

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL BRL
EN AGUAS SINTÉTICAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA CON TiO_2 IRRADIADO CON ELECTRONES
ACELERADOS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGISTER EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA PARA LA GESTIÓN DE LOS RECURSOS
HÍDRICOS**

ELVIA DEL CARMEN GALLEGOS CASTRO
elvigallegos@hotmail.com

Director: Patricio Javier Espinoza Montero Ph. D.
pespinoza646@puce.edu.ec

Codirectora: Florinella Muñoz Bisesti Ph. D.
florinella.munoz@epn.edu.ec

Quito, mayo 2019

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por la Ing. Elvia del Carmen Gallegos Castro bajo nuestra supervisión.

Patricio Javier Espinoza Montero Ph.D.

DIRECTOR

Florinella Muñoz Bisesti Ph. D.

CODIRECTORA

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, Elvia del Carmen Gallegos Castro, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Elvia del Carmen Gallegos Castro

DEDICATORIA

A aquellos con el coraje, la paciencia y la perseverancia para hacer investigación.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por la oportunidad de avanzar hacia mis sueños; a mi familia, por darme el apoyo necesario para llevar a cabo cada proyecto que he emprendido y por tenerme muchísima paciencia en este largo proceso.

Al proyecto PIMI1413 “Estudio de la incorporación de TiO_2 sobre soportes de carbón activado para su uso en la degradación fotocatalítica de colorantes y fenoles”, dirigido por la Dra. Florinella Muñoz, quien codirige este trabajo y a quien le soy profundamente grata por su gran guía e inmensa paciencia durante este trayecto, así como, al Dr. Patricio Espinoza, director de esta investigación y gran apoyo; al Departamento de Ciencias Nucleares de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, por acogerme y brindarme las facilidades para el desarrollo de la fase experimental, de manera especial a Paola Zárate, Gonzalo Jácome y Christian Sandoval.

Finalmente, pero no menos importante, a aquellas personas que estaban, a las que aparecieron y a los que permanecerán. A las compañeras de tesis que me encontré en el camino, las cuales con sus ocurrencias amenizaron cada día de ensayos y le dieron ánimo a las largas jornadas, mil gracias Leslie Araujo, Andrea Delgado y Grace Picho; a los ángeles de Charlie: Amy y Vivi, personas maravillosas con quienes tuve la oportunidad de compartir momentos increíbles en clases y fuera de ellas; a Carla Manciatì por su inmensa ayuda, por su dedicación a esta maestría y por su apoyo incondicional en tiempos difíciles y a los amigos de siempre, a esos que han aguantado mis dramas incansables desde hace mucho tiempo atrás .

Elvi

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Objetivos:.....	2
1.2.1. Objetivo general.....	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Justificación	2
CAPÍTULO 2.....	5
MARCO TEÓRICO	5
2.1. Colorantes azoicos	5
2.2. Problemas asociados al uso de colorantes azoicos	5
2.3. Fotocatálisis heterogénea	6
2.4. Irradiación ionizante en materiales.....	9
2.5. Legislación ambiental ecuatoriana	10
CAPÍTULO 3.....	12
METODOLOGÍA	12
3.1. Materiales y reactivos	12
3.1.1. Materiales y equipos:	12
3.1.2. Reactivos:	12
3.2. Procedimiento experimental.....	13
3.2.1. Estudio del efecto de la irradiación con electrones acelerados de TiO ₂ microparticulado a tres diferentes dosis, en la degradación de azul BRL.....	13
3.2.1.1. Irradiación del TiO ₂ con electrones acelerados	13
3.2.1.2. Determinación de la dosis de irradiación con electrones acelerados que permita la mejor degradación del colorante azul BRL mediante fotocátalisis heterogénea	13

3.2.1.3. Comparación de la cinética de degradación fotocatalítica de Azul BRL con el TiO ₂ microparticulado sin irradiar e irradiado	15
3.2.2. Caracterización del TiO ₂	15
3.2.3. Estudio de la adsorción de los sustratos en el TiO ₂ sin irradiar y el irradiado que presenta los mejores resultados de degradación.	16
3.2.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción	16
3.2.3.2. Evaluación de la adsorción del colorante azul BRL en el TiO ₂ sin irradiar e irradiado mediante la obtención de isothermas de adsorción.....	16
3.2.4. Determinación de los niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocatálisis con TiO ₂ microparticulado sin irradiar e irradiado	17
CAPÍTULO 4.....	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1. Curva de calibración construida para el colorante azul BRL	18
4.2. Efectos de la radiación con electrones acelerados de TiO ₂ , en la degradación de azul BRL.....	18
4.2.1. Efectos de la irradiación en la fotocatálisis heterogénea	18
4.2.2. Caracterización del TiO ₂	21
4.2.3. Efectos de la irradiación en la adsorción	22
4.2.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción en el TiO ₂ no irradiado e irradiado.	22
4.2.3.2. Isothermas de adsorción del TiO ₂	23
4.2.4. Niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocatálisis con TiO ₂ microparticulado sin irradiar e irradiado.	25
CAPÍTULO 5.....	27
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	27
5.1. CONCLUSIONES	27
5.2. RECOMENDACIONES	28
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	29
ANEXOS.....	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estructura del azul BRL.	5
Figura 2 – Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea de un semiconductor (TiO_2 fase anatasa).....	7
Figura 3 – Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo se encuentran los átomos de oxígeno y en color azul los de titanio	9
Figura 4 – Esquema del reactor usado para el proceso de fotocatalisis heterogénea.	14
Figura 5 – Curva de calibración del azul BRL	18
Figura 6 - Variación de la concentración del colorante azul BRL durante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2	19
Figura 7 – Linealización de la cinética de la reacción del proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy.....	20
Figura 8 – Efecto de la dosis de radiación sobre el porcentaje de degradación del colorante azul BRL (LSD, 95 % confianza)	20
Figura 9 – Difractogramas del TiO_2 en fase anatasa sin irradiar (a) e irradiado a 5 kGy (b).	21
Figura 10 – Espectro Raman para TiO_2 fase anatasa	22
Figura 11 – Variación de la concentración de colorante azul BRL luego de 50 min en condiciones de oscuridad usando TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy	23
Figura 12 – Isotermas de adsorción para el TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy.	24
Figura 13 – Efecto de la dosis de radiación sobre la adsorción (LSD, 95 % confianza).....	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 – Límites permisibles en descargas líquidas en cuerpos de aguas dulces	10
Tabla 2 – Constantes de velocidad de reacción obtenidas para la fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.	20
Tabla 3 – Valores promedio de los parámetros de la isoterma de Freundlich para el TiO_2 no irradiado y para el TiO_2 irradiado a 5 kGy	24
Tabla 4 – Porcentajes de remoción de DQO y COT luego de una hora de tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy).	26

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	37
ANEXO 2: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ESPECTROMETRÍA RAMAN.....	45
ANEXO 3: DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	52
ANEXO 4: PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL BRL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA A DIFERENTES DOSIS DE IRRADIACIÓN.....	54
ANEXO 5: ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	56
ANEXO 6: DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN.....	58
ANEXO 7: CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	62

RESUMEN

Las descargas de aguas residuales de la industria textil son consideradas difíciles de tratar debido de su alto contenido de moléculas orgánicas, principalmente colorantes. Entre los más comúnmente empleados se encuentran los colorantes azoicos, caracterizados por ser compuestos de difícil degradación mediante métodos convencionales, sin embargo su degradación puede ser posible por otros métodos como la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Además, recientes reportes dan fe de que, al irradiar al semiconductor con electrones acelerados, se puede mejorar la capacidad fotocatalítica de este. Es por ello que, en este trabajo se propone estudiar la degradación del colorante azoico azul BRL, en aguas sintéticas, mediante fotocatalisis heterogénea empelando TiO_2 irradiado con electrones acelerados a tres dosis: 5, 10 y 20 kG. Se utilizó TiO_2 microparticulado y la irradiación se realizó en un acelerador lineal de electrones. El tratamiento de las aguas sintéticas se llevó a cabo en un reactor tipo "batch" agitado, una concentración inicial de colorante de 50 mg L^{-1} , pH de 2,5 y con una concentración de TiO_2 de 200 mg L^{-1} . La degradación se siguió mediante espectroscopía de absorbancia y la mineralización mediante COT. La dosis de radiación que presentó los mejores resultados ($p < 0,05$) fue la correspondiente a 10 kGy. Las constantes de reacción de la fotocatalisis heterogénea, luego de una hora de tratamiento, fueron: 0,0742 y 0,0661 min^{-1} para el TiO_2 irradiado a 10 kGy y sin irradiar, respectivamente. La constante de reacción tuvo un aumento del 7,71% cuando el TiO_2 fue irradiado. La adsorción se ajustó al modelo matemático de Freundlich. La constante K_f para el TiO_2 sin irradiar fue 3,651 mg g^{-1} y par el TiO_2 irradiado fue de 1,819 mg g^{-1} . Con base en los valores de K_f , se determinó que no existe un efecto estadísticamente significativo de la irradiación en la adsorción del TiO_2 . Finalmente, no se evidenció mineralización, ni oxidación en el proceso. El porcentaje de degradación en todos los casos fue alrededor del 98%. Los resultados muestran que al irradiar TiO_2 microparticulado con electrones acelerados, la velocidad de la reacción de la fotocatalisis heterogénea mejora, pero no existen efectos significativos en la adsorción.

Palabras clave: fotocatalisis heterogénea, TiO_2 , microparticulado, radiación, adsorción

ABSTRACT

Discharges of wastewater are difficult to treat because of their high organic content, principally dyes. Azo dyes are the most common used dyes, they are characterized as a group of organic compounds that are difficult to be degraded by conventional methods. However, its degradation can be achieved by methods such as heterogeneous photocatalysis with TiO_2 . Also, some studies have reported that irradiating TiO_2 with e-beam enhances photocatalytic activity. The aim of this research is to study the degradation of Direct Blue 1 in synthetic waters by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 irradiated with electron-beam at three doses: 5, 10 and 20 kGy. Microparticulate TiO_2 was used and irradiation was performed in a linear electron accelerator. The synthetic water treatment was carried out in a batch reactor. Initial concentration was 50 mg L^{-1} of Blue Direct 1, pH 2.5. and a concentration of TiO_2 of 200 mg L^{-1} . Degradation was followed by absorbance spectroscopy. The dose that presented the best results ($p < 0,05$) about degradation was 10 kGy. The rate constants of the heterogeneous photocatalysis after one hour of treatment were 0.0742 min^{-1} and 0.0661 min^{-1} for the TiO_2 irradiated and unirradiated, respectively. The adsorption was adapted to Freundlich's mathematical model. The constant K_f for TiO_2 without irradiation was $3,651 \text{ mg g}^{-1}$ and $1,819 \text{ mg g}^{-1}$ for irradiated TiO_2 at 10 kGy. Based on the values of K_f it was determined that there was no significant statistically difference in the adsorption when TiO_2 was irradiated. Finally, there was no evidence of mineralization or oxidation in the process. The results showed that irradiation of TiO_2 with e-beam affects the reaction rate constant, but it doesn't have effects in adsorption process.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , microparticulate, e-beam, adsorption.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Los efluentes de la industria textil son considerados difíciles de tratar por causa de su alto contenido no biodegradable. Esto puede atribuirse, parcialmente, a la presencia de colorantes en dichas aguas, algunos de los cuales son persistentes en el ambiente. Los colorantes textiles, cuya producción anual es de más de 80 000 toneladas (Allègre, Moulin, Maisseu & Charbit, 2006), son usados en la industria textil, en la etapa de teñido; sin embargo, hasta un 30% de ellos pueden pasar a las aguas de lavado, con los consecuentes efectos de contaminación asociados (Kordouli, Bourikas, Lycourghiotis & Kordulis, 2015).

Como alternativa de tratamiento de compuestos de difícil degradación, se presentan los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Entre ellos se encuentran los procesos fotocatalíticos que utilizan TiO_2 micro- o nano-particulado, con radiación UV. Estos procesos han sido ampliamente estudiados para la oxidación de componentes orgánicos recalcitrantes (Daghrir, Drogui & Robert, 2013). Sin embargo, el TiO_2 presenta algunas limitaciones, como la incidencia de fotones solo en el rango UV para provocar la fotoexcitación de los electrones, por ello, se han desarrollado estudios para modificar a este material y mejorar sus características (Zaleska, 2008; Kubacka, Fernández-García & Colón, 2012).

Una forma de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 es el tratamiento con radiaciones ionizantes, así lo demostraron Kim *et al.* (2010) al irradiar TiO_2 con electrones acelerados en dosis de 5-15 kGy con mejorías en la actividad fotocatalítica para 5 kGy en material microparticulado y en condiciones específicas de presión. Por ello, en este trabajo se estudió la degradación del colorante azul BRL por medio de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 irradiado con electrones acelerados.

1.2. Objetivos:

1.2.1. Objetivo general

Estudiar la degradación del colorante azul BRL en aguas sintéticas mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ irradiado con electrones acelerados.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar la dosis de irradiación que presente la mejor degradación de azul BRL mediante fotocátalisis heterogénea.
- Estudiar la adsorción del colorante en el TiO₂ sin irradiar y en el irradiado que presente los mejores resultados de degradación, a través de dos modelos de adsorción.
- Comparar la cinética de degradación fotocatalítica de azul BRL con TiO₂ microparticulado sin irradiar e irradiado a la mejor dosis.
- Determinar los niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocátalisis con TiO₂ microparticulado sin irradiar e irradiado a la mejor dosis.

1.3. Justificación

Los colorantes usados en la industria textil constituyen uno de los grandes grupos de compuestos orgánicos que representan un creciente daño ambiental. A nivel mundial, se pierde hasta un 30% de los colorantes que entran en el proceso de teñido (Kordouli *et al.*, 2015). En la industria textil se emplean en promedio 80 m³ de agua por cada tonelada de prendas producidas, lo cual implica la generación diaria de grandes volúmenes de agua residual y, en muchos casos, la descarga de efluentes sin un adecuado tratamiento (Oller, Malato & Sánchez-Pérez, 2011). Estos efluentes generan una importante contaminación fisicoquímica e incluso estética, con posibles efectos de eutrofización en los cuerpos hídricos (Kordouli *et al.*, 2015). Entre los colorantes más utilizados, por su alta estabilidad a la luz y al lavado, se encuentran los colorantes de tipo azoico que poseen grupos cromóforos formados por dobles enlaces -N=N-. La alta estabilidad, necesaria en el

proceso productivo, conlleva que estos compuestos sean de difícil degradación por los métodos convencionales de tratamiento.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), que combinan agentes oxidantes con luz UV, han sido estudiados para la remoción de contaminantes orgánicos de difícil remoción y xenobióticos (Kordouli et al., 2015). Estos sistemas se caracterizan por las reacciones de oxidación promovidas por el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ (Oturán & Aaron, 2014). La aplicación de los POAs ha permitido la degradación e incluso la mineralización de compuestos recalcitrantes procedentes de diferentes procesos productivos (Oller, Malato & Sánchez-Pérez, 2011), como: colorantes, pesticidas y compuestos fenólicos, entre otros (Ohtani, 2010)

Uno de los POAs más ampliamente utilizado es la fotocatalisis heterogénea, en especial con TiO_2 . El TiO_2 es un óxido metálico muy estudiado por su actividad fotocatalítica y sus propiedades. Es un compuesto químicamente estable, ambientalmente compatible y versátil (H. Zhang & Banfield, 2014). Se han desarrollado varias investigaciones para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , como por ejemplo, el dopaje con iones metálicos, el dopaje con no metales, la formación de compuestos con TiO_2 con semiconductores de banda prohibida de menor energía o con gases nobles, la sensibilización con colorantes o modificaciones con tierras raras, entre otros (Nevárez-Martínez, Espinoza-Montero, Quiroz-Chávez & Ohtani, 2017). Además, estudios previos muestran que es posible mejorar la fotodegradación de compuestos persistentes como el azul de metileno mediante la irradiación de TiO_2 con electrones acelerados (Kim *et al.*, 2010; Latthe, An, Jin & Yoon, 2013).

Este estudio fue desarrollado a escala de laboratorio, sin embargo, como beneficiario directo del desarrollo de una metodología que degrade a los colorantes azoicos, se encuentra la industria textil y, de manera indirecta, están las poblaciones aledañas a los ríos en donde se descarguen las aguas residuales que provienen de esta industria.

- Estudiar la degradación del colorante azul BRL en aguas sintéticas mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 irradiado con electrones acelerados.
- Determinar la dosis de irradiación que presente la mejor degradación de azul BRL mediante fotocatalisis heterogénea.

- Estudiar la adsorción del colorante en el TiO_2 sin irradiar y en el irradiado que presente los mejores resultados de degradación, a través de dos modelos de adsorción.
- Comparar la cinética de degradación fotocatalítica de azul BRL con TiO_2 microparticulado sin irradiar e irradiado a la mejor dosis.
- Determinar los niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocátalisis con TiO_2 microparticulado sin irradiar e irradiado a la mejor dosis.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos contienen un grupo azo ($-N=N-$) al cual deben su color. Cada nitrógeno del grupo azo se encuentra enlazado con un átomo de carbono con orbitales sp^2 , en forma de anillos bencénicos, generalmente. Estos colorantes pueden ser usados en un amplio rango de temperaturas (330 - 450 K) y absorben la radiación de la región ultravioleta y visible (Denisov, 2005). Son muy estables a la luz y al lavado. La mayoría son ácidos sulfónicos o sus sales (Konstantinou & Albanis, 2004).

Estos colorantes son los de mayor uso en la industria textil debido a su facilidad de preparación y a la amplia gama de colores en la que se ofrecen, aunque sus aplicaciones se extienden a otras industrias. En la Figura 1 se presenta, como ejemplo, el colorante azoico azul BRL, objeto de este estudio.

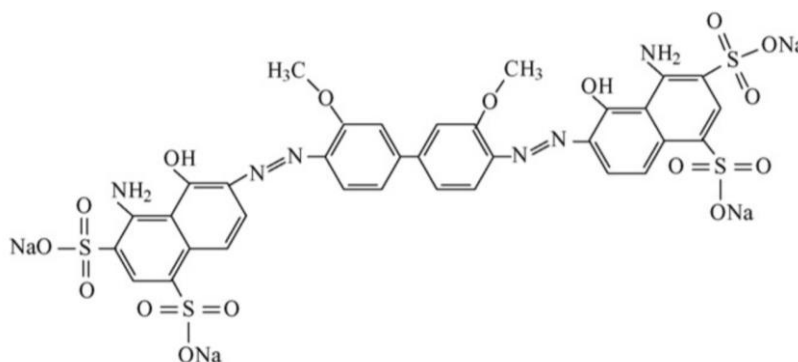


Figura 1- Estructura del azul BRL.
Fuente: (Bayramođlu & Yakup Arica, 2007, p.136)

2.2. Problemas asociados al uso de colorantes azoicos

Si bien colorantes azoicos presentan algunas ventajas para la industria textil, su uso causa problemas ambientales, como la presencia de color en los efluentes, generación de aminas tóxicas, eutrofización en los cuerpos hídricos, entre otros (Banat, Nigam, Singh & Marchant,

1996; Topaç, Dindar, Uçaroğlu & Başkaya, 2009; (Ventura-Camargo & Marin-Morales, 2013); (Kordouli *et al.*, 2015))

Estos compuestos son utilizados principalmente en la etapa de teñido. Luego de esta etapa, hasta el 30% de los colorantes usados permanece en las aguas que serán descargadas en los cuerpos hídricos (Kordouli *et al.*, 2015). En la descarga, proporcionan a los cuerpos de agua una coloración que produce contaminación visual, interfieren con la cantidad de luz que reciben las bacterias y las plantas, lo que puede desencadenar en una eutrofización. Las concentraciones bajas (menores a 1 mg L^{-1}) pueden afectar la estética, la transparencia y la solubilidad de gases en los cuerpos hídricos (Banat, *et al.*, 1996).

Un colorante azoico, en su proceso de biodegradación, puede generar productos peligrosos a través de las reacciones químicas que tienen lugar en las aguas residuales (Konstantinou & Albanis, 2004), pues bajo condiciones específicas, algunos colorantes producen aminas aromáticas, consideradas tóxicas, cancerígenas o mutagénicas, con consecuencias para la salud humana y los seres vivos en general (Ventura-Camargo & Marin-Morales, 2013).

Por otra parte, si el agua con colorantes es usada para irrigación, el problema se traslada al suelo. El suelo es un sistema biológico balanceado, por ello, cualquier cambio drástico en él puede modificar la conformación y la actividad biológica de su población microbiana; en consecuencia, pueden verse afectados los ciclos de los nutrientes y, con ello, la fertilidad del suelo (Topaç *et al.*, 2009).

La estabilidad que presentan los tintes modernos a la luz, temperatura y degradación microbiana, hace que sean considerados compuestos recalcitrantes, por lo que los métodos convencionales de tratamiento son ineficaces para su degradación (Kordouli *et al.*, 2015).

2.3. Fotocatálisis heterogénea

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son métodos de oxidación en fase acuosa en los que las especies reactivas, principalmente los radicales $\cdot\text{OH}$, degradan el contaminante objetivo, llegando incluso a mineralizarlo (Daghrir, Drogui & Robert, 2013). En 1930, se

introdujo el término fotocatalisis, definido como un cambio en la velocidad de una reacción por la acción de la luz en presencia de un fotocatalizador. Esta interacción origina una transferencia electrónica interna, los electrones generados participan en la transformación química de las sustancias identificadas como reactivos (Fechete, Wang & Védrine, 2012).

Como lo describe Simonsen (2014), la fotocatalisis heterogénea consiste en la generación de un par electrón-hueco $e^- - h^+$, mediante la excitación del electrón de un semiconductor por medio de radiación UV. El proceso inicia cuando el semiconductor absorbe energía mayor o del mismo valor que la de su banda prohibida, definida como la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción del fotocatalizador, lo cual hace que el electrón se excite. El electrón excitado se promueve desde la banda de valencia a la banda de conducción (e^-) y, como consecuencia, se genera un hueco (h^+) en la banda de valencia. Los electrones y los huecos que no se han recombinado migran a la superficie del semiconductor para llevar a cabo una serie de reacciones con las especies químicas adsorbidas. Los huecos reaccionan con el agua y con el ión hidróxido para generar radicales hidroxilo ($\cdot OH$) y los electrones se transfieren al oxígeno molecular adsorbido, generando superóxidos. Los radicales hidroxilo son los más abundantes, por lo que su generación es la etapa más importante para la degradación de contaminantes. En la Figura 2 se observa el proceso descrito:



Figura 2 - Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea de un semiconductor (TiO_2 fase anatasa)

Fuente: Grupo de investigación de la autora

Los parámetros que afectan la fotocatalisis heterogénea son: el agente oxidante, que previene la recombinación y ayuda a generar más radicales; el valor de pH, que determina

la carga eléctrica del catalizador, modificando la adsorción y degradación de los compuestos orgánicos; la concentración del contaminante, que puede intervenir con la luz incidente en la muestra; la concentración del fotocatalizador, que influye positiva o negativamente, dependiendo de otros parámetros; el fotocatalizador, que afecta la adsorción y la tasa de recombinación; la intensidad y longitud de onda de la radiación luminosa, que, según el fotocatalizador, están limitadas a ciertas regiones del espectro electromagnético; la temperatura de la reacción, que aumenta la velocidad de la degradación; el tamaño de las partículas, que está relacionado con el área superficial y con su adsorción; y las diferentes formas minerales del catalizador que tienen influencia en la velocidad de degradación del contaminante (Reza, Kurny & Gulshan, 2017).

La fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser un método de remoción eficiente para purificar el agua y el aire en varios casos (Matos, Laine & Herrmann, 1998). La purificación del agua, mediante fotocatálisis, ha estado principalmente enfocada en la fotomineralización de compuestos orgánicos disueltos en soluciones acuosas, empleando el semiconductor como una suspensión del polvo, un proceso que es eficiente debido a la gran superficie del catalizador y la ausencia de limitaciones con respecto a la transferencia de masa (Mills & Le Hunte, 1997).

Un semiconductor muy utilizado en el proceso de fotocatálisis heterogénea es el TiO_2 , que es fotocatalíticamente activo, económico, no tóxico a bajas dosis, químicamente estable en un amplio rango de pH y no está sujeto a corrosión. El TiO_2 se presenta en tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 3). La anatasa presenta una densidad de $3,83 \text{ g cm}^{-3}$, el rutilo $4,24 \text{ g cm}^{-3}$ y la brookita de $4,17 \text{ g cm}^{-3}$ (Mills & Le Hunte, 1997). El cristal de brookita forma un sistema ortorrómbico, mientras que el rutilo y la anatasa son sistemas tetragonales. La anatasa se presenta, por regla general, en cristales cuasi-octaédricos, mientras que el rutilo lo hace en forma de prismas delgados. Las formas de rutilo y anatasa son las únicas que tienen importancia comercial y se distinguen con facilidad por medio de difracción de rayos X. La banda prohibida de la fase rutilo tiene un valor de 3,0 eV, y de 3,2 eV en la fase anatasa (Cabello, 2000).

La anatasa es ampliamente usada; sus aplicaciones se extienden a la auto-limpieza de superficies, la síntesis de celdas solares, la producción de hidrógeno, la destrucción de pesticidas, entre otras (Wunderlich, Baiju, Winardi & Mukti, 2016). Se ha reportado que la anatasa presenta mejores resultados en el proceso de fotocatálisis heterogénea que el

rutilo, lo cual se debe a: los valores de sus bandas de conducción, la mayor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco en la fase rutilo, la mayor capacidad de adsorción del oxígeno molecular en la fase anatasa y su superficie específica (Reza *et al.*, 2017).

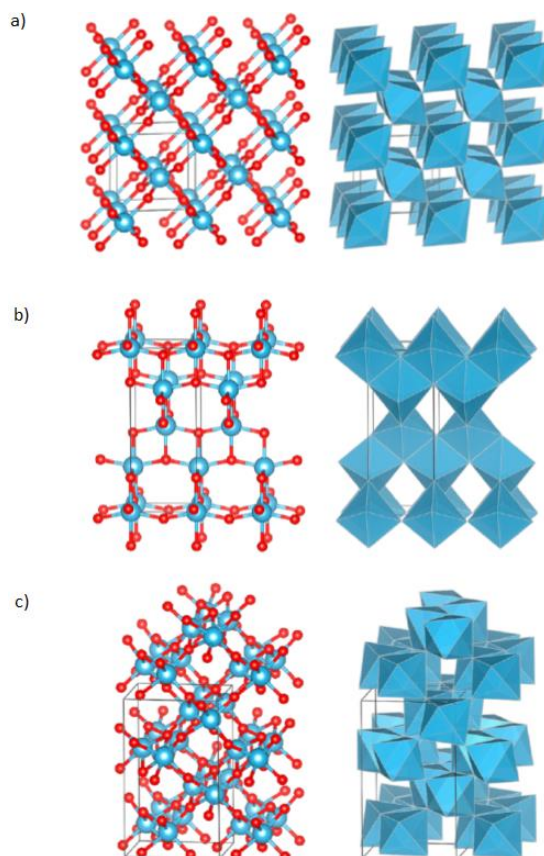


Figura 3 - Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo se encuentran los átomos de oxígeno y en color azul los de titanio

Fuente: (Zhang & Banfield, 2014, p. 3)

2.4. Irradiación ionizante en materiales

Las radiaciones ionizantes poseen alta energía, la cual es capaz de remover un electrón de otra partícula, convirtiendo a esta partícula en un ión. Sin embargo, la ionización no es la única forma de interacción entre la alta energía de radiación y los materiales. Existen otros modos de interacción de las radiaciones con los materiales, según la energía asociada y el tipo de radiación (Charlesby, 2016).

Los procesos de irradiación, que utilizan radiaciones de alta energía, provenientes de materiales radiactivos (radiación gamma) o rayos X, o electrones acelerados han sido ampliamente aceptados y usados a nivel global. Algunos de sus usos son la esterilización de productos médicos o alimentarios, la reticulación de polímeros, el curado de neumáticos, la conservación de objetos de arte, entre otros (International Atomic Energy Agency, 2004). Aunque las investigaciones acerca del efecto de las radiaciones ionizantes han ido progresando a lo largo de los años, el interés en esta área ha sido estimulado últimamente debido a una serie de factores de tipo técnico y científico. Por ejemplo, en la industria química ha surgido la posibilidad de inducir cambios estructurales útiles por medio del uso de este tipo de radiación. Esto se ha orientado, fundamentalmente, a los materiales sensibles a la radiación, y, en algunos casos, se ha llegado a promover cambios importantes y notables en las propiedades físicas y químicas de sólidos de una manera cuantitativa (Charlesby, 2016). Bajo esta misma perspectiva, los tratamientos con electrones acelerados han sido usados para eliminar contaminantes y esterilizar alimentos e instrumentación médica (International Atomic Energy Agency, 2004). Se ha demostrado que esta irradiación altera la superficie de micro y nanoestructuras de un semiconductor fotocatalítico, con una generación significativa de procesos como la separación del agua (Latthe, An, Jin & Yoon, 2013); además, de la mejora la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la degradación de azul de metileno (Kim *et al.*, 2010).

2.5. Legislación ambiental ecuatoriana

En la Tabla 1 se presentan los límites máximos permisibles para la descarga de efluentes a cuerpos de agua dulce, como es el caso del río Patate en la Provincia de Tungurahua, el cual recibe descargas directas provenientes de la industria textil y alrededor del cual se asienta el 8,1 % de los establecimientos del sector textil (INEC, 2012). Estas aguas son usadas para el riego de los cultivos agrícolas y la alimentación de animales y seres humanos.

Tabla 1 - Límites permisibles en descargas líquidas en cuerpos de aguas dulces

PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR LÍMITE PERMISIBLE
Demanda química de oxígeno (DQO)	mg L ⁻¹	250
Color real	Unidades de color	Inapreciable en dilución

Fuente: (TULSMA,2006 p. 330)

Con el objetivo de cumplir con la legislación ambiental local, es necesario que las empresas textiles incorporen tratamientos de aguas más eficientes, como los POAs o su combinación con otros tratamientos convencionales, para evitar multas futuras.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1 Materiales y equipos:

- Acelerador lineal de electrones ELU6U
- Difractómetro PANalytical EMPYREAN
- Microscopio Raman Horiba Scientific LabRan HR Evolution
- Shimadzu TOC 5000a
- Espectrofotómetro Hitachi U-1900
- Biodigestor HACH
- Centrífuga LABEC scen-206
- Balanza analítica DENVER
- Agitadores magnéticos VELP
- Lámparas de mercurio Sylvania de 15 W
- Filtros para jeringa 0,45 µm
- Cristalizadores de 10 cm de diámetro
- Probeta de 100 mL
- Pipeta 25 mL
- Bolsas de polietileno de baja densidad (LDPE)

3.1.2. Reactivos:

- Dióxido de titanio, TiO₂ Hombitan (345 nm)
- Ácido sulfúrico, H₂SO₄ Merck 1 N
- Azul BRL, C₃₄H₂₄N₆Na₄O₁₆S₄ Dyetex, Ecuador

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Estudio del efecto de la irradiación con electrones acelerados de TiO₂ microparticulado a tres diferentes dosis, en la degradación de azul BRL

3.2.1.1. Irradiación del TiO₂ con electrones acelerados

En este estudio de fotocátalisis se usó TiO₂ Hombitan microparticulado (anatasa), pero, al ser un reactivo comercial, su tamaño de partícula debía ser homogeneizado, por lo que este material, previamente, pasó por un proceso de tamizado y se trabajó con un tamaño de partícula igual o menor que 325 µm.

Para llevar a cabo la irradiación con electrones acelerados, se colocaron 2 g de catalizador en bolsas de polietileno de baja densidad (LDPE). Se irradió el catalizador a diferentes dosis: 5, 10 y 20 kGy en el acelerador lineal de Electrones ELU6U de potencia 4,3 kW y energía 8 MeV de la Escuela Politécnica Nacional.

3.2.1.2. Determinación de la dosis de irradiación con electrones acelerados que permita la mejor degradación del colorante azul BRL mediante fotocátalisis heterogénea

En primer lugar, se construyó la curva de calibración UV/Vis para el colorante azul BRL, cuya longitud de onda de máxima absorbancia es 565 nm (Dante *et al.*, 2017). Luego, se degradó el colorante fotocatalíticamente con el uso de TiO₂ microparticulado como fotocatalizador, sin irradiar e irradiado con electrones acelerados a diferentes dosis (5, 10 y 20 kGy) (Kim *et al.*, 2010; Latthe *et al.*, 2013).

El proceso de fotocátalisis se desarrolló en un reactor que constó de dos lámparas de mercurio Sylvania de 15 W, cuya longitud de onda de trabajo fue 254 nm (región UV), dos cámaras de acrílico y un sistema de refrigeración con agua que circuló a través de un sistema de mangueras (Figura 4), el cual permitió mantener la temperatura constante a 18 °C.

El proceso se llevó a cabo en un reactor "batch". El efluente fue sintético, con una concentración base de 50 mg L^{-1} de colorante azul BRL y una mezcla con una relación de $200 \text{ mgTiO}_2 \text{ L}^{-1}$ (González-Juárez, Jiménez-Becerril & Carrasco-Ábrego, 2008; Bora & Mewada, 2017), que se mantuvo en agitación a 200 rpm (Rodríguez, 2016) en un agitador magnético VELP y a un pH de 2,5 (Konstantinou & Albanis, 2004), durante 60 min. Se tomaron alícuotas a intervalos regulares de tiempo, las cuales se sometieron a un proceso de centrifugación en un equipo LABEC scen-206 a 6000 rpm por 10 min. Se separó el sobrenadante de la muestra sólida y se filtró con membranas con un diámetro de poro de $0,45 \mu\text{m}$.

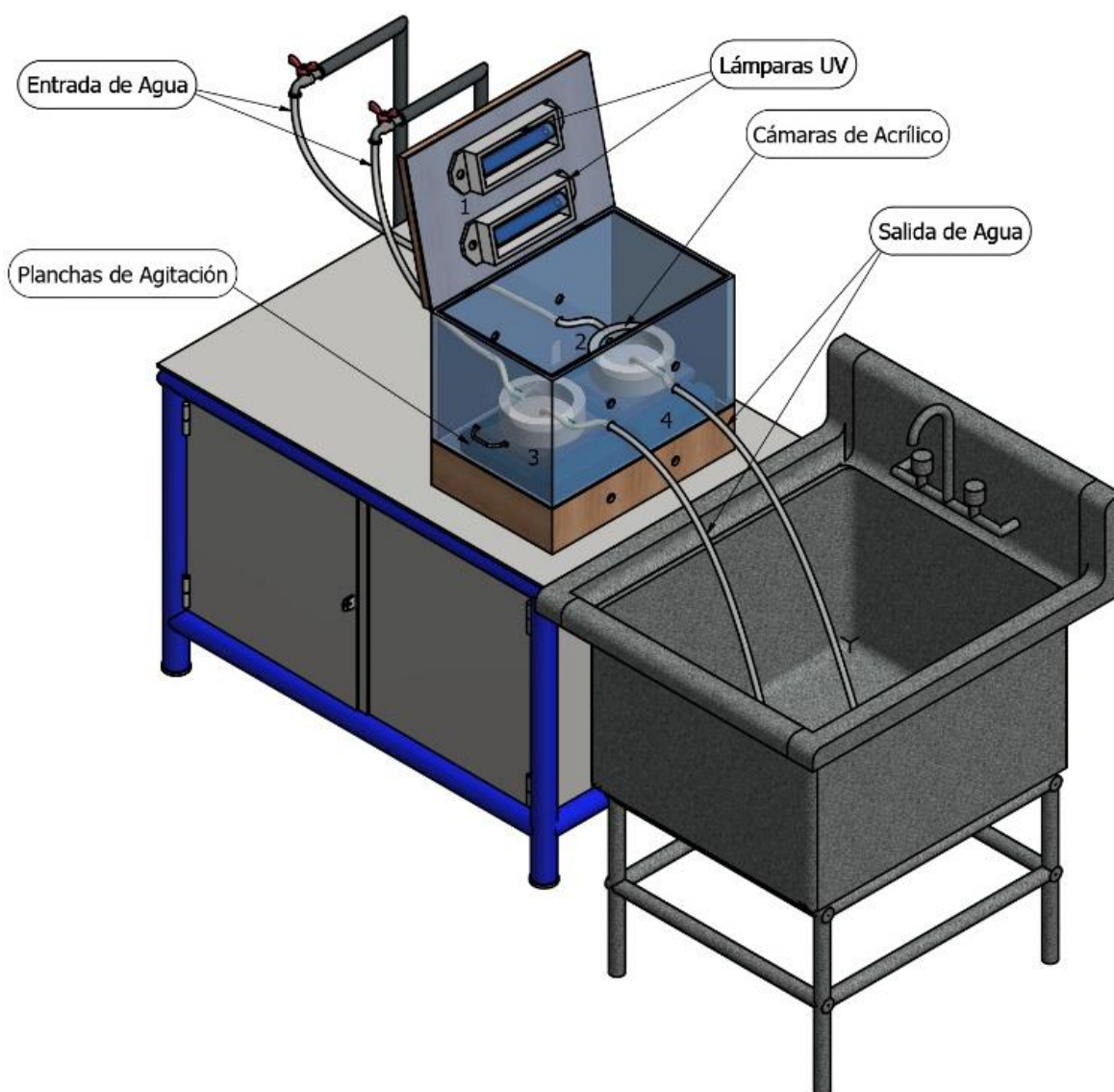


Figura 4 - Esquema del reactor usado para el proceso de fotocatalisis heterogénea.

Para medir la concentración de colorante en cada muestra después del tratamiento, se determinó su absorbancia en un espectrofotómetro Hitachi U-1900 a 565 nm y se calcularon los valores de las concentraciones de colorante en mg L^{-1} usando su curva de calibración.

Con estos datos, se analizó el efecto de la dosis de irradiación del TiO_2 , por medio de un diseño experimental completamente al azar con tres repeticiones, en donde la variable independiente fue la dosis de irradiación y la variable de respuesta fue la constante de velocidad de reacción. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) en el programa Statgraphics Centurion XVI.I. 16.103

3.2.1.3. Comparación de la cinética de degradación fotocatalítica de Azul BRL con el TiO_2 microparticulado sin irradiar e irradiado

Para comparar las cinéticas de degradación fotocatalítica, se determinaron los parámetros cinéticos (constante de velocidad de reacción) de todos los tratamientos del colorante azul BRL luego de 60 minutos de reacción, mediante un ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de pseudo-primer orden.

3.2.2. Caracterización del TiO_2

Con el TiO_2 sin irradiar y con el irradiado, se realizaron pruebas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

Se realizó el análisis de Difracción de Rayos X (XRD) en un equipo marca PANalytical modelo EMPYREAN, en una configuración θ - 2θ (geometría Bragg-Brentano) equipado con un tubo de rayos X de cobre ($K\alpha$ - $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 45kV y 40mA. El análisis del difractograma se realizó sobre el promedio de cuatro mediciones entre los ángulos 5° a 90° (θ - 2θ) con el software High Score Plus.

La espectroscopía Raman se llevó a cabo en un equipo Horiba Scientific a una longitud de onda de láser de 532 nm, con una rejilla de difracción de 600 g mm^{-1} y en un rango del número de onda de 20 - 2000 cm^{-1}

3.2.3. Estudio de la adsorción de los sustratos en el TiO₂ sin irradiar y el irradiado que presenta los mejores resultados de degradación.

3.2.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción

El estudio de adsorción fue desarrollado con el TiO₂ sin irradiar e irradiado. Las pruebas se desarrollaron en condiciones de oscuridad (para evitar la degradación fotocatalítica), a temperatura ambiente (~18°C) y bajo agitación continua (200.rpm). Se trabajó con las condiciones y la metodología establecidas en el acápite 3.2.1.2. Las alícuotas fueron tomadas a intervalos regulares de tiempo (durante 50 min) y se analizaron mediante espectrofotometría en un equipo Hitachi U-1900. Se construyó una curva para relacionar la concentración del colorante en función del tiempo de adsorción.

3.2.3.2. Evaluación de la adsorción del colorante azul BRL en el TiO₂ sin irradiar e irradiado mediante la obtención de isothermas de adsorción

La influencia de la irradiación sobre la adsorción del TiO₂ fue estudiada mediante un diseño experimental completamente al azar, en el cual la variable de diseño fue la dosis de irradiación, con niveles de 0 kGy (control) y la dosis que presentó la mejor degradación del colorante, determinada experimentalmente. La variable de respuesta fue la constante cinética del modelo matemático al que mejor se ajustó la isoterma (Langmuir ó Freundlich).

Se prepararon soluciones con concentraciones en el rango de 25 a 250 mg L⁻¹ de azul BRL. Se usaron las condiciones y la metodología establecida en el acápite 3.2.1.2. Se tomaron las muestras luego de transcurrido el tiempo de equilibrio establecido en el acápite 3.2.3.1.

Se midieron las concentraciones resultantes del colorante en el medio y en el adsorbente. La concentración del medio luego del proceso de adsorción fue medida mediante espectrofotometría y la concentración en el adsorbente se determinó por la diferencia entre la concentración inicial y la concentración en el medio luego del proceso de adsorción, estos valores fueron utilizados posteriormente para trazar las isothermas de Freundlich y Langmuir y elegir el modelo que tuvo mejor ajuste a los datos experimentales.

3.2.4. Determinación de los niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocátalisis con TiO₂ microparticulado sin irradiar e irradiado

La oxidación y la mineralización fueron medidas luego de 60 minutos de tratamiento por medio de la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el método 5220 (APHA, AWWA & WEF, 2005), con el uso de un Biodigestor HACH y un espectrofotómetro HACH 2800. La mineralización fue medida a través de la determinación del Carbono Orgánico Total (COT), mediante el método 5310 (APHA, AWWA & WEF, 2005), con un equipo SHIMADZU TOC-5000^a.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Curva de calibración construida para el colorante azul BRL

Para la construcción de la curva de calibración del colorante azul BRL se trabajó en un rango de concentraciones de 0 a 60 mg/L a un pH de 2,5, con determinaciones espectrofotométricas de absorbancia en la longitud de onda 565 nm. Mediante una regresión lineal se obtuvo la ecuación que se muestra en la Figura 5.

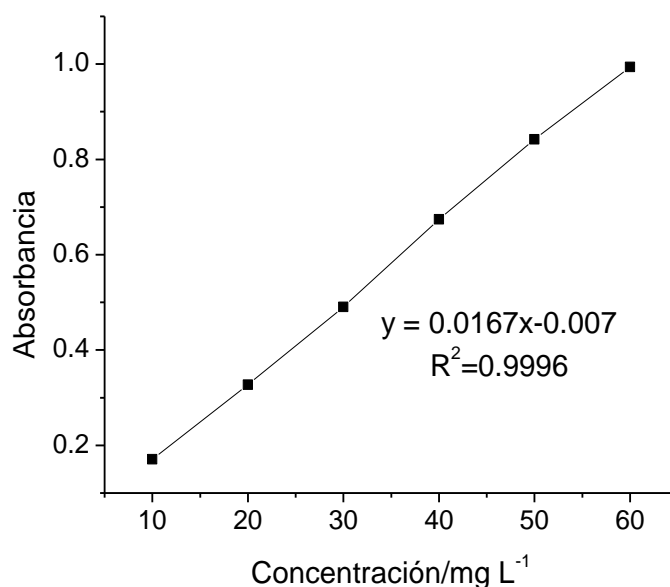


Figura 5 - Curva de calibración del azul BRL

4.2. Efectos de la radiación con electrones acelerados de TiO₂, en la degradación de azul BRL

4.2.1. Efectos de la irradiación en la fotocatalisis heterogénea

Se desarrolló la fotocatalisis heterogénea con el TiO₂ microparticulado sin irradiar y con el material irradiado a 5, 10 y 20 kGy, durante 60 minutos, las curvas obtenidas se encuentran a continuación:

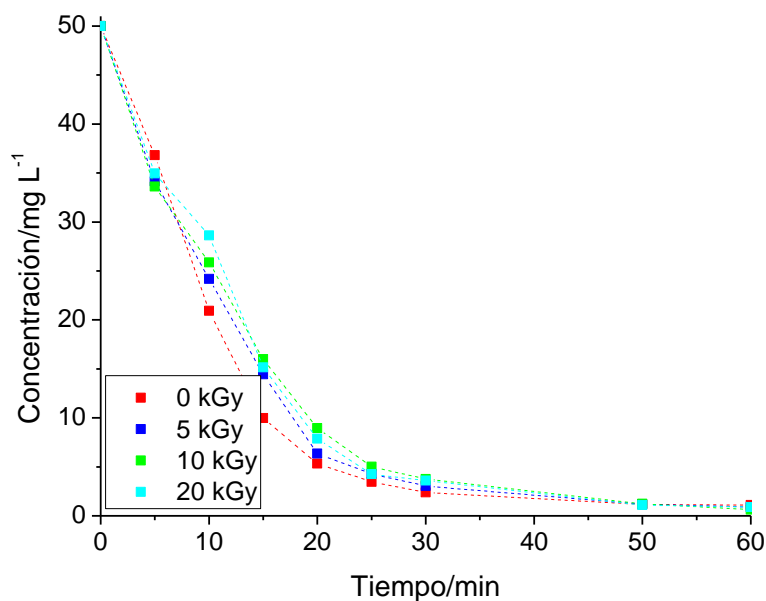


Figura 6 - Variación de la concentración del colorante azul BRL durante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; dosis catalizador= 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=2,5$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$)

La Figura 6 muestra que en el rango comprendido entre 5 y 15 minutos la velocidad de reacción disminuye en los casos en los cuales el TiO_2 fue irradiado, sin embargo, al final del proceso la concentración a la que llega el colorante es aproximadamente la misma. Los porcentajes de degradación promedio obtenidos luego del tratamiento fueron: 97,8% para el TiO_2 no irradiado; 98,2% para el TiO_2 irradiado a 5 kGy; 98,8% para el TiO_2 irradiado a 10 kGy y 98,2% para el TiO_2 irradiado a 20 kGy. Para determinar las constantes de la velocidad de reacción, se hizo una linealización de la función determinada por el logaritmo natural de la concentración en función del tiempo (Figura 7). Las constantes de reacción se detallan en la Tabla 2.

El análisis estadístico fue desarrollado con un diseño experimental completamente al azar, cuya variable independiente fue la dosis de radiación y su variable de respuesta fue la constante de reacción. El análisis de la varianza de los valores obtenidos experimentalmente muestra que la irradiación aplicada al fotocatalizador tuvo un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) sobre la velocidad de la reacción para la dosis de 10 kGy, lo que se evidencia en la Figura 8. Por otra parte, no hubo una diferencia estadísticamente significativa (95 % de confianza) entre las dosis de 0, 5 y 20 kGy.

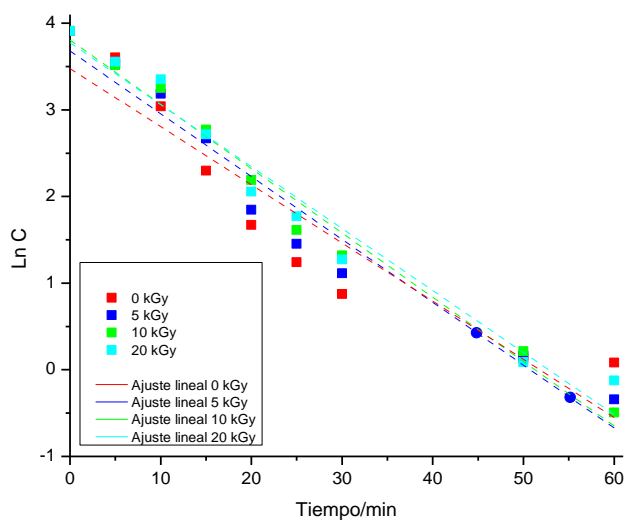


Figura 7 - Linealización de la cinética de la reacción del proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; dosis catalizador= 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=2,5$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$) ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; dosis catalizador= 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=2,5$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tabla 2 – Constantes de velocidad de reacción obtenidas para la fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 sin irradiar e irradiado a diferentes dosis.

DOSIS DE RADIACIÓN (kGy)	CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN (min^{-1})
0	0,0661
5	0,0677
10	0,0742
20	0,0715

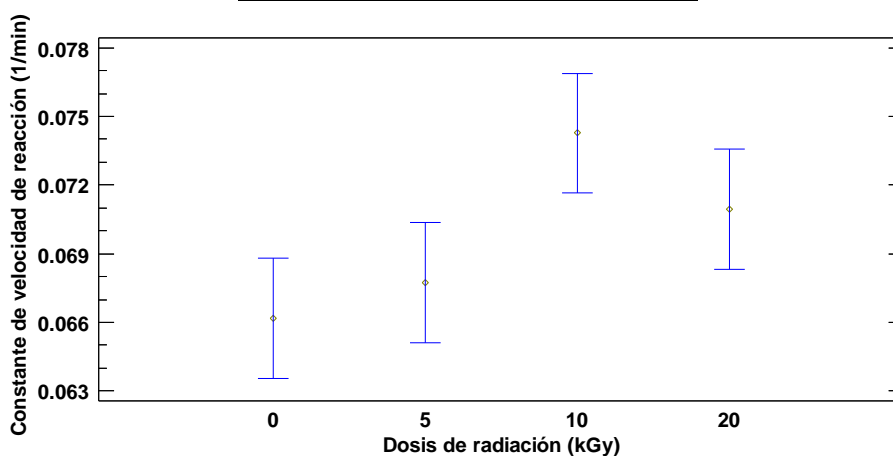


Figura 8- Efecto de la dosis de radiación sobre el porcentaje de degradación del colorante azul BRL (LSD, 95 % confianza)

4.2.2. Caracterización del TiO₂.

Los difractogramas de rayos X obtenidos para el TiO₂ no irradiado (Figura 9a) y para el que fue irradiado a 5 kGy (Figura 9b) coinciden con los patrones característicos de la anatasa. Las muestras exhiben sus picos a 25° y 48°, los cuales son característicos de esta estructura cristalina (Thamaphat, Limsuwan, & Ngotawornchai, 2008).

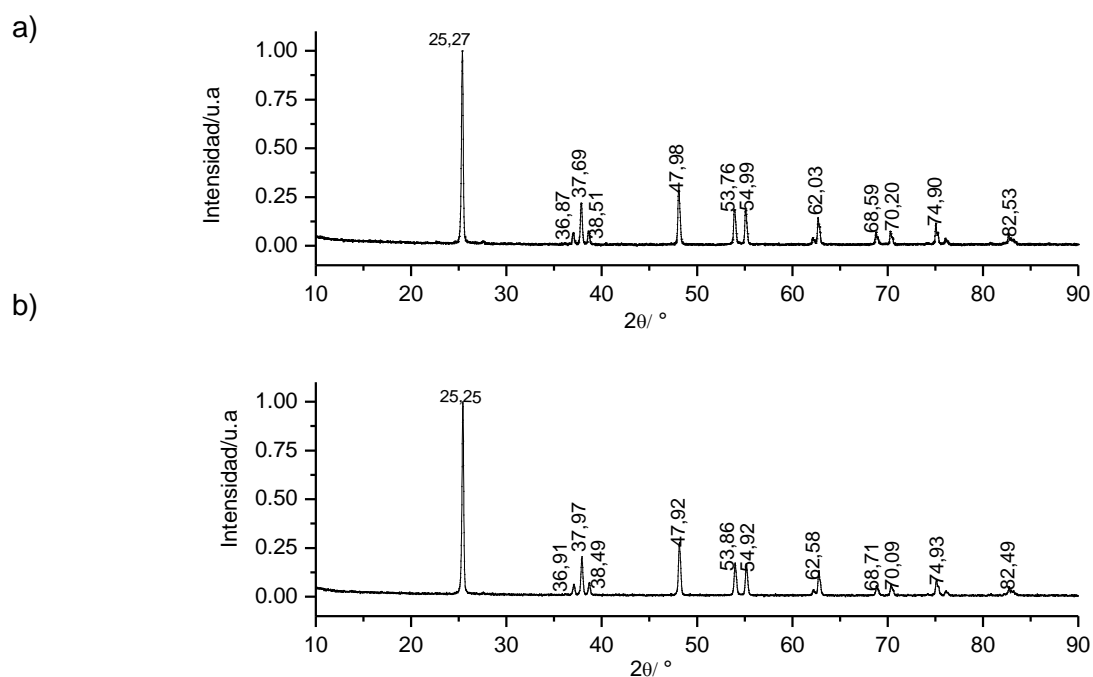


Figura 9 - Difractograma del TiO₂ en fase anatasa sin irradiar (a) e irradiado a 5 kGy (b).

Con respecto a la espectroscopía Raman, la fase anatasa muestra sus bandas características a 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 399 cm⁻¹, 513 cm⁻¹, 519 cm⁻¹ y 641 cm⁻¹ (los picos de 513 y 519 cm⁻¹ se superponen) (Castrejón-Sánchez, Camps & Camacho-López, 2014). En la Figura 10, se observa la espectroscopia Raman de la muestra de TiO₂ (anatasa). Se identifica un pico con señal fuerte en 141,20 cm⁻¹, seguido de picos de baja intensidad ubicados en 195,70 cm⁻¹, 395,70 cm⁻¹, 514,89 cm⁻¹ y 638,48 cm⁻¹. En el rango de 513 y 519 cm⁻¹, como se preveía, se encuentran superpuestos dos picos, y solo se puede identificar uno, correspondiente a 514,89 cm⁻¹.

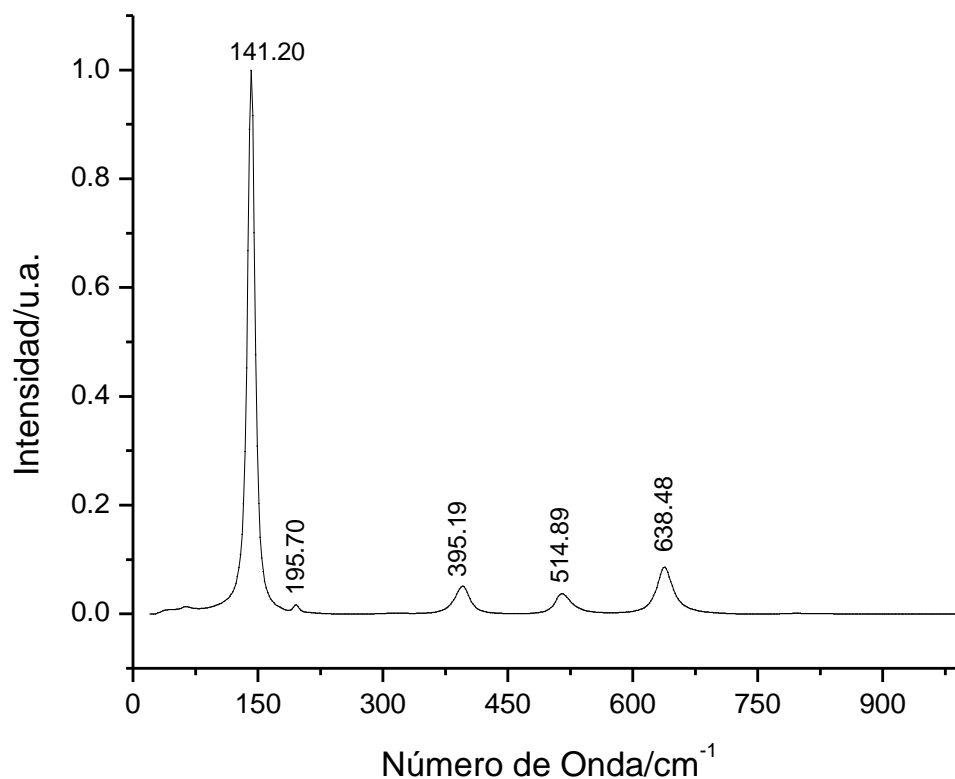


Figura 10- Espectro Raman para TiO₂ fase anatasa

Los resultados de la difracción de rayos X reflejan que no existió un cambio en la estructura cristalina del TiO₂ luego de que este fue irradiado y los resultados de la espectroscopía Raman señalan que no existieron cambios a nivel superficial en el TiO₂ irradiado.

4.2.3. Efectos de la irradiación en la adsorción

4.2.3.1. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción en el TiO₂ de 0 kGy y 5 kGy.

En la Figura 10 se presenta la variación en la concentración del colorante azul BRL en el tiempo. La concentración inicial fue de 50 mg L⁻¹, el pH de 2,5 y el proceso se llevó a cabo en condiciones de oscuridad con agitación continua (200 rpm). Se observó que el TiO₂, que no se encuentra irradiado y aquellos que los están a 5 kGy y 20 kGy presentan sus

equilibrios de adsorción a los 20 min, el TiO_2 irradiado a 20 kGy presenta su equilibrio de adsorción a los 10 minutos.

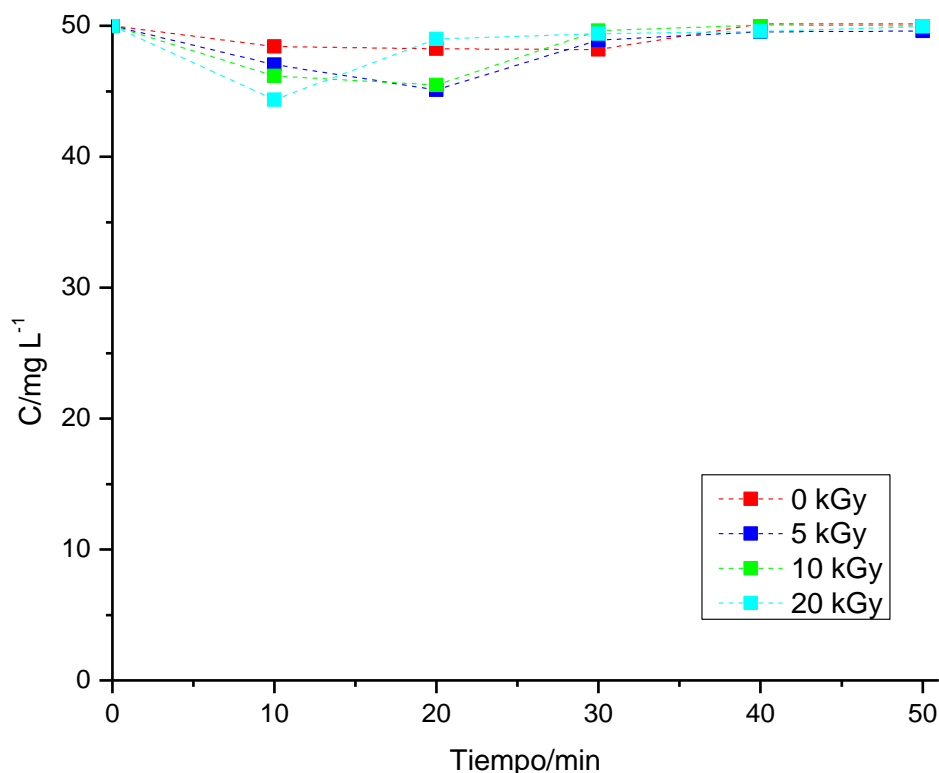


Figura 11- Variación de la concentración de colorante azul BRL luego de 50 min en condiciones de oscuridad usando TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; dosis catalizador= 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=2,5$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.2.3.2. Isotermas de adsorción del TiO_2

Luego de definir que se alcanza el equilibrio de adsorción en 20 min (0, 5 y 10 kGy) y 10 min (20 kGy), se construyeron las isotermas de adsorción que se presentan en la Figura 9. Los resultados muestran que existe un punto de inflexión para las concentraciones bajas, lo cual es característico de una isoterma tipo "S". En este tipo de isotermas, a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida, por ende, son cóncavas con respecto al eje de ordenadas. Este comportamiento se explica por causa de la "adsorción cooperativa" (Giles, Smith, & Huitson, 1974), que son asociaciones colaterales entre las moléculas que se adsorben. Esto se da cuando ocurre una atracción intermolecular moderada entre el adsorbato y el adsorbente, lo que produce una fuerte competencia por

los sitios activos del adsorbente entre las moléculas de disolvente y de los adsorbatos (Asenjo, 2014). Corresponde a una adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Se caracteriza por la presencia de una rama horizontal de saturación y porque las curvas de adsorción y desorción difieren, es decir, presentan un ciclo de histéresis (Bertrán & Núñez, 2002).

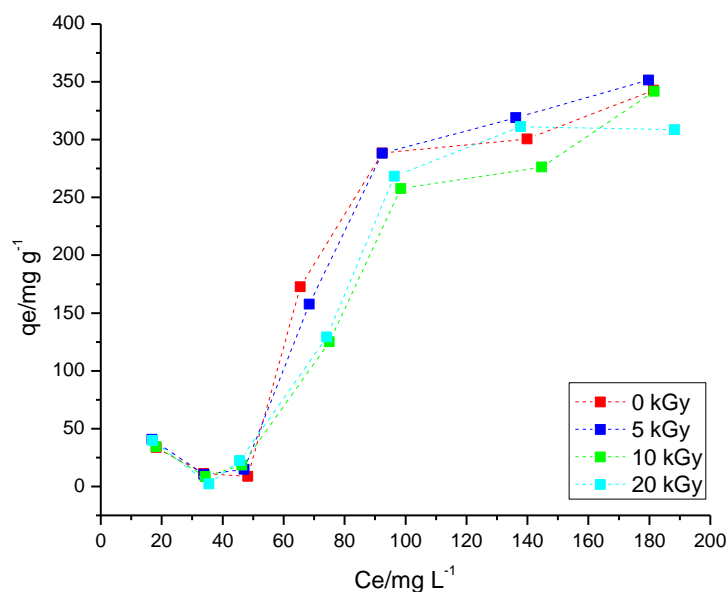


Figura 12 - Isotermas de adsorción para el TiO₂ sin irradiar e irradiado a 5 kGy.

Al incrementar las concentraciones del colorante y excluyendo los primeros valores obtenidos, las isotermas toman una tendencia que se adapta al modelo matemático de Freundlich, en la Tabla 3 se presentan los parámetros de ella.

Tabla 3 – Valores promedio de los parámetros de la isoterma de Freundlich para el TiO₂ no irradiado y para el TiO₂ irradiado a 5 kGy

PARÁMETROS	DOSIS DE RADIACIÓN (kGy)			
	0	5	10	20
Kf (mg g ⁻¹)	3,651	2,983	1,819	2,963
r ²	0,946	0,8972	0,945	0,968

El análisis estadístico fue desarrollado con un diseño experimental completamente al azar, en el que la variable independiente fue la dosis de radiación y su variable de respuesta fue la constante de adsorción Kf. La constante Kf, indica de manera aproximada la capacidad

de adsorción (Voudrias, Fytianos & Bozani, 2002). El análisis de varianzas muestra que la irradiación aplicada al fotocatalizador no tuvo un efecto estadísticamente significativo ($p > 0,05$) sobre la adsorción, pero la diferencia es estadísticamente significativa en las dosis de 0 10 kGy (Figura 13).

El TiO_2 es un material que presenta poca superficie específica, por ejemplo, el TiO_2 nanoparticulado tiene una superficie específica de alrededor de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Pelizzetti, Minero, Borgarello, Tinucci, & Serpone, 1993). La superficie específica del fotocatalizador está relacionada directamente con el tamaño del mismo, mientras disminuye el tamaño de partícula, se incrementa el número de sitios activos (Zhang, Wang, Zakaria & Ying, 1998), esto explica la poca adsorción que se observa en los procesos estudiados con el TiO_2 microparticulado.

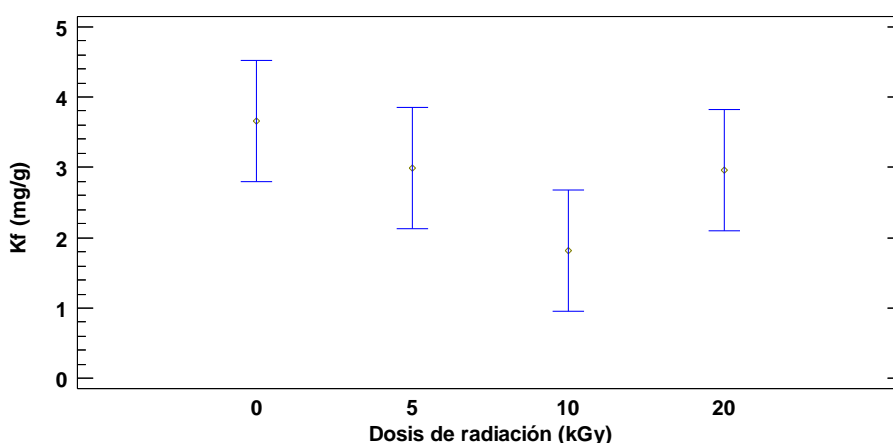


Figura 13 - Efecto de la dosis de radiación sobre la adsorción (LSD, 95 % confianza)

4.2.4. Niveles de oxidación (DQO) y mineralización (COT) alcanzados en el proceso de tratamiento del colorante azul BRL al ser tratado por fotocátalisis con TiO_2 microparticulado sin irradiar e irradiado.

En la Tabla 7 se presentan los porcentajes de los niveles de oxidación y mineralización alcanzados luego de una hora de tratamiento, tiempo para el cual la solución se decoloró. Se observa que con el uso del TiO_2 irradiado se alcanzó un porcentaje de oxidación y mineralización bajo. El bajo porcentaje de remoción de TOC podría ser explicado por la resistencia de las estructuras aromáticas a la escisión y por la producción de pequeños fragmentos moleculares orgánicos que no se mineralizan completamente en las

condiciones oxidativas predominantes. (Koch, Yediler, Lienert, Insel, & Kettrup, 2002; Neamțu et al., 2004)

En un estudio llevado a cabo con tres colorantes azoicos comerciales diferentes, se determinó que la mineralización mediante fotocátalisis heterogénea fue exitosa luego de 6 h de tratamiento con un promedio del 94 % de mineralización (Khataee, Pons, & Zahraa, 2009), por lo que el bajo nivel de mineralización puede atribuirse al tiempo de tratamiento.

Tabla 4 – Porcentajes de remoción de DQO y COT luego de una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 sin irradiar e irradiado a 5 kGy ($C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$; dosis catalizador= 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=2,5$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$).

DOSIS DE RADIACIÓN (kGy)	0	5
% DQO	2,46	1,64
% COT	2,48	1,22

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- El tratamiento con mejores resultados con respecto a la velocidad de reacción, fue el de 10 kGy. Los tratamientos desarrollados con 10 y 20 kGy no presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ellos
- Las constantes de reacción de la fotocatalisis heterogénea durante una hora fueron: 0,0661 y 0,0742 min^{-1} para el TiO_2 sin irradiar y para el irradiado a 10 kGy, respectivamente. La constante de reacción tuvo un aumento del 7,71% cuando el TiO_2 se irradió, es decir, hay un aumento en la velocidad de la reacción. El leve incremento en la velocidad de reacción se ve perjudicado por la poca adsorción de la superficie, propia del TiO_2 .
- En el tratamiento de soluciones sintéticas del colorante azul BRL con TiO_2 no irradiado, se obtuvo una degradación del 97,8 %; con TiO_2 irradiado a 5 kGy la degradación fue del 98,2 %, con TiO_2 irradiado a 10 kGy de 98,8 % y con TiO_2 irradiado a 20 kGy de 98,2 %.
- Las pruebas de XRD y espectroscopia Raman no evidenciaron cambios en la estructura cristalina o en la superficie del TiO_2 cuando este fue irradiado, es decir, el TiO_2 se mantuvo en fase anatasa.
- Con respecto a la adsorción, se determinó que este fenómeno para el TiO_2 responde a una isoterma tipo S y se ajustó al modelo matemático de Freundlich. La constante K_f para el TiO_2 que no presenta irradiación fue 3,65 mg g^{-1} y en el irradiado fue de 1,891 mg g^{-1} . Se comprobó que la radiación no tuvo un efecto estadísticamente significativo en el TiO_2 .
- Los valores del porcentaje degradación del colorante son altos, sin embargo, las pruebas de TOC y DQO reflejaron que no hubo mineralización, ni oxidación del

colorante azul BRL, a pesar de que hubo decoloración, lo cual se explica debido a la resistencia de las estructuras aromáticas al rompimiento de sus enlaces y por la producción de moléculas orgánicas que no se mineralizan completamente en las condiciones oxidativas que predominaron.

5.2. RECOMENDACIONES

- Trabajar, en estudios similares, con TiO₂ nanoparticulado soportado en distintos materiales para aumentar la cantidad de sitios activos y no tener problemas con la filtración del fotocatalizador.
- Trabajar con dosis de radiación más altas (60 kGy) (Latthe et al., 2013) en material nanoparticulado.
- Estudiar las mineralizaciones para las otras dosis y extender el tiempo de reacción para determinar cuándo se logra la mineralización del colorante en estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M. & Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269(1-2), 15-34. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.014>
- American Public Health Association, American Water Works Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2)*. American Public Health Association.
- Asenjo, N. G. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales*. Universidad de Oviedo, España.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)
- Bertrán J. & Núñez J. (2002). *Física Química*. Barcelona, España. Editorial Ariel
- Bora, L. V. & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1393-1421. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130>
- Cabello, S. A. (2000). *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato*. Tesis para optar al grado de Doctor.
- Castrejón-Sánchez, V. H., Camps, E. & Camacho-López, M. (2014). Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy. *Superficies y vacío*, 27(3), 88-92. Recuperado en 25 de mayo de 2019, de

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212014000300002&lng=es&tlng=en.

Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599. <https://doi.org/10.1021/ie303468t>

Dante, R. C., Sánchez-Arévalo, F. M., Huerta, L., Muñoz-Bisesti, F., Marquez, D., Martín-Ramos, P., Lartundo-Rojas, L., Solorza-Feria, O. (2017). Photocatalytic activity of a new composite material of Fe (III) oxide nanoparticles wrapped by a matrix of polymeric carbon nitride and amorphous carbon. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25(11), 630-636. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1362397>

Denisov, E. T., Denisova, T. G., & Pokidova, T. S. (2005). *Handbook of free radical initiators*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0471721476.ch7>

Fechete, I., Wang, Y. & Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 189(1), 2-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>

Galindo, C., Jacques, P & Kalt A. (2010). Photooxidation of the phenilazonaphthol A020 on TiO₂ kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*. 45(6-7), 997-1005. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00118-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00118-7)

Giles, C. H., Smith, D. & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (2012), *Infoeconomía: Análisis Sectorial: Ecuador*. Recuperado de: <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/wp-content/descargas/Infoeconomia/info6.pdf>

International Atomic Energy Agency (Ed.). (2004). *Emerging applications of radiation processing: proceedings of a technical meeting held in Vienna, 28-30 April 2003*. Vienna: International Atomic Energy Agency.

Khataee, A. R., Pons, M. N. & Zahraa, O. (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO_2 nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 451-457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.052>

Kim, M. J., Kim, K.-D., Tai, W. S., Seo, H. O., Luo, Y., Kim, Y. D., Lee B. C. & Park, O. K. (2010). Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO_2 by High-Energy Electron-Beam Treatment Under Atmospheric Pressure. *Catalysis Letters*, 135(1-2), 57-61. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0267-6>

Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., & Kettrup, A. (2002). Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46(1), 109-113. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00102-3)

Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. (2004). TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. & Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their

photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. Catalysis Today, 252(Supplement C), 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>

Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. (2012). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. Chemical Reviews, 112(3), 1555-1614. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>

Latthe, S. S., An, S., Jin, S., & Yoon, S. S. (2013a). High energy electron beam irradiated TiO₂ photoanodes for improved water splitting. Journal of Materials Chemistry A, 1(43), 13567. <https://doi.org/10.1039/c3ta13481d>

Matos, J., Laine, J. & Herrmann, J.-M. (1998). Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. Applied Catalysis B: Environmental, 18(3), 281–291.

Mills, A. & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 108(1), 1–35.

Mohan, S. V. & Karthikeyan, J. (1997). Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. Environmental Pollution, 97(1-2), 183-187. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00025-0)

Neamțu, M., Zaharia, C., Catrinescu, C., Yediler, A., Macoveanu, M., & Kettrup, A. (2004). Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. Applied Catalysis B: Environmental, 48(4), 287-294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.005>

- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J. & Ohtani, B. (2017). *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂*. *Avances en Química*, 15.
- Ohtani, B. (2010). *Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157-178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review*. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141-4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Oturan, M. A. & Aaron, J.-J. (2014). *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L., & Serpone, N. (1993). *Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: Photooxidation of phenol and atrazine*. *Langmuir*, 9(11), 2995-3001. <https://doi.org/10.1021/la00035a043>
- Reza, K. M., Kurny, A. & Gulshan, F. (2017). *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. *Applied Water Science*, 7(4), 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- Rodríguez, J. A. R. (2016). *Estudio del efecto del uso de dióxido de titanio asistido con carbón activado obtenido a partir de un residuo industrial en la foto-*

degradación del colorante azul BRL (tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Simonsen, M. E. (2014). Heterogeneous Photocatalysis. En Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water (pp. 135-170). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00004-3>

Tanaka, K., Padermpole, K. & Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. Water Research, 1(1),327-333. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7)

Thamaphat, K., Limsuwan, P. & Ngotawornchai, B. (2008). Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. 5.

Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente (2006). Libro VI de la Calidad Ambiental, Título VII, Anexo I: Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Ecuador.

Topaç, F. O., Dindar, E., Uçaroğlu, S. & Başkaya, H. S. (2009). Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. Journal of Hazardous Materials, 170(2-3), 1006-1013. [https://doi.org/10,1016/j.jhazmat.2009.05.080](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.080)

Ventura-Camargo, B. de C. & Marin-Morales, M. A. (2013). Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. Textiles and Light Industrial Science and Technology, 2(2), 20

Voudrias, E., Fytianos, K. & Bozani, E. (2002). Sorption - desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. Global Nest Int J, 4(1), 75-83.

- Wunderlich, W., Baiju, K. V., Winardi, S. & Mukti, R. R. (2016). *Parameters for Improving Titania as Photo Catalysis Material. Materials Today: Proceedings*, 3(2), 662-666. <https://doi.org/10,1016/j.matpr.2016.01.105>
- Zaleska, A. (2008). *Doped-TiO₂: A Review. Recent Patents on Engineering*, 2(3), 157-164. <https://doi.org/10,2174/187221208786306289>
- Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R. & Ying, J. Y. (1998). *Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts*. 8.
- Zhang, H. & Banfield, J. F. (2014). *Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂*. *Chemical Reviews*, 114(19), 9613-9644. <https://doi.org/10,1021/cr500072j>

ANEXOS

ANEXO 1: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Informe del análisis de 12 muestras por XRD enviadas por Patricio Espinoza de la PUCE

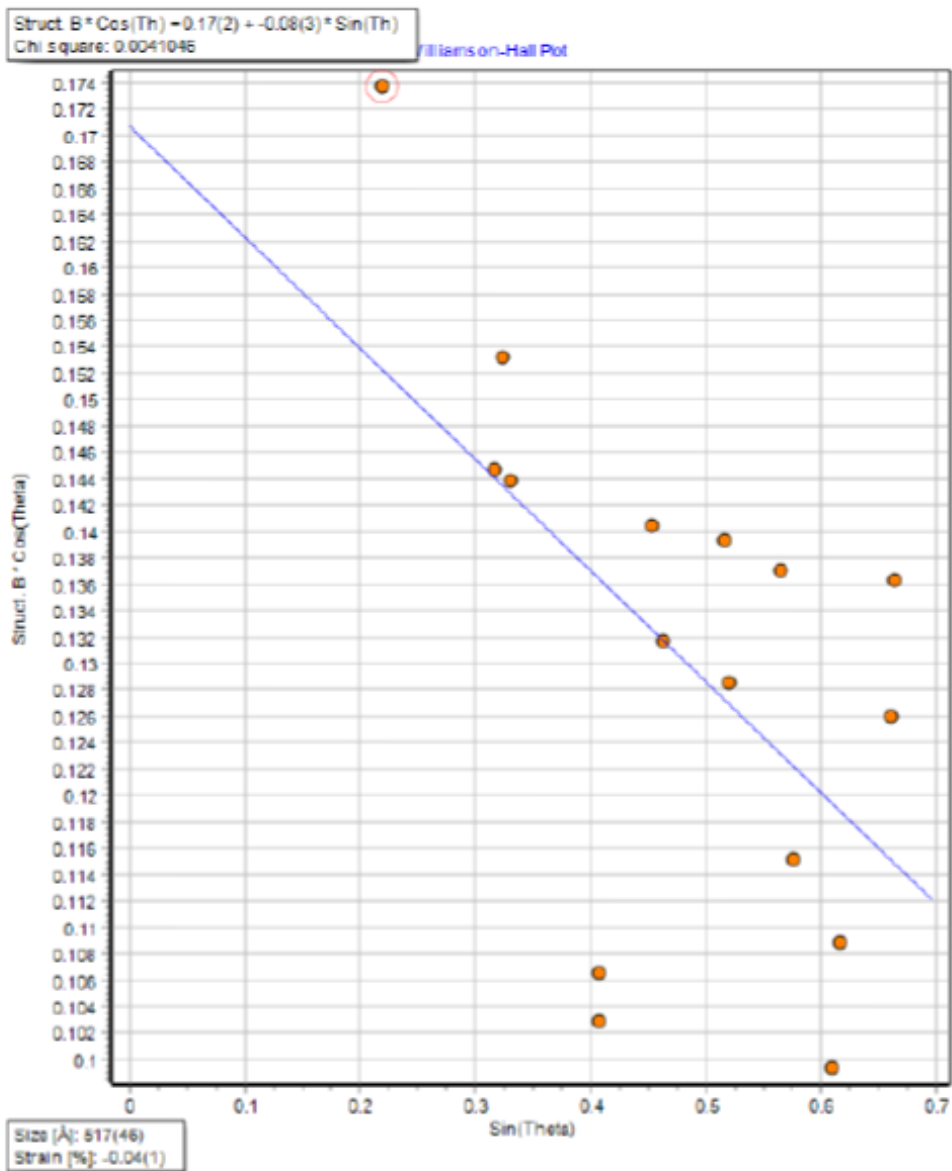
Elaborado por: Ing. Vizueté, Alexis Debut, Ph.D

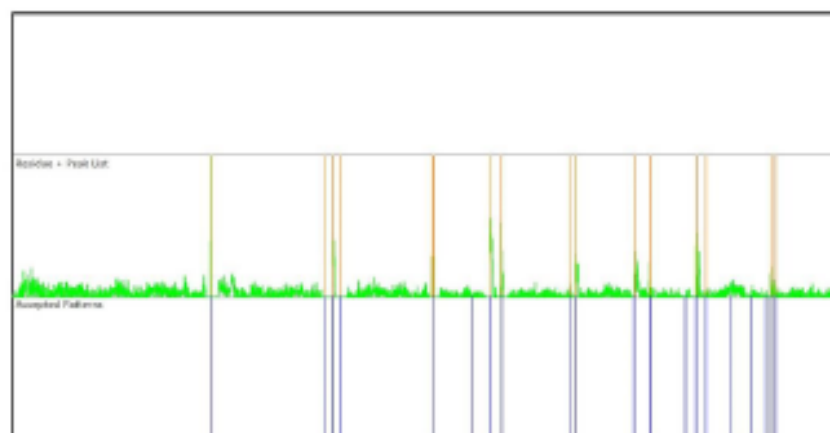
El análisis XRD se realizó en un Difractómetro marca PANalytical modelo EMPYREAN, operando en una configuración θ - 2θ (geometría Bragg-Brentano) e equipado con un tubo de rayos X de cobre ($K\alpha$ - $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) a 45kV y 40mA. El análisis del difractograma se realizó sobre el promedio de cuatro mediciones entre los ángulos 5° a 90° (θ - 2θ) utilizando el software High Score Plus.

Lista de las muestras:

1. 500C
2. 500C muestra tratada F
3. 900C
4. Agua natural F
5. Agua sintética
6. Anatasa 1
7. Anatasa 2
8. Anatasa 3
9. Muestras saturada 900C
10. TiO₂ 20 kGy
11. TiO₂ 60 kGy
12. TiO₂ sin irradiar

Al final se muestra una comparación entre las tres muestras de anatasa.





El único elemento encontrado compatible con un score mayor a 70% es un mineral: "Anatase".

Name and formula

Reference code:	98-000-9853
Mineral name:	Anatase
Compound name:	Anatase
Common name:	Anatase
Chemical formula:	O_2Ti_2

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I 41/a m d
Space group number:	141
a (Å):	3.7890
b (Å):	3.7890
c (Å):	9.5370
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.88
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.92
Z:	4.00
RIR:	5.07

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01-Jan-80
Modification Date: 01-Apr-06
Cross-References: ICSD:9853, ICDD:00-021-1272, ICDD:98-000-9853
Original ICSD space group: I41/AMD5
Stable below 300 K (3rd ref., Tomaszewska), 300-800 K: Fbca, X-ray diffraction from single crystal
Structure type: TiO₂(tI12). Temperature factors available
Temperature in Kelvin: 573
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 21-1272
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-071-1167
Compound with mineral name: Anatase
Structure type: TiO₂(tI12)
Recording date: 1/1/1980
Modification date: 4/1/2006
Mineral origin: Binnental, Wallis, Switzerland
ANK formula: AX_2
Z: 4
Calculated density: 3.88
R value: 0.023
Pearson code: tI12
Wyckoff code: e a
PDF code: 00-021-1272
Structure TIDY: TRANS Origin 0 3/4 5/8
Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.
Publication title: Refinement of the structure of anatase at several temperatures
ICSD collection code: 9853
Structure: TiO₂(tI12)
Chemical Name: Titanium Oxide
Second Chemical Formula: Ti O₂

References

Structure: Meagher, E.P., Schwerdtfeger, C.F., Horn, M., *Golden Book of Phase Transitions, Wrocław*, 1, 1 - 123, (2002)

Peak list

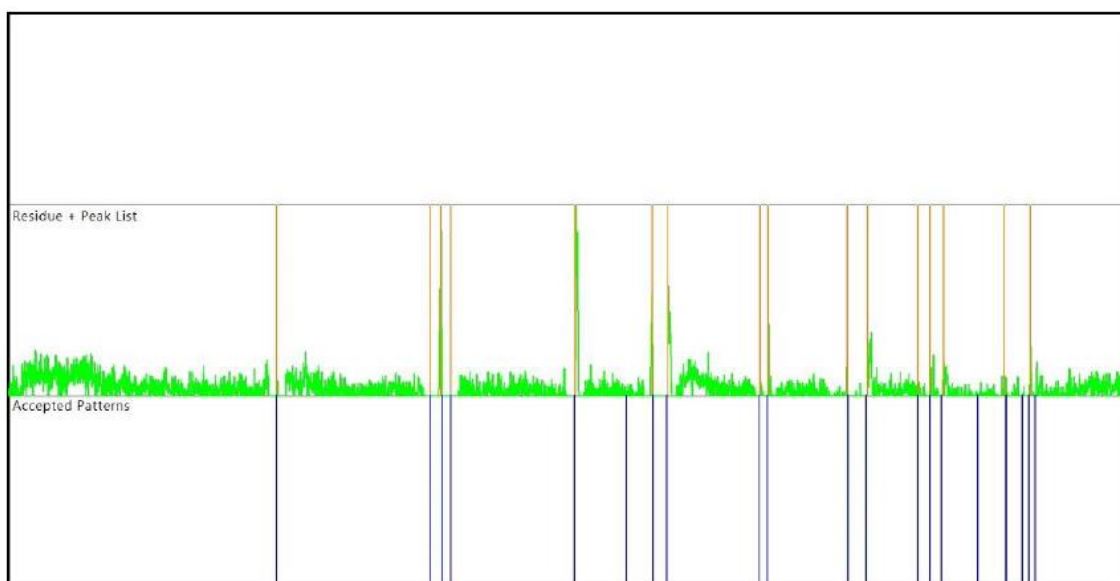
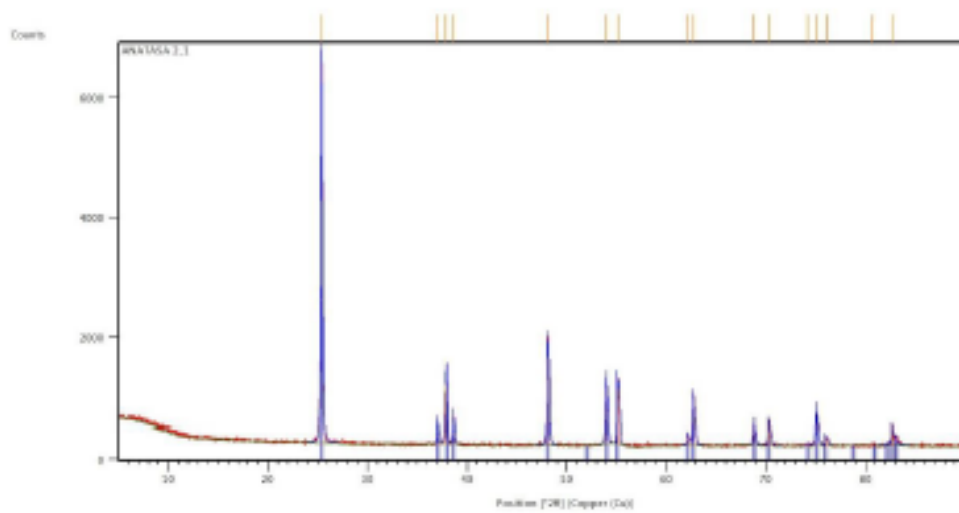
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.52127	25.272	100.0
2	0	1	3	2.43537	36.876	6.5
3	0	0	4	2.28425	37.698	20.0
4	1	1	2	2.23579	38.511	7.7
5	0	2	0	1.89450	47.982	27.4
6	0	2	2	1.76064	51.890	0.0
7	0	1	5	1.70370	53.761	17.4
8	1	2	1	1.66836	54.995	17.2
9	1	2	3	1.49532	62.012	2.0
10	0	2	4	1.48326	62.574	12.2
11	1	1	6	1.26702	68.594	5.9

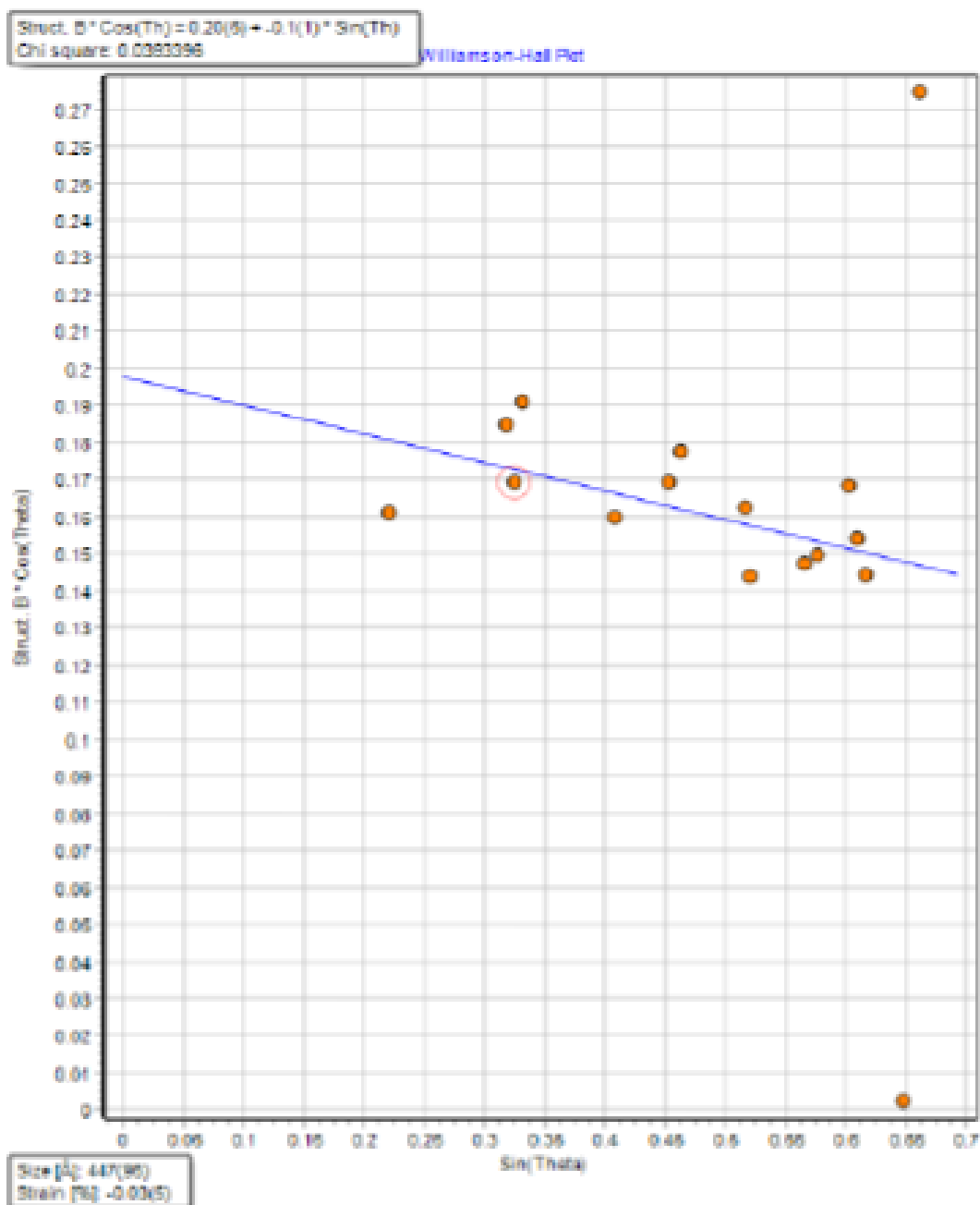
12	2	2	0	1.22961	70.201	6.2
13	0	1	7	1.28207	73.858	0.6
14	1	2	5	1.26680	74.900	9.7
15	0	2	1	1.25207	75.936	2.6
16	0	2	6	1.21768	78.484	0.0
17	0	0	8	1.19213	80.505	0.5
18	0	2	2	1.17376	82.032	0.7
19	2	2	4	1.16789	82.533	4.9
20	1	2	2	1.16206	83.038	2.1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.00000	0.25000	0.16710	0.9500	1.0000	8e
2	Ti1	Ti	0.00000	0.25000	0.37500	0.6400	1.0000	4b

7. Aretasa 2





El único elemento encontrado compatible con un score mayor a 70% es un mineral: "Anatase". Su estructura es diferente de los otros casos.

Name and formula

Reference code: 98-015-6839

Mineral name: Anatase

Compound name: Anatase

Common name: Anatase

Chemical formula: $\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2\text{Ti}_{0.99}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I 41/a m d
Space group number:	141
a (Å):	3.7940
b (Å):	3.7940
c (Å):	9.5130
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.92
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.93
Z:	4.00
RIR:	5.26

Subfiles and quality

Subfiles:	User Inorganic User Mineral
Quality:	User From Structure (=)

Comments

Creation Date:	01-Feb-08
Modification Date:	30-Dec-99
Cross-References:	ICSD:156839, ICDD:98-015-6839
Original ICSD space group:	I41/AMDZ, X-ray diffraction (powder)
Structure type:	TiO ₂ (tI12). Temperature factors available. Rietveld profile refinement applied
Compound with mineral name:	Anatase
Structure type:	TiO ₂ (tI12)
Recording date:	2/1/2008
Mineral origin:	synthetic
ANK formula:	ANK2
Z:	4
Calculated density:	3.92
R value:	0.1977
Pearson code:	tI12
Wyckoff code:	e a
Structure TIDY: TRANS Origin	0 0 1/2
Publication title:	Preparation and structure characters of nano-powder of Ti _{1-x} Ce _x O ₂ system
ICSD collection code:	156839
Structure:	TiO ₂ (tI12)
Chemical Name:	Titanium Cerium Oxide (0.99/0.01/2) - Nanocrystalline
Second Chemical Formula:	(Ti0.99 Ce0.01) O2

References

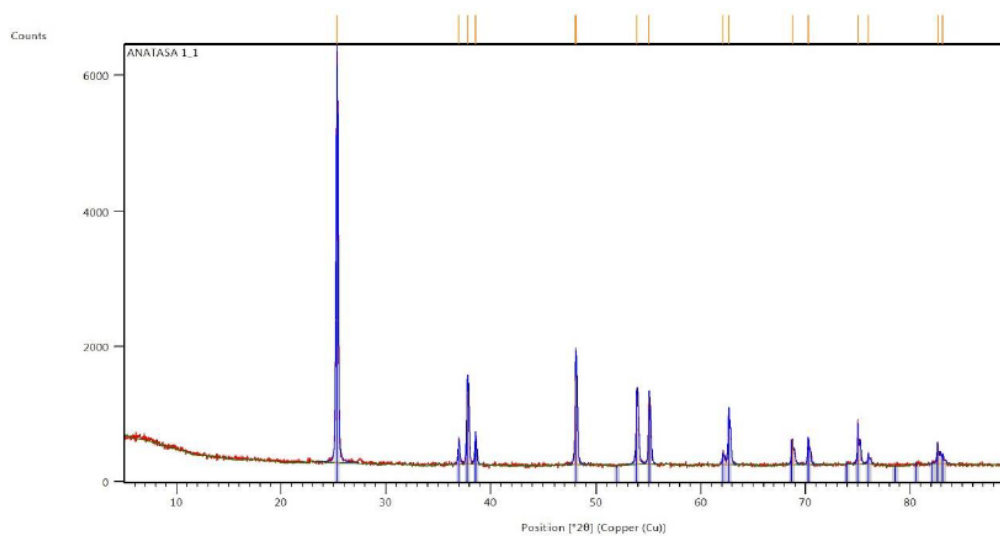
Structure:	Zhang Baoshu;Wang Melli;Song Gongbao;Li Jian, <i>Chinese journal of high pressure physics</i> , 20 , 211 - 216, (2006)
------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [\AA]	2θ [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.52407	25.252	100.0
2	0	1	3	2.42308	36.914	6.5
3	0	0	4	2.37825	37.797	19.5
4	1	1	2	2.32671	38.495	8.2
5	0	2	0	1.89700	47.915	27.9
6	0	2	2	1.76203	51.846	0.0
7	0	1	5	1.70073	53.863	17.8
8	1	2	1	1.67037	54.923	17.9
9	1	2	3	1.49603	61.981	3.2
10	0	2	4	1.48301	62.586	13.5
11	1	1	6	1.36495	68.713	6.5
12	2	2	0	1.34138	70.095	6.7
13	0	1	7	1.27940	74.038	0.6
14	1	2	5	1.26632	74.933	10.4
15	0	3	1	1.25364	75.824	2.9
16	0	2	6	1.21654	78.571	0.0
17	0	0	8	1.18912	80.750	0.5
18	0	3	3	1.17469	81.953	0.7
19	2	2	4	1.16836	82.493	5.2
20	1	3	2	1.16333	82.928	2.3

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.00000	0.25000	0.16800	0.6200	1.0000	8e
2	CE1	Ce	0.00000	0.25000	0.37500	0.3900	0.0100	4b
3	Ti1	Ti	0.00000	0.25000	0.37500	0.3900	0.9900	4b

6. Anatasa 1

ANEXO 2: RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ESPECTROMETRÍA RAMAN



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

LABORATORIO DE NUEVOS MATERIALES

Análisis, procesamiento y evaluación de materiales



Dirección: Isabel la Católica y Veintimilla, Facultad de Ingeniería Mecánica, planta baja del edificio No. 14
Teléfono: 2976-300 ext. 3000 / 3002 / 3735

INFORME TÉCNICO
LANUM-AGO.16.18

Quito, 16 de agosto de 2018

ORDEN DE TRABAJO: Memorando No. EPN-DCN-2018-0395-M

Trabajo solicitado por: PhD. María Catalina Vasco Carrillo
Jefa del Departamento de Ciencias Nucleares
Escuela Politécnica Nacional
Tlf. 2976-300 ext. 4229

Los resultados contenidos en el presente informe corresponden a espectrogramas Raman de cuatro muestras dióxido de titanio identificadas como anatasa 5, 10, 25 y 325 respectivamente y que servirán como soporte de investigación en el trabajo de titulación para maestría desarrollado por la Ing. Elvia Gallegos.

Las muestras fueron entregadas en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la Escuela Politécnica Nacional por la Ing. Gallegos.

Se realizaron 3 adquisiciones de espectros para cada muestra entregada, resultando 12 espectros Raman en total. Se tomaron pequeñas cantidades de muestras en lugares aleatorios de sus contenidos como lo solicitó la Ing. Gallegos.

Los datos de los resultados de los análisis se enviaron en formato digital al mail indicado por la Ing. Gallegos (elvia.gallegos@epn.edu.ec) para su análisis y tratamiento investigativo.

MUESTRAS:

- Anatasa 5
- Anatasa 10
- Anatasa 20
- Anatasa 325

EQUIPOS UTILIZADOS:

- Espectroscopio Raman marca: Horiba Scientific, modelo: Lab Ram Evolution

LANUM-EPN
Memorando N° EPN-DCN-2018-0395-M

Página 1 de 8



CONDICIONES PARA LA ADQUISICIÓN DE ESPECTROS RAMAN:

- Longitud de onda del láser utilizado: 532 nm
- Rejilla de difracción utilizada: 600 gr/mm
- Potencia del láser: 50 mW
- Potencia del láser filtrada y utilizada: 1%
- Apertura confocal: 180 μm
- Lente objetiva utilizada: 10X – Visible
- Rango del número de onda utilizado: 20 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}
- Resolución espectral: 0,35 cm^{-1}
- Tiempo de adquisición: 4 s
- Acumulaciones: 9

RESULTADOS:

En la figura 1 se muestra el espectro Raman de la primera muestra correspondiente a "anatasa 5"

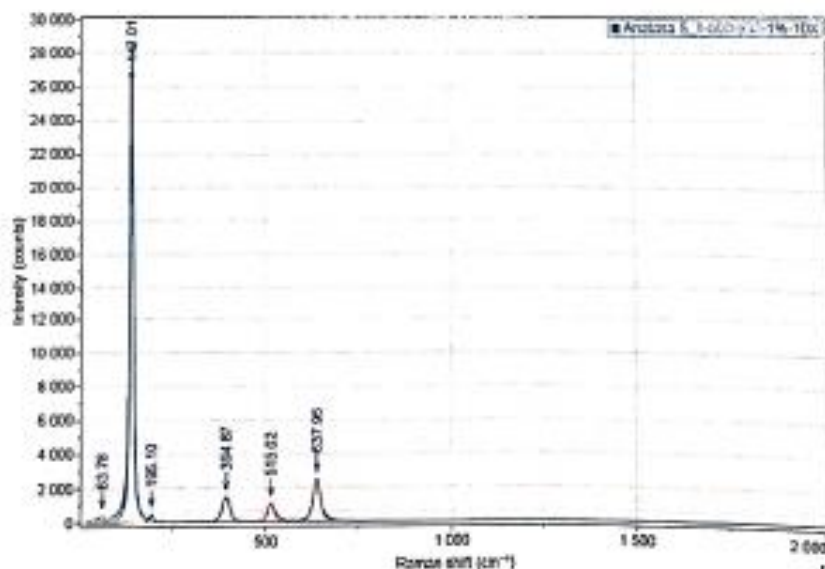


Figura 1. Espectro Raman para la muestra "anatasa 5-1"



En la figura 2 se muestra el espectro Raman de la segunda muestra correspondiente a "anataza 5"

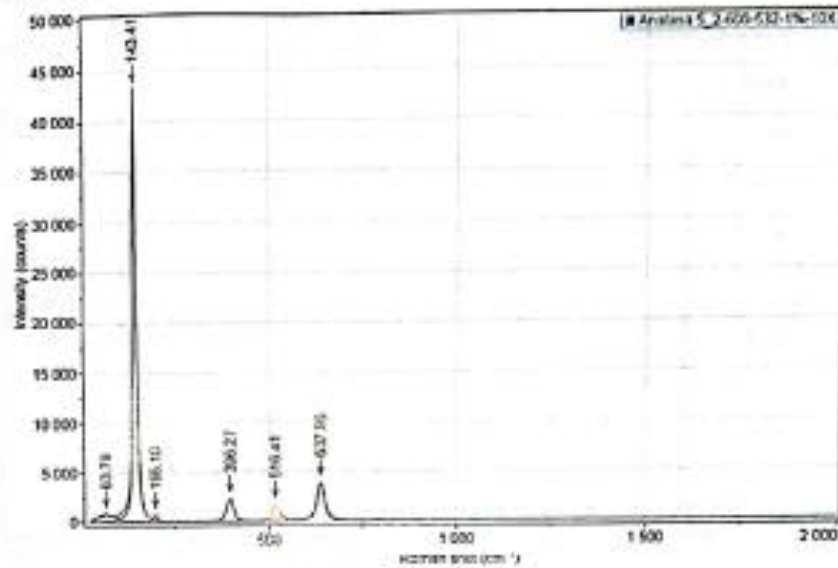


Figura 2. Espectro Raman para la muestra "anataza 5-2"

En la figura 3 se muestra el espectro Raman de la tercera muestra correspondiente a "anataza 5"

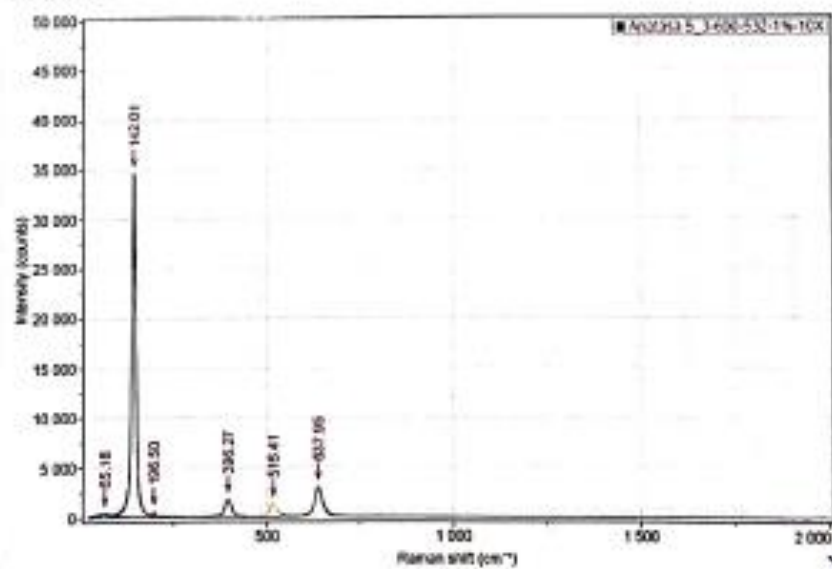


Figura 3. Espectro Raman para la muestra "anataza 5-3"



En la figura 6 se muestra el espectro Raman de la tercera muestra correspondiente a "anatasita 10"

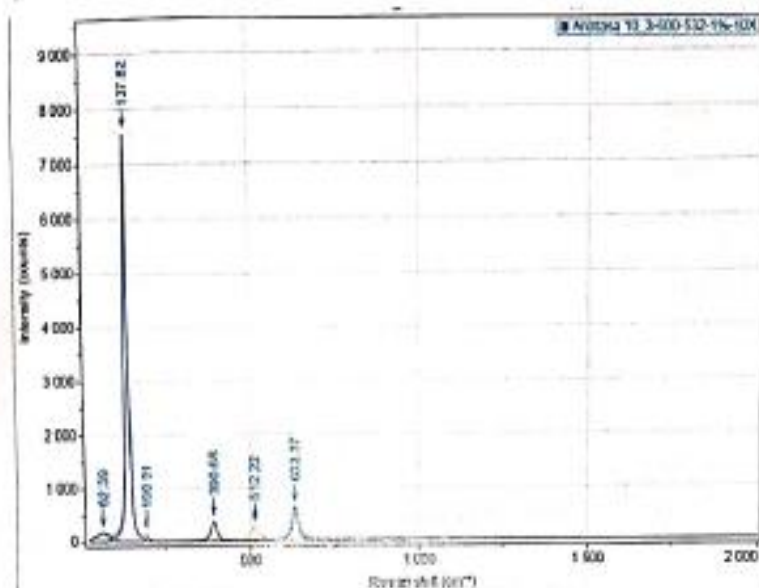


Figura 6. Espectro Raman para la muestra "anatasita 10-3"

En la figura 7 se muestra el espectro Raman de la primera muestra correspondiente a "anatasita 20"

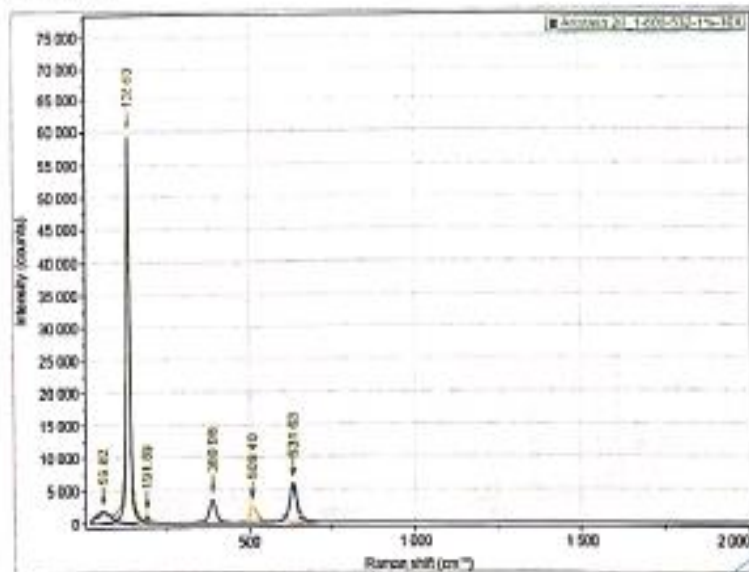


Figura 7. Espectro Raman para la muestra "anatasita 20-1"



En la figura 8 se muestra el espectro Raman de la segunda muestra correspondiente a "anatasa 20"

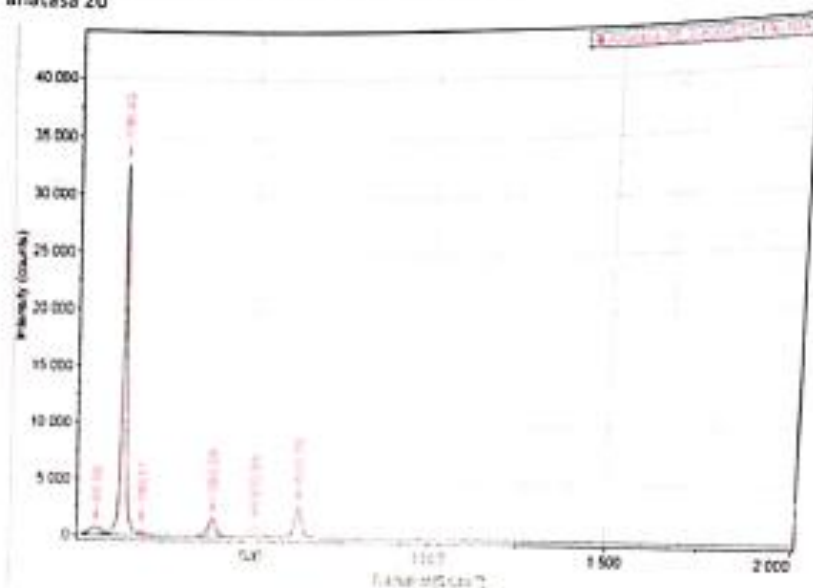


Figura 8. Espectro Raman para la muestra "anatasa 20-2"

En la figura 9 se muestra el espectro Raman de la tercera muestra correspondiente a "anatasa 20"

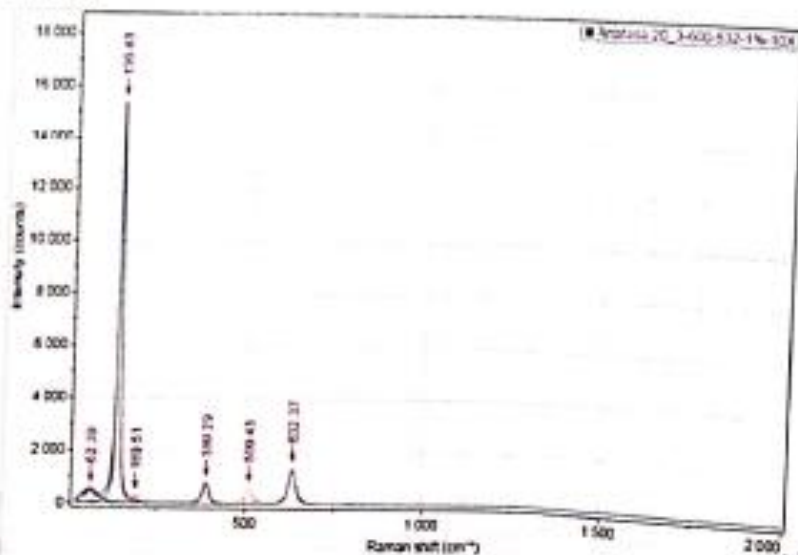


Figura 9. Espectro Raman para la muestra "anatasa 20-3"



En la figura 10 se muestra el espectro Raman de la primera muestra correspondiente a "anataasa 325"

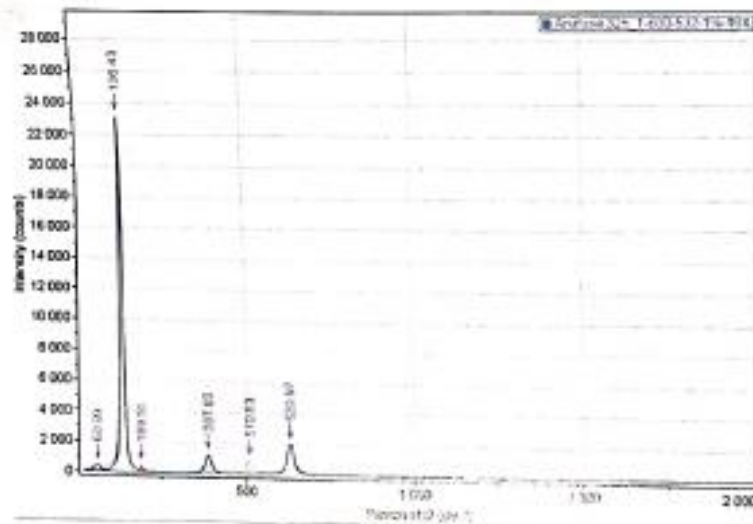


Figura 10. Espectro Raman para la muestra "anataasa 325-1"

En la figura 11 se muestra el espectro Raman de la segunda muestra correspondiente a "anataasa 325"

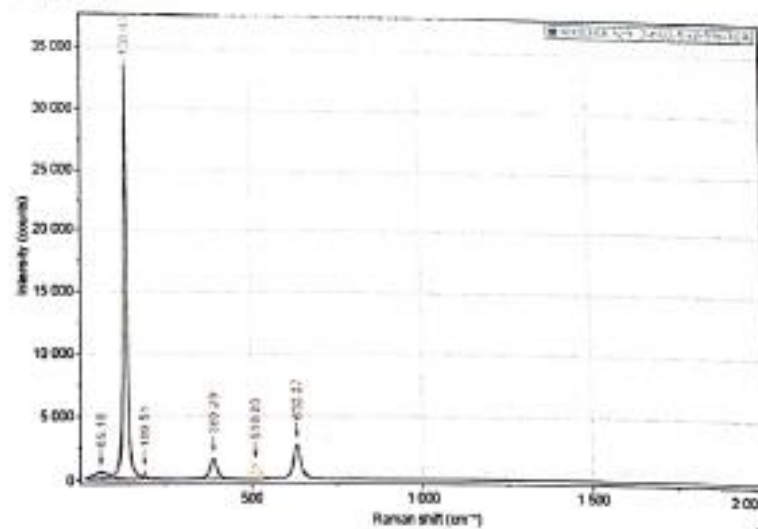


Figura 11. Espectro Raman para la muestra "anataasa 325-2"



ANEXO 3: DATOS EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Tabla A3.1. Absorbancia de azul BRL luego de una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 sin irradiar, a un pH de 2,5.

TIEMPO (min)	ABS1	ABS2	ABS3	PROMEDIO ABS
0	0,840	0,840	0,840	0,840
5	0,602	0,605	0,601	0,603
10	0,336	0,351	0,341	0,343
15	0,165	0,150	0,170	0,162
20	0,085	0,087	0,083	0,085
25	0,050	0,053	0,060	0,054
30	0,035	0,038	0,037	0,037
50	0,016	0,017	0,015	0,016
60	0,017	0,011	0,018	0,015

Tabla A3.2. Absorbancia de azul BRL durante una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 irradiado a 5 kGy, a un pH de 2,5.

TIEMPO (min)	ABS1	ABS2	ABS3	PROMEDIO ABS
0	0,842	0,842	0,842	0,842
5	0,571	0,545	0,565	0,560
10	0,400	0,388	0,401	0,396
15	0,235	0,234	0,237	0,235
20	0,096	0,111	0,099	0,102
25	0,070	0,068	0,065	0,068
30	0,048	0,049	0,045	0,047
50	0,015	0,020	0,015	0,017
60	0,015	0,0012	0,019	0,012

Tabla A3.3. Absorbancia de azul BRL durante una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 irradiado a 10 kGy, a un pH de 2,5.

TIEMPO (min)	ABS1	ABS2	ABS3	PROMEDIO ABS
0	0,842	0,842	0,842	0,842
5	0,545	0,560	0,550	0,552
10	0,416	0,426	0,430	0,424
15	0,261	0,264	0,258	0,261
20	0,135	0,155	0,145	0,145
25	0,08	0,078	0,082	0,080
30	0,064	0,058	0,055	0,059
50	0,015	0,02	0,018	0,018
60	0,006	0,006	0,010	0,007

Tabla A3.4. Absorbancia de azul BRL, durante una hora de tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 irradiado a 20 kGy, a un pH de 2,5

TIEMPO (min)	ABS1	ABS2	ABS3	PROMEDIO ABS
0	0,842	0,842	0,842	0,842
5	0,576	0,571	0,575	0,574
10	0,495	0,443	0,470	0,469
15	0,251	0,240	0,250	0,247
20	0,142	0,109	0,130	0,127
25	0,095	0,097	0,090	0,094
30	0,064	0,055	0,050	0,056
50	0,012	0,016	0,018	0,015
60	0,008	0,013	0,015	0,012

ANEXO 4: PORCENTAJES DE DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL BRL MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA A DIFERENTES DOSIS DE RADIACIÓN

Tabla A4.1. Porcentaje de degradación de azul BRL luego de una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ sin irradiar a un pH de 2,5.

TIEMPO (min)	PROMEDIO C	PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN
0	50,00	0,00
5	36,70	26,60
10	20,94	58,11
15	9,97	80,05
20	5,33	89,35
25	3,47	93,06
30	2,40	95,20
50	1,15	97,71
60	1,11	97,79

Tabla A4.2. Porcentaje de degradación de azul BRL luego de una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ irradiado a 5 kGy pH de 2,5,

TIEMPO (min)	PROMEDIO C	PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN
0	50,00	0,00
5	34,14	31,73
10	24,20	51,61
15	14,44	71,12
20	6,36	87,28
25	4,28	91,45
30	3,04	93,91
50	1,19	97,63
60	0,89	98,23

Tabla A4.3. Porcentaje de degradación de azul BRL luego de una hora de tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ irradiado a 10 kGy pH de 2,5.

TIEMPO (min)	PROMEDIO C	PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN
0	50,00	0,00
5	33,61	32,78
10	25,87	48,25
15	15,99	68,01
20	8,96	82,07

Continuación de la Tabla A4.3.

25	5,02	89,95
30	3,75	92,50
50	1,25	97,51
60	0,62	98,76

Tabla A4.4. Porcentaje de degradación de azul BRL luego de una hora de tratamiento mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ irradiado a 5 kGy pH de 2,5.

TIEMPO (min)	PROMEDIO C	PORCENTAJE DE DEGRADACIÓN
0	50,00	0,00
5	34,96	30,07
10	28,62	42,76
15	15,15	69,71
20	7,87	84,25
25	5,87	88,25
30	3,59	92,82
50	1,11	97,79
60	0,90	98,19

ANEXO 5: ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se desarrolló por medio del software Statgraphics. Los resultados se presentan a continuación:

Tabla A.5.1. Análisis de Varianza de la constante de velocidad de reacción - Suma de Cuadrados Tipo III

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GL	CUADRADO MEDIO	RAZÓN-F	VALOR-P
Entre grupos	0.000116116	3	0.0000387053	5.00	0.0306
Intra grupos	0.0000619067	8	0.00000773833		
Total (Corr.)	0.000178022	11			
Fuente	Suma de Cuadrados	de Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P

Tabla A.5.2. Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para Constante de velocidad de reacción con intervalos de confianza del 95,0%

			<i>Error Est.</i>		
<i>Nivel</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>(s agrupada)</i>	<i>Límite Inferior</i>	<i>Límite Superior</i>
0	3	0.0661667	0.00160606	0.0635478	0.0687855
5	3	0.0677333	0.00160606	0.0651145	0.0703522
10	3	0.0742667	0.00160606	0.0716478	0.0768855
20	3	0.0709333	0.00160606	0.0683145	0.0735522
Total	12	0.069775			

Tabla A.5.3. Análisis de Varianza de la constante de velocidad de reacción - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	de Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	5.22412	3	1.74137	2.07	0.1828
Intra grupos	6.7336	8	0.8417		
Total (Corr.)	11.9577	11			

Tabla A.5.4. Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para Constante de velocidad de reacción con intervalos de confianza del 95,0%

			<i>Error Est.</i>		
<i>Dosis irr</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>(s agrupada)</i>	<i>Límite Inferior</i>	<i>Límite Superior</i>
0	3	3.65567	0.529685	2.79196	4.51937
5	3	2.987	0.529685	2.1233	3.8507
10	3	1.82	0.529685	0.956298	2.6837
20	3	2.963	0.529685	2.0993	3.8267
Total	12	2.85642			

ANEXO 6: DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

Tabla A.6.1. Datos experimentales obtenidos para determinar las isothermas de adsorción del TiO₂ no irradiado (Repetición 1).

Concentración inicial	ABS 1	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.297	17.826	35.868	17.826	3.591	2.889
100	1.091	65.371	173.144	65.371	5.170	4.193
150	1.554	93.096	284.521	93.096	5.668	4.548
200	2.343	140.341	298.293	140.341	5.716	4.959
250	3.007	180.102	349.491	180.102	5.874	5.209

Tabla A.6.2. Datos experimentales obtenidos para determinar las isothermas de adsorción del TiO₂ no irradiado (Repetición 2).

Concentración	ABS 2	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.302	18.126	34.371	18.126	3.548	2.906
100	1.081	64.772	176.138	64.772	5.187	4.184
150	1.534	91.898	290.509	91.898	5.689	4.535
200	2.339	140.102	299.491	140.102	5.720	4.957
250	3.069	183.814	330.928	183.814	5.820	5.230

Tabla A.6.3. Datos experimentales obtenidos para determinar las isothermas de adsorción del TiO₂ no irradiado (Repetición 3).

Concentración	ABS 3	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.313	18.784	31.078	18.784	3.447	2.942
100	1.105	66.210	168.952	66.210	5.145	4.206
150	1.536	92.018	289.910	92.018	5.687	4.536
200	2.324	139.204	303.982	139.204	5.734	4.951
250	3.012	180.401	347.994	180.401	5.870	5.211

Tabla A.6.4. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 5 kGy (Repetición 1).

Concentración	ABS 1	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.281	16.868	40.659	16.868	3.717	2.834
100	1.105	66.210	168.952	66.210	5.145	4.206
150	1.548	92.737	286.317	92.737	5.674	4.544
200	2.336	139.922	300.389	139.922	5.723	4.956
250	2.985	178.784	356.078	178.784	5.893	5.202

Tabla A.6.5. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 5 kGy (Repetición 2).

Concentración	ABS 2	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.287	17.228	38.862	17.228	3.671	2.855
100	1.137	68.126	159.371	68.126	5.087	4.234
150	1.560	93.455	282.725	93.455	5.662	4.551
200	2.111	126.449	367.754	126.449	5.925	4.855
250	3.020	180.880	345.599	180.880	5.863	5.214

Tabla A.6.6. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 5 kGy (Repetición 3).

Concentración	ABS 3	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.273	16.389	43.054	16.389	3.774	2.805
100	1.185	71.000	145.000	71.000	4.992	4.276
150	1.551	92.916	285.419	92.916	5.671	4.546
200	2.374	142.198	289.012	142.198	5.684	4.972
250	2.997	179.503	352.485	179.503	5.883	5.206

Tabla A.6.7. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 10 kGy (Repetición 1).

Concentración	ABS 1	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.297	17.826	35.868	17.826	3.591	2.889
100	1.254	75.132	124.341	75.132	4.838	4.332
150	1.641	98.305	258.473	98.305	5.572	4.602
200	2.419	144.892	275.539	144.892	5.636	4.991
250	2.993	179.263	353.683	179.263	5.886	5.205

Tabla A.6.8. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 10 kGy (Repetición 2).

Concentración /Repetición	ABS 2	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.298	17.886	35.569	17.886	3.582	2.893
100	1.243	74.473	127.635	74.473	4.864	4.324
150	1.639	98.186	259.072	98.186	5.574	4.601
200	2.409	144.293	278.533	144.293	5.647	4.987
250	3.034	181.719	341.407	181.719	5.851	5.218

Tabla A.6.9. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 10 kGy (Repetición 3).

Concentración /Repetición	ABS 3	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.310	18.605	31.976	18.605	3.476	2.932
100	1.257	75.311	123.443	75.311	4.831	4.335
150	1.651	98.904	255.479	98.904	5.560	4.608
200	2.421	145.012	274.940	145.012	5.634	4.992
250	3.071	183.934	330.329	183.934	5.818	5.231

Tabla A.6.10. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 20 kGy (Repetición 1).

Concentración/ Repetición	ABS 1	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.286	17.168	39.162	17.168	3.679	2.852
100	1.243	74.473	127.635	74.473	4.864	4.324
150	1.608	96.329	268.353	96.329	5.609	4.582
200	2.303	137.946	310.269	137.946	5.755	4.942
250	3.151	188.725	306.377	188.725	5.742	5.256

Tabla A.6.11. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 20 kGy (Repetición 2).

Concentración /Repetición	ABS 2	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.282	16.928	40.359	16.928	3.709	2.838
100	1.232	73.814	130.928	73.814	4.890	4.315
150	1.612	96.569	267.156	96.569	5.605	4.584
200	2.308	138.246	308.772	138.246	5.750	4.944
250	3.140	188.066	309.671	188.066	5.753	5.253

Tabla A.6.12. Datos experimentales obtenidos para determinar las isotermas de adsorción del TiO₂ irradiado a 20 kGy (Repetición 3).

Concentración /Repetición	ABS 3	Concentración final	mg de colorante/g adsorbente (q _e)	mg colorante/L en el equilibrio (C _e)	ln(q _e)	ln(C _e)
25	0.284	17.048	39.760	17.048	3.694	2.845
100	1.238	74.174	129.132	74.174	4.876	4.320
150	1.605	96.150	269.251	96.150	5.613	4.580
200	2.288	137.048	314.760	137.048	5.769	4.935
250	3.140	188.066	309.671	188.066	5.753	5.253

ANEXO 7: CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN

Tabla A.7.1. Constante de reacción para el tratamiento con TiO₂ no irradiado

TIEMPO (min)	PRIMERA REPETICIÓN			SEGUNDA REPETICIÓN			TERCERA REPETICIÓN		
	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC
0	0,84	50,000	3,912	0,84	50,000	3,912	0,84	50,000	3,912
5	0,602	36,661	3,602	0,605	36,842	3,607	0,601	36,600	3,600
10	0,336	20,539	3,022	0,351	21,448	3,066	0,341	20,842	3,037
15	0,165	10,176	2,320	0,15	9,267	2,226	0,17	10,479	2,349
20	0,085	5,327	1,673	0,087	5,448	1,695	0,083	5,206	1,650
25	0,05	3,206	1,165	0,053	3,388	1,220	0,06	3,812	1,338
30	0,035	2,297	0,832	0,038	2,479	0,908	0,037	2,418	0,883
50	0,016	1,145	0,136	0,017	1,206	0,187	0,015	1,085	0,081
60	0,017	1,206	0,187	0,015	1,085	0,081	0,018	1,267	0,236
R ²	0,8746			0,8903			0,8831		
Kapp	0,066			0,0695			0,0659		
Kapp promedio	0,0671								

Tabla A.7.2. Constante de reacción para el tratamiento con TiO₂ irradiado a 5 kGy

TIEMPO (min)	PRIMERA REPETICIÓN			SEGUNDA REPETICIÓN			TERCERA REPETICIÓN		
	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC
0	0,842	50,000	3,912	0,842	50,000	3,912	0,842	50,000	3,912
5	0,571	34,782	3,549	0,545	33,206	3,503	0,565	34,418	3,539
10	0,4	24,418	3,195	0,388	23,691	3,165	0,401	24,479	3,198
15	0,235	14,418	2,668	0,234	14,358	2,664	0,237	14,539	2,677
20	0,096	5,994	1,791	0,111	6,903	1,932	0,099	6,176	1,821
25	0,07	4,418	1,486	0,068	4,297	1,458	0,065	4,115	1,415
30	0,048	3,085	1,127	0,049	3,145	1,146	0,045	2,903	1,066
50	0,015	1,085	0,081	0,02	1,388	0,328	0,015	1,085	0,081
60	0,015	1,085	0,081	0,012	0,903	-0,102	0,019	1,327	0,283
R ²	0,9295			0,9475			0,905		
Kapp	0,0685			0,0683			0,0664		
Kapp promedio	0,0677								

Tabla A.7.3. Constante de reacción para el tratamiento con TiO₂ irradiado a 10 kGy

TIEMPO [min]	PRIMERA REPETICIÓN			SEGUNDA REPETICIÓN			TERCERA REPETICIÓN		
	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC
0	0.842	50.000	3.912	0.842	50.000	3.912	0.842	50.000	3.912
5	0.545	33.206	3.503	0.56	34.115	3.530	0.55	33.509	3.512
10	0.416	25.388	3.234	0.426	25.994	3.258	0.43	26.236	3.267
15	0.261	15.994	2.772	0.264	16.176	2.784	0.258	15.812	2.761
20	0.135	8.358	2.123	0.155	9.570	2.259	0.145	8.964	2.193
25	0.08	5.024	1.614	0.078	4.903	1.590	0.082	5.145	1.638
30	0.064	4.055	1.400	0.058	3.691	1.306	0.055	3.509	1.255
50	0.015	1.085	0.081	0.02	1.388	0.328	0.018	1.267	0.236
60	0.006	0.539	-0.617	0.006	0.539	-0.617	0.01	0.782	-0.246
R ²	0.98888			0.9823			0.9745		
Kapp	0.0763			0.075			0.0715		
Kapp promedio	0.0742								

Tabla A.7.4. Constante de reacción para el tratamiento con TiO₂ irradiado a 20 kGy

TIEMPO [min]	PRIMERA REPETICIÓN			SEGUNDA REPETICIÓN			TERCERA REPETICIÓN		
	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC	A	C final [mg/L]	LnC
0	0.842	50.000	3.912	0.842	50.000	3.912	0.842	50.000	3.912
5	0.576	35.085	3.558	0.571	34.782	3.549	0.575	35.024	3.556
10	0.495	30.176	3.407	0.443	27.024	3.297	0.47	28.661	3.356
15	0.251	15.388	2.734	0.24	14.721	2.689	0.25	15.327	2.730
20	0.142	8.782	2.173	0.109	6.782	1.914	0.13	8.055	2.086
25	0.095	5.933	1.781	0.097	6.055	1.801	0.09	5.630	1.728
30	0.064	4.055	1.400	0.055	3.509	1.255	0.05	3.206	1.165
50	0.012	0.903	-0.102	0.016	1.145	0.136	0.018	1.267	0.236
60	0.008	0.661	-0.415	0.013	0.964	-0.037	0.015	1.085	0.081
R ²	0.9843			0.9589			0.9501		
Kapp	0.0765			0.0697			0.0684		
Kapp promedio	0.0715								