por lo que su equilibrio de disociación, depende circunstancialmente del pH de la solución acuosa en la que se encuentre.^{38,40}

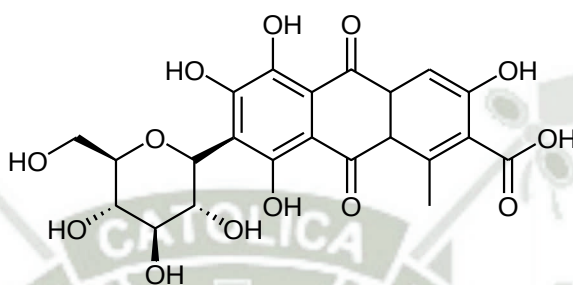


Fig. 1.11. Estructura del Ácido Carmínico.

El Ácido Carmínico, es probablemente el colorante con mejores características tecnológicas de entre los naturales, confiriendo a los alimentos un color rojo muy agradable, utilizándose en conservas vegetales y mermeladas (hasta 100 mg/kg), helados productos cárnicos y lácteos, como el yogurt y el queso fresco (20 mg/kg de producto) y bebidas tanto alcohólicas como no alcohólicas.⁴¹

Su código como aditivo alimentario es el E-120.³⁸

6.3. Colorantes tipo Xanteno.

Los colorantes derivados del xanteno son todos los que poseen la siguiente estructura (Fig. 1.12).³⁸

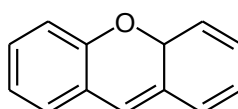


Fig. 1.12. Estructura del *xanteno*.

Dentro de los derivados del xanteno, encontramos varias familias,⁷ siendo una de las más importantes la de las rodaminas, en la cual se incluye la Rodamina B, también conocida con los nombres de D&C Red N° 19; C.I. Violeta básico 10.^{7,38} La Fig. 1.13 presenta su estructura molecular.

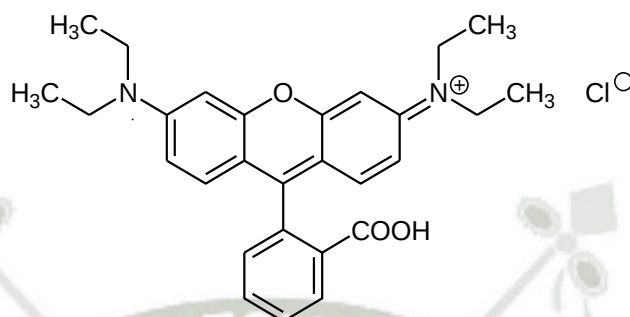


Fig. 1.13. Estructura de la Rodamina B.

La Rodamina B es un colorante básico, altamente soluble en agua y en alcohol; muy utilizado en la industria papelera, textil, del cuero, del yute, farmacéutica y alimentaria.⁴² Asimismo se utiliza como colorante trazador en el agua para determinar los volúmenes, tasas de flujo y direcciones de flujo y transporte.⁴³

7. Cinética química.

Las velocidades de las *reacciones químicas* constituyen el campo de estudio de la *cinética química*; de forma experimental se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura, presión y de las concentraciones de las especies implicadas.^{4,9}

La presencia de un *catalizador* o de un *inhibidor* puede cambiar la velocidad en varias potencias de diez.^{3,9} A partir del estudio de la velocidad de una reacción y de su dependencia de todos estos factores, se puede aprender mucho acerca de las etapas detalladas por medio de las que los reactivos se convierten en productos.⁹

CAPÍTULO II

MATERIAL Y MÉTODOS

1. Materiales, Reactivos y Equipos.

Para la realización del presente trabajo de investigación, se utilizó agua destilada ($1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 20°C). Óxido de Zinc (ZnO) de la casa Sigma Aldrich. Hidróxido de Sodio, Ácido Sulfúrico, todos de calidad p.a. o mejor. El colorante monoazo *Drimarem* Amarillo Oro K-2R fue gentilmente proporcionado por el Ing. Fredy Molina Rodríguez de la empresa textilera Franky & Ricky de Arequipa, y cuya estructura se presenta en la Fig. 2.1.

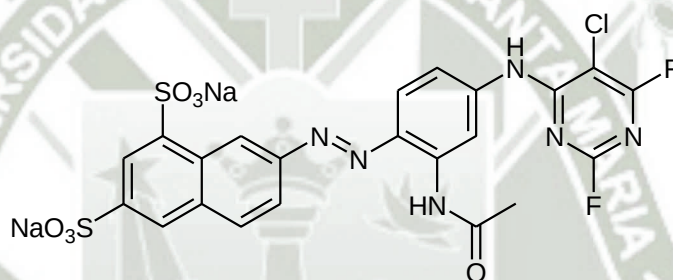


Fig. 2.1. Estructura del Amarillo Oro K-2R.³⁷

El Ácido Carmínico fue proporcionado por el Dr. José Villanueva Salas, coordinador del Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio, de la Universidad Católica de Santa María, Arequipa; la estructura del Ácido Carmínico se presenta en la Fig. 2.2.

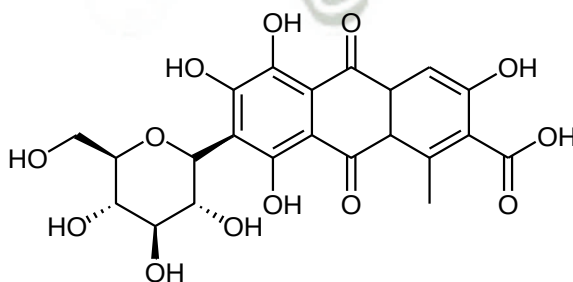


Fig. 2.2. Estructura del Ácido Carmínico.

La Rodamina B fue adquirida de la casa ICN Biomedicals, su estructura se presenta en la Fig. 2.3.

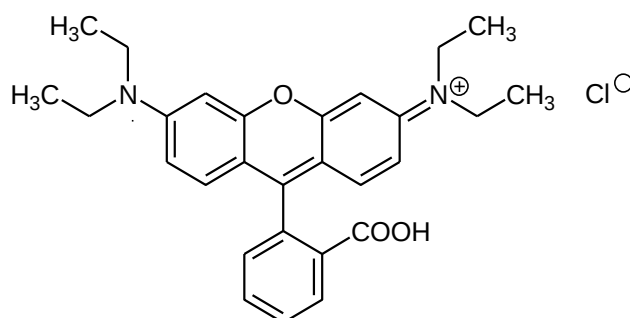


Fig. 2.3. Estructura de la Rodamina B.

Para la caracterización fisicoquímica del ZnO se utilizó un microscopio de barrido electrónico, *Philips*, modelo SEM XL20, para las determinaciones espectrofotométricas se utilizó un espectrofotómetro Cary 60 UV-V de Agilent Technologies. Para la comprobación del pH de las distintas soluciones de los colorantes, se utilizó un pH-metro de la casa *Metrohm*; así mismo para realizar la medición de los volúmenes de las soluciones preparadas, se emplearon pipetas volumétricas, buretas y micropipetas del rango adecuado.

Para realizar el tratamiento estadístico de los datos obtenidos, se utilizó los software estadísticos Statgraphics Centurion XVI.II y Microsoft Excel 2010; para la presentación y elaboración de los distintos gráficos se empleó el software Origin Pro 9.0.

2. Metodología.

2.1. Adecuación de la granulometría del ZnO.

Para la obtención de un tamaño de partícula uniforme, se pasó el ZnO a través de un tamiz número 200, luego se secó en una estufa a 120 °C por un periodo de 5 horas, seguidamente se le colocó en un desecador durante 2 horas.⁴⁴

2.2. Caracterización fisicoquímica del ZnO.

La muestra de ZnO previamente tamizada, fue enviada al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional de San Agustín, el cual cuenta con un microscopio de barrido electrónico, *Philips*, modelo SEM XL20, equipado con detector de electrones secundarios, retrodispersado y microanalizador EDAX DX-4i.⁴⁴

2.3. Preparaciones de soluciones stock.

Para la preparación de una solución stock de 100 mg L⁻¹ de Drimarem Amarillo Oro K-2R, se procedió a pesar 100 mg del colorante en un pesafiltros; haciendo uso de una balanza analítica Ohaus Pioneer PA-214, previamente verificada; inmediatamente se transfirió su contenido a una fiola de 1L de capacidad, disolviendo el contenido con 500 mL de agua destilada, llevando seguidamente la fiola a un baño de ultrasonido Ultrasons JP Selecta por espacio de 5 minutos, finalmente se enrazó tapo y guardo adecuadamente para su posterior uso.

Para preparar la solución stock de 100 mg L⁻¹ de Ácido Carmínico, se procedió de manera similar a lo indicado para el colorante Drimarem Amarillo Oro K-2R, por tratarse de la misma concentración.

De forma análoga para realizar la preparación de una solución stock de 10 mg L⁻¹ de Rodamina B, se pesó 10 mg del colorante en un pesafiltros, utilizando la balanza anteriormente citada, seguidamente se transfirió el contenido a una fiola de 1L, añadiendo 500 mL de agua destilada y llevándola por espacio de 5 minutos al baño de ultrasonido para finalmente enrazarla, homogenizarla, taparla y rotularla adecuadamente para su posterior utilización.

2.4. Preparación de las gráficas de calibración y determinación de longitud de onda de máxima absorción.

De la solución stock de 100 mg L⁻¹ del Drimarem Amarillo Oro K-2R, se tomó 7 fioles de 10 mL para la preparación de 7 soluciones estándar por dilución con agua destilada; Para realizar los cálculos respectivos se utilizó la ecuación (22).

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2 \quad (22)$$

Dónde: Los términos del lado izquierdo (V_1 y C_1) son el volumen y concentración de la solución concentrada; los términos de la derecha (V_2 y C_2) hacen referencia a la solución diluida.¹⁰

La Tabla 1 presenta las soluciones a ser preparadas para la elaboración de la gráfica de calibración.

Tabla 1. Soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibración del Drimarem Amarillo Oro K-2R.

Nº estándar	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)	Concentración (mg L ⁻¹)
1	1	10	10
2	2	10	20
3	3	10	30
4	4	10	40
5	5	10	50
6	6	10	60
7	7	10	70

Una vez preparadas las soluciones estándar se llevaron al baño de ultrasonido por espacio de 5 minutos, seguidamente empleando un espectrofotómetro Cary 60 UV-V, se realizó un barrido espectral entre 800 y 200 nm, para determinar la *longitud de onda de máxima absorción*, haciendo uso de la solución estándar N° 4.

Finalmente se leyó las absorbancias de las soluciones a la longitud de onda encontrada; utilizando como blanco agua destilada, para así encontrar la pendiente y ordenada en el origen de la gráfica de regresión lineal preparada, dicho procedimiento se realizó por triplicado

Para la preparación de las soluciones estándar del Ácido Carmínico se partió de la solución stock de 100 mg L^{-1} , procediendo de forma similar a lo indicado para el colorante Drimarem Amarillo Oro K-2R, la Tabla 2 resume el procedimiento.

Tabla 2. Soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibración del Ácido Carmínico.

Nº estándar	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)	Concentración (mg L^{-1})
1	1	10	10
2	2	10	20
3	3	10	30
4	4	10	40
5	5	10	50
6	6	10	60
7	7	10	70

Procediendo de forma análoga a la metodología señalada para el anterior colorante, se determinó la longitud de onda de máxima absorción y se preparó la gráfica de calibración por triplicado; empleando agua destilada como blanco.

Asimismo, para la preparación de las soluciones estándar de la Rodamina B, a partir, de la solución stock de 10 mg L^{-1} , se procedió de manera similar a lo señalado para el colorante Drimarem Amarillo Oro K-2R.

La Tabla 3 resume la metodología para elaborar la gráfica de calibración.

Tabla 3. Soluciones estándar para la elaboración de la gráfica de calibración de la Rodamina B.

N° estándar	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)	Concentración (mg L ⁻¹)
1	1	10	1
2	2	10	2
3	3	10	3
4	4	10	4
5	5	10	5
6	6	10	6
7	7	10	7

Siguiendo la metodología indicada para el Drimarem Amarillo Oro K-2R, se determinó la longitud de onda de máxima absorción y la gráfica de calibración, utilizando como blanco agua destilada, y realizando el procedimiento por triplicado.

2.5. Validación de los métodos analíticos.

Para la validación de los métodos analíticos de los 3 colorantes, se analizaron los siguientes parámetros:

- ▣ Linealidad
- ▣ Precisión
- ▣ Límite de detección
- ▣ Límite de cuantificación

2.5.1. Linealidad.^{45,46,48}

La linealidad es la capacidad del método para proporcionar resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango definido.⁴⁵ El rango se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior de analito para el cual se ha demostrado la correcta linealidad del método descrito.⁴⁵

Para estos casos, se supone, que la gráfica de calibración toma la forma algebraica de la ecuación (23).^{45,46,47}

$$y = a + bx \quad (23)$$

Dónde: y es la absorbancia (Abs), x la concentración (en mg L^{-1}), a es la ordenada en el origen y b el valor de la pendiente.

Es de suponerse que existe una relación lineal entre la señal del analito (*absorbancia*) y y la concentración (mg L^{-1}) x , basándose en el *método de los mínimos cuadrados*, para calcular la mejor recta, a través de los puntos de la gráfica de calibrado, cada uno de los cuales aporta un error experimental.

Para calcular la pendiente de la recta, se utilizó la ecuación (24).

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad (24)$$

De forma similar se empleó la ecuación (25) para calcular la ordenada en el origen.

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad (25)$$

Resultando b y a los estimadores de la pendiente y la ordenada en el origen respectivamente; n es el número de mediciones, x_i la concentración y finalmente y_i el valor medido en el ensayo. De manera independiente a la apariencia que cobre la recta, resulta de utilidad evaluar los estimadores de la regresión en un intervalo de confianza dado ($p = 0,05$). La ecuación (26) calcula el coeficiente de correlación r .^{45,46,48}

$$r = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sqrt{\left(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}\right) \left(\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n}\right)}} \quad (26)$$

Si el valor de r es 1 indica una recta perfectamente lineal, si r adquiere el valor de -1, se trata de una recta perfectamente lineal de pendiente negativa, y si r es igual a 0, no existe correlación entre x e y . Generalmente, en la práctica analítica, r es mayor a 0,99, siendo poco comunes los valores menores a 0,90; sin embargo, el mejor indicador del modelo de regresión lineal es un test estadístico, calculando el valor de t .⁴⁶

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (27)$$

El valor de t calculado; se comparó, con el valor t de tablas a dos colas y $(n-2)$ grados de libertad, a un nivel de significancia deseado. La hipótesis nula para este caso es que no existe correlación lineal entre x e y .

Resulta muy interesante calcular el *error típico estándar* ($S_{y/x}$) que estima los errores aleatorios en la dirección de y .

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} \quad (28)$$

Empleando la ecuación (29) se calculó la desviación estándar de la pendiente.

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (29)$$

El valor encontrado de S_b se empleó para calcular los límites de confianza en la pendiente.

$$b = b \pm t_{(n-2)} \cdot S_b \quad (30)$$

Dónde t es para $(n - 2)$ grados de libertad, a un nivel de confianza deseado.

Por otro lado, el límite de confianza para la ordenada en el origen, se calculó en función de, la ecuación (31).

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (31)$$

Los límites de confianza vienen dados por la ecuación (32).

$$a = a \pm t_{(n-2)} \cdot S_a \quad (32)$$

Dónde t es para $(n - 2)$ grados de libertad, a un nivel de confianza deseado.

2.5.2. Precisión.^{45,46,48}

La precisión expresa el grado de concordancia (grado de dispersión) entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea en las condiciones prescritas.⁴⁵

El fin de este estudio es conocer la variabilidad o el *más – menos* del método de ensayo, resultando debido a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo.⁴⁵ La precisión de un método analítico se expresa generalmente con el coeficiente de variación (CV) de una serie de medidas y se calcula matemáticamente de la siguiente manera:^{45,46,48}

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (33)$$

Dónde: s es la desviación estándar, $\bar{x}$ es la media aritmética de los resultados.

Para la determinación espectrofotométrica del colorante Drimarem Amarillo Oro–K2R, se procedió a tomar las solución estándar de 50 mg L⁻¹, procediendo a prepararla por tres veces y realizando una lectura por triplicado

Asimismo para el Ácido Carmínico, se procedió a preparar por tres veces la solución estándar correspondiente a la concentración de 40 mg L⁻¹.

Finalmente para el caso de la Rodamina B, se preparó la solución estándar de 4 mg L⁻¹, por tres veces y leyéndolas por triplicado.

2.5.3. Límite de detección.^{45,46,48}

El límite de detección (LOD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente de la señal del *blanco* o *ruido de fondo*.^{46,48}

La ecuación (34) presenta la forma de calcular el límite de detección:

$$LOD = \frac{y_B + 3S_{y/x}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (34)$$

Cabe resaltar que el límite de detección se estimó a partir de las gráficas de regresión obtenidas para cada uno de los colorantes en estudio; determinando la pendiente de las gráficas de calibración, realizadas previamente por triplicado; extrapolando la respuesta a concentración cero, obteniendo 3 estimados de la respuesta para el blanco.

2.5.4. Límite de cuantificación.^{45,48}

Se entiende por límite de cuantificación (LQD) a la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada precisión y exactitud.⁴⁵

La ecuación (35) es utilizada para calcular el límite de cuantificación.

$$LQD = \frac{y_B + 10S_{y/x}}{b} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (35)$$

Para estimar el límite de cuantificación se procedió de manera similar a lo indicado en el apartado 2.5.3.

2.6. Estimación de la radiación solar.

La información de la intensidad de radiación solar fue proporcionada gentilmente por el Ing. Yuri Isasi Rosas de la Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental como autoridad competente para realizar el monitoreo de los índices de radiación solar en la ciudad de Arequipa. La estación de monitoreo ubicada en la Avenida Goyeneche, cuenta con un Luxómetro C-502 LUX, el cual realiza una monitorización de la radiación durante las 24 horas del día, registrando las lecturas cada hora

2.7. Fotocatálisis solar.

Los experimentos con radiación solar directa fueron realizados en la Universidad Católica de Santa María entre las 12.00 y las 13.00 horas, durante los meses de noviembre del 2015, enero y febrero del 2016. En cada mes se realizaron los experimentos durante dos días seleccionados al azar.

2.8. Diseño Experimental para la optimización de la degradación de colorantes en solución acuosa.

Un diseño factorial es aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de todos los niveles de los factores de cada ensayo completo o réplica de experimento; asumiendo una relación lineal entre las variables y la respuesta.⁴⁹ Los niveles representan los valores que pueden tomar las variables o factores. Si consideramos 2 niveles, el diseño se denomina diseño factorial 2^k . El número total de experimentos a llevarse a cabo viene dado por la relación:

$$N = 2^k$$

Dónde: k es el número de variables y N el número total de experimentos.

Se realizó un diseño factorial de dos niveles (2^2), con una sola prueba en cada punto y tres réplicas en el punto central; para investigar los efectos de las variables en la reacción de fotocatalisis. Las variables investigadas fueron el pH y la cantidad de ZnO, cuyos valores se fijan a dos niveles según la Tabla 4.

Tabla 4. Factores y niveles considerados en la investigación.

Factor	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)
pH	3	11
ZnO (g/250 mL)	0,1	0,3

Estas condiciones experimentales para efectuar el diseño factorial, fueron aplicadas para el estudio de los tres colorantes, ya que de esta manera se podrá evidenciar el % de degradación de los colorantes en el proceso. El % de degradación se calculó utilizando la ecuación (36).⁵⁰

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (36)$$

Dónde: C_0 es la concentración inicial del colorante y C_f es la concentración final del colorante en estudio.⁵⁰

Los resultados del diseño factorial fueron analizados utilizando el Software estadístico Statgraphics Centurion XVI.II, el modelo fue simplificado mediante el uso de términos que no fueron estadísticamente significativos.

2.9. Experimentos de fotocatalisis.

Se configuró y ensambló los reactores fotocatalíticos; los cuales consistieron en colocar placas Petri de 260 mL de capacidad sobre agitadores magnéticos tal como se presenta en la Fig. 2.4.



Fig. 2.4. Reactores agitados magnéticamente bajo radiación solar.

Para el caso del colorante Amarillo Oro K-2R, se preparó siete soluciones en cantidad suficiente de 250 mL para cada una; a una concentración de 60 mg L^{-1} teniendo en cuentas las características de la Tabla 5:

Tabla 5. Experimento de fotocatalisis para el Amarillo Oro K-2R.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
1	3	0,1
2	11	0,3
3	3	0,1
4	11	0,3

Tabla 5 (continuación). Experimento de Fotocatálisis para el Amarillo Oro K-2R.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
5	7	0,2
6	7	0,2
7	7	0,2

El pH fue ajustado con soluciones de NaOH y H₂SO₄ concentrado; posteriormente; las cuatro primeras soluciones fueron expuestas a radiación solar directa entre las 12:00 y 13:00 horas del día 10 de noviembre del 2015; extrayendo una muestra de 10 mL de solución; haciendo uso de una pipeta volumétrica, cada 10 minutos durante una hora; para las tres soluciones siguientes; la exposición solar fue el día 11 de noviembre del mismo año; a la misma hora y siguiendo el mismo procedimiento de muestreo.

Para su determinación cuantitativa; las muestras fueron centrifugadas previamente a 8000 RPM durante 15 minutos; se procedió a filtrarlas seguidamente; para así obtener una muestra libre del fotocatalizador. Las lecturas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-V Cary 60 UV-V de Agilent Technologies; haciendo uso de la gráfica de calibración obtenida en el apartado 2.4 y validada en el apartado 2.5.

Para el caso del Ácido Carmínico se preparó siete soluciones a una concentración de 67 mg L⁻¹ en cantidad de 250 mL cada una, se configuró los reactores fotocatalíticos bajo las condiciones presentadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Experimento de fotocatálisis para el Ácido Carmínico.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
1	3	0,1
2	11	0,3
3	3	0,1
4	11	0,3

Tabla 6 (continuación). Experimento de fotocátalisis para el Ácido Carmínico.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
5	7	0,2
6	7	0,2
7	7	0,2

El pH fue ajustado con soluciones de NaOH y H₂SO₄ concentrado; posteriormente; las cuatro primeras soluciones fueron expuestas a radiación solar directa entre las 12:00 y 13:00 horas del día 25 de enero del 2016; extrayendo una muestra de 10 mL de solución; haciendo uso de una pipeta volumétrica, cada cuatro minutos durante 24 minutos; para las tres soluciones siguientes; la exposición solar fue el día 26 de enero del mismo año; a la misma hora y siguiendo el mismo procedimiento de muestreo.

Para su determinación cuantitativa; las muestras fueron centrifugadas previamente a 8000 RPM durante 15 minutos; procediendo a filtrarlas seguidamente; para así obtener una muestra limpia del fotocatalizador. Las lecturas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro UV–V Cary 60 UV–V de Agilent Technologies; haciendo uso de la gráfica de calibración obtenida en el apartado 2.4 y validada en el apartado 2.5.

Para el caso de la Rodamina B se preparó siete soluciones a una concentración de 6 mg L⁻¹ en cantidad de 250 mL cada una, se configuró los reactores fotocatalíticos bajo las condiciones presentadas en la Tabla 8.

Tabla 8. Experimento de fotocátalisis para la Rodamina B.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
1	3	0,1
2	11	0,3
3	3	0,1
4	11	0,3

Tabla 8 (continuación). Experimento de fotocátalisis para la Rodamina B.

Solución	pH	Dosis de ZnO (g)
5	7	0,2
6	7	0,2
7	7	0,2

El pH fue ajustado con soluciones de NaOH y H₂SO₄ concentrado; seguidamente las cuatro primeras soluciones fueron expuestas a radiación solar directa entre las 12:00 y 13:00 horas del martes nueve de febrero del 2016; extrayendo una muestra de 10 mL de solución; haciendo uso de una pipeta volumétrica, cada cuatro minutos durante 24 minutos; para las tres soluciones siguientes; la exposición solar fue el día miércoles 10 de febrero del mismo año; a la misma hora y siguiendo el mismo procedimiento de muestreo.

3. Métodos Cinéticos y Estadísticos.

Frente a los resultados obtenidos; se optimizó los valores mediante un análisis de diseño factorial empleando el Statgraphics Centurion XVI.II, se realizó una modelación matemática utilizando el Software Origin Pro 9.0, encontrando los modelos matemáticos que describen las cinéticas de degradación.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización Físicoquímica del ZnO por Microscopía Electrónica de Barrido.

Con el propósito de medir las propiedades físicas del ZnO como son el *tamaño de partícula*, *área superficial* y asimismo determinar posibles impurezas adsorbidas a este, se procedió tal como se indica en el apartado 2.1 y 2.2 del capítulo II.

La Fig. 3.1 presenta la caracterización por MEB del ZnO, de donde se puede deducir, que el tamaño de partícula del semiconductor es de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$; esta afirmación indica que el semiconductor cuenta con una gran área superficial, lo que indica que en pequeñas cantidades, se obtiene una magnífica cantidad de partículas dispersas en la solución a tratar; de esta manera cada partícula actuara como una *superficie activa* que originara el proceso de *fotocatálisis*.

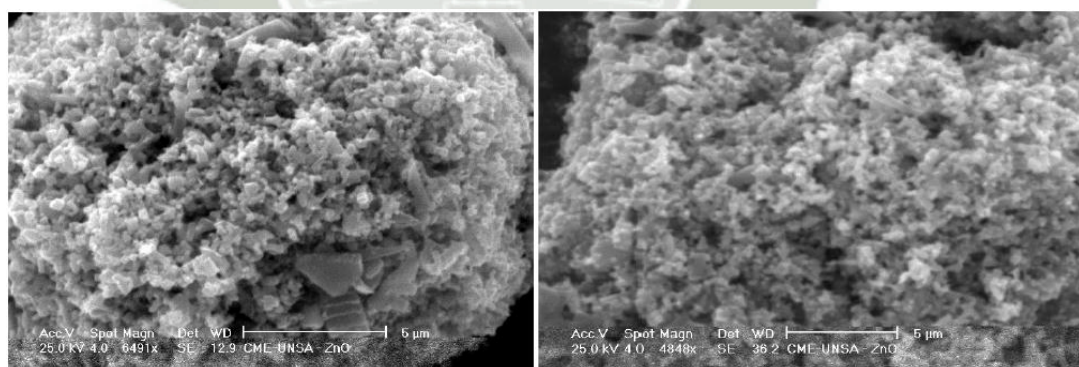


Fig. 3.1. Núcleos cristalinos de la superficie del ZnO.⁴⁴

Asimismo se puede apreciar que la superficie del semiconductor se encuentra libre de sustancias adsorbidas, lo que garantiza su completa eficacia para el proceso de la fotocátalisis.⁴⁴

2. Determinación de la máxima longitud de onda para los colorantes.

Un punto clave para la cuantificación y posterior monitorización de los colorantes en estudio es la determinación de la longitud de onda de máxima absorción de cada uno de ellos, ya que sobre esta se fundamenta todo el proceso de validación y cuantificación.

Un espectro ultravioleta–visible presenta uno o más picos máximos de absorción, cuyas *longitudes de onda* (λ) dependen directamente de las *variaciones de energía* ΔE desde un orbital fundamental a otro excitado.

Para la obtención de los distintos espectros de absorción, se procedió tal como se indicó en los apartados 2.3 y 2.4 del capítulo anterior. La Fig. 3.2 presenta el espectro de absorción en la región ultravioleta–visible (250–600 nm) del colorante *monoazo* Amarillo Oro K–2R. Su longitud de onda máxima se registró a los 388 nm; perteneciente a la región del ultravioleta lejano.

Jovic³⁷ ha reportado una longitud de onda de absorción máxima a 390 nm; lo que indica que la identidad del colorante en estudio es la correcta.

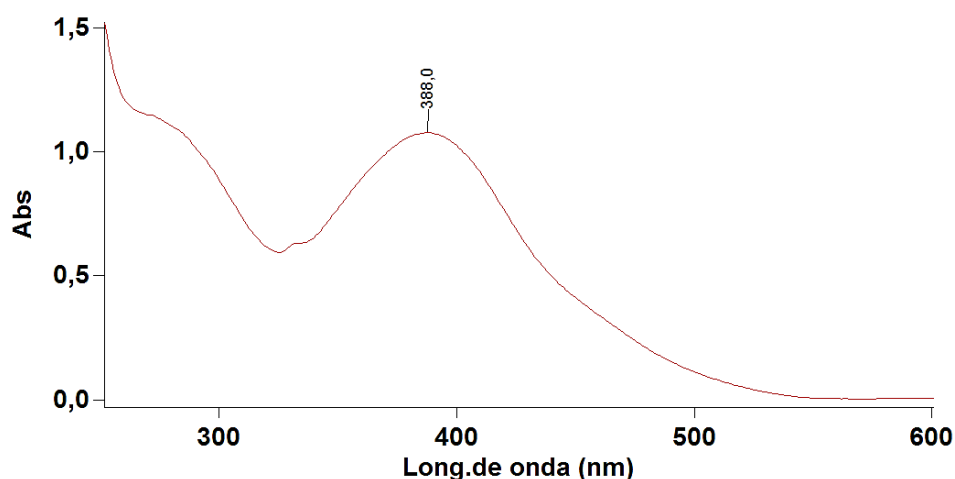


Fig. 3.2. Espectro ultravioleta–visible del Amarillo Oro K–2R. La longitud de onda máxima se registró a los 388 nm.

Para el caso del Ácido Carmínico, se reportó como longitud de onda de máxima los 520 nm; por tratarse de un colorante del tipo antraquinona y poseer en su estructura dos grupos carbonilo; así como un sistema conjugado, se deduce que hay transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

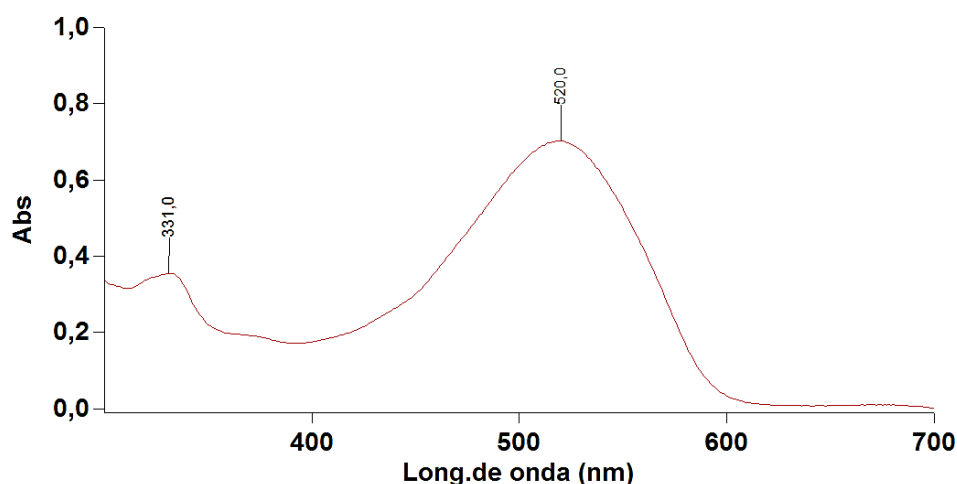


Fig. 3.3. Espectro ultravioleta – visible del Ácido Carmínico.

El barrido espectral de la Rodamina B, reporto como pico de máxima absorción los 555 nm; por tratarse de un colorante del grupo *xanteno*, es de entenderse que existen transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

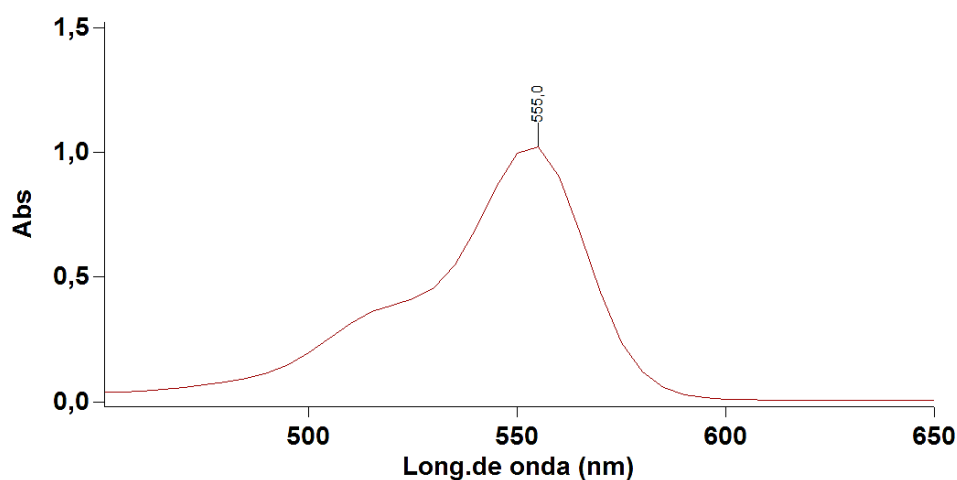


Fig. 3.4. Espectro ultravioleta – visible de la Rodamina B.

3. Validación de la metodología analítica.

Para realizar la determinación de los colorantes en estudios, se procedió a aplicar la metodología descrita en los apartados 2.4 y 2.5 del capítulo anterior.

3.1. Validación del método para la determinación de Drimarem Amarillo Oro K-2R por espectroscopia UV-V.

3.1.1. Linealidad.

Para determinar la linealidad de la absorbancia producida a diferentes concentraciones del colorante, se elaboró una representación gráfica de la recta de regresión, que relaciona *absorbancia* versus *concentración*. Los valores experimentales de absorbancia para cada concentración se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos para la evaluación estadística de la linealidad.

Conc. (mg L ⁻¹)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	DS
10	0,1865	0,1918	0,1890	0,1891	0,0027
20	0,3786	0,3763	0,3799	0,3783	0,0018
30	0,5719	0,5683	0,5694	0,5699	0,0018
40	0,7599	0,7605	0,7584	0,7596	0,0011
50	0,9465	0,9545	0,9555	0,9522	0,0049
60	1,1443	1,1467	1,1523	1,1478	0,0041
70	1,3348	1,3367	1,3470	1,3395	0,0066

La Fig. 3.5 presenta la gráfica de regresión lineal obtenida a partir del rango de las concentraciones de las soluciones estándar y el valor promedio de las lecturas de absorbancia. Se obtuvo un coeficiente de correlación (r)² igual a 0,9999, una pendiente (b) de 0,0192 y un intercepto (a) de -0,0052.

Seguidamente se presenta la ecuación de regresión lineal.

$$y = 0,0192x - 0,0052$$

La relación que existe entre la variable independiente (*concentración*) y la variable dependiente (*absorbancia*), se expresa matemáticamente, mediante una estadística de regresión, tal como se muestra en la Tabla 10.

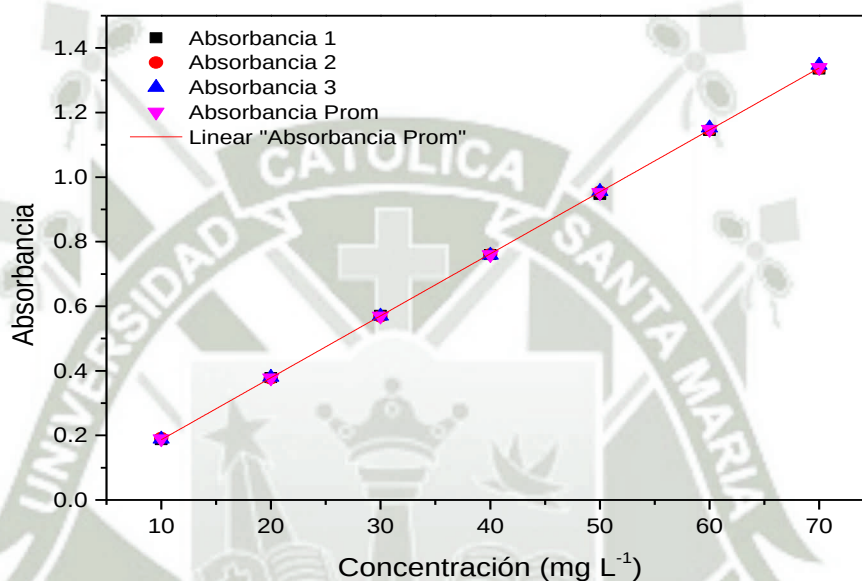


Fig. 3.5 Gráfica de calibración para el Amarillo Oro K-2R.

Tabla 10. Determinación de la linealidad para los datos de la gráfica de regresión.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9999
Coeficiente de determinación R^2	0,9999
R^2 ajustado	0,9999
Error típico	0,0022
Observaciones	7

Para la evaluación y certificación de que existe una correlación estadísticamente significativa entre la *absorbancia* y la *concentración*, se

consideró el contraste estadístico para la evaluación del coeficiente de correlación; donde se calculó el valor de $t_{regresión}$, haciendo uso de la ecuación 27, presentada en el capítulo anterior.

Se obtuvo los valores de 158,10 y 2,57 para $t_{regresión}$ y t_{tabla} respectivamente, evidenciándose de esta manera una muy alta correlación significativa entre la *absorbancia* y la *concentración*

El mejor indicador del modelo lineal, es una prueba estadística, como el análisis de varianza; cuyos resultados se presentan en la Tabla 11; donde se evidencia una alta correlación entre los datos de *absorbancia* y *concentración*, llegando a la conclusión que el método presenta una elevada proporcionalidad entre estas dos variables.

Tabla 11. Análisis de varianza para la determinación de la linealidad.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	1,0308	1,0308	223906,3	8,0005E-13
Residuos	5	0,0000	4,6039E-06		
Total	6	1,0309			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-0,0052	0,0018	-2,8544	0,0356	-0,0098	-0,0005
Concentración (mg/L)	0,0192	4,05E-05	473,1873	8,00E-13	0,0191	0,0193

Asimismo se procedió a calcular los límites de confianza para el intercepto y la pendiente; lo cual tiene como propósito minimizar las desviaciones estándar de estos valores. Para dicha tarea se utilizaron las ecuaciones mostradas en el apartado 2.5.1 del capítulo anterior, resultando:

Desviación estándar del intercepto: $s_a = 0,0018$

Desviación estándar de la pendiente: $s_b = 4,0549 \times 10^{-5}$

Con las desviaciones estándar de la pendiente y el intercepto, se procede a calcular el intervalo de confianza al 95% para cada parámetro y esto se realiza usando las ecuaciones 30 y 32 presentadas en el capítulo II; resolviendo las ecuaciones anteriormente nombradas se obtiene:

$$a = -0,0052 \pm 0,0046$$

$$b = 0,0192 \pm 0,0001$$

Por lo tanto, los rangos para el intercepto y la pendiente son: de: **-0,0098 a -0,0005** y de **0,0191 a 0,0193** respectivamente.

3.1.2. Precisión.

Los resultados se presentan en la Tabla 12; para ello se realizó una serie de mediciones de un estándar de 50 mg L⁻¹ para determinar el grado de similitud entre ellas; obteniéndose una RSD (desviación estándar relativa) de 0,45%, este valor no supera el 2%, límite establecido según la USP 30.⁴⁵

Tabla 12. Valores para la determinación de la precisión.

Nº de lecturas	Concentración teórica (mg L ⁻¹)	Concentración encontrada (mg L ⁻¹)
1	50	50,04
2	50	50,03
3	50	49,99
4	50	49,97
5	50	49,98
6	50	49,56
7	50	49,57
8	50	49,57
9	50	50,05
Promedio	50	49,86
DS		0,22
RSD		0,45

Adicionalmente; en la Tabla 13 se presentan los datos obtenidos al realizarse la prueba t de Student; donde encontramos que $p > 0,05$; lo que indica que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración teórica y la calculada; por lo tanto, se puede afirmar que el método realizado es un método *preciso*.

Tabla 13. Análisis estadístico para la determinación de precisión.

	Concentración teórica (mg/L)	Concentración encontrada (mg/L)
Media	50	49,86
Varianza	0	0,0498
Observaciones	9	9
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	8	
Estadístico t	1,8361	
$P(T \leq t)$ dos colas	0,1037	
Valor crítico de t (dos colas)	2,3060	

3.1.3. Límite de detección.

Corresponde a la menor concentración de analito que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse en una muestra. La Tabla 14 presenta los valores requeridos para su determinación.

Tabla 14. Valores para la determinación de sensibilidad.

Determinación de la sensibilidad		
Respuesta cuando x es cero	Y_{bl}	0,0052
Desviación estándar de la respuesta cuando x es cero	S_{bl}	0,0005
Número de datos	n	7
Pendiente	b	0,0192

Cabe resaltar que para el cálculo de S_{bl} , se construyó una regresión lineal tomando como eje de ordenadas las desviaciones estándar de las absorbancias; las cuales se presentan en la Tabla 9, y como eje de abscisas las concentraciones de las soluciones estándar.

Una vez calculados los valores presentados en la Tabla 14 se determinó el límite de detección, empleando la ecuación (34).

$$LOD = 0,13 \text{ mg L}^{-1}$$

3.1.4. Límite de cuantificación.

Corresponde a la menor concentración de analito que puede determinarse con precisión y exactitud, bajo condiciones establecidas. Haciendo uso de los parámetros presentados en la Tabla 14, se procedió a determinar el límite de cuantificación utilizando la ecuación (35).

$$LOQ = 0,20 \text{ mg L}^{-1}$$

La gráfica de calibración obtenida para la determinación del colorante monoazo Drimarem Amarillo Oro K-2R; muestra un límite de detección de $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ y un límite de cuantificación de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$; como se deduce de los límites encontrados, el método puede servir para cuantificar concentraciones sumamente bajas del colorante en estudio; así mismo los límites se encuentran muy por debajo de los reportados en otros trabajos de investigación.

Pekakis ha reportado la composición de efluentes textiles; en donde la concentración del colorante Drimarem Amarillo Oro K-2R es de 8 mg L^{-1} ; razón por la cual nuestra gráfica de regresión resulta muy apropiada para la determinación de este colorante.

3.2. Validación del método para la determinación de Ácido Carmínico por espectroscopia UV–V.

3.2.1. Linealidad.

La Tabla 15 presenta los resultados de las absorbancias obtenidas, para cada una de las concentraciones propuestas para evaluar este parámetro, posteriormente se elaboró una representación gráfica de la recta de regresión, la cual relaciona absorbancia versus concentración.

Tabla 15. Datos para la evaluación estadística de la linealidad.

Conc. (mg L ⁻¹)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	DS
10	0,1227	0,1124	0,1028	0,1126	0,0100
20	0,2897	0,2690	0,2518	0,2702	0,0190
30	0,4759	0,4546	0,4417	0,4574	0,0173
40	0,6628	0,6546	0,6367	0,6514	0,0133
50	0,8597	0,8509	0,8339	0,8482	0,0131
60	1,0558	1,0456	1,0333	1,0449	0,0113
70	1,2429	1,2518	1,2337	1,2428	0,0091

La Fig. 3.6 presenta la gráfica de regresión lineal obtenida a partir del rango de las concentraciones de las soluciones estándar y el valor promedio de las lecturas de absorbancia. Se obtuvo un coeficiente de correlación (r)² igual a 0,9990, una pendiente (b) de 0,0190 y un intercepto (a) de -0,1005. A continuación se presenta la ecuación.

$$y = 0,0190x - 0,1005$$

La relación existente entre la *concentración* y *absorbancia*, se expresa matemáticamente, mediante una estadística de regresión, tal como se muestra en la Tabla 16.

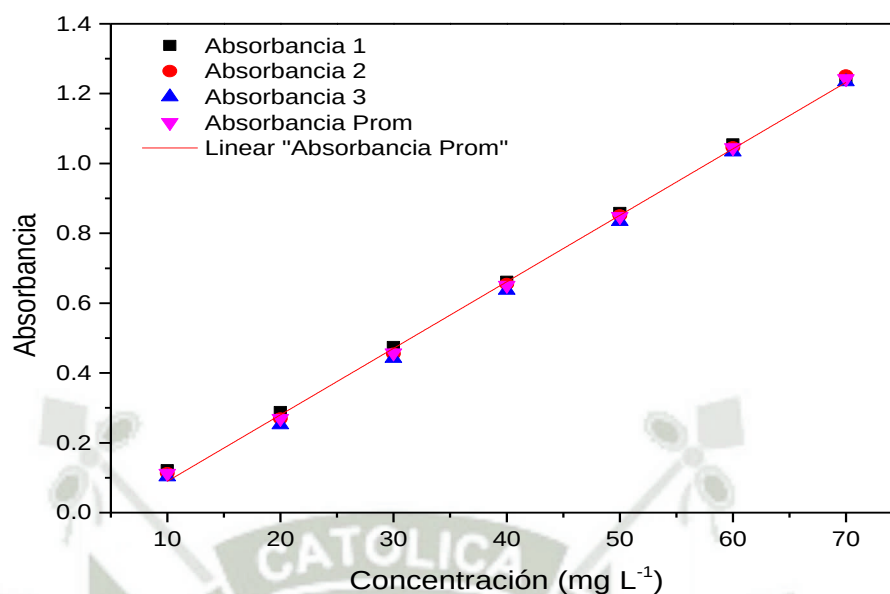


Fig. 3.6. Gráfica de calibración para el Ácido Carmínico.

Tabla 16. Determinación de la linealidad para los datos de la gráfica de regresión.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9995
Coeficiente de determinación R^2	0,9990
R^2 ajustado	0,9988
Error típico	0,0143
Observaciones	7

Para la evaluación y certificación de que existe una correlación estadísticamente significativa entre la *concentración* y la *absorbancia*, se consideró el contraste estadístico para la evaluación del coeficiente de correlación; obteniendo los valores de 70,684 y 2,57 para $t_{regresión}$ y t_{tabla} respectivamente, evidenciándose de esta manera una muy alta correlación significativa entre la *concentración* y la *absorbancia*.

Los resultados del análisis de varianza se presentan en la Tabla 17; donde se evidencia una alta correlación entre los datos de *concentración* y

absorbancia, llegando a la conclusión que el método presenta una elevada correlación entre estas dos variables.

Tabla 17. Análisis de varianza para la determinación de la linealidad.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	1,0149	1,0149	4967,8056	1,0888E-08
Residuos	5	0,0010	0,0002		
Total	6	1,0159			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	-0.1005	0.0121	-8.3173	0.0004	-0.1315	-0.0694
Concentración (mg/L)	0.0190	0.0003	70.4827	1.0888E-08	0.0183	0.0197

De forma similar a la anterior validación, se calculó los límites de confianza para el intercepto y la pendiente; obteniéndose como resultado:

Desviación estándar del intercepto: $s_a = 0,0121$

Desviación estándar de la pendiente: $s_b = 0,0003$

Con estos valores se procedió a calcular el intervalo de confianza al 95% para cada parámetro, utilizando las ecuaciones 30 y 32, obteniendo finalmente como resultados:

$$a = -0,1005 \pm 0,0312$$

$$b = 0,0190 \pm 0,0008$$

Por lo tanto, los rangos para el intercepto y la pendiente son: de: **-0,1315 a -0,0694** y de **0,0183 a 0,0197** respectivamente.

3.2.2. Precisión.

Los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 18; para ello se realizaron una serie de mediciones de un estándar de 40 mg L^{-1} para de esta forma determinar el grado de similitud entre ellas; obteniéndose una RSD de 0,60%, considerándose adecuada al no superar el 2%, según la USP 30.⁴⁵

Tabla 18. Valores para la determinación de la precisión.

Nº de lecturas	Concentración teórica (mg L^{-1})	Concentración encontrada (mg L^{-1})
1	40	39,74
2	40	39,75
3	40	39,74
4	40	39,66
5	40	39,65
6	40	39,64
7	40	40,18
8	40	40,17
9	40	40,16
Promedio	40	39,85
DS		0,24
RSD		0,60

La Tabla 19 presenta los datos obtenidos al realizarse la prueba *t* de Student; donde encontramos que $p > 0,05$; lo que indica que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración teórica y la calculada; por lo tanto, se puede afirmar que el método realizado es *preciso*.

Como consecuencia de la existencia de los *errores aleatorios*, los análisis efectuados en muestras idénticas, bajo las mismas circunstancias, no conducen a resultados totalmente idénticos, este punto resulta clave para explicar la *variabilidad* en las mediciones analíticas.

Tabla 19. Análisis estadístico para la determinación de precisión.

	<i>Concentración teórica (mg/L)</i>	<i>Concentración encontrada (mg/L)</i>
Media	40	39.85
Varianza	0	0.0584
Observaciones	9	9
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	8	
Estadístico t	1.8069	
P(T<=t) dos colas	0.1084	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3060	

3.2.3. Límite de detección.

La Tabla 20 presenta los valores requeridos para la determinación de los límites de detección y de cuantificación respectivamente.

Tabla 20. Valores para la determinación de sensibilidad.

Determinación de la sensibilidad		
Respuesta cuando x es cero	Y_{bl}	0,1005
Desviación estándar de la respuesta cuando x es cero	S_{bl}	0,0165
Número de datos	n	7
Pendiente	b	0,0190

Para el cálculo de S_{bl} , se construyó una regresión lineal tomando las desviaciones estándar de las absorbancias presentadas en la Tabla 15 como eje de ordenadas y como eje de abscisas las concentraciones de las soluciones estándar, luego se determinó el límite de detección.

$$LOD = 2,98 \text{ mg L}^{-1}$$

3.2.4. Límite de cuantificación.

Empleando los datos consignados en la Tabla 20 y reemplazándolos en la ecuación (35), se halló el límite de cuantificación.

$$LOQ = 5,28 \text{ mg L}^{-1}$$

La gráfica de calibración obtenida para la determinación del colorante antraquinónico del Ácido Carmínico; presenta un límite de detección de 2,98 mg L⁻¹ y un límite de cuantificación de 5,28 mg L⁻¹; a comparación del colorante monoazo, la sensibilidad de este método es mucho menor.

3.3. Validación del método para la determinación de Rodamina B por espectroscopia UV-V.

3.3.1. Linealidad.

La Tabla 21 presenta los valores experimentales de las absorbancias para cada concentración de las soluciones estándar de Rodamina B, con estos valores se realiza una gráfica de regresión lineal, que relaciona absorbancia versus concentración.

Tabla 21. Datos para la evaluación estadística de la linealidad.

Conc. (mg L ⁻¹)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	DS
1	0,1887	0,1909	0,1792	0,1863	0,0062
2	0,3832	0,3864	0,3635	0,3777	0,0124
3	0,5761	0,5771	0,5716	0,5749	0,0029
4	0,7829	0,7676	0,7665	0,7723	0,0092
5	0,9821	0,9693	0,9565	0,9693	0,0128
6	1,1740	1,1423	1,1448	1,1537	0,0176
7	1,3547	1,3263	1,3374	1,3395	0,0143

La Fig. 3.7 presenta la gráfica de regresión lineal obtenida a partir del rango de las concentraciones de las soluciones estándar y el valor promedio de las lecturas de absorbancia.

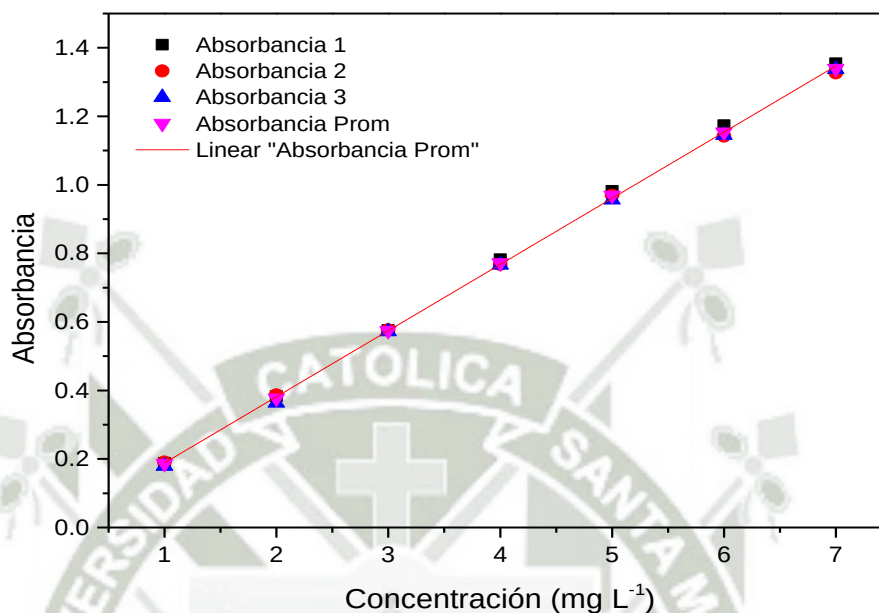


Fig. 3.7. Gráfica de calibración para la Rodamina B.

Se obtuvo un coeficiente de correlación $(r)^2$ igual a 0,9998, una pendiente (b) de 0,1931 y un intercepto (a) de -0,0046. Seguidamente se presenta la ecuación obtenida por el método de los mínimos cuadrados.

$$y = 0,1931x - 0,0046$$

La relación existente entre la *concentración* y la *absorbancia*, se expresa de forma matemática, mediante una estadística de regresión, tal como se presenta en la Tabla 22.

Tabla 22. Determinación de la linealidad para los datos de la gráfica de regresión

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0.9999
Coeficiente de determinación R^2	0.9998
R^2 ajustado	0.9998
Error típico	0.0058
Observaciones	7

Para la evaluación y certificación de que existe una correlación estadísticamente significativa entre la *absorbancia* y la *concentración*, se consideró el contraste estadístico para la evaluación del coeficiente de correlación; obteniendo los valores de 158,10 y 2,57 para $t_{regresión}$ y t_{tabla} respectivamente, confirmándose de esta manera una muy alta correlación significativa entre la *absorbancia* y la *concentración*. Los resultados del análisis de varianza se presentan en la Tabla 23.

Tabla 23. Análisis de varianza para la determinación de la linealidad.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	1	1.0437	1.0437	30773.9005	1.1421E-10
Residuos	5	0.0002	3.3916E-05		
Total	6	1.0439			

	Coeficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	-0.0046	0.0049	-0.9365	0.3920	-0.0173	0.0080
Concentración (mg/L)	0.1931	0.0011	175.4249	1.1421E-10	0.1902	0.1959

Seguidamente, se calculó los límites de confianza para el intercepto y la pendiente; obteniéndose como resultado:

Desviación estándar del intercepto: $s_a = 0,0049$

Desviación estándar de la pendiente: $s_b = 0,0011$

Con las desviaciones estándar de la pendiente y el intercepto, se procede a calcular el intervalo de confianza al 95% para cada parámetro; obteniéndose los siguientes resultados.

$$a = -0,0046 \pm 0,0126$$

$$b = 0,1931 \pm 0,0028$$

Por lo tanto, los rangos para el intercepto y la pendiente son: de: **-0,0173 a 0,0080** y de **0,1903 a 0,1959** respectivamente.

3.3.2. Precisión.

Los resultados de esta prueba son presentados en la Tabla 24; para ello se realizaron una serie de mediciones de un estándar de 4 mg L⁻¹ para de esta forma determinar el grado de similitud entre ellas; obteniéndose una RSD de 0,99%, considerándose adecuada según la USP 30.⁴⁵

Tabla 24. Valores para la determinación de la precisión.

Nº de lecturas	Concentración teórica (mg L ⁻¹)	Concentración encontrada (mg L ⁻¹)
1	4	4,00
2	4	4,00
3	4	4,00
4	4	3,99
5	4	3,99
6	4	4,08
7	4	4,08
8	4	4,08
9	4	3,99
Promedio	4	4,02
DS		0,04
RSD		0,99

La Tabla 25 presenta los datos obtenidos al realizarse la prueba t de Student; donde encontramos que $p > 0,05$; lo que indica que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración teórica y la calculada; por lo tanto, se puede afirmar que el método realizado es *preciso*.

Tabla 25. Análisis estadístico para la determinación de precisión.

	Concentración teórica (mg/L)	Concentración encontrada (mg/L)
Media	4	4.02
Varianza	0	0.0017
Observaciones	9	9
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	8	
Estadístico t	-1.7069	
$P(T \leq t)$ dos colas	0.1262	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3060	

3.3.3. Límite de detección.

En la Tabla 26 se presentan los valores necesarios para la determinación de los límites de detección y de cuantificación respectivamente; dichos valores fueron tomados de los análisis estadísticos realizados anteriormente.

Tabla 26. Valores para la determinación de sensibilidad.

Determinación de la sensibilidad		
Respuesta cuando x es cero	Y_{bl}	0,0046
Desviación estándar de la respuesta cuando x es cero	S_{bl}	0,0044
Número de datos	n	7
Pendiente	b	0,1931

Para el cálculo de S_{bl} , se construyó una regresión lineal tomando las desviaciones estándar de las absorbancias presentadas en la Tabla 21 como eje de ordenadas y como eje de abscisas las concentraciones de las soluciones estándar, luego se determinó el límite de detección.

$$LOD = 0,03 \text{ mg L}^{-1}$$

3.3.4. Límite de cuantificación.

Haciendo uso de los datos presentados en la Tabla 26 y efectuando las respectivas operaciones en la ecuación (35), se calculó el límite de cuantificación.

$$LOQ = 0,10 \text{ mg L}^{-1}$$

La gráfica de calibración obtenida para la determinación del colorante Rodamina B; presenta un límite de detección de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ y un límite de cuantificación de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$; lo que indica una sensibilidad adecuada del método para realizar los estudios de fotocátalisis.

4. Monitoreo de la intensidad de radiación solar.

Los valores de las intensidades de radiación solar, específicamente de la radiación UV-B, fueron proporcionados por la Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental, órgano dependiente de la Dirección Regional de Salud de la ciudad de Arequipa; la cual cuenta con una estación de monitoreo permanente en la avenida Goyeneche del Cercado; los datos específicos están referidos a los siguientes días:

- 📅 Martes 10 y miércoles 11 de noviembre del 2015
- 📅 Lunes 25 y martes 26 de enero del 2016
- 📅 Martes nueve y miércoles 10 de febrero del 2016

La Tabla 27 presenta los índices de radiación UV-B del día 10 de noviembre del 2015; los resultados presentados se evaluaron cada hora, durante el transcurso de todo el día; mostrando su mayor índice de radiación entre las 11:00 y 13:00 horas del día; tal como se presenta en la Fig. 3.8; alcanzando un índice de 8, el cual es considerado como un valor *muy alto* según la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Tabla 27. Intensidad de radiación UV-B: martes 10 de noviembre del 2015.

Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	1
8:00	1
9:00	3
10:00	5
11:00	8
12:00	8
13:00	7
14:00	5
15:00	3
16:00	1
17:00	0

Los valores reportados en la Tabla 27 sugieren que la incidencia de radiación UV-B en la ciudad de Arequipa, puede resultar un recurso altamente aprovechable en procesos de fotocátalisis; ya que la radiación UV resulta ser sumamente energética; razón por lo cual puede promover eficientes procesos de fotocátalisis, seleccionando el fotocatalizador adecuado; dicha ventaja resulta ser muy atractiva, dado el costo cero de la energía solar. Diversos trabajos de investigación, en ciudades con elevada radiación solar; evidencian la alta factibilidad del proceso.

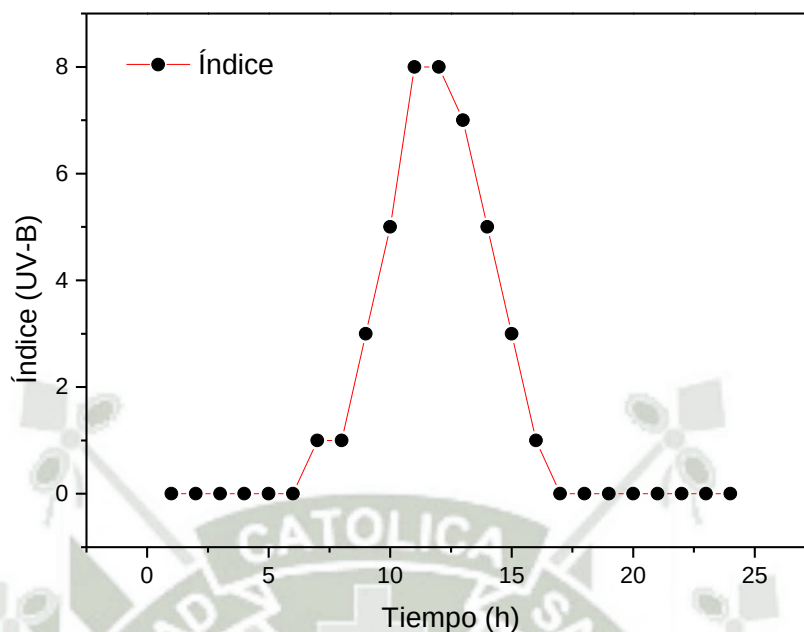


Fig. 3.8. Índice de radiación UV-B, 10 de noviembre del 2015.

La Tabla 28 presenta los índices de radiación UV-B para el día 11 de noviembre del 2015; así mismo la Fig. 3.9 presenta su gráfica de dispersión.

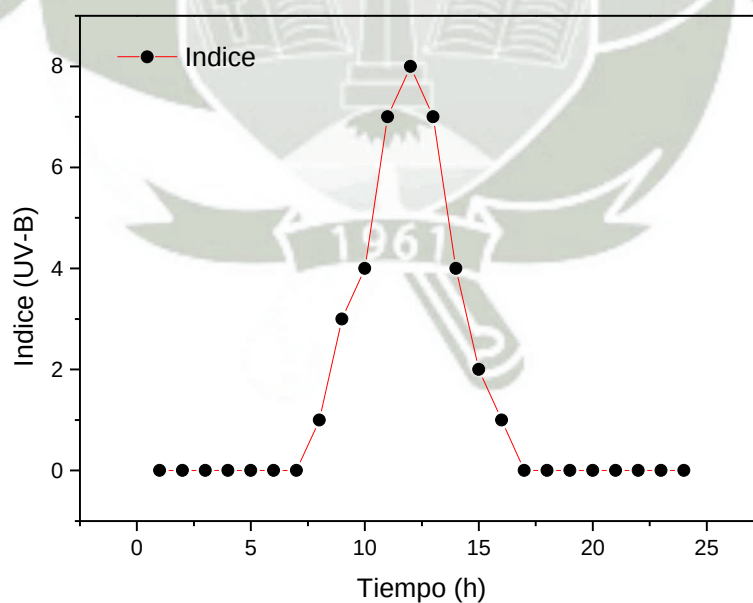


Fig. 3.9. Índice de radiación UV-B; 11 de noviembre del 2015.

Se puede apreciar que los valores de radiación UV-B, presentados en la Tabla 28 y graficados en la Fig. 3.9, registran niveles de radiación *muy alto* entre las 11:00 y 14:00 horas, fluctuando entre 4 y 8 unidades de intensidad, valores que ya resultan peligrosos, dado su alto nivel energético; pero que, para el proceso de fotocátalisis resultan ser muy apropiados; ya que incluso son similares a los del día anterior.

Tabla 28. Intensidad de radiación UV-B: martes 11 de noviembre del 2015.

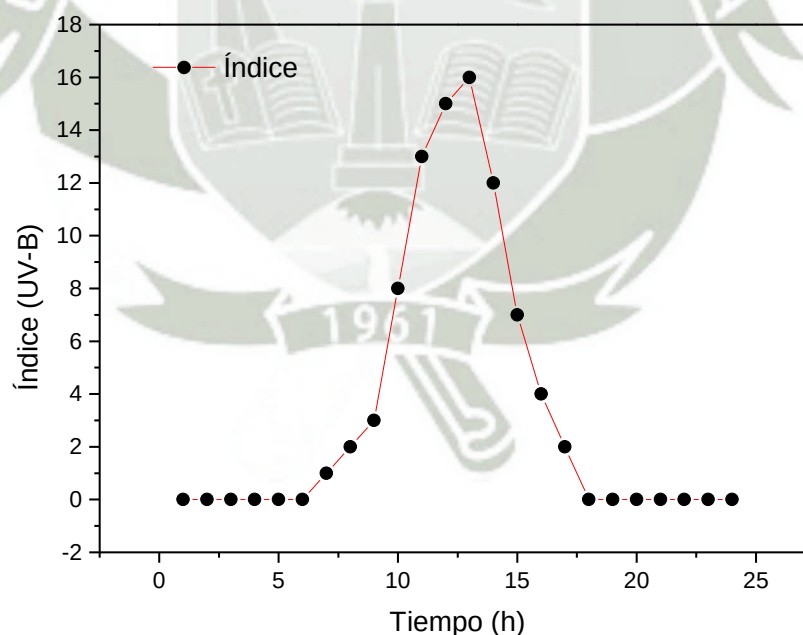
Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	0
8:00	1
9:00	3
10:00	4
11:00	7
12:00	8
13:00	7
14:00	4
15:00	2
16:00	1
17:00	0

La Tabla 29 presenta los valores de radiación UV-B reportados el 25 de enero del 2016; la máxima incidencia de radiación se registró entre las 11:00 y 14:00 horas, alcanzando un pico máximo de 16 unidades; el cual es clasificado como *extremo* y resulta nocivo para las formas de vida terrestre.

La Fig. 3.10 presenta la gráfica de la estimación de la radiación UV-B; relacionando índice UV-B versus *tiempo*.

Tabla 29. Intensidad de radiación UV-B: martes 25 de enero del 2016.

Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	1
8:00	2
9:00	3
10:00	8
11:00	13
12:00	15
13:00	16
14:00	12
15:00	7
16:00	4
17:00	2


Fig. 3.10. Índice de radiación UV-B; 25 de enero del 2016.

La Tabla 30 presenta los índices de radiación UV-B del día 26 de enero del 2016; los resultados presentados se evaluaron cada hora, durante el transcurso del día; mostrando su mayor índice de radiación entre las 11:00 y 14:00 horas del día; tal como se presenta en la Fig. 3.11; alcanzando un índice de 15, el cual es considerado como un valor *extremo* según la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Tabla 30. Intensidad de radiación UV-B: martes 26 de enero del 2016.

Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	1
8:00	2
9:00	4
10:00	7
11:00	12
12:00	15
13:00	14
14:00	12
15:00	6
16:00	2
17:00	2

Los valores reportados en la Tabla 30 indican una muy alta incidencia de radiación UV-B en la ciudad de Arequipa, lo cual resulta un recurso altamente aprovechable en procesos de fotocátalisis; estos elevados valores de radiación que se reportan; especialmente a medio día, poseen la energía necesaria para promover la generación de pares de electrón-hueco en el ZnO; el cual es susceptible incluso a la energía proveniente del espectro visible.

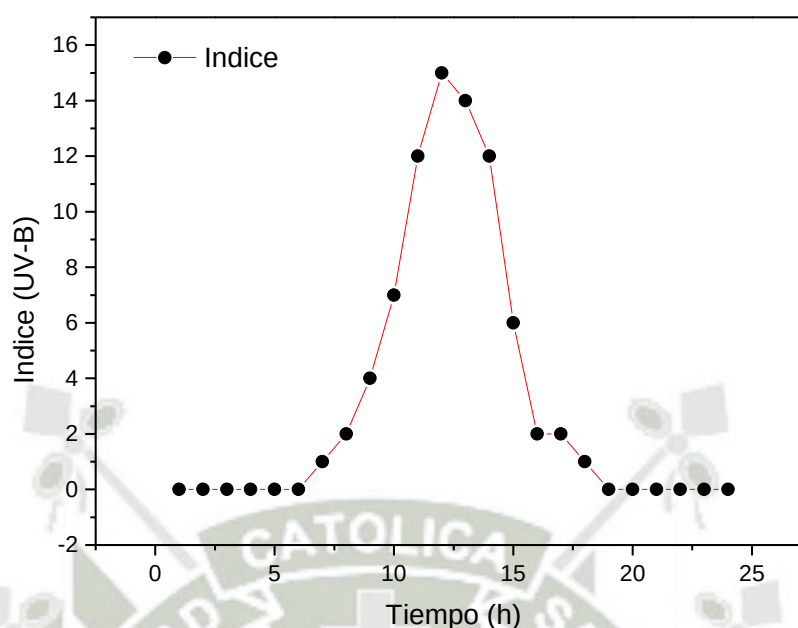


Fig. 3.11. Índice de radiación UV-B; 26 de enero del 2016.

La Tabla 31 presenta los índices de radiación UV-B para el día 9 de febrero del 2016; así mismo la Fig. 3.12 muestra su gráfica de dispersión.

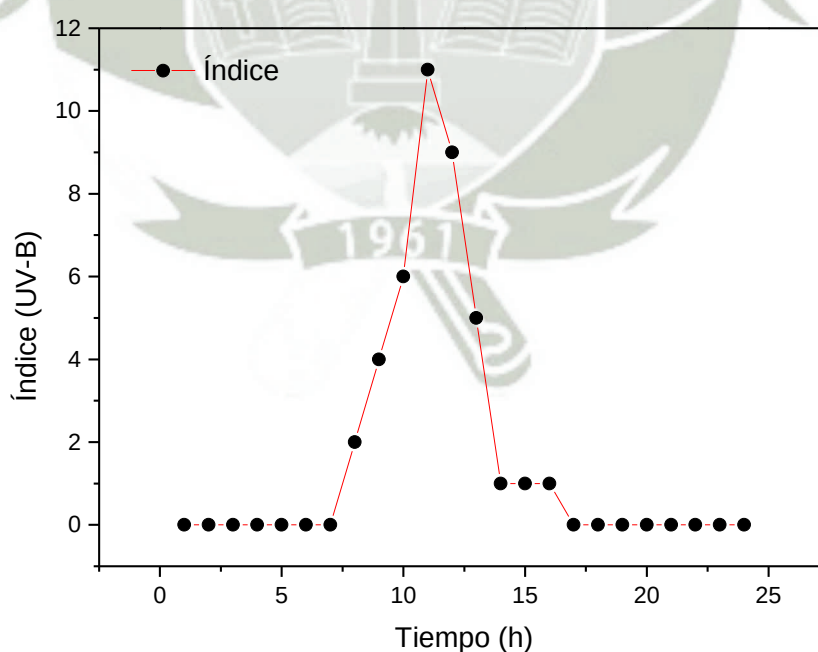


Fig. 3.12. Índice de radiación UV-B; 9 de febrero del 2016.

Se puede apreciar que los valores de radiación UV-B, presentados en la Tabla 31 y graficados en la Fig. 3.12, registran niveles de radiación *muy alto* entre las 11:00 y 14:00 horas, estando entre 6 y 11 unidades de intensidad.

Tabla 31. Intensidad de radiación UV-B: martes nueve de febrero del 2016.

Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	0
8:00	2
9:00	4
10:00	6
11:00	11
12:00	9
13:00	5
14:00	1
15:00	1
16:00	1
17:00	0

Finalmente la Tabla 32 presenta los resultados de la monitorización de la intensidad UV-B del día 10 de febrero del 2016; presentando la mayor incidencia entre las 11:00 y 14:00 horas del día; alcanzando un pico máximo de 5, el cual es catalogado como *alto* según la OMS; asimismo la Fig. 3.13 presenta la gráfica de dispersión al relacionar *intensidad* UV-B versus *tiempo*.

Resulta de sumo interés que las intensidades UV-B fueron calculados a partir de la intensidad de radiación solar que se da en W m^{-2} a través de la ecuación (37).

$$\text{Intensidad UV} - B = \frac{\text{Intensidad Solar}}{250} \times 3600 \quad (37)$$

Dónde los valores de 3600 y 250 son valores constantes para la conversión de radiación solar en intensidad UV-B.

Tabla 32. Intensidad de radiación UV-B: martes nueve de febrero del 2016.

Tiempo (h)	Intensidad de radiación (UV-B)
6:00	0
7:00	0
8:00	1
9:00	2
10:00	4
11:00	5
12:00	3
13:00	2
14:00	2
15:00	2
16:00	1
17:00	0

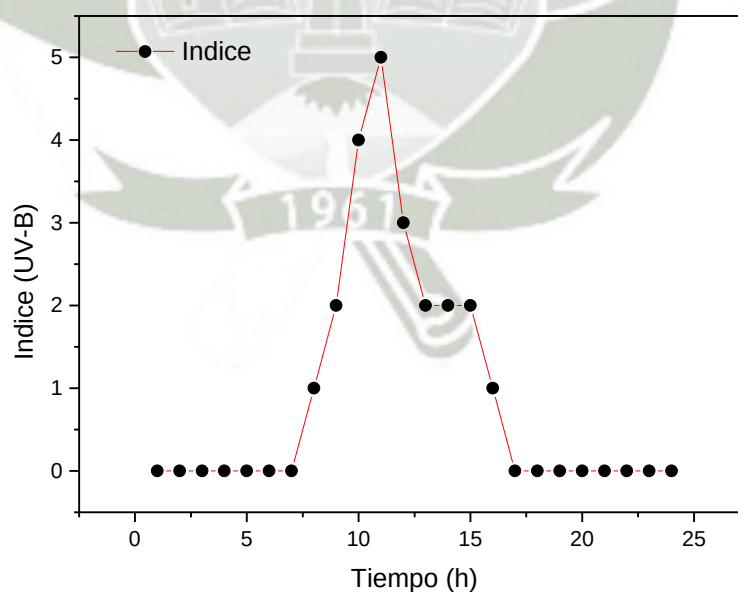


Fig. 3.13. Índice de radiación UV-B; 10 de febrero del 2016.

5. Estudio cinético de la reacción fotocatalítica.

Los ensayos para realizar y evaluar las cinéticas de degradación para los tres colorantes en estudio; fueron tomados del diseño factorial; considerando sólo los valores *altos* y *bajos* para el presente estudio.

5.1. Drimarem Amarillo Oro K-2R.

El presente ensayo se realizó bajo radiación solar entre las 12:00 y 13:00 horas del día 10 de noviembre del 2015, se trabajó con una solución de 250 mL a una concentración de 60 mg L^{-1} , realizando el ajuste del pH con soluciones de NaOH y H_2SO_4 concentrado.

5.1.1. Experimento a pH 3 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

Para realizar este experimento se mantuvo una agitación constante de 240 RPM, realizando un muestreo cada 10 minutos; extrayendo 10 mL de muestra; la cual se centrifugó a 8000 PRM, finalmente se filtró y realizó su lectura al espectrofotómetro; los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 33. Concentración de Drimarem Amarillo Oro K-2R en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 60 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	1,1424	1,1425	1,1421	1,1423	59,77
10	1,0660	1,0661	1,0666	1,0662	55,80
20	1,0607	1,0605	1,0610	1,0610	55,52
30	0,9659	0,9662	0,9664	0,9664	50,59
40	0,8514	0,8513	0,8517	0,8517	44,62
50	0,7257	0,7256	0,7260	0,7260	38,07
60	0,6175	0,6172	0,6174	0,6174	32,43

La Fig. 3.14 presenta el gráfico de dispersión que relaciona la *concentración* versus el *tiempo*; en el cual se puede apreciar que a medida que transcurre el tiempo, el ZnO va degradando el colorante presente en solución. Por otro lado se realizó la modelación matemática haciendo uso del Software Origin Pro 9.0; para encontrar la ecuación que mejor describa el proceso.

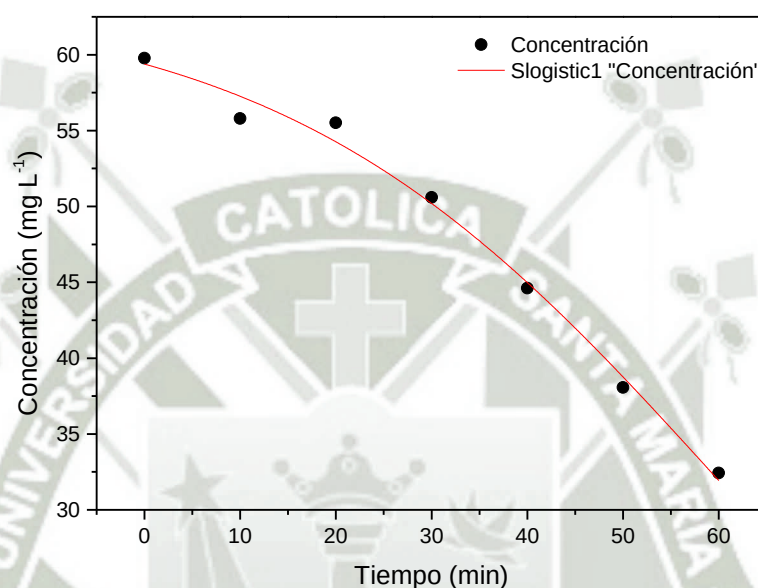


Fig. 3.14. Degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 3 y 0,1g de ZnO.

El modelo matemático más apropiado para describir el proceso fotocatalítico es del tipo *logístico*, para este caso específico el codificado como Slogistic1; el cual presento un $(r)^2$ igual a 0,9883 lo que indica una excelente correlación; a continuación se presenta el modelo matemático.

$$y = \frac{a}{1 + e^{(-k \cdot (x-b))}}$$

Dónde: $a = 63,7892$, $k = -0,0433$, $b = 60,0756$, resultan ser los coeficientes que serán utilizados para realizar futuras predicciones, haciendo uso de la ecuación anterior.

La Fig. 3.15 presenta el espectro de absorción del Drimarem Amarillo Oro K-2R a un pH de 3 al ser tratado con 0,1g de ZnO; el pico máximo de absorción, disminuye en función del tiempo, lo que indica que el colorante va siendo degradado; por otro lado se aprecia que los picos que aparecen en la región UV; también van disminuyendo; lo que indica que el proceso fotocatalítico, no sólo ocurre en la parte cromófora del colorante sino en toda la estructura del mismo.

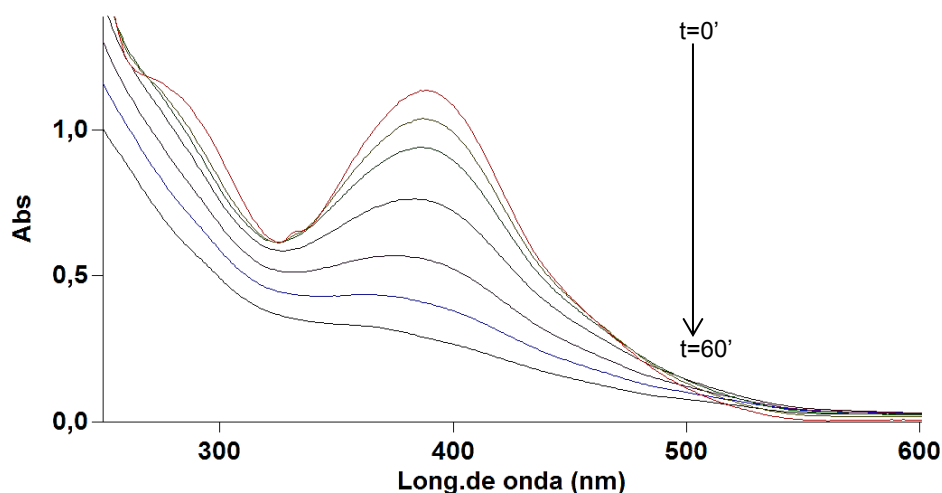


Fig. 3.15. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a un pH de 3 y 0,1g de ZnO.

El proceso de degradación, también se puede apreciar a simple vista, ya que la decoloración al transcurrir el tiempo de reacción se va haciendo evidente; tal como lo presenta la Fig. 3.16.

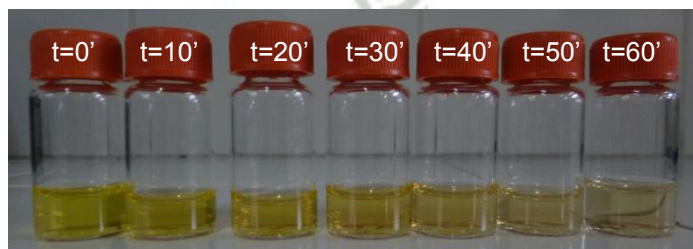


Fig. 3.16. Cambio en la coloración del colorante, después de aplicar el proceso de fotocátalisis.

5.1.2. Experimento a pH 11 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

Esta prueba se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 10 minutos; tomando 10 mL de alicuota; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se realizó su lectura al espectrofotómetro obteniendo los resultados que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 34. Concentración de Drimarem Amarillo Oro K-2R en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 60 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	1,1097	1,1089	1,1096	1,1094	58,05
10	0,8662	0,8671	0,8676	0,8670	45,43
20	0,5191	0,5196	0,5193	0,5193	27,32
30	0,3123	0,3124	0,3125	0,3124	16,54
40	0,1569	0,1570	0,1571	0,1570	8,45
50	0,1455	0,1457	0,1454	0,1455	7,85
60	0,1103	0,1109	0,1115	0,1109	6,05

La gráfica de dispersión que se presenta en la Fig. 3.17 evidencia una degradación energética del colorante, la cual; mediante una modelación matemática por ajuste de mínimos cuadrados, realizada en el software Origin Pro 9.0 dió como resultado una ecuación de tipo *logística*; la cual es presentada a continuación.

$$y = a + \frac{b - a}{1 + \left(\frac{x}{c}\right)^p}$$

Dónde: $a = 57,9323$, $b = 1,4959$, $p = 2,1482$; estos valores son los coeficientes que emplea la ecuación anterior para predecir de forma directa las concentraciones, producto de la degradación del colorante en solución

acuosa; dicho ajuste presenta un $(r)^2$ igual a 0,9963; lo que indica una alta correlación del modelo matemático con los datos experimentales.

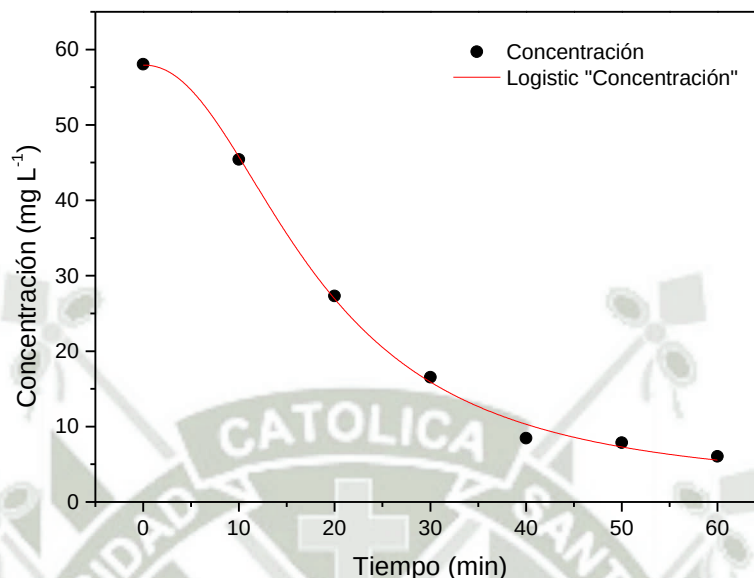


Fig. 3.17. Degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 11 y 0,1g de ZnO.

El espectro de absorción; que evidencia la degradación del Drimarem Amarillo Oro K-2R a un pH de 3 con 0,1g de ZnO; se presenta en la Fig. 3.18 y cuyo pico máximo de absorción, disminuye en función del tiempo, indicando de esta forma que el colorante viene siendo degradado y mineralizado; por otro lado se observa que los picos que absorben radiación en la región UV; también van disminuyendo; lo que indica que el proceso fotocatalítico viene consiguiendo una adecuada degradación del colorante; actuando no sólo en su parte cromófora que es exhibida alrededor de los 388 nm sino en toda la molécula.

La casi completa degradación del colorante se observa a los 60 minutos de reacción, posteriormente mediante el análisis factorial de los resultados, se conocerá las condiciones óptimas para el proceso de la fotocatálisis.

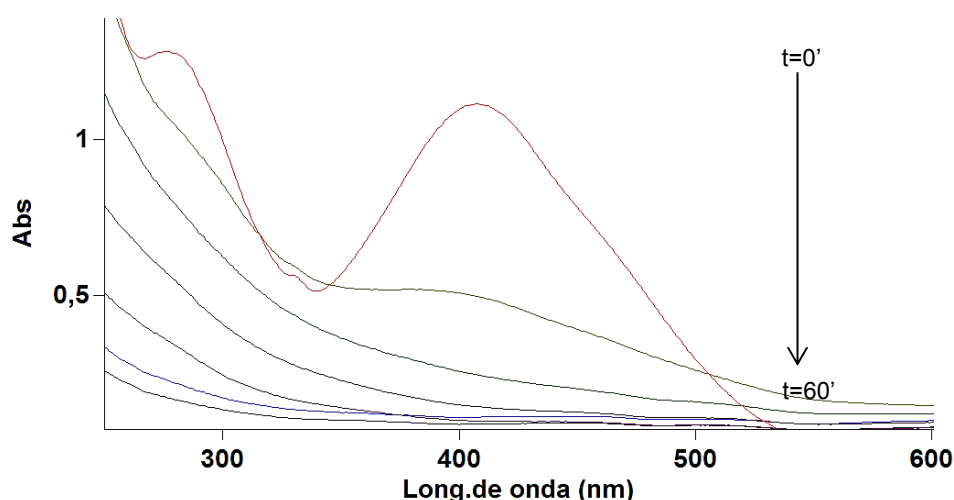


Fig. 3.18. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a un pH de 11 y 0,1g de ZnO.

Dicha afirmación es comprobada también por simple inspección ocular, ya que la Fig. 3.19 presenta de forma sencilla la degradación del colorante monoazo en estudio; ya que al progresar el tiempo de reacción fotocatalítica (60 minutos) en presencia de la luz solar; se aprecia la decoloración y aspecto cristalino que adquiere la solución del colorante; si bien es cierto; según los resultados de cuantificación presentados en la Tabla 34 existe aún cantidad cuantificable de colorante en la muestra; esta resulta sumamente atractiva para el tratamiento de efluentes que contengan residuos de colorantes; teniendo siempre como consideración; que la fotocatálisis es empleada como tratamiento terciario de aguas.

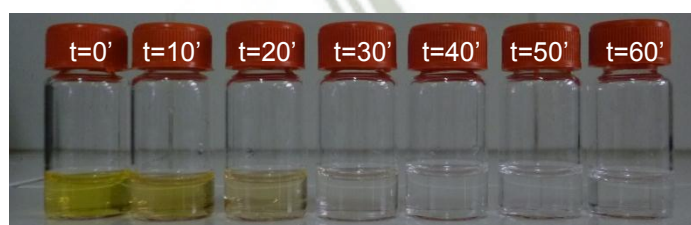


Fig. 3.19. Cambio en la coloración del colorante a distintos intervalos de tiempo, después de aplicar el proceso de fotocatálisis.

5.1.3. Experimento a pH 3 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

La presente experimentación se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando la solución cada 10 minutos; tomando 10 mL de muestra; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente realizando su lectura al espectrofotómetro; obteniendo los resultados que son presentados en la Tabla 35.

Tabla 35. Concentración de Drimarem Amarillo Oro K-2R en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 60 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	1,1388	1,1390	1,1390	1,1389	59,59
10	0,7855	0,7856	0,7856	0,7856	41,19
20	0,5226	0,5226	0,5226	0,5226	27,49
30	0,3120	0,3121	0,3123	0,3121	16,53
40	0,2401	0,2392	0,2376	0,2390	12,72
50	0,1253	0,1253	0,1251	0,1252	6,79
60	0,0499	0,0498	0,0493	0,0497	2,86

Al realizar la modelación matemática con el Origin Pro 9.0. se obtuvo como modelo matemático, una ecuación del tipo *exponencial*, del tipo denominado Exp3P2, cuyo coeficiente de correlación (r)² resultó ser igual a 0,9968; lo que indica una muy buena relación entre la *concentración* y el *tiempo*; dicha ecuación se define como:

$$y = e^{(a+bx+cx^2)}$$

Dónde: $a = 4,0875$, $b = -0,0355$, $c = -1,6703 \cdot 10^{-4}$; estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para predecir directamente las concentraciones, producto de la degradación del colorante en solución.

Un gráfico de dispersión resulta ser de mucha utilidad para evaluar cómo se va desarrollando el proceso de fotocatalisis, La Fig. 3.20 presenta la disminución de la concentración del colorante al pasar el tiempo; llegando a alcanzar a los 60 minutos una concentración de 2,86; si bien es cierto; que esta concentración escapa de la gráfica de regresión lineal, realizada para el presente colorante; fue necesario tomarla ya que de esta manera se pudo monitorear el proceso de fotocatalisis; para no descartar este valor, se consideró que el límite de cuantificación de nuestro método está por debajo de este valor.

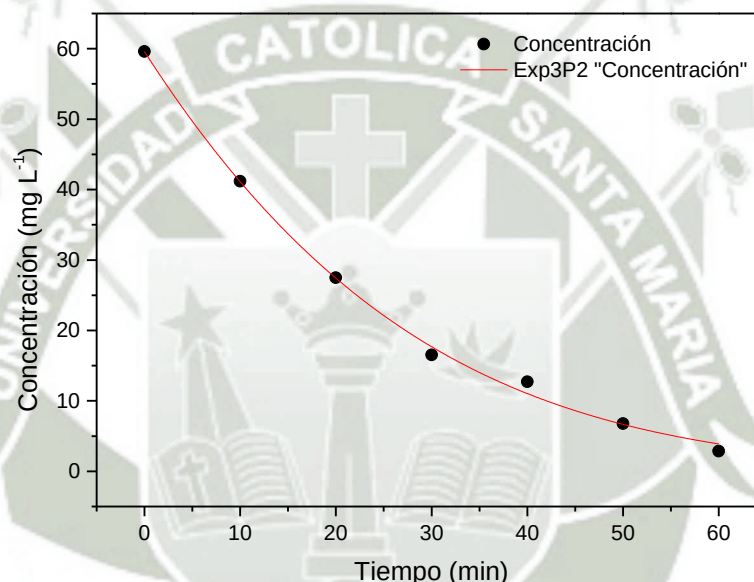


Fig. 3.20. Degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 3 y 0,3g de ZnO.

Un espectro de absorción UV-V del colorante en solución sometido al proceso de fotocatalisis es un buen indicador del proceso de degradación; ya que la disminución del pico de mayor absorbancia, es un indicador efectivo del proceso de degradación; ya que este; según el reporte de varios investigadores, sugiere la apertura; rompimiento y posterior *mineralización* del colorante en el proceso; la Fig. 3.21 presenta la evolución de dicho espectro al pasar el tiempo de reacción.

A los 60 minutos del proceso de fotocátalisis se puede observar; que el espectro de absorción es prácticamente plano en toda su extensión; lo que significa la pérdida total de color; para su mejor ilustración; la Fig. 3.22 presenta el cambio de coloración que experimenta este proceso al transcurrir el fotoperiodo de reacción; reportándose como una eficiente pérdida de coloración a partir de los 20 minutos; lo cual contrastado con las pruebas piloto y las de otros investigadores; sugieren que el proceso de fotocátalisis con radiación solar directa; disminuye considerablemente el tiempo de reacción; esto debido a la mayor incidencia energética de la radiación UV-B; reportada en el apartado 4 del presente capítulo.

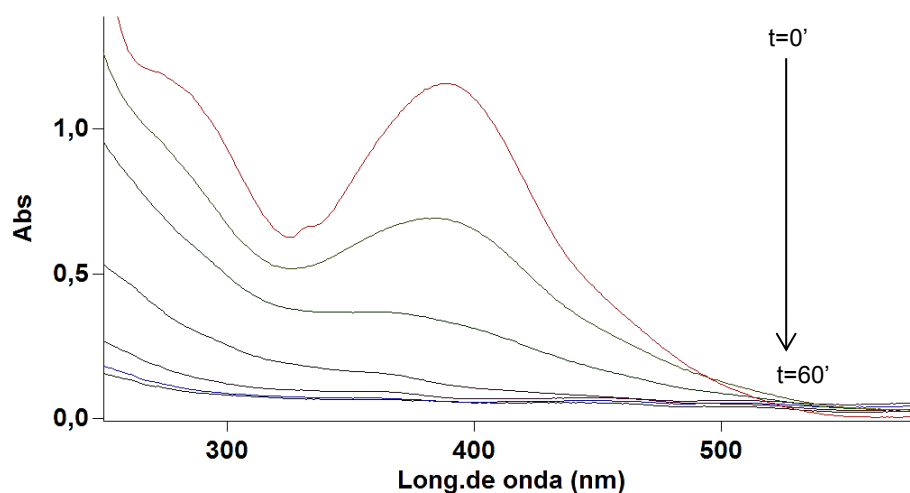


Fig. 3.21. Degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 3 y 0,3g de ZnO.

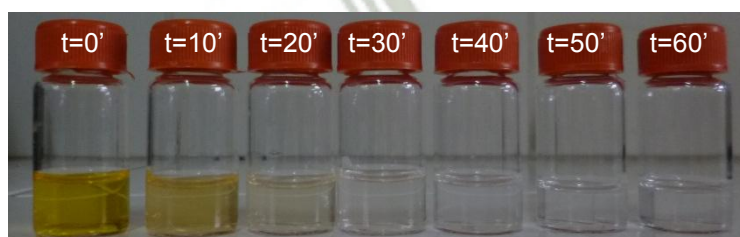


Fig. 3.22. Cambio en la coloración del colorante a distintos intervalos de tiempo, después de aplicar el proceso de fotocátalisis.

5.1.4. Experimento a pH 11 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

El presente experimento se efectuó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 10 minutos durante una hora; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se realizó su lectura al espectrofotómetro obteniendo los siguientes resultados

Tabla 36. Concentración de Drimarem Amarillo Oro K-2R en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 60 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	1,1168	1,1163	1,1159	1,1163	58,41
10	0,3950	0,3941	0,3941	0,3944	20,81
20	0,3042	0,3039	0,3034	0,3038	16,10
30	0,1542	0,1537	0,1531	0,1537	8,27
40	0,1016	0,1001	0,0989	0,1002	5,49
50	0,0368	0,0366	0,0369	0,0368	2,19
60	0,0207	0,0215	0,0210	0,0211	1,37

El gráfico de dispersión obtenido de relacionar la *concentración* con el *tiempo*, pone de manifiesto la degradación del colorante; la última concentración; si bien es cierto, sale de la gráfica de calibración; se encuentra por encima del límite de cuantificación; razón por la cual consideramos este dato como un valor cuantificable. La modelación matemática de los datos de degradación, dieron como resultado una ecuación de tipo *exponencial*, que se presenta a continuación:

$$y = a + be^{(c*x)}$$

Dónde; $a = 3,1763$, $b = 54,3814$, $c = -0,0918$; estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior; al realizar los reemplazos de

tiempo en el modelo matemático se podrá obtener la concentración en cualquier punto del dominio en restricción.

La Fig. 3.23 presenta el grafico de dispersión con las condiciones experimentales ya señaladas; apreciándose una alta degradación del colorante en solución; la cual se va incrementando a partir de los 10 minutos de reacción fotocatalítica.

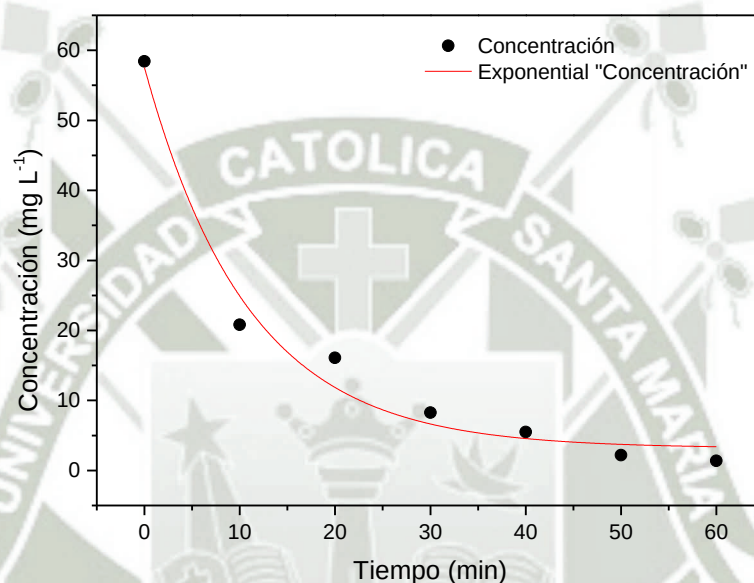


Fig. 3.23. Degradación fotocatalítica del Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 11 y 0,3g de ZnO.

La Fig. 3.24 presenta el espectro de absorción; producto de la fotocatalisis; se observa una gran degradación a los 60 minutos de reacción; lo cual resulta un adecuado indicador de la eficiencia de la degradación del colorante en solución; el segundo barrido a su vez presenta una línea base; que se encuentra por encima de las demás; esto se debe a la ligera presencia de ZnO sin remover al realizar la filtración.

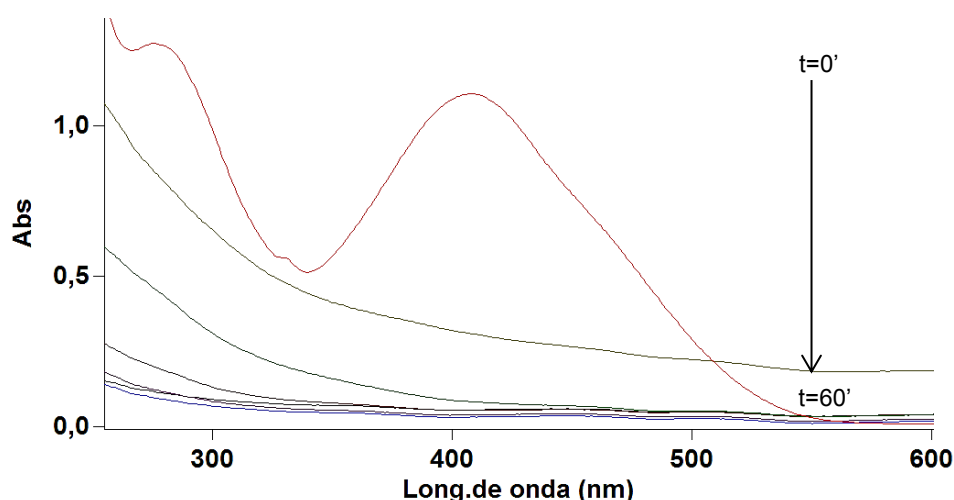


Fig. 3.24. Drimarem Amarillo Oro K-2R a pH 3 y 0,3g de ZnO.

La evaluación cualitativa de la fotodegradación se presenta en la Fig. 3.25; donde se puede observar que la decoloración se da a partir de los 10 minutos de exposición a la radiación solar.

Producto de la interacción de la superficie del semiconductor con la radiación UV; en el intervalo de 20 a 60 minutos se evidencia una alta decoloración de del colorante en solución; la cual se ve beneficiada por el elevado pH; los radicales hidroxilo generados por el ZnO; parecen ser más efectivos al estar rodeados de un ambiente rico en OH^- .

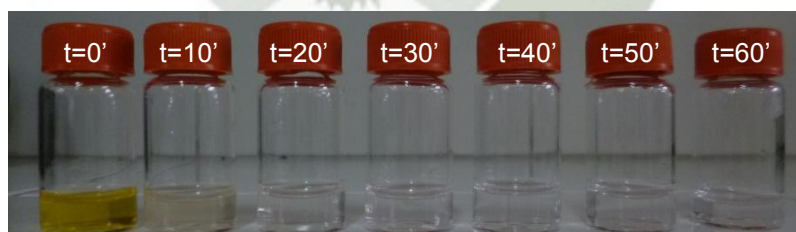


Fig. 3.25. Cambio en la coloración del colorante a distintos intervalos de tiempo, después de aplicar el proceso de fotocatalisis.

Sakthivel⁵³ ha reportado tiempos de fotorreacción de 120 minutos, para la mineralización completa del colorante diazo ácido Marrón 14, el presente trabajo reporta 60 minutos para obtener resultados similares.

5.2. Ácido Carmínico.

El presente estudio de degradación se realizó bajo radiación solar entre las 12:00 y 13:00 horas del día 25 de enero del 2016, se armó el sistema de fotocatalisis tal como se presentó en el apartado 2.9 del capítulo anterior; se trabajó con una solución de 250 mL a una concentración de 67 mg L^{-1} , realizando el ajuste del pH con soluciones de NaOH y H_2SO_4 concentrado.

5.2.1. Experimento a pH 3 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

Para el caso del Ácido Carmínico la experimentación se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; extrayendo 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM durante 15 minutos, se filtró y finalmente se leyó al espectrofotómetro obteniendo los resultados presentados en la Tabla 37.

Tabla 37. Concentración de Ácido Carmínico en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 67 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	1,1865	1,1874	1,1866	1,1868	67,75
4	0,8038	0,8038	0,8038	0,8038	47,59
8	0,7603	0,7600	0,7598	0,7600	45,29
12	0,7133	0,7137	0,7142	0,7137	42,85
16	0,6409	0,6412	0,6414	0,6412	39,04
20	0,5631	0,5628	0,5628	0,5629	34,92
24	0,5195	0,5190	0,5195	0,5193	32,62

Al realizar la modelación matemática de los datos, se obtuvo como modelo matemático una ecuación del tipo *polinómica* de grado 5, cuyo coeficiente de correlación (r)² resultó ser igual a 0,9986; lo que indica una

muy buena relación entre la *concentración* y el *tiempo*; dicha ecuación se define como:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5$$

Dónde: $a = 67,7357$, $b = -9,8489$, $c = 1,6689$, $d = -0,1332$, $e = 0,0048$, $f = -6,3883 \cdot 10^{-5}$; son los coeficientes para la ecuación anterior.

La gráfica de degradación para este colorante, presenta un punto de inflexión, aproximadamente a los 12 minutos de reacción; lo que indica que el proceso de fotocatalisis se está dando en dos etapas, posiblemente esta peculiaridad se deba a la estructura antraquinónica del colorante; ya que al poseer anillos aromáticos fusionados y en conjugación con los dobles enlaces de sus grupos carbonilo; estos ocasionen que la degradación no sea homogénea; ya que se tendrá que conseguir la apertura y posterior mineralización del colorante. La Fig. 3.26 presenta la gráfica de degradación.

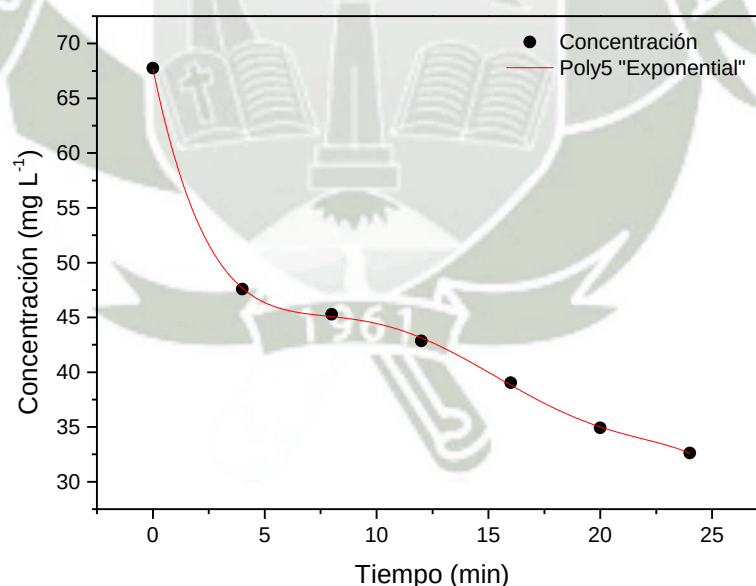


Fig. 3.26. Degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico a pH 3 y 0,1g de ZnO.

En la Fig. 3.27 se presenta el espectro de absorción del Ácido Carmínico a un pH de 3 al ser tratado con 0,1g de ZnO; el pico máximo de absorción, disminuye en función del tiempo, lo que indica la degradación del colorante; asimismo se observa que la segunda lectura disminuye en mayor proporción que las siguientes, esto se puede deber a la primera degradación energética que experimenta el colorante; después la degradación se hace constante.

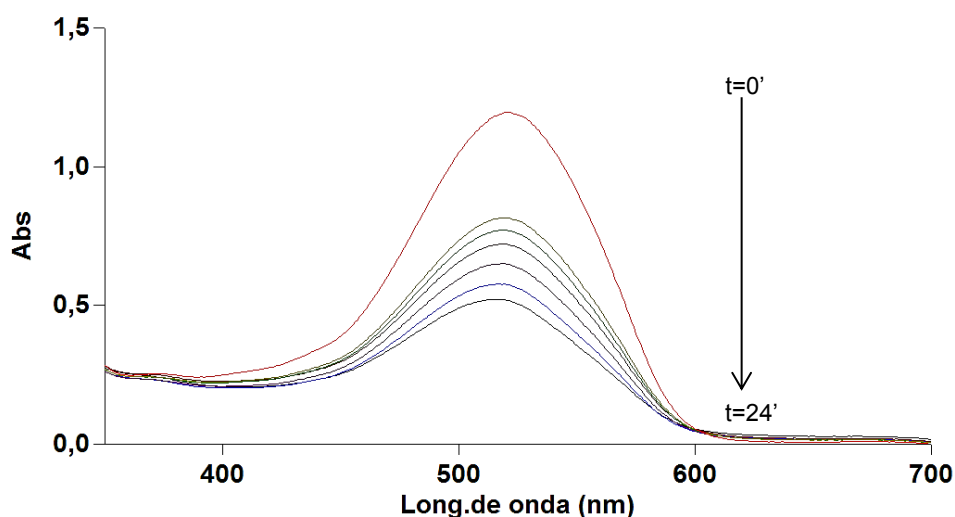


Fig. 3.27. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico a un pH de 3 y 0,1g de ZnO.

En la Fig. 3.28 se presenta una batería de frascos con los muestreos del proceso de degradación; a simple inspección no se aprecia una degradación significativa del colorante; pero el análisis espectrofotométrico presentado en la Tabla 37 presenta una degradación notable en la concentración del colorante en solución.



Fig. 3.28. Cambio en la coloración del colorante a distintos intervalos de tiempo, después de aplicar el proceso de fotocatalisis.

5.2.2. Experimento a pH 11 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

El presente experimento se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM por lapso de 15 minutos, luego se filtró y finalmente se leyó en el espectrofotómetro obteniendo los resultados de la Tabla 38.

Tabla 38. Concentración de Ácido Carmínico en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 67 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	0,7967	0,7969	0,7970	0,7969	47,23
4	0,2691	0,2695	0,2693	0,2693	19,46
8	0,1733	0,1734	0,1734	0,1734	14,41
12	0,1133	0,1133	0,1133	0,1133	11,25
16	0,1067	0,1066	0,1067	0,1067	10,90
20	0,0580	0,0580	0,0568	0,0576	8,32
24	0,0249	0,0246	0,0245	0,0247	6,59

Seguidamente se realizó la modelación matemática de los datos anteriores, empleando el Software Origin Pro 9.0; obteniendo una ecuación de tipo *exponencial*; denominada como Exp3P2; la cual se presenta a continuación.

$$y = e^{(a+bx+cx^2)}$$

Dónde: $a = 3,8319$, $b = -0,1920$, $c = 0,0051$; estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para predecir directamente las concentraciones, producto de la degradación del colorante en solución.

Por otro lado, se puede apreciar que la concentración inicial del colorante; por efecto del pH disminuyó apreciablemente; este fenómeno se puede deber a que en un pH alcalino; el Ácido Carmínico disminuye su solubilidad; lo que en un proceso de degradación afecta el comportamiento inicial. La Fig. 3.29 presenta el gráfico de dispersión.

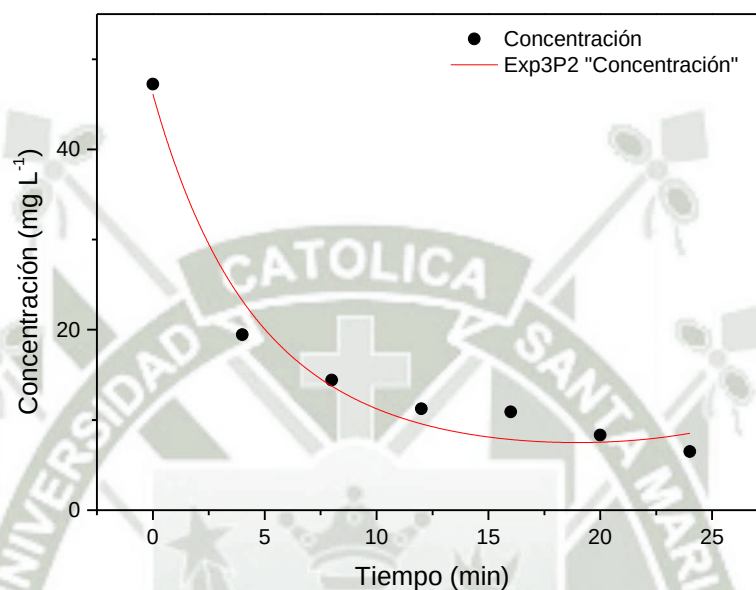


Fig. 3.29. Degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico.
a pH 11 y 0,1g de ZnO.

Después de haber transcurrido cuatro minutos de reacción; se puede apreciar que la tendencia de la degradación cambia de comportamiento; esto probablemente se pueda deber a dos causas:

- La pureza inicial a la que se encuentre el Ácido Carmínico; ya que al tratarse de un colorante industrial; esta no debe ser muy elevada.
- El proceso de fotocatálisis ocurre en dos etapas.

La Fig. 3.30 presenta el espectro de absorción del Ácido Carmínico a un pH de 11 al ser tratado con 0,1g de ZnO; el pico máximo de absorción,

disminuye en función del tiempo, lo que indica que el colorante va siendo degradado; a los 24 minutos se puede observar que el grupo cromóforo de la molécula disminuyó considerablemente.

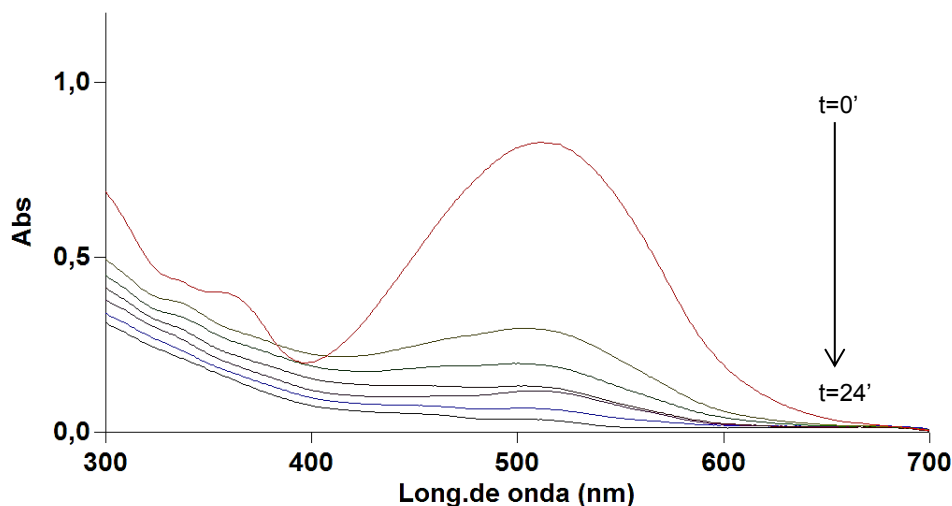


Fig. 3.30. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico a un pH de 11 y 0,1g de ZnO.

La Fig. 3.31 presenta una batería de frascos con los muestreos producto del proceso de fotocátalisis; a simple inspección se aprecia una degradación significativa del colorante, la eficiencia de la decoloración se hace visible a partir de los 20 minutos de reacción fotocatalítica; en comparación con los resultados del colorante *monoazo*, la degradación fotocatalítica en términos temporales resulta ser menor.



Fig. 3.31. Cambio en la coloración del colorante a distintos intervalos de tiempo, después de aplicar el proceso de fotocátalisis.

5.2.3. Experimento a pH 3 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

El presente ensayo se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se leyó en el espectrofotómetro obteniendo los resultados de la Tabla 39.

Tabla 39. Concentración de Ácido Carmínico en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 67 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	1,1865	1,1866	1,1866	1,1866	67,74
4	0,5931	0,5928	0,5932	0,5930	36,50
8	0,5110	0,5109	0,5109	0,5109	32,18
12	0,4298	0,4298	0,4299	0,4298	27,91
16	0,3579	0,3571	0,3582	0,3577	24,12
20	0,2703	0,2702	0,2702	0,2702	19,51
24	0,2153	0,2151	0,2152	0,2152	16,62

La gráfica de dispersión que se presenta en la Fig. 3.32 evidencia una degradación energética del colorante, la cual; mediante una modelación matemática por ajuste de mínimos cuadrado, realizada en el software Origin Pro 9.0 dio como resultado una ecuación de tipo *polinómica* de grado 5; la cual es presentada a continuación.

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5$$

Dónde: $a = 67,7025$, $b = -14,7567$, $p = 2,4121$; estos valores son los coeficientes que emplea la ecuación anterior para predecir directamente las concentraciones, producto de la degradación del colorante en solución

acuosa; dicho ajuste presenta un $(r)^2$ igual a 0,9963; lo que indica una muy buena correlación del modelo matemático con los datos experimentales.

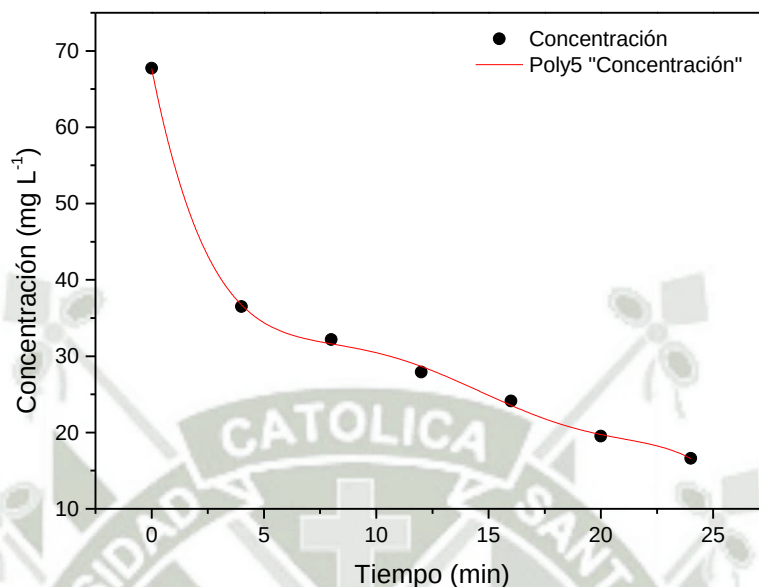


Fig. 3.32. Degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico.
a pH 3 y 0,3g de ZnO.

En la Fig. 3.33 se presenta el espectro de absorción del Ácido Carmínico a un pH de 3 al ser tratado con 0,3g de ZnO; el pico máximo de absorción, disminuye en función del tiempo, lo que indica la degradación del colorante; asimismo se observa que la segunda lectura disminuye en mayor proporción que las siguientes, esto se puede deber a la primera degradación energética que experimenta el colorante; después la degradación se hace constante.

También se debe considerar que el Ácido Carmínico utilizado; es un colorante industrial y por lo tanto no se encuentra con una pureza muy elevada; lo cual puede evidenciarse en el modelo matemático presentado anteriormente; las posibles impurezas presentes en dicho reactivo pueden afectar su proceso de fotocatalisis; ya que de encontrarse otros compuestos orgánicos; el proceso fotocatalítico degradará toda materia presente en la solución.

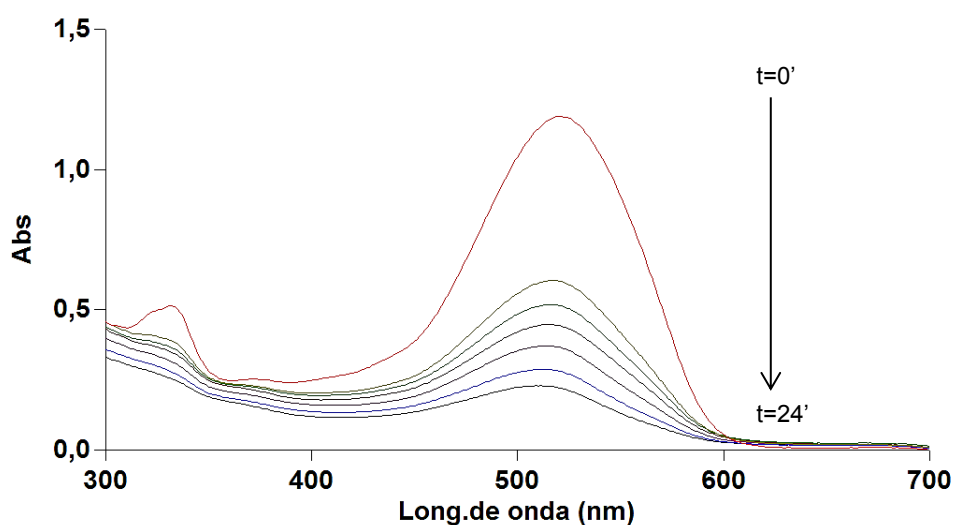


Fig. 3.33. Espectro UV–V de la degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico a un pH de 3 y 0,3g de ZnO.

La Fig. 3.34 presenta una batería de frasquitos que contienen cada uno de los puntos muestreados en la cinética de degradación; se puede observar que a medida que transcurre el tiempo de reacción la coloración va disminuyendo; por lo tanto se puede considerar que el proceso de fotocátalisis va degradando el colorante en solución.



Fig. 3.34. Cambio en la coloración del Ácido Carmínico a diferentes tiempos, después de aplicar la fotocátalisis.

5.2.4. Experimento a pH 11 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

La Tabla 40 presenta los resultados del proceso de fotocátalisis; la toma de cada muestra para su posterior lectura en el espectrofotómetro se realizó en intervalos de 4 minutos, dicho tiempo fue determinado al realizar las pruebas piloto; se puede apreciar que las medidas de absorbancia disminuyen al pasar mayor tiempo de reacción; lo cual se traduce en su determinación de la concentración; la cual por relación directa disminuirá proporcionalmente; asimismo se observó que pese a haber preparado una solución de concentración teórica inicial de 67 mg L^{-1} ; al momento de realizar su cuantificación dio como resultado $48,16 \text{ mg L}^{-1}$; esto indica que el pH alcalino tiene una severa influencia sobre la disolución y modifica la concentración del Ácido Carmínico; probablemente puede originarse un proceso de neutralización; lo que se verá traducido en la concentración.

Tabla 40. Concentración de Ácido Carmínico en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 67 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	0,8143	0,8145	0,8147	0,8145	48,16
4	0,0662	0,0663	0,0662	0,0662	8,78
8	0,0517	0,0532	0,0527	0,0525	8,05
12	0,0424	0,0427	0,0426	0,0426	7,53
16	0,0280	0,0287	0,0286	0,0284	6,79
20	0,0186	0,0182	0,0178	0,0182	6,25
24	0,0141	0,0139	0,0138	0,0139	6,02

La Fig. 3,35 presenta el gráfico de dispersión de la relación *concentración* versus *tiempo*; se puede apreciar que a partir de los 4 minutos la degradación comienza a hacerse constante; lo que indica que la ecuación que obtengamos producto de una modelación matemática será del tipo exponencial.

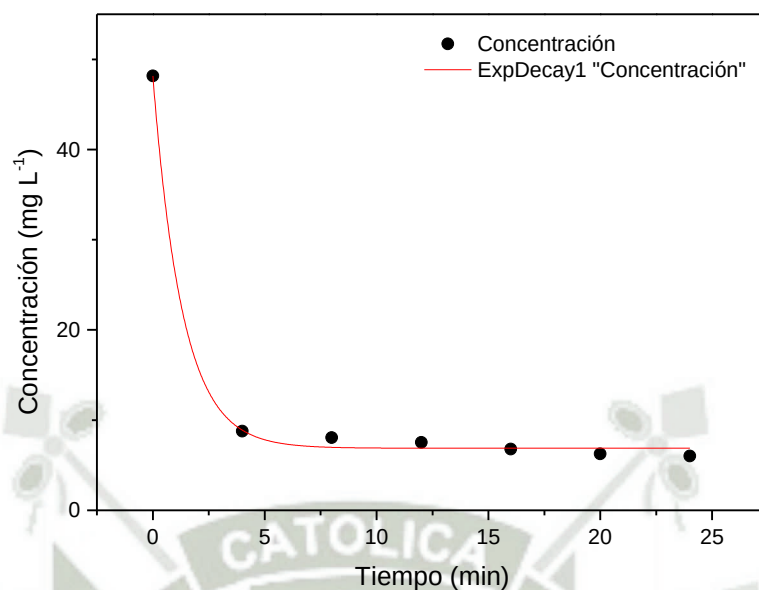


Fig. 3.35. Degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico.
a pH 3 y 0,3g de ZnO.

El modelo matemático obtenido al procesar los datos en el Origin Pro 9.0 dio como resultado una ecuación *exponencial* del tipo ExpDecay1 con un coeficiente de correlación $(r)^2$ igual a 0,9962; mostrando un adecuado ajuste a los datos experimentales:

$$y = a + b * e^{-(x-c)/d}$$

Dónde: $a = 6,8866$ $b = 43,0427$ $c = -0,0556$; $d = 1,3217$, estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para predecir de forma directa las concentraciones, producto de la degradación del colorante en solución a cualquier tiempo establecido en el dominio de restricción del presente modelo; fuera de este; los valores carecerán de confiabilidad y precisión.

El espectro de absorción UV–V producto de la degradación fotocatalítica; evidencia y confirma las anteriores afirmaciones; ya que la intensidad del pico de mayor absorción disminuye en función del tiempo; evidenciándose en la disminución de la absorbancia en dicho punto. La Fig. 3.36 ilustra dicha afirmación.

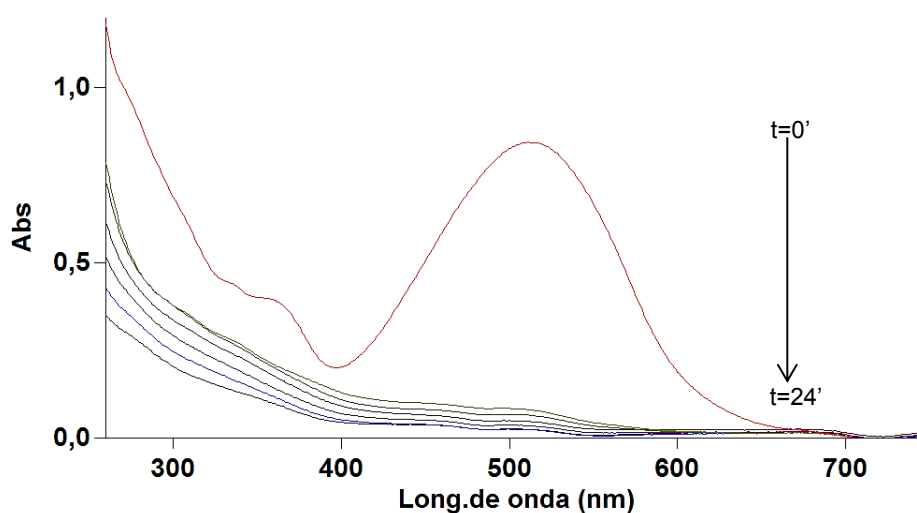


Fig. 3.36. Espectro UV–V de la degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico a pH 11 y 0,3g de ZnO.

La batería de frasquitos presentados en la Fig. 3.37 confirman la decoloración del Ácido Carmínico; producto de la fotocátalisis oxidativa; a los 24 minutos de reacción se observa un color transparente de la solución.

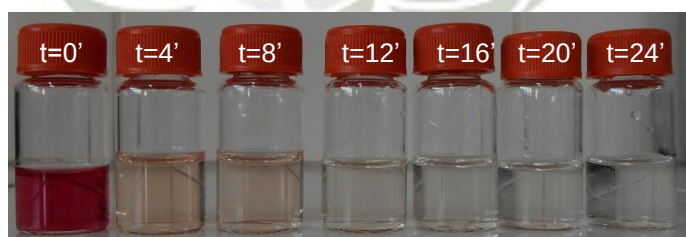


Fig. 3.37. Cambio en la coloración del Ácido Carmínico a diferentes tiempos, luego de aplicar la fotocátalisis oxidativa.

5.3. Rodamina B.

El presente ensayo se realizó bajo radiación solar entre las 12:00 y 13:00 horas el día nueve de febrero del 2016, se configuró el fotorreactor tal como se muestra en el apartado 2.9 del capítulo anterior; se trabajó con una solución de 250 mL a una concentración de 6 mg L^{-1} , realizando el ajuste del pH con soluciones de NaOH y H_2SO_4 concentrado.

5.3.1. Experimento a pH 3 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

El presente experimento se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se leyó en el espectrofotómetro obteniendo los resultados de la Tabla 41.

Tabla 41. Concentración de Rodamina B en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 6 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	1,1677	1,1686	1,1684	1,1682	6,07
4	0,5322	0,5325	0,5327	0,5325	2,78
8	0,2858	0,2866	0,2864	0,2863	1,51
12	0,1796	0,1796	0,1799	0,1797	0,95
16	0,1253	0,1253	0,1254	0,1253	0,67
20	0,1018	0,1018	0,1018	0,1018	0,55
24	0,0846	0,0844	0,0845	0,0845	0,46

Se puede observar la disminución progresiva de la concentración de la Rodamina B en función del tiempo; lo cual va confirmando el proceso de degradación producto de la fotocátalisis solar.

La Fig. 3.38 presenta el gráfico de dispersión al relacionar *concentración* versus *tiempo*; se puede apreciar que a medida que transcurre el tiempo de reacción la concentración del colorante va decreciendo hasta los 15 minutos; en dicho punto comienza a comportarse de manera asintótica.

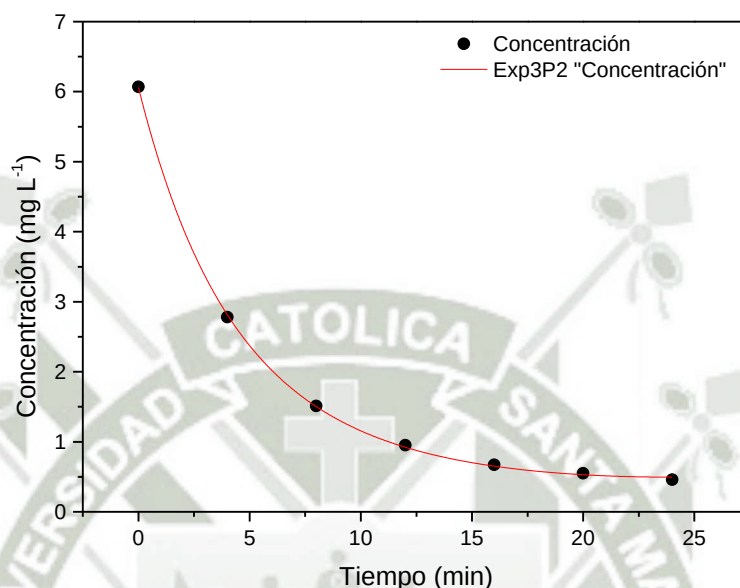


Fig. 3.38. Degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 3 y 0,1g de ZnO.

Producto de la manipulación de los datos experimentales; se obtuvo una ecuación *exponencial* del tipo Exp3P2, con un coeficiente de correlación (r)² igual a 0,9998; lo que indica un excelente ajuste entre los datos experimentales y la ecuación que describe su comportamiento y tendencia; seguidamente se presenta el modelo matemático:

$$y = e^{(a+bx+cx^2)}$$

Dónde: $a = 1,8020$, $b = -0,2094$, $c = 0,0044$; estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para predecir de forma directa las concentraciones, producto de la fotocatalisis oxidativa.

El espectro de absorción UV–V producto de la degradación se presenta en la Fig. 3.39; donde se observa la disminución de la intensidad de absorción a los 555 nm; lo cual indica la pérdida del grupo cromóforo; a medida que avanza la reacción el espectro va aplanándose; inclusive en su región ultravioleta; pudiendo afirmarse que el colorante se va mineralizando.

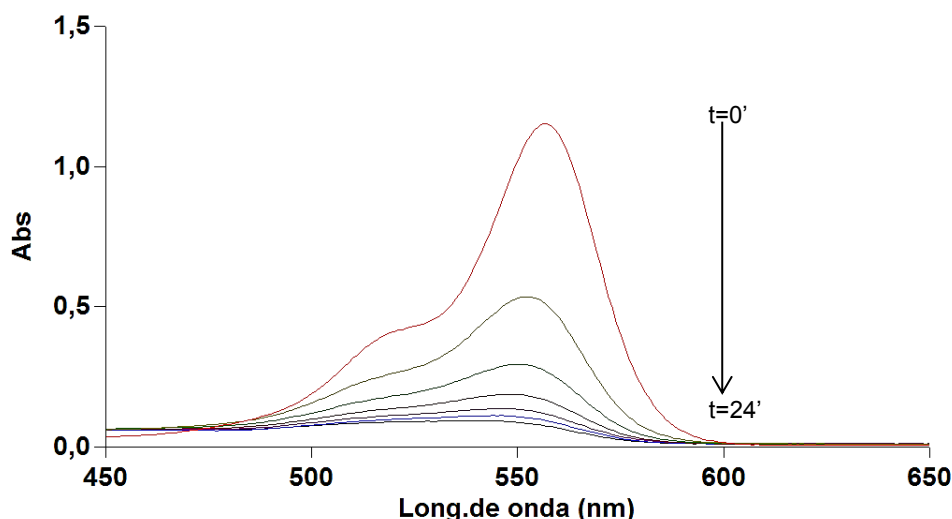


Fig. 3.39. Espectro UV–V de la degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 3 y 0,1g de ZnO.

La Fig. 3.40 presenta las alícuotas tomadas del proceso de fotocátalisis; las cuales evidencian la degradación del colorante; haciéndose esta observable a partir de los 12 minutos de exposición; dichos datos son cuantificados y presentados en la Tabla 41.



Fig. 3.40. Cambio en la coloración de la Rodamina B a diferentes tiempos, luego de aplicar la fotocátalisis.

5.3.2. Experimento a pH 11 y 0,1g de ZnO para 250 mL.

La Tabla 42 presenta los resultados del proceso de fotocátalisis partiendo de una concentración inicial de 6 mg L^{-1} ; se puede observar la disminución de la absorbancia al transcurrir el tiempo de reacción fotocatalítica; dato que se traduce en la disminución proporcional de la concentración del colorante en solución acuosa.

Tabla 42. Concentración de Rodamina B en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 6 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	1,1459	1,1461	1,1444	1,1455	5,96
4	0,1148	0,1146	0,1142	0,1145	0,62
8	0,0317	0,0320	0,0322	0,0320	0,19
12	0,0142	0,0144	0,0148	0,0145	0,10
16	0,0063	0,0065	0,0064	0,0064	0,06
20	0,0053	0,0053	0,0054	0,0053	0,05
24	0,0054	0,0053	0,0047	0,0051	0,05

Con la finalidad de poder presenciar de mejor manera los datos de la Tabla 42; se realizó un gráfico de dispersión que relaciona *concentración* versus *tiempo*; al someter dicha gráfica a una modelación matemática en el Origin Pro 9.0; nos dio como resultado una ecuación *exponencial* de tipo ExpDecay1; con un coeficiente de correlación $(r)^2$ igual a 0,9996, lo que evidencia un adecuado ajuste de la ecuación con los datos experimentales. A continuación se presenta el modelo matemático.

$$y = a + b * e^{(-(x-c)/d)}$$

Dónde: $a = 0,0761$, $b = 5,9035$, $c = -0,0058$; $d = 1,6955$, estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para poder

predecir de forma inmediata las concentraciones; en cualquier tiempo. A continuación la Fig. 3.41 presenta el gráfico de dispersión.

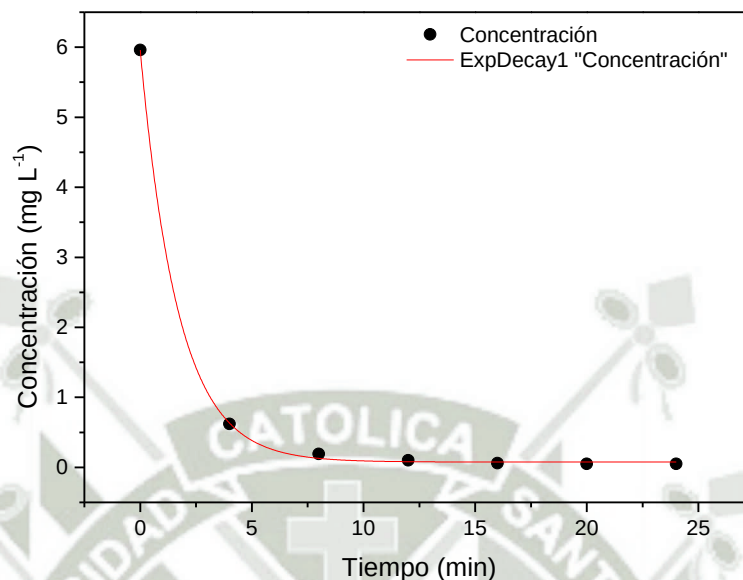


Fig. 3.41. Degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 11 y 0,1g de ZnO.

La Fig. 3.42 presenta el espectro UV-V; producido por la degradación fotocatalítica de la Rodamina B.

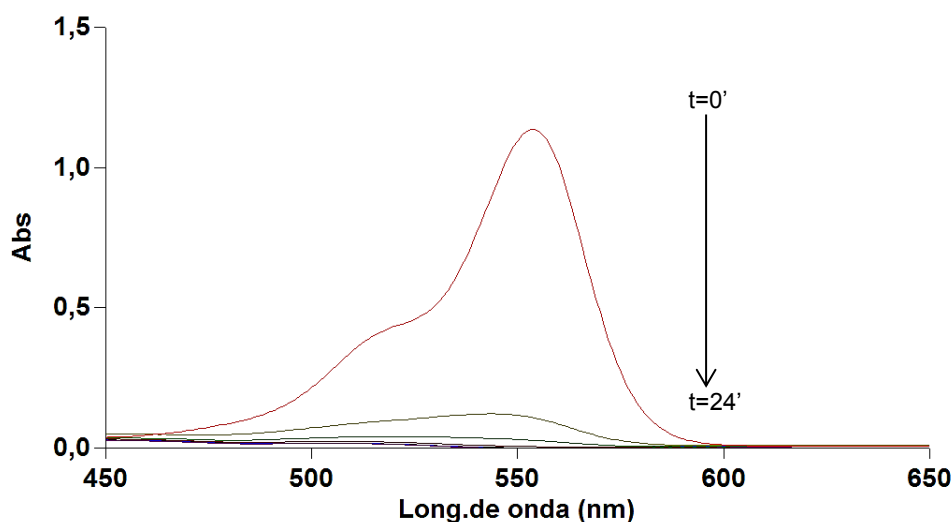


Fig. 3.42. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 11 y 0,1g de ZnO.

Al transcurrir el tiempo de reacción; el pico de máxima absorción va disminuyendo; lo que se confirma con la desaparición progresiva del espectro que se confirma con la disminución de la concentración. Dicha afirmación se comprueba cualitativamente con la Fig. 3.43; donde a los cuatro minutos de reacción el colorante se observa visiblemente degradado; lo cual manifiesta la degradación progresiva que este experimenta.

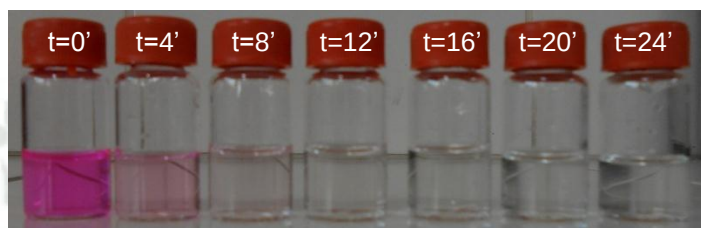


Fig. 3.43. Cambio en la coloración de la Rodamina B a diferentes tiempos, luego de aplicar la fotocatalisis.

Cuiping⁵⁴ ha señalado en sus trabajos de investigación, una decoloración muy eficiente de la Rodamina B, llegando a conseguir un 99,78% de decoloración, utilizando procesos de oxidación avanzada basados en la interacción UV/Ozono.

En la presente investigación se consiguió porcentajes de degradación similares, utilizando ZnO como fotocatalizador en presencia de radiación UV, teniendo como periodos de reacción 24 minutos.

5.3.3. Experimento a pH 3 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

El presente experimento se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se leyó en el espectrofotómetro obteniendo los resultados de la Tabla 43.

Tabla 43. Concentración de Rodamina B en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 6 mg L⁻¹.

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L ⁻¹)
0	1,1485	1,1474	1,1482	1,1480	5,97
4	0,1110	0,1109	0,1111	0,1110	0,60
8	0,0360	0,0359	0,0368	0,0362	0,21
12	0,0161	0,0163	0,0166	0,0163	0,11
16	0,0089	0,0089	0,0090	0,0089	0,07
20	0,0052	0,0054	0,0054	0,0053	0,05
24	0,0049	0,0050	0,0050	0,0050	0,05

Se puede apreciar que a medida que evoluciona el tiempo de reacción la concentración de Rodamina B va disminuyendo; la gráfica de dispersión presentada en la Fig. 3.42 presenta la relación *concentración versus tiempo* al someter dicha gráfica a una modelación matemática, dando como resultado una ecuación *exponencial* de tipo ExpDecay1; con un coeficiente de correlación (r)² igual a 0,9994,. A continuación se presenta el modelo matemático.

$$y = a + b \cdot e^{-(x-c)/d}$$

Dónde: $a = 0,0848$, $b = 5,9181$, $c = -0,0094$; $d = 1,6612$, estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para poder

predecir de forma inmediata las concentraciones; en cualquier tiempo. A continuación la Fig. 3.44 presenta el gráfico de dispersión.

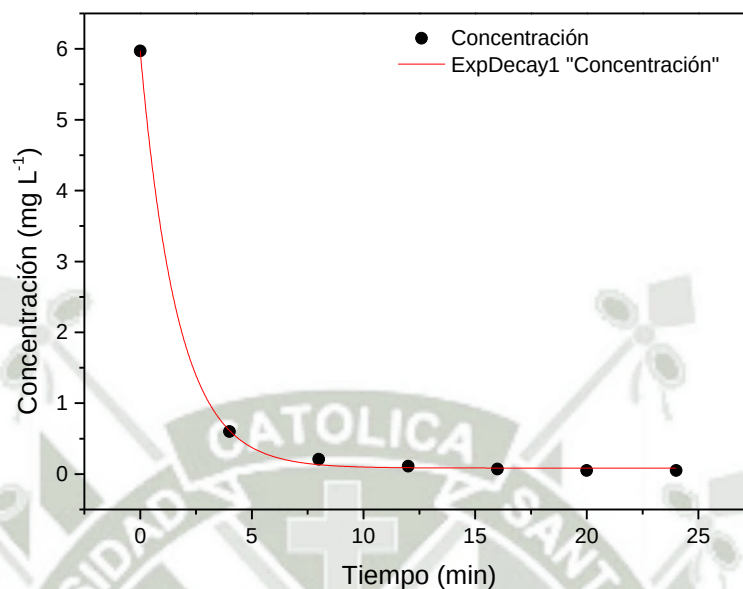


Fig. 3.44. Degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 3 y 0,3g de ZnO.

La Fig. 3.45 presenta el espectro UV-V; producido por la degradación fotocatalítica de la Rodamina B.

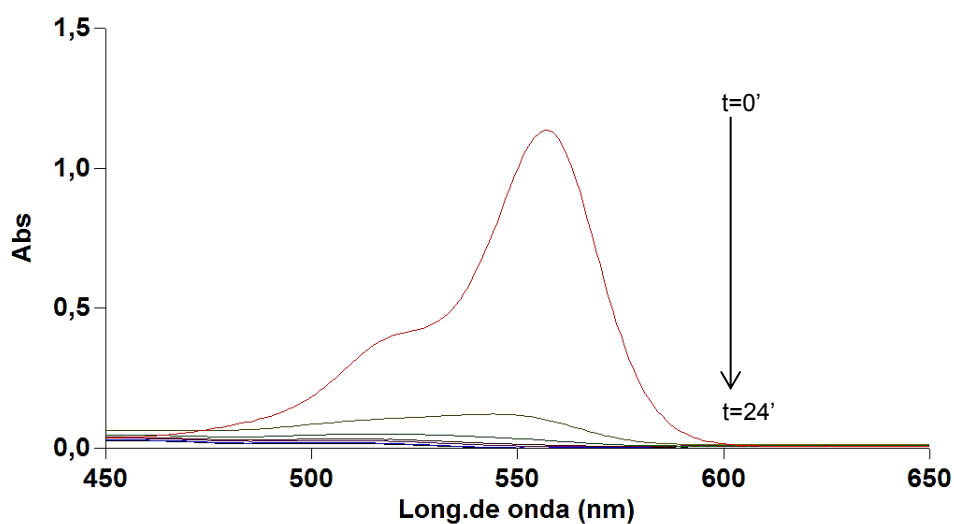


Fig. 3.45. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 11 y 0,1g de ZnO.

Al avanzar el tiempo de reacción; el pico de máxima absorción va disminuyendo; lo que se confirma con la desaparición progresiva del colorante durante el monitoreo; dicha degradación se da a lo largo de todo el espectro de absorción; lo cual es un excelente indicador de la mineralización completa del colorante; para corroborar dicha afirmación sería necesario, realizar un análisis más detallado y preciso mediante HPLC/MS.

Asimismo dicha afirmación se comprueba de forma cualitativa con la Fig. 3.46; donde a los cuatro minutos de reacción el colorante se observa visiblemente degradado; lo cual manifiesta la degradación progresiva que este experimenta durante el proceso de fotocátalisis.

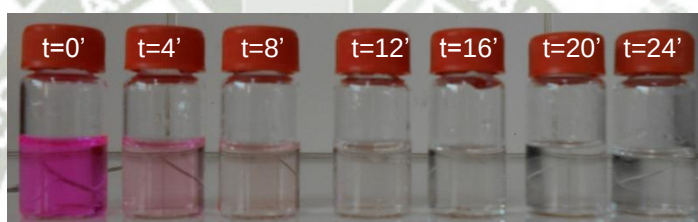


Fig. 3.46. Cambio en la coloración de la Rodamina B a diferentes tiempos, luego de aplicar la fotocátalisis.

Por otro lado, el porcentaje de degradación, presentado en el siguiente apartado, sugiere que el proceso de fotocátalisis es efectivo para el tratamiento de colorantes industriales, variando su efectividad, de acuerdo a la estructura del colorante.

5.3.4. Experimento a pH 11 y 0,3g de ZnO para 250 mL.

El presente experimento se realizó manteniendo una agitación constante de 240 RPM, muestreando el colorante cada 4 minutos durante un periodo de 24 minutos; tomando 10 mL de alícuota por cada intervalo; la cual se centrifugó a 8000 PRM, se filtró y finalmente se leyó en el espectrofotómetro obteniendo los resultados de la Tabla 44.

Tabla 44. Concentración de Rodamina B en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 6 mg L^{-1} .

Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Prom. Abs	Conc. (mg L^{-1})
0	1,1106	1,1105	1,1107	1,1106	5,78
4	0,0391	0,0393	0,0394	0,0393	0,23
8	0,0137	0,0132	0,0131	0,0133	0,09
12	0,0097	0,0097	0,0098	0,0097	0,07
16	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,05
20	0,0015	0,0014	0,0014	0,0014	0,03
24	0,0013	0,0012	0,0013	0,0013	0,03

La Fig. 3.47 presenta el gráfico de dispersión al relacionar *concentración* versus *tiempo*; se puede apreciar que a medida que transcurre el tiempo de reacción la concentración del colorante va decreciendo hasta los 8 minutos; en dicho punto comienza a comportarse de manera asintótica.

Producto de la manipulación de los datos experimentales; se obtuvo una ecuación *exponencial* del tipo ExpDec1, con un coeficiente de correlación(r)² igual a 0,9999; lo que indica un excelente ajuste entre los datos experimentales y la ecuación que describe su comportamiento y tendencia; seguidamente se presenta el modelo matemático.

$$y = a \cdot e^{(-x/b)} + c$$

Dónde: $a = 5,2775$, $b = 1,1553$, $c = -0,0524$, estos valores son los coeficientes que utiliza la ecuación anterior para poder predecir de forma inmediata las concentraciones; en cualquier tiempo; que se encuentre entre los parámetros de restricción del dominio.

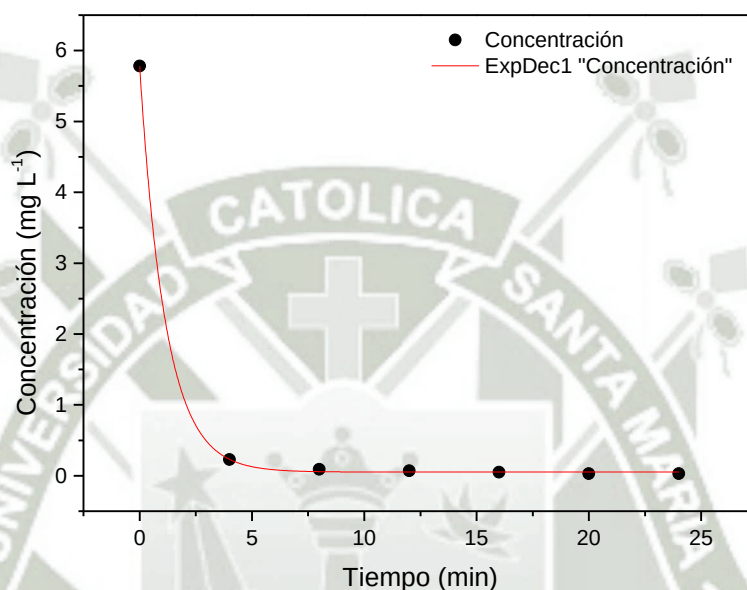


Fig. 3.47. Degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 11 y 0,3g de ZnO.

El espectro de absorción UV-V producto de la degradación se presenta en la Fig. 3.48; donde se observa la disminución de la intensidad de absorción a los 555 nm; lo cual indica la pérdida del grupo cromóforo; a medida que avanza la reacción el espectro va aplanándose; inclusive en su región ultravioleta; pudiendo afirmarse que el colorante se va mineralizando; esta afirmación se verifica en la forma plana que adquiere el espectro en dicha zona.

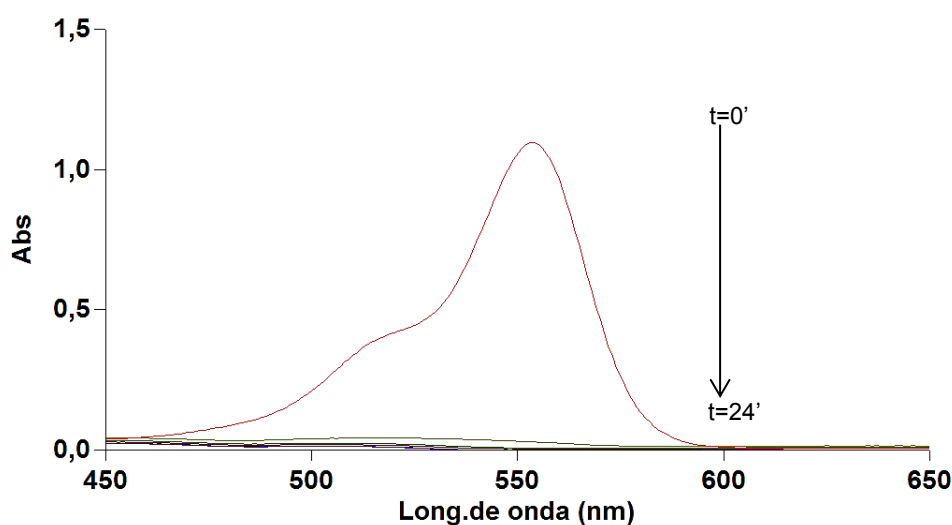


Fig. 3.48. Espectro UV-V de la degradación fotocatalítica de la Rodamina B a pH 11 y 0,1g de ZnO.

La Fig. 3.49 presenta las alícuotas tomadas del proceso de fotocatalisis; las cuales evidencian la degradación del colorante; haciéndose esta observable a partir de los 4 minutos de exposición; dichos datos son cuantificados y presentados en la Tabla 44.



Fig. 3.49. Cambio en la coloración de la Rodamina B a diferentes tiempos, luego de aplicar la fotocatalisis.

Sadia Ameen⁵⁵ ha reportado la degradación de la Rodamina 6G, empleando como fotocatalizador, nanomateriales de ZnO, consiguiendo una degradación de aproximadamente el 96%, a los 50 minutos de reacción. El presente trabajo reporta una degradación similar, pero en un tiempo mucho menor (24 minutos).

6. Análisis del Diseño Factorial.

A pesar de que son muchos los factores que intervienen en un proceso de degradación fotocatalítica; para los propósitos de esta investigación se consideró como variables influyentes en el proceso; el pH y la dosificación de ZnO por cada 250 mL de solución; es de suponerse; que las otras variables del proceso se mantendrán como constantes.

Tanto el pH como la dosificación de ZnO son cuantificables; y cuyos valores fueron fijados en la Tabla 4; con dos factores fijados a dos niveles, se decidió utilizar un diseño factorial con triple replicado en el centro en dónde:

$$N = 2^k = 2^2 = 4 + 3 = 7 \text{ experimentos}$$

Con los recursos disponibles en el laboratorio, se decidió realizar los siete experimentos, realizando una lectura de sus absorbancias por triplicado; para así calcular sus respectivas concentraciones, y posteriormente haciendo uso de la ecuación (36) se calculó el % de degradación para cada experimento. La Tabla 45 presenta la matriz para efectuar el análisis del diseño factorial, dicha matriz fue aplicada para evaluar cada uno de los tres colorantes del presente estudio.

Tabla 45. Principales efectos para el análisis del diseño factorial.

Experimento	pH	Dosis
1	3	0,1
2	11	0,1
3	3	0,3
4	11	0,3
5	7	0,2
6	7	0,2
7	7	0,2

6.1. Drimarem Amarillo Oro K-2R.

Los resultados obtenidos por la experimentación señalada en el apartado anterior se resumen en la Tabla 46.

Tabla 46. Porcentajes de Degradación obtenidos con el diseño factorial.

Experimento	pH	Dosis ZnO (g/250 mL)	% Degradación
1	3	0,1	45,75
2	11	0,1	89,58
3	3	0,3	95,20
4	11	0,3	97,66
5	7	0,2	80,71
6	7	0,2	62,72
7	7	0,2	67,47

De la observación de los resultados, es evidente que la mejor combinación de variables corresponde a un pH de 11 y una dosificación de ZnO de 0,3g/250 mL, la que proporciona el mejor porcentaje de degradación; sin embargo una elección arbitraria por decirlo así, es una actitud poco significativa.

6.1.1. Estimación de efectos.

La Tabla 47 muestra las estimaciones para el pH, la dosificación y la interacción entre estos. Asimismo se presenta el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo.

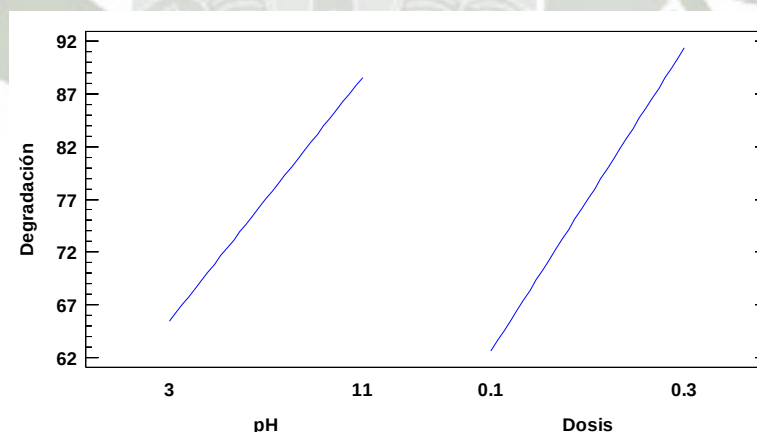
Resulta muy interesante que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Tabla 47. Efectos estimados para determinar el % de degradación.

Efecto	Estimado	Int. confianza	V.I.F.
Promedio	77,01	$\pm 10,40$	
A: pH	23,14	$\pm 27,53$	1
B: Dosis	28,77	$\pm 27,53$	1
AB	-20,69	$\pm 27,53$	1

De los datos presentados en la Tabla 47; se observa que el efecto del factor pH equivale a un 23,14%; esto significa que al incrementar el pH de 3 a 11; el % de degradación será incrementado en 23,14%. De forma similar, el efecto de la dosis es de 28,77%, por lo que al incrementar la dosificación de ZnO, el % de degradación se incrementará en 28,77%.

La Fig. 3.50 presenta la tendencia de los efectos de cada factor sobre la degradación; tanto en el caso del pH como en el de la dosis; se aprecia pendientes positivas; por lo que al aumentar esos efectos; se conseguirá una mejor degradación.


Fig. 3.50. Comportamiento de los efectos de cada factor sobre la degradación.

Para la cuantificación de los efectos de interacción se presenta la Fig. 3.51; en donde las rectas del gráfico resultan ser no paralelas; lo que indica que existe cierta interacción entre los efectos estudiados.

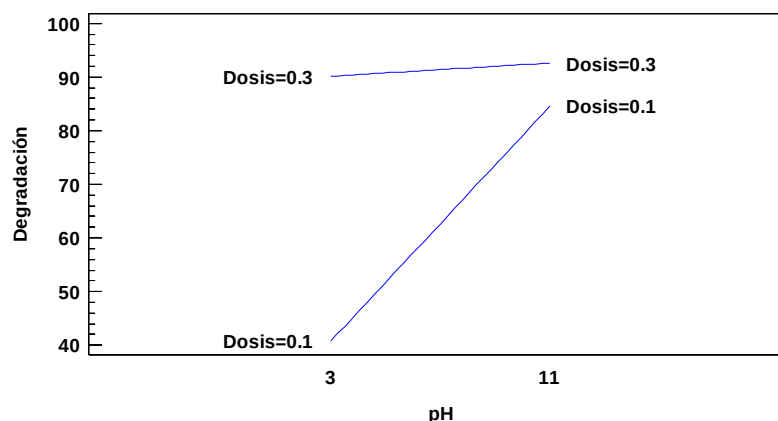


Fig. 3.51. Comportamiento de la interacción pH dosis de ZnO sobre el % de degradación.

La variable; dosis de ZnO, muestra tener influencia en el proceso de degradación. Sin embargo a pesar que por el diagrama de Pareto; se puede deducir que la variable más importante es la dosis de ZnO, no se puede afirmar en base a evidencia estadística, si realmente estos efectos son significativos, al compararlos con el error experimental. La Fig. 3.52 presenta la gráfica de Pareto.

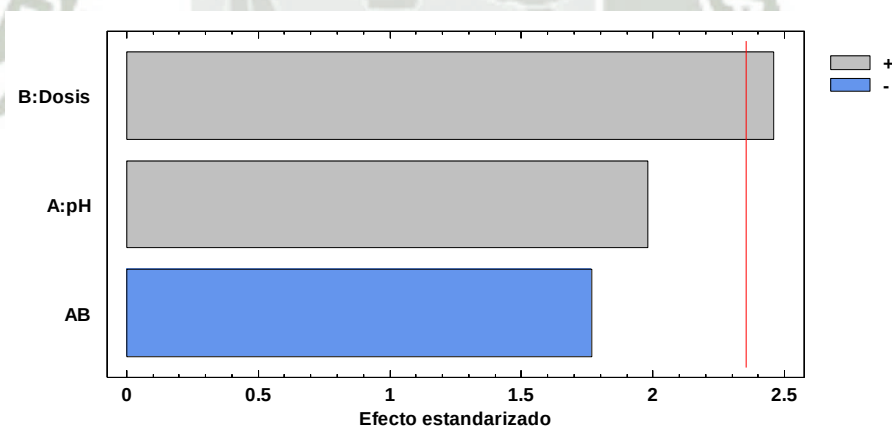


Fig. 3.52. Gráfico de Pareto que visualiza la importancia relativa de los factores sobre la degradación.

6.1.2. Análisis de varianza.

La Tabla 48 presenta el análisis de varianza del análisis del diseño factorial, cabe resaltar que se trabajó a un nivel de confianza del 90%.

Tabla 48. Análisis de Varianza–Modelo de Ajuste.

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón–F	Valor–P
A: pH	535,69	1	535,69	3,92	0,14
B: Dosis	827,43	1	827,43	6,05	0,09
AB	427,87	1	427,87	3,13	0,18
Error total	410,41	3	136,80		
Total	2201,4	6			

La tabla ANOVA divide la variabilidad de Degradación en piezas separadas para cada uno de los efectos. Para este caso observamos que el valor P del efecto dosis es menor a 0,1; razón por la cual podemos concluir que la degradación del colorante depende directamente de la Dosis empleada de fotocatalizador.

6.1.3. Modelo matemático.

En el proceso de degradación fotocatalítica; el modelo matemático podría incluir los tres componentes; a pesar que estadísticamente no tienen valor relevante; el modelo matemático queda definido así:

$$\% \text{ Degradación} = -8,20 + 8,06pH + 324,82Dosis - 25,86pH \cdot Dosis$$

El presente modelo presentó un coeficiente de correlación $(r)^2$ de 81,36; lo que significa que los resultados de las degradaciones obtenidas en los diferentes experimentos quedan explicados en un 81,36% por el pH y la dosificación de ZnO. Sin embargo; como la curvatura es significativa, podemos concluir que el modelo lineal no es tan adecuado para los datos. La Tabla 49 presenta la capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

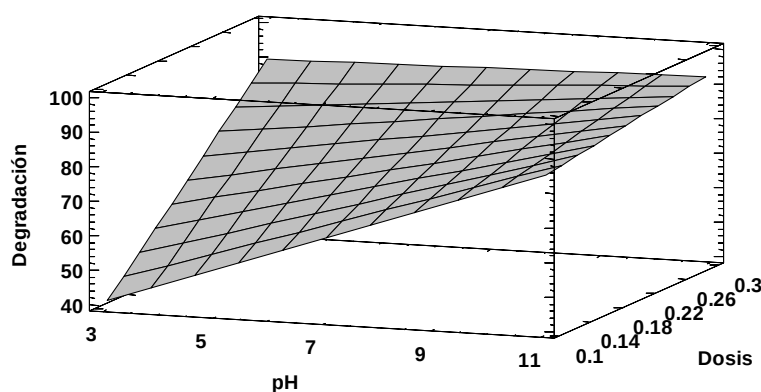
Tabla 49. Capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

Fila	Observados	Ajustados	Inferior 90%	Superior 90%
	Valores	Valores	Para Media	Para Media
1	45,75	40,72	14,71	66,72
2	89,58	84,54	58,54	110,56
3	95,20	90,16	64,16	116,18
4	97,66	92,63	66,62	118,63
5	80,71	77,01	66,61	87,42
6	62,72	77,01	66,61	87,42
7	67,47	77,01	66,61	87,42

Donde cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de la matriz de datos; presentándose los intervalos de confianza a un 90% para la respuesta media.

6.1.4. Superficie–Respuesta.

La representación gráfica del modelo matemático propuesto por el análisis del diseño factorial se denomina gráfica de superficie–respuesta. En la Fig. 3.53 podemos observar los rangos de pH y dosificación de ZnO adecuada para obtener un determinado porcentaje de degradación.


Fig. 3.53. Gráfica de superficie–respuesta para la degradación del colorante.

En esta Figura se observa que a medida que se aumenta el pH el porcentaje de degradación; de forma similar al incrementar la dosificación de ZnO; el porcentaje de degradación también se incrementará. Para una mejor observación se proyecta el sólido sobre el plano inferior obteniendo las siguientes curvas de isovalores presentada en la Fig. 3.54.

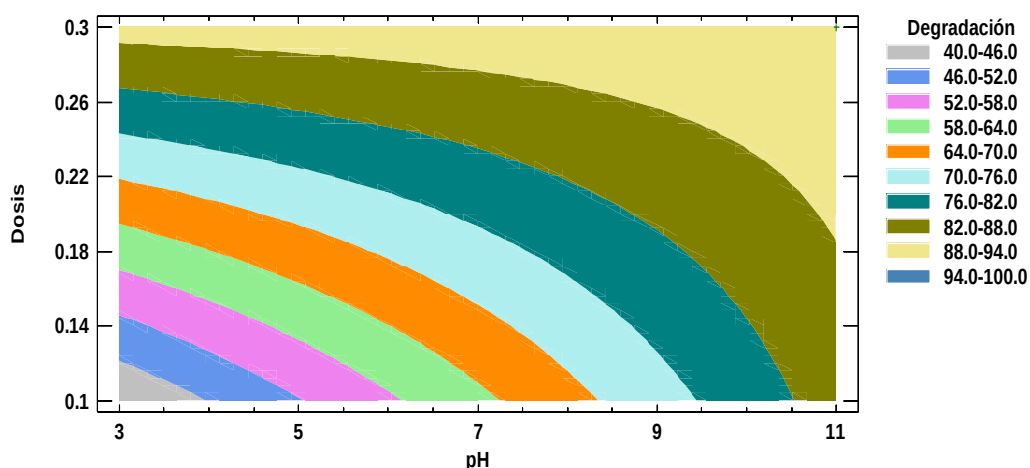


Fig. 3.54. Curva de isovalores para la degradación del colorante.

Se puede apreciar claramente en la Figura 3.54 que para obtener un porcentaje de degradación mayor a 94% debemos experimentar a un pH de 11 y una dosificación mayor a 0,3g/250 mL de ZnO.

6.1.5. Optimización de la respuesta.

La Tabla 50 presenta la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza el % de degradación sobre la región indicada; pudiéndose conseguir hasta un 92,63 % de degradación con la optimización del pH y la dosificación de ZnO.

Tabla 50. Datos para la optimización de la degradación

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	3,0	11	11,0
Dosis	0,1	0,3	0,3

6.2. Ácido Carmínico.

Los resultados obtenidos al realizar los experimentos indicados en el apartado 5.2 se presentan en la Tabla 51.

Tabla 51. Porcentajes de Degradación obtenidos con el diseño factorial.

Experimento	pH	Dosis ZnO (g/250 mL)	% Degradación
1	3	0,1	51,85
2	11	0,1	86,05
3	3	0,3	75,47
4	11	0,3	87,49
5	7	0,2	67,53
6	7	0,2	66,66
7	7	0,2	66,58

Al analizar los resultados, se puede apreciar que la mejor combinación de variables corresponde a un pH de 11 y una dosificación de 0,3g/250 mL, de ZnO, la que proporciona el mejor porcentaje de degradación; para confirmar dicha afirmación se realizaron las siguientes pruebas estadísticas.

6.2.1. Estimación de efectos.

La Tabla 52 muestra las estimaciones para el pH, la dosificación y la interacción entre estos. Asimismo se presenta el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo.

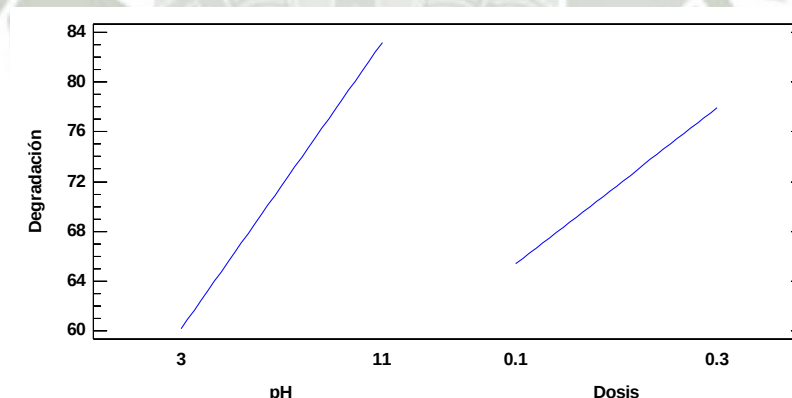
Resulta muy interesante que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Tabla 52. Efectos estimados para determinar el % de degradación.

Efecto	Estimado	Int. confianza	V.I.F.
Promedio	71,66	$\pm 7,56$	
A: pH	23,11	$\pm 19,99$	1
B: Dosis	12,53	$\pm 19,99$	1
AB	-11,09	$\pm 19,9$	1

De los datos presentados en la Tabla 52; se observa que el efecto del factor pH equivale a un 23,11%; esto significa que al incrementar el pH de 3 a 11; el % de degradación será incrementado en 23,11%. De forma similar, el efecto de la dosis es de 12,53%, por lo que al incrementar la dosificación de ZnO, el % de degradación se incrementará en 12,53%.

La Fig. 3.55 presenta la tendencia de los efectos de cada factor sobre la degradación; tanto en el caso del pH como en el de la dosis; se aprecia pendientes positivas; por lo que al aumentar esos efectos; se conseguirá una mejor degradación.


Fig. 3.55. Comportamiento de los efectos de cada factor sobre la degradación.

Para la cuantificación de los efectos de interacción se presenta la Fig. 3.56; en donde las rectas del gráfico resultan ser no paralelas; lo que indica que existe cierta interacción entre los efectos estudiados.

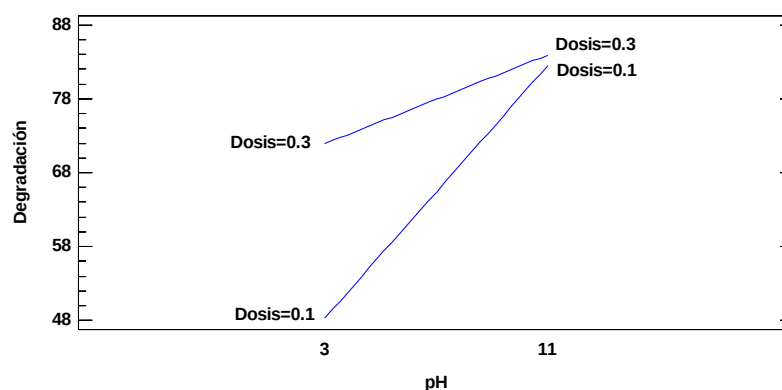


Fig. 3.56. Comportamiento de la interacción pH dosis de ZnO sobre el % de degradación

La variable; pH muestra tener influencia en el proceso de degradación. Sin embargo a pesar que vía el diagrama de Pareto; se podría deducir que la variable más importante es el pH, no se puede afirmar en base a evidencia estadística, si realmente estos efectos son significativos, al compararlos con el error experimental, esto solo se puede hacerse a través del análisis de varianza. La Fig. 3.57 presenta la gráfica de Pareto.

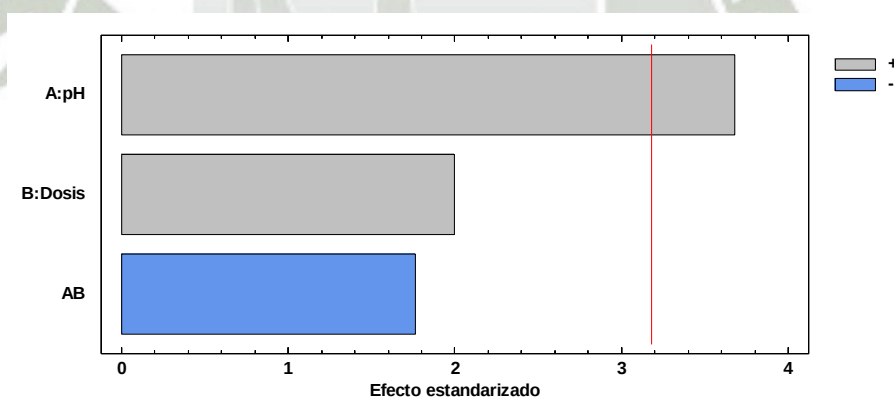


Fig. 3.57. Gráfico de Pareto que visualiza la importancia relativa de los factores sobre la degradación.

Se puede observar que la variable pH; sale de la línea roja; esta línea vertical indica la magnitud del efecto para un nivel de confianza del 95%; es decir los efectos que se encuentren por debajo de la línea roja; no tienen importancia estadísticamente significativa.

6.2.2. Análisis de varianza.

La Tabla 53 presenta el análisis de varianza del análisis del diseño factorial, cabe resaltar que se trabajó a un nivel de confianza del 95%.

Tabla 53. Análisis de Varianza–Modelo de Ajuste.

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón–F	Valor–P
A: pH	534,07	1	534,07	13,53	0,03
B: Dosis	157,00	1	157,00	3,98	0,14
AB	122,99	1	122,99	3,12	0,18
Error total	118,42	3	39,47		
Total	932,48	6			

La tabla ANOVA divide la variabilidad de degradación en piezas separadas para cada uno de los efectos. Para este caso observamos que el valor P del efecto dosis es menor a 0,05; razón por la cual podemos concluir que la degradación del colorante depende directamente del pH.

6.2.3. Modelo matemático.

En el proceso de degradación fotocatalítica; el modelo matemático queda definido de la siguiente manera.

$$\% \text{ Degradación} = 19,50 + 5,66pH + 159,68Dosis - 13,86pH \cdot Dosis$$

El presente modelo presentó un coeficiente de correlación $(r)^2$ de 87,30; lo que significa que los resultados de las degradaciones obtenidas en los diferentes ensayos quedan explicados en un 87,30% por el pH y la dosificación de ZnO. Sin embargo; como la curvatura es significativa, podemos concluir que el modelo lineal no es muy adecuado para los datos. La Tabla 54 presenta la capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

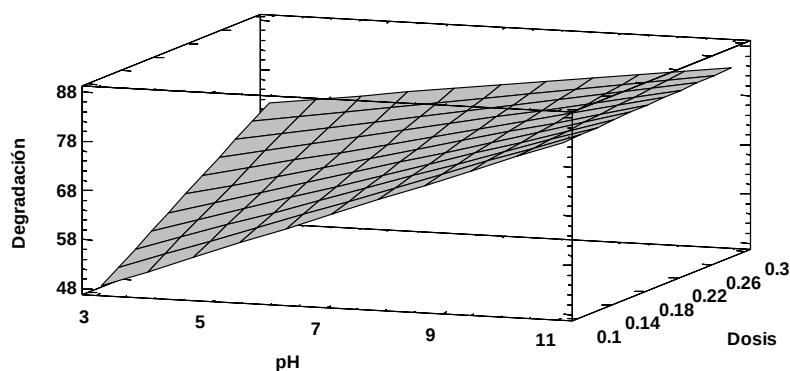
Tabla 54. Capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

Fila	Observados	Ajustados	Inferior 95%	Superior 95%
	Valores	Valores	Para Media	Para Media
1	51,85	48,30	29,40	67,19
2	86,05	82,50	63,60	101,39
3	75,47	71,92	53,02	90,81
4	87,49	83,93	65,04	102,83
5	67,53	71,66	64,10	79,22
6	66,66	71,66	64,10	79,22
7	66,58	71,66	64,10	79,22

Donde cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de la matriz de datos; presentándose los intervalos de confianza a un 95% para la respuesta media.

6.2.4. Superficie–Respuesta.

En la Fig. 3.58 podemos observar los rangos de pH y dosificación de ZnO adecuada para obtener un determinado porcentaje de degradación.


Fig. 3.58. Gráfica de superficie–respuesta para la degradación del colorante.

En la Figura 3.59 se observa que a medida que se aumenta el pH; aumenta el porcentaje de degradación; de forma similar al incrementar la

dosificación de ZnO; el porcentaje de degradación también se incrementará. Para una mejor observación se proyecta el sólido sobre el plano inferior obteniendo las siguientes curvas de isovalores.

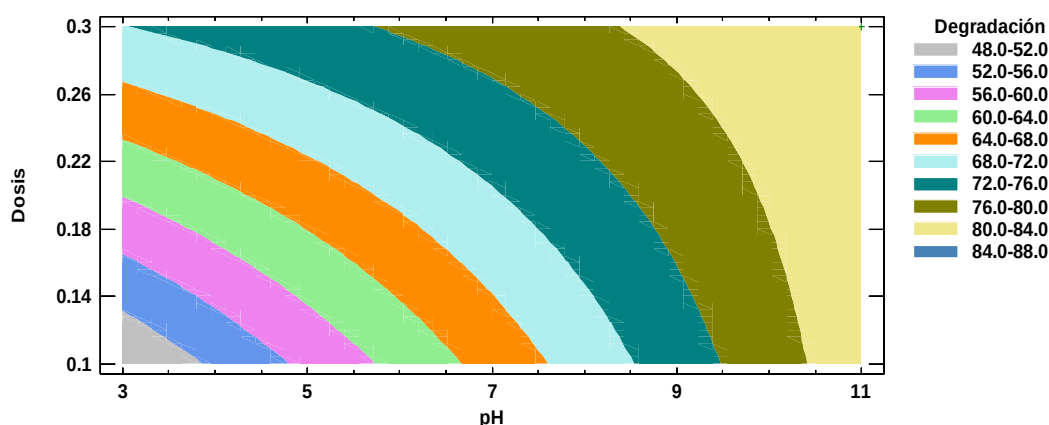


Fig. 3.59. Curva de isovalores para la degradación del colorante.

Se puede apreciar claramente en la Figura 3.59 que para obtener un porcentaje de degradación mayor a 84% debemos experimentar a un pH de 11 y una dosificación mayor a 0,3 g de ZnO para 250 mL.

6.2.5. Optimización de la respuesta.

La Tabla 55 presenta la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza el % de degradación sobre la región indicada; pudiéndose conseguir hasta un 83,94 % de degradación con la optimización del pH y la dosificación de ZnO.

Tabla 55. Datos para la optimización de la degradación.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	3,0	11	11,0
Dosis	0,1	0,3	0,3

Los valores óptimos para conseguir el máximo % de degradación son un pH de 11 y una dosificación de 0,3g de ZnO para un volumen de 250 mL.

6.3. Rodamina B.

Los resultados obtenidos al realizar los experimentos indicados en el apartado 5.3 se presentan en la Tabla 56.

Tabla 56. Porcentajes de Degradación obtenidos con el diseño factorial.

Experimento	pH	Dosis ZnO (g/250 mL)	% Degradación
1	3	0,1	92,40
2	11	0,1	99,15
3	3	0,3	99,17
4	11	0,3	99,47
5	7	0,2	97,95
6	7	0,2	97,20
7	7	0,2	97,46

Al analizar los resultados, se puede apreciar que la mejor combinación de variables corresponde a un pH de 11 y una dosificación de 0,3g/ 250 mL, de ZnO, la que proporciona el mejor porcentaje de degradación; para confirmar dicha afirmación se realizaron las siguientes pruebas estadísticas.

6.3.1. Estimación de efectos.

La Tabla 57 muestra las estimaciones para el pH, la dosificación y la interacción entre estos. Asimismo se presenta el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo.

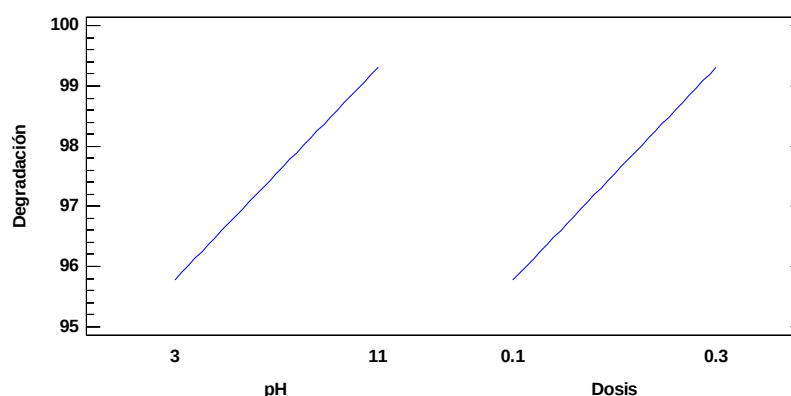
Resulta muy interesante que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Tabla 57. Efectos estimados para determinar el % de degradación.

Efecto	Estimado	Int. confianza	V.I.F.
Promedio	97,54	$\pm 0,37$	
A: pH	3,53	$\pm 0,99$	1
B: Dosis	3,54	$\pm 0,99$	1
AB	-3,23	$\pm 0,99$	1

De los datos presentados en la Tabla 57; se observa que el efecto del factor pH equivale a un 3,53%; esto significa que al incrementar el pH de 3 a 11; el % de degradación será incrementado en 3,53%. De forma similar, el efecto de la dosis es de 3,54%, por lo que al incrementar la dosificación de ZnO, el % de degradación se incrementará en 3,54%.

La Fig. 3.60 presenta la tendencia de los efectos de cada factor sobre la degradación; tanto en el caso del pH como en el de la dosis; se aprecia pendientes positivas; por lo que al aumentar esos efectos; se conseguirá una mejor degradación.


Fig. 3.60. Comportamiento de los efectos de cada factor sobre la degradación.

Para la cuantificación de los efectos de interacción se presenta la Fig. 3.61; en donde las rectas del gráfico resultan ser no paralelas; lo que indica que existe cierta interacción entre los efectos estudiados.

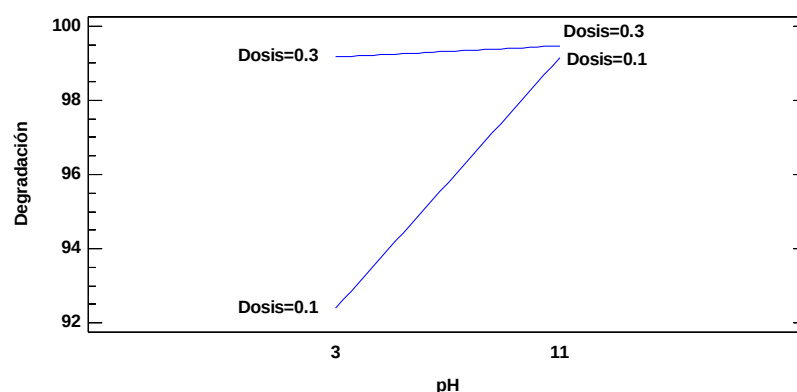


Fig. 3.61. Comportamiento de la interacción pH dosis de ZnO sobre el % de degradación.c

Las variables; pH y dosis de ZnO muestran tener influencia en el proceso de degradación. Sin embargo a pesar que vía el diagrama de Pareto; se puede deducir que las variables de pH, dosis de ZnO e incluso la interacción de estas dos; son las que tienen mayor importancia. La Fig. 3.62 presenta la gráfica de Pareto.

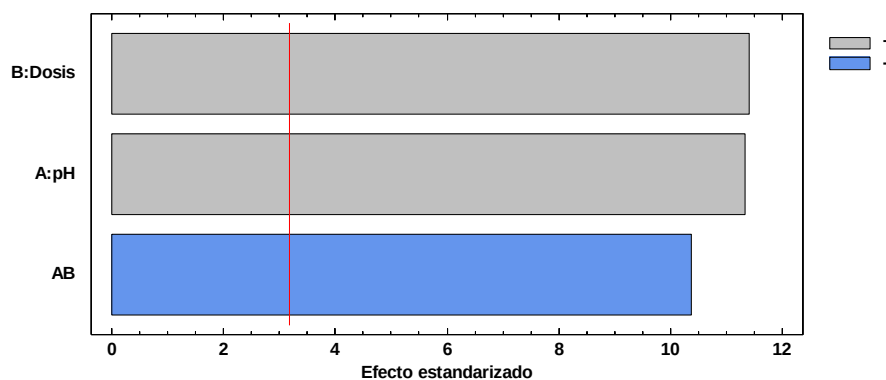


Fig. 3.62. Gráfico de Pareto que visualiza la importancia relativa de los factores sobre la degradación.

Se puede observar que las variable pH, dosificación de ZnO y la interacción de estas dos; salen de la línea vertical roja; esta indica la magnitud del efecto para un nivel de confianza del 95%; los valores que salen de esta línea tienen significación estadística para el proceso.

6.3.2. Análisis de varianza.

La Tabla 58 presenta el análisis de varianza del análisis del diseño factorial, cabe resaltar que se trabajó a un nivel de confianza del 95%.

Tabla 58. Análisis de Varianza–Modelo de Ajuste.

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón–F	Valor–P
A: pH	12,43	1	12,43	128,42	0,0015
B: Dosis	12,57	1	12,57	129,88	0,0014
AB	10,40	1	10,40	107,49	0,0019
Error total	0,29	3	0,09		
Total	35,68	6			

Para este caso observamos que el valor P para los efectos de pH, dosis y la interacción; es menor a 0,05; razón por la cual podemos concluir que la degradación del colorante depende directamente del pH; la dosificación de ZnO y la interacción de estos dos.

6.3.3. Modelo matemático.

En el proceso de degradación fotocatalítica; el modelo matemático queda definido de la siguiente manera.

$$\% \text{ Degradación} = 85,27 + 1,25pH + 45,94Dosis - 4,03pH \cdot Dosis$$

El presente modelo presentó un coeficiente de correlación $(r)^2$ de 0,9919; lo que significa que los resultados de las degradaciones obtenidas en los diferentes ensayos quedan explicados en un 99,19% por el pH y la dosificación de ZnO. Sin embargo; como la curvatura es no significativa, podemos concluir que el modelo lineal es muy adecuado para los datos La Tabla 59 presenta la capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

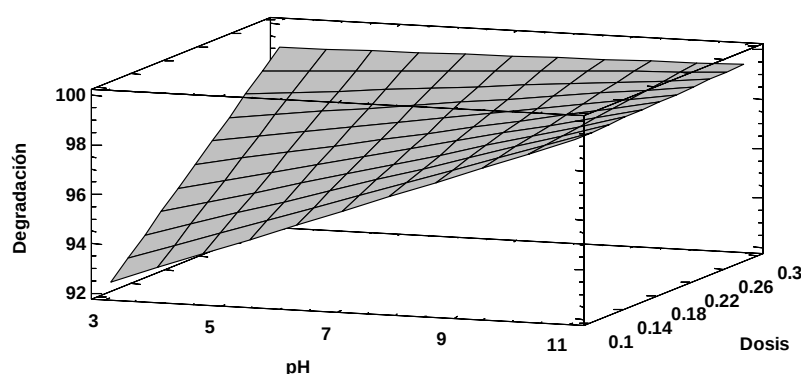
Tabla 59. Capacidad de pronóstico del modelo propuesto.

Fila	Observados	Ajustados	Inferior 95%	Superior 95%
	Valores	Valores	Para Media	Para Media
1	92,40	92,39	91,46	93,33
2	99,15	99,14	98,21	100,08
3	99,17	99,16	98,23	100,10
4	99,47	99,46	98,53	100,40
5	97,95	97,54	97,17	97,92
6	97,20	97,54	97,17	97,92
7	97,46	97,54	97,17	97,92

Donde cada ítem corresponde a los valores de los factores experimentales en una fila específica de la matriz de datos; presentándose los intervalos de confianza a un 95% para la respuesta media.

6.3.4. Superficie–Respuesta.

En la Fig. 3.63 podemos observar los rangos de pH y dosificación de ZnO adecuada para obtener un determinado porcentaje de degradación.


Fig. 3.63. Gráfica de superficie–respuesta para la degradación del colorante.

En la Figura 3.64 se observa que a medida que se aumenta el pH; aumenta el porcentaje de degradación; de forma similar al incrementar la

dosificación de ZnO; el porcentaje de degradación también se incrementará. Para una mejor observación se proyecta el sólido sobre el plano inferior obteniendo las siguientes curvas de isovalores.

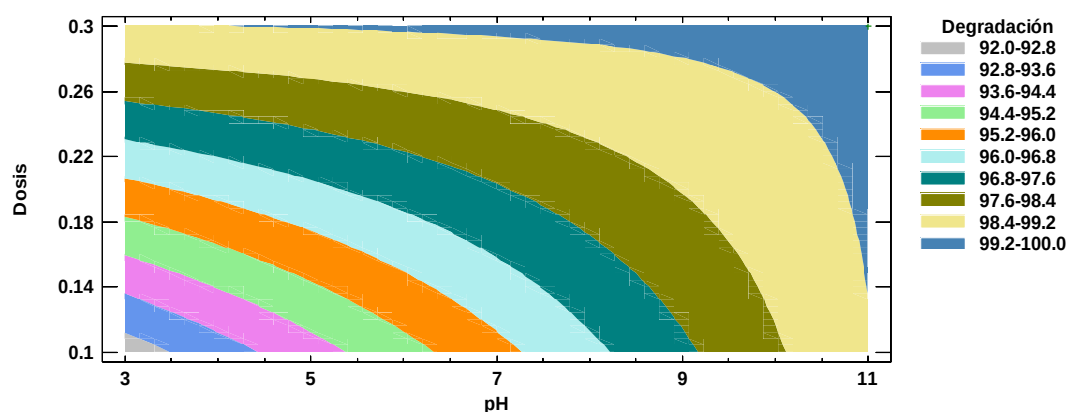


Fig. 3.64. Curva de isovalores para la degradación del colorante.

Se puede apreciar claramente en la Figura que para obtener un porcentaje de degradación mayor a 99,20% debemos experimentar a un pH de 11 y una dosificación de 0,3 g de ZnO para 250 mL.

6.3.5. Optimización de la respuesta.

La Tabla 60 presenta la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza el %Degradación sobre la región indicada; pudiéndose conseguir hasta un 99,47 % de degradación con la optimización del pH y la dosificación de ZnO.

Tabla 60. Datos para la optimización de la degradación

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	3,0	11	11,0
Dosis	0,1	0,3	0,3

Los valores óptimos para conseguir el máximo % de degradación son un pH de 11 y una dosificación de 0,3g de ZnO para un volumen de 250 mL.

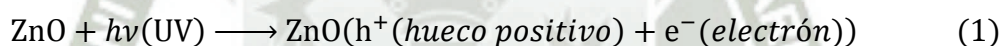
7. Mecanismo de degradación fotocatalítica del ZnO.

El proceso fotocatalítico del ZnO, para la degradación de los tres colorantes estudiados; puede ser representado mediante un número determinado de reacciones. De esta forma se ha sugerido que los radicales hidroxilos y los radicales aniónicos de superóxido, son las principales especies que intervienen en los procesos de oxidación fotocatalítica.

La formación de los radicales $\cdot\text{OH}$ y los radicales aniónicos de superóxido,^{56,57} que intervienen en la degradación de los tres colorantes estudiados durante el proceso de fotocatálisis, pueden ser escritos como:

1. Formación del par electrón–hueco:

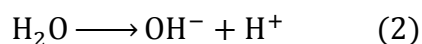
La fotoexcitación del ZnO genera un electrón y un electrón–hueco.⁵⁸



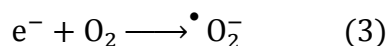
El electrón y el hueco pueden migrar hacia la superficie del ZnO, donde participan en reacciones *redox* con las especies adsorbidas.

2. Formación del radical aniónico de superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) y subsecuente formación de radicales hidroperoxilo ($\cdot\text{HO}_2$), moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) por los foto–electrones.

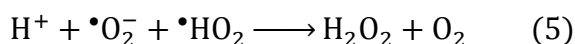
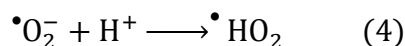
Disociación del agua en sus iones.



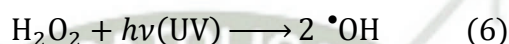
El oxígeno disuelto actúa como una especie de aceptor en reacción de la transferencia de electrones.^{58,59}



Los radicales aniónicos de superóxido generados en la reacción 3, posteriormente pueden participar en las siguientes reacciones:^{58,59}



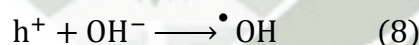
La fotoconversión de H_2O_2 genera radicales $\bullet OH$.



En la presencia de oxígeno, el radical $\bullet OH$ pasa a ser una especie oxidativa activa, la cual es generada por la captura de electrones.

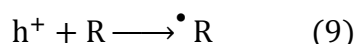
3. Formación de radicales hidroxilos por los foto-huecos.

La transferencia de electrones del agua adsorbida o ión OH^{-} para la fotogeneración de huecos generados por los radicales $\bullet OH$.⁵⁹

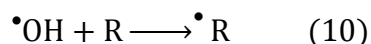


4. Degradación y mineralización de los colorantes industriales.

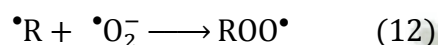
La oxidación directa de los tres colorantes (representados como R) por los huecos fotogenerados, forma un radical intermediario.



Los radicales $\bullet OH$, oxidan los compuestos orgánicos que se adsorben momentáneamente en la superficie de las partículas del ZnO .⁶⁰

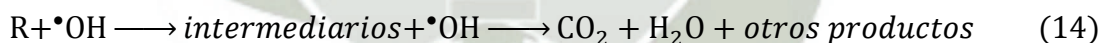
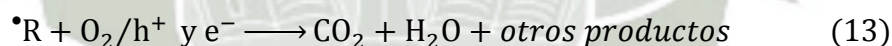


El radical $\bullet\text{OH}$, formado durante la fotoexcitación, evidencia un carácter electrofílico y ataca las posiciones ricas en electrones de los colorantes. El radical intermediario $\bullet\text{R}$, reacciona con el oxígeno disuelto o el radical superóxido; generando radicales oxigenados como intermediarios.⁶¹



Cabe resaltar que la especie $\text{ROO}\bullet$, formada como intermediario, puede ser cualquier otro radical oxigenado. En los procesos de degradación de colorantes en medio acuoso por ZnO, como se describe a continuación; el oxígeno consumido por la reacción (11), controla el cambio de concentración del colorante en solución.

Los radicales oxigenados como intermediarios son degradados y finalmente mineralizados.



Los intermediarios generados durante el proceso de fotocátalisis, reaccionan con el radical $\bullet\text{OH}$, para dar como producto final de la degradación CO_2 y H_2O . El radical $\bullet\text{OH}$ ataca los compuestos orgánicos, dando como resultado varias reacciones con distintos intermediarios, dependiendo estos, básicamente de la naturaleza del compuesto orgánico.^{62,63}

Los colorantes en estudio están formados por distintos grupos cromóforos como lo son el *monoazo*, *antraquinona* y el *xanteno*, los que

resultan factibles de ser degradados por las reacciones anteriormente propuestas.

La molécula de oxígeno resulta indispensable en la fotocatalisis con el ZnO como fotocatalizador, ya que este cumple dos tareas fundamentales en el proceso:⁶⁴

- i. Evita la recombinación inmediata del par de electrón–hueco, ya que el oxígeno consume el electrón para formar el radical aniónico de superóxido, tal como se presentó en la reacción (3).
- ii. Produciendo aducción de oxígeno en los intermediarios, tal como la formación de radicales organoperoxilos. ($\text{ROO}^\bullet$); por la combinación con radicales orgánicos.

El oxígeno disuelto es consumido en las reacciones (3) y (11); asimismo el oxígeno es generado en la reacción (5).

Por otro lado la disponibilidad de la superficie activa del ZnO, se incrementa con la cantidad de fotocatalizador en la suspensión; pero se debe tener cuidado, ya que al incrementarse demasiado, la penetración de los fotones provenientes de la luz solar, se verá disminuida por el efecto de la turbidez que genera el ZnO en la suspensión acuosa.

CONCLUSIONES

1. Utilizando la Microscopía Electrónica de Barrido se determinó que el tamaño de partícula del ZnO estaba alrededor de $0,5\ \mu\text{m}$.
2. Las metodologías analíticas validadas para los tres colorantes (Amarillo Oro K-2R, Ácido Carmínico, Rodamina B) mostraron una respuesta proporcional a la concentración, lineal, sensible y precisa para su determinación.
3. De acuerdo al Diseño Experimental planteado (2^2 con triple replicado en el centro), los parámetros óptimos de trabajo sugieren un pH de 11 y 0,3g de ZnO para los tres colorantes, cuando se trabaje a un volumen de 250 mL de colorante en solución.
4. Para la degradación de colorantes se han obtenido diversos modelos matemáticos tales como exponenciales, polinómicos de grado cinco y logísticos.

SUGERENCIAS

1. Ensayar el proceso de fotocátalisis con efluentes reales de industrias textiles, alimentarias y papeleras.
2. Realizar un estudio más detallado de la degradación fotocatalítica del Ácido Carmínico.
3. Ejecutar un estudio teórico para confirmar el posible mecanismo de degradación que experimentan los colorantes.
4. Realizar estudios de degradación fotocatalítica con otros compuestos orgánicos como pesticidas, fármacos y conservantes.

BIBLIOGRAFÍA

1. ENGEL, Thomas, REID, Philip. *Química Física*. Ed. Pearson. España, 2006.
2. CHANG, Raymond. *Fisicoquímica*. Tercera Edición. Ed. Mc Graw Hill. México, 2008.
3. ATKINS, Peter, De PAULA Julio. *Química Física*. Octava Edición. Ed. Médica Panamericana. Argentina, 2008.
4. LAIDLER, Keith J, MEISER John H. *Fisicoquímica*. Segunda Edición. Compañía Ed. Continental. México, 1999.
5. BALL, David W. *Fisicoquímica*. Ed. Thomson. México, 2004.
6. PÁRRAGA, Cinthia, GALARZA Julissa. *Aplicación de la actividad agrícola como contaminante del agua, alternativas tecnológicas para la desinfección del agua para consumo humano en comunidades rurales y recursos legislativos para la prevención y su conservación*. Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Agropecuario. Guayaquil–Ecuador. Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2009
7. MENÉNDEZ, Amaia. *Decoloración de aguas contaminadas por colorantes mediante la aplicación de la tecnología de oxidación avanzada basada en la combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno*. Forum de Sostenibilidad. 2, 101–109. (2008).
8. AGUILAR, Gabriel. *Fundamentos de Catálisis*. Ed. Alfaomega. México, 2003.
9. CASTELLAN, Gilbert W. *Fisicoquímica*. Segunda Edición. Ed. Pearson. México, 1998.
10. SKOOG, D., et al. *Principios de Análisis Instrumental*. Ed. Cengage Learning. México, 2008.
11. BROMBERG J. Philip. *Physical Chemistry*. Second Edition. Ed. Allyn and Bacon. Massachusetts, 1984.
12. BERRY R. Stephen, et al. *Physical Chemistry*. Ed. John Wiley & Sons. Canada, 1980.

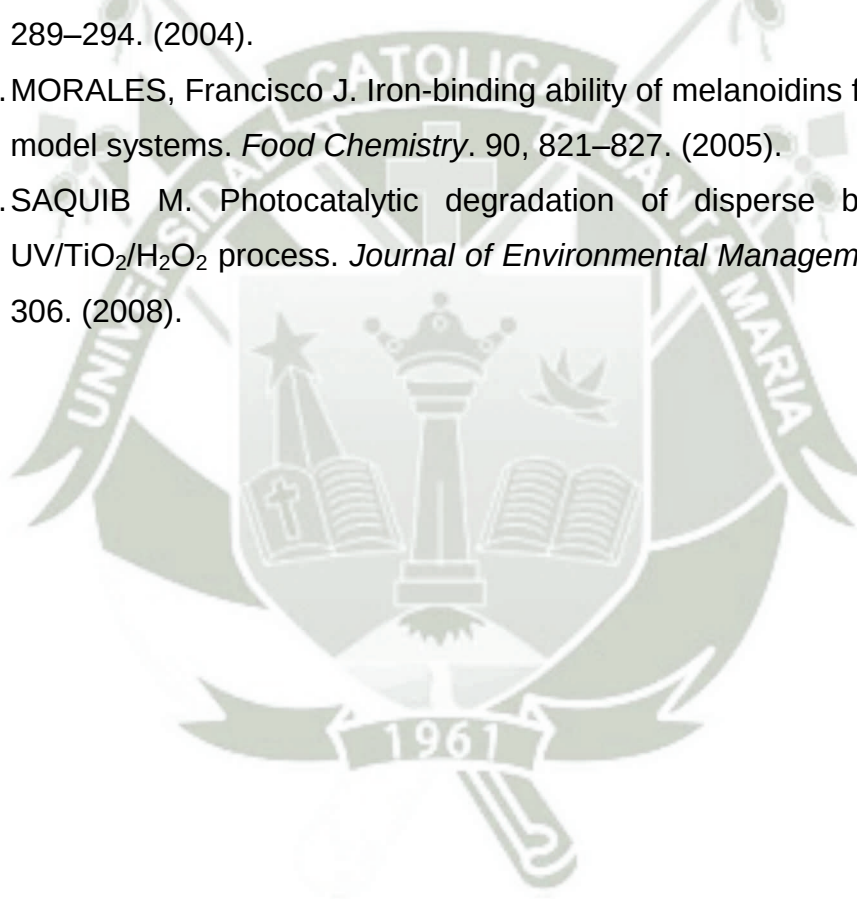
13. OHTANI, B. Chapter 5. Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalyst. *New and Future Developments in Catalysis*, 121–144. (2013).
14. PRIMO, Ana, *et al.* Chapter 6. Solar Photocatalysis for Environment Remediation. *New and Future Developments in Catalysis*, 145–165. (2013).
15. MISHRA, Maneesha, CHUN Doo–Man. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*. 498, 12–141 (2015).
16. CANDAL, Roberto J, *et al.* Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. M. A Blesa Ed. CYTED. 97–122.
17. HERRMANN, Jean–Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115–129 (1999).
18. MALATO, S, *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147, 1–59 (2009).
19. GÓNZALES, Jaime. *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Ed. Reverte. España, 2010.
20. TUÑÓN, Iñaki, SILLA Estanislao. *Química Molecular Estadística*. Ed. Síntesis. España, 2008.
21. LEVINE, Ira N. *Química Cuántica*. Quinta Edición. Ed. Prentice Hall. España, 2001.
22. BANERJEE, Swagata, *et al.* New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2543–2554 (2014).
23. WACHS, Israel E. Reporting of Reactivity for Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catal.* 3, 2606–2611 (2013).
24. RODRÍGUEZ, Juan, *et al.* El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*. 135–152.
25. LAN, Shi, *et al.* Hierarchical Hollow Structure ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/ Photocatalysis toward Congo Red. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 3131–3139 (2014).

26. ACHOURI, Faouzi, et al. Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 75, 1081–1087 (2014).
27. HOFFMAN, M.R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96 (1995).
28. DANESHVAR, N. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 162, 317–322 (2004).
29. SIERRA, Miguel A, et al. *Principios de Química Medioambiental*. Ed. Síntesis. España, 2008.
30. FIGUERUELO, Juan E, et al. *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Ed. Reverte. España, 2004.
31. GARCÉS, Luis, et al. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
32. VILA JATO, José Luis. *Tecnología Farmacéutica Volumen II: Formas Farmacéuticas*. Ed. Síntesis. España, 2007.
33. GARZÓN JIMENEZ, Rossana C. *Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var. Azul*. Tesis para optar el título profesional de Microbiólogo Industrial. Bogotá–Colombia. Pontificia Universidad Javeriana. 2009.
34. PARRA ORTEGA, Verónica. *Estudio comparativo en el uso de colorantes naturales y sintéticos en alimentos, desde el punto de vista funcional y toxicológico*. Tesis para optar el grado de Licenciado en Ciencias de los Alimentos. Chile. Universidad Austral de Chile. 2004.
35. WOJNÁROVITS, László, et al. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*. 77, 225–244 (2008).
36. PIÑA MONDRAGÓN, Scherezada. *Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio*. Tesis para optar el grado de Maestro en Ingeniería Ambiental. México. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.

37. JOVIC, Milica, *et al.* Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 168–183 (2013).
38. MARMION, Daniel M. *Handbook of U.S. colorants for foods, drugs, and cosmetics*. Ed. John Wiley & Sons. United States of America, 1979.
39. LANCASTER, Frank E. High–performance liquid chromatographic separation of carminic acid, α – and β –bixin, and α – and β –norbixin, and the determination of carminic acid in foods. *Journal of Chromatography A*. 732, 394–398. (1996).
40. SAMARI, Fayeze, *et al.* Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit juices by second order calibration of the absorbance spectra–pH data matrices coupled with standard addition method. *Analytica Chimica Acta*. 667, 49–56. (2010).
41. FRANCIS, F.J. Lesser–Known food colorante. *Food Tecnolo.* 41, 62–68 (1987).
42. ARRIS, S. *et al.* Experimental study of removal of Rhodamine B by activated cereal by product. *Energy Procedia*. 18, 1208–1219 (2012).
43. JAIN, Rajeev, *et al.* Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*. 85, 956–964. (2007).
44. CORZO LUCIONI, Alberto. *Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de Rodamina B con ZnO y luz solar*. Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias Química. Arequipa. Universidad Nacional de San Agustín. (2010)
45. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. *Validación de Métodos Analíticos*. Barcelona – España: 2001.
46. MILLER James, MILLER Jane. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Sixth Edition. Ed. Pearson Education. England: 2010.
47. THOMAS, George B. *Cálculo Una Variable*. Undécima Edición. Ed. Pearson Educación. México, 2006.

48. RAMIS RAMOS G, GARCÍA ÁLVAREZ – COQUE M. *Quimiometría*. Ed. Síntesis. España, 2001.
49. CANAHUA LOZA, Hugo. *Estadística Medioambiental*. Ed. Universitaria. Arequipa–Perú, 2007.
50. INAMUR, Q, *et al.* Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Materials Letters*. 91, 170–174. (2013).
51. MENDES SAGGIORO, Enrico, *et al.* Photo–decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. *Dyes and Pigments*. 113, 571–580. (2015).
52. KARUNAKARAN, C. Fe₂O₃–photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*. 8, 95–101. (2006).
53. SAKTHIVEL, S, *et al.* Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 77, 65–82. (2003).
54. CUIPING, Bai, *et al.* Removal of rhodamine B by ozone–based advanced oxidation process. *Desalination*. 278, 84–90. (2011).
55. AMEEN, Sadia. Mineralization of rhodamine 6G dye over rose flower–like ZnO. *Materials Letters*. 113, 20–24. (2013).
56. SATORI Hirotaka, KAWASE Yoshimori. Decolorization of dark Brown colored coffee effluent using zinc oxide particles: The role of dissolved oxygen in degradation of colored compounds. *Journal of Environmental Management*. 139, 172–179. (2014).
57. PARSONS and WILLIAMS, *Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment*. IWA publishing. London, 2004.
58. PATIL, A.B., *et al.* Enhancement of oxygen vacancies and solar photocatalytic activity of zinc oxide by incorporation of nonmetal. *J. Solid State Chem*. 184, 3273–3279. (2011).
59. ANJU S.G, *et al.* Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water. *Chem. Eng. J.*, 189–190, 84–93. (2012).

60. MESHRAM, Satish, *et al.* Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. 172, 1008–1015. (2011).
61. HIRAKAWA, Tsutomu, *et al.* An approach to estimating photocatalytic activity of TiO₂ suspension by monitoring dissolved oxygen and superoxide ion on decomposing organic compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 190, 58–68. (2007).
62. ANDRIOT, Isabelle. Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity. *Food Chemistry*. 85, 289–294. (2004).
63. MORALES, Francisco J. Iron-binding ability of melanoidins from food and model systems. *Food Chemistry*. 90, 821–827. (2005).
64. SAQUIB M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*. 88, 300–306. (2008).





ANEXOS

ANEXO N° 1

SOLICITUD PARA OBTENER LA INFORMACIÓN DE RADIACIÓN UV-B

“AÑO DE LA CONSOLIDACIÓN DEL MAR DE GRAU”

Arequipa 04 de Marzo del 2016

Sr. Dr.
Edwin Bengoa Feria
Atención DESA
Ciudad

Asunto: Solicito Información de Radiación Solar y UV-B de la Ciudad de Arequipa

Distinguido Doctor:

Tengo el agrado de dirigirme a usted para solicitarle información del Monitoreo de la Radiación solar y UV-B de la ciudad de Arequipa, correspondiente a los meses de Octubre Noviembre y Diciembre del año 2015 y de Enero y Febrero del presente año, que una de sus dependencias tan acertadamente ejecuta, ya que esta información resulta de suma vitalidad para el desarrollo de la investigación “Aplicación de la fotocatalisis oxidativa con óxidos metálicos y luz solar para el tratamiento de agua contaminada con colorantes industriales” con la que pretendo obtener el grado académico de Magister en Química del Medio Ambiente de la Universidad Católica de Santa María; a través de su maestría CTI, financiada por el CONCYTEC.

Reiterando mi agradecimiento, hago propicia la oportunidad para reiterarle los sentimientos de mi especial consideración.

Contestar: Calle Mantaro 306 Zamácola – Cerro Colorado.
ddortizromero@gmail.com

Atentamente



Derly D. Ortiz Romero, BSc.
Egresado de la Maestría en Química del
Medio Ambiente - UCSM

5897-16
GOBIERNO REGIONAL AREQUIPA
Gerencia Regional de Salud
TRÁMITE DOCUMENTARIO
FECHA 04 MAR 2016
RECIBIDO
HORA 13:59 FOLIOS 01

ANEXO N° 2

OFICIO DE RESPUESTA PARA LA RADIACIÓN SOLAR DE AREQUIPA



“Año de la Consolidación del Mar de Grau”



Oficio N° 3688-2016-GRA/GRSA/GR-DESA

Señor:
Derly Ortiz Romero
Calle Mantaro 306 Zamácola-Cerro Colorado
Arequipa

Asunto: Envío de Información de Monitoreo de Radiación Solar

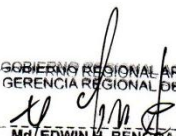
De mi consideración:

Tengo el agrado de dirigirme a Ud. para saludarlo cordialmente y su vez remitirle la Información Correspondiente al Monitoreo de radiación Solar solicitados, correspondientes al año 2015.

Sin otro particular, hago propicia para reiterarle los sentimientos de mi especial consideración y estima personal.

Atentamente,



GOBIERNO REGIONAL AREQUIPA
GERENCIA REGIONAL DE SALUD

Md/ EDWIN H. BENGOA FERIA
Gerente Regional de Salud

EBF/ECT/GRS/yir/

Gerencia Regional de Salud Arequipa – Vía de la Salud s/n.
Telfs. 054-235155 / 054-235185 Fax: 054-247659-Web: www.saludarequipa.gob.pe
Telefax: DESA 054-427909



ANEXO N° 3
PROYECTO DE TESIS

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ESCUELA DE POSTGRADO

MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE



APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS OXIDATIVA CON ZnO Y LUZ SOLAR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES INDUSTRIALES

Proyecto de Tesis presentado por el
Bachiller:

ORTIZ ROMERO, Derly David.

Para optar el Grado Académico de:
Maestro en Química del Medio
Ambiente.

Asesor:

Jaime Dante Cárdenas García, Ph.D.

AREQUIPA – PERÚ

2014

I. PREÁMBULO

El creciente desarrollo que vienen experimentando los distintos sectores industriales en nuestra región, trae consigo el incremento de sus efluentes; tal como es el caso de las aguas residuales, producidas principalmente por las industrias textiles, papeleras y alimentarias. Una característica resaltante de los efluentes acuíferos de las industrias en mención, es el elevado contenido residual de colorante; por lo general, la coloración de las aguas se modifica muy poco durante los tratamientos biológicos, lo que demuestra el carácter no biodegradable de las moléculas responsables.

La adsorción y coagulación química, son dos técnicas comunes en el tratamiento de aguas residuales; sin embargo, estos métodos solo transfieren los colorantes del líquido a la fase sólida, ocasionando una contaminación secundaria, que requerirá de un mayor tratamiento, para su disposición final.¹

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son técnicas alternativas para la degradación de colorantes y muchos otros compuestos orgánicos en aguas residuales y efluentes. Estos procesos, generalmente, involucran la combinación de los siguientes sistemas: UV/H₂O₂, UV/O₃ o UV/Reactivo de Fenton, para la degradación oxidativa de contaminantes.²

La fotocatalisis; empleando óxidos metálicos, como semiconductores, es un POA desarrollada recientemente, que puede ser aplicada convenientemente para la degradación de colorantes presentes en cuerpos acuíferos. Semiconductores como el TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, y ZnS, pueden ser activados por la radiación electromagnética proveniente de la luz solar, generando procesos de óxido-reducción debido a la estructura electrónica de los átomos metálicos en combinación química, que se caracteriza por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía.^{2,3}

II. PLANTEAMIENTO TEÓRICO

Frente a la problemática descrita anteriormente, planteamos el siguiente proyecto de investigación.

1. Problema de Investigación.

1.1. Enunciado del problema.

Aplicación de la fotocatalisis oxidativa con ZnO y luz solar para el tratamiento de agua contaminada con colorantes industriales.

1.2. Descripción del problema.

El problema práctico, se centra, en desarrollar alternativas modernas, económicas y factibles; de acuerdo a nuestra realidad local y regional; que sean capaces de tratar y disminuir la contaminación producida por los efluentes acuíferos de las distintas industrias.^{4,5}

Muchos de los contaminantes arrojados a las aguas de los ríos, lagos, lagunas y mares; resultan ser nocivos para las aguas y las especies que habitan en ella, razón por la cual; los efluentes requieren para su eliminación un tratamiento terciario adicional a los ya establecidos en el tratamiento de aguas para solucionar dicha problemática.^{4,5}

1.2.1. Área de la Investigación:

El presente trabajo de investigación se encuentra en el área de la Fisicoquímica del Medio Ambiente.

1.2.2. Análisis de Variables:

Tipo de Variable		Indicadores
Independiente	ZnO como fotocatalizador, intensidad de luz solar.	Tamaño de partícula, caracterización fisicoquímica, unidades de radiación UV.
Dependiente	Porcentaje de decoloración de los colorantes industriales.	Absorbancia, constante de velocidad, tiempo de vida media.
Interviniente	Dosis de fotocatalizador, pH, tiempo de agitación.	Cantidad de ZnO (g/L) unidades de pH, minutos, revoluciones por minuto.

1.2.3. Tipo de Investigación:

La presente investigación será pura o básica, longitudinal, explicativa, de laboratorio y especializada.

- ✚ **Pura o básica:** Se evaluará el porcentaje de degradación, constantes de velocidad, tiempo de vida media y optimización de parámetros empleando Diseño Factorial, para tres colorantes industriales en solución.
- ✚ **Longitudinal:** Porque el estudio se realizará a través del tiempo a partir del inicio y aprobación del proyecto de investigación.
- ✚ **Explicativa:** Porque permitirá identificar las principales características que influyen en un proceso de fotocatálisis para optimizar la degradación de colorantes industriales.
- ✚ **De laboratorio:** Porque la experimentación será realizada en un laboratorio de investigación.
- ✚ **Especializada:** Porque se busca el estudio del problema desde la perspectiva de la Química y Física del Medio Ambiente.

1.2.4. Nivel de Investigación:

El nivel de la investigación es experimental, ya que se manipulará la variable independiente para observar su efecto en la variable dependiente, cuantificando los cambios que ocurran en esta. Por otro lado será descriptiva porque según los datos obtenidos en el estudio se interpretarán y describirán los resultados.

1.2.5. Interrogantes:

- ✚ ¿Será factible aplicar procesos de fotocátalisis con radiación solar directa para la decoloración de agua contaminada?
- ✚ El porcentaje de degradación de los colorantes, ¿Será aceptable para aplicar este proceso?
- ✚ ¿Será factible realizar un estudio cinético de la degradación de los colorantes en estudio?

1.3. Justificación del Problema.

El desarrollo de nuevas políticas de gestión ambiental, así como la implementación de una legislación cada vez más estricta, tan de boga en el mundo entero y en nuestro País, implican de gran manera acciones de prevención del deterioro del medio ambiente. Dentro de las causas de este último, se encuentra la producción de grandes cantidades de efluentes coloreados, producidos principalmente por las industrias textiles, papeleras y alimentarias, donde los distintos tipos de colorantes, resultan por lo general difícilmente degradables por los tratamientos convencionales.

La ciudad de Arequipa, según informes de la Dirección Ejecutiva de Salud Ambiental, registra una intensidad UV con promedio de 14, resultando ser el valor máximo a nivel mundial, alcanzando su máxima incidencia entre las diez y catorce horas, esta peculiar característica de la radiación solar en

la ciudad, puede ser aprovechada; para optimizar y reducir costos en procesos de fotocátalisis para el tratamiento de agua contaminada con colorantes industriales.

La degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos presentes en cuerpos de agua se puede realizar mediante luz UV y radiación solar directa; utilizando diversos óxidos metálicos a diferentes medidas de pH; para el tratamiento y mineralización de estos contaminantes; recuperando el agua involucrada en el proceso.⁴

2. Marco Teórico.

2.1. Fotocatálisis.

La fotocátalisis es una reacción química inducida por la fotoabsorción de un material sólido denominado *fotocatalizador* que permanece sin sufrir cambios químicos durante y después de la reacción.⁶

2.1.1. Fundamento de la fotocátalisis.

El principio de fotocátalisis es explicado mediante la Fig. 1 que es una representación esquemática de la estructura electrónica de los *semiconductores*.⁶

Los pares de electrón–hueco (e^-h^+) fotogenerados, son portadores libres con cargas opuestas que, ante la ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns), originando procesos de reducción y oxidación, respectivamente, de los compuestos adsorbidos a la superficie del fotocatalizador.^{7,8}

La absorción de fotones de energía mayor que la *banda de energía prohibida* o *gap*, promueve los electrones de la *banda de valencia* a la *banda de conducción*; por cada *electrón* (e^-) que es promovido se produce un *hueco* (h^+) en la banda de valencia.^{6,9}

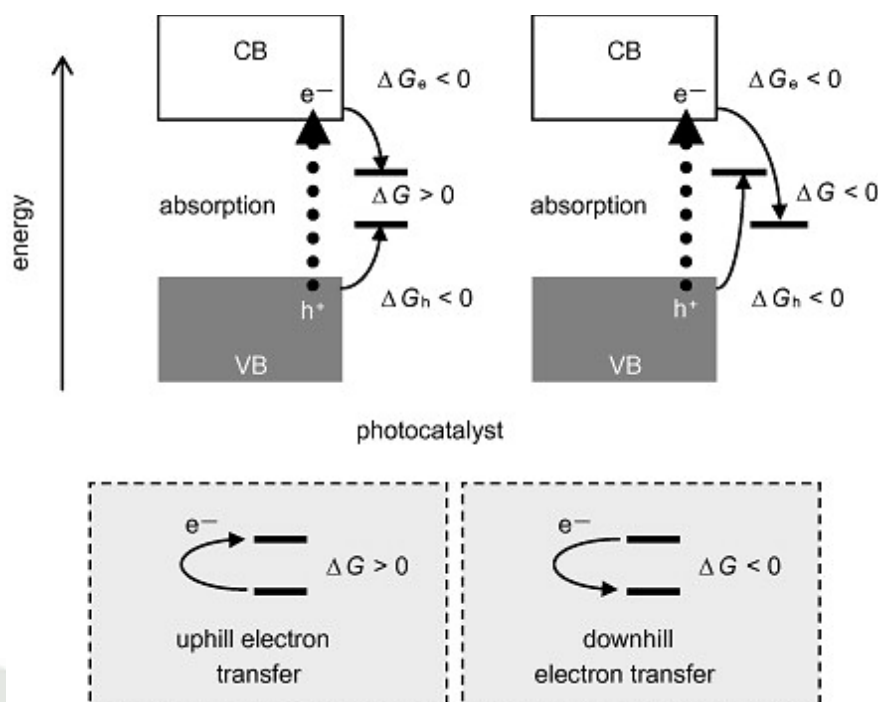


Fig. 1. Variación de la *energía de Gibbs* durante un proceso de fotocátalisis.⁶

2.2. Óxido de Zinc (ZnO).

El ZnO, se ha considerado un semiconductor importante para realizar procesos de fotocátalisis, debido a su banda ancha *gap* (3,2 eV) y energía de enlace de gran excitación (60 meV), es así que el ZnO viene siendo ampliamente investigado para la remoción de contaminantes de agua, aire y desinfección microbiana.^{10,11}

Cuando el ZnO absorbe fotones con igual o mayor energía que su *gap*, se forman pares de (e^-) – (h^+) para inducir reacciones *redox* en su superficie.¹¹ Un radical *hidroxilo* ($\cdot\text{OH}$) es generado mediante un proceso oxidativo, cuando un (h^+) reacciona con una molécula de agua o iones hidróxido en la superficie de la partícula; un electrón puede reaccionar con oxígeno molecular para generar un radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$) a través de un proceso reductivo; el oxígeno singlete se produce, sobretodo, indirectamente de la solución acuosa de los radicales superóxido.^{10,11}

Los radicales hidroxilo y el oxígeno singlete son oxidantes fuertes y no selectivos que pueden degradar cualquier tipo de molécula orgánica.¹²

Dentro de las principales ventajas que presenta el ZnO como fotocatalizador, se encuentran; su bajo costo, alta fotosensibilidad y prácticamente nula toxicidad.^{10,11}

2.3. La luz solar.

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y de costo cero que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos como los semiconductores para producir procesos de fotocatálisis; la interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde esta interactúa con un fotón generando moléculas en estado excitado.^{9,13}

2.4. Colorantes tipo azo.

Los colorantes azoicos son compuestos químicos que contienen el grupo funcional $R-N=N-R'$; donde R y R' son grupos arilo. Debido a la deslocalización de los electrones a través del grupo $N=N$, estos compuestos adquieren colores vivos como rojo, naranja o amarillo.¹⁴

La Fig. 2 presenta la estructura del colorante C.I. *Drimaren* Amarillo Oro K-2R que pertenece a la familia de los colorantes monoazo.^{14,15}

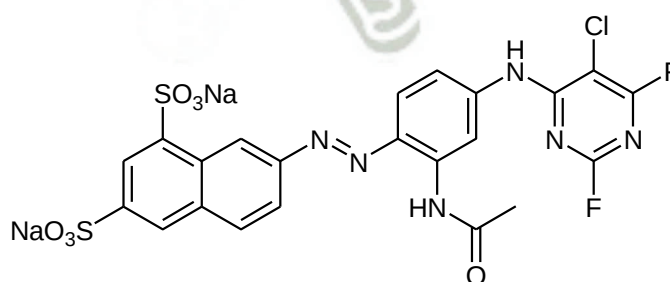


Fig. 2. Estructura del Amarillo Oro K-2R.¹⁵

2.5. Colorantes tipo antraquinona.

La estructura del Ácido Carmínico (Fig. 3) consiste en un cromóforo de antraquinona, un residuo de glucosa y un grupo carboxilo, de esta forma el Ácido Carmínico presenta una buena solubilidad en agua. Debido a su grupo carboxilo, es un ácido débil por lo que su equilibrio de disociación, depende circunstancialmente del pH de la solución acuosa en la que se encuentre.^{16,17}

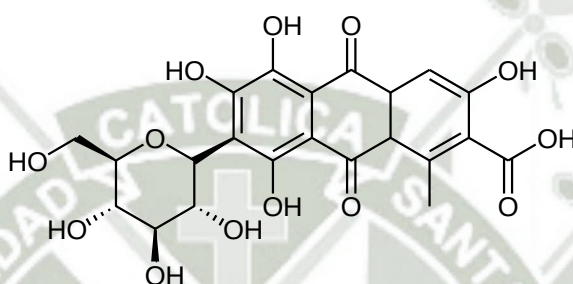


Fig. 3. Estructura del Ácido Carmínico.¹⁶

2.6. Colorantes tipo xanteno.

Dentro de los derivados del xanteno, encontramos varias familias, siendo una de las más importantes la de las rodaminas, en la cual se incluye la Rodamina B, también conocida con los nombres de D&C Red N° 19; C.I. Violeta básico 10. La Fig. 4 presenta su estructura molecular.^{16,18}

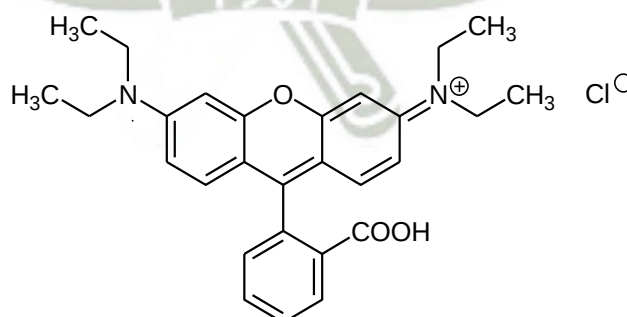


Fig. 4. Estructura de la Rodamina B.¹⁶

3. Análisis de antecedentes investigativos.

Albero Corzo⁵, en sus tesis, para optar el grado académico de Magister en Química; estudió la degradación fotocatalítica de Rodamina B con ZnO y luz solar como fuente de radiación fotónica, reportando una reacción cinética de pseudo primer orden; encontrando que las concentraciones óptimas de colorante y fotocatalizador fueron 20 mg L^{-1} y $0,3\text{g}/100 \text{ mL}$, respectivamente.

Sakthivel y colaboradores¹⁹ han comparado la actividad fotocatalítica del ZnO comercial frente al TiO_2 , utilizando como contaminante modelo el Ácido Marrón 14; los experimentos de fotocatálisis se llevaron a cabo con luz solar como fuente de energía; monitoreando su reacción por HPLC y espectrofotometría UV-V; observándose que la velocidad de fotodegradación fue más alta para el ZnO; sugiriendo que absorbe gran parte del espectro solar; logrando una mineralización completa del colorante.

Lizama y colaboradores²⁰ han evaluado la decoloración fotocatalítica del Azul Reactivo 19 (RB-19) en suspensiones acuosas que contenían TiO_2 y ZnO como fotocatalizadores; mostrando el ZnO una mayor actividad de degradación; registrando una toxicidad nula a los 30 minutos de reacción.

Chakrabarti y Dutta² evaluaron la capacidad del ZnO como fotocatalizador para la decoloración del Azul de Metileno y Eosina Y; utilizando una lámpara de 16 W como fuente de radiación UV en un reactor de tipo discontinuo; investigándose los efectos de los parámetros del proceso como, carga de catalizador, concentración inicial de colorante, tasa de flujo de aire, intensidad de la radiación UV y Ph.

Mokhbi y colaboradores²¹ con el fin de optimizar la purificación de aguas residuales emplearon la fotocatálisis heterogénea para la degradación de materia orgánica; utilizando TiO_2 en presencia de una lámpara UV como fuente de energía y así estudiar la degradación del 4-isopropilfenol; han

reportado la adsorción de los contaminantes en el TiO_2 en ausencia de luz son despreciables; en comparación a la fotólisis directa con UV (365 nm). la degradación del contaminante es definitivamente más rápida en presencia de TiO_2 /UV para las mismas condiciones experimentales.

4. Objetivos:

- ✚ Realizar una adecuación granulométrica y caracterización fisicoquímica del ZnO a utilizar en los ensayos.
- ✚ Validar las metodologías analíticas por Espectrofotometría Ultravioleta - Visible para determinar los colorantes en estudio.
- ✚ Desarrollar un Diseño Factorial para optimizar la influencia del pH y la cantidad de semiconductor.
- ✚ Realizar una modelación matemática de las cinéticas de degradación.

5. Hipótesis.

La luz solar con su alta energía fotónica presente en la región de Arequipa, es probable que active al ZnO como fotocatalizador en la degradación de colorantes industriales en solución.

III. PLANTEAMIENTO OPERACIONAL

1. Técnicas, instrumentos y materiales de verificación.

1.1. Técnicas.

Al ser el presente proyecto de investigación de tipo experimental y descriptivo; las técnicas a emplear estarán basadas principalmente en la observación. De esta manera se proponen los siguientes procedimientos.

1.1.1. Pruebas piloto con luz UV artificial.

Se configurará un sistema de fotodegradación como se muestra en la Fig. 5 empleando una lámpara de luz UV de 30 W y como fotocatalizador ZnO en diferentes dosificaciones, asimismo se trabajara en un rango de pH de 3 a 5 para determinar su posible influencia sobre el proceso fotocatalítico. Se trabajara con colorantes azoicos para determinar los intervalos de tiempo

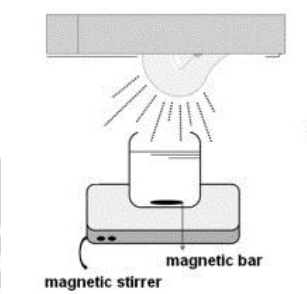


Fig. 5. Reactor utilizado para el proceso de fotocatálisis.²²

1.1.2. Pruebas piloto con luz solar directa.

Se configurará un sistema como se presenta en la Fig. 6, exponiéndolo directamente a radiación solar entre las 12:00 y 14:00 horas del día; para efectuar el estudio preliminar se utilizaran colorantes azoicos, considerando como variables independientes el pH, dosis de ZnO y el periodo de fotoexposición, para determinar las concentraciones apropiadas para la fotodegradación. Se realizará un diseño factorial.

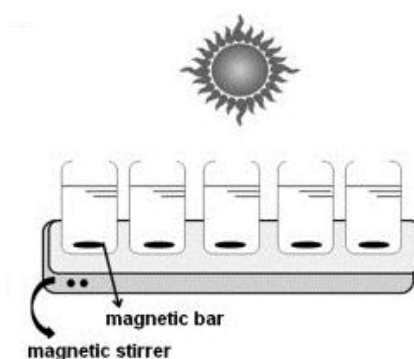


Fig. 6. Reactor bajo radiación solar; agitado magnéticamente.²²

1.2. Instrumentos.

1.2.1. Documentales.

Estarán constituidos por un cuaderno de trabajo donde se consignará la descripción de la solución preparada; así como los resultados obtenidos luego de efectuar el análisis respectivo; incluyendo aquellos obtenidos por la aplicación de las variables intervinientes.

1.2.2. Mecánicos.

Comprenden los relacionados a la adecuación granulométrica del semiconductor, preparación de soluciones, configuración y montaje del reactor fotocatalítico y a las determinaciones espectrofotométricas efectuadas en un espectrofotómetro.

1.2.3. Reactivos.

Los colorantes azoicos serán proveídos gentilmente por el Ing. Fredy Molina Rodríguez de la empresa textilera Franky & Ricky de Arequipa, el Ácido Carmínico será proporcionado por el Dr. José Villanueva Salas del Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio, de la Universidad Católica de Santa María, Arequipa; mientras que la Rodamina B será adquirida de la casa ICN Biomedicals.

El Óxido de Zinc (ZnO) será adquirido de la casa Sigma Aldrich. Hidróxido de Sodio, Ácido Sulfúrico, todos de calidad p.a. o mejor y el agua a utilizar será destilada ($1,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 20°C).

2. Campo de verificación:

2.1. Ubicación espacial:

Las pruebas piloto con luz UV artificial y con luz solar directa, se realizarán en el Laboratorio H – 202 (Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio) de la Universidad Católica de Santa María, de la ciudad de Arequipa.

2.2. Ubicación temporal:

La investigación se realizará del mes de Abril del año 2015 al mes de Abril del año 2016.

2.3. Unidades de estudio:

Las unidades de estudio estarán conformadas por las diferentes soluciones de los colorantes a investigar, así como por el ZnO y las correspondientes a las muestras derivadas de las variables intervinientes.

3. Estrategia de recolección de datos.

Para la ejecución de la presente investigación, se cuenta con los equipos y reactivos necesarios, en calidad y cantidad suficiente para su realización; así mismo el desarrollo de las pruebas piloto, servirán como referencia para lograr la optimización de las condiciones de la degradación.

Para el análisis final de los resultados se emplearan pruebas estadísticas de diseño factorial, para conseguir la máxima optimización del proceso.

Asimismo se realizará una modelación matemática para encontrar la ecuación que mejor describa los procesos de degradación para cada punto del diseño experimental.

IV. CRONOGRAMA DE TRABAJO

Actividades	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisión bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboración y aprobación del plan de tesis	X	X										
Recolección de datos			X	X	X	X	X	X	X	X		
Estructuración de resultados							X	X	X	X	X	
Presentación y aprobación del informe										X	X	X
Sustentación de la tesis												X

V. BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

1. TANAKA, Keiichi, *et al.* Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.* 34, 327–333, (2000).
2. CHAKRABARTI Sampa, *et al.* Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials B.* 112, 269–278. (2004).
3. DANESHVAR, N. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 162, 317–322. (2004).
4. MALATO S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today.* 147, 1–59. (2009).

5. CORZO, Alberto. *Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de Rodamina B con ZnO y luz solar*. Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias Química. Arequipa. Universidad Nacional de San Agustín. (2010)
6. OHTANI, B. Chapter 5. Principle of Photacatalysis and Design of Active Photocatalyst. *New and Future Developments in Catalysis*, 121–144. (2013).
7. CANDAL, Roberto J, *et al.* Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. M. A Blesa Ed. CYTED. 97–122.
8. HERRMANN, Jean–Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115–129 (1999).
9. PRIMO, Ana, *et al.* Chapter 6. Solar Photocatalysis for Environment Remediation. *New and Future Developments in Catalysis*, 145–165. (2013).
10. LAN, Shi, *et al.* Hierarchical Hollow Structure ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/ Photocatalysis toward Congo Red. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 3131–3139 (2014).
11. ACHOURI, Faouzi, *et al.* Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 75, 1081–1087 (2014).
12. HOFFMAN, M.R, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96 (1995).
13. GARCÉS Luis, *et al.* La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*.
14. WOJNÁROVITS, Lászlo, *et al.* Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*. 77, 225–244 (2008).
15. JOVIC, Mílica, *et al.* Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 168–183 (2013).

16. MARMION, Daniel M. *Handbook of U.S. colorants for foods, drugs, and cosmetics*. Ed. John Wiley & Sons. United States of America, 1979.
17. SAMARI, Fayeze, *et al.* Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit juices by second order calibration of the absorbance spectra–pH data matrices coupled with standard addition method. *Analytica Chimica Acta*. 667, 49–56. (2010).
18. MENÉNDEZ, Amaia. *Decoloración de aguas contaminadas por colorantes mediante la aplicación de la tecnología de oxidación avanzada basada en la combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno*. Forum de Sostenibilidad. 2, 101–109. (2008).
19. SAKKTHIVEL, S, *et al.* Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 77, 65–82. (2003).
20. LIZAMA, Cristian, *et al.* Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*. 76, 235–246. (2002).
21. YASMINA, Mokhbi, *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. *Energy Procedia*. 50, 559–566. (2014).
22. MENDES, E, *et al.* Photo–decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. *Dyes and Pigments*. 113, 571–580. (2015).